

İZMİR KÂTİP ÇELEBİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYASAL OLARAK MODİFİYE EDİLMİŞ ATIK KAĞITLARDAN
KOMPOZİT ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Rıza ÖZHAN

DİSİPLİNLERARASI BİYOKOMPOZİT MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEMMUZ 2019

İZMİR KATİP ÇELEBİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYASAL OLARAK MODİFİYE EDİLMİŞ ATIK KAĞITLARDAN
KOMPOZİT ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Rıza ÖZHAN
(Y150102009)

Disiplinlerarası Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgöl ÇETİN

TEMMUZ 2019

İKÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsünün Y150102009 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Rıza Özhan, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “KİMYASAL OLARAK MODİFİYE EDİLMİŞ ATIK KAĞITLARDAN KOMPOZİT ÜRETİMİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :

Prof. Dr. Nilgöl ÇETİN
İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

Jüri Üyeleri :

Doç. Dr. Kutlay SEVER
İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

.....

Doç. Dr. Mehmet SARIKANAT
Ege Üniversitesi

.....

Teslim Tarihi : 01.07.2019

Savunma Tarihi : 19.07.2019

Aileme,

ÖNSÖZ

Son yıllarda, atık kaynaklardan elde edilen lignoselülozik dolgu maddelerinden üretilen kompozitler ekonomik ve çevresel avantajları sebebiyle polimer endüstrisinde ilgi uyandırmaktadır.

Bu çalışmada, atık kağıtları kimyasal olarak modifiye edilerek ve uyumlaştırıcı ajan katkısının mekanik ve termal özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Kompozitlerin morfolojik özellikleri gözlemlenmiştir.

Tez çalışmamda başından sonuna kadar bana destek olan aileme, bilgi birikimlerinden yararlandığım danışman hocam Sn. Prof. Dr. Nilgöl ÇETİN'e, hocam Sn. Prof. Dr. Nihat Sami ÇETİN'e ve Araştırma Görevlisi Ayberk AYDOĞMUŞ'a teşekkür ederim.

TEMMUZ 2019

Rıza ÖZHAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
KISALTMALAR	viii
TABLO LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Kompozit Malzeme	2
1.1.1 Kompozit malzemelerin sınıflandırılması	3
1.1.1.1 Matris malzemeye göre sınıflandırma	4
1.1.1.2 Takviye edici materyale göre kompozitlerin sınıflandırılması.....	4
1.2 Biyokompozit.....	5
1.3 Kağıt ve Kağıt türleri.....	5
1.3.1 Dünya’da kağıt üretiminin genel durumu	6
1.3.2 Kağıt sektöründe kullanılan dolgu ve kaplama mineralleri	6
1.4 Atık Kağıt.....	7
1.4.1 Atık kağıdın lif kaynağı olarak kullanılması	7
1.4.2 Atık kağıtların değerlendirilmesi	8
1.4.3 Atık kağıtların sınıflandırılması	10
1.5 Kağıdın Lif Yapısı.....	11
1.5.1 Selüloz ve yapısı.....	12
1.5.2 Hemiselülozlar ve yapısı.....	12
1.5.3 Lignin ve yapısı	12
1.6 Plastikler	12
1.6.1 Termoplastikler	13
1.6.2 Polietilen (PE)	13
1.6.2.1 YYPE (Yüksek Yoğunluklu Polietilen).....	14
1.7 Doğal Lif ile Matris Arasındaki Uyum Sorununu Gideren Maddeler.....	14
1.7.1 Maleik Anhidrit	15
1.8 Lignoselülozik Maddelere Uygulanan Modifikasyon Yöntemleri.....	16
1.8.1 Kimyasal modifikasyon ve yöntemleri	16
1.8.1.1 Anhidritler	17
1.8.1.2 Propiyonik anhidrit lif reaksiyonu	17
1.9 Literatür Özeti	18
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	21
2.1 Materyal	21
2.1.1 Lif kaynakları	21
2.1.2 Uyumlaştırıcı ajan	22
2.1.3 Deneylerde kullanılan kimyasallar	22
2.2 Metot.....	23
2.2.1 Mekanik öğütme.....	23
2.2.2 Kül tayini	23
2.2.3 Nem tayini.....	24

2.2.4 Delignifikasyon işlemi.....	25
2.2.5 Holoselüloz eldesi	26
2.2.6 Alfaselüloz tayini	26
2.2.7 Kimyasal modifikasyon işlemi.....	27
2.2.8 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) Analizleri	28
2.3 Kompozit Levha Üretimi.....	28
2.4 Kompozitlerin Karakterizasyonu	31
2.4.1 Kompozitlerin mekanik özelliklerinin tespiti	31
2.4.2 Viskoelastik özelliklerinin tespiti.....	31
2.4.3 Morfolojik özelliklerinin görüntülenmesi.....	31
2.4.4 Termo gravimetrik analiz (TGA) yöntemi.....	32
3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	33
3.1 Kağıt Örneklerinin Kimyasal Analiz Sonuçları	33
3.2 Kimyasal Modifikasyon Yöntemine Ait Bulgular	34
3.3 FTIR Bulguları.....	34
3.4 Kompozitlerin Mekanik Özelliklerine Ait Bulgular	37
3.5 Kompozitlerin Çekme Direnci Özelliklerine Ait Bulgular.....	38
3.6 Kompozitlerin Eğilme Dayanımına Ait Bulgular	40
3.7 Kompozitlerin Elastisite Modülüne Ait Bulgular	42
3.8 Kompozitlerin Temel Özelliklerine Ait Bulgular	44
3.9 Kompozitlerin Viskoelastik Özelliklerinin Tespiti	52
3.10 Kompozitlerin Morfolojik Özelliklerine Ait Bulgular	55
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR.....	62
ÖZGEÇMİŞ	66

KISALTMALAR

TGA	: Termogravimetrik Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
PA	: Propiyonik anhidrit
PP	: Polipropilen
PE	: Polietilen
YYPE	: Yüksek yoğunluklu polietilen
AYPE	: Alçak yoğunluklu polietilen
MAPE	: Maleik anhidrit graft edilmiş polietilen
MAPP	: Maleik anhidrit graft edilmiş polipropilen
KPK	: Kağıt plastik kompozit
BYZ	: Beyaz kağıt dolgu maddeli kompozit
GZT	: Gazete kağıdı dolgu maddeli kompozit
YKL	: Yumurta kolisi dolgu maddeli kompozit
BYZ – MAPE	: Beyaz kağıt dolgusu ve maleik anhidrit graft edilmiş polietilen içeren kompozit.
GZT – MAPE	: Gazete kağıdı dolgusu ve maleik anhidrit graft edilmiş polietilen içeren kompozit.
YKL – MAPE	: Yumurta kolisi dolgusu ve maleik anhidrit graft edilmiş polietilen içeren kompozit.
BYZ – PA	: Propiyonik anhidrit ile komyasal olarak modifiye edilmiş beyaz kağıt dolgusu içeren kompozit.
GZT – PA	: Propiyonik anhidrit ile komyasal olarak modifiye edilmiş gazete kağıdı dolgusu içeren kompozit.
BYZ – PA	: Propiyonik anhidrit ile komyasal olarak modifiye edilmiş beyaz kağıt dolgusu içeren kompozit.

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1 : Ülkemizdeki kağıt tüketim miktarı (ton)	1
Tablo 1.2 : Geri dönüşümü yapılacak kağıt sınıfları	11
Tablo 2.1 : Kompozitlerin üretiminde kullanılan bileşenlerin oranları.....	30
Tablo 3.1 : Kağıt türlerinin kimyasal analiz sonuçları.....	33
Tablo 3.2 : Kimyasal modifikasyon ile kütle değişimi.....	34
Tablo 3.3 : Lignoselülozik materyallerin FTIR spektrumlarında karakteristik fonksiyonel gruplar ve pik pozisyonları.....	35
Tablo 3.4 : Kompozitlerin mekanik özellikleri.....	38
Tablo 3.5 : Üretilen kompozit levhaların DMA sonuçları.....	53

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Kompozit malzemelerin oluşumu.....	3
Şekil 1.2 : Kompozit malzemelerin karışımı.	3
Şekil 1.3 : Kompozit malzemelerin sınıflandırılması.....	4
Şekil 1.4 : Odun Lifi ve Polimer arasında Maleik Anhidritin bağlanması.	16
Şekil 1.5 : Lif ile propiyonik anhidrit arasında gerçekleşen tepkime mekanizması....	17
Şekil 2.1 : Çalışmada kullanılan üretim şeması.	21
Şekil 2.2 : Öğütülmüş kağıt örnekleri.....	22
Şekil 2.3 : YYPE.....	22
Şekil 2.4 : Mekanik öğütücü.	23
Şekil 2.5 : Kül fırını.....	24
Şekil 2.6 : Delignifikasyon düzeneği.....	26
Şekil 2.7 : Kimyasal modifikasyon düzeneği.	28
Şekil 2.8 : Yüksek hızlı termokinetik karıştırıcı.	29
Şekil 2.9 : Hidrolik pres.....	29
Şekil 2.10 : SEM cihazı	32
Şekil 2.11 : TGA analizinin yapıldığı cihaz.....	32
Şekil 3.1 : YKL ve YKL – PA FTIR spektrumu.....	36
Şekil 3.2 : GZT ve GZT – PA FTIR spektrumu.	36
Şekil 3.3 : BYZ ve BYZ – PA FTIR spektrumu.	37
Şekil 3.4 : Kağıt partikülü dolgulu örneklerin çekme dirençleri.....	39
Şekil 3.5 : Uyumlaştırıcı MAPE ilave edilmiş örneklerin çekme dirençleri.	39
Şekil 3.6 : PA ile modifiye edilmiş kağıt partiküllerinin çekme dirençleri.	40
Şekil 3.7 : Kağıt partikülü dolgulu örneklerin eğilme dayanımları.....	41
Şekil 3.8 : Uyumlaştırıcı MAPE ilave edilmiş örneklerin eğilme dayanımları.	41
Şekil 3.9 : PA ile modifiye edilmiş kağıt partiküllerinin eğilme dayanımları.	42
Şekil 3.10 : Kağıt partikülü dolgulu örneklerin elastisite modülü değerleri.....	43
Şekil 3.11 : Uyumlaştırıcı MAPE ilave edilmiş örneklerin elastisite modülü değerleri.....	43
Şekil 3.12 : PA ile modifiye edilmiş kağıt partiküllerinin elastisite modülü değerleri.	44
Şekil 3.13 : BYZ kompozitin TGA grafiği.	45
Şekil 3.14 : BYZ – MAPE TGA grafiği.	46
Şekil 3.15 : GZT TGA grafiği.....	47
Şekil 3.16 : GZT – MAPE TGA grafiği.	48
Şekil 3.17 : GZT – PA TGA grafiği.	49
Şekil 3.18 : YKL TGA grafiği.	50
Şekil 3.19 : YKL MAPE TGA grafiği.....	51
Şekil 3.20 : YKL PA TGA grafiği.	51

Şekil 3.21 : YYPE TGA grafiği.	52
Şekil 3.22 : YYPE ve kompozitlerin depolama modülü değişimleri.	54
Şekil 3.23 : YYPE ve kompozitlerin kayıp modülü değişimleri.	54
Şekil 3.24 : YYPE ve kompozitlerin tan delta sıcaklık grafikleri.	55
Şekil 3.25 : En iyi çekme direncini gösteren BYZ – MAPE örneğinin SEM görüntüsü.	56
Şekil 3.26 : Eğilmede elastikiyet modülü ve eğilme direnci en iyi olan GZT – MAPE örneği SEM görüntüsü.	56
Şekil 3.27 : Çekme direnci en zayıf kompozit örneği BYZ – PA ait SEM görüntüsü.	57
Şekil 3.28 : Soldan sağa doğru BYZ, BYZ – PA, BYZ – MAPE SEM görüntüleri.	57
Şekil 3.29 : Soldan sağa doğru GZT, GZT – PA, GZT – MAPE SEM görüntüleri.	58
Şekil 3.30 : Soldan sağa doğru YKL, YKL–PA, YKL–MAPE SEM görüntüleri.	58

KİMYASAL OLARAK MODİFİYE EDİLMİŞ ATIK KAĞITLARDAN KOMPOZİT ÜRETİMİ

ÖZET

Ülkemizde olduğu gibi sınırlı orman varlığına sahip ülkelerde atık kağıt gibi alternatif lignoselülozik kaynaklara yönelmesi gerekli bir ihtiyaçtır. Değerli bir lif kaynağı olan atık kağıtların dolgu maddesi olarak değerlendirilmesi kompozit malzeme üretiminde ucuz, sürdürülebilir, bol bulunam bir kaynak olarak ilgi uyandırmaktadır.

Bu çalışmada, ilk olarak saçılen atık kağıtların kimyasal bileşimleri tespit edilmiştir. Çalışmanın devamında kağıtlar propiyonik anhidrit ile kimyasal olarak modifiye edilmiştir. Atık kağıtların kimyasal modifikasyonu sonrası %0,55 ile %18,71 arasında değişen ağırlık kazancı yüzdeleri elde edilmiştir. Yüksek hızlı termokinetik karıştırıcı kullanılarak YYPE matrisine sahip biyokompozitler üretilmiştir. Uyumlaştırıcı ajan olarak bazı örnekler MAPE ilave edilmiştir. YYPE matrisli kompozit plakalar, hidrolik üniteli üç zamanlı (90 sn 40 bar, 60 sn 70 bar, 30 sn 120 bar) sıcak (180°C) ve tek zamanlı (120 sn 120 bar) soğuk (10°C) preste basılmış ve test örnekleri hazırlanmıştır. Üretilen kompozit örneklerinin mekanik özelliklerini tespit etmek amacıyla çekme ve eğilme direnci testleri yapılmıştır. Termal, morfolojik ve viskoelastik özelliklerini belirlemek için ise sırasıyla TGA, SEM, DMA analizleri yapılmıştır. TGA analizlerine göre polimer içerisine atık kağıdın dolgu maddesi olarak eklenmesi ile kompozitlerin termal kararlılığında artış görülmüştür. Kompozitlerin mekanik özelliklerinde önemli miktarda bir iyileşme görülmüştür. YYPE içerisine kağıt partikülleri katılması genel olarak çekme direncini, eğilme direncini ve elastisite modülünü olumlu şekilde arttırmıştır. YYPE içerisine katılan dolgu maddeleri elastisite modülünü ortalama olarak yaklaşık %220 artırmıştır. Uyum sağlayıcı MAPE ilavesinin mekanik özellikleri tüm numunelerde arttırdığı görülmüştür.

COMPOSITE PRODUCTION FROM CHEMICALLY MODIFIED WASTE PAPERS

ABSTRACT

Turning to alternative lignocellulosic sources such as wastepapers, is an essential requirement in the countries which have restricted forest resources as in our country. Turning wastepapers which are very valuable fiber resources to good account as filling material, arouses interest for being available as a cheap, sustainable, and superabundant source in producing composites.

In this study, to start with, chemical components of chosen wastepapers were identified. Afterwards, wastepapers were chemically modified via propionic and anhydride. After chemical modification of wastepapers, percentages of gaining weight which were changing between 0.55% and 18.71% were acquired.

Composites with HDPE matrix were produced by using laboratory typed high-speed Thermo-kinetic mixer. As a compatibilizer agent, MAPE was added into some samples. Composite plates with HDPE matrix were pressed by using three-cycled mangle with hydraulic unit (90 sec 40 bar, 60 sec 70 bar, 30 sec 120 bar) hot (180 C) and monochronic mangle with hydraulic unit (120 sec 120 bar) cold (10 C) and test samples were prepared. In order to specify mechanic features of produced composite samples, tensile and bending strength tests were done. Besides mechanic ones, to specify thermal, morphologic, and viscoelastic features, TGA, SEM, and DMA analyses were made respectively.

According to TGA analyses, there was an increase in thermal stability of composites by adding wastepapers as a filling material into polymer which was a significant improvement in the mechanical properties of composites. Furthermore, the incorporation of paper particles into the HDPE generally improved tensile strength, bending strength, and modulus of elasticity. The fillers added into the HDPE increased the modulus of the elasticity by approximately 220%. Moreover, the addition of the adaptive MAPE was found to increase the mechanical properties in all samples.

1. GİRİŞ

Ticari olarak üretilen kompozitlerin, dolgu maddelerin büyük bir bölümü orman kökenli kaynaklardan tedarik edilmektedir. Orman alanlarının dünyada ve ülkemizde gün geçtikçe azalması oduna alternatif ekonomik hammadde ihtiyacını doğurmaktadır ve bunun sonucunda yeni lif kaynakları arayışı içerisinde girilmiştir. Çok değerli bir lif kaynağı olan atık kağıtların dolgu maddesi olarak değerlendirilmesi kompozit malzeme üretiminde ucuz, sürdürülebilir, bol bulunam bir kaynak olarak ilgi uyandırmaktadır.

Ülkemizde olduğu gibi sınırlı orman varlığına sahip ülkelerde atık kağıt gibi alternatif lignoselülozik kaynaklara yönelmesi gerekli bir ihtiyaçtır. Türkiye’de atık kağıtların %50’si kağıt geri dönüşüm tesislerinde kullanılmaktadır [1]. Kalan %50’lik kısım ise kullanılmadan atılmaktadır. Boşa harcanan bu kaynağın ülke ekonomisine kazandırılması büyük bir israfın önüne geçilmesini sağlayacaktır.

Kağıt günlük hayatta çok kullandığımız, her an çevremizde olan lignoselülozik bir materyaldir. Çok çeşitli formlarda günlük kullanımımızda karşımız çıkmaktadır. Gazete, dergi, broşür, kitap, afiş gibi okuduğumuz, defter, ofis kağıdı, saman kağıt gibi yazdığımız, yumurta kolisi, oluklu mukavvak, sigara paketi, gibi koruyucu materyal olarak kullandığımız çok çeşitli şekillerde hayatımızda yer almaktadır.

Tablo 1,1’de görüldüğü gibi ülkemizde kağıt tüketimi yıldan yıla artmakta bunun doğal bir sonucu olarak atık kağıt miktarı da artmaktadır.

Tablo 1.1 : Ülkemizdeki kağıt tüketim miktarı (ton) [2].

Yıllar	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Türkiyede								
ki kağıt	5.060.12	5.174.08	5.343.31	5.657.52	5.806.00	5.864.97	6.003.91	6.326.34
tüketimi	9	4	6	1	2	9	9	5
(ton)								

Bu tez çalışması kapsamında 3 farklı kağıt türü beyaz ofis kağıdı, gazete kağıdı ve yumurta kolisi öğütülmüş, propiyonik anhidritle kimyasal olarak modifiye edilmiş ve edilmemiş halde YYPE matris içerisine katılmıştır. Uyumlaştırıcı olarak bu çalışmada MAPE kullanılmıştır. Elde edilen kompozit malzemelerin karakterizasyonları (TGA, SEM, DMA, FTIR analizleri, çekme ve üç nokta eğilme testleri) yapılmıştır. Kompoziterin kopma testlerinden elde edilen kırılma yüzeyleri SEM ile görüntülenmiştir.

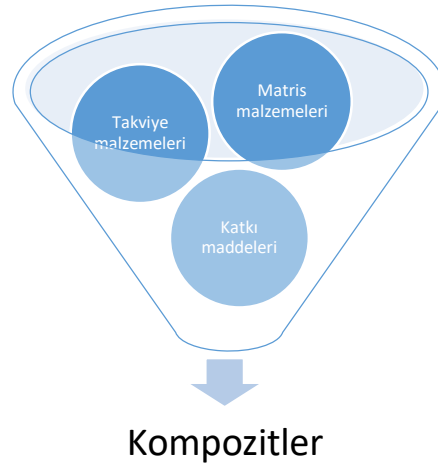
1.1 Kompozit Malzeme

Kompozitler, birleştğinde her bileşenin farklı özelliklerinin tamamından yeni bir malzeme oluşmasıyla sonuçlanan iki veya daha fazla farklı bileşenden ya da fazdan meydana gelir. Tipik olarak insan yapımı bir kompozit, homojen bir reçineye, sıklıkla doğada bulunan lifli pek ve dayanıklı bir malzeme fazının katkısıyla oluşur. İkincisi sıklıkla daha zayıf ve öncekinden daha yumuşaktır. Reçinenin temel fonksiyonlarından ikisi ara yüzdeki kesme gerilimleri yoluyla uygulanan haricî kuvvetleri liflere dağıtmak ve ürünü çevresel ve mekanik zararlardan korumaktır [3]. Böylesi bir birlikteliğin avantajı, pratik durumların çoğunda yüklerin transfer edilmesini olanaksızlaştıran liflerin pekliğinden ve yüksek dayanıklılığından istifade etmektir [4].

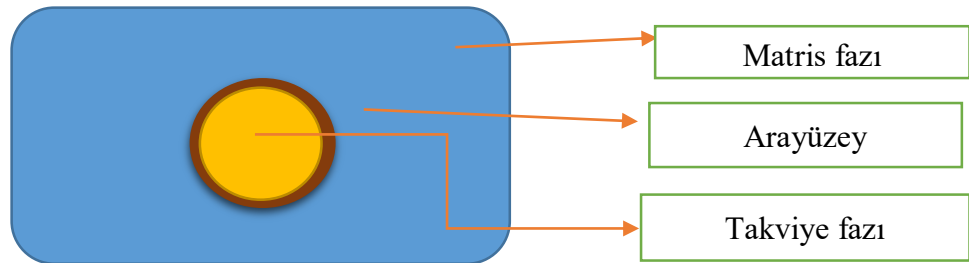
Kompozit malzemelerin üretimi ile aşağıdaki özelliklerden bir veya daha fazlasının iyileştirilmesi hedeflenir [5]. Üretimi yapılan ve ticari başarıya ulaşmış kompozitlerde kullanım yerine göre aşağıda sayılan özelliklerden en az bir kaçının iyileştiği görülmektedir.

- Dayanıklılık, yorulma dayanımı, aşınma direnci, korozyon dayanımı, yüksek sıcaklık dayanımı, ısı ve termal iletkenlik, elektrik iletkenliği, akustik iletkenlik, ağırlık, estetik görünüm, maliyet [5].

Malzemelerin kendilerine has zayıf ve üstün yanları vardır. Kompozit içerisine konulan girdilerden iki veya çoğunun avantajlı özelliklerini tek bir kompozit içerisinde toplamak için makro seviyede birleştirilmesiyle ortaya çıkarılan yeni ürün Şekil 1.1’de de belirtildiği gibi kompozit malzeme olarak adlandırılır [6]. Şekil 1.2’de kompozit malzemelerin nasıl bir karışım oluşturduğu ve arayüzeyleri gösterilmiştir.



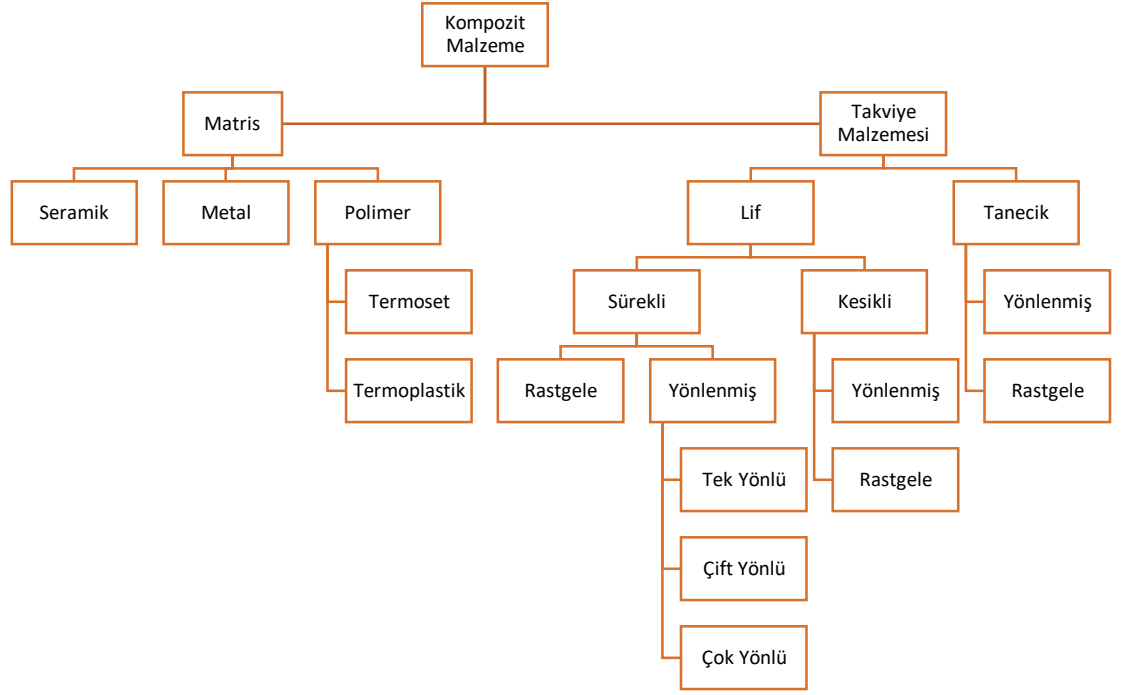
Şekil 1.1 : Kompozit malzemelerin oluşumu [7].



Şekil 1.2 : Kompozit malzemelerin karışımı [7].

1.1.1 Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

Kompozit malzemelerin sınıflandırılmasını kesin hatlarla yapmak mümkün olmamaktadır. Bunun temel sebebi ise yapılarında pek çok farklı malzeme barındırmalarıdır. Kompozit malzemeler için ideal bir sınıflandırma bu iş için uygun bulunan matris ve takviye malzemeye göre yapılabilir [7]. Şekil 1.3’de kompozitlerin takviye ve matris malzemelerine sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 1.3 : Kompozit malzemelerin sınıflandırılması [8].

1.1.1.1 Matris malzemeye göre sınıflandırma

Üretim yöntemi, kullanım yeri veya amacına göre kompozitlerde matris olarak polimer metal veya seramik malzemelerden birisi matris malzemesi olarak seçilerek ürettiği yapılabilir.

- Kompozit malzemede metal matris kullanımı
- Kompozit malzemelerde seramik matris kullanımı
- Kompozit malzemelerde polimer matris kullanımı
 - Termoset matris kullanarak üretilen kompozit malzemeler
 - Termoplastik matris kullanılarak üretilen kompozit malzemeler [7].

1.1.1.2 Takviye edici materyale göre kompozitlerin sınıflandırılması

Kompozitler üretilirken çeşitli şekillerde tanecikler veya lifler takviye malzemesi olarak kullanılmaktadır. Takviye edici malzemelerin içerisinde liflerin boyları taneciklerden çok daha uzundur. Tanecikli yapıda olanlarda üç düzlemdeki uzunlukları yaklaşık olarak aynıdır. Takviye malzemesinin temel fonksiyonları;

- Kompozit yapıya gelen yükün %70 – 90'ını karşılamak.

- Malzemenin dayanımını, ısı stabilitesini, rijitliğini ve diğer yapısal karekterini belirlemek.
- Takviye türüne göre elektriksel iletimi veya yalıtımı sağlamak [9].

1.2 Biyokompozit

Biyokompozitler, en az bir hammaddesi biyolojik kaynaklardan elde edilen kompozit malzeme sınıfıdır. Takviye materyali olarak, pamuk, kapok, sisal, remi, jüt, keten ve benzerleri gibi bitki lifleri, ahşap veya atık kağıttan geri dönüşüm yöntemi ile elde edilen lifler ve hatta gıda ürünlerinin kullanılmayan yan ürünlerini içerebilir. Rejenere selüloz lifleri (viskon / suni ipek) de bu tanımlamaya dahil edilmiştir, doğal selüloz ve kitin nano fibrilleri yenilenebilir bir kaynaktan da gelirler. Matrisler, biyolojik materyal kökenli olan bitkisel yağlar, reçineler ve nişastalar gibi doğal kaynaklardan türetilen çevre dostu polimerler olabilir. Alternatif olarak ve daha genel olarak günümüzde sentetik, fosil türevli polimerler kullanım üstünlüğüne sahiptir. Polietilen, polipropilen, polistiren ve poliamid gibi geri dönüştürülmüş termoplastikler veya doymamış polyesterler, fenol formaldehit, izosiyanatlar gibi termosetler ve epoksiler matris olarak kullanılabilir [4].

1.3 Kağıt ve Kağıt türleri

Kağıt yapısında ana bileşen selülozdur. Bitkisel selülozun kimyasal veya mekanik işlemlerle veya atık kağıtların tekrardan liflendirilmesi ile elde edilen hamurlardan üretilen, baskı yapılabilir plakalardır.

Kağıtlar kültürel ve endüstriyel olarak iki sınıfta incelenmiştir.

A) Kültürel Kağıtlar

1) Yazıya Tabi Kağıtlar: Yüzeyi yazı yazmaya uygun ve baskı basılabilir özellikteki kağıt türüdür. Kimyasal selülozdan veya kimyasal selüloz ile mekaniksel odun hamurundan üretilmektedir. Bu kağıtlara ayrıca kullanım yerine göre kuşeleme işlemi yapılmaktadır.

2) Gazete kağıdı: Çok miktarda mekaniksel odun hamuru ve daha az oranlarda selüloz içeren kağıt türüdür. Bileşiminde diğer kağıtlara göre daha yüksek oranda lignin ve hemiselüloz içermektedir.

B) Endüstriyel kağıtlar

1) Sargılık kağıtlar: Ambalaj malzemesi olarak kullanılan kuşelenmiş yada kuşelenmemiş kağıtlardır. Üretimleri, atık kağıt, selüloz ve odun hamurudan elde edilen malzeme ile yapılır.

2) Temizlik kağıtları: Düşük gramajlı kağıt çeşididir. Üretimi sırasında selüloz, atık kağıt ve bir miktarda odun hamuru kullanılarak imalatı yapılan kâğıtlardır.

3) Kraft poşet kağıdı: Beyazlatma işlemi yapılmış veya yapılmamış kraft selülozdan yapılan bu kağıt türü çok yüksek dayanıklığa sahip taşıma amaçlı kullanılabilen ambalaj kâğıdıdır.

4) Oluklu mukavva kağıtları: Bir veya daha çok oluklu tabakanın alt ve üst yüzeylerinin düz tabaka ile kaplanmasıyla elde edilen bir kağıt türüdür. Paketleme kutularının üretiminde ve hassas eşyaların paketlenmesinde ayırıcı ve destekleyici olarak kullanılır.

5) Kartonlar: Kalın, tek veya çok katlı yapıda, yüksek gramajlı kağıtlardır. Kullanım yerine ve işlevine göre çok çeşitli isimlerde ve özelliklerde imalatı yapılabilmektedir.

6) Sigara ve ince özel kağıtlar: Genellikle kenevir, keten, jüt ve tekstil atıklarından imalatı yapılan yüksek dayanıma sahip, düşük gramajlı kaliteli özel kağıtlardır [10].

1.3.1 Dünya’da kağıt üretiminin genel durumu

Dünya’daki toplam kağıt üretim kapasitesi 2013 yılı itibarıyla 152,8 milyon ton seviyelerine ulaşmıştır. Aynı yıl içerisinde kağıt ürünleri ve kağıt üretim kapasitesi 274 milyon ton olarak bildirilmiştir. Üretilen kağıt ve ürünleri üretimi içerisinde en büyük alt sektör, ambalaj ve etiket kağıtlarını içeren alt sektördür ve 138,6 milyon ton üretim kapasitesi vardır. 2. sıradaki alt sektör 76,9 milyon ton üretim kapasiteli yazıya tabi kağıtlardır. 3. sırada gelen 25 milyon ton üretim kapasiteli gazete kağıtlarıdır. 22,1 milyon ton üretim kapasiteli temizlik kağıtları 4. sırada gelmektedir [11].

1.3.2 Kağıt sektöründe kullanılan dolgu ve kaplama mineralleri

Kağıt üretilirken farklı hammaddeler kullanılmaktadır. Dolgu ve kaplama mineralleri ayrı amaçlarla kullanılan endüstriyel hammaddelerdir. Bazı kimyasal mineraller sadece dolgu yada kaplamada kullanılırken bazıları iki amaca da yarayacak şekilde kullanılabilir. Dolgu mineralleri üretilen kağıdın türüne göre değişmekle

birlikte kağıtta ortalama %25 oranında bulunmaktadır. En çok kullanılan dört dolgu maddesi; kalsit, kaolin, talk, titanium dioksit'dir [12].

1.4 Atık Kağıt

Kullanım yerinde işlevini tamamlayıp atılan her tür kağıt, karton ve oluklu mukavvalara verilen ad atık kağıtdır. Kağıt üretimi yapan fabrikalarından çıkan kopuk, artık kağıtlar, kağıt dönüşümü sırasında çıkan kırpıntılar, gazete basım evinde çıkan hatalı gazete baskıları ve fazladan üretilen gazeteler kullanılmamış olmakla birlikte atık kâğıt olarak kabul edilmiştir. Tek sefer kullanmak amacıyla üretilmiş, kullanım sonrasında atılan her çeşit hidrofilik kağıtlar, temizlik kâğıtları, hijyen ve sağlık açısından kullanıma elverişli olmadığı için ekonomik bir değere sahip değildir. Atık kağıtlar geri dönüşüm kağıtlarında kullanılan önemli ekonomik değere sahip kaynaklardır [13].

1.4.1 Atık kağıdın lif kaynağı olarak kullanılması

Atık kağıdın lif kaynağı olarak kullanılması düşünülenin aksine yeni bir teknoloji değildir. Endüstriyel dönem öncesinde atık kağıt kullanımını başlangıç olarak kabul edilmediği durumda. Kağıt endüstrisinde atık kağıtlardan elde edilen liflerin kullanılması daha 1800 yıllarda İngiltere'de atık kağıt kullanan bir fabrikanın devreye girmesi ile başlamıştır [14]. Akademik anlamda ilk çalışma 1886 yılında ABD'de kağıt üretimine yönelik kapsamlı bir kitabın bir bölümü olarak yer bulmuştur [15]. Akademik anlamda değerli bir başka yayın 1918 yılında İngiltere'de tamamı atık kağıt değerlendirmesine yönelik bir kitap ilk kez yayınlanmış ve bu kitap atık kağıdın potansiyelini vurgulamıştır [16]. 1945 sonrasında dünyada, özellikle Japonya ve Avrupa ülkelerinde teknolojik gelişmelere paralel olarak atık kağıtlar, kağıt endüstrisi için vazgeçilmez hammadde kaynağı olmuştur [17].

Geri dönüşüm; bir yerde kullanıldıktan sonra atılan, kullanım amacını tamamlamış geri dönüşüm yapılabilir malzemelerin tekrardan üretim sürecine katılması amacıyla geri dönüşüm fabrikalarında işe yarayan kısımlarının geri eldesi işlemidir. Yapılmış olan bu tanım, geri dönüşümü yapılacak olan kağıtlar için de kullanılabilir [17].

Kağıt tüketiminin günden güne artış göstermesine paralel bir şekilde, evsel ve endüstriyel kökenli katı atıklarla birlikte atılan kağıtlar da artmaktadır. Atık kağıtların geri kazanılmasının en önemli başarısı kâğıdın hammaddesinin geldiği ormanları

koruması ve bunun yanında su ve enerji tüketimini kayda değer ölçüde azaltmasıdır. 1 ton atık kağıdın geri dönüşümde kullanılması 17 ağacın kesilmemesini sağlar. Yaklaşık olarak 10 ton odundan ofis kâğıdı üretimi için 25 Gj enerji gerekirken atık kağıttan aynı miktarda ofis kağıdı üretimi için 1,5 ton odun ve 22 Gj elektrik enerjisine ihtiyaç olduğu belirtilmektedir [17]. Burada görüldüğü gibi atık kağıt kullanımı hem orman varlıklarını korurken hem de enerji tasarrufu sağlamaktadır.

1.4.2 Atık kağıtların değerlendirilmesi

Kağıdın hammaddesi olan orman varlığının dünyada ve ülkemizde giderek azalması, çevre ile ilgili baskılar ve toplumların çevreye olan duyarlılığının günden güne artması en önemlisi de düşük maliyet atık kağıt kullanımını daha cazip hale getirmektedir. Kağıt hammaddesi olan selüloz yeniden kullanıldığında özelliğini çok az kaybetmektedir. Uygun lif niteliğine sahip ve sürekli aynı nitelikli atık kağıt temin edilebilmesi açısından toplama işlemi ve sınıflandırma sistemlerine büyük bir önem gösterilmelir [18]. Kağıt üretiminde kimyasal, yarı kimyasal, mekanik ve bunların alt sınıfları olan bir çok yöntemlerle değişik amaçlar için yüzlerce çeşit kâğıt ve karton üretiminin geniş kalite sınıflarında üretimine imkan sağlamaktadır [19].

Farklı sınıflarda üretilen kağıt ürünlerinin herhangi bir ayrıştırma işlemi yapılmadan bir arada geri dönüşüm işlemine sokulması, kalite ve verim kaybının oluşmasına sebep olabilir. Farklı karışımlar halinde toplanan atık kağıtlar düşük değerli iken sınıflandırma ve temizleme işlemi sonrasında yüksek değerli ikincil lif kaynağı haline gelmektedir. Geri dönüşüm tesislerinde atık kağıtlar önce uygun sınıflandırma yapılar ayrıştırılmaktadır [7]. Atık kağıtların diğer atıklarla karıştırılmaması geri dönüşümün yapılabilmesi ve kalite standartlarının düşmemesi için gereklidir.

Benzer gruptaki kağıt sınıflarının aynı anda işleme sokulması amacına uygun ve başarılı geri dönüşüm işleminin olabilmesi için temel şarttır. Bu durumda, geri dönüşümü yapılacak kağıtların dolgu ve fonksiyonel madde içerikleri bir birlerine çok daha benzer olacak ve işlenebilirliği kolaylaşacaktır. Geri dönüşümde en uygun işlem prosesleri ve ekipmanlar seçilerek, geri dönüşümde verim ve kalite artırılabilir [7]. Teknolojik gelişmelere paralel olarak kağıt geri dönüşümde verim ve kalite günden güne artmaktadır.

Başarılı bir geri dönüşüm prosesinin gerçekleşmesi için sınıflandırma işlemi sonrası aynı veya benzer özelliklere sahip atık kağıtların aynı anda geri dönüşümünün

yapılması gerekmektedir [20]. Geri dönüşüm prosesinde başarı oranı ne kadar yüksek olsa da, atık kağıt belirli bir kullanımdan sonra lifsel özellikleri bozulmakta ve üretim için uygun olmamaktadır. Bu oran yaklaşık olarak % 15-20'dir [7].

Orman kökenli endüstrilerde yaşanan talep artışına bağlı olarak odun kullanımı arttıkça ormanlar üzerindeki baskı artmakta ve ağaç sayıları azalmaktadır. Hammadde eksikliği beraberinde artan maliyetleri getirmektedir az talep dengesinin bozulması odun isteyen endüstriler için önemli bir sorundur. Bu nedenle alternatif lif kaynakları kompozit endüstrisi için ucuz ve vazgeçilmez hammadde duruma gelmiştir. Artan talebin orman kaynakları ile sağlanması pek olası olmadığı için alternatif lif kaynakları her geçen gün daha fazla kullanılmaktadır.

Dünya nüfus ve tüketim artışının aynı hızla devam etmesi halinde 2020 yılında dünya kâğıt tüketiminin yılda 500 milyon tona ulaşacağı öngörülmektedir. Bu tüketimin yaklaşık % 40'ının ormanlardan karşılanacağı tahmin edilmektedir. Bu durum diğer orman kökenli endüstrileri olumsuz şekilde etkileyeceği açık şekilde görülmektedir [7].

Ülkemizde toplam kağıt tüketimi yaklaşık 6,3 milyon ton civarında olduğu ve geri kazanma oranının %50 seviyelerinde olduğu verisi üzerine 3,15 milyon ton geri kazanıldığını kalan kısmının kağıt, levha ve kompozit endüstrisi için büyük bir hammadde kaynağı olacağı görülmektedir. Bu da atık kâğıt politikasını önemini ortaya çıkarmaktadır. Atık kağıtta geri kazanım oranları gelişmiş batı ülkelerinde %70-75 oranında iken Türkiye'de ise bu oran ortalama %50 seviyelerinde olması alınacak önemli bir yolun ve kaynağın olduğunu da göstermektedir [1; 2; 9].

Kullanılmış kağıt ve kartonlardan geri kazanılmış liflerin yeniden orman ürünleri endüstrinde kullanılması, yeniden kağıt imali veya kompozit panel imalinde değerlendirilmesiyle yüksek maliyetli hammadde temini ve birçok pahalı işleme gerek kalmayacaktır.

Orman ürünleri sanayisinde kompozit ve lif levha üretiminde hammadde sorunu artan şekilde büyümektedir. Temel nedeni ormanların kağıt ve orman ürünleri endüstrisi için planlama yapılmaksızın büyük miktarda tahribata uğramış olmasındandır. Atık kâğıtların, bu sanayi için alternatif kaynak olarak kullanılabilmesi doğa için sorun oluşturan katı atık sınıfındaki hammaddelerin gerçekçi ve katma değeri yüksek yeni ürünlere dönüştürülmesini sağlanmalıdır [7].

1.4.3 Atık kağıtların sınıflandırılması

Atık kağıt geri dönüşüm işlemi, kağıdın amacına uygun biçimde kullanılmasının ardından veya kullanılmadan çeşitli geri dönüşüm yöntemleri aracılığıyla yeniden imal edilme sürecine dahil edilmesini kapsamaktadır. Ülkemizde toplam kağıt tüketiminin ortalama %50 kadarlık bir kısmı geri kazanılabilmektedir. Geri kazanılabilen oranın %10-20 civarındaki bölümü üretim için yeterli kalitede olmadığından üretim artışı olarak atılmaktadır. Bu nedenle verimli ve etkin bir geri dönüşüm politikasıyla yeniden üretilebilir kağıt yüzdesinde artış sağlanabilir [1; 7].

Değerli bir hammadde olarak lifsel niteliğini kaybedinceye kadar atık kağıtların her defasında kullanılması, atık kağıt piyasası açısından bakıldığında kağıdın kıymetli bir malzeme olduğunu düşündürmektedir. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda atık kağıtların verimli ve etkin bir biçimde değerlendirilmesi gerekmektedir.

Atık kağıtların toplanması, balyalanması, taşınması, gruplandırılması ve yeniden üretimi ciddi bir şekilde planlanması gereken bir süreçtir. Bu sürecin ülkemiz ve dünya menfaatleri bakımından en uygun biçimde yönetilmesi gerekmektedir. Toplama ve balyalama işlemleri süreç içerisinde yer alan iki ayrı işlem basamağıdır. Bu basamaklar atık toplayıcı firmalar tarafından yapılmaktadır ve bu durum iş gücü maliyetinin artmasına sebep olmaktadır. Tüm bu nedenler ışığında, sonrasında hem çevresel hem de ekonomik sorunlar oluşmaması amacıyla atık kağıtların ilk kaynaktan ayrıştırılıp sınıflandırılmasını planlamak gerekmektedir [7].

Atık kağıt standardı ilk olarak 1950'li yıllarda Amerika Birleşik Devletleri'ndeki kağıt enstitüsünce yayınlanmıştır. Bu standart, atık kağıt toplanması ve ticaretinde birtakım kural ve kavramların ortaya konmasına ve bunun yanı sıra çok farklı türdeki kağıtları bir arada bulunduran atık kağıt stoklarının ticaretinde oluşabilecek yanlış anlaşımaların önlenmesine katkı sağlamıştır. Sonraki zamanlarda geliştirilen bazı standartlar ve tanımlamalar sayesinde kağıt üreticileri, kağıt ticareti ile uğraşanlar ve araçlar arasında oluşabilecek yanlış kavram ve düşüncelerin önüne geçilmesi sağlanmıştır [20]. Tablo 1.2'de geri dönüşümü yapılacak kağıt sınıfları, açıklamaları ve kullanım alanları verilmiştir.

Tablo 1.2 : Geri dönüşümü yapılacak kağıt sınıfları [20].

Kâğıt Sınıfı	Açıklama (Tanım)	Kullanım Alanı
Karışık kağıtlar	Mekanik veya kimyasal hamurdan imal edilmiş farklı, kalitede ev ve ofislerden alınmış kağıtlar, kağıt fabrikasında oluşan kenar kesim fazlalıkları	Kağıt-karton kutu imalatı
Gazete atıkları	Ev ve ofislerden toplanan yüksek mekanik hamur içeren eski gazeteler	Gazete kağıdı ve izolasyon kağıt levha ürünleri üretiminde
Atık karton kutular	Marketler, kargo kutuları, fabrikalar, ofislerde kullanılan her türlü eski karton kutular, karton fabrikasında oluşan atıklar	Kağıt-karton kutular, ambalajlama paketleme malzemeleri
Kağıt fabrika atıkları	Kağıt üretimi sırasında oluşan baskı yapılmamış beyaz ve renkli kağıtlar, beyaz veya yarı ağartılmış kağıtlar, kağıt dönüşüm tesislerinde oluşan artık kağıtlar	Beyaz veya renklendirilmiş kağıtlar, desenli veya beyaz olmayan kağıt havlular
Mürekkepli atıklar	Yüzeylerinde baskı, yazı veya mürekkep bulunan her çeşit kağıtlar (defter, kitap, magazin, dergi, afiş, ilan, fotokopi kağıtları, beyaz ve renkli kağıtlar, bilgisayar çıktısı)	Beyaz veya renkli kağıtlar, beyaz olmayan kağıt havlular

1.5 Kağıdın Lif Yapısı

Kağıdın lifli yapısını polimer yapıdaki selüloz, lignin ve hemiselüloz bileşenlerinden oluşmaktadır. Kağıt bileşiminde selüloz olanı hemiselüloz ve lignine göre daha yüksek orandadır. Çeşitli kağıt türleri bileşimlerinde farklı olanlarda selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriğine sahiptir.

1.5.1 Selüloz ve yapısı

Selüloz polimerleri doğrusal yapılıdır ve glukoz birimlerinden oluşmaktadır. β 1-4 glikozidik bağı ile her anhidrid glukoz birimi 180° dönerek diğer bir anhidrid glukoz birimine bağlanarak selüloz polimerini $(C_6H_{10}O_5)_n$ oluştururlar [21]. Bir moleküler zincirde bulunan şeker birimi sayısı polimerizasyon derecesini (DP) vermektedir. Selüloz güçlü bazlar dahil hemen hemen hiçbir çözücüde çözünmez [22].

1.5.2 Hemiselülozlar ve yapısı

Hemiselülozlar, selülozlardan çeşitli kompozisyonlarda ve kısa zincir yapısına sahip şekerlerden oluşması ile ayrılan polisakkaridlerdir. Hemiselülozlar, selüloz gibi doğrusal bir zincir yapısı göstermez, dallanarak yan gruplar oluştururlar. DP selülozla kıyaslandığında oldukça düşüktür. Ayrıca diğer bir farklılık da hemiselülozun seyreltik alkalilerde çözünebiliyor ve asitlerde kolayca hidrolize olabiliyor olmasıdır [21; 22].

1.5.3 Lignin ve yapısı

Lignin üç boyutlu fenilpropan birimlerinden meydana gelmiş, yüksek molekül ağırlığına sahip olan bir polimerdir. Karbon, hidrojen ve oksijenden oluşmuş olmasına rağmen karbonhidrat değildir. Fenolik yapıda olan lignin termoplastik özellik gösteren organik bir polimerdir. Odun hücre çeperinde çeşitli formlarda bulunmaktadır ve yapısı tam olarak bilinmemektedir [21].

1.6 Plastikler

Plastik 1860 yılında İngiliz kimyager Aleksander Parkes tarafından keşfedilmiştir. Monomerler diye isimlendirilen en küçük ve basit molekülü bileşikteki çift bağı kırılarak polimerler diye adlandırılan uzun zincirli yapıya dönüştürülmesi ile elde edilen insan yapımı çok işlevsel maddelerdir [7]. Plastiğin hammadde kaynağı yer altındaki kaynaklarda elde edilen, ham petrol, doğal gaz ve kömürdür. Plastiğin temel olarak kaynağı petrol kimya rafinesinin artık ürünleridir [23]. Plastikler iki temel sınıfa ayrılırlar. Bunlar; tekrar şekillendirilip kullanılabilen termo plastikler ve tekrar şekillendirilmeyen termoset plastiklerdir [7].

1.6.1 Termoplastikler

Termoplastik polimerler ısıtır, soğutulur ve bu esnada sertleştirilebilirler. Bu polimerler daha sonraki uygulamalarda ise karakteristik özelliklerini koruyan ve yeniden aynı uygulamaların tekrarlanabildiği bir polimer sınıfıdır. Bu özelliklerinden dolayı tekrar geri dönüşüme tabitutulardan bir çok kez kullanılabilir. Termosetlerin aksine, bu polimerler çapraz bağlar ile bağlanmaz ve mekanik performansları monomer ünitelerinin özelliklerine, molekül ağırlığına ve polimer zincirinin uzunluğuna bağlıdır [24].

1.6.2 Polietilen (PE)

Polietilen (PE), her bir karbona bağlı çift hidrojen atomu ile birbirine kovalent olarak bağlanmış karbon atomlarından oluşan uzun omurgalı bir birini tekrarlayan birimlerden oluşan basit bir makromoleküldür. PE'nin 1933'de Reginald Gibson ve Eric Fawcett tarafından sentezlenmesinden (keşfedilmesinden) sonra, PE son 86 yılda hala gelecek vaat eden farklı kullanım alanları sunan bir malzeme olma özelliğini sürdürmektedir. PE cazip kılan şey; tokluk, ucuzluk, esneklik, dayanıklılık, kimyasal ve darbe direnci, kolay işlenebilirlik, sıfıra yakın nem tutma kapasitesi, düşük sürtünme katsayısı, geniş yoğunluk spektrumu, iyi akış davranışı ve termal stabilite gibi üstün ve avantajlı özellikleridir. Bu belirtilen özellikler PE'yi birçok alanda geniş uygulama spektrumuna sahip kılmıştır [25]. Bunun yanında, PE'nin bazı dezavantajları vardır. Yapısında kimyasal fonksiyonel grupların olmaması, boyamada sertlik, polar bileşenlerle kombinasyonlarda diğer bileşenlerle yetersiz uyumluluk, işleme sırasında yapışma, düşük yüzey enerjisi gibi bazı özellikleri pratik kullanımlarını sınırlamaktadır [26].

Hepsi de aynı monomerden oluşan birçok tip PE vardır. Farklılık esas olarak dallardan ve zincir uçlarında yer alan vinil grupları gibi omurgadaki kusurlardan kaynaklanmaktadır. Dallar, diğer kusurlar PE yapısını değiştirir, yoğunluğu ve kristallik seviyesinde önemli bir rol oynar. Genel olarak, dallardaki artış miktarı hacimsel artışa sebep olur ve malzemenin daha düşük yoğunluğuyla sonuçlanır. Düzenli bir omurga, dallanmaların olmaması kristal bölgelerin artışı sağlar. Artış ne kadar çoksa o seviyede yüksek yoğunluğa yol açar [27].

1.6.2.1 YYPE (Yüksek Yoğunluklu Polietilen)

YYPE, birçok sektörde (deterjan şişeleri, arabaların yakıt depoları, paketlenme kabı, oyuncaklar, tel kaplama, kablo yalıtımı, borular vb.) geniş uygulama alanlarına sahip olan poliolefindir. Bu nedenle, YYPE ve bunların türetilmiş kopyaları, bilim adamları ve endüstri tarafından yıllardır üstün özelliklere sahip olmalarından büyük dikkat çekmiştir. YYPE saf PE'ye en yakın olan türdür ve genel olarak, lineerliğini bozmadan yapısındaki birkaç kusurlu dallanmamış molekülünden oluşmaktadır. Yarı kristalimsi polimer olarak bilinen tipik YYPE %62 ile 82 arasında değişen kristallik derecesine sahiptir. Son derece düşük kusur seviyesi sayesinde kristalli bölgelerin daha büyük bir oranına sahiptir. YYPE molekülleri eriyik halinde işlem sırasında akış yönü boyunca hizalanma eğilimindedir. YYPE ayrıca yüksek kristallik nedeniyle eğilmeye karşı hassastır ve soğurken oryantasyon sebebiyle büzülme [28;29]. YYPE, molekül ağırlığı 300.000 g/mol'ün altında olan düşük yoğunluklu malzemelere kıyasla sadece daha yüksek sertliğe değil, aynı zamanda yüksek basınç ve çekme dayanımına da sahiptir. Dahası, YYPE, çizilmeye, kazınmaya ve aşınmaya dayanıklı özelliklerinden dolayı polimer endüstrisinde talep gören bir malzemedir. Su, nem, asitler (belirli sıcaklıktaki güçlü oksitleyici asitler hariç) ve çoğu baz YYPE'yi korozyona karşı kimyasal direncinden dolayı etkilemez [30]. YYPE dört farklı yöntemle üretilebilir. Bu işlemler (I) Ziegler (II) Philips (III) Standart Yağ ve (IV) Union Karbür işlemleridir [21].

1.7 Doğal Lif ile Matris Arasındaki Uyum Sorununu Gideren Maddeler

Doğal liflerin kompozitlere eklenmesinde, hidrofilik lifler ile hidrofobik polimerler arasındaki uyumsuzluk, önemli bir sorun teşkil etmektedir. polimer matris ile lif arasındaki zayıf bağlanma nedeniyle, lif takviyesinin potansiyelinden tam olarak yararlanılamamaktadır. Lifler ve polimer matris arasındaki bağlanmayı arttırmak için ilave katkı maddeleri kullanmak, kompozitlerin performansını önemli ölçüde arttırabilmektedir [31].

Kağıt plastik kompozitlerin (KPK) mekanik özellikleri lif ile polimer matris arasındaki karşılıklı bağ derecesine bağlıdır. Lif ile matris arasındaki bağ derecesi arttıkça mekanik özelliklerin iyileştiği görülmüştür. Polimer matris ile lif arasındaki karşılıklı bağ ve uyumu geliştirmek için bağlama ajanları (Coupling agent) kullanılması gereklidir [32;33]. KPK üretiminde maleik anhidrit (MA) aşılınmış PE ve PP ile

işlevselleştirilmiş bağlama ajanları (MAPE ve MAPP), hidrofobik polimer matris ile hidrofilik kağıt lifi arasındaki bağlama ve uyumu geliştirmek için kullanılırlar. MAPE ve MAPP, KPK üretimde başarılı bağlama ajanları olarak kabul edilmektedirler [34-37].

KPK'ların istenilen şekilde üretilibilmeleri ve arzu edilen özelliklerde olabilmeleri için kaydırıcı, bağlama ajanları, antioksidan, UV-absorbant ve antimikrobiyal ajanlar gibi ilave maddelerin kullanımı gereklidir [33]. KPK'ların özellikleri lif şekline ve türüne, seçilen polimer matrisin çeşidine ve morfolojik yapısına ve kullanılan üretim yöntemi gibi birçok faktöre bağlıdır.

Kağıt lifleri, hidrofilik (suyu seven, polar gruplarca zengin) yapıları nedeniyle hidrofobik (suyu sevmeyen apolar gruplarca zengin) polimerler ile uyumlu değildirler [38]. Doğal lif ilaveli olarak üretilmiş kompozitlerde, lifler ile polimer matris arasındaki zayıf dağılım ve uyumsuzluk nedeniyle zayıf bağlanma ortaya çıkabilir, homojen yapı elde edilmesi zorlaşır [39].

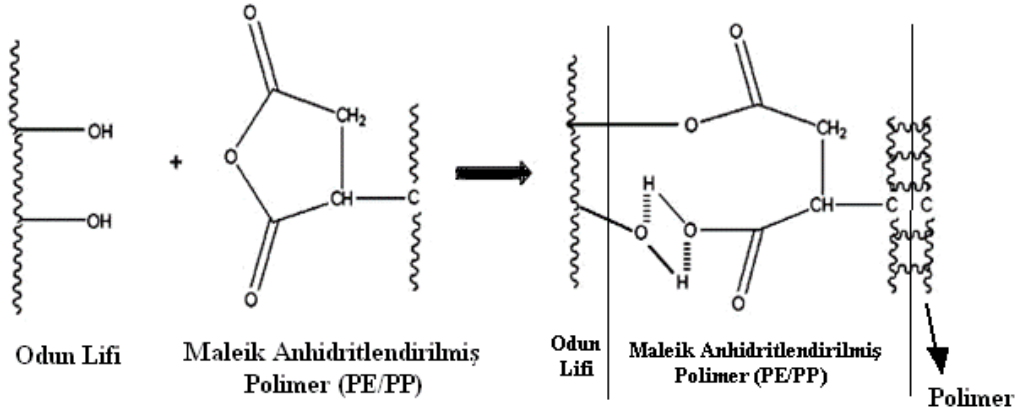
Dış zorlamalar ile fiziksel veya kimyasal bağlanması zayıf olan kompozitlerde bağlanma yüzeyleri arasında boşlukların oluşmasına neden olabilir. Bu boşluklar, kompozitlerin mekanik özelliklerinin azalmasına ve mantarlar için uygun ortam yaratarak, biyolojik direnci de azaltabilir. Bu belirtilen sebeplerden dolayı, lif ve polimer matris arasındaki etkileşimi ve dispersiyonu arttırmak için liflerin yüzey özellikleri ile polimer matrislerin özelliklerini değiştirmek için çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler geliştirilmiştir [40;41].

Polimer ile lifler arasında bağ yapma kabiliyetine sahip olan bağlama ajanlarında; zayıf sınır katmanları, deforme olabilen katmanlar, ölçülü katmanlar, ıslanabilirlik, kimyasal bağlanma ve asit-baz etkisi gibi farklı bağlantı mekanizmaları vardır [38]. Son kullanım yerine göre hangi uyumlaştırıcının seçilmesi gerektiği önemli bir konudur.

1.7.1 Maleik Anhidrit

Maleik anhidritin KPK'larda kullanımı çoğunlukla MAPP ve MAPE şeklindedir. Üretim aşamasında %5 ve altında miktarlarda kullanılarak hidrofobik yapıya sahip plastik ve hidrofilik yapıdaki lif arasında bir bağ oluşumunu sağlar. KPK'ların mekanik özelliklerini arttırıp kullanım alanlarının çoğalmasını sağlar [42].

Maleik anhidrit kompozitteki gerilim ve sertlik arasındaki performan dengesini çoğu ticari bağlayıcılara göre çok daha fazla iyileştirmektedir. Bunun asıl sebebi lif ile plastik malzeme arasında maleik anhidritin arayüz (interface) oluşturmasıdır. Maleik anhidrit kağıt lifindeki hidroksil grupları ile reaksiyona girer ve güçlü kovalent ester bağları oluşturur. Hidrojen bağları, çift bağlar Van der Waals bağları gibi anhidrit fraksiyonları ve hidroksil grupları arasında güçlü bağlar oluşturur [42]. Şekil 1.5’de odun lifi ve polimer arasına maleik anhidritin bağlanması gösterilmiştir.



Şekil 1.4 : Odun Lifi ve Polimer arasına Maleik Anhidritin bağlanması [43].

Uyum sağlayıcı ajanların kullanılması, lifin apolar karakterini önemli bir oranda artırdığı belirtmiştir. Kompozit üretiminde uyum sağlayıcı ajanların kullanılması, birleştirme yöntemlerine bakılmaksızın mekanik özellikleri iyileştirmektedir. MAPP veya MAPE kullanımı çekme ve eğilme dirençlerini kayda değer bir oranda artırırken, çekme ve eğilmede elastikiyet modülünde etkili etkili bir farklılığın olmadığını göstermişlerdir [44].

1.8 Lignoselülozik Maddelere Uygulanan Modifikasyon Yöntemleri

Lignoselülozik maddelerin modifikasyon yöntemleri esasen 4 grup altında incelenmektedir. Yüzey modifikasyonu, kimyasal modifikasyon, emprenye modifikasyonu ve termal modifikasyon. Bu çalışma kapsamında kimyasal modifikasyon yöntemi uygulanmıştır.

1.8.1 Kimyasal modifikasyon ve yöntemleri

Kimyasal modifikasyon işlemi; bir kimyasalın, odunun reaktif olan hücre duvarı polimerleri ile katalizör kullanılarak yada kullanılmadan, aralarında kovalent bağ oluşacak şekilde bir araya gelmesi olarak tanımlanır. Bugüne kadar yapılan

yöntemlerin tamamı hücre duvarı polimerlerinin OH (Hidroksil) grupları ile bir reaktif kimyasal arasındaki reaksiyonları içermektedir. Odunun kimyasal modifikasyonunda kullanılan anhidritler, izosiyanatlar, formaldehitler, asetaldehitler ve epoksitler gibi çeşitli kimyasallar geçmiş yıllardan beri araştırmacıların ilgisini çeken bir konu olmuştur [45-47].

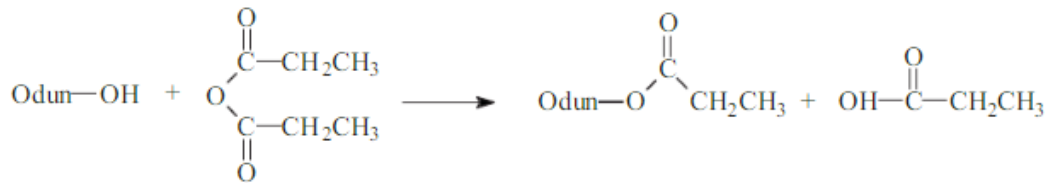
1.8.1.1 Anhidritler

Karboksilli anhidritler lif hücre duvarı polimerlerinin OH (Hidroksil) grupları ile nükleofilik reaksiyon mekanizmasına göre reaksiyona girerler. Düz zincir karboksilli anhidritler ile lif arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda ilgili karboksilik asit yan ürün olarak açığa çıkmakta, karboksilik asidin reaksiyon ortamından uzaklaştırılması gerekmektedir [48].

Asetillendirme reaksiyonu, tek taraflı bir reaksiyon olup herhangi bir polimerleşme olmaksızın bir asetil grubu bir hidroksil grubu ile reaksiyona girmektedir. Modifikasyon işlemi sonucunda elde edilen ağırlık kazancı reaksiyona giren hidroksil fonksiyonel grubu sayılarına çevrilebilir. Lifin rutubet miktarı reaksiyonun verimini düşürmekte, ortamda su bulunması durumunda asetik anhidrit odun yerine su ile tepkimeye girerek asetik asit oluşturmaktadır. Ortamda bulunan asetik asit miktarı başlangıçta %15 seviyelerine kadar reaksiyonun hızı açısından olumlu yönde etki yapsa da, bu seviyelerin üstünde olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle ortamdaki asetik asit miktarının kontrol altında tutulması reaksiyon açısından önem taşımaktadır. Diğer düz zincir anhidritlerinde lif ile reaksiyona girdiği bilinmektedir [48].

1.8.1.2 Propiyonik anhidrit lif reaksiyonu

Propiyonik anhidritle kağıt lifi arasında gerçekleşen tepkime mekanizması Şekil 1.7'de gösterildiği gibi gerçekleşmektedir.



Şekil 1.5 : Lif ile propiyonik anhidrit arasında gerçekleşen tepkime mekanizması [49].

1.9 Literatür Özeti

Atık kağıtların hammadde olarak kullanıldığı bu çalışma; çevreci bir yaklaşımla, yer yüzünde gittikçe azalmakta olan kısıtlı orman kaynaklarına alternatif çözüm önerisi olarak gerçekleştirilmiştir. Bu duyarlılığın yanı sıra eklenen polimerler ve kimyasallar ile oluşan yeni biokompozit materyallerin mekanik, termal analizleri incelenmiş ve literatürde buna benzer farklı çalışmalar taranmıştır.

Peşman ve ark. (2016) yaptıkları bir çalışmada dolgu maddesi olarak silika ile kuşelenmiş atık kağıtdan elde edilen liflerin polietilen matrisli kompozitler içerisinde uyumu ve kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Plastik matrisli kompozitlerde fiziksel, termal ve bazı mekanik özellikleri üzerine atık kağıtların içeriğinde bulunan silika kuşe tabakasının nasıl etki ettiğini incelenmişlerdir. Bu amaç ışığında YYPE matrise %40 oranında mineralsiz saf selüloz lifleri ile farklı oranlarda mineral barındıran selüloz lifleri ekleyip karşılaştırmışlardır. Kompozit levhaların içeriğinde yer alan mineral miktarı ($\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3$) hesaplanmışlardır. Atık kağıt miktarının artışı ile üretilen kompozitlerin kalınlık artışı ve su absorpsiyonu değerlerinde önemli iyileşmeler olduğunu bildirmişlerdir. Termal özelliklerinde az da olsa iyileşme olduğunu belirtmişlerdir [50].

Grigoriou (2003) yaptığı bir çalışmada, pano üretimi için üç çeşit atık kağıt (gazete, ofis kağıdı ve dergi kağıdı) saf halde veya hepsini bir arada kullanmışlardır. PMDI reçinesi, çeşitli miktarlarda balmumu biyokompozit üretimi için bir araya getirmişlerdir. Atık kağıt parçalarının panolara katılımı, görünümünü ahşaptan yapılmış sıradan tahta ve tahta suntalardan daha çekici hale getirdiği belirtilmiştir. Balmumu ilavesi, atık kağıt içeren levhaların kalınlıktaki şişme oranını önemli ölçüde azalttığını sonucuna varmışlardır. Test edilen üç tür atık kağıt içerisinde gazete tahta pano üretiminde en uygun olduğu sonucu verilmiştir. Vidalı tutma gücü dışında, ahşap parçacıkların karışık atık kağıt yaprakları ile %50'ye kadar oranda yer değiştirmesi, iç mekan uygulamaları için kabul edilebilir mekanik özellikleri olduğunu göstermişlerdir [51].

Hamzeh ve ark. (2011), matris malzeme olarak YYPE, takviye malzemesi olarak atık kâğıt (mürekkep uzaklaştırılmış-mürekkepli) ve odun talaşı, uyumlaştırıcı olarak MAPE kullanılmışlardır. MAPE'nin eklenmesiyle, bükülme özellikleri, kontrol numunelerine kıyasla (herhangi bir uyumlaştırıcı olmadan) önemli ölçüde geliştirildiği

belirtmişlerdir. Üretilen levhaların fiziksel ve mekanik performansları test edilmişlerdir. Çalışmanın sonunda mürekkep uzaklaştırılmış levhaların performansı diğerine göre daha yüksek çıktığı bildirilmiştir. Atık kâğıt takviyesinin örneklerde bükülme mukavemetini ve elastikiyet modülü'nün artmasına sebep olduğu bu nedenle termoplastik polimerlerde dolgu maddesi olarak atık kâğıdın kullanılabilceğini belirtmişlerdir [52].

Salmah ve Faisal (2010), takviye olarak atık ofis kâğıdı (farklı lif boyutlarında) matris olarak AYPE ile çeşitli oranlarda karışımından oluşan biyokompozit malzemede lif morfolojisinin etkilerini, young modülü, mekanik özelliklerini, termal özelliklerini ve SEM görüntülerini incelemişler. Çalışmanın sonucunda gerilme mukavemeti artarken esneklik mukavemetini azaldığı gözlemlenmiştir ayrıca daha küçük lif boyutuna sahip kompozitlerin daha yüksek termal direnç gösterdiği bildirmişlerdir. SEM mikrofrafı, kâğıt liflerinin daha küçük partikül boyutunun AYPE matrisi ile daha iyi etkileşime sahip olduğunu gösterdiğini belirtmişlerdir [53].

Ashori ve arkadaşları (2009), yapmış oldukları çalışmada atık YYPE ve PP ile geri dönüşümde kullanılan eski gazete kâğıt liflerinden deneysel kompozit levhalar üretilmişlerdir. Elde edilen levhaların çekme direnci, eğilme direnci, su absorpsiyonu ve sudaki kalınlık ve genişlik özelliklerine bakmışlardır. Çalışmada bağlayıcılar kullanılmıştır ve kullanılan bağlayıcılar kâğıt ile plastik arasındaki tutunmayı artırdığı, ayrıca malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirdiği sonucu verilmiştir. elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde geri dönüşümden elde edilen YYPE'nin saf PP'ye göre kısmen daha iyi düşük sonuç verdiğini belirtmişlerdir [54].

Karakuş ve ark (2010), kâğıt plastik kompozit malzemelerde takviye malzemesini farklı boyutlarda alarak mekanik özelliklerin nasıl değiştiğini incelemişler takviye malzemesinin boyutundan etkilendiğinin sonucunu bildirmişlerdir. Üretilen biyokompozitlerde; mekanik özellik test sonuçlarına göre çekme, kopma ve darbe direncinin delikli kâğıtlardan üretilen kompozitlerde deliksiz kâğıtlardan üretilenlere oranla daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir [55].

Altuntaş (2012), tarafından yapılan bu araştırmada, biyokompozitlerin üretimi amacıyla atık kâğıt geri dönüşümü tesislerde pulperde kalan karışık kâğıt lifleri, odun artık parçaları, çeşitli plastikler ve organik olmayan atıkların değerlendirilmesi incelemiştir. Atıkların içerisine farklı oranlarda YYPE, PP, uyumlaştırıcı (MAPE,

MAPP), %5 oranında bitkisel kökenli lif ve aynı oranda inorganik dolgular ilave edilmiştir. Elde ettikleri sonuçlarda %25 YYPE, PP ve %3 MAPP bağlayıcı ilavesinde kompozitlerin en iyi mekanik ve fiziksel sonuçları verdiğini saptamışlardır [56].

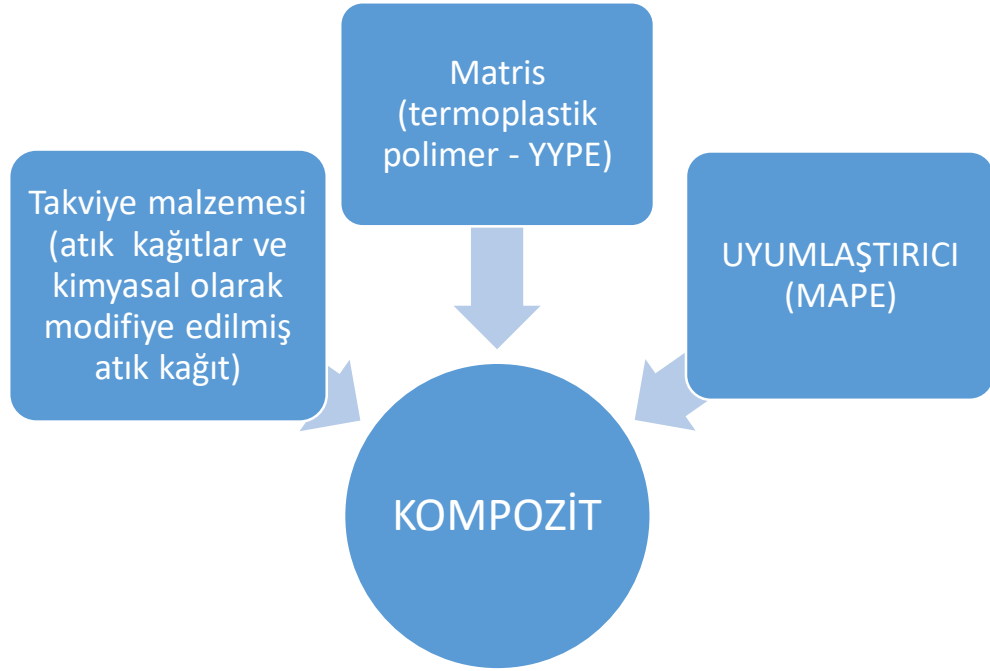
Kaya (2015), çalışmasında atık kağıt olarak ofis, gazete ve karton kağıdı değerlendirilmiştir. Ürettiği levhaların fiziksel, mekanik, termal, ısı yalıtım, ses yalıtım ve yangın yalıtım özellikleri araştırmıştır. Çalışmada üç farklı tipte atık kâğıdın fiziksel ve mekanik performans üzerindeki değerlendirmiştir. Elde ettiği sonuçlara göre; levhaların mekanik özellikleri genelde % 50 atık kâğıt, % 50 odun lifi kullanıldığında standart değerlerin üzerinde bir performansa sahip olduğunu göstermişlerdir. Ürettikleri biyokompozit malzemenin elde ettikleri sonuçlara göre iç mekânlarda yalıtım malzemesi olarak değerlendirilebileceğini belirtmişlerdir [7].

Tufan ve arkadaşları (2015), çalışmalarında atık kağıt bardakları lif kaynağı seçmişler ve polimer olarak atık PP, YYPE, uyum sağlayıcı ajan olarak MAPE, MAPP kullanmışlardır. Farklı polimerin ve ara yüzey ajanlarının fiziksel, mekanik ve termal karakterleri üzerine etkilerini incelemişlerdir. Atık kağıt bardaklardan üretilen biyokompozitlerin uygun mekanik dirençlere sahip olduğunu belirtmişlerdir. Kullanılan örneklerin eğilme dirençleri ve eğilmede elastikiyet modülleri kağıt bardak oranının artmasıyla artış gösterdiği sonucunu bildirmişlerdir. İstatistiksel değerlendirmeler sonucunda, eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerinde meydana gelen farkların kayda değer olduğunu tespit etmişlerdir [57].

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Materyal

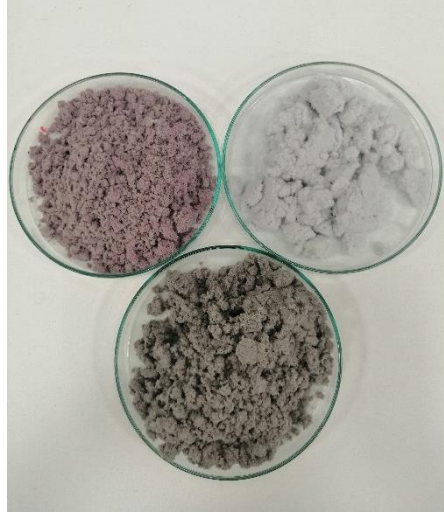
Bu çalışmada ana materyal olarak atık kağıt kullanılmıştır. Kompozit malzeme üretiminde kullanılan termoplastik polimer, uyumlaştırıcı arayüzey ajanı, lif kaynakları ve kimyasallar aşağıda ayrıntılı şekilde açıklanmıştır. Şekil 2.1’de çalışmada kullanılan üretim şeması genel hatlarıyla verilmiştir.



Şekil 2.1 : Çalışmada kullanılan üretim şeması.

2.1.1 Lif kaynakları

Bu çalışmada üretilecek kompozit malzemelerde lif kaynağı olarak atık gazete kağıdı, atık beyaz ofis kağıdı ve atık yumurta kolisi kullanılmıştır. Kullanılmış beyaz ofis kağıdı çeşitli firmalar tarafından üretilmiş ev ve ofis ortamından toplanmıştır. Gazete kağıdı ise Hürriyet Gazetecilik ve Matbacılık A.Ş tarafından basılan Hürriyet gazetesi kağıdıdır. Yumurta kolisi ise Güres Tavukçuluk Üretim Paz.ve Tic. A.Ş’den temin edilmiştir. Şekil 2.2’de sol üst tarafta öğütülmüş yumurta kolisi sağ üst tarafta beyaz ofis kağıdı ve alttarafta gazete kağıdı örneği görülmektedir.



Şekil 2.2 : Öğütülmüş kağıt örnekleri.

Bu çalışmada, termoplastik polimer matris olarak YYPE kullanılmıştır. Kullanılan termoplastik polimer Petrokimya Holding A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Şekil 2.3'de görülmektedir.



Şekil 2.3 : YYPE.

2.1.2 Uyumlaştırıcı ajan

Uyumlaştırıcı ajan olarak Aldrich Chemistry firmasından satın alma yolu ile temin edilen MAPE kullanılmıştır.

2.1.3 Deneylerde kullanılan kimyasallar

Kağıt liflerinin kimyasal modifikasyonu için propiyonik anhidrit kullanılmıştır. Kimyasal modifikasyon işleminde kullanılan propiyonik anhidrit Merck firması tarafından üretilmiştir. Asetik asit %100 saflıkta Sigma Aldrich firmasından, sodyum klorit Sigma Aldrich firmasından, sodyum hidroksit Merck firmasından , potasyum bomür , potasyum karbonat Emir Kimya firmasından, N,N dimetilformamid Sigma

Aldrich firmasından, toluen Tekim Kimya firmasından aseton ve etil alkol Merck firmasından temin edilerek kullanılmıştır.

2.2 Metot

2.2.1 Mekanik öğütme

Beyaz ofis kağıdı, gazete ve yumurta kolisi küçük parçalara bölünüp, öğütülmeden önce $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'deki etüvde 1 gün süresince kurutulmuştur. Kurutulmuş atık kağıtlar laboratuvar şartlarına uygun bıçaklı öğütücüde (Mertest LB160, Türkiye) $250\ \mu\text{m}$ boyutlarına gelinceye kadar öğütülmüştür. Şekil 2.4'de mekanik öğütücü görülmektedir.



Şekil 2.4 : Mekanik öğütücü.

2.2.2 Kül tayini

Atık kağıt malzeme içeriğindeki organik olmayan birleşiklerin tespiti amacıyla, 600°C 'de yanması sonrasında kalan anorganik katıntı miktarın ölçümüne kül tayini denilmektedir. Kül tayini işlemi TAPPI T 211 om-85 standardına göre yapılmıştır [58]. Bu deney prosedürüne göre daha önceden kül fırında 600°C 'de bekletilmiş porselen krozeler desikatörde 45 dakika bekletilip porselen krozelerin boş ağırlıkları belirlenmiştir. Nem oranı bilinen yaklaşık 2,5 gr hava kurusu öğütülmüş kağıt krozelerin içerisine konulup çeker ocak altında kütle kaybı olmayacak şekilde gaz çıkışı bitimine kadar kısık ateş altında yakıldıktan kül fırınına konularak 600°C 'ye

basamaklı olarak belirli süreye yayılarak çıkartılır. Sabit ağırlık elde edilene kadar işlem tekrar edilir. Sabit ağırlık bulununca örnekteki kül miktarı başlangıçtaki kağıt numunesi ağırlığına oranlar hesaplanır. Kül tayini Şekil 2.5'deki kül fırını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kül miktarı formül 2.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Kül miktarı (\%)} = \frac{\text{kül ağırlığı}}{\text{kağıt ağırlığı}} \times 100 \quad (2.1)$$



Şekil 2.5 : Kül fırını.

2.2.3 Nem tayini

Örneklerin fırın kuru madde oranını belirlemek için yapılan tayinde, kullanılacak cam beherler etüvde $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de tam bir gün bekletilmiştir. Kurutulan beherler desikatörde 30 dakika boyunca soğutulmuş ve oda sıcaklığına geldikten sonra hassas terazide daraları belirlenmiştir. İçerisine 2,5 g atık kağıt örneği konulmuş olan beherler kurutma fırınında $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat bekletilmiştir. Sürenin sonunda fırından alınan örnekler desikatörde ortam sıcaklığına kadar soğutma işlemin sonrasında hassas terazide ağırlıklar alınmıştır [59]. Nem miktarı ölçümleri aşağıdaki formül 2.2'ye göre hesaplanmıştır.

$$R = \frac{n_r \cdot n_0}{n_o} \times 100$$

(2.2)

R= Nem miktarı (%)

n_r = Rutubetli örnek ağırlığı (g)

n_o = Fırın kurusu örnek ağırlığı (g)

2.2.4 Delignifikasyon işlemi

Delignifikasyon işlemi ile lignin materyelden uzaklaştırılır geriye kalan kalıntıya holoselüloz denir. Holoselüloz tayininde kullanılan en başarılı yöntem Wise ve arkadaşlarının geliştirdiği klorit yöntemidir [60]. Bu işlemde sodyum klorit (NaClO_2), asetik asit etkisiyle aktif yükseltgen olan kloriti (ClO_2) serbest kalması sonucunda lignin yükseltgenerek, suda çözünebilir hale gelerek sıvı faza geçer. Karbonhidratlar klorit tarafından yükseltgenmezler [60]. 2,5 gram tam kuru örnek erlen içerisine konulup üzerine sırası ile 80 ml saf su, 0,5 ml derişik asetik asit ve 1 gram sodyum klorit eklenmiştir. Önceden 75°C getirilen su banyosunda 6 saat boyunca her saat 0,5 ml derişik asetik asit ve 1 gram sodyum klorit ilave edilmiş, toplamda bu işlem 6 kez tekrar edilmiştir. Sistem ara ara çalkalanmış ve 6 saat sonunda süzülerek ligninin uzaklaştırılma işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.6'da delignifikasyon düzeneği deney esnasında görülmektedir.



Şekil 2.6 : Delignifikasyon düzeneği.

2.2.5 Holoselüloz eldesi

Manyetik ısıtıcının üzerine içi su dolu kap yerleştirilmiş ve 75°C sıcaklığa ulaşması sağlanılmıştır. İstenilen sıcaklık değerine ulaşıldıktan sonra 3 tane 250 ml erlenin içine 2.5 gr tam kuru holoselüloz örnekleri, 1 gr sodyum klorit (NaClO_3), 0.5 ml asetik asit (CH_3COOH) ve 80 ml saf su eklendi. Hazırlanan karışımlara toplamda 6 kez 1 gr sodyum klorit ve 0.5 ml asetik asit eklemesi yapılmıştır. Sistem belli aralıklarla homajen dağılımın sağlanabilmesi için çalkalanmıştır. Son porsiyonun eklenmesinden sonra ısıtıcı kapatılmış ve deney örnekleri kurulan sistem içinde yaklaşık 1 gün bekletilmiştir. Süzme işlemi için kullanılacak krozeler önceden kurutulmuş ve ağırlıkları hassas terazide hesaplanmıştır. Krozeler erlenmayer üzerine yerleştirildikten sonra süzme işlemine geçilmiştir. Süzme işleminden sonra krozeler 103±2°C etüvde 24 saat süre ile kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra 30 dakika desikatörde bekletilen krozelerin oda sıcaklığına geldikten sonra tam kuru ağırlıkları belirlenmiştir.

2.2.6 Alfaselüloz tayini

Atık kağıt örneklerinden elde ettiğimiz holoselülozlardan her biri için 2 gr tam kuru örnek tartılmıştır. Örnekler beherlere aktararak 20°C su banyusunun içerisine konulan beherlerin içerisine %17,5'lük 10 ml NaOH çözeltisi katıldı ve cam beget yardımıyla kağıt örneklerinin tam olarak karışması sağlanmıştır. İlk ilaveden sonra her 10 dk bir karışıma 5ml NaOH 3 tekrar olarak eklenmiştir. Son eklenen NaOH sonrasında 20°C su banyosunda 30 dk bekletilmiştir. Sürenin bitiminde karışımın

üzerine 33 ml saf su katılmıştır. Öncesinde tam kuru ağırlıkları bilinen krozeler yardımı ile vakum altında süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında %8.3'lük 100 ml NaOH çözeltisi eklenerek süzme işlemine devam edilmiştir. Süzme işlemi tamamlanınca vakum kapatıldı ve üzerine %10'luk 15 ml asetik asit ilave edilmiştir. Sonrasında vakum tekrar açılarak süzülme devam edildi en sonunda 250 ml saf su ile vakumda örnekler yıkanmıştır. Süzme işlemi sonrası krozeler önceden $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ getirilmiş etüvde 1 gün boyunca kurutulmuştur. Kurutma sonrası desikatörde oda sıcaklığına gelene kadar bekledikten sonra tartımları alınmıştır.

2.2.7 Kimyasal modifikasyon işlemi

Tam kurutulmuş kağıt örneklerinin propiyonik anhidritler modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kimyasal modifikasyon işlemlerinin tamamı DMF çözücüsü ve K_2CO_3 katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Lignoselülozik maddelerin kimyasal modifikasyon işlemlerinde 1 g tam kuru madde miktarına göre 1 mmol K_2CO_3 kullanılmıştır.

Çetin ve arkadaşları (2011) farklı katalizör tipinin asetilasyon reaksiyonlarında ağırlık kazancına etkisini belirlemek için yaptıkları çalışmada, sodyum karbonatın (Na_2CO_3), ağırlık kazancına en az etki ettiğini, daha sonra Potasyum asetatın, Na_2CO_3 'e göre biraz daha fazla iyi etki ettiğini, en iyi etkinin ise K_2CO_3 ilaveli asetilasyon reaksiyonlarında görüldüğünü belirtmişlerdir [61].

Kimyasal reaksiyon sonrası modifiye edilmiş kağıtlar ilk önce 4-1-1 (Toluen-Aseton-Etanol) solvent karışımı ile sokslet ekstraksiyonu düzeneğinde 6 saat boyunca ekstrakte edilmiştir. Daha sonra ekstrakte edilen modifiye edilmiş kağıtlar tekrar sokslet ekstraksiyonu düzeneğinde 6 saat süresince saf su ile ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Sonrasında solvent ve su ekstraksiyonuna tabi tutulmuş kağıtlar önce çeker olacak altında 24 saat kurutulmuş ardından $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlı etüvde tam kuru hale gelinceye kadar kurutulmuştur. Kurutma sonrası modifiye edilen kağıtlardaki ağırlık kazançları aşağıdaki formül 2.3'e göre hesaplanmıştır. Kimyasal modifikasyon düzeneğinin görseli Şekil 2.7'de verilmiştir.

$$WPG (\%) = \frac{sa - ia}{sa} \times 100$$

(2.3)

WPG (%) : Yüzde ağırlık kazancı

ia: İlk ağırlık (g)

sa: Son ağırlık (g)



Şekil 2.7 : Kimyasal modifikasyon düzeneği.

2.2.8 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) Analizleri

Ham kağıtlar, hemiselüloz, alfa selüloz ve modifiye edilmiş kağıt örnekleri öğütme işlemi sonrası %1 örnek ve %99 potasyum bromür (KBr) karışımı hazırlanarak kalıp içerisinde yüksek basınç şeffaf tabletler haline getirilmiştir. Hazırlanan tabletler shimadzu FTIR-8400S fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre cihazı ile 4 cm^{-1} (40 skan) ile infrared absorpsiyon spektrası alınmıştır.

2.3 Kompozit Levha Üretimi

YYPE matrisli kompozitler, Şekil 2.8’de görülen laboratuvar için üretilmiş yüksek hızlı tork değişim göstergeli termokinetik karıştırıcı (Gülner Makine, Türkiye) kullanılarak tork değişimi takip edilerek karışım haline getirilmiştir. Aşağıdaki 2.1’deki tabloda verilen formülasyonlarda YYPE matrisli kompozit plakalar, Şekil 2.9’da görülen hidrolik üniteli üç zamanlı (90 sn 40 bar,60 sn 70 bar,30 sn 120 bar) sıcak (180°C) ve tek zamanlı (120 sn 120 bar) soğuk (10°C) pres yardımı ile üretilmiştir.



Şekil 2.8 : Yüksek hızlı termokinetik karıştırıcı.



Şekil 2.9 : Hidrolik pres.

Araştırma kapsamında 9 farklı kompozit levha ve kontrol numunesi üretilmiştir. Kontrol numunesi olarak saf YYPE levha basılmıştır. Kompozitlerin 3 tanesi öğütülmüş kağıt partiküllerinin işlem görmeden YYPE ile karıştırmasından elde edilen, BYZ (beyaz kağıt dolgu maddeli kompozit), YKL (yumurta kolisi dolgu maddeli kompozit) ve GZT (gazete kağıdı dolgu maddeli kompozit) olarak adlandırılıp üretilmiştir. Kağıt partükülleri ve YYPE içerisine uyumlaştırıcı olarak MAPE katılmasıyla üretilen BYZ-MAPE (beyaz kağıt dolgusu ve maleik anhidrit graft edilmiş polietilen içeren kompozit.), YKL-MAPE (yumurta kolisi dolgusu ve maleik anhidrit graft edilmiş polietilen içeren kompozit.), GZT-MAPE (gazete kağıdı dolgusu ve maleik anhidrit graft edilmiş polietilen içeren kompozit.) olarak adlandırmıştır. Atık kağıt partükülleri kimyasal olarak modifiye edilip, YYPE ile birleşmesinden elde edilen kompozitler ise BYZ-PA (propiyonik anhidrit ile kimyasal olarak modifiye

edilmiş beyaz kağıt dolgusu içeren kompozit.), YKL-PA (propiyonik anhidrit ile komyasal olarak modifiye edilmiş yumurta kolisi dolgusu içeren kompozit.) ve GZT-PA (propiyonik anhidrit ile komyasal olarak modifiye edilmiş beyaz kağıt dolgusu içeren kompozit.) olarak adlandırılıp üretilmiştir.

Tablo 2.1 : Kompozitlerin üretiminde kullanılan bileşenlerin oranları

Grup ismi	Kağıt partikül miktarı (%)	YYPE (%)	MAPE (%)
GZT	30	70	-
GZT-MAPE	30	65	5
GZT-PA	30	70	-
YKL	30	70	-
YKL-MAPE	30	65	5
YKL-PA	30	70	-
BYZ	30	70	-
BYZ-MAPE	30	65	5
BYZ-PA	30	70	-
KONTROL	-	100	-

2.4 Kompozitlerin Karakterizasyonu

2.4.1 Kompozitlerin mekanik özelliklerinin tespiti

Hazırlanmış olan 9 kompozitin ve 1 kontrol örneğinin mekanik özelliklerinden çekme dayanımı testleri yücek kauçuk konveyör bant A.Ş firmasının kalite kontrol laboratuvarında Alşa marka çekme basma test cihazı (MKC 20/520 universal test makinası) kullanılarak çekme dayanımları ölçülmüştür. Çekme testi ASTM D638 standardına uygun olarak 50 mm/dakika çekme hızında ölçülmüştür. Üç noktada eğilme testleri ise universal test makinası (Shimadzu AG-IC universal test makinası) ile test edilmiştir. Üç noktada eğilme testleri ASTM D790 standardı baz alınarak 1 mm/dakika eğme hızında gerçekleştirilmiştir. Kompozitlerin mekanik özellikleri (çekme dayanımı, elastikiyet modülü, eğilme dayanımı, eğilme modülü) tespit edilmiştir.

2.4.2 Viskoelastik özelliklerinin tespiti

Kompozitlerin ortam şartlarındaki viskoelastik yapılarını tespit etmek amacıyla DMA (Q800, TA Instrument Inc., ABD) analiz yöntemi kullanılmıştır. Testler, 30°C den başlayarak 140°C sıcaklığına kadar devam etmiştir, birden fazla frekans gerilimi modunda tek bir konsol kullanılarak analiz edilmiştir.

2.4.3 Morfolojik özelliklerinin görüntülenmesi

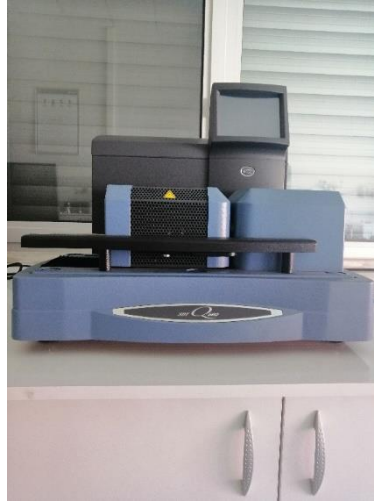
Kompozitlerin çekme testleri sonrasında oluşan kopma yüzeyleri SEM analizinde kullanılmıştır. 3 kV hızlandırma voltajı altındaki bir taramalı elektron mikroskobu (300 VP FE-SEM, Carl Zeiss AG, Almanya) kullanılarak biyokompozitlerin SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Kullanılan SEM cihazı Şekil 2.10'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10 : SEM cihazı

2.4.4 Termo gravimetrik analiz (TGA) yöntemi

TGA analizi için üretilen kompozitlerden parçalar alınarak Şekil 2.11’da gösterilen STA (TA instrument, Q600) cihazı kullanılmıştır. Azot gazı atmosferinde dakikada 10°C ısı artışı gerçekleştirerek. Termal bozunmaya başlama sıcaklıkları, maksimum bozunma sıcaklıkları ve termal bozunmanın sonlandığı sıcaklıklar tespit edilmiştir.



Şekil 2.11 : TGA analizinin yapıldığı cihaz.

3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmada öncelikle üç çeşit atık kağıt (beyaz ofis kağıdı, gazete, yumurta kolisi) alınarak kimyasal içerikleri belirlenmiştir. Selüloz, hemiselüloz, kül tayinleri yapılmıştır. Atık kağıtların bileşimi hakkında genel bir bilgiye ulaşıldıktan sonra her kağıt numunesi propiyonik anhidritle kimyasal olarak modifiye edilmiştir. Araştırmanın sonraki sürecinde atık kağıtları kimyasal modifikasyonu yapılmış, modifikasyon yapılmamış ve uyumlaştırıcı katkılı ile matris malzeme olarak YYPE kullanarak biyokompozit levhaların mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir.

3.1 Kağıt Örneklerinin Kimyasal Analiz Sonuçları

Beyaz ofis kağıdı, gazete kağıdı ve yumurta kolisi için kimyasal analiz sonuçları Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 : Kağıt türlerinin kimyasal analiz sonuçları

<i>Kağıt türü</i>	<i>Alfaselüloz (%)</i>	<i>Hemiselüloz (%)</i>	<i>Kül (%)</i>	<i>Diğer (%)</i>
Beyaz ofis	67,89	8,57	15,62	7,92
Gazete	71,84	17,38	3,14	7,64
Yumurta kolisi	66,98	19,66	9,07	4,29

Kağıt türlerinin kimyasal analiz sonuçlarına göre selüloz miktarı en yüksek olan gazete kağıdı lifleridir. Bunu sırasıyla beyaz ofis kağıdı ve yumurta kolisi takip etmiştir. Kağıt türleri arasındaki alfaselüloz yüzdelerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. En yüksek kül miktarı beyaz ofis kağıdında olduğu tespit edilmiştir.

3.2 Kimyasal Modifikasyon Yöntemine Ait Bulgular

Kimyasal modifikasyon ile lif yüzeyindeki hidroksit gruplarının yerini esterler almaktadır. Modifikasyon için PA kullanılmış ve DMF ve K₂CO₃ katalizörleri eşliğinde reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.2’de modifikasyon sonucu elde edilen ağırlık kazançları verilmektedir. Beyaz ofis kağıdında beklenenin çok altında bir ağırlık kazancı gerçekleşmiştir.

Tablo 3.2 : Kimyasal modifikasyon ile kütle değişimi.

<i>Kağıt türü</i>	<i>Ağırlık kazancı (%)</i>
Beyaz ofis	0,55
Gazete	18,71
Yumurta kolisi	3,01

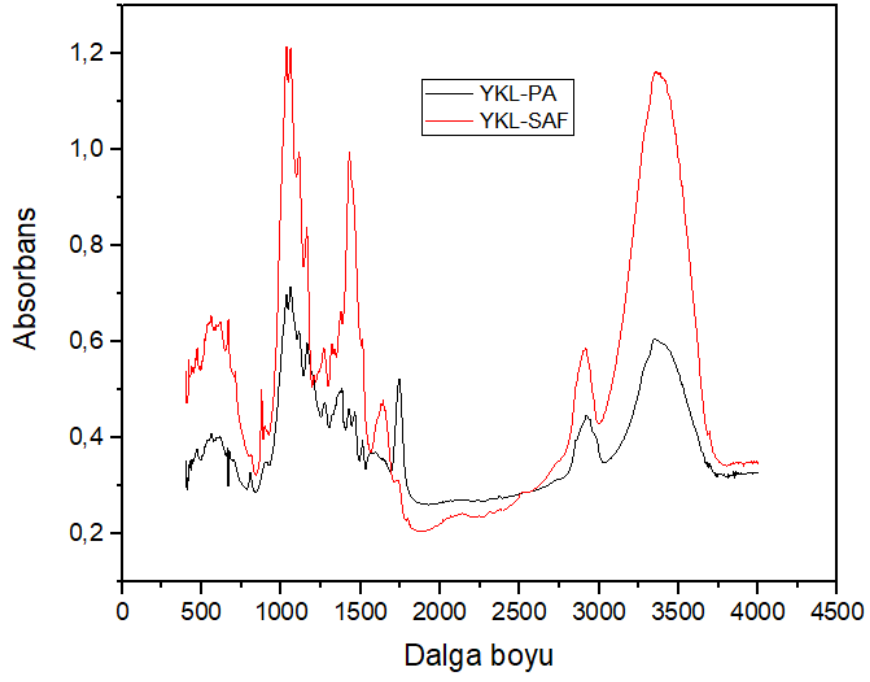
3.3 FTIR Bulguları

Kağıtların FTIR analizi sonuçlarına göre üç çeşit kağıt türünde de kimyasal modifikasyon işleminin gerçekleştiği tespit edilmiştir (Tablo 3.3). Kimyasal modifikasyon sonrası kağıtların lif yüzlerine bağlanan gruplardan gelen FTIR piklerin şiddetlerinde artış olduğu görülmüştür.

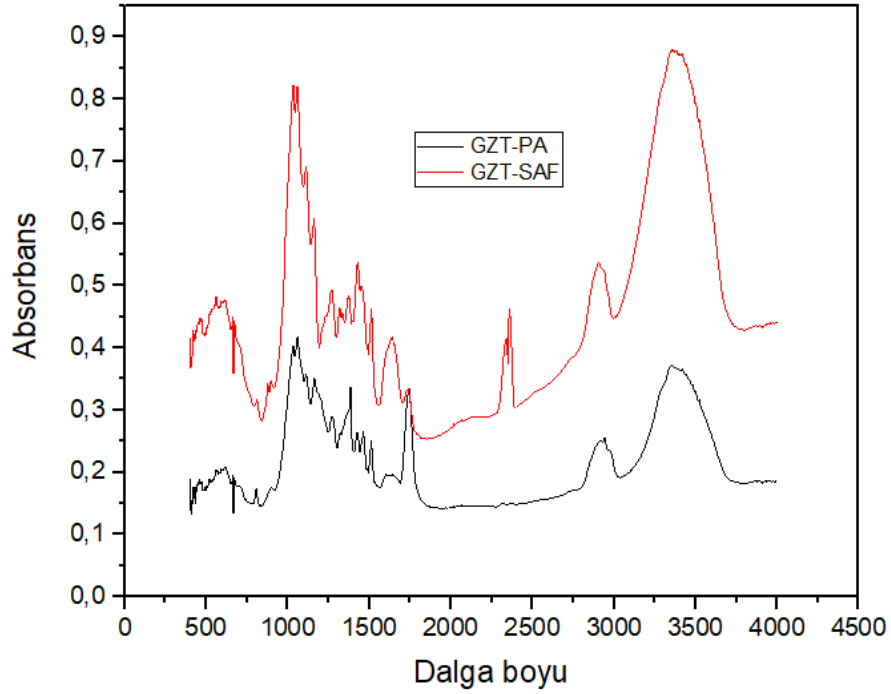
Tablo 3.3 : Lignoselülozik materyallerin FTIR spektrumlarında karakteristik fonksiyonel gruplar ve pik pozisyonları [62].

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel gruplar
3450 – 3400	O-H (alkol)
2930 – 2910	C-H (metil ve metilen grubu)
1740 – 1730	C=O (karbonil)
1640 – 1618	C=C (alken)
1515 – 1504	C=C (aromatik)
1462 – 1425	CH ₂ (selüloz ve lignin)
1384 – 1346	C-H (selüloz ve hemiselüloz)
1260 – 1234	O-H (fenolik)
1170 – 1153	O-H (alkoller ve alifatik eterler)
910	C=C (alkenler)

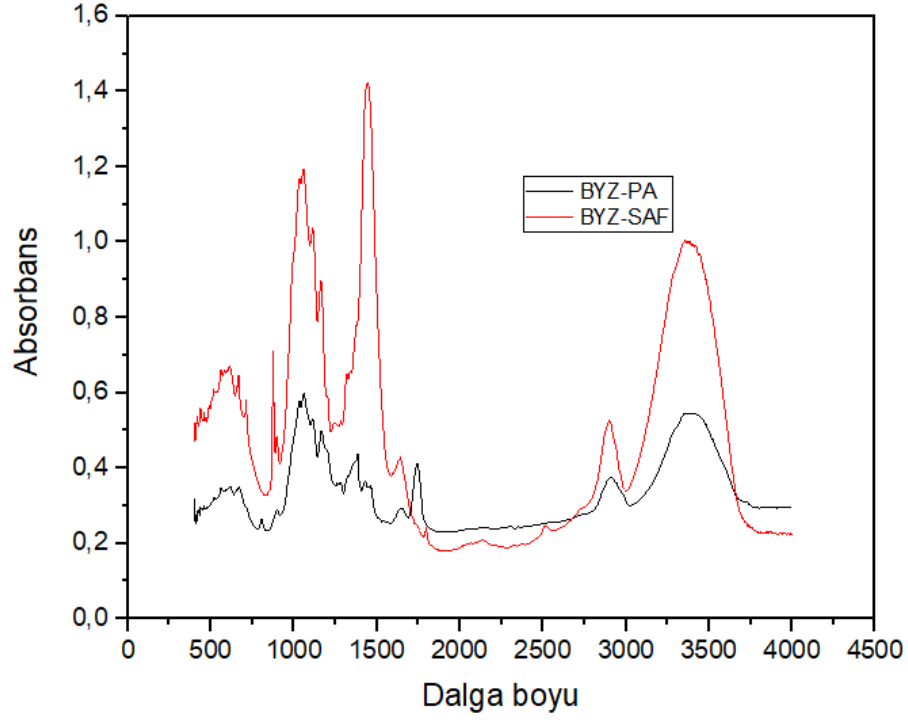
PA ile modifikasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları Şekil 3.1, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde kimyasal modifikasyonu sonrası elde edilen FTIR spektrumlarında 1740 - 1730 cm⁻¹ bandında C=O gerilme titreşimi görülmektedir. Karbonil grubu modifikasyon sonrasında lif yüzeyine bağlanmış fonksiyonel gruptur. Selüloz ve hemiselülozdan kaynaklanan 3300 cm⁻¹ civarında her üç örnekte bulunan absorpsiyon pikinin OH gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. FTIR analizi sonuçlarının tamamında 3200-3600 cm⁻¹ arası OH bandı yoğunluğunda, kimyasal modifikasyon sonrası önemli miktarda azalma olduğu görülmüştür. Litaretürde bu hidroksil fonksiyonel grubunun alkol OH ait olduğu belirtilmiştir [62].



Şekil 3.1 : YKL ve YKL – PA FTIR spektrumu.



Şekil 3.2 : GZT ve GZT – PA FTIR spektrumu.



Şekil 3.3 : BYZ ve BYZ – PA FTIR spekturumu.

Bütün örneklerde alkanlara ait C-H gerilme piki 2950-2800 aralığında görülmektedir [62]. Gazete kağıdı örneğinde görülen 2350 frekansında çıkan pik gazete kağıdında bulunan boyar maddelerden kaynaklanabilir. Kimyasal modifikasyon sırasında yapılan ekstraksiyon işlemi sonrasında bu pikin kaybolduğu görülmüştür. 1640–1610 frekans aralığında alkenlerdeki C=C gerilme pikin modifikasyon sonrası kaybolduğu görülmüştür.

3.4 Kompozitlerin Mekanik Özelliklerine Ait Bulgular

Bu çalışma kapsamında üretilen kompozit malzemelerden standartlara uygun kalıplarla numuneler alınarak üç nokta eğilme ve çekme testleri yapılmıştır. Tablo 3.4’de mekanik test sonuçlarından elde edilen veriler toplu bir şekilde verilmiştir.

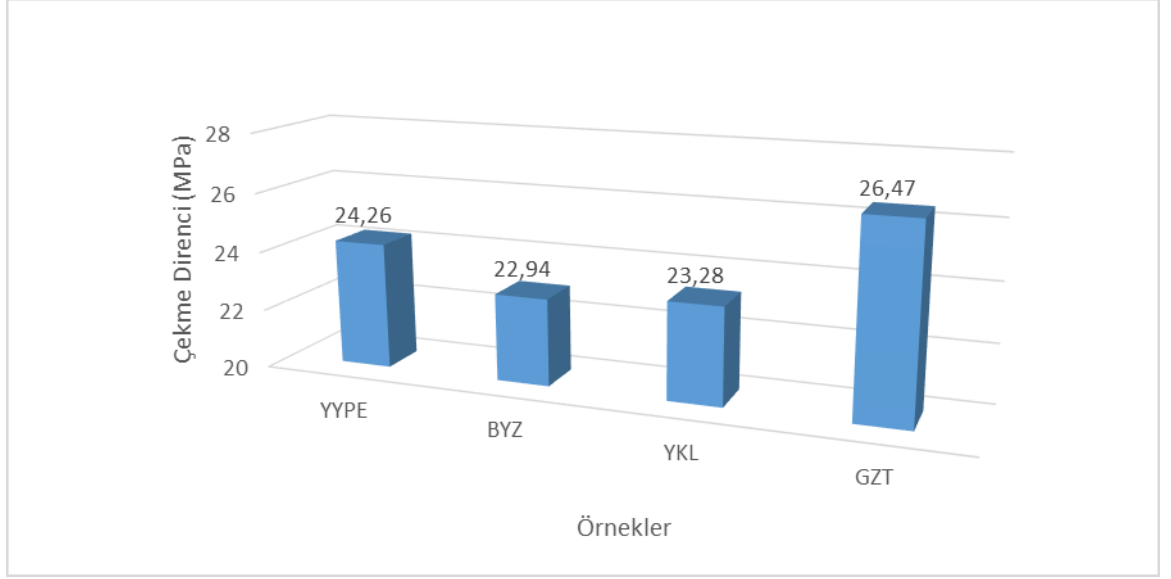
Tablo 3.4 : Kompozitlerin mekanik özellikleri.

Örnek Adı	Çekme Direnci (MPa)	Elastisite Modülü (MPa)	Eğilme Direnci (MPa)
YYPE	24,26±1,42	681,84±16,06	25,01±0,28
BYZ	22,94±1,27	1490,36±63,44	34,87±1,23
BYZ - PA	17,93±0,31	1349,31±45,02	33,35±0,92
BYZ - MAPE	28,78±0,34	1469,87±92,67	35,69±1,58
YKL	23,28±0,78	1381,04±51,36	32,13±0,82
YKL – PA	27,31±1,11	1698,47±49,77	36,71±1,05
YKL – MAPE	26,47±0,75	1504,95±55,60	36,11±1,06
GZT	26,47±1,36	1553,30±84,09	36,04±1,10
GZT – PA	23,66±1,25	1386,05±61,36	31,97±1,26
GZT - MAPE	26,71±0,32	1741,06±98,27	40,71±2,05

3.5 Kompozitlerin Çekme Direnci Özelliklerine Ait Bulgular

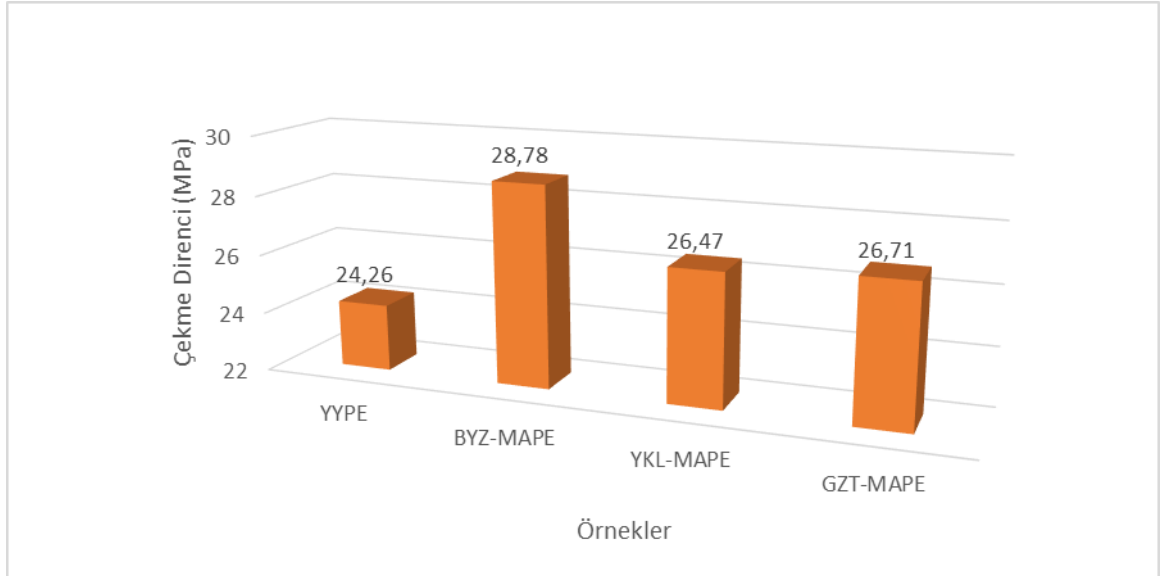
Aşağıda Şekil 3.4'ten de görüleceği gibi kontrol (%100 YYPE) örneğinin çekme direnci değeri 24,26 MPa olarak tespit edilmiştir. Elde edilen test sonuçlarına göre uyumlaştırıcı katılmış bütün örneklerin çekme direnci kontrol örneğine kıyasla artış elde edilmiştir.

Şekil 3.4'deki kağıt partikülü dolgulu kompozitler içerisinde en yüksek çekme direncini GZT örneği 26,47 MPa ile sağlamıştır. BYZ ve YKL örnekleri kontrol YYPE örneğinden daha düşük çekme direncine sahiptir.



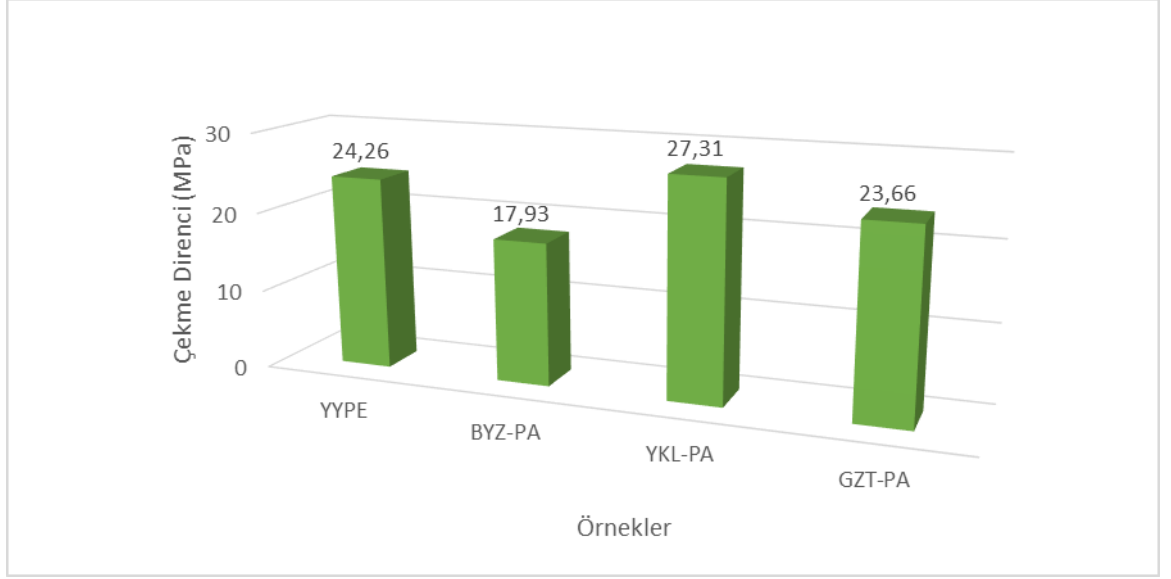
Şekil 3.4 : Kağıt partikülü dolgulı örneklerin çekme dirençleri.

Şekil 3.5’de uyumlaştırıcı ilave edilmiş örneklerin çekme dirençleri kıyaslanmıştır en iyi sonucu BYZ-MAPE örneği 28,78 MPa ile sağlamıştır. Bütün örnekler kontrol YYPE göre daha iyi çekme direnci sonucu elde edilmesini sağlamıştır.



Şekil 3.5 : Uyumlaştırıcı MAPE ilave edilmiş örneklerin çekme dirençleri.

Şekil 3.6’da propiyonik anhidrit ile kimyasal olarak modifiye edilmiş örneklerin çekme dirençleri karşılaştırılmıştır. En iyi sonucu YKL-PA örneği 27,31 MPa ile sağlamıştır. BYZ-PA ve GZT-PA örneklerinin çekme dirençleri kontrol YYPE’den daha düşük kalmıştır.



Şekil 3.6 : PA ile modifiye edilmiş kağıt partiküllerinin çekme dirençleri.

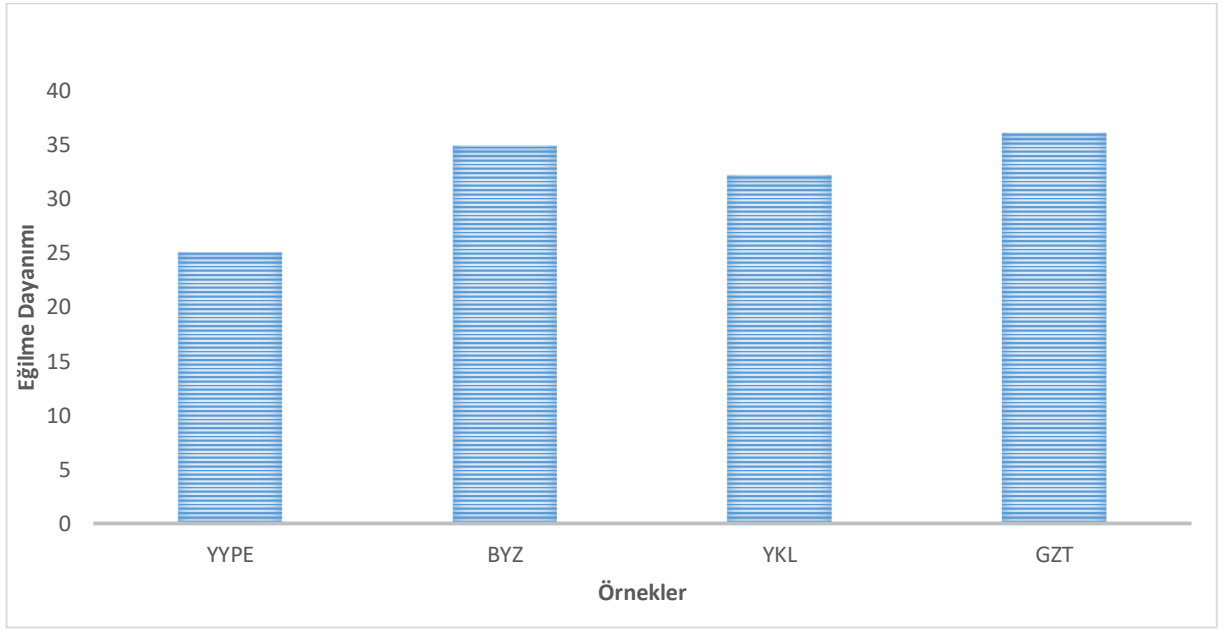
En yüksek çekme direnci değeri BYZ-MAPE örneğinde 28,78 MPa ölçülmüştür. Uyumlaştırıcı olarak MAPE katılan örneklerde çekme direncinin artması kağıt lifleri ile YYPE matris arasında maleik anhidritin arayüz (interface) oluşturmasıdır. Maleik anhidrit kağıt lifindeki hidroksil grupları ile reaksiyona girer ve güçlü kovalent ester bağları oluşturur [42]. Oluşan güçlü bağlar sayesinde çekme direnci arttığı deneysel olarak ta gözlemlenmiştir.

Kimyasal olarak modifiye edilen örneklerin çekme dirençleri YKL-PA örneği haricinde modifiye edilmemiş halleriyle kıyaslandığında azalmıştır. Biykompozitlerin çekme direncindeki azalma temelde 3 kusurdan kaynaklanabilir; dolgu maddelerinin zayıf dağılması, topaklar veya boşluklar gibi kusurların varlığından ve zayıf lif – matris etkileşimi sonucunda çekme dayanımı azalır [63].

GZT örnekleri içersinde en iyi sonucu GZT-MAPE, BYZ örnekleri içersinde en iyi sonucu BYZ-MAPE, YKL örnekleri içersinde ise en iyi sonuç YKL-PA da ölçülmüştür.

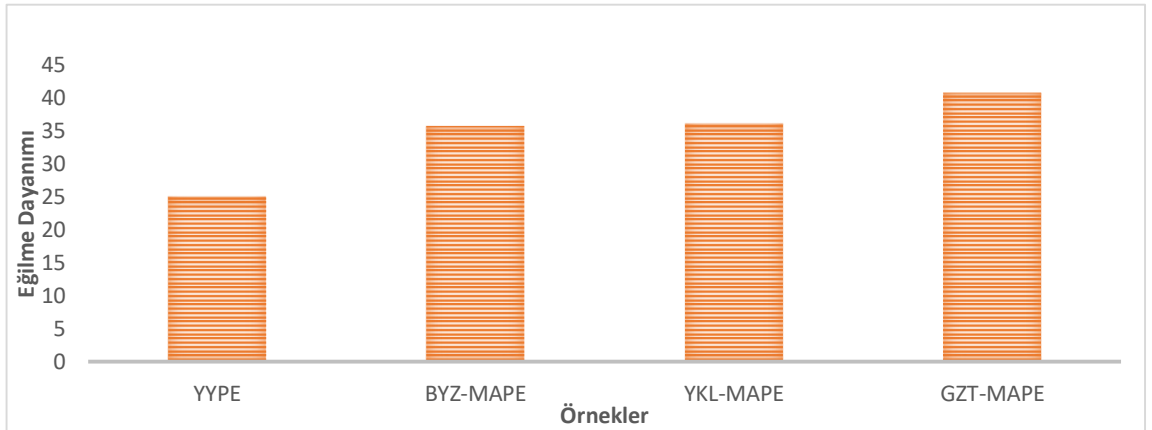
3.6 Kompozitlerin Eğilme Dayanımına Ait Bulgular

Kağıt partikülü dolgulu örneklerin ve kontrol örneği YYPE'nin eğilme dayanımları Şekil 3.7'de verilmiştir. Eğilme dayanımları incelendiğinde tüm kompozit örneklerinin eğilme dayanımının arttığı görülmüştür. En yüksek eğilme dayanımı GZT örneğinde 36,04 MPa ölçülmüştür.



Şekil 3.7 : Kağıt partikülü dolgulı örneklerin eğilme dayanımları.

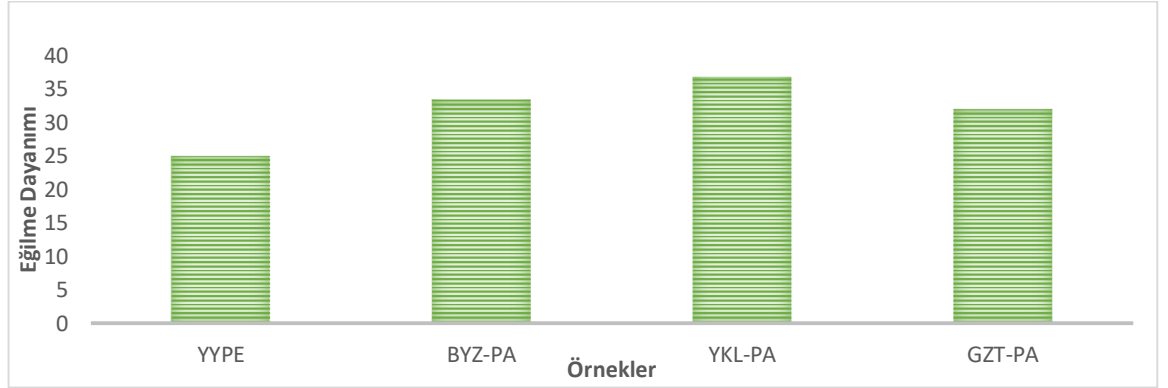
Uyumlaştırıcı olarak MAPE ilave edilmiş kompozitlerin ve kontrol örneği YYPE'nin eğilme dayanımları Şekil 3.8'de verilmiştir. Tüm kompozit örneklerinde kontrol YYPE'e göre eğilme dayanımı artmıştır. MAPE ilave edilmiş kompozit örnekleri içerisinde en yüksek eğilme dayanımı GZT-MAPE örneğinde 40,71 MPa ölçülmüştür.



Şekil 3.8 : Uyumlaştırıcı MAPE ilave edilmiş örneklerin eğilme dayanımları.

Propiyonik anhidrit ile modifiye edilmiş kompozitlerin ve kontrol örneği YYPE'nin eğilme dayanımları Şekil 3.9'de verilmiştir. Tüm kompozit örneklerinde kontrol

YYPE'e göre eğilme dayanımı artmıştır. PA ile modifiye edilmiş kompozit örnekleri içerisinde en yüksek eğilme dayanımı YKL-PA örneğinde 36,71 MPa ölçülmüştür.

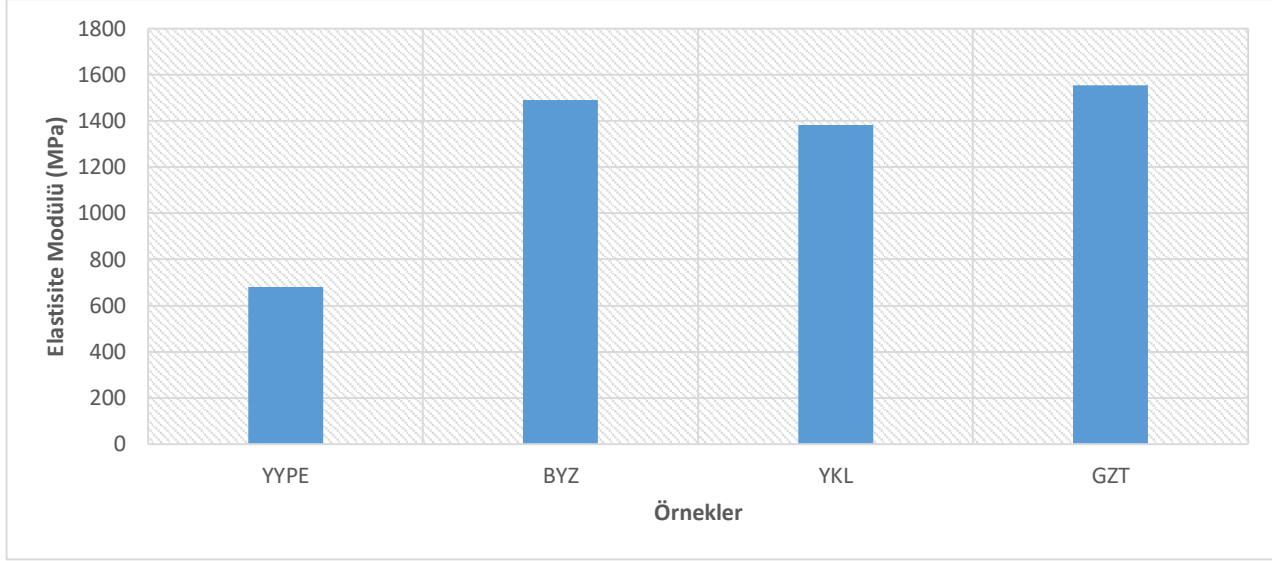


Şekil 3.9 : PA ile modifiye edilmiş kağıt partiküllerinin eğilme dayanımları.

Kompozitlerin eğilme dayanımları kontrol örneği olan YYPE eğilme dayanımından daha yüksektir. En yüksek eğilme dayanımı 40,71 MPa kuvvetine kadar dayanım gösteren GZT-MAPE, kompozitler içerisinde en düşük eğilme dayanımı 31,98 MPa kuvvetine kadar dayanım gösteren GZT-PA'dır.

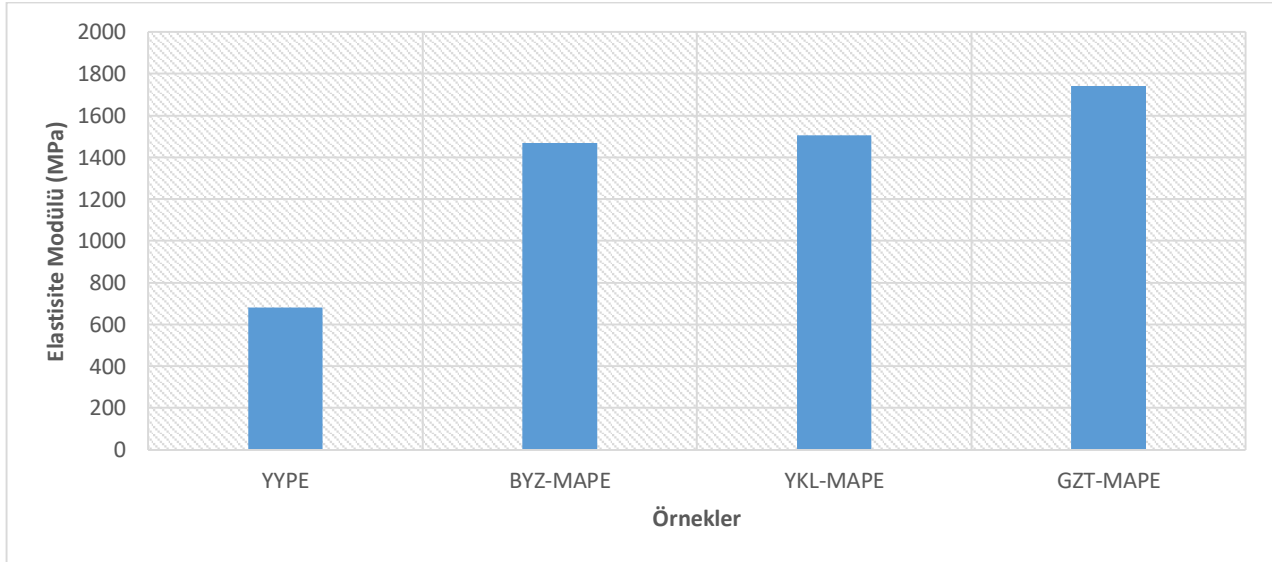
3.7 Kompozitlerin Elastisite Modülüne Ait Bulgular

Kağıt partikülü dolgulu örneklerin ve kontrol örneği YYPE'nin elastisite modülü değerleri Şekil 3.10'da verilmiştir. Elastisite modülleri incelendiğinde tüm kompozit örneklerinin eğilme dayanımının arttığı görülmüştür. En yüksek eğilme dayanımı GZT örneğinde 1553 MPa ölçülmüştür.



Şekil 3.10 : Kağıt partikülü dolgulu örneklerin elastisite modülü değerleri.

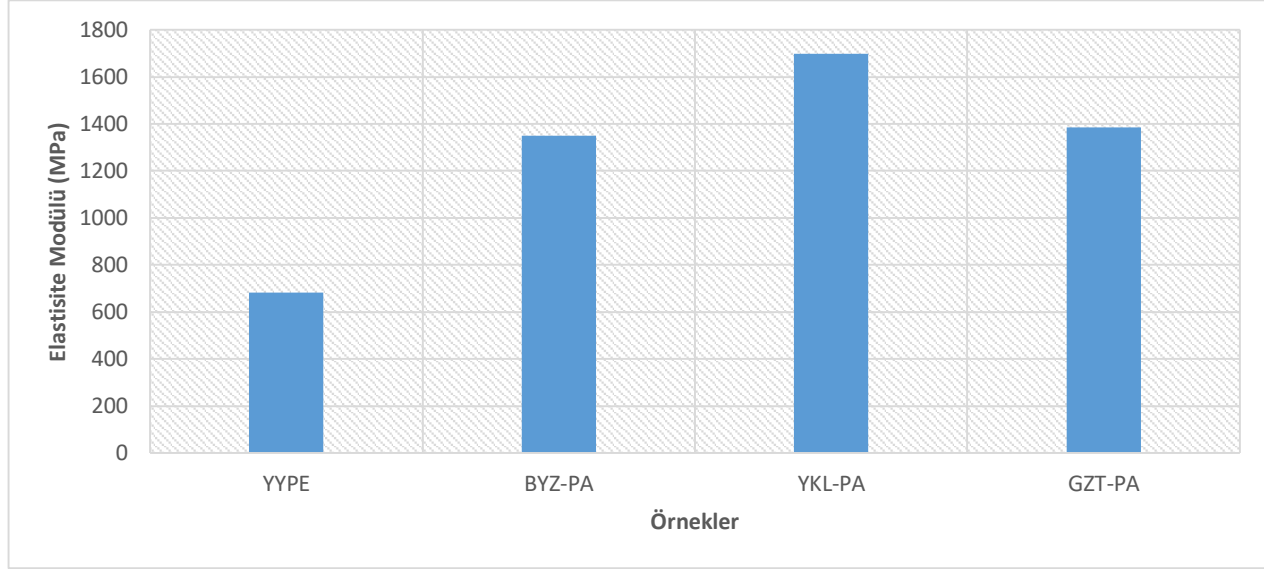
Uyumlaştırıcı olarak MAPE ilave edilmiş kompozitlerin ve kontrol örneği YYPE'nin elastisite modülü değerleri Şekil 3.11'de verilmiştir. Tüm kompozit örneklerinde kontrol YYPE'ye göre elastisite modülü artmıştır. MAPE ileve edilmiş kompozit örnekleri içerisinde en yüksek elastisite modülü GZT-MAPE örneğinde 1741 MPa ölçülmüştür.



Şekil 3.11 : Uyumlaştırıcı MAPE ilave edilmiş örneklerin elastisite modülü değerleri.

Propiyonik anhidrit ile modifiye edilmiş kompozitlerin ve kontrol örneği YYPE'nin elastisite modülü değerleri Şekil 3.12'de verilmiştir. Tüm kompozit örneklerinde kontrol YYPE'ye göre elastisite modülü artmıştır. PA ile modifiye edilmiş kompozit

örnekleri içerisinde en yüksek elastisite modülü YKL-PA örneğinde 1698 MPa ölçülmüştür.



Şekil 3.12 : PA ile modifiye edilmiş kağıt partiküllerinin elastisite modülü değerleri.

YYPE içerisine katılan dolgu maddeleri elastisite modülünü ortalama olarak yaklaşık %220 artırmaktadır. Kompozitler içerisinde en iyi elastisite modülü 1741,06 Mpa değeri ile GZT–MAPE örneğinde ölçülmüştür. En düşük değer ise 1349,31 MPa ile BYZ–PA örneğinde ölçülmüştür.

Selüloz esaslı fiberlerin elastisite modülü matrisin elastisite modülünden daha yüksek olduğu için biyokompozitin elastisite modülünü de artırmaktadır. Polimer matrise göre biyokompozitlerin elastisite modüllerindeki yükseliş selüloz esaslı partiküllerin deformasyon kısıtlamaları ve makromoleküler mobilite ile ilişkilidir [64].

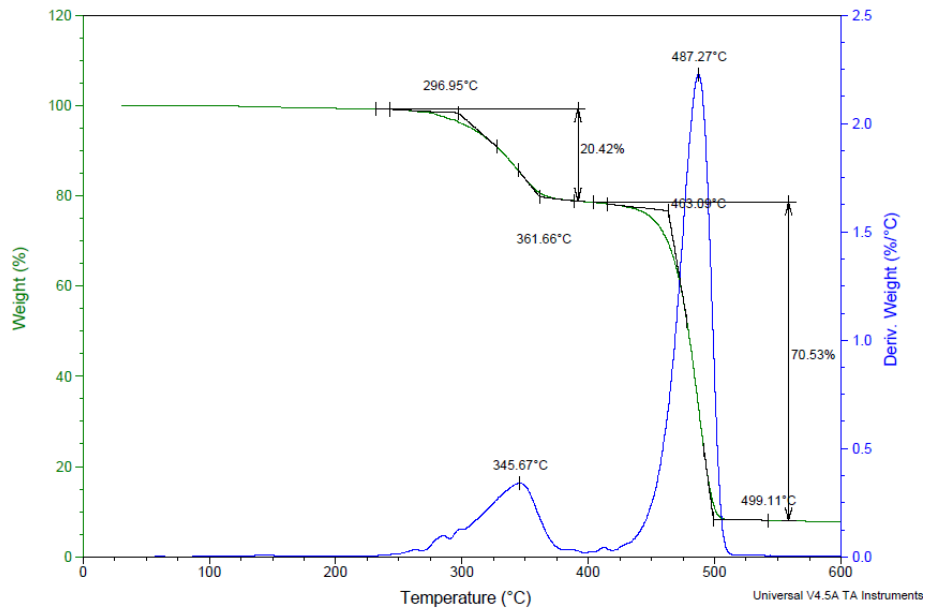
Tufan ve arkadaşları (2015), yaptıkları çalışmada matris olarak YYPE, uyum sağlayıcı olarak MAPE ve %30 oranında atık kağıt bardakları kullanarak ürettikleri kompozit malzemenin mekanik özelliklerini, eğilme direnci 23.43 MPa, çekme direnci 13.71 MPa ve eğilmede elastisite modülünü 1540 MPa olarak bulmuşlardır [57].

3.8 Kompozitlerin Temel Özelliklerine Ait Bulgular

Lignoselülozik materyallerin yapısında selüloz, lignin ve hemiselüloz bulunmaktadır. Selülozün termal bozunma sıcaklığı 275°C-350°C aralığında, hemiselülozün termal bozunma sıcaklığı 150°C-350°C aralığında ve ligninin termal bozunma sıcaklığı 250°C-500°C aralığında olduğu belirtilmiştir. YYPE'nin termal bozunma aralığının 450°C-510°C arasında olduğu belirtilmiştir [65]. Atık kağıt örneklerinin içerisinde

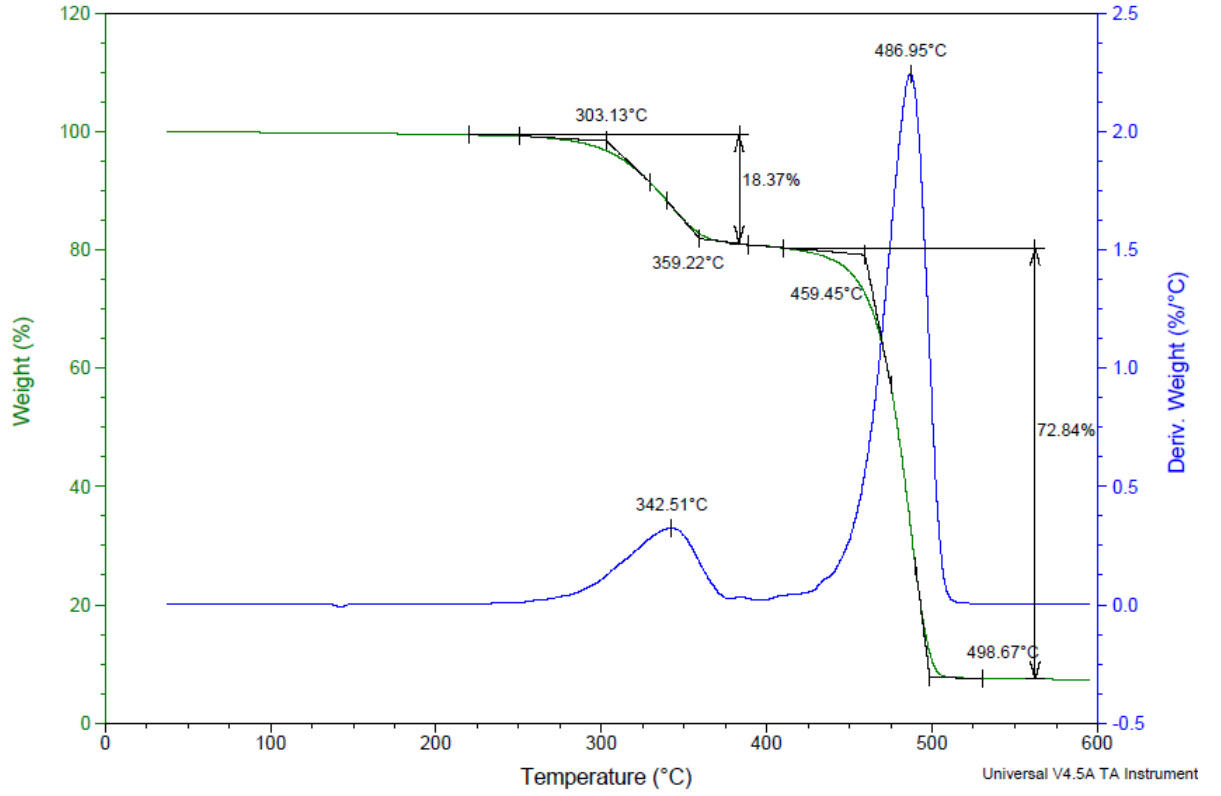
bulunan lignin ile YYPE termal bozunma sıcaklıkları kesişmektedir. Kompozitlerin ikinci adımdaki kütle kaybının, YYPE ve ligninin termal olarak bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kompozitlerin TGA sonrası elde edilen eğriler ile termal özellikleri hakkında bilgiler elde edilmiştir. Kullanılan lignoselülozik dolgu maddesi ve YYPE bozunma sıcaklıkları ve kompozit içerisindeki oranları görülmüştür. Şekil 3.13’de BYZ kompozitinin TGA grafiği verilmiştir.



Şekil 3.13 : BYZ kompozitin TGA grafiği.

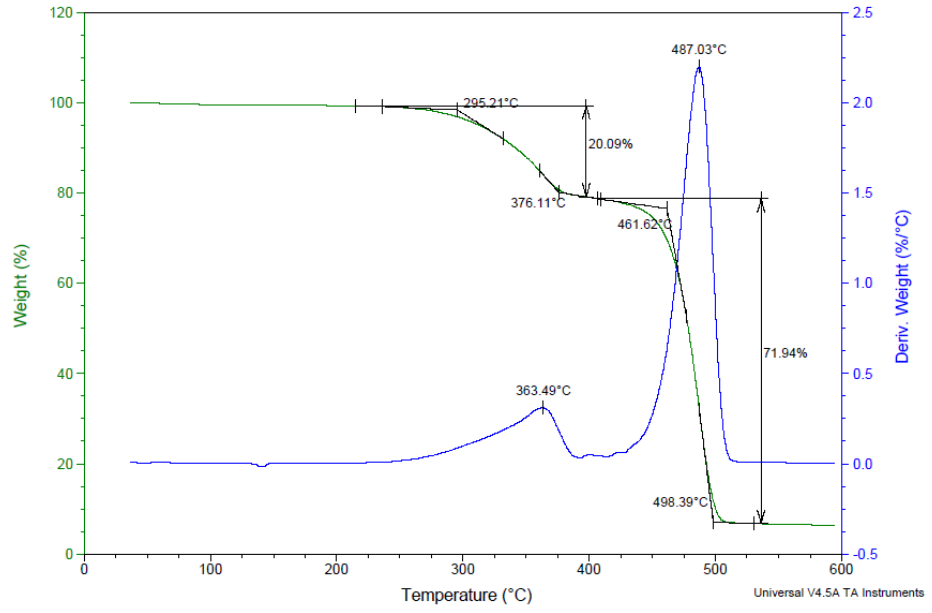
BYZ kompozitindeki YYPE bozunma başlangıç sıcaklığı 463,9°C ve bitiş sıcaklığı 499,11°C’dir. Maksimum bozunma sıcaklığı ise 487,27°C olarak bulunmuştur. Kağıtta bulunan lignoselülozik maddenin bozunma başlangıç sıcaklığı 296,95°C ve bitiş sıcaklığı 361,66°C’dir. Maksimum bozunma sıcaklığı ise 345,67°C olarak grafikten okunmuştur. Örneğin % 70,53 YYPE %29,47 lignoselülozik dolgudur. Azot ortamında elde edilen kül miktarı % 9,05 olarak bulunmuştur. Şekil 3.14’de BYZ – MAPE kompozitinin TGA grafiği verilmiştir.



Şekil 3.14 : BYZ – MAPE TGA grafiği.

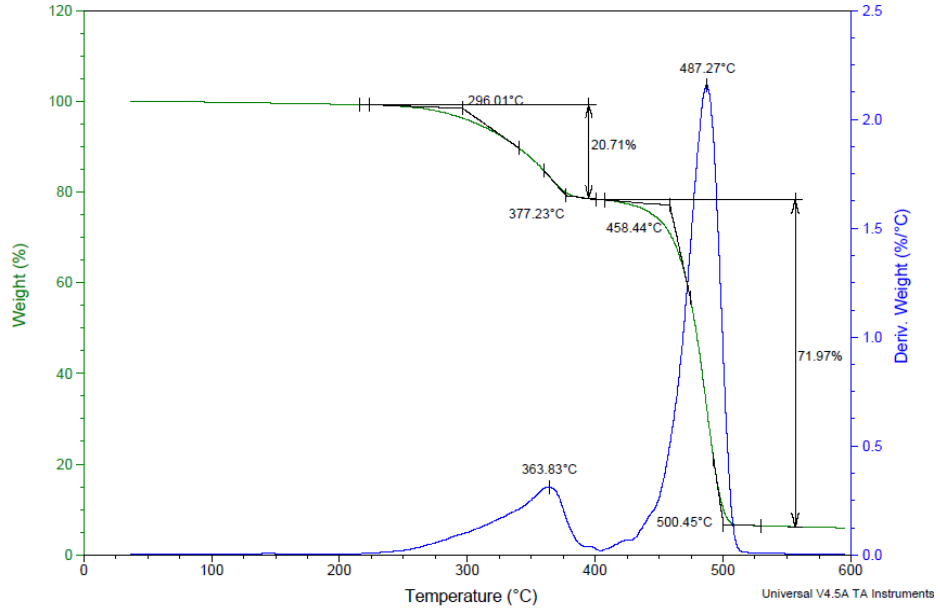
BYZ – MAPE kompozitindeki YYPE bozunma başlangıç sıcaklığı 459.6°C ve bitiş sıcaklığı 498,67°C'dir. Maksimum bozunma sıcaklığı 486,95°C olarak bulunmuştur. Beyaz ofis kağıdında bulunan lignoselülozik maddenin bozunma başlangıç sıcaklığı 303.13°C ve bitiş sıcaklığı 359,45°C'dir. Maksimum bozunma sıcaklığı 342,51°C olarak grafikten okunmuştur. Örneğin % 72,84 YYPE %27,16 lignoselülozik dolgudur. Azot ortamında elde edilen kül miktarı % 8,79 olarak bulunmuştur.

Kompozit içerisine MAPE ilavesi lignoselülozik maddenin başlangıç bozunma sıcaklığını ileri yönde ötelemiştir. Uyumlaştırıcı üretilen biyokompozit malzemenin sıcaklık dayanımını arttırmıştır. Max bozulma sıcaklığı ve bitiş bozunma sıcaklığı üzerine olumlu bir etkisi olmamıştır. Şekil 3.15'de GZT kompozitinin TGA grafiği verilmiştir.



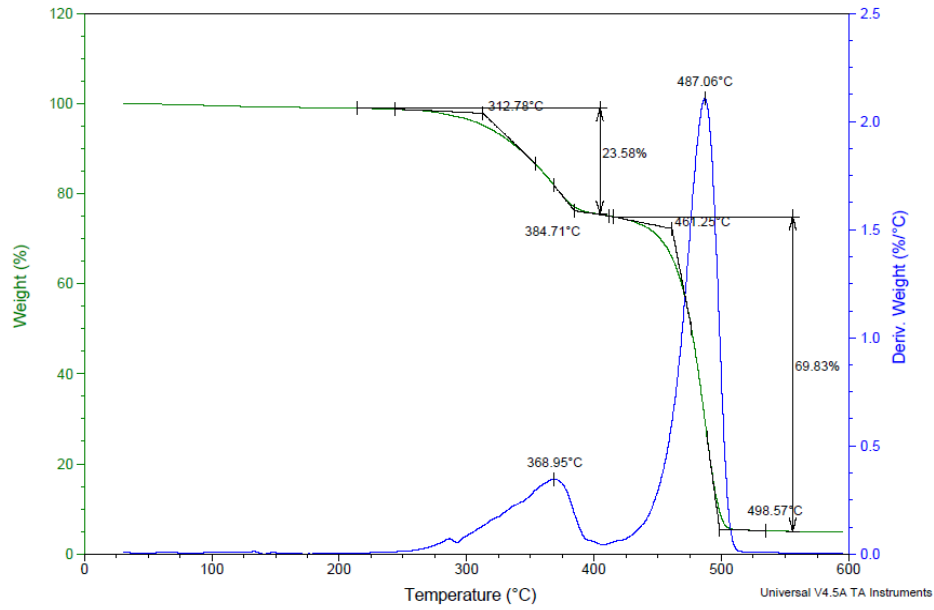
Şekil 3.15 : GZT TGA grafiği.

GZT kompozitindeki YYPE bozunma başlangıç sıcaklığı 461.62°C ve bitiş sıcaklığı 498,39°C'dir. Maksimum bozunma sıcaklığı 487,03°C olarak bulunmuştur. Kompozitte bulunan lignoselülozik maddenin bozunma başlangıç sıcaklığı 295.21°C ve bitiş sıcaklığı 376,11°C'dir. Maksimum bozunma sıcaklığı 363,49°C olarak grafikten okunmuştur. Örneğin % 71,94 YYPE %28,06 lignoselülozik dolgudur. Azot ortamında elde edilen kül miktarı %7,97 olarak bulunmuştur. Aşağıda Şekil 3.16'da GZT – MAPE kompozitinin TGA grafiği verilmiştir.



Şekil 3.16 : GZT – MAPE TGA grafiği.

GZT – MAPE kompozitindeki YYPE bozunma başlangıç sıcaklığı 458.44°C ve bitiş sıcaklığı 500,45°C'dir. Maksimum bozunma sıcaklığı 487,27°C olarak bulunmuştur. Kompozite bulunan lignoselüozik maddenin bozunma başlangıç sıcaklığı 296.01°C ve bitiş sıcaklığı 377,23°C'dir. Maksimum bozunma sıcaklığı 363,83°C olarak grafikten okunmuştur. Örneğin %71,97 YYPE %28,03 lignoselüozik dolgudur. Azot ortamında elde edilen kül miktarı %7,32 olarak bulunmuştur. Aşağıda Şekil 3.17'de GZT – PA kompozitinin TGA grafiği verilmiştir.

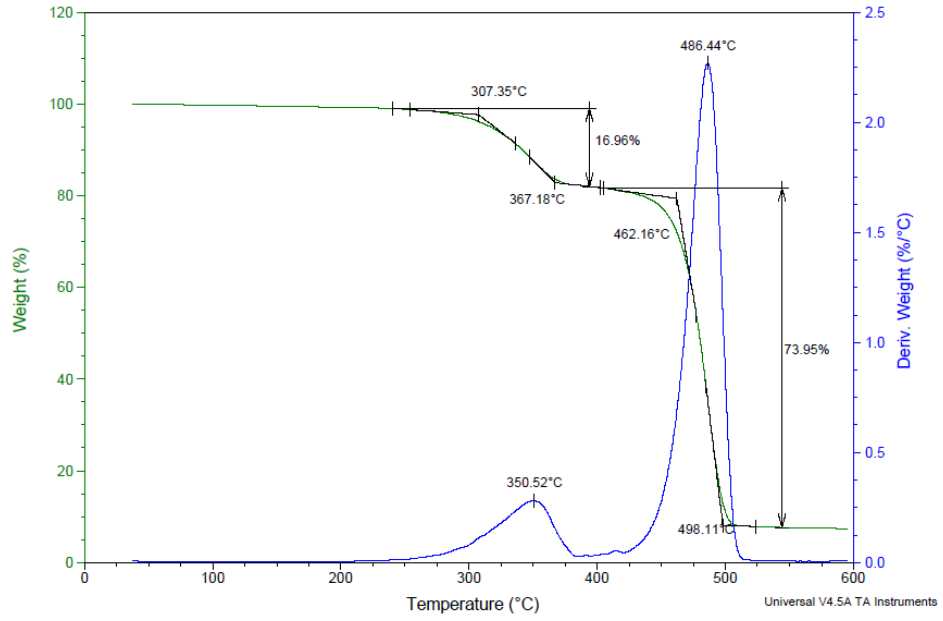


Şekil 3.17 : GZT – PA TGA grafiği.

GZT – PA kompozitindeki YYPE bozunma başlangıç sıcaklığı 461,25°C ve bitiş sıcaklığı 498,57°C'dir. Maksimum bozunma sıcaklığı ise 487,06°C olarak bulunmuştur. Kompozite bulunan lignoselülozik maddenin bozunma başlangıç sıcaklığı 312,78°C ve bitiş sıcaklığı 384,71°C'dir. Maksimum bozunma sıcaklığı ise 368,95°C olarak grafikten okunmuştur. Örneğin %69,83 YYPE %30,17 lignoselülozik dolgudur. Azot ortamında elde edilen kül miktarı %6,59 olarak bulunmuştur.

Şekil 3.17 ve Şekil 3.15 karşılaştırıldığında lignoselülozik maddenin GZT-PA örneğinde degradasyon sıcaklığının yükseldiği görülmüştür.

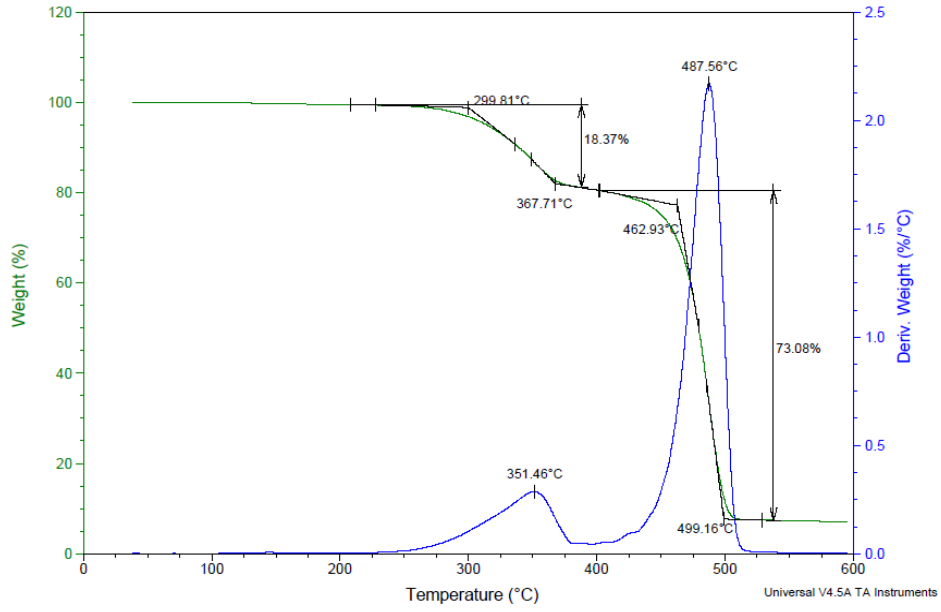
Bir araştırmada kimyasal olarak modifiye edilmiş mikro kristal selüloz ilaveli YYPE kompozitlerin TGA sonuçlarına göre kimyasal modifikasyon işlemi ile kompozit malzemelerin bozunma sıcaklığı değerinin 347°C'den 371°C'ye yükseldiği rapor edilmiştir. Ayrıca çalışmada kimyasal modifikasyon işleminin kompozitlerin termal degradasyon sürecinde önemli bir rol oynadığı belirtilmiştir [66]. Aşağıda Şekil 3.18'de YKL kompozitinin TGA grafiği verilmiştir.



Şekil 3.18 : YKL TGA grafiği.

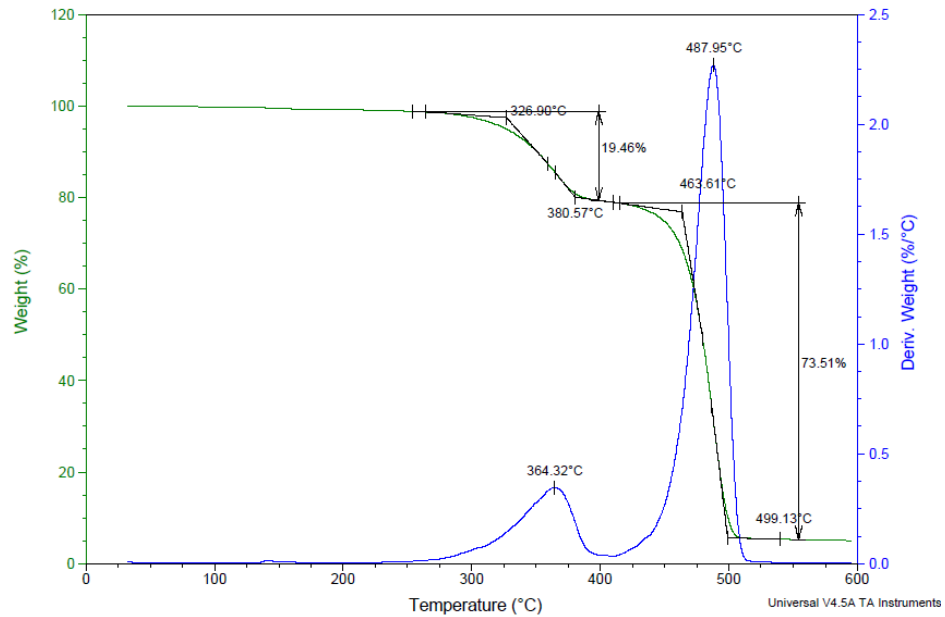
YKL kompozitindeki YYPE bozunma başlangıç sıcaklığı 462.16°C ve bitiş sıcaklığı 498,11°C'dir. Maksimum bozunma sıcaklığı 486,44°C olarak bulunmuştur. Kompozite bulunan lignoselülozik maddenin bozunma başlangıç sıcaklığı 307.35°C ve bitiş sıcaklığı 376,18°C'dir. Maksimum bozunma sıcaklığı 350,52°C olarak grafikten okunmuştur. Örneğin %73,95 YYPE %26,05 lignoselülozik dolgudur. Azot ortamında elde edilen kül miktarı %9,09 olarak bulunmuştur.

Laboratuar tipi yüksek hızlı termokinetik karıştırıcı kullanarak hazırlanan kompozitlerde dolgu maddesi %30 olarak tartılıp konulmuştur. YKL örneğinde TGA grafiğinden elde edilen sonuçlara göre %26,05 lignoselülozik dolgu olduğu tespit edilmiştir. Kompozit numunesinde tam bir homojen dağılım elde edilemediği anlaşılmaktadır. Aşağıda Şekil 3.19'da YKL – MAPE kompozitinin TGA grafiği verilmiştir.



Şekil 3.19 : YKL MAPE TGA grafiği.

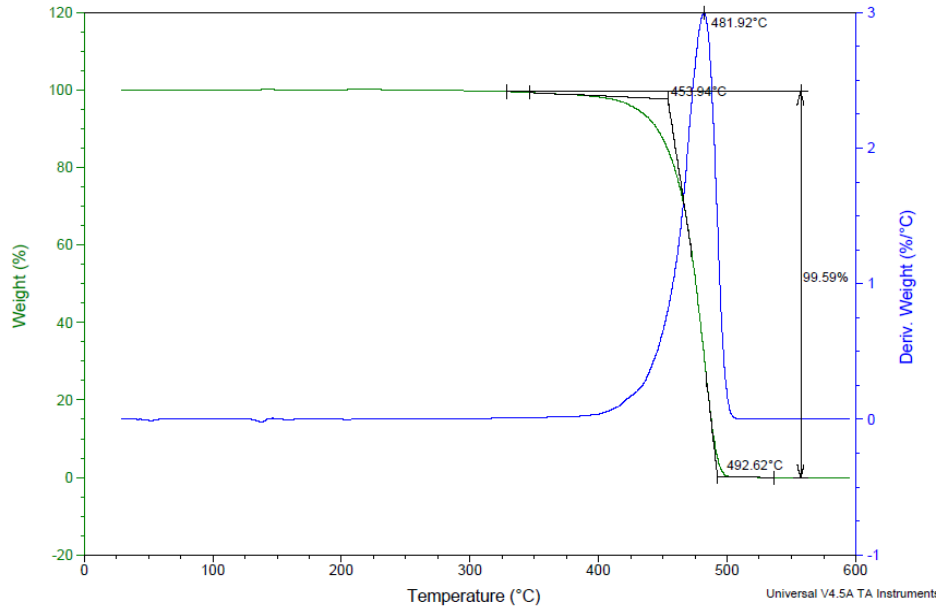
YKL MAPE kompozitindeki YYPE bozunma başlangıç sıcaklığı 462,93°C ve bitiş sıcaklığı 499,16°C'dir. Maksimum bozunma sıcaklığı 487,56°C olarak bulunmuştur. Kompozitte bulunan lignoselülozik maddenin bozunma başlangıç sıcaklığı 299,81°C ve bitiş sıcaklığı 367,71°C'dir. Maksimum bozunma sıcaklığı 351,46°C olarak grafikten okunmuştur. Örneğin %73,08 YYPE %26,92 lignoselülozik dolgudur. Azot ortamında elde edilen kül miktarı %8,55 olarak bulunmuştur. Aşağıda Şekil 3.20'de YKL – PA kompozitinin TGA grafiği verilmiştir.



Şekil 3.20 : YKL PA TGA grafiği.

YKL PA kompozitindeki YYPE bozunma başlangıç sıcaklığı 463,61°C ve bitiş sıcaklığı 499,13°C'dir. Maksimum bozunma sıcaklığı 487,95°C olarak bulunmuştur. Kompozitte bulunan lignoselülozik maddenin bozunma başlangıç sıcaklığı 326,90°C ve bitiş sıcaklığı 380,57°C'dir. Maksimum bozunma sıcaklığı 364,32°C olarak grafikten okunmuştur. Örneğin %73,51 YYPE %26,49 lignoselülozik dolgudur. Azot ortamında elde edilen kül miktarı %7,03 olarak bulunmuştur.

Şekil 3.21' de YYPE bozunma başlangıç sıcaklığı 453,94°C ve bitiş sıcaklığı 492,62°C'dir. Maksimum bozunma sıcaklığı ise 481,92°C olarak bulunmuştur.



Şekil 3.21 : YYPE TGA grafiği.

TGA analizi yapılan biyokompozitlerin tamamında kontrol örneği YYPE göre bozunma başlangıç, bitiş ve maksimum değerleri daha yüksek çıkmıştır. Eklenen dolgu maddesi polimerin bozunma sıcaklığını arttırmıştır.

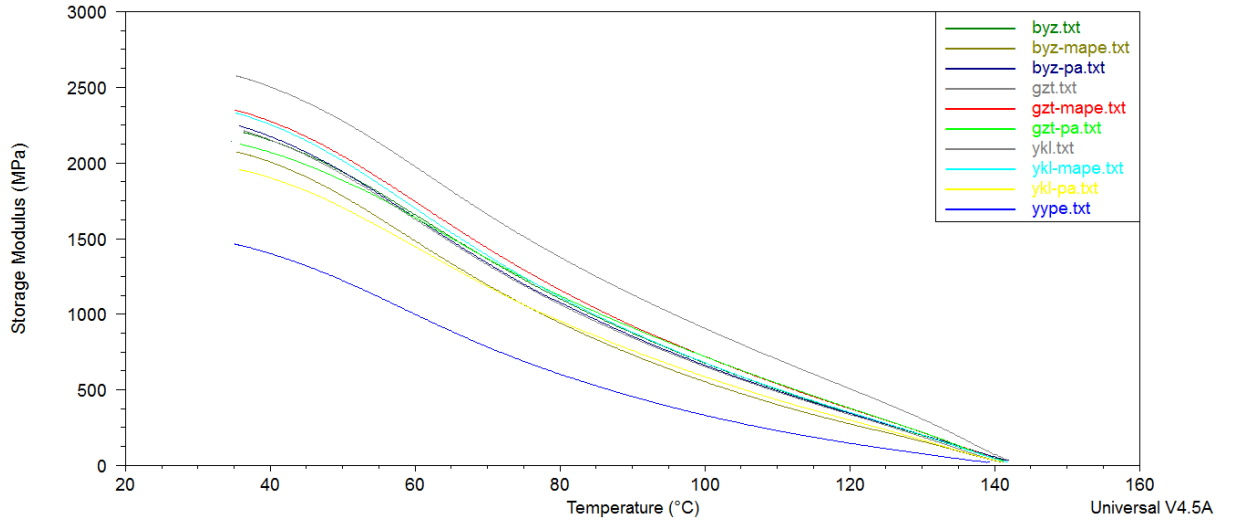
3.9 Kompozitlerin Viskoelastik Özelliklerinin Tespiti

YYPE biyokompozitlerin ve YYPE'nin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak depolama modülü (storage modulus), kayıp modülü (loss modulus) ve tan delta değişimleri Şekil 3.22, 3.23 ve 3.24'de gösterilmiştir. Tablo 3.5'de depolama modülü, kayıp modülü ve camsı geçiş sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo 3.5 : Üretilen kompozit levhaların DMA sonuçları.

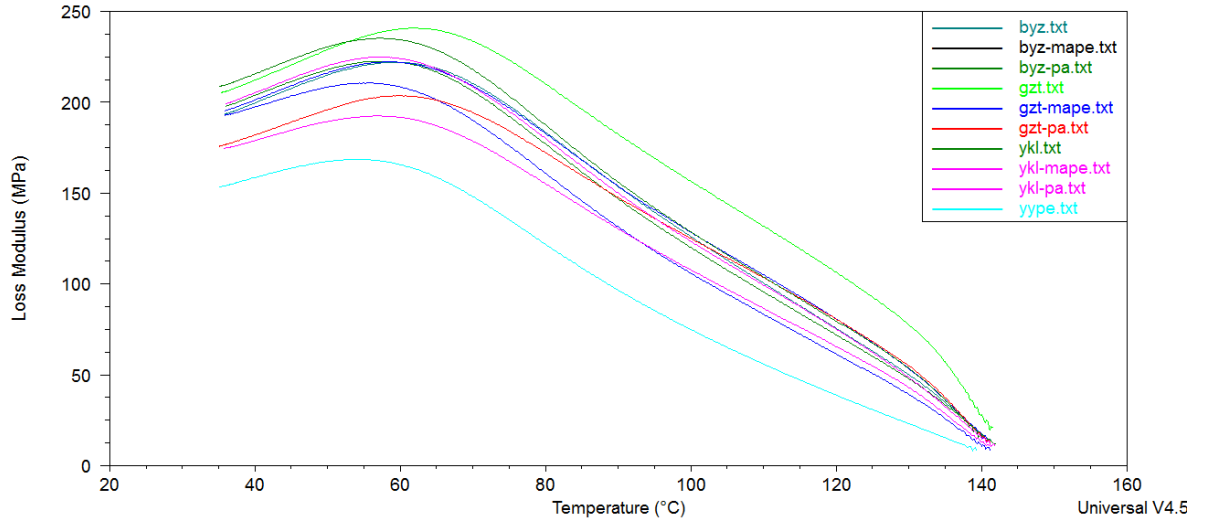
	Depolama Modülü 35°C'de (MPa)	Kayıp Modülü Max (MPa)
BYZ	2210	222,0
BYZ – MAPE	2071	210,6
BYZ – PA	2256	222,5
GZT	2576	240,9
GZT – MAPE	2350	222,2
GZT – PA	2132	203,6
YKL	2227	235,3
YKL – MAPE	2329	224,8
YKL – PA	1957	192,4
YYPE	1465	168,6

Kompozitlerin ,depolama modülünün tüm sıcaklık aralığında YYPE depolama modülünden yüksek olduğu görülmüştür. Kompozitlerin içerisinde 35°C en yüksek depolama modülü GZT örneğinde 2576 MPa ölçülmüştür. YYPE örneğine göre depolama modülü %76 daha yüksektir. Kompozitler içerisinde 35°C en düşük depolama modülü YKL – PA örneğinde 1957 MPa ölçülmüştür ve YYPE'nin depolama modülünden %33,6 daha yüksektir. Katılan dolgu maddeleri bütün örneklerde depolama modülünün artmasına sebep olmuştur. Takviye materyali katılması ile mekaniksel sınırlamalar artmakta ve depolama modülünün artışına sebep olmaktadır [67]. Sıcaklık artışı ile YYPE ve bütün kompozitlerin depolama modülünün azaldığı şekil 3,22'de görülmüştür.



Şekil 3.22 : YYPE ve kompozitlerin depolama modülü değişimleri.

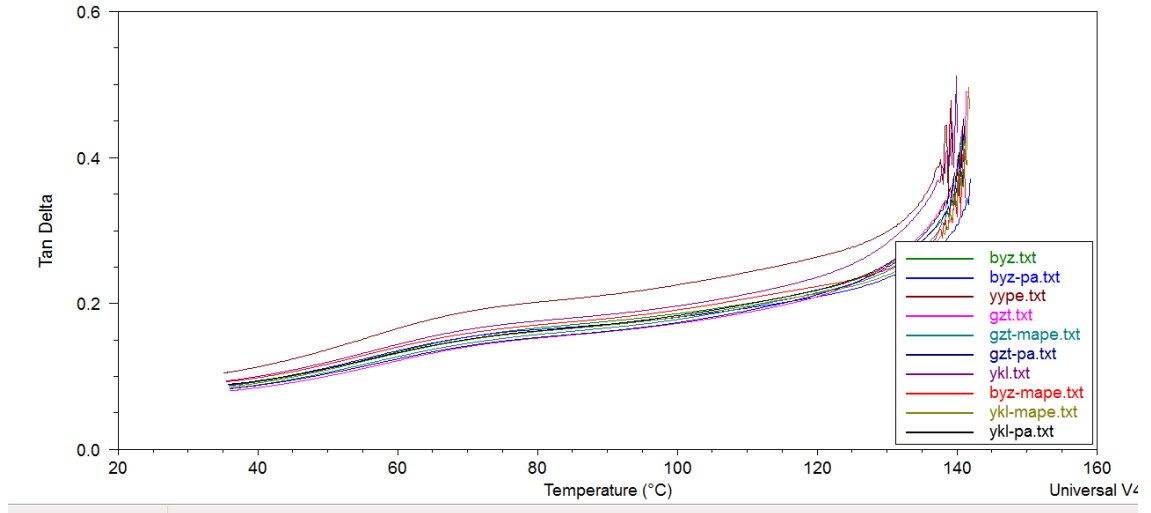
YYPE ve kompozitlerin kayıp modülünün önce yükseldiği, maksimum noktasından sonra azalışa geçtiği şekil 3.23'da görülmektedir. Kayıp modülü maksimum değerleri arasında en yüksek 240,9 MPa GZT örneğidir. Tüm sıcaklıklar için kompozitlerin kayıp modülleri polimerin kayıp modülünden daha yüksektir.



Şekil 3.23 : YYPE ve kompozitlerin kayıp modülü değişimleri.

Şekil 3.2'de verilen YYPE ve kompozitlerin tan delta sıcaklık grafiği verilmiştir. Kayıp modülünün depolama modülüne olan oranı tan delta grafiğini verir ve tan delta grafiği polimerik bir malzemenin darbe direncine bağlı olabilir [68]. Enerji emilimindeki azalma kayıp modülündeki artma oranı arasında ilişki vardır [69]. Tan delta terimi, dolgu maddesi ve polimer matrisi arasındaki arayüzey özelliklerini tanımlamak için kullanılabilir. Stres partikül dolgululu polimerik malzemeye

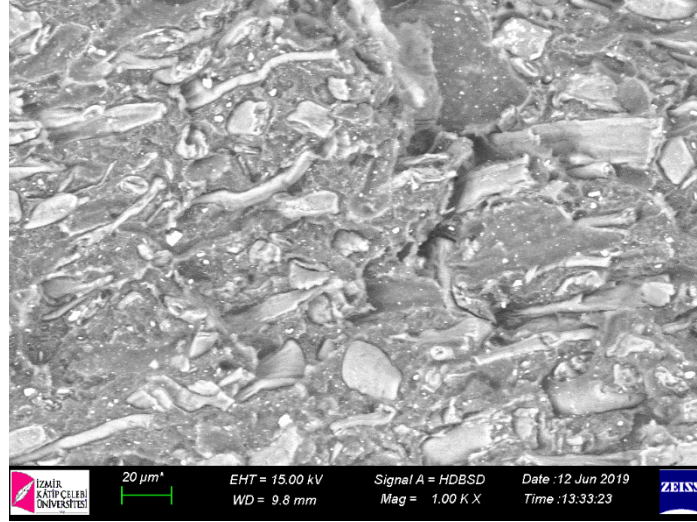
uygulandığında, polimerik matris ve dolgu-matris arayüzünde enerji dağıtımını gerçekleştirir. Nispeten daha güçlü arayüz, daha az enerji tüketimi ve karşılık gelen tan delta zirvesinin düşük yoğunluğu ile karakterize edilebilir. Başka bir deyişle, arayüzlerde sönümlenme ne kadar düşükse arayüzey adezyonu o kadar büyük olur. Dolgu maddelerinin eklenmesi, polimer moleküllerinin hareketini kısıtlayarak tan delta tepe yüksekliğini azaltır. [67]. Kompozitlerin tepe pikleri kontrol YYPE örneğinden düşük çıkmıştır.



Şekil 3.24 : YYPE ve kompozitlerin tan delta sıcaklık grafikleri.

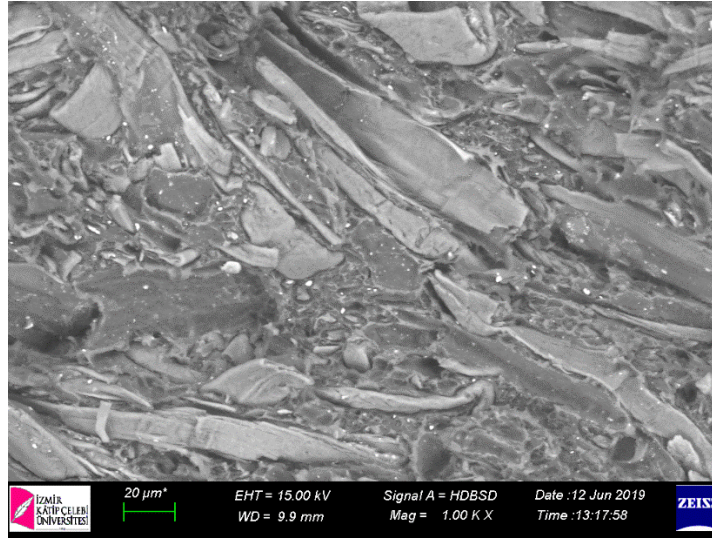
3.10 Kompozitlerin Morfolojik Özelliklerine Ait Bulgular

Çekme testlerinden elde edilen kopma yüzeyleri SEM ile incelenmiştir. Şekil 3.25’de en iyi çekme direnci özelliğini gösteren BYZ – MAPE ait SEM görüntüsü verilmiştir. Burada verilen görüntüde kağıt lifi ile polimer matris arasındaki tutunmanın sağlam olduğu, homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. Uyumsağlayıcı katılması boşluklu yapının oluşmasının önüne geçmiştir.

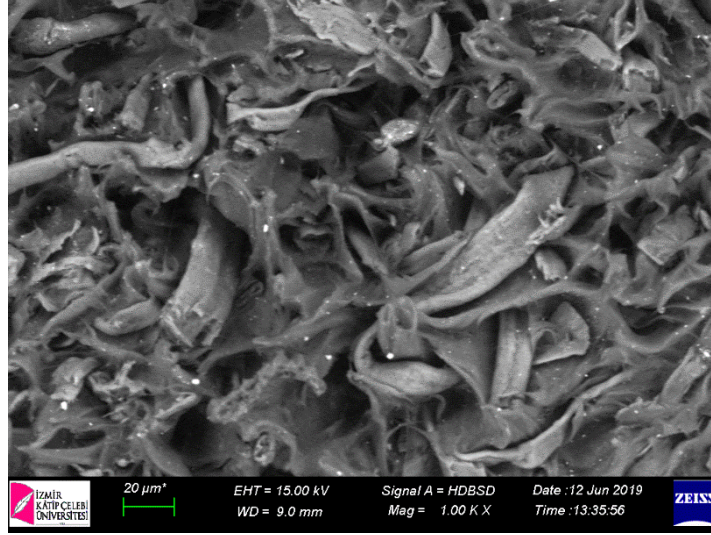


Şekil 3.25 : En iyi çekme direncini gösteren BYZ – MAPE örneğinin SEM görüntüsü.

Şekil 3.26’de en iyi eğilmede elastikiyet modülü ve eğilme dayanımı değerini gösteren GZT – MAPE’ye ait SEM görüntüsü verilmiştir. Homojen bir lif polimer görseli elde edilmiştir.



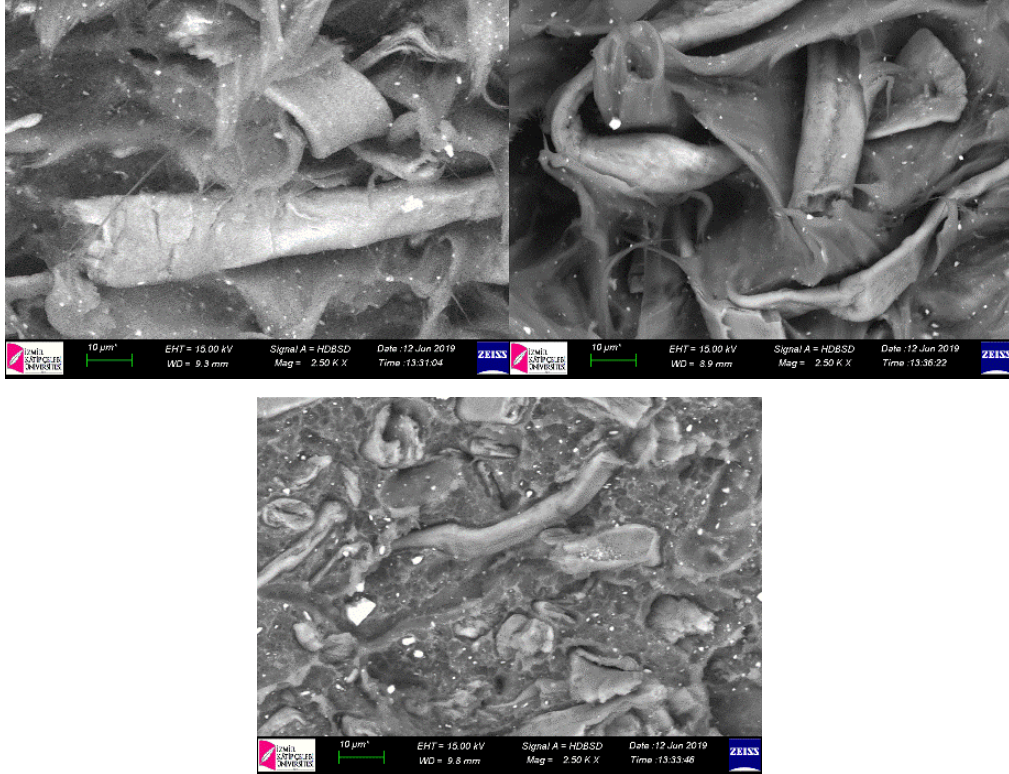
Şekil 3.26 : Eğilmede elastikiyet modülü ve eğilme direnci en iyi olan GZT – MAPE örneği SEM görüntüsü.



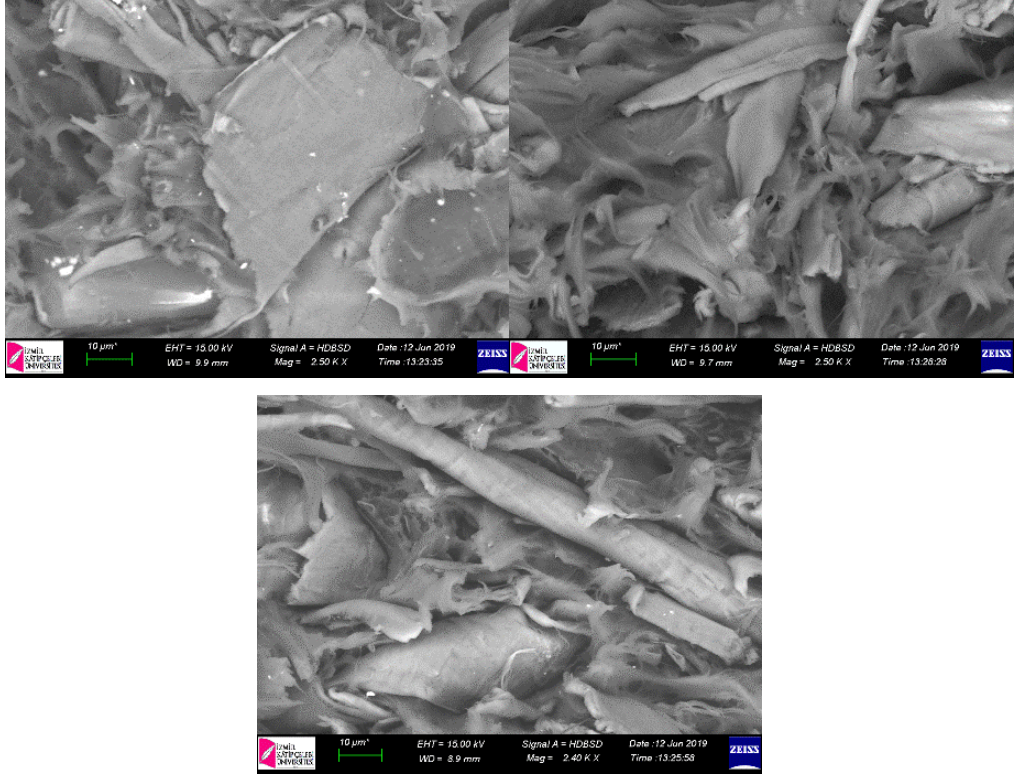
Şekil 3.27 : Çekme direnci en zayıf kompozit örneği BYZ – PA ait SEM görüntüsü.

Yukarıda Şekil 3.27’de kopma dayanımı değeri kompozitler arasında en zayıf olan BYZ – PA örneğinin SEM görüntüsü incelendiğinde kopma yüzeyinde boşluklar olduğu liflerin homojen dağılım sergilemediği görülmektedir.

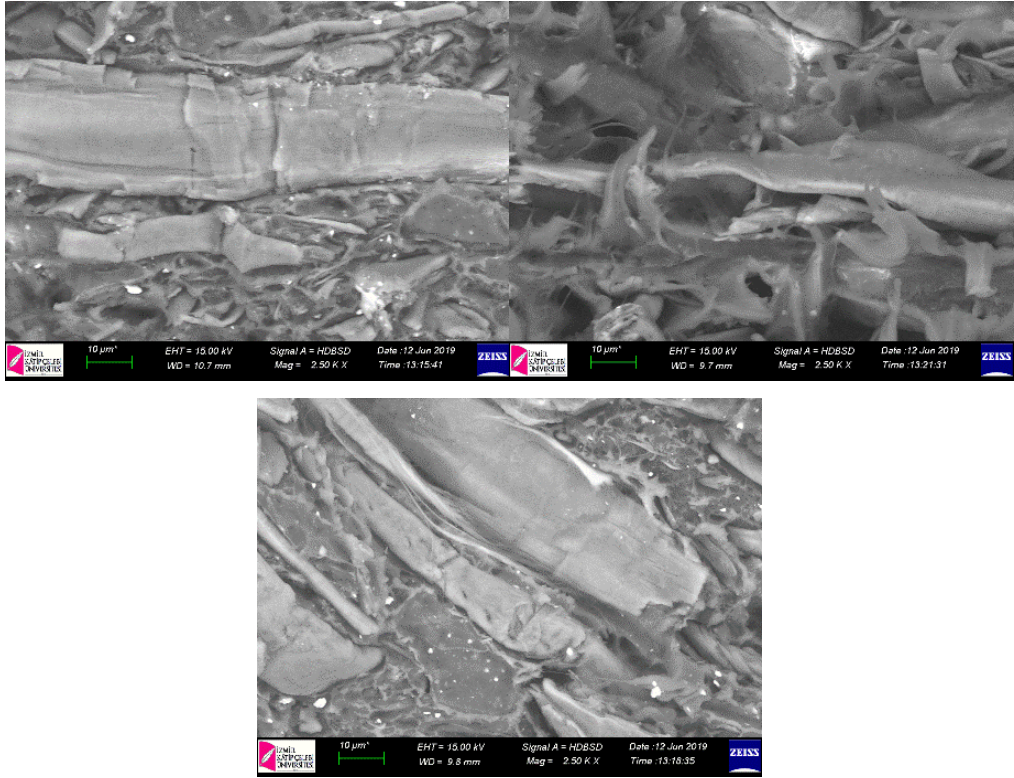
Şekil 3.28, Şekil 3.29 ve Şekil 3.30’de kompozitlere ait SEM görüntüleri örnekleri verilmiştir.



Şekil 3.28 : Soldan sağa doğru BYZ, BYZ – PA, BYZ – MAPE SEM görüntüleri.



Şekil 3.29 : Soldan sağa doğru GZT, GZT – PA, GZT – MAPE SEM görüntüleri.



Şekil 3.30 : Soldan sağa doğru YKL, YKL–PA, YKL–MAPE SEM görüntüleri.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında üç farklı atık kağıt öğütülerek kimyasal olarak modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş olarak dolgu malzemesi olarak kullanılmış YYPE matrisli kompozitler üretilmiştir. Üretim sırasında bazı gruplara uyumlaştırıcı ajan olarak MAPE ilave edilmiştir. İlk olarak kullanılan dolgu maddelerinin kimyasal içerikleri tespit edilmiştir. Kağıt örneklerinin kimyasal birleşimleri içerisinde en fazla alfa selüloz bulunmaktadır. En yüksek alfa selüloz oranı gazete kağıdında %71,84 bulunmuştur.

Kimyasal modifikasyon işleminde PA kullanılmış ağırlık artışları ölçülmüştür. Beyaz ofis kağıdının ağırlığı %0,55, gazete kağıdının ağırlığı %18,71 ve yumurta kolisinin ağırlığı %3.01 oranında artmıştır. Kimyasal modifikasyon sırasında çözümler ve yüksek sıcaklık kağıtlarda bulunan katkı maddelerinin ve boyar maddelerin bir bölümünü çözerek uzaklaştırmış bu sebeple beklenen kütle artışı elde edilememiştir. Kimyasal modifikasyon öncesinde öğütülmüş ham kağıt örneklerindeki katkı ve boyar maddeler optimum şartlar tespit edilerek uzaklaştırılması ile daha iyi sonuçlar elde edilebilir.

FTIR spektrumlarında modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş atık kağıt örnekleri kıyaslandı ve kıyaslama sonrasında modifikasyonun gerçekleştiği görüldü. Spektrumlarda 1740 - 1730 cm^{-1} bandında C=O gerilme titreşimi görülmektedir. Propiyonik anhidritin yapısında bulunan karbonil foksilyonel grubuna ait piklerin görülmesi modifikasyonların başarılı olduğunu göstermektedir.

Kompozitlerin mekanik analizleri sonucunda çekme testlerinde örneklerin çekme dayanımları ile saf YYPE çekme dayanımı kıyaslandığında doğrudan atık kağıt katılması sadece GZT örneğinde kopma dayanımını arttırmıştır. Uyumlaştırıcı ajan olarak katılan MAPE içeren tüm örneklerde çekme dayanımı artmıştır. Tüm numuneler içerisinde en iyi sonuç 28,78 MPa çekme dayanımı ile BYZ – MAPE örneğindedir ve YYPE'den %18,63 daha iyi dayanım sergilemiştir.

Kompozitlerin eğilme dayanımları saf YYPE eğilme dayanımından daha yüksektir. Kompozitlere katılan atık kağıtlardan elde edilen dolgu maddeleri eğilme dayanımını arttırmaktadır. En yüksek eğilme dayanımı 40,71 MPa kuvvetine kadar dayanım gösteren GZT – MAPE, YYPE'den %62,77 daha iyi dayanım göstermiştir. Kompozitler içerisinde en düşük eğilme dayanımı 31,98 MPa kuvvetine kadar dayanım gösteren GZT – PA, YYPE'den %27,87 daha iyi dayanım göstermiştir. PA ile modifiye edilmiş örneklerin eğilme dayanımlarının YKL – PA örneği haricinde artmadığı sonucu elde edilmiştir.

Elastisite modülleri karşılaştırıldığında atık kağıdın dolgu malzemesi olarak kullanılmasının sonuçları son derece olumlu etkilediği görülmektedir. Kompozitlerin ortalama elastisite modülü YYPE'den %220 daha yüksektir.

Üretilen kompozitlerin hepsinin eğilme direnci 23.43 MPa daha yüksektir. En iyi sonucu veren GZT – MAPE örneği 40,71 MPa olarak ölçülmüştür ve %73,7 oranında daha yüksektir. Üretilen kompozitlerin hepsinin çekme direnci 13.71 MPa daha yüksektir. En iyi sonucu veren BYZ – MAPE örneği 28,78 MPa olarak ölçülmüştür ve %109 oranında daha yüksektir. Eğilmede elastisite modülünde YKL-PA, GZT ve GZT-MAPE örnekleri atık kağıt bardaktan üretilen kompozitten daha iyi sonuç vermiştir. En iyi sonucu veren GZT-MAPE örneği 1741 MPa ölçülmüştür ve %13 oranında daha yüksektir. Mekanik testlerin karşılaştırılmasına göre atık gazete, atık ofis kağıdı ve atık yumurta kolisi partiküllerini kullanmak atık kağıt bardak partiküllerini kullanmaktan daha iyi sonuç vermektedir.

Mekanik test sonuçlarında standart sapma oranlarının bazı örneklerde yüksek çıktığı görülmektedir. Matris malzeme ve dolgu malzemesinin karıştırıldığı yüksek hızlı termokinetik karıştırıcı ile istenilen düzeyde homojen dağılım elde edilememiştir. Buna rağmen elde edilen sonuçlar kompozitlerin mekanik özelliklerinin iyileştiğini göstermektedir.

TGA analizi yapılan kompozitlerin tamamında YYPE'nin bozunma başlangıç, bitiş ve maksimum değerleri daha yüksek çıkmıştır. Eklenen dolgu maddesi polimerin bozunma sıcaklığı arttırmıştır. Kompozitlerin bileşimleri tartım değerleri ile TGA grafikleri arasında bir miktar farklılık göstermiştir.

Kompozitlerin viskoelastik özelliklerinin tespiti DMA analizi ile yapıldı. Depolama modülü, malzemede depolanan enerji ve malzemenin rijitliği hakkında bilgi

vermektedir. Sıcaklığın artışı tüm örneklerde depolama modülünü azaltmaktadır. Kompozitlerin içerisinde 35°C en yüksek depolama modülü GZT örneğinde 2576 MPa ölçülmüştür. YYPE örneğine göre depolama modülü %76 daha yüksektir. YYPE içerisine katılan dolgu maddeleri depolama modülünü arttırmıştır. Kayıp modülü, polimerlerin mekanik enerjii iç moleküler hareketlerle dağıtılmasını gösteren sönümlenme davranışının bir göstergesidir. Sıcaklığın artışı kayıp modülünde önce artışa sebep olmakta sonrasında arttan sıcaklık kayıp modülünde azalışa sebep olmaktadır.

Literatür incelendiğinde, bugüne kadar kağıt takviyeli kompozit malzemelerin DMA testi ile viskoelastik özelliklerinin incelendiği herhangi bir çalışmanın yapılmadığı görülmüştür.

SEM görüntüleri incelendiğinde kimyasal modifikasyon ve uyumlaştırıcı ajan katılmasının lif ile matris arasındaki etkileşimi arttırdığı, liflerin matriste daha iyi dağılım gösterdiği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] SKSV (2015). “Selüloz ve Kağıt Sanayii 2014 Yıllık Raporu” Selüloz ve Kağıt Sanayii Vakfı Yayınları, İstanbul.
- [2] http://www.iso.org.tr/file/kagit_sektoru_raporu_web_kasim2018-9076.pdf (ErişimTarihi: 29/05/2019)
- [3] Matthews, F. L., & Rawlings, R. D. (1999). *Composite materials: engineering and science*. CRC press.
- [4] Fowler, P. A., Hughes, J. M., & Elias, R. M. (2006). Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(12), 1781-1789.
- [5] Tsai, S. W., & Hahn, H. T. (1980). Introduction to composite materials (Vol. 1).
- [6] Aran, A. (1990). *Elyaf takviyeli karma malzemeler*. İTÜ.
- [7] Kaya, A. İ. (2015). *Atık kâğıtlardan geri kazanılmış liflerden kompozit malzeme üretim olanaklarının araştırılması, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Doktora tezi)*, Isparta.
- [8] Bodur, M. S. (2016). *Doğal Lif Takviyeli Kompozitlerde Lif/Matris Ara Yüzey İyileştirme Çalışmaları Ve Çevresel Koşullara Göre Karakterizasyonu* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [9] Mazumdar, S. (2001). *Composites manufacturing: materials, product, and process engineering*. CrC press.
- [10] Yakut, A. (2012). Geri Dönüştürülebilir Kullanılmış. Tesisat Mühendisliği, s. 68 75.
- [11] Güven, R. (2015). İso Kağıt, Kağıt Ürünleri Basım Sanayi Raporu. İstanbul: İstanbul Sanayi Odası.
- [12] Erkan, Z. E., & Malayoğlu, U. (2001). Kağıt-Karton Sanayinde Kullanılan Endüstriyel Hammaddeler ve Özellikleri. 4. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 18-19.
- [13] <https://www.a-ged.org.tr/63/atik-kagit-nedir> (ErişimTarihi: 27/05/2019)
- [14] İmamoğlu, S. (2002). Atık Kâğıt Hamurlarının Formamaidin Sülfirik Asit (FAS) ile Ağartılması. *İstanbul Üniversitesi Fen Bil. Ens., İstanbul*.
- [15] Davis, C. B., (1886). *The Manufacture of Paper*, Philadelphia.
- [16] Strachan, J. (1918). Recovery and re-manufacture of waste-paper.
- [17] Öztürk, M. (2005). Kullanılmış kâğıtların geri kazanılması kullanılan kâğıttan Kağıt üretimi. *Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara*.
- [18] Birol, Ü. & Şahin, H. (2004). Geri Dönüşümde Yaş Pres ve Kurutmanın Lif Özelliklerine Etkisi. *Türkiye Ormancılık Dergisi, 1*, 145-158.
- [19] Biermann, C. J. (1993). *Essentials of pulping and papermaking*. Academic press.
- [20] Thompson, C. G. (1992). *Recycled papers: The essential guide*.
- [21] Fengel, D., & Wegener, G. (1984). *Wood: chemistry, ultrastructure. Reactions*, 613, 1960-1982.
- [22] Pettersen, R. C. (1984). The chemical composition of wood. *The chemistry of*

- solid wood*, 207, 57-126.
- [23] Öztürk, M. (2005). Daha iyi bir çevre için plastikleri geri kazanalım. *PAGEV Plastik Dergisi*, (82), 78.
- [24] Schwarzkopf, M. J., & Burnard, M. D. (2016). Wood-plastic composites— Performance and environmental impacts. In *Environmental Impacts of Traditional and Innovative Forest-based Bioproducts* (pp. 19-43). Springer, Singapore.
- [25] Vasile, C., & Pascu, M. (2005). *Practical guide to polyethylene*. iSmithers Rapra Publishing.
- [26] Soykan U (2013) *Graft Copolymerization of p-Benzophenoneoxycarbonylphenyl Acrylate Onto High Density Polyethylene*, Master Degree Thesis, BAIBU, Graduate School of the Natural and Applied Sciences, Bolu.
- [27] Peacock, A. (2000). *Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications*. CRC press.
- [28] Billmeyer, F. W. (1984). *Textbook of Polymer Science*, John Wiley & Sons. Inc., New York.
- [29] Solomons, T. W. (1996). Graham. *Organic Chemistry. 6th Ed. John Wiley & Sons, Inc.*
- [30] Vasile, C., & Pascu, M. (2005). *Practical guide to polyethylene*. iSmithers Rapra Publishing
- [31] Selke, S. E., & Wichman, I. (2004). Wood fiber/polyolefin composites. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 35(3), 321-326
- [32] Raj, R. G., & Kokta, B. V. (1991). Reinforcing high density polyethylene with cellulosic fibers. I: The effect of additives on fiber dispersion and mechanical properties. *Polymer Engineering & Science*, 31(18), 1358-1362.
- [33] George, J., Sreekala, M. S., & Thomas, S. (2001). A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. *Polymer Engineering & Science*, 41(9), 1471-1485.
- [34] Gauthier, R., Joly, C., Coupas, A. C., Gauthier, H., & Escoubes, M. (1998). Interfaces in polyolefin/cellulosic fiber composites: chemical coupling, Morphology, correlation with adhesion and aging in moisture. *Polymer Composites*, 19(3), 287-300.
- [35] Li, T. Q., Ng, C. N., & Li, R. K. Y. (2001). Impact behavior of sawdust/recycled-PP composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(6), 1420-1428.
- [36] Wang, Y., Yeh, F. C., Lai, S. M., Chan, H. C., & Shen, H. F. (2003). Effectiveness of functionalized polyolefins as compatibilizers for polyethylene/wood flour composites. *Polymer Engineering & Science*, 43(4), 933-945.
- [37] Jacob, M., Joseph, S., Pothan, L. A., & Thomas, S. (2005). A study of advances in characterization of interfaces and fiber surfaces in lignocellulosic fiber-reinforced composites. *Composite interfaces*, 12(1-2), 95-124.
- [38] Faruk, O., Bledzki, A.K., Nicolais, L. 2011. Wood plastic composite: Present and future. Wiley encyclopedia of composites (Editors: Luigi Nicolais, Assunta Borzacchiello, Stuart M. Lee), John Wiley & Sons, Inc., USA, pp. 3212-3231.
- [39] Keener, T. J., Stuart, R. K., & Brown, T. K. (2004). Maleated coupling agents for natural fibre composites. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 35(3), 357- 362.

- [40] Pendleton, D. E., Hoffard, T. A., Adcock, T., Woodward, B., & Wolcott, M. P. (2002). Durability of an extruded HDPE/wood composite. *Forest Products Journal*, 52(6), 21-27.
- [41] Wanjale, S. D., & Jog, J. P. (2011). Polyolefin-based natural fiber composites. In *Cellulose fibers: bio-and nano-polymer composites* (pp. 377-398) Springer, Berlin, Heidelberg.
- [42] Botros, M., 2003. The Effect of Advanced Maleic Anhydride Coupling Agents on the Performance of Wood-Plastic Composites: Wood-Plastic Composites Conference–Vienna, Austria.
- [43] Faisal, A., & Salmah, H. (2012). Mechanical and thermal properties of compatibilized waste office white paper-filled low-density polyethylene composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 25(2), 193-207.
- [44] Bledzki, A. K., Letman, M., Viksne, A., & Rence, L. (2005). A comparison of compounding processes and wood type for wood fibre—PP composites. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 36(6), 789-797.
- [45] Kumar, S. (2007). Chemical modification of wood. *Wood and Fiber Science*, 26(2), 270-280.
- [46] Çetin, N. S., & Ozmen, N. (2001). Dimensional changes in Corsican and Scots pine sapwood due to reaction with crotonic anhydride. *Wood Science and Technology*, 35(3), 257-267.
- [47] Hill, C. A. (2007). *Wood modification: chemical, thermal and other processes* (Vol. 5). John Wiley & Sons.
- [48] Cetin, N. S. (1999). *Surface activation of lignocellulosics by chemical modification* (Doctoral dissertation, University of Wales, Bangor).
- [49] Birinci, E., Çetin, N. S. (2009). Propiyonik anhidrit modifikasyonu ile eucalyptus grandis W. Hill ex maiden diri odununa boyutsal sabitlik kazandırılması.
- [50] Peşman, E., & Tufan, M. (2016). Silika ile kuşelenmiş atık kâğıtların plastik kompozit üretiminde değerlendirilmesi. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 17(1), 82-88.
- [51] Grigoriou, A. H. (2003). Waste paper–wood composites bonded with isocyanate. *Wood Science and Technology*, 37(1), 79-90.
- [52] Hamzeh, Y., Ashori, A., & Mirzaei, B. (2011). Effects of waste paper sludge on the physico-mechanical properties of high density polyethylene/wood flour composites. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(1), 120-124.
- [53] Salmah, H., & Faisal, A. (2010). The effect of waste office white paper content and size on the mechanical and thermal properties of low-density polyethylene (LDPE) composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49(7), 672-677.
- [54] Ashori, A., & Nourbakhsh, A. (2009). Characteristics of wood–fiber plastic composites made of recycled materials. *Waste Management*, 29(4), 1291-1295.
- [55] Karakuş, K., Varlıbaş H., Mengeloğlu F., Karademir A., (2010). Atık Değerlendirmesinde Bir Seçenek; Kağıt-Plastik Kompozit Üretimi. III. Ulusal Karadeniz Ormanlık Kongresi, 20-22 Mayıs, Artvin. 1852-1858.
- [56] Altuntaş, E. (2012). *Pulperden Ayrılan Doğal ve Sentetik Atıklardan Yeni Nesil Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu* (Doctoral dissertation, Doktora Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi).
- [57] Tufan, M., Güleç, T., Çukur, U., Akbaş, S., & İmamoğlu, S. (2015). Atık

- Bardaklardan Üretilen Odun Plastik Kompozitlerin Bazı Özellikleri (Some Properties of Wood Plastic Composites Produced from Waste Cups). *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 15(2), 176-182.
- [58] Mazumdar, S. (2001). *Composites manufacturing: materials, product, and process engineering*. CrC press.
- [59] Bozkurt, A. Y., & Göker, Y. (1987). Fiziksel ve mekanik ağaç teknolojisi. İÜ Orman Fak. *Yayınları*,
- [60] Wise, L. E., & Karl, H. L. (1962). Cellulose and hemicellulose in pulp and paper science and technology. *Pulp*, 1.
- [61] Çetin, N. S., Özmen, N., & Birinci, E. (2011). Acetylation of wood with various catalysts. *Journal of Wood Chemistry and technology*, 31(2), 142-153.
- [62] Bodirlau, R., & Teaca, C. A. (2009). Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis of lignocellulose fillers treated with organic anhydrides. *Rom. J. Phys*, 54(1-2), 93-104.
- [63] Shumigin, D., Tarasova, E., Krumme, A., & Meier, P. (2011). Rheological and mechanical properties of poly (lactic) acid/cellulose and LDPE/cellulose composites. *Materials Science*, 17(1), 32-37.
- [64] Sarikanat, M., Seki, Y., Sever, K., & Durmuşkahya, C. (2014). Determination of properties of *Althaea officinalis* L.(Marshmallow) fibres as a potential plant fibre in polymeric composite materials. *Composites Part B: Engineering*, 57, 180-186.
- [65] Jeske H., Schirp A., Cornelius F. (2012), *Development of a Thermogravimetric Analysis (TGA) Method For Quantitative Analysis of Wood Flour and Polypropylene in Wood Plastic Composites (WPC)*, *Thermochimica Acta*, (543) 165–171.
- [66] Çetin, N. S., Çetin, N., & Harper, D. P. (2015). Vinyl acetate-modified microcrystalline cellulose-reinforced HDPE composites prepared by twin-screw extrusion. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 39(1), 39-47.
- [67] Kaya N., Atagur M., Akyuz O., Seki Y., Sarikanat M., Sutcu M., Seydibeyoglu M.O., Sever K.(2018). Fabrication and characterization of olive pomace filled PP composites, *Composites Part B* 150 (2018) 277-283.
- [68] Menard, K. P. (1999). An introduction to dynamic mechanical analysis. *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*, 2, 3-10.
- [69] Sever, K., Atagür, M., Tunçalp, M., Altay, L., Seki, Y., & Sarikanat, M. (2019). The effect of pumice powder on mechanical and thermal properties of polypropylene. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 32(8), 1092-1106.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyadı: RIZA ÖZHAN

Doğum Tarihi ve Yeri: 06.11.1988 - İzmir

E-posta : rizaozhan@gmail.com

Eğitim:

Yüksek Lisans: Katip Çelebi Üniversitesi – Biyokompozit Mühendisliği (2016-2019)

Lisans: Ege Üniversitesi – Kimya Bölümü 2008- 2013 (İzmir)

Lise: Karşıyaka Lisesi (İzmir)

İlköğretim: Türkbirliği İlköğretim (İzmir)

İş Deneyimi:

Yücel Kauçuk Konveyör Bant – 2018 ocak – Üretim ve Labaratuar Sorumlusu