



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**BİTKİSEL ATIK/GRAFEN/MİNERAL TAKVİYELİ POLİLAKTİK ASİT
BİYOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşenur SÖNMEZ

Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı

Biyokompozit Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programı

ŞUBAT 2024

T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**BİTKİSEL ATIK/GRAFEN/MİNERAL TAKVİYELİ POLİLAKTİK ASİT
BİYOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ayşenur SÖNMEZ
(21278603005)**

Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı

Biyokompozit Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Muhammed Said FİDAN

İkinci Tez Danışmanı: Doç. Dr. Şeyma DUMAN

ŞUBAT 2024



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

Bu tez, Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünün 220Y025 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

İNTİHAL BEYANI

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

Öğrencinin Adı Soyadı: Ayşenur SÖNMEZ

İmzası:



Eşime ve kızıma,

ÖNSÖZ

Çalışmamın ilk fikir olarak meydana gelmesinden her kademesinde bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren ve desteğini hiç eksik etmeyen, kendisini tanımaktan ve birlikte çalışmaktan büyük onur duyduğum çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Muhammed Said FİDAN'a, çalışmamın her aşamasında devamlı olarak izleyen ve çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen çok değerli eş danışman hocam Doç. Dr. Şeyma DUMAN'a, Yüksek Lisans Tez Savunmasında görev alan jüri üyelerimden Prof. Dr. Murat ERTAŞ'a ve Dr. Öğr. Üyesi Didem OVALI DÖNDAŞ'a, laboratuvar çalışmalarımı; çekme testinde yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Doğan MEMİŞ'e, TGA ve DSC analizlerinde yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Şebnem Sevil ARPACI'ya, öğütme işlemlerinde yardımlarını esirgemeyen Orman Endüstri Mühendisi Uğur Can USTA'ya, kesme cihazında yardımlarını esirgemeyen Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Arş. Gör. Cantekin KAYKILARLI'ya, darbe testinde yardımlarını esirgemeyen Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Arş. Gör. Burak KÜÇÜKELYAS'a sonsuz teşekkür ederim.

Desteklerinden dolayı Mikrolite Mineral San. ve Tic. A.Ş.'ye ve Alpaslan LAFCI Bey'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni maddi, manevi her yönden destekleyen ve her koşulda yanımda oldukları gibi bu zorlu süreçte de yanımda olan annem Ayla HIZ'a, babam Yalçın HIZ'a, kardeşim Bertuğ HIZ'a çok teşekkür ederim. Duygularımı ifade etmekte kelimelerin yetersiz kaldığı evliliğimiz boyunca olduğu gibi bu zorlu süreçte de benim en büyük destekçim mükemmel bir eş ve mükemmel bir baba olan meslektaşım Malzeme Müh. Bayram SÖNMEZ'e ve biricik kızım Zeynep Ada SÖNMEZ'e çok teşekkür ederim.

Şubat 2024

Ayşenur SÖNMEZ
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	x
SEMBOLLER	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Kompozitler.....	3
2.1.1 Kompozitlerin sınıflandırılması	4
2.1.1.1 Matris malzemeye göre kompozitlerin sınıflandırılması	4
2.1.1.2 Takviye geometrisine göre kompozitlerin sınıflandırılması	6
2.1.2 Kompozit Malzemelerin Kullanım Alanları	7
2.2 Biyokompozitler.....	9
2.2.1 Doğal lifler	10
2.2.2 Tarımsal Atıklar	12
2.2.3 Polimer Matrisler	13
2.2.3.1 PLA	14
2.3 Tarımsal Atık Takviyeli Biyokompozitler	17
2.4 Polimer Kompozitlerin Üretim Yöntemleri	17
2.4.1 Ekstrüzyon	17
2.4.2 Sıcak Kalıplama	18
2.4.3 Enjeksiyon Kalıplama	19
2.5 Karakterizasyon Yöntemleri	19
2.5.1 Mikroyapısal ve Mekanik Özelliklerin Karakterizasyonu	20
2.5.1.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	20
2.5.1.2 FTIR analizi	20
2.5.1.3 Yoğunluk-su alımı testi	20
2.5.1.4 Çekme testi.....	20
2.5.1.5 Üç nokta eğilme testi.....	21
2.5.1.6 Darbe testi	21
2.5.2 Termal ve alev geciktirici özelliklerin karakterizasyonu	21
2.5.2.1 Termogravimetrik analizi (TGA).....	21
2.5.2.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DSC)	22
2.5.2.3 Yük altında eğilme sıcaklığı (HDT).....	22
2.5.2.4 Yanma testi.....	22
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	24
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29

4.1 Kullanılan Malzemeler	29
4.1.1 PLA	29
4.1.2 Şeftali çekirdeği	29
4.1.3 Grafen.....	30
4.1.4 Huntit-hidromanyezit	31
4.2 Tarımsal Atıkların Öğütülmesi.....	32
4.3 Kompozitlerin Hazırlanması	33
4.3.1 Üretim parametreleri	33
4.3.1.1 Ekstrüzyon cihazı	34
4.3.1.2 Sıcak pres ile kalıplama	35
4.3.1.3 Biyokompozit levhaların lazer kesim makinesi ile kesilmesi.....	37
4.4 Karakterizasyon Çalışmaları	37
4.4.1 Mikroyapısal ve mekanik özelliklerin karakterizasyonu	37
4.4.1.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	37
4.4.1.2 FTIR analizi	37
4.4.1.3 Yoğunluk.....	38
4.4.1.4 Su alma oranı.....	39
4.4.1.5 Çekme testi.....	39
4.4.1.6 Üç nokta eğilme testi.....	40
4.4.1.7 Darbe testi	41
4.4.2 Termal ve alev geciktirici özelliklerin karakterizasyonu	42
4.4.2.1 Termogravimetrik analizi (TGA)	42
4.4.2.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DSC)	42
4.4.2.3 Yük altında eğilme sıcaklığı (HDT).....	42
4.4.3 Yanma testi	43
4.4.4 İstatistiksel analiz	43
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	44
5.1 Biyokompozitlerin Mikroyapısal ve Mekanik Özelliklerin Karakterizasyonu	44
5.1.1 SEM analiz sonuçları	44
5.1.2 FTIR analiz sonuçları.....	52
5.1.3 Yoğunluk analizine ait bulgular	55
5.1.4 Su alma oranı	57
5.1.5 Çekme özellikleri	64
5.1.6 Eğilme özellikleri.....	70
5.1.7 Darbe özellikleri.....	73
5.2 Termal ve Alev Geciktirici Özelliklerin Karakterizasyonu	76
5.2.1 TGA ve DTG analizine ait bulgular.....	76
5.2.2 DSC analizine ait bulgular	79
5.2.3 Isıl sapma sıcaklığı (HDT) analizi	81
5.2.4 UL-94V Yanma Testi Sonuçları	82
5.3 Maliyet Analizi.....	82
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	84
KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ.....	93

KISALTMALAR

ASTM	: Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analiz
DTG	: Türev Termogravimetrik Analiz
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometre
HDT	: Isıl Sapma Sıcaklığı Testi
HG	: Homojenlik Grubu
HH	: Huntit-Hidromanyezit
ISO	: Uluslararası Standartlar Ofisi
PLA	: Polilaktik Asit
SAO	: Su Alma Oranı
ŞÇ	: Şeftali Çekirdeği
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz

SEMBOLLER

°C	: Santigrat Derece
µm	: Mikrometre
d	: Yoğunluk
GPa	: Gigapaskal
kJ/m²	: Darbe Dayanımı
kV	: Kilovolt
m	: Numunelerin Kütlesi
MPa	: Megapaskal
T_c	: Soğuk Kristalleşme Sıcaklığı
T_g	: Camı Geçiş Sıcaklığı
T_m	: Erime Sıcaklığı
V	: Hacim
W₀	: Numunelerin Kuru Ağırlığı
W_r	: Numunelerin Rutubetli Ağırlığı
X_c	: Kristallik Derecesi
ΔH_c	: Kristalizasyon Entalpisi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : UL-94V yanma direncinin sınıflandırılması.	23
Çizelge 4.1 : Üretim aşamasındaki parametreler.	34
Çizelge 4.2 : Ekstrüder işlemine ait sıcaklıklar.	35
Çizelge 5.1 : Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin yoğunluk miktarlarına ilişkin varyans analiz sonuçları.	56
Çizelge 5.2 : Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin yoğunluk miktarlarına ilişkin ortalama değerler ve Duncan testine göre oluşan gruplar.	56
Çizelge 5.3 : Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin su alma oranlarına ilişkin varyans analiz sonuçları.	58
Çizelge 5.4 : Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin su alma oranlarına ilişkin ortalama değerler ve Duncan testine göre oluşan gruplar.	61
Çizelge 5.5 : Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin çekme testi sonuçlarına yapılan varyans analizi (ANOVA) sonuçları.	69
Çizelge 5.6 : Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin çekme özelliklerine ait homojenlik grupları.	69
Çizelge 5.7 : Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin eğilme testi sonuçlarına yapılan varyans analizi (ANOVA) sonuçları.	73
Çizelge 5.8 : Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin eğilme özelliklerine ait homojenlik grupları.	73
Çizelge 5.9 : Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin darbe dayanımına ilişkin varyans analiz sonuçları.	74
Çizelge 5.10 : Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin darbe dayanımına ilişkin ortalama değerler ve Duncan testine göre oluşan gruplar.	75
Çizelge 5.11 : Numunelerin bozunma sıcaklıkları	76
Çizelge 5.12 : PLA ve PLA Biyokompozitlere ait DSC analiz sonuçları.	79
Çizelge 5.13 : Saf PLA ve huntit-hidromanyezit takviyeli PLA biyokompozitlerinin UL-94V yanma testi sonuçları.	82
Çizelge 5.14: Tek plaka için saf PLA ve PLA biyokompozitlere ait maliyet.	83

ŞEKİL LİSTESİ”

Sayfa

Şekil 2.1 : Matris malzemeye göre sınıflandırma.	4
Şekil 2.2 : Takviye fazına göre kompozit malzemeler.	6
Şekil 2.3 : Biyokompozitlerin sınıflandırılması.	10
Şekil 2.4 : Selülozun mikro yapısı.	12
Şekil 2.5 : Kompozitlerde kullanılan bitkisel liflerin sınıflandırılması.	12
Şekil 2.6 : PLA’nın geri dönüşüm süreci.	14
Şekil 2.7 : PLA’nın kimyasal yapısı.	15
Şekil 2.8 : Farklı polimerler ile PLA’nın termal özelliklerinin karşılaştırılması.....	16
Şekil 2.9 : Laktid izomerlerinin yapısı.	17
Şekil 2.10 : Ekstrüzyon Yöntemi.	18
Şekil 2.11 : Enjeksiyonla Kalıplama Yöntemi Şematik Gösterimi.	19
Şekil 4.1 : Saf PLA.	29
Şekil 4.2 : Yıllara göre şeftali üretim miktarları.	30
Şekil 4.3 : Fritsch Pulverisette 19 öğütücü değirmen cihazı.	32
Şekil 4.4 : a) Elek sarsma cihazı b) Şeftali çekirdeği tozunun 425 mikronluk elekten geçirilmiş görüntüsü.	32
Şekil 4.5 : Etüv fırın.	33
Şekil 4.6 : Biyokompozit karışımları.	34
Şekil 4.7 : Gülner makina çift vidalı ekstrüder.	35
Şekil 4.8 : Biyokompozitlerin preslenmesi.	35
Şekil 4.9 : Biyokompozitlerin levha şeklinde kalıplanmadan önce (a1 ve a2) ve kalıplandıktan sonraki halleri (b1, b2, b3, b4, b5, b6 ve b7).	36
Şekil 4.10 : Taşlazer markalı lazer kesim cihazı.	37
Şekil 4.11 : IKA MF 10 öğütücü cihaz.	38
Şekil 4.12 : Bruker marka FTIR analiz cihazı.	38
Şekil 4.13 : Su alma testi.	39
Şekil 4.14 : Çekme ve eğilme testi numuneleri.	40
Şekil 4.15 : Shimadzu universal marka test cihazı.	40
Şekil 4.16 : Shimadzu universal marka test cihazı eğilme testi aparatı.	41
Şekil 4.17 : INSTRON-CAST 9050 marka darbe cihazı.	41
Şekil 4.18 : Hitachi marka TGA cihazı.	42
Şekil 4.19 : HDT analizi test numuneleri.	43
Şekil 4.20 : UL-94V yanmazlık deney düzeneği.	43
Şekil 5.1 : PLA’ya ait SEM görüntüsü (100x büyütme).	45
Şekil 5.2 : PLA10ŞÇ biyokompozitine ait SEM görüntüleri	46
Şekil 5.3 : PLA20ŞÇ biyokompozitine ait SEM görüntüleri	47
Şekil 5.4 : PLA10ŞÇ5HH biyokompozitine ait SEM görüntüleri.....	48
Şekil 5.5 : PLA20ŞÇ5HH biyokompozitine ait SEM görüntüleri.....	49
Şekil 5.6 : PLA10ŞÇ10HH biyokompozitine ait SEM görüntüleri.....	50
Şekil 5.7 : PLA20ŞÇ10HH biyokompozitine ait SEM görüntüleri.....	51

Şekil 5.8 : PLA ve katkı malzemelerinin FTIR grafiği.	52
Şekil 5.9 : PLA ve biyokompozitlerin FTIR grafiği.....	53
Şekil 5.10 : PLA ve biyokompozitlerin yoğunluk değerleri.....	55
Şekil 5.11 : PLA ve PLA biyokompozitlerine ait su alma oranı.	58
Şekil 5.12 PLA ve biyokompozitlerin çekme direnci.	65
Şekil 5.13 : PLA ve biyokompozitlerin çekmede elastikiyet modülü.	67
Şekil 5.14 : PLA ve biyokompozitlerin kopmada uzama miktarı	68
Şekil 5.15 : PLA ve biyokompozitlerin eğilme direnci.	70
Şekil 5.16 : PLA ve biyokompozitlerde eğilmede elastikiyet modülü	72
Şekil 5.17 : PLA ve biyokompozitlerin darbe dayanımı.	74
Şekil 5.18 : PLA ve biyokompozitlerin azot ortamındaki DTG eğrileri.	77
Şekil 5.19 : PLA ve biyokompozitlerin DSC termogramları.	79
Şekil 5.20 : PLA ve PLA biyokompozitlerin yük altında eğilme sıcaklığı (HDT) grafiği.	81



BİTKİSEL ATIK/GRAFEN/MİNERAL TAKVİYELİ POLİLAKTİK ASİT BİYOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Polimerler üstün mekanik ve termal özelliklere sahip olmasından dolayı hayatımızda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Fakat kullanılmakta olan çoğu polimer petrol bazlı olup uzun süre doğada bozunmadan kalmaktadır. Çevre bilincinin artmasıyla atık halindeki malzemeler kullanılarak üretilen biyokompozitlere yönelim artmıştır. Bu yönelimle hem atık malzemeler değerlendirilmiş olup hemde çevre kirliliği azalmaktadır. Bu tez çalışmasında, petrol bazlı polimerlere alternatif olarak doğal kaynaklardan elde edilen poli(laktik asit) (PLA), katkı malzemesi olarak grafen, tarımsal atık olarak şeftali çekirdeği kabuğu ve mineral takviyesi olarak da huntit-hidromanyezit kullanılarak biyokompozit malzemeler çift vidalı extrüder ve sıcak pres yöntemleriyle üretilmiştir. Üretilen biyokompozit malzemelerin fiziksel, mekanik, termal ve morfolojik özelliklere etkisi araştırılmıştır. Karakterizasyon sonuçları kontrol numunesi olan saf PLA ile karşılaştırılmalı olarak değerlendirilmiştir. SEM analizi sonucunda, biyokompozit numunelerinde şeftali çekirdeği ve huntit-hidromanyezitin varlığı tespit edilmiştir. FTIR analizi sonucunda şeftali çekirdeğinin karbonil grubuna ait bağlarda absorpsiyon seviyesindeki artış gözlenmiştir. Şeftali çekirdeği takviyesi ve takviye oranının artırılması ile PLA'nın yoğunluk değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Ancak huntit-hidromanyezit takviyesi ile bu yoğunluk değerlerinde artış gözlenmiştir. Mekanik test sonuçları incelendiğinde şeftali çekirdeği ve huntit-hidromanyezit içeren mekanik dayanımları saf PLA ile kıyaslandığında düşmektedir. Yapılan DSC analizi sonucu üretilen biyokompozit numuneler saf PLA ile karşılaştırıldığında şeftali çekirdeğinin eklenmesi kristalizasyon sıcaklığını düşürmüş ve kristalizasyon derecesini arttırmıştır. Şeftali çekirdeği oranının arttırılmasıyla kristalizasyon sıcaklığı artarken kristalizasyon derecesi düşmüştür. Huntit-hidromanyezit minerallerinin ilavesiyle kristalizasyon sıcaklıklarında ciddi bir düşüş yaşanırken kristalizasyon derecesinde ise önemli bir artış yaşanmıştır. Isıl sapma sıcaklık değerleri incelendiğinde şeftali çekirdeği takviyesi ile ısıl sapma sıcaklıkları düşerken huntit-hidromanyezit takviyesi artmaktadır.

Anahtar kelimeler: PLA, Şeftali Çekirdeği, Grafen, Huntit, Hidromanyezit, Biyokompozit.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF PLANT WASTE/GRAPEHENE/MINERAL REINFORCED POLYLACTIC ACID COMPOSITES

SUMMARY

Polymers have a wide range of uses in our lives due to their superior mechanical and thermal properties. However, most of the polymers in use are petroleum-based and remain undegraded in nature for a long time. With the increase in environmental awareness, the tendency towards biocomposites produced using waste materials has increased. With this orientation, both waste materials are utilized and environmental pollution is reduced. In this thesis, biocomposite materials were produced by twin screw extruder and hot press methods using poly(lactic acid) (PLA) obtained from natural resources as an alternative to petroleum-based polymers, graphene as additive material, peach kernel shell as agricultural waste and huntite-hydromagnesite as mineral reinforcement. The effects of the produced biocomposite materials on physical, mechanical, thermal and morphological properties were investigated. The characterization results were evaluated comparatively with the control sample of pure PLA. SEM analysis revealed the presence of peach pits and huntite-hydromagnesite in the biocomposite samples. As a result of FTIR analysis, an increase in the absorbance level was observed in the bonds belonging to the carbonyl group of peach kernel. It was determined that the density values of PLA decreased with the reinforcement of peach pits and increasing the reinforcement ratio. However, an increase in these density values was observed with huntite-hydromagnesite reinforcement. When the mechanical test results are examined, the mechanical strength of peach pits and huntite-hydromagnesite containing mechanical strength decreases compared to pure PLA. When the biocomposite samples produced as a result of DSC analysis were compared with pure PLA, the addition of peach pits decreased the crystallization temperature and increased the degree of crystallization. Increasing the peach seed ratio increased the crystallization temperature and decreased the degree of crystallization. The addition of huntite-hydromagnesite minerals caused a significant decrease in crystallization temperature and a significant increase in the degree of crystallization. When the thermal deflection temperature values are examined, the thermal deflection temperatures decrease with peach kernel supplementation, while huntite-hydromagnesite supplementation increases.

Keywords: PLA, Peach Core, Graphene, Huntite, Hydromagnesite, Biocomposite.

1. GİRİŞ

Nüfusun, sanayileşmenin ve küresel ısınmanın olumsuz etkileri her geçen gün artarken, üretim için gerekli olan hammadde ihtiyacı da sürekli olarak artmaktadır. Endüstriyel hammaddelerin çevre dostu ve yenilenebilir olabilmesi için doğal kaynaklardan üretim yapılmalıdır. Günümüzde hem petrol rezervlerinin sınırlı olması hem de petrol kaynaklı malzemelerin uzun süre doğada parçalanmadan kalması sonucu meydana gelen çevresel atık problemi sebebiyle, tüketicilerin çevreye karşı duyarlılığının hızla artması ile biyolojik kökenli bir yapıyla üretilen yenilenebilir doğal biyopolimerler kullanılarak biyobozunur malzemelerin geliştirilmesi yönündeki çalışmalar da artmıştır. Nüfusun ve tüketimin her geçen gün artmasıyla beraber orman kaynakları da giderek azalmaktadır. Bu yüzden hali hazırdaki hammaddelerin daha dikkatli bir şekilde kullanılması, kullanılan malzemelerin geri dönüşümünün olması ve yeni hammadde kaynaklarının keşfi çok önemlidir. Bu yüzden de alternatif olarak, tarımsal atıkların ve diğer lignoselülozik kaynaklı odun dışı orman ürünleri malzemelerin kullanılması gerekmektedir. Ülkemiz tarımsal atık miktarı ve çeşidi açısından yüksek potansiyele sahip bir ülkedir. Bu yüzden ülkemizde çok fazla miktarda bulunabilen bu tarımsal atıkların daha başka şekillerde kullanılmasına ilişkin çalışmalar gün geçtikçe çoğalmaktadır (Çatal, 2019).

Bu çalışmada çevre dostu biyobozunur bir polimer olan PLA matristir. Ülkemizde şeftali başta Bursa olmak üzere Ege, Karadeniz, Akdeniz Bölgelerinde yetiştirilmekte olup meyve suyu, reçel, marmelat gibi ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. Şeftalinin kullanılması sonucu ortaya çıkan posa ve şeftali çekirdeği kabuğu endüstriyel atıktır. Bu şeftali çekirdeği çeşitli şekillerde değerlendirilmesine rağmen çoğu atık olarak kalmaya devam etmektedir. Şeftali çekirdeği kabuğu biyokompozit malzememizde takviye elemanı olarak kullanılacaktır. Bununla birlikte takviye elemanı olarak ayrıca grafende kullanılacaktır. Son olarak hem iyi bir alev geciktirme özelliğine sahip hem de çevre dostu yan etkisi olmayan huntit ve hidromanyezit eklenecektir.

Bu çalışmada, otomotiv sektöründe kullanılabilecek hafıf, çevreci ve istenilen performansı sağlayacak PLA-esaslı biyokompozitlerin ekstrüder ve sıcak izostatik pres kullanılarak üretilmesi hedeflenmektedir. Bu amaçla, PLA ile birlikte kullanılacak grafen katkılı şeftali çekirdeği atık dolgu maddesi ile huntit-hidromanyezit mineralleri çift vidalı ekstrüderde özellikleri geliştirilmiş biyokompozit yapılar hazırlanacak, sıcak izostatik presleme yöntemi kullanılarak hazırlanan bu yeşil kompozitlerin mekanik, morfolojik ve yanmazlık özellikleri incelenecektir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Kompozitler

Kompozit malzemelerin, kullanımları uzun bir tarihe dayanmaktadır. Başlangıçları hakkında kesin bir şey söylenememekle beraber, tarihte kompozitlerle ilgili kaynaklara rastlamak mümkündür. Cam elyaf takviyeli polimerler gibi birden fazla takviye elemanı içeren kompozitlerin 20. yüzyılın ortalarında, tasarım ve mühendislik çalışmalarına uygun şekilde üretilmesiyle ayrılarak yeni bir malzeme grubu olmuştur. İsraililerin saman ile takviyelendirilen killerden üretilen kerpiçler kompozit çalışmasının örneklerinden olup, binlerce yıldır bilinen deniz kabukları ve çelik gibi alaşımlar çok fazlı malzemeler olmalarına karşın çeşitli malzemelerin bir araya getirilerek üretilmesi fikri herkes tarafından kabul edilmesiyle kompozitler; metal, seramik ve polimerlerin yanında yeni bir malzeme sınıfı olmuştur (Callister ve Retwisch, 2014; Kaw, 2014).

Kompozit, belirli bir amaca yönelik makroskobik seviyede birleştirilen ve birbirini içerisinde çözünmeyen en az iki farklı birleşenden oluşmuş yapı malzemesidir. Bu birleştirmedeki amaç, bileşenlerde tek başlarına var olmayan özelliklerin elde edilmesi ve malzeme özelliklerinin daha iyi seviyelere getirilmesi hedeflenmektedir. Bileşenlerden birisi takviye fazı, diğeri ise matris olarak adlandırılır. Matris adı verilen bu faz, genellikle takviye fazı olarak adlandırılan diğere fazı sarar ve sürekliliğini sağlar. Malzemeye kuvvet uygulanmasıyla matris fazı ara yüzey bağıyla uygulanan bu kuvveti takviye elemanına göndererek kuvveti dağıtır. Matris fazı malzemeye uygulanan bir kuvveti ara yüzey bağı vasıtasıyla takviye edici faza iletir ve kuvveti dağıtır. Takviye fazı, gelen kuvveti paylaşarak dayanır ve üretim sırasında matris fazının tane büyüklüğünü denetler. Takviye elemanı fiber, parçacık veya pul formunda olabilir. Matris ile takviye elemanını birbirine bağlayan ara yüzey bağı ise genelde kırılğan özellik göstermesine karşın gelen kuvveti çözülme ve kırılma olmadan takviye fazına aktarır. Ara yüzey bağı kompozit malzemelerin elastikiyet modülünü etkilediği

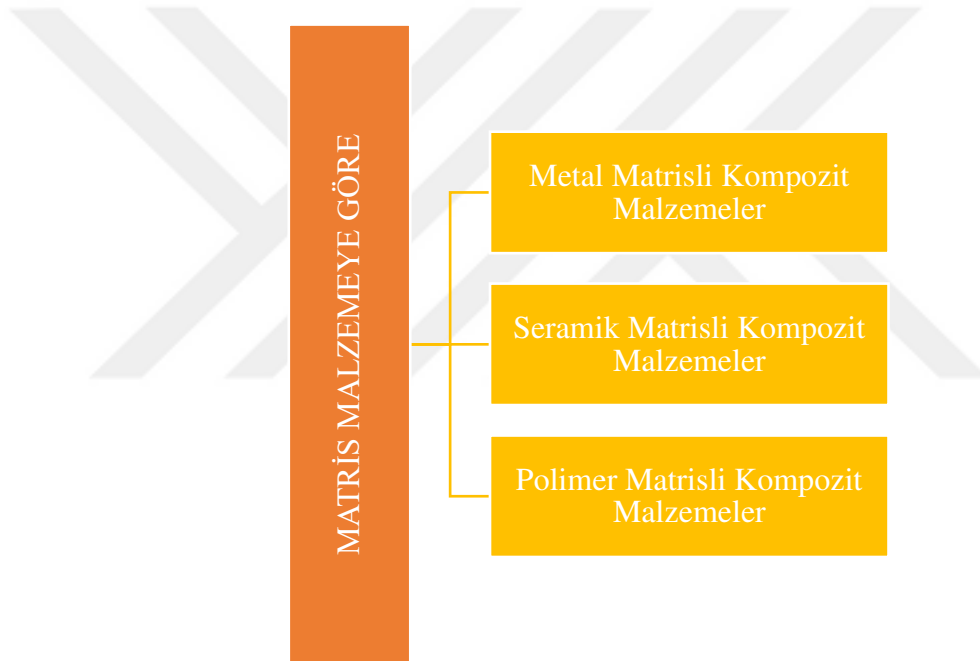
için malzeme dayanımında ara yüzey bağının istenildiği gibi olmasına bağlıdır (Kaw, 2014; Ersoy, 2001).

2.1.1 Kompozitlerin sınıflandırılması

Kompozitler takviye geometrisi veya matris türüne göre sınıflandırılır (Kaw, 2014).

2.1.1.1 Matris malzemeye göre kompozitlerin sınıflandırılması

Kompozit malzemeler Şekil 2.1’de görüldüğü gibi matris malzemenin cinsine göre metal, seramik, polimer matris kompozit malzemeler olmak üzere üç ana gruba ayrılırlar (Aslan, 2023). Bu sınıflandırmada üretim yöntemi ve kullanım amacına göre yapılmaktadır.



Şekil 2.1 : Matris malzemeye göre sınıflandırma.

Metal matrisli kompozitlerin tanımını yapmamız gerekirse isminden de anlaşılacağı gibi matrisi metaldir. Bu kompozitlerde matris fazı olarak alüminyum, magnezyum, titanyum ve bakır örnek gösterilebilir. Takviyeler; parçacık, sürekli ve süreksiz elyaf ve visker şeklinde hacimce oranları genelde % 10 ile 60 arasındadır. Metallere tasarım odaklı düşünülerek ve sahip oldukları özelliklerini geliştirmek veya minimize etmek amacıyla takviye katılır. Örnek verecek olursak silikon karbid fiber ilavesi ile metallerin elastik rijitlik ve mukavemeti arttırılabilir. Termal genleşme, termal ve elektriksel iletkenlik katsayıları azaltılabilir.

Metal matris kompozitlerin avantajlarına bakacak olursak:

- Alev almama özelliğine,
- Yüksek elastiklik özelliklere sahiptirler,
- Yüksek mukavemete (çekme, basma, aşınma, sürünme ve kayma) sahiptirler,
- Daha yüksek kullanım sıcaklıkları,
- Tekrar üretilebilir mikroyapı ve özelliklere sahiptirler,
- Düşük yoğunluğa sahiptirler,
- Sıcaklık değişimlerine veya ısı şoka karşı düşük hassasiyet gösterirler,
- Yüksek yüzey dayanıklılığına sahiptirler,
- Yüksek elektrik ve ısı iletkenlik özelliklerine sahiptirler.

Dezavantajları arasında maliyetinin yüksek olması, malzemenin kırılgan yapıya sahip olabilmesi ve üretim yöntemleri yer almaktadır.

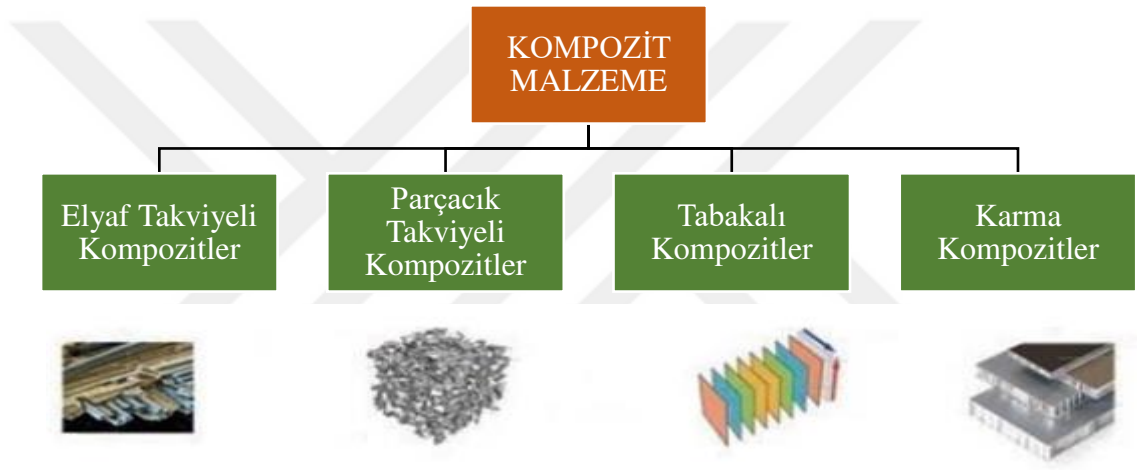
Seramik malzemeler hafiftir ve doğal olarak oksidasyona, yüksek sıcaklıktaki bozulmaya dayanıklıdır. Bu malzemeler sert ve gevrek kırılmaya eğilimleri olmasaydı, özellikle otomobil, uçak gaz türbini parçaları gibi, yüksek sıcaklık ve yüksek gerilmenin söz konusu olduğu uygulamalar için ideal bir malzeme olabilirdi. Ancak yüksek sıcaklıkta bozulmaya dayanıklı olduğu için uygulama alanı olarak ta yüksek sıcaklık gerektiren malzemelerde kullanılmaktadır. Seramik malzemelerin kırılma tokluğu değeri düşüktür ve parçacık, elyaf veya visker biçimindeki seramik malzemelerin başka bir seramik içine gömülerek elde edilen seramik matrisli kompozitler ile bu özelliği önemli ölçüde arttırılmıştır.

Polimer reçinenin matris fazı, elyafın ise takviye elemanı olarak kullanıldığı kompozitler polimer matrisli kompozitlerdir. Düşük maliyeti, kolay işlenmesi ve oda sıcaklığındaki üstün özelliklerinden dolayı içlerinde en sık kullanılan kompozitlerdir. Termal dirençlerinin düşük, termal genleşmelerinin yüksek ve pertol bazlı ürün olması polimer matrisli kompozitlerin önemli dezavantajlarıdır (Callister ve Rethwisch, 2014).

2.1.1.2 Takviye geometrisine göre kompozitlerin sınıflandırılması

Takviye geometrisine göre sınıflandırma Şekil 2.2'deki gibi 4 ana gruptan oluşmaktadır (Kaya,2016):

- Elyaf takviyeli kompozitler
- Parçacık takviyeli kompozitler
- Tabakalı kompozitler
- Karma (hibrid) kompozitler



Şekil 2.2 : Takviye fazına göre kompozit malzemeler.

Takviye elemanının elyaf şeklinde olduğu kompozitler elyaf takviyeli kompozitler olarak isimlendirilir ve teknolojik açıdan hayli önemli kompozitlerdir. Elyaf takviyeli kompozitlerin üretilmesinin asıl hedefi düşük ağırlıkla beraber yüksek dayanım ve/veya yüksek elastisite modülüdür. Bahsedilen bu özellikler özgül dayanım ve özgül elastisite modülü kavramıyla tarif edilir, sırayla çekme dayanımının özgül ağırlığa oranı ve elastisite modülünün özgül ağırlığa oranı şeklinde tanım yapılır.

Partikül takviyeli kompozitler; takviye malzemesinin güçlendirme mekanizmalarına göre iki alt gruba ayrılır. Bu iki alt grup iri parçacıklı ve saçınımla dayanımı arttırılmış kompozitlerdir. Parçacık-matris etkileşiminin atomsal veya moleküler seviyede olmayıp, mekanik seviyede olduğunu anlatmak için “iri parçacık” terimi kullanılmaktadır. Bu tür kompozitlerin büyük bir kısmında parçacık bileşeni matristen daha sert ve daha yoğundur, bu dayanım arttırıcı parçacıklar her parçacık çevresindeki

matris fazının hareketini kısıtlar. Matris, gelen yükün bir miktarını orantılı bir şekilde karşılaması amacıyla parçacıklara transfer eder. Takviyenin mekanik özellikleri engelleme etkisi, matris-parçacık ara yüzündeki bağın kuvvetine bağlıdır. Çapları 0,01 μm ile 0,1 μm (10 nm ile 100 nm) arasında olan parçacıklar saçınımla dayanımı arttırılmış kompozitlerde bulunmaktadır. Kompozitin kuvvetlenmesini sağlayan parçacık-matris etkileşimi atomsal veya moleküler düzeyde gerçekleşir. Kuvvetlendirme mekanizması çökelme sertleşmesi yönteminin aynısı olup; uygulanan yükün büyük bir kısmını matris taşıırken küçük saçınmış parçalar malzemenin dislokasyon hareketlerini engeller veya geciktirir. Dolayısıyla malzemenin plastik şekil değişimi kontrol altında tutulur, çekme ve akma dayanımı yanında sertlik düzenlenir (Callister ve Rethwisch, 2014).

Tabakalı kompozitler; ince levhalar veya farklı yönlendirilmiş yüksek dayanıma sahip panellerden oluşur. Bu levhalar üst üste istiflendikten sonra her biri belirlenen yön doğrultusundaki dayanımı arttıracak şekilde, yönlenme esnasında yerleştirilir ve yapıştırılır. Örnek verecek olursak kontrplaktaki peş peşe tahta levhalar (bunlara kaplama denir) birbiri ile doksan derecelik açı oluşturarak yerleştirilir. Tabakaların yapımında kağıt, pamuk veya polimer matris içine gömme işlemi gerçekleştirilmiş dokunmuş cam elyaf ve benzeri kumaşlardan da faydalınılabilir. Dolayısıyla bir kompozit iki boyutlu düzlemde birden fazla yönde yüksek dayanıma sahip olabilir fakat yine de bu dayanım tüm elyafın tek yönde bulunduğu durumla kıyaslandığında daha düşüktür.

Karma kompozitler farklı yapılarıdaki kompozitlerin geliştirilmesine yönelik kullanılan bir metot olup içerisinde birden fazla takviye fazı bulundurur (Aslan, 2016).

2.1.2 Kompozit Malzemelerin Kullanım Alanları

Kompozit malzemelerin sahip olduğu kullanım alanları günümüzde oldukça geniştir. Kompozit malzemeler endüstrinin hemen hemen bütün alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle ağırlığın daha az mukavemetin daha yüksek olmasının istendiği alanlarda metallere alternatif olarak kullanılmaktadır. Böylece kompozit malzemelere yönelim ve ilgi artmaktadır (Şahin, 2000).

Kompozit malzemelerin uygulama alanları:

- Otomotiv endüstrisinde
- İnşaat endüstrisinde

- Havacılık ve Uzay sanayiinde
- Ziraat sektöründe
- Deniz Endüstrisi
- Kimya sanayiinde
- Spor Aletleri
- Elektrik-Elektronik Sanayi

Otomotiv Endüstrisi:Otomotiv endüstrisi için en önemli konuların başında ağırlığı azaltılmış araçlar gelmektedir. Bunun sonucunda araçların emisyon değerlerinde, yakıt ve enerji tüketiminde, hızlanma süresinde azalma gibi birden fazla avantajlı durumun meydana geldiği görülmektedir. Bu yüzden de kompozit malzemeler üzerindeki ilgi son yıllarda artmaktadır. Otomotiv endüstrisinde yaygın kullanıma sahip termoset plastiklerin yerine son yıllarda özgül mukavemeti yüksek, kolay şekil alabilen geri dönüştürülmüş termoplastik malzemeler tercih edilmeye başlanmıştır. Otomotiv dış ve iç trimleri, radyatör taşıyıcılar, gösterge panelleri ve kaza sırasında dayanım gerektiren parçalar örnek verilebilir.

İnşaat Endüstrisi: Kompozit malzeme kullanımı inşaat endüstrisinde de oldukça geniş yer kaplamaktadır. Bina kaplama panelleri, kapılar, küvet, balkon korkulukları, kapı kolları, soğuk hava depoları örnek verilebilir.

Havacılık Sanayi: Küçük seyahat uçakları ve bir takım planörlerde tamamen kullanıldığına literatürde denk gelinmiştir. Özellikle havacılık sektöründe son zamanlarda metal malzemeye yerine kompozit malzemeler tercih edilmektedir. Genellikle epoksi matris içerisinde sürekli elyaf takviyeli kompozit malzemeler kullanılmaktadır. Uçak yapılarında alüminyum alaşımları gibi geleneksel malzemelerin yerine geçen kompozit malzemeler, ağırlığa göre yüksek mukavemete sahip olan özelliğiyle dikkat çekerler.

Ziraat Sektöründe: Seracılığın temeli olan ilk kez ortaya çıkan sebze, meyve yetiştirilmesinde, fiberglass oluklu levhalar ve çiftçilerin ihtiyaç duyduğu tanker, bidon, fiçı gibi malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır.

Deniz Endüstrisi: Fiberglass malzemeden üretilen tekneler, spor tekneleri, jandarma devriye botları örnek verilebilir.

Kimya Sanayi: Asitlere ve korozyona karşı dayanıklılığı sayesinde kimya sanayisinde kullanılmaktadır. Fiberglass, hafif olması ve aşınmaya karşı dayanıklı olması

sebebiyle makinaların koruyucu aksanları, kapaklar, kutular gibi parçaların imalatında kullanılırken aynı zamanda konveyör band elemanı, parça sandığı, yük paletleri ve her türlü taşıma kapları üretiminde de kullanılmaktadır.

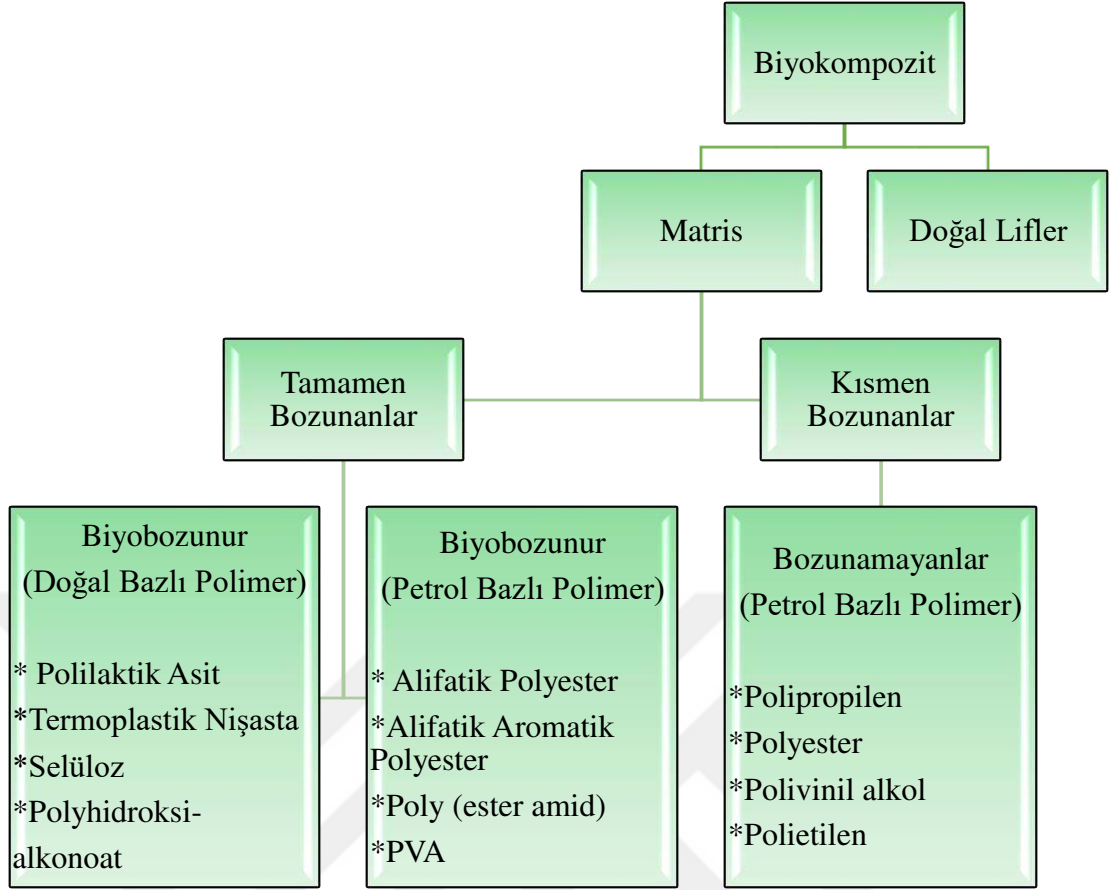
Spor Aletleri: Kompozit malzemeler hafif olmaları, yüksek dayanımları ve titreşim sönümleme özelliklerine sahip olduğu için spor ekipmanlarında yaygın olarak kullanılmakta olup örnekler arasında golf sopaları, yarış botları, tenis raketleri, kayak aletleri, balık oltaları, bisikletler yer almaktadır.

Elektrik-Elektronik Sanayi: Kompozit malzemeler izolasyon özelliği nedeniyle genellikle elektrik-elektronik sanayisinde üretim malzemesi olarak tercih edilir.

2.2 Biyokompozitler

Kompozitlerin yapısını oluşturan iki bileşen vardır. Şekil 2.3'te görüldüğü üzere bunlardan birisi matris fazı diğeri ise takviye fazıdır (Yurttaş, 2022). Bu bileşenlerin en az birinde doğal kökenli, biyolojik olarak bozunabilen malzemeler kullanıldığında ortaya yeni bir malzeme çıkar. Bu malzemeler biyokompozitler veya yeşil kompozitlerdir. Matris fazı olarak biyo-bazlı reçineler kullanılmaktadır. Takviye fazı olarakta sentetik liflerin yerine bambu, saç, yün, ipek, pamuk, kenevir, keten, kenaf, sisal vb. doğal malzemelerden elde edilen doğal lifler kullanılmaktadır. Bir taraftan artan nüfusla beraber fosil kaynakların kullanılmasıyla elde edilen malzemeler, kullanım ömürlerini tamamladıktan sonra atık olarak doğada yıllarca bozunmadan kaldıkları süre içerisinde UV ışınlarına maruz kalırlar. Bunun sonucunda zehirleyici gazlar ortaya çıkar ve bu da çevre kirliliğiyle birlikte ciddi bir küresel soruna yol açar. Bir taraftan da endüstriyel atıklar ve tarımsal yan ürünler çok fazla olmaları, kolay bulunabilmeleri ve ucuz olmaları sebebiyle iyi bir alternatiftir. Bu atıklar kullanılarak depolama alanlarındaki kirlilik azaltılıp yeni ürünler üretilebilmek adına çalışmalarda bu yönde artmıştır. Bu çerçevede hem çevreye zarar vermeyen yenilenebilir ürünler ortaya çıkarmak hem de fosil kaynakların tüketimini azaltmak için çalışmalara devam edilmektedir.

Biyokompozitlerin kullanım alanlarına; ambalaj malzemeleri, otomotiv uygulamaları, inşaat malzemeleri, havacılık sektörü, beyaz eşyalar, mobilya sektörü örnek verilebilir (Çelik ve Kılıç, 2020; Ağırgan ve Taşkın, 2023).

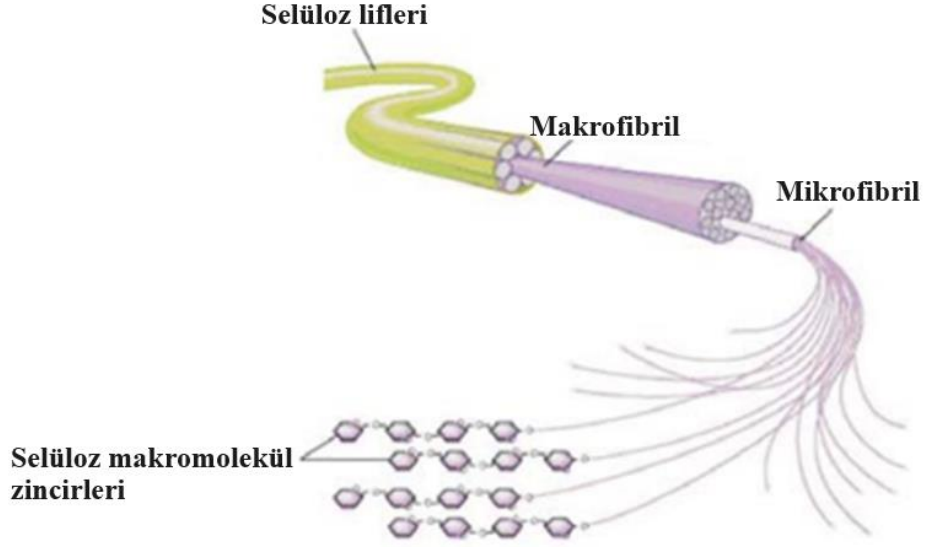


Şekil 2.3 : Biyokompozitlerin sınıflandırılması.

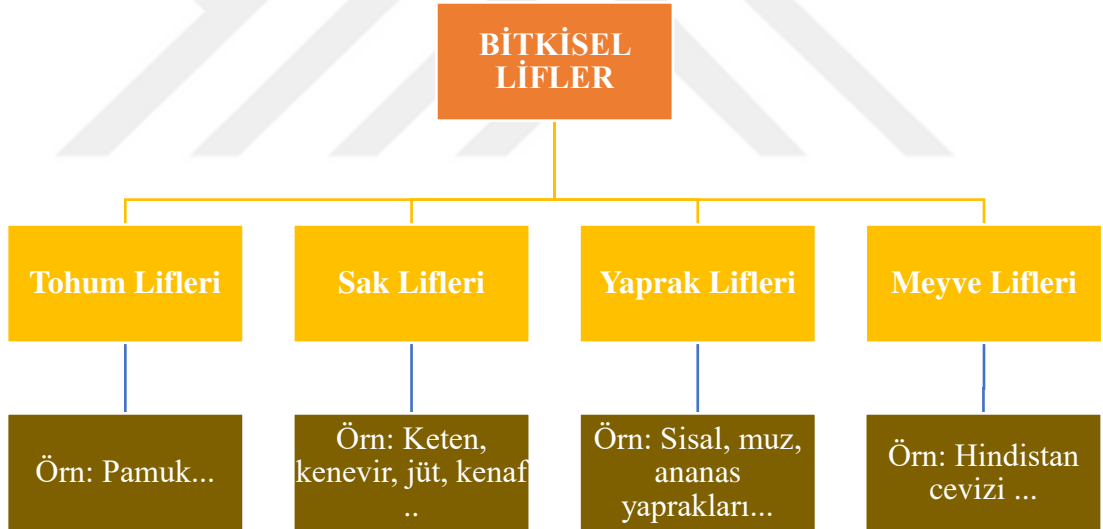
2.2.1 Doğal lifler

Doğal lifler bitkisel ve hayvansal olmak üzere 2 gruba ayrılır. Kompozit malzeme üretiminde doğal lifler lignoselülozik bileşiklerce zengin yapıya sahiptir. Lignoselülozik yapı selüloz, lignin ve hemiselülozdur. Şekil 2.4 incelendiğinde, selüloz molekülerinin demetler halinde birleşmesiyle fibriller, fibrillerin birleşmesiyle mikrofibriller, mikrofibrillerin birleşmesiyle de lameller meydana geldiği görülmektedir (Bulut ve Erdoğan, 2011). Bu mikrofibriller arasındaki dar aralıkları lignin ve diğer ara maddeler doldurur. Bu sebeple doğal lifler kompozit malzemelerdir. Doğal liflerin kimyasal yapısının çoğunu selüloz oluşturmaktadır ve genel formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan bir polisakkarittir. Selüloz yarı kristal yapıya sahip çevre dostu bir polimer olmakla birlikte kendini yenileyebilen, pek çok mikroorganizma tarafından parçalanabilen, toksit olmayan, ucuz ve ısıl dayanım gibi avantajlara sahiptir (Bilek ve diğ., 2019). Hemiselüloz ise doğal liflerde selüloz fibrillerine kuvvetli hidrojen köprüleri ile bağlı olup hem amorf bir yapıya hem de düşük molekül ağırlığına sahiptir. Hidroksil ve asetil gruplarını içerdiği için suda çözünabilmektedir. Dolayısıyla

hemiselüloz, lifin termal bozunma özelliklerini, nem absorpsiyonunu ve biyolojik olarak parçalanma özelliklerini belirlemektedir. Lignin ise amorf yapıda olup tekrarlanan fenilpropan gruplarından oluşmaktadır. Doğal lif bileşenleri içerisinde en düşük su absorbe etme özelliğine lignin sahiptir. Ayrıca UV dayanımı ligninde daha düşüktür. Son olarak pektine bakıldığı zaman lif hücrelerini birbirine bağlamakla birlikte bu lif hücrelerini bir de en dışta bulunan kabuk tabakasına bağlamaktadır. Liflerde kristalin ve amorf bölge oranı ve yönlenmesi, liflerin morfolojik yapıları gibi kimyasal bileşenleri ve fiziksel özellikleri liflerin mekanik özelliklerini belirlemektedir. Üstelik liflerin nem alma kabiliyeti de lifin yapısına göre değişmektedir. Bitkisel lifler içerisinde Şekil 2.5'te görebileceğiniz üzere meyve lifleri, yaprak lifleri, sak lifleri ve tohum lifleri yer almaktadır (Bulut ve Erdoğan, 2011). Doğal lifler takviye malzemesi olarak kullanılmakta olup bitkisel kökenli doğal kaynakları yenilenebilir, geri dönüştürülebilir ve biyolojik olarak parçalanabilmektedirler (Bulut ve Erdoğan, 2011). Ayrıca yüksek özgül mukavemet değerlerinin yanında düşük yoğunluk, lif yüzey modifikasyonunun kolay olması, aşınmaya dayanıklı olması, kolay şekil verilebilmesi, iyi termal ve akustik yalıtım özelliklerine sahip olması gibi avantajlar da sahiptir. Fakat bütün bu avantajlarının yanında hidrofil karaktere sahip olması ve bozunma olasılığı sebebiyle düşük sıcaklıklarda işlenebilirliği doğal liflerin kompozitlerdeki üretimini kısıtlamaktadır (Dönmez Çavdar ve Boran, 2016). Son yıllarda artan nüfusla birlikte doğal lifler talebi karşılamakta zorlandığı için sentetik liflere yönelim olmuştur. Yapılan çalışmalarla ilk sentetik lif nylon elde edilmiş olup sonrasında poliester, polipropilen ve akrilik elyaf gibi sentetik lifler elde edilmiştir. Sentetik liflerin en büyük avantajlarından biri üretim sırasında parametrelerde istenilen değişiklik yapılarak son üründe istenilen kalite elde edilebilmektedir (Değirmenci, 2005). Sentetik liflerin dezavantajına bakıldığı zaman ise sentetik liflerin üretimi fosil yakıtla bağlı olup çok fazla çevresel olumsuzluğa sebep olmakla birlikte üretimi için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca sentetik liflerin liflendirilmesi doğal liflere oranla daha zordur (Dönmez Çavdar ve Boran, 2016).



Şekil 2.4 : Selülozun mikro yapısı.



Şekil 2.5 : Kompozitlerde kullanılan bitkisel liflerin sınıflandırılması.

2.2.2 Tarımsal Atıklar

Ülkemizde tarımsal üretim yapıldıktan sonra birçok organik atık meydana gelmektedir. Bu atıklar hem depolamada sıkıntı oluşturmakta hem de fabrikaların kullanım alanlarını işgal ederek çalışma şartlarını zorlaştırmaktadır. Artan nüfusla birlikte hem tarım ve hayvancılık sektörünün büyümesiyle meydana gelen yüksek miktardaki atıklar hem de kentleşme sonucu ortaya çıkan evsel atıklar doğal yaşamı olumsuz yönde etkilemektedir. Çevre bilincinin artmasıyla beraber araştırmacılar

doğal yaşamın olumsuz etkilerini azaltmaya yönelik çalışmalar yaparak geri dönüştürülebilir malzemeler tasarlayıp üretmeye başlamışlardır. Bununla birlikte biyobozunur polimerlerin kullanımı da artmıştır.

2.2.3 Polimer Matrisler

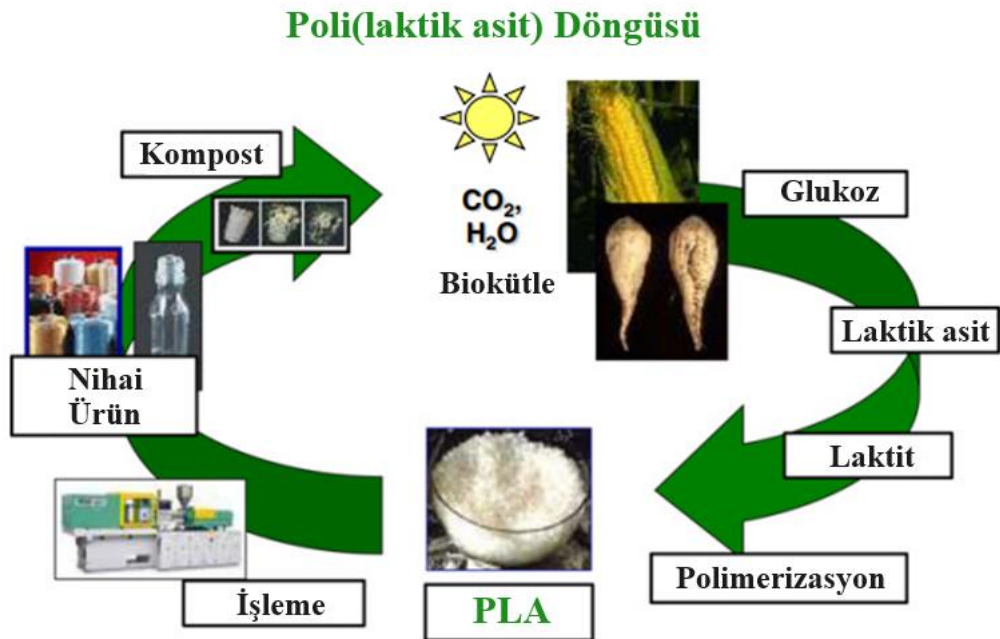
Polimer reçinenin matris fazı, elyafında takviye elemanı olarak kullanıldığı kompozitlere polimer matrisli kompozitler denir. Yüksek korozyon direnci ve yüksek özgül mukavemet elde etmesi sebebiyle polimer matrisli kompozit malzemelere ilgi çok yüksektir. Bu nedenle, daha hafif ürünlerin tasarımı, mekanik özelliklerinin önemli bir şekilde geliştirilmesi ve üretiminin uygun olmasıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Yaprak Aydın ve Altun, 2020). Termal dirençlerinin düşük olması ve termal genleşmelerinin yüksek olması ise polimer matrisli kompozitlerin önemli dezavantajları arasında yer alır (Callister ve Rethwisch, 2014).

Polimer matrisli kompozit malzemeler termoplastik ve termoset olmak üzere iki gruptan oluşmaktadır. Termoplastik matrisler termoset matrislerle kıyaslandığında geri dönüşüm imkanı olan malzemelerdir. Termoplastik malzemeler üretildikten sonra ısıtılıp tekrardan şekil verilebilir hale getirilebilir. Sıcaklık değerlerinin değiştirilmesiyle termoplastik matrislerin yalnızca fiziksel özellikleri değişirken, kimyasal özelliklerinde bir değişiklik meydana gelmez. Bunun nedeni, termoplastik malzemelerin uzun molekül zincirlerinin birbirine ikincil bağlarla bağlı olmasıdır. Bu molekül zincirleri doğrusaldır ve çapraz oluşturmazlar. Bu nedenle, termoplastik materyaller ısıtıldığında atomlar arası bağlar gevşer ve moleküller birbirlerinin üzerine kayarlar. Akrilik, asetal, akrilonitril-bütadien-stiren (ABS), politetra floroetilen (PTFE), poliamid (PA), polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinil klorür (PVC) gibi plastikler termoplastiklerin en yaygın kullanılan örnekleri arasında yer alır. Termoset matrislerin üretimi sırasında sadece bir defa ısıtılıp şekillendirilir, şekillendirildikten sonra malzeme tekrar ısıtılıp şekillendirilemezler. Bunun sebebi ise termoset matrisli malzemeler çapraz bağ yaparlar. Bu durumda moleküller ısıtıldığında atomlar birbirlerinin üzerine kaymazlar ve bu malzemeler çözünmezler. Termosetler termoplastikler ile kıyaslandığında mukavemet ve sıcaklığa karşı dayanımları bakımından daha gelişmiştir ancak geri dönüşümleri mümkün olmadığından ve ısıtma soğutma esnasında kimyasal değişimlere uğramadığından termoplastik malzemeler termoset malzemelere alternatif olarak kullanılmaktadır. Epoksiler, polyesterler,

vinylester ve fenolik reçine matrisler termosetlerde en yaygın kullanılan örneklerdir (Özer, 2015).

2.2.3.1 PLA

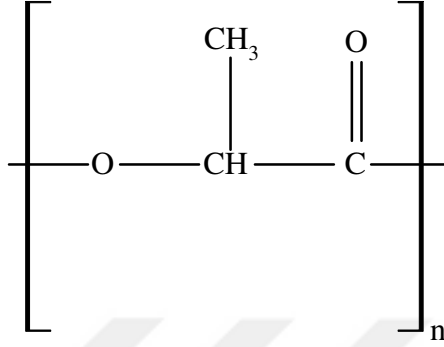
Polilaktit veya polilaktik asit olarak isimlendirilen PLA, tekrarlayan birimleri laktik asitten oluşan yani mısır, nişasta ve şeker pancarı gibi ucuz ve tamamıyla yenilenebilir kaynaklardan kolay biyoteknolojik yöntemlerle elde edilen termoplastik, alifatik bir polyester türüdür. Polilaktik asidin biyoyumlu ve biyobozunur olması, farklı karıştırma tekniklerinde kolay işlenebilir çok yönlü bir termoplastik olması, işleme sırasında fazla enerjiye ihtiyaç duyulmaması, nispeten iyi mukavemete sahip olması, düşük etkili sera gazı polimeri olmasından dolayı birçok biyopolimer arasında öne çıkmaktadır. PLA bu iyi özelliklerinin yanında düşük ergime sıcaklığı, düşük darbe direnci ve gevrekliği, düşük gaz bariyer özelliklerine sahip olmasından dolayı da uygulama alanını kısıtlamaktadır. PLA'nın geri dönüşüm süreci Şekil 2.6'da görülmektedir (Murauri ve Dubois, 2016).



Şekil 2.6 : PLA'nın geri dönüşüm süreci.

Laktik asit ve laktit genellikle aşağıda bahsedilen yöntemlerle polimerleştirilerek poli(laktik asit) veya poli(laktit) elde edilir. PLA laktik asitin kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenmesiyle oluşan polimerler polilaktik asit, iki laktik asitten laktidin halka açılma polimerizasyonu ile de sentezlenmesiyle oluşan polimerler polilaktit olarak isimlendirilir. En ucuz polimerizasyon yöntemi

kondenzasyon polimerizasyonudur ancak bu polimerizasyon yöntemi sonrası ortaya çıkan polimerin molekül ağırlığı çok düşük olup bu yüzden de kırılgan özellik göstermektedir. Laktidin halka açılma polimerizasyonunda ise polimerin yapısı kontrol edilerek istenilen özelliklerde ürün elde edilebilir. Ayrıca yüksek molekül ağırlıklı polilaktik asit oluşturmak için en çok başvurulan yöntemdir.

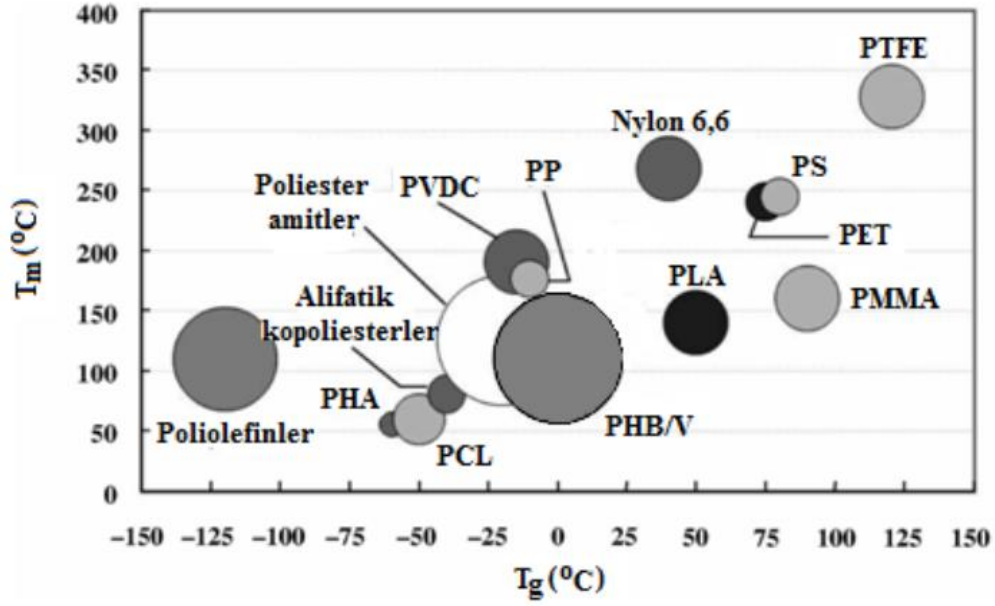


Şekil 2.7 : PLA'nın kimyasal yapısı.

Şekil 2.7'de kimyasal yapısını gördüğümüz PLA'nın kullanım alanı olarak tüketici mallarının üretiminde; üst giyim, döşemelik kumaş, otomotiv tekstili vb. tekstil ürünlerinde, çatal, bıçak, tabak, bardak gibi mutfak malzemelerinde ve yiyecek paketlenme malzemelerinde kullanılmaktadır (Karagöz, 2012). Elektronik ürünler olarak kompakt diskler ve kılıfları, müzik ekipmanlarının ana kasası, bilgisayar klavyeleri vb. ürünlerde kullanılmaktadır. Otomotiv sektöründe ise zemin kaplamalarında, yedek lastik korumasında, kapı pervazında, kapı iç döşeme kumaşlarında, yan gövde korumasında kullanılmaktadır. Biyomedikal alanında ise ilaç salım ve dağıtımı, damar iskelet sistemi ve doku mühendisliği alanlarında kullanılmaktadır (Üner ve Koçak, 2012).

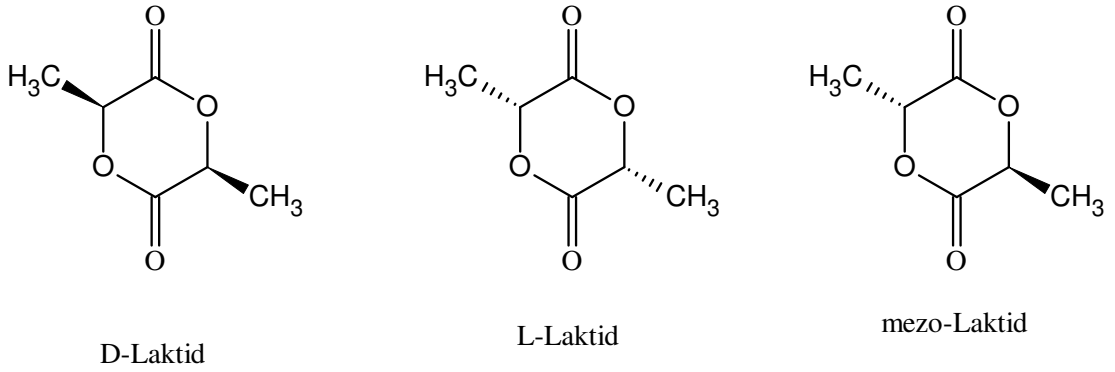
PLA'nın Termal Davranışı

Polilaktik asitin termal özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için ilk T_g ve T_m sıcaklıklarına bakılır. Çünkü bu sıcaklıklar termal işleme özelliklerini belirler. Bu sıcaklıkları etkileyen yani termal davranışı belirleyen başlıca parametreler malzemenin üretiminde kullanılan katkı maddeleri, monomerler, su içeriği, kullanılan başlatıcı miktarı ve katalizlerdir. Bu parametrelerin değişmesiyle beraber polilaktik asitin de T_g ve T_m değerleri değişmektedir. T_g değeri yaklaşık 60 °C olup erime sıcaklığı ise 177 °C-193 °C arasındadır. Farklı polimerler ile PLA'nın termal özelliklerinin karşılaştırılması Şekil 2.8'de verilmiştir (Karagöz,2012).



Şekil 2.8 : Farklı polimerler ile PLA'nın termal özelliklerinin karşılaştırılması.

PLA'nın temel monomeri laktik asittir ve optik olarak L ve D formlarına sahiptir. Yapısındaki bu L ve D izomerlerin oranı polilaktik asitin kristalizasyonunu, bozunma davranışını ve işlenebilirliğini belirler. Bu iki izomerden dört çeşit polimer yapı üretilebilir. Bu yapılardan ilki PLLA olarak adlandırılan poli(L-laktik asit)tir. Yarı kristal olan PLLA'nın yapısında sadece L-laktid bulunur ve en yüksek erime sıcaklığına sahiptir. Bu erime sıcaklığı 173-178 °C civarındayken, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ise 50-80 °C arasındadır. İkinci yapı PDLA poli (D-laktik asit) olup kristalimsi, normal zincir yapısına sahiptir ve yapısında D izomeri bulunur. Üçüncüsü PDLLA poli (D, L-laktik asit) ise amorfudur ve bu da normal zincir yapıya sahiptir. Sonuncusu ise meso-PLA olup meso-laktidin polimerizasyonu sonucu elde edilmiştir (Xiao ve diğ, 2012). PLA zincirindeki L-izomerinin oranı azaldıkça T_g değeri de azalma eğilimi gösterir. Kopolimerizasyon ile üretilen polilaktik asitte D izomerinin oranı arttıkça daha düşük kristalleşme davranışı göstererek erime sıcaklığı da düşmektedir. Bu oran %12-15'i geçmesi halinde yapı amorf hale gelir. Yenilenebilir kaynaklardan üretilen polilaktik asit L-laktik asit şeklinde bulundurulur (Karagöz, 2012; Xiao ve diğ, 2012). Şekil 2.9'da laktid izomerlerinin yapıları gösterilmiştir (Karagöz, 2012).



Şekil 2.9 : Laktid izomerlerinin yapısı.

2.3 Tarımsal Atık Takviyeli Biyokompozitler

Plastikler az maliyetle ve kolay bir şekilde elde edilmesiyle çok yaygın kullanılarak hayatımızda yer almıştır. Artan nüfusla beraber artan plastik üretimi ve kullanımı çevre ve doğaya zarar vermesiyle beraber petrol hammaddesinin de azalmasına sebep olmaktadır. Çünkü bu plastikler petrokimyasal kökenli olup birçoğu biyobozunur değildir. Bu sorunu gidermek için üretilebilen, biyolojik olarak parçalanabilen, sürdürülebilir tarımsal atıklara yönelim olmuştur. Doğal ve sentetik malzemelerin biyolojik olarak bozunabilir polimerlerle bir araya getirilmesi sonucu hem bu problemlere çözüm olacaktır hem de hem de daha ekonomik olacaktır. Son yıllarda tarımsal ürünler (buğday samanı, fındık kabuğu, hurma çekirdeği vb.) ile selüloz bazlı doğal lifler (jüt, keten, kenaf, ananas yaprağı lifleri vb.) biyobazlı kompozitlerin üretiminde takviye malzemesi olarak kullanılmaktadır. Kullanım alanlarına değinecek olursak ambalaj sektöründe, tek kullanımlık ürünlerde, otomotiv sektöründe, inşaat sektöründe kullanılmaktadır (Bayındır, 2022).

2.4 Polimer Kompozitlerin Üretim Yöntemleri

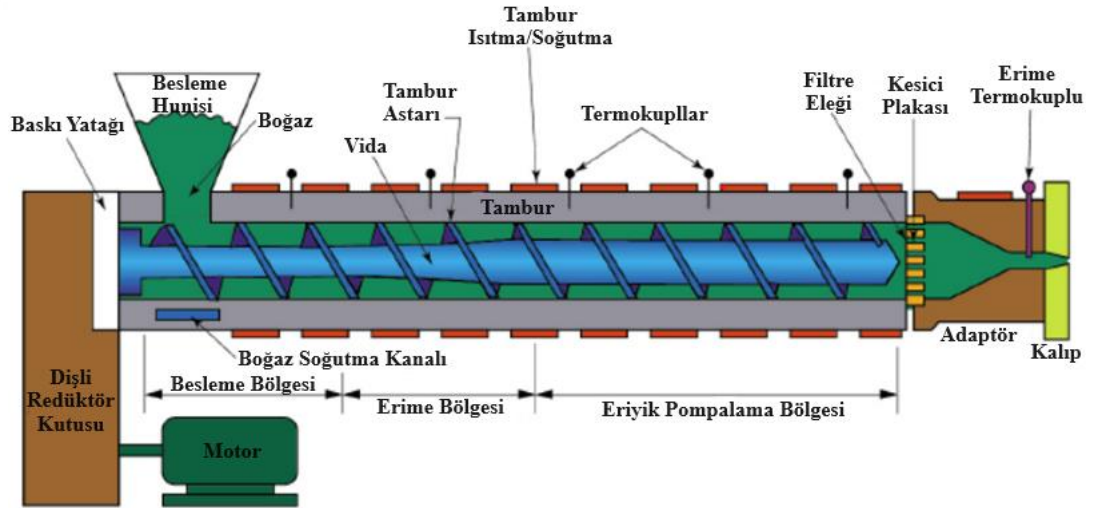
Polimer kompozitlerin üretimi için en uygun üretim yöntemleri ekstrüzyon, sıcak kalıplama ve enjeksiyon kalıplamadır.

2.4.1 Ekstrüzyon

Malzemenin kovanlara yerleştirilerek basınç altında bir ıstampa yardımıyla, belirli profillerdeki matrislerin içinden geçirilerek şekillendirilmesine ekstrüzyon adı verilir. Genellikle termoplastiklerin şekillendirmesinde kullanılan ekstrüderle çubuklar, levhalar, plastik tüpler, borular ve filmlerin üretimi yapılır.

Ekstrüzyon sürekli veya yarı sürekli olmak üzere iki şekilde yapılabilir. Bazı malzemelere soğuk çekme yapılırken, bazılarında sıcak çekme yapılır. Soğuk çekmeye örnek verecek olursak en çok kuvvetli naylon filamentlerin üretilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Amorf haldeki polimerik zincirler, soğuk çekme sonucu kristal üç boyutlu paketlenabilir yapılar oluşarak dayanımında artış görülür.

Şekil 2.10'da gösterildiği gibi ekstruder çeşitli bölümlere sahip bir işleme makinesidir (Faray ve diğ, 2019). Üretilecek polimer malzeme kullanılacak katkı malzemeleriyle karıştırılıp besleme hunisine koyulur. Daha sonrasında besleme hunisinden gönderilen malzeme ısıtıcılar vasıtasıyla eritilip döner vida sistemiyle homojenleşme sağlanarak ekstrüder çıkışına bağlanmış bir kalıba basılır. Bu sistemde farklı ısı bölgeleri, ısı kontrol panelleri, filtre veya süzgeç gibi bölümler bulunur (Beşergil, 2016).



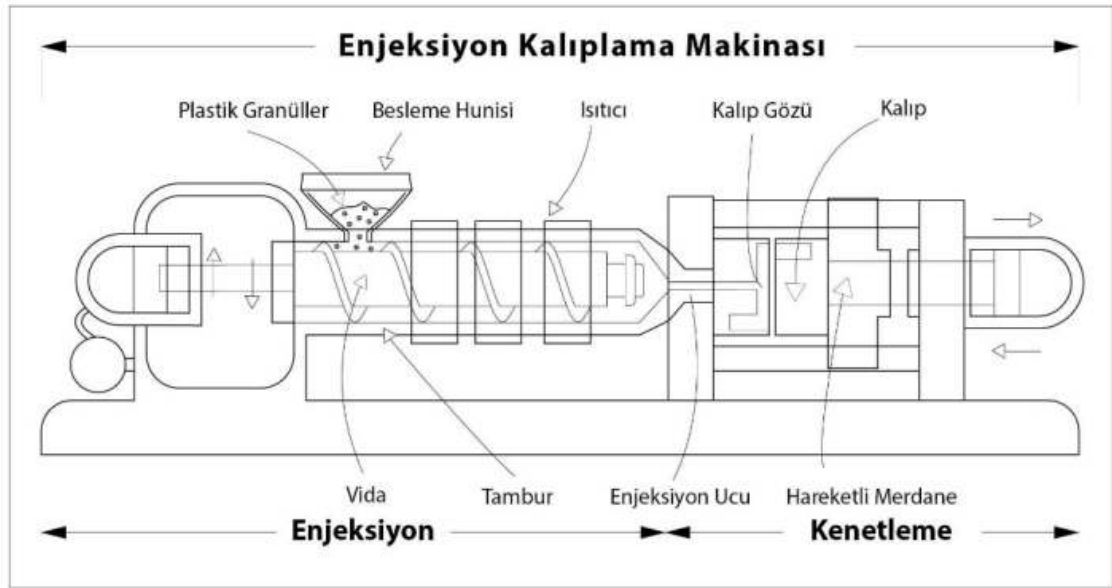
Şekil 2.10 : Ekstrüzyon Yöntemi.

2.4.2 Sıcak Kalıplama

Cihaz alt ve üst çene olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. Bu çeneler üretilecek numuneye göre istenilen sıcaklığa ayarlanmaktadır. Çeneler istenilen sıcaklığa ulaştıkları zaman şekillendirme yapılacak kalıba yerleştirilen numune alt çeneye koyulur. Üretilecek numuneye göre istenilen basınç ayarlanıp preslenir. Bu çenelerin içerisinde soğutma kanalları geçmektedir. Kalıplama işlemi bittikten sonra soğuk su bu kanallardan geçerek çenelerin soğumasını sağlar dolayısıyla erimiş numunede kalıp içerisinde soğuyarak kalıbın şeklini almış olur.

2.4.3 Enjeksiyon Kalıplama

Üretilecek termoplastik granül veya toz halindeki malzeme enjeksiyon kalıplama makinesine bir Şekil 2.11’de görüldüğü gibi bir hazneden gönderilir (Gülmez, 2018). Döner ve pistonlu vida malzemeyi boru boyunca taşıyarak kalıba ulaştırır. Borunun çevresi ayarlanabilir ısıtıcılarla sarılmıştır. Gönderilen malzeme ayarlanan sıcaklık boyunca ilerlerken erir ve ısıtılmış kalıba enjekte edilir. İstenilen boyutlara çok yakın hassas ürünler üretilebilir. Her defasında birden çok parça üretmek mümkündür.



Şekil 2.11 : Enjeksiyonla Kalıplama Yöntemi Şematik Gösterimi.

2.5 Karakterizasyon Yöntemleri

Otomotiv sektörü yaşantımızda önemli bir yere sahiptir. Sağladığı avantajlarla beraber birtakım sorunlara da sebep olmaktadır. Bu sorunların başında fosil kaynakların hızla tüketilmesi ve geri dönüştürülemediği için atık probleminden kaynaklı zararlı emisyonlar, sera etkisi gibi tüm dünyayı etkileyen çevre sorunları gelmektedir. Araç tasarımı yapılırken kullanılacak malzemenin emniyet, ömür, ekonomiklik, konfor özelliklerine bakılır. Bu özellikler baz alınarak belirtilen sorunları çözmek için alternatif malzemelere yönelim olmuştur. Bu yönelimle birlikte hem daha hafif araçların üretimi sağlanarak daha az yakıt tüketimi ve zararlı emisyon ortaya çıkması hem de geri dönüştürülebilir ve ekonomik olması amaçlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonunda herhangi bir sorunla karşılaşmadan istenilen özelliklerin elde edilip

edilmediğine bakmak için bazı testler yapılır. Bu testlerden bazılarına aşağıda yer verilmiştir.

2.5.1 Mikroyapısal ve Mekanik Özelliklerin Karakterizasyonu

2.5.1.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, elektron tabancasından üretilen bir ışın demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir sistemdir. Numune yüzeyindeki atomlarla etkileşen elektronlar içerisinde numunenin kompozisyonuyla ilgili bilgiler bulunduran farklı sinyaller üretir. Bu farklı sinyallerin içerisinde kristal yapıların belirlenmesi, yüzey kırıklarını açıklayabilmesi ve kimyasal bileşimlerdeki değişikliklerde mevcuttur.

2.5.1.2 FTIR analizi

Spektroskopi farklı türde ışınların madde ile etkileşiminin incelenmesine dayanır. Bunlardan biriside kızılötesi (IR) spektroskopisidir. Kızılötesi ışık kullanılarak numunelerin farklı dalga boyundaki ışığın ne kadarını absorbe ettiği ölçülür. Bu absorpsiyon pikleri atomlar arasındaki bağların titreşimi sonucu ortaya çıkan frekanslara karşılık gelir. Bu titreşim biçimleri ise bağ açısına ve uzunluğuna göre değişmektedir (Büyüksırt ve Kuleşan, 2014; Yakut ve diğ, 2022).

2.5.1.3 Yoğunluk-su alımı testi

Üretilen numuneler şartlandırılmış oda koşullarında duyarlı terazide tartılıp kumpas ile ölçüldükten sonra distile suya koyulup deney boyunca bekletilir. Yapılacak olan standarda göre belirli aralıklarda ölçümler tekrarlanır. Deney bitiminde gerekli formüller kullanılarak yoğunluk, su alma oranı belirlenir.

2.5.1.4 Çekme testi

Mekanik testler malzemelerin özelliklerini ortaya çıkarmak için yapılan testlerdir. Mekanik testlerin başında çekme testi gelmektedir. Çekme testi statik yük altında malzemelerin elastik ve plastik davranışlarını belirlemek amacıyla yapılan bir testtir.

Çekme cihazında deney numunelerinin sabitlendiği aşağı, yukarı hareket edebilen iki çene ile bu çenelere kuvvet veya hareket veren ve bu büyüklükleri ölçen bölümler bulunmaktadır. Standartlara uygun boyutlarda üretilen dikdörtgen veya daire kesitli

numuneler çenelere sabitlendikten sonra çenelerden birisi sabit hızda hareket ettirilerek numunelere eksenel ve farklı kuvvetler uygulanır ve bu kuvvete karşılık gelen uzama kaydedilir (Uludağ Üniversitesi, 2018).

2.5.1.5 Üç nokta eğilme testi

Üç nokta eğilme testinin yapılmasındaki amaç malzemenin eğilmeye karşı mekanik özelliklerini belirlemektir. Eğilme testleri içerisinde en çok kullanılan yöntem budur. Standartlara uygun boyutlarda üretilen dikdörtgen veya daire kesitli numunenin iki desteğe konularak üzerine ortasından bir kuvvet uygulanması sonucu oluşan şekil değişimi eğilme deneyinin temel prensibidir. Eğilme deneyinden elde edilen sonuçlar arasında eğilme momenti (M_e), eğilme gerilmesi (σ_e), elastisite modülü (E_e) ve deformasyon miktarı (δ) gibi değerler belirlenir (Bursa Teknik Üniversitesi, 2016a).

2.5.1.6 Darbe testi

Malzemelerin özellikle dinamik yüklere karşı kırılması için gerekli enerji miktarını tespit etmek ve malzemelerin gevreklik-süneklik özellikleri hakkında bilgi edinmek amacıyla yapılan testtir.

Charpy, Izod ve düşen ağırlık darbe testi olmak üzere üç yöntem vardır. Charpy deneyinde numune yatay şekilde deney cihazına yerleştirilir ve sarkaç belirli yükseklikten serbest bırakılarak ucundaki çekiçle darbe yapıp numunenin kırılması için harcanan enerji ölçülür. Izod deneyinde ise numune dikey şekilde deney cihazına yerleştirilir ve sarkaç belirli yükseklikten serbest bırakılarak ucundaki çekiçle darbe yapıp numunenin kırılması için harcanan enerji ölçülür. Son olarak düşen ağırlık darbe testine değinilecek olursa numunenin üzerine belirli bir ağırlıktaki parça düşürülür ve numunede oluşan deformasyon incelenir (Bursa Teknik Üniversitesi, 2016b).

2.5.2 Termal ve alev geciktirici özelliklerin karakterizasyonu

2.5.2.1 Termogravimetrik analizi (TGA)

Termal özelliklerin belirlenmesinde kullanılan önemli bir tekniktir. Sıcaklığın veya zamanın değişmesiyle malzemenin kütlesinde meydana gelen değişimi ölçen bir yöntemdir. TGA cihazında fırın içinde bir hassas terazi mevcuttur. Bu hassas terazinin içerisine deney numunesi koyulup fırının kapağı kapatılarak programlı olarak

sıcaklığın arttırıldığı bir ortamda oksijen veya azot gazlarının varlığında numune kütlesindeki değişiklik kayıt altına alınır. TGA sıcaklığı 2000 °C'ye kadar çıkarılabilir (Karakeçili, 2017, 2018).

2.5.2.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DSC)

Kontrollü bir atmosferde numunenin belli bir hızda ısıtılıp, soğutulması ve belirli sıcaklıklarda bekletilmesi sonucu deney numunesi ile referans numunesi arasında meydana gelen ısı akışı farkının ölçülmesi tekniğine dayanır. DSC 60 °C-1500 °C arası sıcaklıklara çıkabilir. Camsı geçiş sıcaklığını, erime sıcaklığını, kristal faz geçiş sıcaklığını, reaksiyon enerjisini ve sıcaklığını, özgül ısı kapasitesini, termal kararlılığı, vb. özellikleri belirlemek için kullanılmaktadır (Erdemir ve Hekimoğlu, 2022).

2.5.2.3 Yük altında eğilme sıcaklığı (HDT)

Numunelerin termal deformasyon ve vicat yumuşama noktası sıcaklığını ölçmek için kullanılan bir yöntemdir. Kontrollü ısıtılan yağ banyosunun içerisine standarda göre hazırlanan numune yerleştirilir. Numuneye belirli bir yük uygulanarak 1 mm²'lik batma yüzey alanlı vicat iğnesinin battığı sıcaklık yumuşama sıcaklığı olarak tespit edilir. Kısa zamanda ısıl direnci tespit etmek için yük altında eğilme sıcaklığı kullanılır. Yağ banyosunun içerisinde bulunan aralarındaki mesafe yapılacak standarda göre ayarlanan iki destek üzerine numune yerleştirilir. Kontrollü sıcaklık arttırılarak numunenin orta noktasına belirli bir yük uygulanır. Numunenin orta noktasından eğildiği andaki sıcaklık ise eğilme sıcaklığı olarak tespit edilir.

2.5.2.4 Yanma testi

Polimer malzemelerin yanma direnci özelliklerini belirlemek için standart test yöntemleri ve prosedürler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden birisi de UL-94 yanma testidir. Bu test, mühendislik uygulamalarında, dikey (UL-94V) ve yatay (UL-94H) konumlu deney numunelerinin küçük alevli bir tutuşturma kaynağı (alev beki) ile temas halindeyken yanma özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Standarda göre hazırlanan UL-94V düzeneğine dikey olarak yerleştirilen test numunesinin 10 saniye aralıklarla aleve maruz bırakıldıktan sonra alevin uzaklaştırıldığı zaman alev sönme süresi kaydedilip pamuğa damlama yapıp yapmayacağı gözlenir. Deney sonuçlarından elde edilen t1, t2 ve t3 değerlerine bağlı olarak malzemelerin V-0, V-1

ve V-2 sınıflandırması yapılır. Bu sınıflandırma Çizelge 2.1’de verilmiştir (Url-2, 2023).

Çizelge 2.1 : UL-94V yanma direncinin sınıflandırılması.

Kriter Koşulları	V-0	V-1	V-2
Her uygulanan alevden sonra numunenin kendini söndürme süresi (t_1 , t_2)	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Herhangi bir koşul seti için toplam alev sonrası süre (5 numune için $t_1 + t_2$)	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
İkinci alev uygulamasından sonra kendini söndürme süresi ve sönme sonrası kor görünümünün devam etme süresi ($t_2 + t_3$)	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
Herhangi bir numunenin tutma kelepçesine kadar alev alması veya parlaması	Hayır	Hayır	Hayır
Alevli parçacıklar veya damlalarla tutuşan pamuk göstergesi	Hayır	Hayır	Evet

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Son yıllarda çevre kirliliğinin artması, petrol kaynaklarının azalması ve küresel ısınma problemlerinin gündeme gelmesiyle yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilen kaynaklardan üretilen malzemeler araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Yapılan bilimsel çalışmalar, yeşil kompozitlerin sürdürülebilirlik, biyolojik olarak parçalanabilme, yüksek özgül mukavemet ve yüksek özgül modül gibi özellikleri sebebiyle çeşitli uygulamalarda kullanılan kompozitlere iyi bir alternatiftir. Fakat yüksek nem emilimi, matris ile doğal lifler arasındaki zayıf arayüzey bağı, düşük darbe dayanımı, düşük yanma dayanımı ve oldukça düşük dayanımının geliştirilmesi yönündeki çalışmalar devam etmektedir. Doğal lif olarak fındık kabuğu, kayısı çekirdeği, vişne çekirdeği, ceviz kabuğu, yumurta kabuğu, kestane meyve kabuğu, zeytin çekirdeği, şeftali çekirdeği gibi çeşitli atıkların kullanılmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Yapılan araştırmada şeftali çekirdeği kabuğu atıklarının kullanıldığı çalışmalarda matris malzemesi olarak polipropilen (PP), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), doymamış ortoftalik polyeşter reçine polimerler ile çalışılmıştır. Fakat grafen katkılı şeftali çekirdeği takviyeli PLA biyokompozitlerin mekanik, termal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi ile alakalı bir bulguyla karşılaşılmamıştır.

Singh ve diğ., (2011), tarafından yapılan araştırmada grafenin, iki boyutlu monoatomik kalın bir yapı taşı olduğu ve karbon allotropunun, 21. yüzyılın egzotik bir malzemesi olarak ortaya çıkmasıyla birlikte olağanüstü yük taşıma, termal, optik ve mekanik özellikleriyle dünya çapında ilgi gördüğünü belirtmişlerdir. Grafen ve türevleri hemen hemen her bilim ve mühendislik alanında çalışıldığını ve son gelişmelerin, grafen bazlı malzemelerin elektronik ve optoelektronik cihazlar, kimyasal sensörler, nanokompozitler ve enerji depolama üzerinde derin bir etkisi olabileceğini söylemişlerdir. Bu derleme makalesinin amacının, grafenin bugüne kadarki kapsamlı bilimsel ilerlemesini sağlamak ve gelecekteki perspektifini değerlendirmek olduğunu ve tek katmanlı grafenin, grafen nanoşeritler, kimyasal olarak türetilmiş grafen ve grafen bazlı polimer ve nano parçacık kompozitlerinin çeşitli sentez süreçleri gözden geçirilmesidir. Yapısal, termal, optik ve elektriksel özellikleri de potansiyel

uygulamaları ile birlikte tartışılmış ve makale, grafen ve ilgili malzemelerin çevre üzerindeki etkisi, toksikolojik etkileri ve hızla gelişen bu alanda gelecekteki beklentileri hakkında kısa bir tartışma ile sona ermiştir.

Seki ve diğ (2012) yaptıkları çalışmada, doymamış polyester matris malzeme olarak kullanılmıştır. Huntit minerali ise takviye olarak kullanılmıştır. Polyester matrise (ağırlıkça %1, %3 ve %5) oranında huntit ilave edilmesiyle üretilen kompozitlerin mekanik, termal ve morfolojik özelliklere etkisi incelenmiştir. Polyester matrise ağırlıkça %3 oranında Huntit ilave edildiğinde çekme ve eğilme mukavemeti değerlerinde sırasıyla %19 ve %6 oranında artış görülmüştür. Ayrıca polyesterin maksimum bozunma sıcaklığı 383 °C'den 398 °C'ye çıkmıştır. Fakat polyester matrise ağırlıkça %5 oranında Huntit eklendiğinde, matris içerisinde 10 µm'den büyük huntit topakları gözlemlenmiş ve bu kompozitin çekme, eğilme dayanımlarında düşme meydana gelmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda ağırlıkça %3 oranında Huntit mineralinin eklenmesi, doymamış polyester matrisi için takviye edici bir etki yarattığı ve bu da daha iyi mekanik, termal özellikler sağladığı sonucuna varılmıştır.

Atay ve Çelik (2013) yaptıkları çalışmada, etilen vinil asetat kopolimerine (EVA) farklı oranlarda ve farklı parçacık boyutlarında Huntit/hidromanyezit mineralleri eklenerek üretilen kompozitlerin mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Polimer matris olarak %28 vinil asetat içeriğine sahip poli(etilen-ko-vinil asetat) EVA kullanılmıştır. Dolgu maddesi olarak ağırlıkça %49 ila %69 (%49, %55, %61, %64, %67, %69) arasında değişen oranlarda ve ayrıca (0,1µm, 1µm ve 10µm) farklı boyutlara sahip Huntit/hidromanyezit mineralleri kullanılarak üretilen kompozitlerin mekanik özelliklerini incelediklerinde HH mineral oranlarının artması polimer kompozitin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilediği bunun sebebinin ise dolgu maddesi-polimer matris arasındaki zayıf uyumluluk ve zayıf yapışma ile ilişkili olabileceği ayrıca kompozitte büyük parçacıkların veya topakların bulunduğu bu durumun da kompozitin mukavemetini bozduğunu ifade etmişlerdir. Ancak HH minerallerinin parçacık boyutunun küçültülmesiyle daha iyi mekanik özellikler elde edildiğini bildirmişlerdir. Bunun sebebi olarak da parçacık boyutu, dolgu maddesinin spesifik yüzey alanını doğrudan etkileyerek kompozitle temas eden yüzey alanını arttırmasıyla matris-takviye elemanı etkileşimlerini de arttırdığı belirtilmiştir.

Akan (2013) yaptığı çalışmada, polietilen tereftalat (PET) ın mekanik özelliklerini düşürmeden alev geciktirici özelliklerini arttıran birbiriyle sinerji yapabilen PET'e

uygun alev geciktirici katkı maddelerini araştırmıştır. Ana katkı maddesi olarak %10 oranında çinko fosfinat kullanılmıştır. Sinerji etki için ise ilk olarak %2 oranında nano-çinko borat kullanılmıştır. Araştırmalar sonucunda %2 nano-çinko borat kullanımıyla alev geciktirici özelliği iyileşmesine rağmen mekanik özellikleri oldukça düşmüştür. Bunun sebebinin aglomerasyon olabileceği düşünülerek çinko borata yüzey işlemi uygulanmıştır. Fakat saf PET ile karşılaştırıldığında gerilme mukavemeti düşük olduğu için ikinci sinerji ajanı olarak %2, %4, %10 oranlarında huntit-hidromanyezit kullanılmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda %2 huntit-hidromanyezit ve %10 çinko fosfinat içeren PET numunesi hem yeterli alev geciktirici özellik göstermiş hem de kopma uzama değeri saf PET'e kıyasla daha yüksek çıkmıştır. Saf PET'le karşılaştırıldığında çekme dayanımı değerleri biraz düşmesine rağmen çinko borat içeren PET numunelerinden ise çok daha iyi çıkmıştır. Yapılan çalışma sonucunda hem çinko boratın hem de huntit-hidromanyezitin sinerjistik etkisi doğrulanıp, farklı yüzey modifikasyonu kullanılarak huntit-hidromanyezit ve çinko fosfinat arasında daha iyi bir sinerjiye yol açabileceği söylenmiştir.

Şen ve diğ (2014) yaptıkları çalışmada, polianilin matris içerisine belirli oranlarda (ağırlıkça %10, %15, %20, %25, %30) huntit-hidromanyezit mineralleri katılarak oluşturdukları kompozit numunelerinin kimyasal yapıları Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi ile araştırılıp, termal özellikleri termogravimetrik analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetri ile belirlenmiştir. Numunelerin yüzey morfolojileri ise taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda üretilen kompozit numuneler kontrol numunesi olan polianilinle kıyaslandığında üretilen kompozit numunelerin termal olarak daha kararlı olduğu ve huntit-hidromanyezit mineralleri ilavesiyle camsı geçiş sıcaklıklarının yükseldiği bildirilmiştir. SEM analiz sonucu incelendiğinde kompozitlere huntit eklenmesiyle numune yüzeyinin düz hale geldiği gözlemlenmiştir.

Yenier ve diğ, (2015), yaptıkları çalışmada matris olarak kitosan takviye elemanı olarak da grafen kullanmışlardır. Kitosan biyopolimerine farklı oranlarda (ağırlıkça %1, %2 ve %3) grafen eklenerek çözelti döküm tekniği ile hazırlanan biyokompozit numunelerine sonrasında çekme testlerini yaparak kompozitlerin çekme dayanımı ve Young modülünü, termal iletkenliğine bakarak da grafenin kitosanın termal iletkenliğine etkisini incelemişlerdir. En iyi sonuç kitosan içerisine %2 grafenin katılmasıyla elde edilmiştir. Kitosan içerisine %2 grafenin katılmasıyla kitosanın

çekme dayanımı ve Young Modülü sırasıyla %72, %170 artarken termal iletkenliğinde %258 arttığını fakat artan grafen miktarıyla biyokompozitlerin mekanik özelliklerinin azaldığını söylemişlerdir.

Wechsler ve diğ (2019) yaptıkları çalışmada, şeftali çekirdeklerinin polipropilen bazlı kompozitlerde kullanımı araştırılmıştır. Çalışmada polipropilen (PP) matris malzeme olarak kullanılmıştır. Şeftali çekirdeği ve çam ağacı ise dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Polipropilen matrise %50, %60 oranında şeftali çekirdeği ve %60 oranında çam ağacı eklenmesi ile üretilen numuneler kontrol numunesi ile karşılaştırıldı. Daha sonrasında bu kompozitlerin mekanik ve fiziksel özellikleri araştırılmıştır. Şeftali çekirdeği ilavesi ile elde edilen her iki kompozit, radiata çamı bazlı kompozitlere göre gelişmiş fiziksel özellikler ve daha yüksek gözeneklilik sergilemiştir. Fakat şeftali çekirdeği bazlı kompozitler, çam ağacı tozu ilaveli kompozitlere göre daha düşük mekanik özellikler göstermiştir. Bu fark, kompozitlere daha fazla miktarda şeftali çekirdeği ilave edilmesiyle artmıştır. Daha düşük mekanik özellikler, çam ağacıyla karşılaştırıldığında şeftali çekirdeklerinin daha yüksek miktarda ekstraktif madde içermesine atfedilmiştir.

Tiwari ve diğ, (2020), tarafından yapılan inceleme makalesinde çeşitli 2D malzemeler arasında, grafen, büyüleyici özellikleri nedeniyle son 2-3 yılda kapsamlı araştırmaların dikkatini çektiğini ve grafenin keşfinin, malzeme araştırmaları ve nanoteknoloji için muazzam bir destek ve yeni bir boyut sağladını belirtmişlerdir. Grafenin multidisipliner özelliklerinin, sağlıktan uzaya kadar geniş bir uygulama alanına sahip olduğunu ve modern grafen araştırmalarının, yeni grafen türevlerinin araştırılmasına ve bunların ürün ve cihazların imalatında kullanılmasına yönelik olduğunu söylemişlerdir. İşlevselleştirme veya yüzey modifikasyonu ile grafen özelliklerinin geliştirilmesi, başka bir yenilikçi yaklaşımdır. Bununla birlikte, diğer 2D materyaller gibi, grafen araştırmasının da son bilimsel çıktılar ışığında değişikliklere ve iyileştirmelere ihtiyacı olduğunu ve bu katkıda, farklı alanlardaki uygulamalar için grafen ve grafen bazlı malzemeler üzerine son araştırma çıktılarını yeniden değerlendirdiklerini belirtmişlerdir. Okuyucunun rahatlığı ve anlaşılabilirliği korumak için, önce grafenin bazı temel yönleri tartışılmış ve ardından grafen araştırmalarındaki son incelemeler sistematik bir şekilde araştırılmıştır. Genel olarak, bu inceleme makalesi, temel özellikler, en son araştırmalar ve uygulamalar açısından grafenin bir taslağını sunmuştur.

Araya Wong (2020) tarafından yapılan yüksek lisans çalışmasında maleik anhidrit aşılanmış PP ve HDPE matrislerine şeftali çekirdeği tozu katarak ürettiği biyokompozit numunelerin mekanik, termal ve su emme özelliklerini araştırmıştır. %5 ve daha fazla şeftali çekirdeği tozu ilavesiyle hidrofilik şeftali çekirdeği tozu ve hidrofobik polimerler arasındaki uyumsuzluk nedeniyle genel olarak mekanik özelliklerde bir azalma gözlemlenmiştir. Termal özelliklerde ise hem PP hem de HDPE'nin kristallliği, şeftali çekirdeği tozu ilavesiyle azaldığı; bunun sebebi olarak da dolgu maddelerinin polimer hareketini kısıtlaması ve kristal oluşumuna engel teşkil etmesinden kaynaklandığı söylenmiştir. Ayrıca şeftali çekirdeği tozu ilavesiyle su emiliminin önemli ölçüde arttığını gözlemlenmiştir.

Núñez-Decap ve diğ (2021) yaptıkları çalışmada, polipropilen (PP) matrisi içerisine katılan şeftali çekirdeği tozu ve kiraz çekirdeği tozu ile hazırladıkları kompozit malzemelerin mekanik, fiziksel, termal ve morfolojik özelliklerine etkisi incelenip, polipropilen matrisli (WSPPP) radiata çam talaş parçacıklarıyla üretilen ahşap plastik kompozit malzemeyle karşılaştırılmıştır. Şeftali çekirdeği tozu ve kiraz çekirdeği tozuyla üretilen kompozit malzemelerin termal karakterizasyonu, ahşap parçacıklarıyla yapılan kompozitlere benzer davranış tespit edilmiştir. Şeftali çekirdeği tozu-polipropilen bazlı kompozit malzemelerin mekanik ve fiziksel özellikleri, ahşap parçacıkları-polipropilen ile yapılan kompozitlere benzer özellik sergilediği bunda içerisindeki benzer miktarda ekstraktif maddeden kaynaklandığı söylenmiştir.

Topuz ve Orhan (2022) yaptıkları çalışmada, doymamış polyester reçineye (ağırlıkça %5, %10, %20 ve %40) farklı oranlarda ve (149-297µm) boyutunda şeftali çekirdeği tozu katarak elle döküm yöntemi ile hazırladıkları kompozit numunelerin mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Polyester reçineye şeftali çekirdeği kabuğunun eklenmesi ve şeftali çekirdeği kabuğunun oranının arttırılmasıyla çekme mukavemeti, elastikiyet modülü değerleri ve eğilme dayanımının azaldığı fakat sertlik değerinin ağırlıkça %40 hariç çok fazla olumsuz etkilenmediği tespit edilmiştir. SEM analizi incelendiğinde ağırlıkça %20 ve ağırlıkça %40 şeftali çekirdeği katkılı kompozit numunelerinde kabarcık oluşumu ve partikül agregasyonu görüldüğü bunda homojenasyonda azalmadan kaynaklandığı söylenmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kullanılan Malzemeler

Tez çalışmasında biyokompozitlerin üretiminde matris malzemesi olarak PLA kullanılmıştır. Katkı ve takviye malzemeleri olarak grafen, şeftali çekirdeği ve huntit-hidromanyezit kullanılmıştır.

4.1.1 PLA

Kullanılan PLA Luminy LX 175 granüldür (Şekil 4.1). Bu PLA; 1,24 g/cm³ yoğunluğa ve 6 g/10 dk (210 °C’de 2,16 kg) erime akış hızına sahiptir.

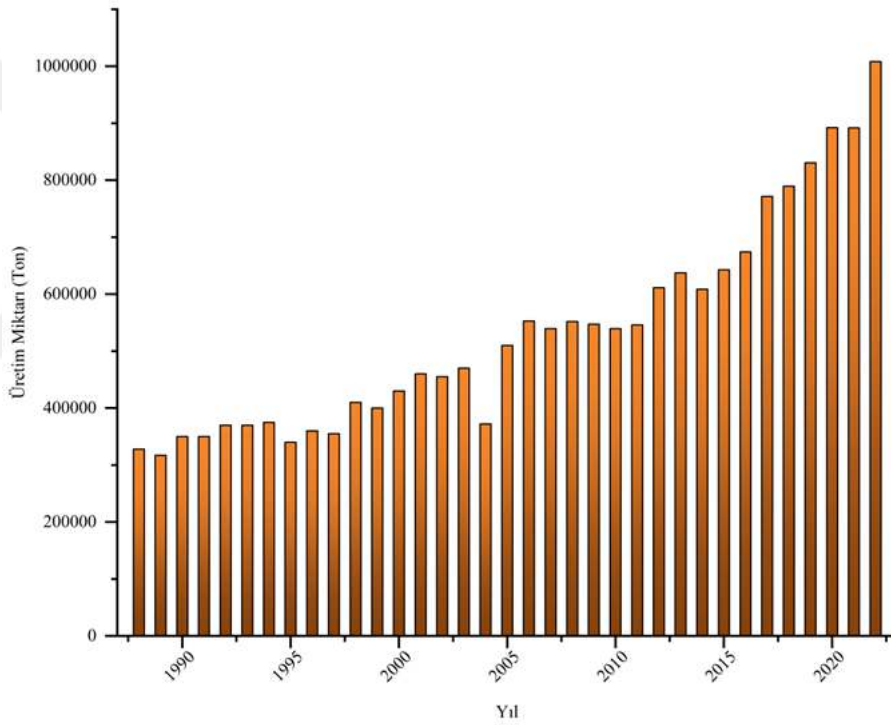


Şekil 4.1 : Saf PLA.

4.1.2 Şeftali çekirdeği

Şeftali çekirdekleri, Aroma firmasının üretim yaptığı Bursa Gürsu entegre tesisinden temin edilmiştir. Başta Çin olmak üzere Dünya’da ve Türkiye’de yetiştiriciliği yapılan şeftali gülgiller familyasından gelmektedir. Ilıman iklimi seven şeftali bol sulu ve tatlı bir meyve olmakla beraber sağlığa çok faydalıdır. Çoğunlukla 30 yıl yaşamakta ve aynı zamanda içerisinde (A, B, C ve K) vitaminleri ile kalsiyum, magnezyum, fosfor,

Çinko ve demir gibi mineralleri barındırmaktadır. Genellikle sanayiye meyve suyu, konserve, reel, marmelat etimi için gönderilen şeftali, etimi ve talebi çok olan bir üründür (Uçar ve diğ., 2021). Literatür araştırması sırasında şeftali çekirdeği kabuğunun kimyasal bileşimlerinin incelendiği bazı çalışmalar görülmüştür. Bu alışmalardan Zabaniotou ve arkadaşları (2008), Ramos ve arkadaşlarının (2009) yaptıkları çalışmalara bakacak olursak Zabaniotou ve arkadaşları (2008) eftali çekirdeği kabuğunda %27 sellz, %23,6 hemiselülöz, %48,2 lignin; Ramos ve arkadaşları (2009) eftali çekirdeği kabuğunda ise %30 sellz, %28 hemiselülöz, %30 lignin bulmuşlardır (şamdan, 2019’da atıfta bulunulduğu gibi). şekil 4.2’de yıllara göre ülkemizde üretilen şeftali miktarlarının yıllara göre dağılımı görülmektedir (TUİK, 2022).



şekil 4.2 : Yıllara göre şeftali üretim miktarları.

4.1.3 Grafen

Çalışmamızda Nanografi firmasından alınan %99,9 saflıkta, 1,5 m çapında ve 3 nm kalınlığında 800 m²/g özgül yüzey alanına sahip Graphene Nanoplatelet kullanılmıştır. Grafen mkemmek fiziksel ve yapısal özellikler sunan bir nano dolgu malzemesidir. Bal peteği şeklinde altıgen yapısı içerisinde düzenlenmiş olan karbon atomlarından oluşan iki boyutlu, tek katmanlı yapıdır. Bu yapı üstün mekanik mukavemet (Young modülü 1 TPa, ekme mukavemeti 130 GPa), elektriksel iletkenlik (104 S/cm), yüksek

yüzey alanı (teorik olarak 2630 m²/g), mükemmel kimyasal kararlılık ve esneklik özelliklerine sahip bir yapıdır (Kim ve Jeong, 2010; Murariu ve diğ., 2010). Bu özellikleri sayesinde birçok uygulama alanında yer alır.

4.1.4 Huntit-hidromanyezit

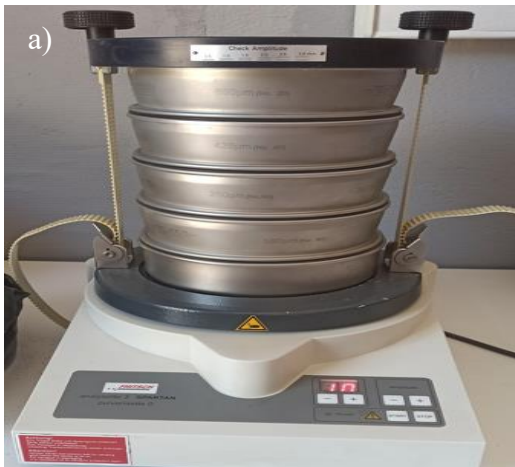
Polimerik malzemelerin kullanımını kısıtlayan en önemli dezavantajlardan birisi malzemelerin yanmaya karşı gösterdikleri direnç yani alev geciktirme özelliklerinin zayıf olmasıdır. Bunun nedeni ise polimerlerin içerisinde çok yüksek oranda karbon, hidrojen ve oksijen bileşikler olmasıdır. Ayrıca polimerlerin yanmasıyla ısı ile yanma ürünü zehirli ve yanıcı gazlar meydana gelir. Yanma: sıcaklık, oksijen ve yakıt üçlüsünün bir araya gelmesi sonucu ortaya çıkan kimyasal bir olaydır. Bu üç maddeden sıcaklık, alevlenmeyi başlatan etkidir. Diğer bir madde olan yanmanın başlaması için gereken oksijen ise atmosferde yer almaktadır. Üçüncü madde olan yakıt ise malzemenin üretiminde kullanılan polimerdir. Polimerlerin tutuşabilirliğini ve toksik duman üretimini azaltmak için içerisine alev geciktirici adı verilen kimyasallar katılır. Halojenli alev geciktirici katkı maddeleri hem üretimleri hem de yandıkları zaman çevreye zehirli gaz verdiklerinden dolayı bunlara alternatif olarak halojen içermeyen alev geciktirici katkı maddeleri kullanılmaya başlanmıştır. Yan etkisi olmayan çevre dostu iyi alev geciktirme özelliklerine ve Türkiye’de geniş bir rezerve sahip alev geciktiricilerden biri huntit ve hidromanyezittir. Huntit; kalsiyum magnezyum karbonat minerali olup beyaz renklidir ve çoğunlukla hidromanyezitle birlikte kullanılır. Kimyasal formülü; $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ (%15,88 CaO, %34,25 MgO ve %49,87 CO₂). Hidromanyezit ise sulu bir magnezyum karbonattır. Kimyasal formülü: $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ (%43,09 MgO, %19,26 H₂O, %37,64 CO₂). Bu maddeler hidroksit içerirler. 200 °C ve 400 °C arasında bu yapılarda endotermik bozunma gerçekleşir ve su buharı ile karbondioksit açığa çıkmaktadır. Hem reaksiyonun soğutucu etkisi hem de ortamda oluşan inert gazların etkisi sonucu yanan yüzey üzerinde seramik yapıya benzer bir tabaka oluşmaktadır. Bu tabaka bir sonraki yanma hareketine ve ısıya karşı yanıcı yüzeyi korumaktadır. Çalışmamızda yanma ve özelliklerini incelemek için Mikrolite Mineral firmasından tedarik edilen huntit ve hidromanyezit kullanıldı (Yıldırım ve Çelik, 2014).

4.2 Tarımsal Atıkların Öğütülmesi

Şeftali çekirdeklerinin nem içeriğini düşürmek için ilk olarak doğal kurutma yöntemi kullanılarak şeftali çekirdekleri kurutulmuştur. Sonrasında kurutulan şeftali çekirdekleri kabuğunu öğütme işlemi Bursa Teknik Üniversitesi bünyesinde yer alan Fritsch Pulverisette 19 (Şekil 4.3) öğütücü değirmen cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen şeftali çekirdeği kabuklarına boyut sınıflandırması yapmak için Elek Sarsma Cihazı ile elek analizi yapılmıştır. Şeftali çekirdeği tozu 425 mikronluk elekten (40 Mesh) geçirilerek biyokompozit malzeme üretimine hazır hale getirilmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.3 : Fritsch Pulverisette 19 öğütücü değirmen cihazı.



Şekil 4.4 : a) Elek sarsma cihazı b) Şeftali çekirdeği tozunun 425 mikronluk elekten geçirilmiş görüntüsü.

4.3 Kompozitlerin Hazırlanması

Bu bölümde kullanılacak numunelerin oluşturulan üretim reçetesine göre hazırlanması ve sonrasında hazırlanan biyokompozit karışımlarının ekstrüderde üretimi ve boyutlarının küçültülmesi, sıcak presleme, test numunelerinin yapılacak testlerin standartlarına göre lazer kesiminden bahsedilmiştir.

4.3.1 Üretim parametreleri

Etüv kullanılarak PLA granülleri ve şeftali çekirdeği tozu 60 °C’de değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilerek içerisindeki nem uzaklaştırılıp biyokompozit malzeme üretimi için hazır hale getirilmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 : Etüv fırın.

Sonrasında hazırlanan PLA granülleri, şeftali çekirdeği tozu, grafen, huntit-hidromanyezit $\pm 0,01$ g hassasiyetteki terazide tartılarak reçete içerik oranlarına göre konulup karıştırılmıştır (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1 : Üretim aşamasındaki parametreler.

Karışım	PLA (% ağı.)	Grafen (% ağı.)	Şeftali Çekirdeği (% ağı.)	Huntit- Hidromanyezit (%50-%50ağı.)
PLA	100	-	-	-
PLA10ŞÇ	88	2	10	-
PLA20ŞÇ	78	2	20	-
PLA10ŞÇ5HH	83	2	10	5
PLA20ŞÇ5HH	73	2	20	5
PLA10ŞÇ10HH	78	2	10	10
PLA20ŞÇ10HH	68	2	20	10

Hazır hale getirilen biyokompozit karışımların içerisindeki nemini uçurmak için 60 °C’de değişmez ağırlığa gelinceye kadar etüv fırında bekletilmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 : Biyokompozit karışımları.

4.3.1.1 Ekstrüzyon cihazı

Etüvde bekletilen karışımlar Gülnar Makina 16 mm çift vidalı ekstrüder (Şekil 4.7) cihazında PLA’nın erime noktası referans alınarak Çizelge 4.2’de gösterilen sıcaklıklarda ortalama 35 rpm hızında üretilmiştir.



Şekil 4.7 : Gülner makina çift vidalı ekstrüder.

Çizelge 4.2 : Ekstrüder işleme ait sıcaklıklar.

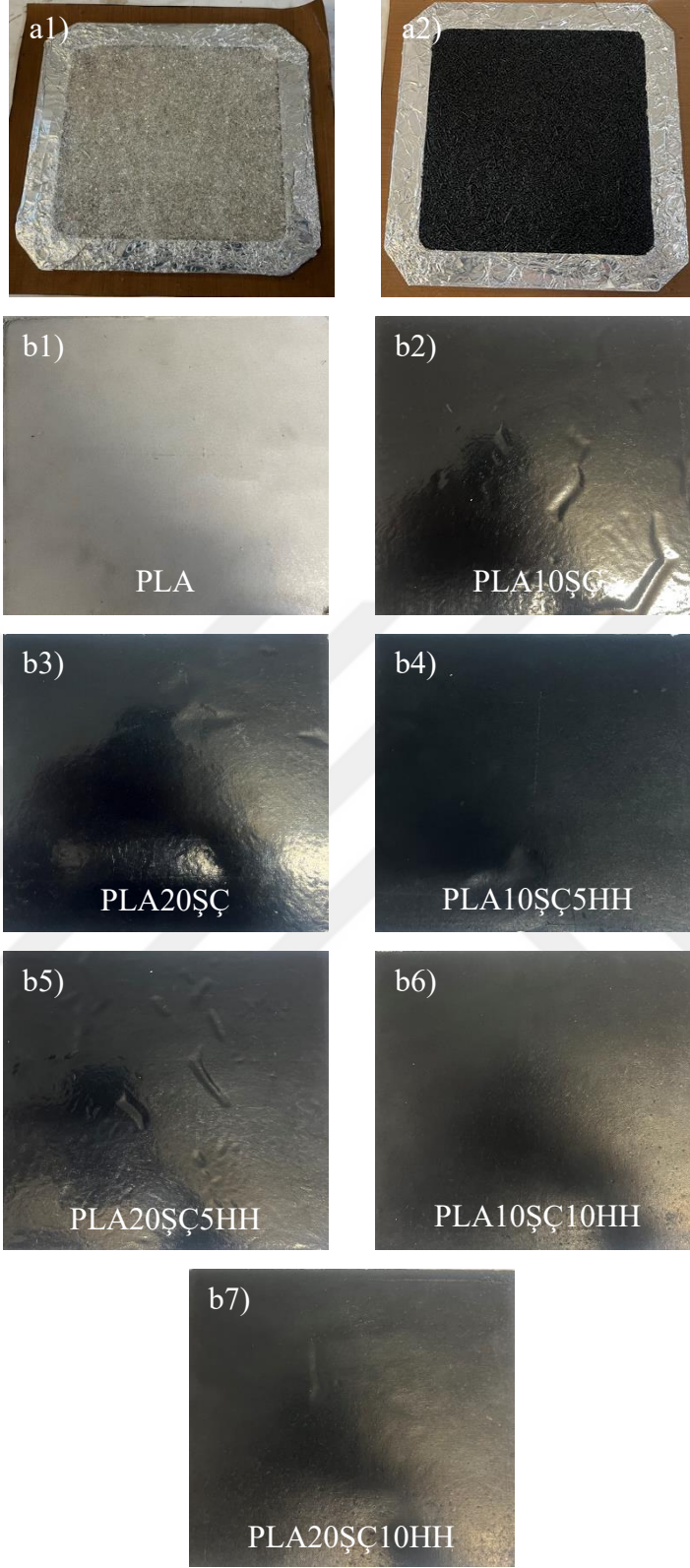
Besleme (°C)	1.Bölge (°C)	2.Bölge (°C)	3.Bölge (°C)	4.Bölge (°C)	5.Bölge (°C)	6.Bölge (°C)	7.Bölge (°C)	Kafa (°C)
25	140	160	190	190	180	180	180	170

4.3.1.2 Sıcak pres ile kalıplama

Ekstrüderden çıkan malzemenin mekanik öğütücüde kırılıp granül hale getirildikten sonra Şekil 4.8’de gösterilen Carver marka preste 180 °C’de 0,24 MPa basınç altında 5 dakika bekletilerek düz levha olarak kalıplanmıştır.



Şekil 4.8 : Biyokompozitlerin preslenmesi.



Şekil 4.9 : Biyokompozitlerin levha şeklinde kalıplanmadan önce (a1 ve a2) ve kalıplandıktan sonraki halleri (b1, b2, b3, b4, b5, b6 ve b7).

4.3.1.3 Biyokompozit levhaların lazer kesim makinesi ile kesilmesi

Sıcak pres makinesinden elde edilen biyokompozit plakalar yapılacak testlerdeki standartlara uygun ölçülerde numuneler kesilmiştir. Plakalar Şekil 4.10’da görülen Taşlazer markalı lazer kesim cihazında 27 mm/s hızında ve %65 güç kapasitesi parametrelerinde kesilmiştir.



Şekil 4.10 : Taşlazer markalı lazer kesim cihazı.

4.4 Karakterizasyon Çalışmaları

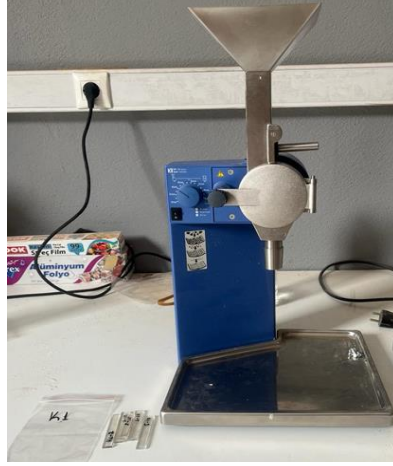
4.4.1 Mikroyapısal ve mekanik özelliklerin karakterizasyonu

4.4.1.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Çekme numunelerinin kopan kısımlarından alınan parçaların yüzey morfolojisinin incelenmesi için BTÜ Merkez Laboratuvarlarında ZEISS marka cihaz ile 5.00 kV voltaj değerinde ve 100 X-5.00 KX ölçekleri arasında SEM görüntüleri alınmıştır.

4.4.1.2 FTIR analizi

Eğilme testi sonrasında kalan numuneler Şekil 4.11’de gösterildiği gibi Bursa Teknik Üniversitesi’nde bulunan IKA MF 10 öğütücü cihazda öğütüldükten sonra Şekil 4.12’de gösterilen Bruker marka cihaz kullanılarak kimyasal bağın yapısı FTIR analizi ile incelenmiştir. Bu analizler $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında 4 cm^{-1} çözünürlükte yapılmıştır.



Şekil 4.11 : IKA MF 10 öğütücü cihaz.



Şekil 4.12 : Bruker marka FTIR analiz cihazı.

4.4.1.3 Yoğunluk

Yoğunluk testi ASTM D792 standardına uygun olarak yapılmıştır. Deney numunelerinin hassas terazide kuru ağırlıkları tartılıp sonrasında numune boyutları ölçülerek hacimleri bulunmuştur. Daha sonra aşağıdaki formül kullanılarak yoğunluk hesabı yapılmıştır.

$$d = m/v \quad (4.1)$$

Denklem 4.1’de gösterildiği üzere d yoğunluğu (g/cm³), m kütleyi (g), v hacmi ifade eder (cm³).

4.4.1.4 Su alma oranı

Su alma oranı ASTM D-570 standardına göre yapılmıştır. 65×13×3 mm boyutlarında hazırlanan numuneler ± 0.01 g duyarlı terazide tartıldıktan sonra Şekil 4.13’de gösterildiği gibi deney boyunca 20 °C’lik saf suda bekletilmişlerdir. Ölçümler 2, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 saat, 2, 3, 4 hafta ve 2 ay, 3 ay, 4 ay, 5 ay, 6 ay sürelerde periyodik olarak yapılmıştır. Sonrasında aşağıda verilen formül yardımıyla su alma oranları hesaplanmıştır.

$$SAO = ((w_r - w_0)/w_0) \times 100 \quad (4.2)$$

Denklem 4.2’de gösterildiği üzere SAO su alma oranını (%), w_r rutubetli ağırlığı, w_0 ise kuru ağırlığı göstermektedir.



Şekil 4.13 : Su alma testi.

4.4.1.5 Çekme testi

Çekme testi ASTM D638 standardına göre yapılmıştır. 165x19x3 mm ölçülerinde hazırlanan numuneler Şekil 4.14’de gösterildiği gibi 23 ± 2 °C ve $\%50 \pm 5$ nem ortam koşullarında 48 saat süresince şartlandırılmıştır. Çekme testi 5 mm/dk test hızında gerçekleştirilmiş olup bu testi yapmak için Şekil 4.15’de gösterilen Shimadzu universal marka test cihazı kullanılmıştır.



Şekil 4.14 : Çekme ve eğilme testi numuneleri.



Şekil 4.15 : Shimadzu universal marka test cihazı.

4.4.1.6 Üç nokta eğilme testi

Üç nokta eğilme testi ASTM D790 standardına uygun olarak Şekil 4.16’da gösterildiği Shimadzu universal marka test cihazında eğilme aparatı takılarak gerçekleştirilmiştir. 127×12,7×3 mm boyutlarında hazırlanan numuneler 23 ± 2 °C ve $\%50 \pm 5$ nem ortam şartlarında 48 saat boyunca bekletilmiştir. Eğilme testi 2 mm/dk test hızında yapılmıştır.



Şekil 4.16 : Shimadzu universal marka test cihazı eğilme testi aparatı.

4.4.1.7 Darbe testi

Numunelerin darbe dayanımını tespit edebilmek için Charpy darbe testi uygulanmıştır. Numune boyutları $80 \times 12 \times 3$ mm'dir. Çentiksiz numuneler ISO 179-1 standardına göre 5J Charpy darbe çekicine sahip BTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında Şekil 4.17'de gösterilen INSTRON-CAST 9050 marka darbe cihazı kullanılarak test edilmiştir. Sonrasında her grup için elde edilen değerlerin ortalamaları alınmıştır.



Şekil 4.17 : INSTRON-CAST 9050 marka darbe cihazı.

4.4.2 Termal ve alev geciktirici özelliklerin karakterizasyonu

4.4.2.1 Termogravimetrik analizi (TGA)

Üretilen biyokompozit numunelerin TGA analizi Şekil 4.18’de gösterilen HITACHI STA7200 marka cihazda yapılmıştır. IKA MF 10 öğütücü cihazda öğütülen örnekler yaklaşık olarak 3-9 mg arasında cihaza konulup oda sıcaklığından 800 °C’ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızıyla azot atmosferinde (20 ml/dk) ısıtılmıştır.



Şekil 4.18 : Hitachi marka TGA cihazı.

4.4.2.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DSC)

Üretilen biyokompozit numunelerin DSC analizleri ASTM D3418 standardına göre BTÜ Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Analizler 20-200 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dk ısıtma hızında 20 ml/dk azot akış hızı altında yapılmıştır.

4.4.2.3 Yük altında eğilme sıcaklığı (HDT)

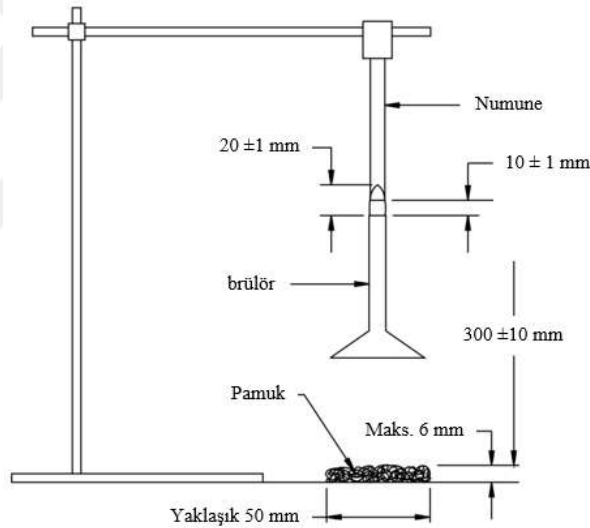
Üretilen biyokompozit numunelerin HDT analizleri ASTM D648 standardına göre BTÜ Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. 127×12,7×3 mm ölçülerinde hazırlanan numunelere 120 °C/saat ısıtma hızı oranında 0,46 MPa basınç uygulanarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19 : HDT analizi test numuneleri.

4.4.3 Yanma testi

Yanma testi UL-94V standardına uygun olarak $127 \times 12,7 \times 3$ mm boyutlarında hazırlanan numuneler 23 ± 2 °C ve $\%50 \pm 5$ nem ortam şartlarında 48 saat boyunca bekletildikten sonra Şekil 4.20’de gördüğünüz standartta belirtilen sistemde test gerçekleştirilmiştir (Url-2, 2023).



Şekil 4.20 : UL-94V yanmazlık deney düzeneği.

4.4.4 İstatistiksel analiz

Üretilen biyokompozit numunelerinin fiziksel ve mekanik özelliklerine ait sonuçlar SAS programı kullanılarak üç tekrarlı ölçümlerin varyans analizleri yapılmıştır. Duncan testi ile de ortalama değerler karşılaştırılıp istatistiksel açıdan değerlendirilmiştir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalara ait sonuçlar anlatılmış ve elde edilen bulgular üzerine tartışmalar yapılmıştır. PLA'ya şeftali çekirdeği tozu, grafen, huntit-hidromanyezit mineralleri eklenerek üretilen PLA biyokompozitlerine sonrasında mekanik, morfolojik, fiziksel, termal analizleri yapılmış olup özellikleri saf PLA ile karşılaştırılmıştır.

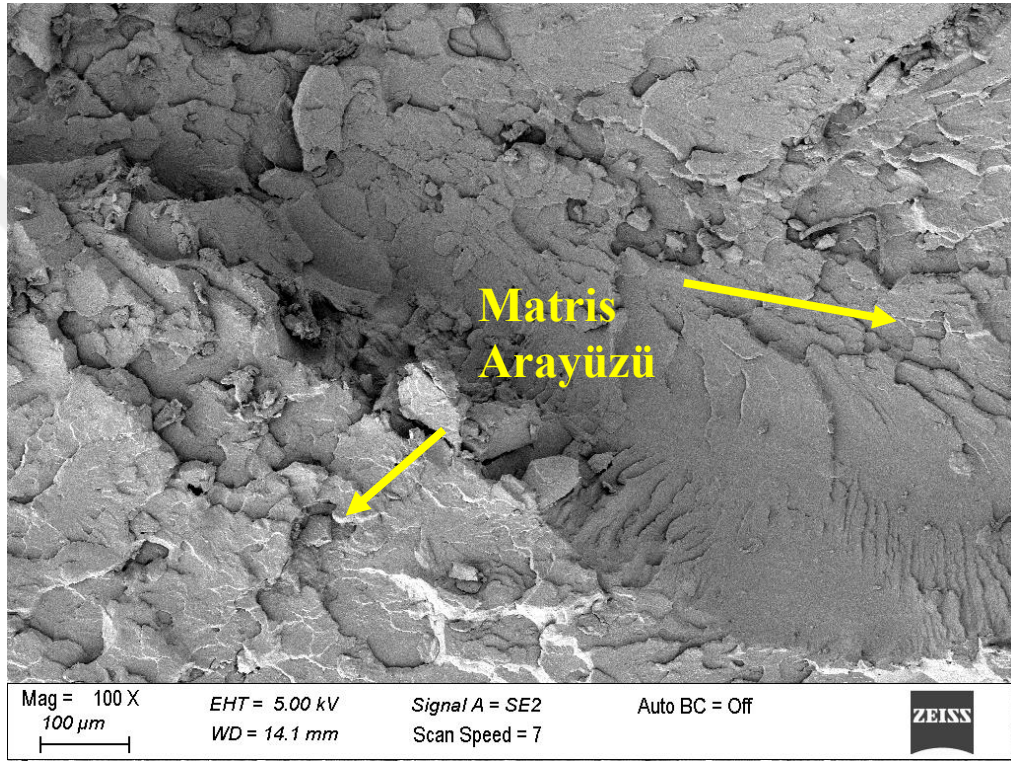
5.1 Biyokompozitlerin Mikroyapısal ve Mekanik Özelliklerin Karakterizasyonu

5.1.1 SEM analiz sonuçları

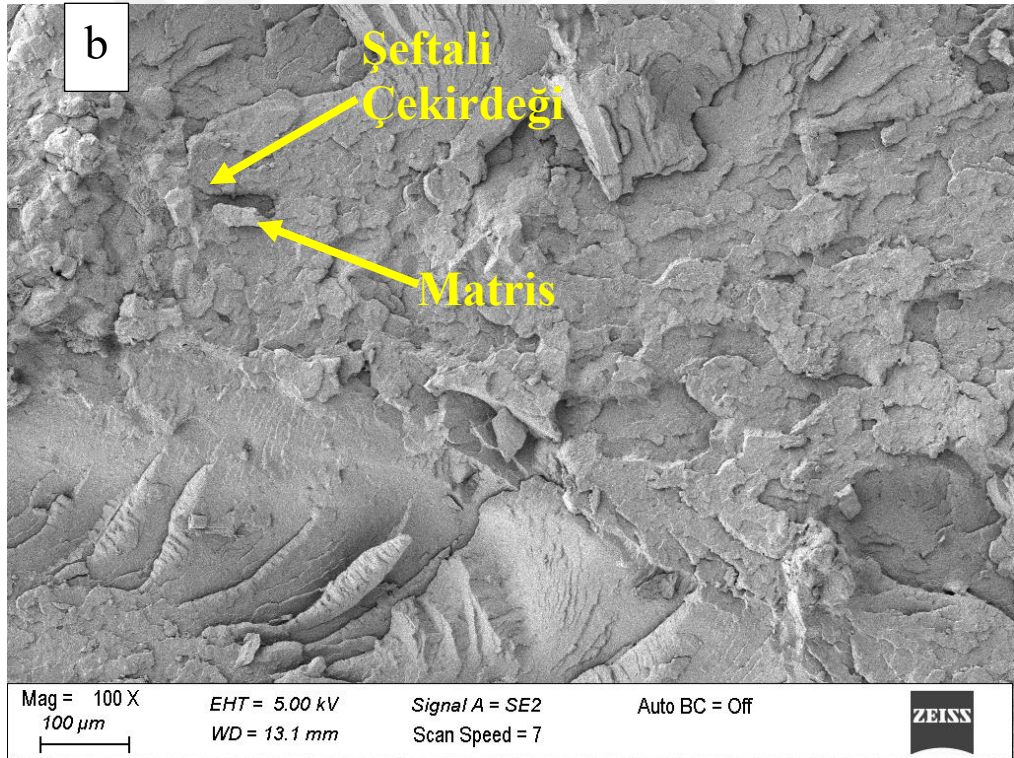
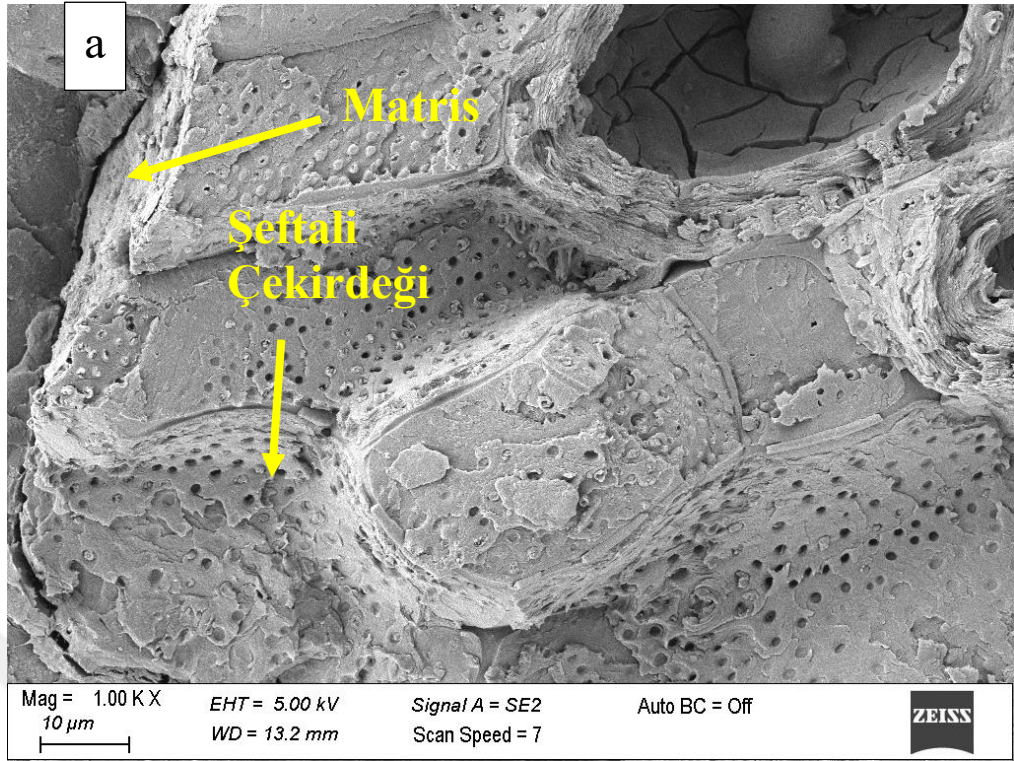
Çalışmada matris olarak kullanılan PLA'ya ait SEM görüntüsü Şekil 5.1'de verilmiştir. Şekil 5.2'de %10 şeftali çekirdeği katkılı PLA10ŞÇ biyokompozitine ait SEM görüntüsünde, şeftali çekirdeğinin homojen bir şekilde dağılım göstermemesiyle birlikte küresel yapıya ve kısmen de silindirik ve kompakt oluşumlara sahip olduğu söylenebilir. Şekil 5.3'de %20 şeftali çekirdeği katkılı PLA20ŞÇ biyokompozitine ait SEM görüntüsünde, heterojen dağılım gösteren şeftali çekirdekleride, üretimden ve adezyonun kötü olmasından kaynaklı oluşan boşluklar gözlemlenmiştir (Kavcı ve diğ., 2021; Kopuz ve Orhan, 2022; Demiral ve diğ., 2020).

Şekil 5.4'de PLA10ŞÇ5HH biyokompozitine ait SEM görüntüsünde, huntit-hidromanyezit minerallerinin hem bloklu yapısı hem de ince düz yapısını açıkça görmek mümkündür. Bunun sebebi ise HH parçacıkların çaplarının 5 mikrondan daha büyük ve 5 mikrondan daha küçük olmasından kaynaklanmaktadır. Huntit-hidromanyezit minerallerinin ve şeftali çekirdeği partiküllerinin heterojen dağılımı gözlemlenmiştir. Varolan boşlukların da huntit-hidromanyezit mineralleri tarafından doldurulduğu görülmüştür. Şekil 5.5'de PLA20ŞÇ5HH biyokompozitine ait SEM görüntüsünde, biyokompozit yapısına katılmadığı düşünülen HH matris içerisinde belirgin bir şekilde biyokompozitten bağımsız olarak gözlemlenmiş olup, şeftali çekirdeği ve HH heterojen dağılmıştır. Numunede ayrıca matris kırılması da gözlemlenmiştir. Bunun sebebi ise iyi arayüzey yapışması olmamasından dolayı matrisin uygulanan yükü takviye elemanlarına aktaramamasından kaynaklanmaktadır.

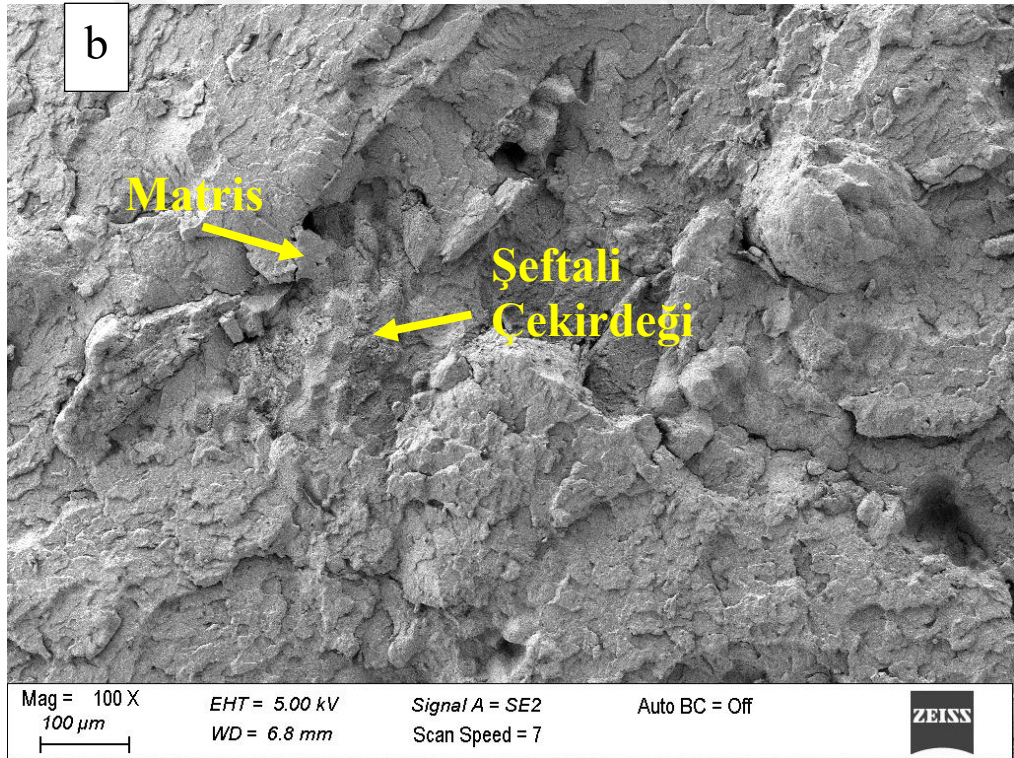
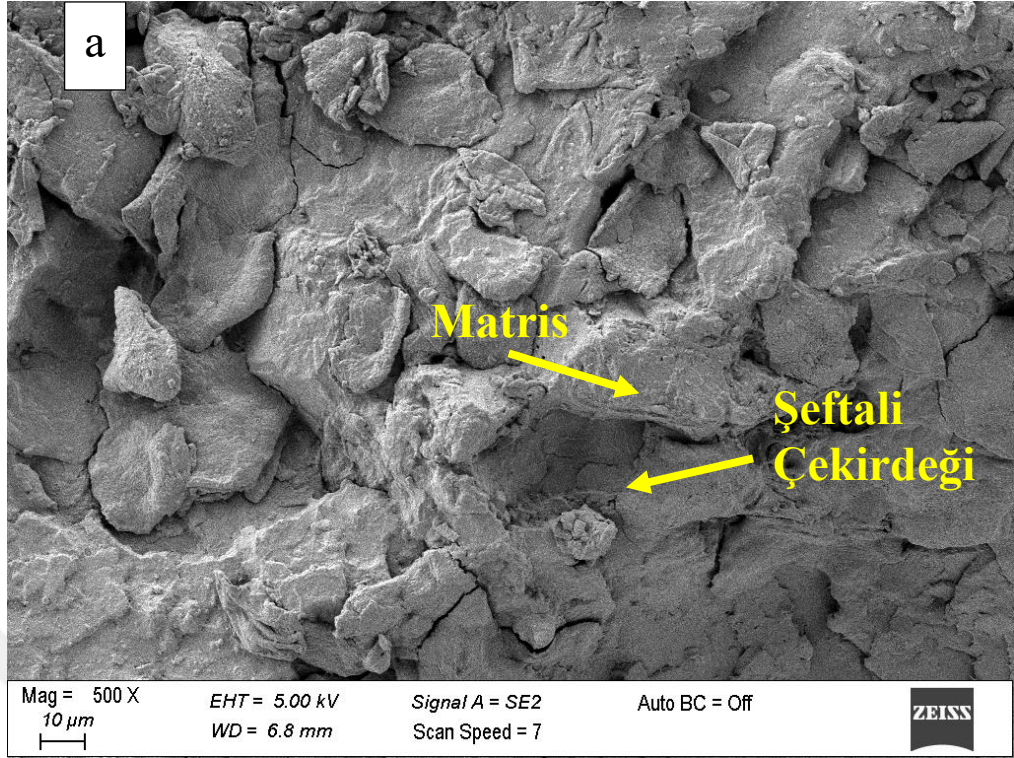
Şekil 5.6'da PLA10ŞÇ10HH biyokompozitine ait SEM görüntüsünde, şeftali çekirdeğinin ayrılması gözlemlenmiştir. Şekil 5.7'de PLA20ŞÇ10HH biyokompozitine ait SEM görüntüsünde, HH mineral oranının artırılmasıyla HH parçacıklarının birbirine yapışarak büyük topaklanmalar oluşturduğu görülmektedir. Fakat HH minerallerinin boşluklara girmesi, boşlukların üst kısımlarına gelmesi ve üretimden kaynaklı boşlukların daha küçük olmasından dolayı HH içeren PLA20ŞÇ5HH biyokompozitine göre daha iyi çekme dayanımı gösterdiği düşünülmektedir (Hollingbery ve Hull, 2010; Dike, 2020; Bajpai ve diğ, 2013).



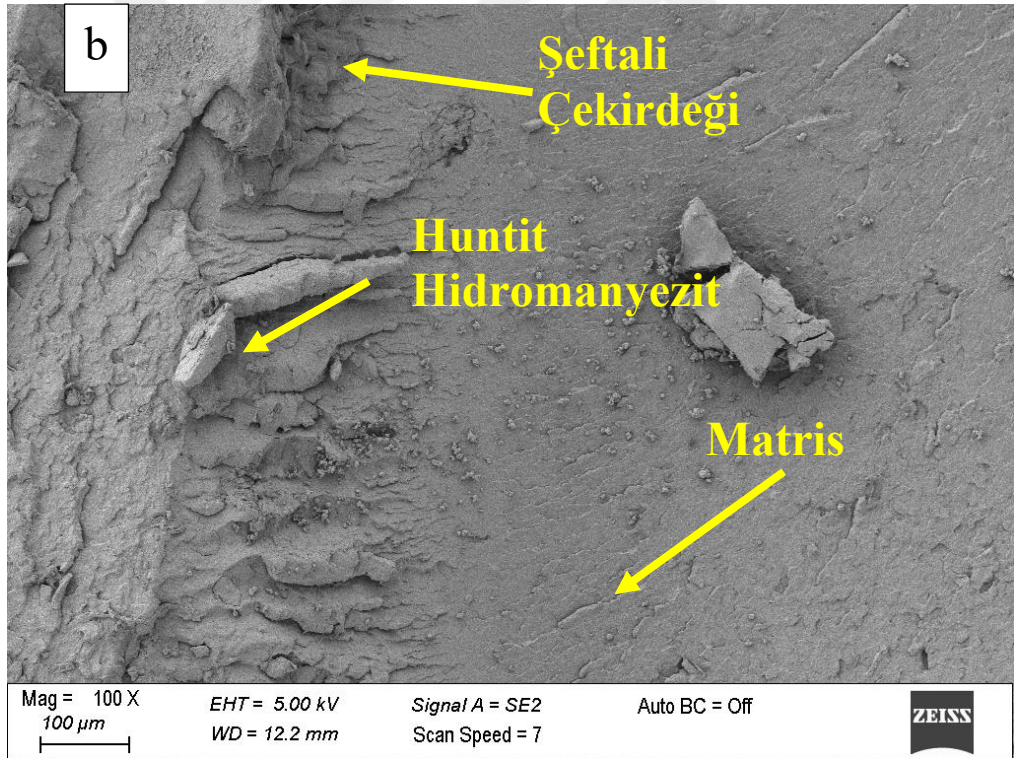
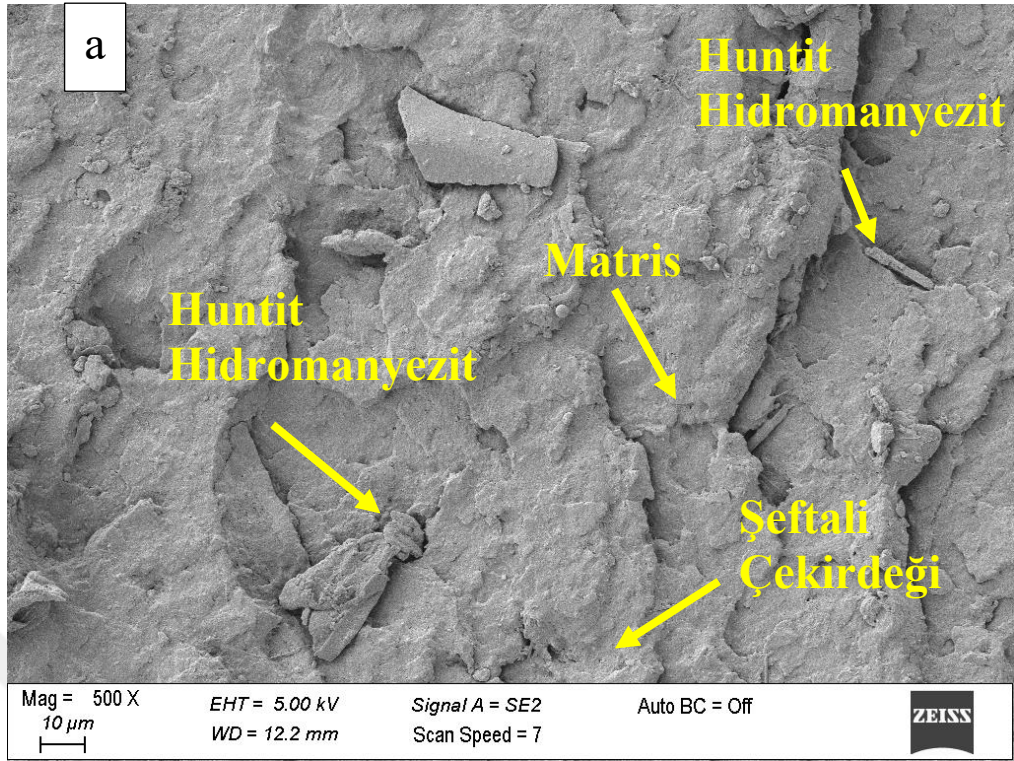
Şekil 5.1 : PLA'ya ait SEM görüntüsü (100x büyütme).



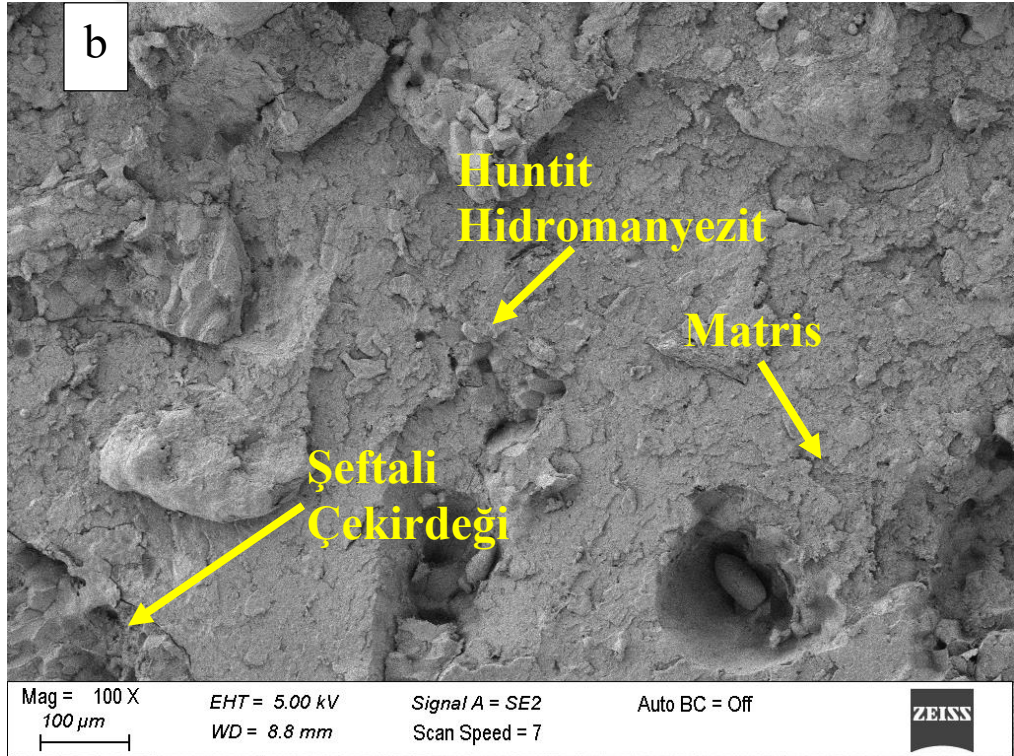
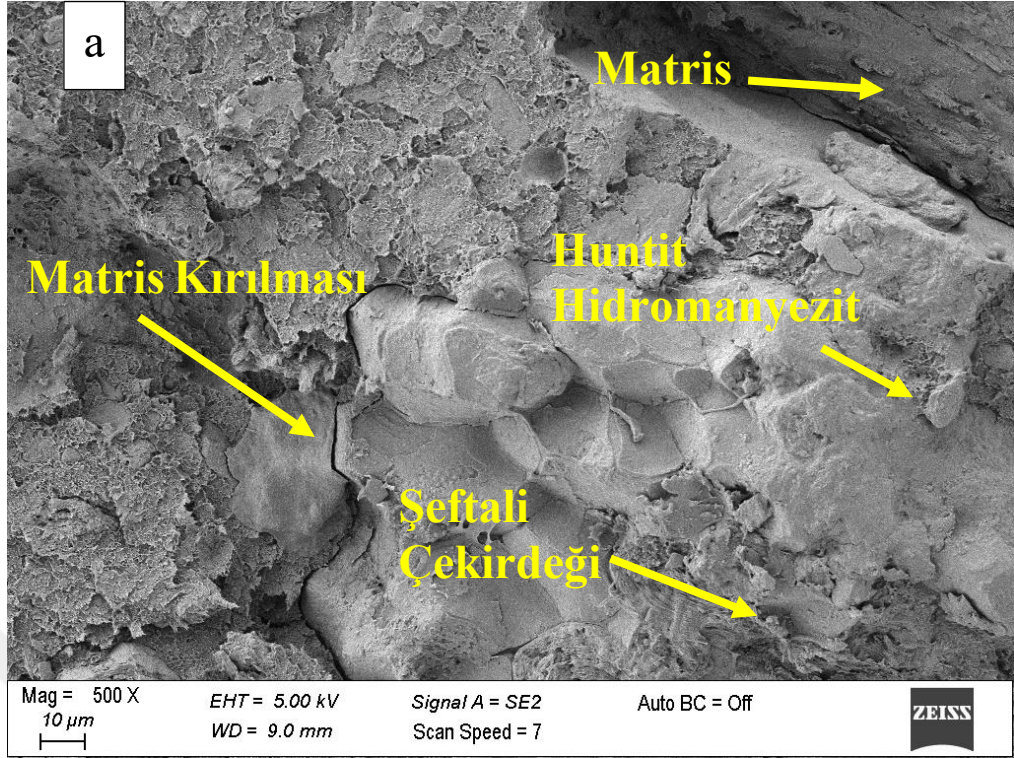
Şekil 5.2 : PLA10ŞÇ biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a)1000x ve (b) 100x.



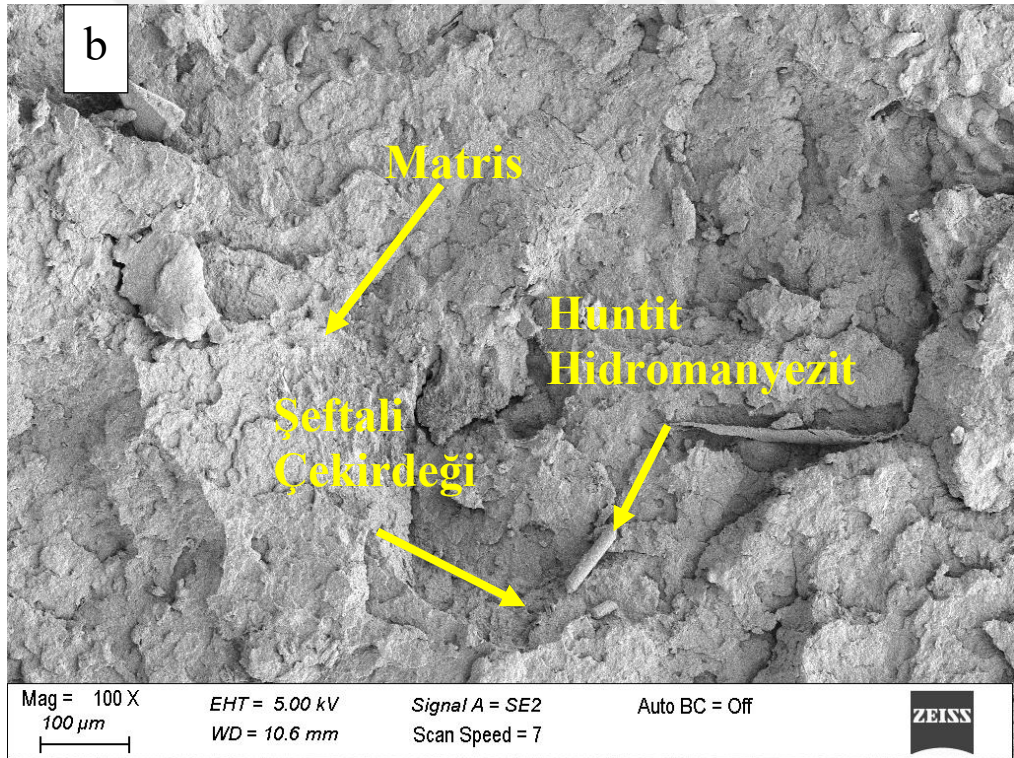
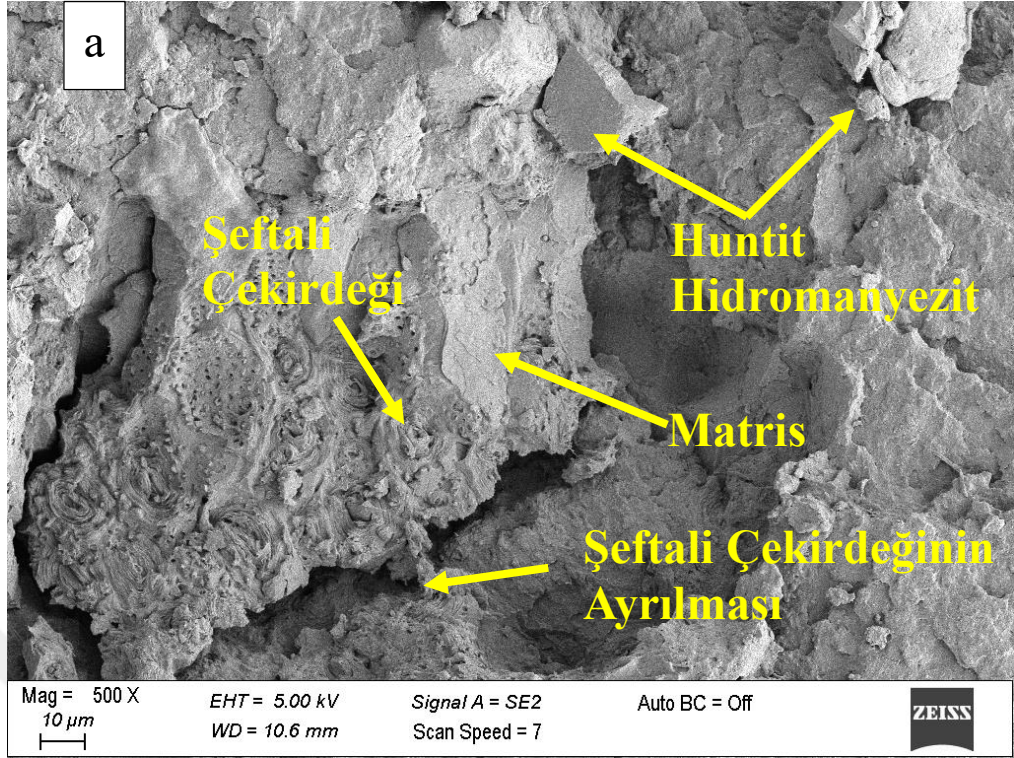
Şekil 5.3 : PLA20ŞÇ biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a)500x ve (b) 100x.



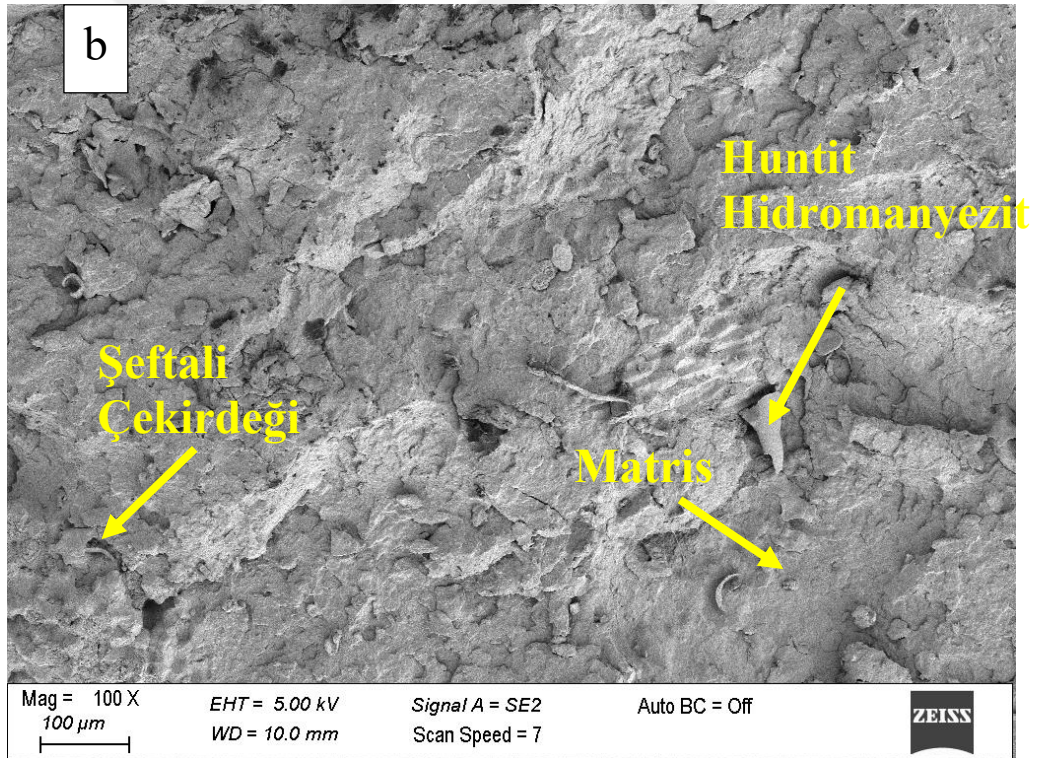
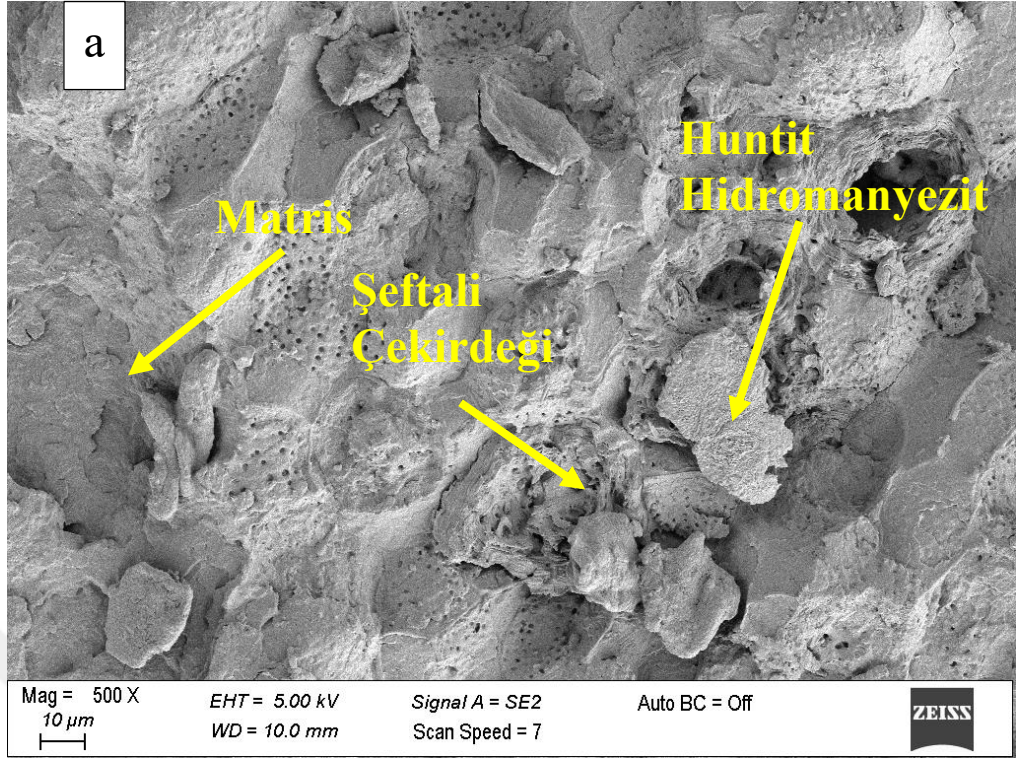
Şekil 5.4 : PLA10ŞÇ5HH biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a)500x ve (b) 100x.



Şekil 5.5 : PLA20ŞÇ5HH biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a)500x ve (b) 100x.



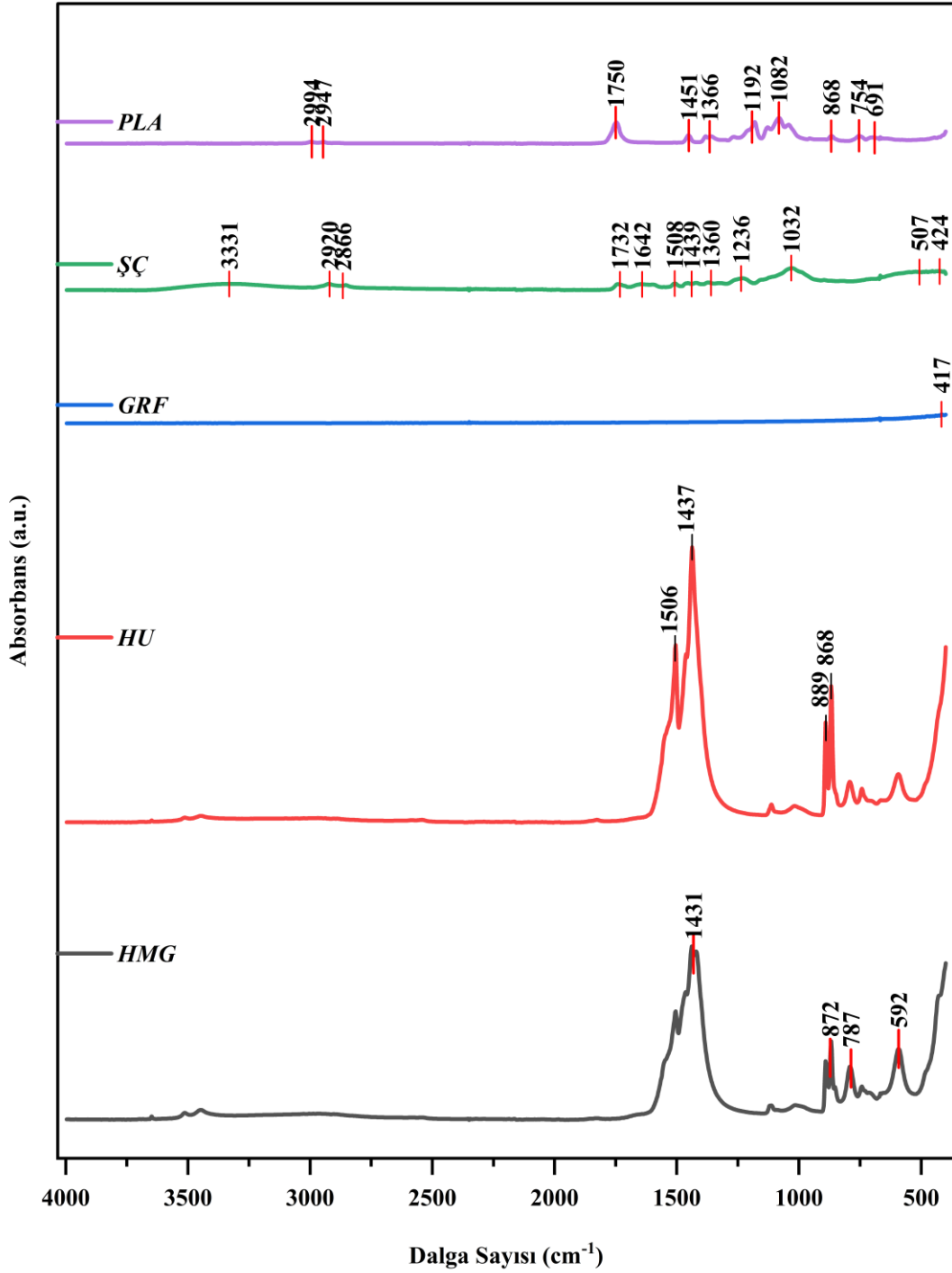
Şekil 5.6 : PLA10ŞÇ10HH biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a) 500x ve (b) 100x.



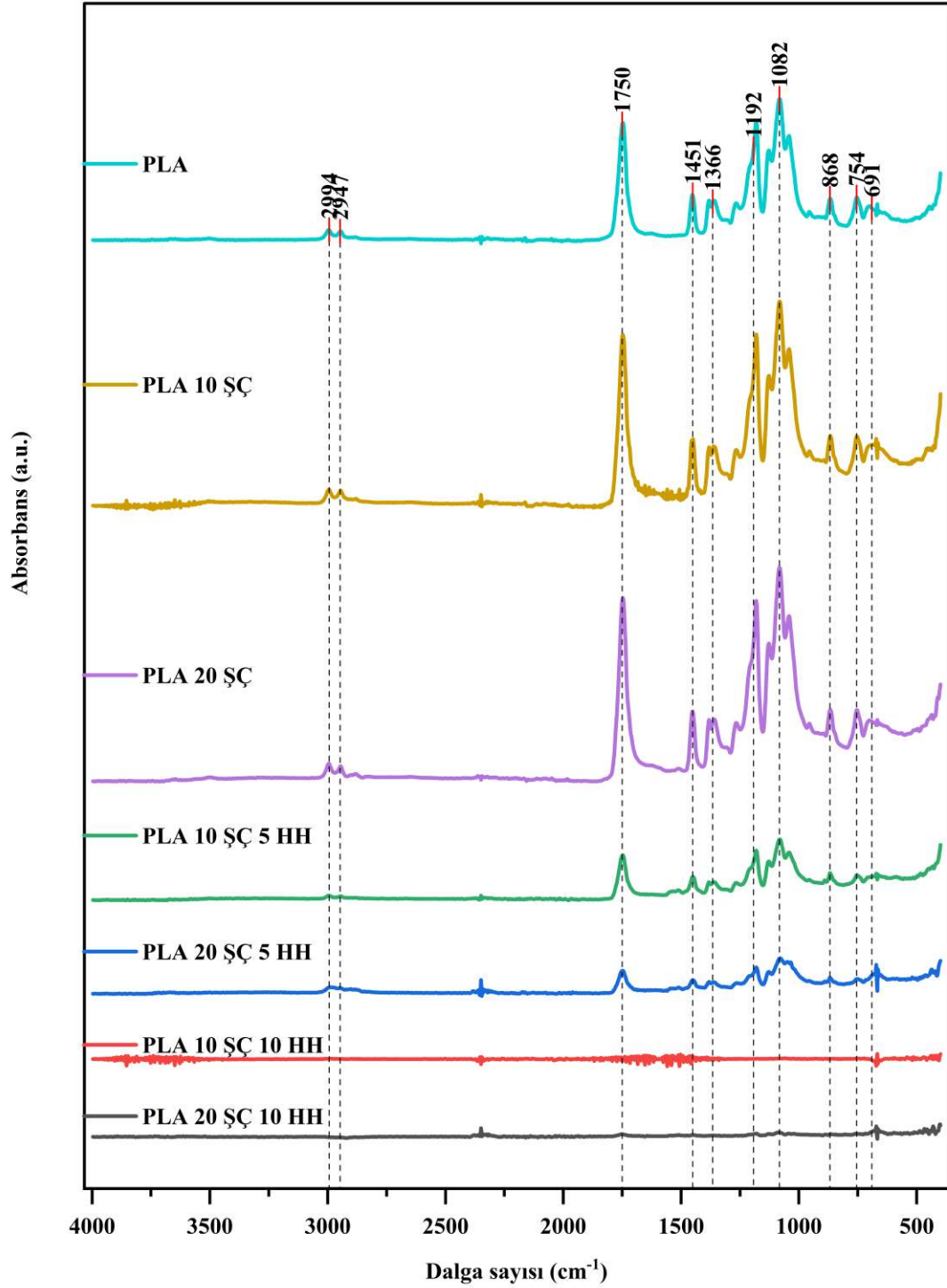
Şekil 5.7 : PLA20ŞÇ10HH biyokompozitine ait SEM görüntüleri (a) 500x ve (b) 100x.

5.1.2 FTIR analiz sonuçları

Pla, şeftali çekirdeği, grafen, huntit, hidromanyezit ve bunların birleşimindeki kimyasal bağın yapısı FTIR spektroskopisi ile incelenmiştir. FTIR spektrumları Şekil 5.8 ve 5.9’da verilmiştir.



Şekil 5.8 : PLA ve katkı malzemelerinin FTIR grafiği.



Şekil 5.9 : PLA ve biyokompozitlerin FTIR grafiği.

Şekil 5.8’de; saf PLA için 2994-2947 cm⁻¹ (CH₃) gerilme titreşimlerine, 1750 cm⁻¹ (C=O, karbonil grubu), 1192 cm⁻¹ C-O gerilme titreşimlerine, 1082 cm⁻¹ O=C-O ve 868 cm⁻¹-754 cm⁻¹’deki piklerde PLA’nın kristal ve amorf fazlarına karşılık gelmektedir. Bu karakteristik pikler literatür ile uyumludur (Auras ve diğ, 2004).

Şeftali çekirdeği tozuna ait FTIR spektrumları, 3331 cm^{-1} 'deki pikler bağlı hidroksil gruplarının (OH) varlığına ve $2920\text{-}2866\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler metil ve metilen gruplarının yan zincirlerinde bulunan C-H bağındaki alifatik (C-H) gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1732 cm^{-1} 'deki pik aldehitler, laktonlar, ketonlar veya karboksilik gruplarındaki (C=O)'nun karbonil gerilme titreşimlerine karşılık gelirken 1642 cm^{-1} 'deki alifatik (C=C) gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1508 cm^{-1} 'deki pik aromatik yapıdaki (C=C) gerilmesinden kaynaklanmaktadır. $1439\text{-}1236\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığındaki pikler ise karboksilik asitteki (C-O) ve (O-H) titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Asit, alkol, ester ve eter gruplarında bulunan (C-O) bağ gerilmesinin 1032 cm^{-1} 'deki dalga boyunda görülmektedir. $507\text{-}424\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler ise C-C gerilme titreşimlerine karşılık gelir. Elde ettiğimiz sonuç literatür ile uyumludur (Topuz ve Orhan, 2022; Demiral ve diğ, 2020).

Grafene ait FTIR spektrumuna bakıldığında, grafik doğrusala dönük bir hal almıştır. Düz tek atomlu grafit tabakasından oluşan bir kristal olduğu için grafenin FTIR spektrumunda herhangi bir fonksiyonel grupla ilgili önemli bir pik gözlemlenmemiştir. Elde ettiğimiz bulgu ile literatürdeki bulgu arasında benzerlik bulunmaktadır (Tucureanu ve diğ, 2016).

Huntite ait FTIR spektrumunda, $1506\text{-}1437\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen piklerde kalsiyum karbonat gerilme titreşimleri, $889\text{-}868\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen piklerde magnezyum karbonat gerilme titreşimleri gözlenmektedir. Elde ettiğimiz sonuç literatür ile uyumludur (Şen ve diğ, 2014).

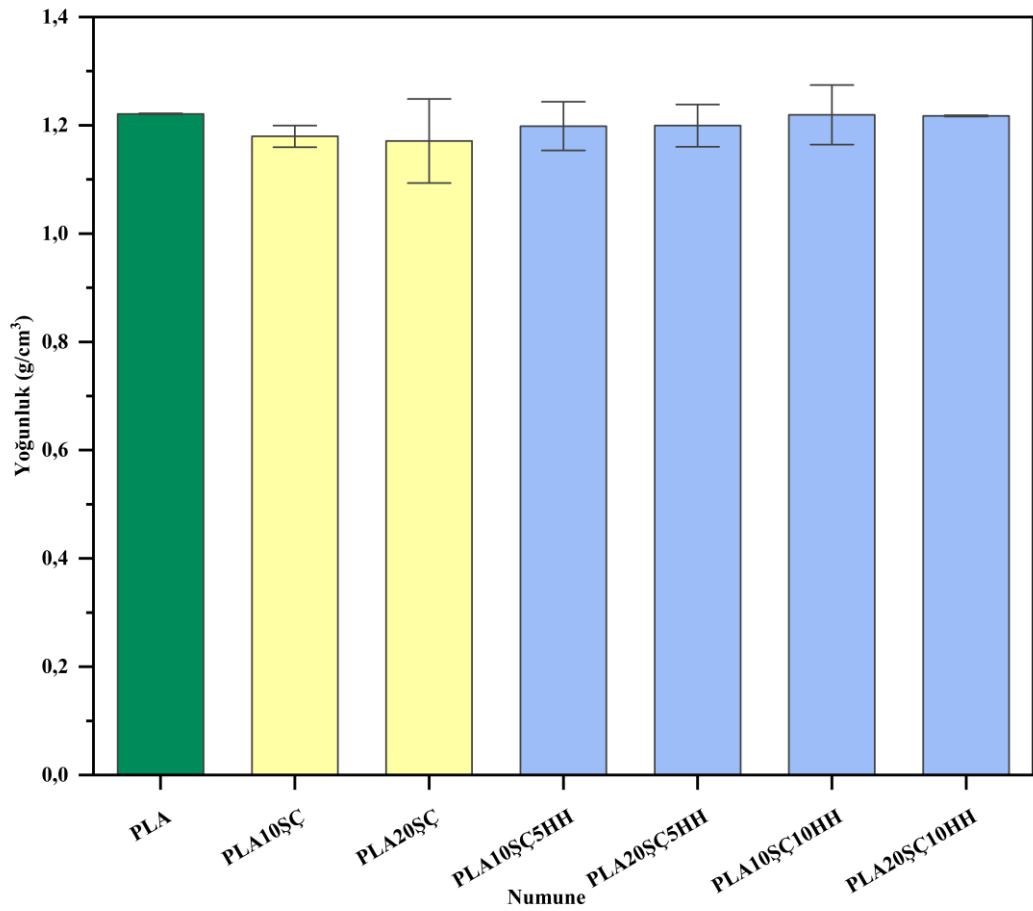
Hidromanyezite ait FTIR spektrumunda ise 1431 cm^{-1} 'de görülen piklerde karbonat ve bikarbonat iyon bağlarının asimetric gerilme titreşimleri, 872 , 787 ve 592 cm^{-1} 'de görülen piklerde karbonat iyonunun simetric gerilme titreşimleri gözlenmektedir. Elde ettiğimiz sonuç literatür ile uyumludur (Atay ve Çelik, 2010; Han ve diğ, 2011; Kangal ve Güney, 2006; Kuenzel ve diğ, 2018).

Şekil 5.9'da; PLA'ya şeftali çekirdeği tozu ilavesindeki IR absorbsiyon bantlarına bakıldığında zaman yeni bir pik oluşumu veya piklerde kayma görülmemiştir. Ancak 1750 cm^{-1} 'deki (C=O) karbonil grubuna ait bağlarda absorbans seviyesinin arttığı bu da PLA ile selülozun kimyasal bağ yapmasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Huntit-Hidromanyezit mineralinin devreye girmesiyle $2994\text{-}2947\text{ cm}^{-1}$ (CH_3), 1750 cm^{-1} (C=O, karbonil grubu), 1192 cm^{-1} (C-O), 1082 ($\text{O}=\text{C}-\text{O}$) ve $868\text{ cm}^{-1}\text{-}754\text{ cm}^{-1}$ 'deki

değerlerde pik şiddetinin Huntit-Hidromanyezit mineralinin miktarına bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Benzer sonuçlar literatürde rapor edilmektedir (Şen ve diğ, 2014).

5.1.3 Yoğunluk analizine ait bulgular

Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin porozite oranları Çizelge 5.1’de, yoğunluk verilerine ilişkin varyans analizi Çizelge 5.2’de, ortalama değerler ve Duncan testi sonuçları Çizelge 5.3’te ve grafiksel gösterim Şekil 5.10’da verilmiştir.



Şekil 5.10 : PLA ve biyokompozitlerin yoğunluk değerleri.

Çizelge 5.1 : Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin yoğunluk miktarlarına ilişkin varyans analiz sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F-Değeri	Önem Düzeyi
Biyokompozit	6	0,01005714	0,00167619	0,66	0,6808
Hata	14	0,03540000	0,00252857		
Toplam	20	0,04545714			

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

Yapılan varyans analizi sonucunda, grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin yoğunluk miktarları bakımından önemli düzeyde (0,6808) farklılıklar bulunmadığı belirlenmiştir (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.2 : Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin yoğunluk miktarlarına ilişkin ortalama değerler ve Duncan testine göre oluşan gruplar.

Materyal	Yoğunluk (g/cm ³) Homojenlik Grubu	S.Hata
PLA10ŞÇ	1,1800 a	0,01
PLA20ŞÇ	1,1700 a	0,05
PLA10ŞÇ5HH	1,1967 a	0,03
PLA20ŞÇ5HH	1,2000 a	0,02
PLA10ŞÇ10HH	1,2167 a	0,03
PLA20ŞÇ10HH	1,2200 a	0,00
Kontrol (PLA)	1,1567 a	0,04
Ortalama	1,1914	
Sx	0,0236	
CV (%)	4,2206	

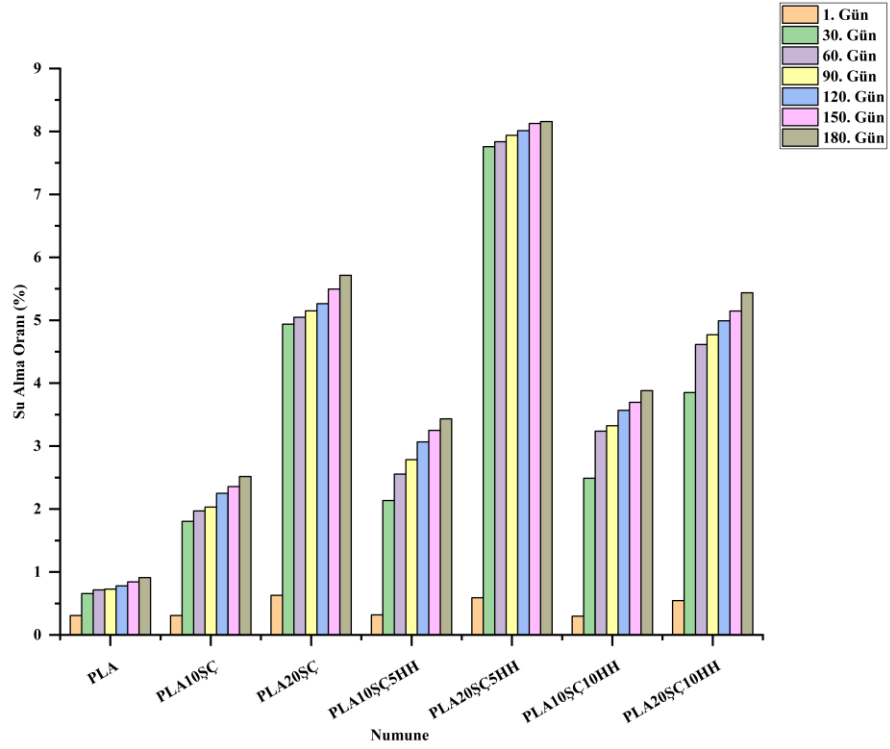
Elde ettiğimiz sonuca bakıldığında saf PLA'nın yoğunluğu 1,22 g/cm³'tür. PLA matrise ŞÇ ilavesiyle ve ŞÇ oranının arttırılmasıyla yoğunluk düşmüştür. Yoğunluğu en düşük varyasyon PLA20ŞÇ biyokompozitinde 1,17 g/cm³'tür. Bu durumun sebebinin şeftali çekirdeği içerisindeki ekstraktif madde miktarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şeftali çekirdeği içerisindeki ekstraktif madde miktarı %3,5 olduğu için ve ekstraktifler 130 °C'de bozunduğundan üretim sırasında gözeneklere sebep olabilecek uçucu organik gazlar ortaya çıkmış olabilir. Ortaya çıkan uçucu organik

gazlarda poroziteye sebep olur. Elde ettiğimiz veriler ile literatürdeki bulgular arasında benzerlik bulunmaktadır (Wechsler ve diğ, 2019).

PLA ve şeftali çekirdeğinden oluşan biyokompozit numunenin yoğunluğu Huntit-hidromanyezit minerallerinin ağırlıkça % 5 ilavelisiyle birlikte 1,18 gr/cm³'ten 1,20 gr/cm³'e, ağırlıkça %10 ilavesiyle ise 1,22 gr/cm³'e çıktığı gözlemlenmiştir. Bu gözlem sonucunda biyokompozitlerde yoğunluğu en yüksek varyasyonlar PLA10ŞÇ10HH ve PLA20ŞÇ10HH olarak karşımıza çıkmaktadır. Yoğunluk artışının sebebi Huntit-hidromanyezit minerallerinin yoğunluğun 2,70 gr/cm³ olması ve bu minerallerin PLA ve şeftali çekirdeğinden oluşan biyokompozit numunedeki arayüzey boşluklarının azalması ile açıklanabilir. Benzer sonuçlar literatürde rapor edilmektedir (Erberk Çömez ve Öztürk, 2022; Seki ve diğ, 2013).

5.1.4 Su alma oranı

Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin su alma oranları Şekil 5.11'de verilmiştir. Örnekler 20 °C'lik saf suda deney süresince bekletilmiş ve ölçümler 2, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 saat, 2, 3, 4 haftalık sürelerde ve yaklaşık 6 ay boyunca periyodik olarak her örnek için ayrı ayrı yapılmıştır. Ölçüm sonuçları 1., 30., 60., 90., 120., 150. ve 180. günler baz alınarak grafik halinde verilmiştir. Biyompozitlerin su alma oralarına ait çoğul varyans analizi sonuçları Çizelge 5.3'te ve ortalama değerler ile Duncan testi sonuçları Çizelge 5.4'te gösterilmiştir.



Şekil 5.11 : PLA ve PLA biyokompozitlerine ait su alma oranı.

Çizelge 5.3 : Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin su alma oranlarına ilişkin varyans analiz sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F-Değeri	Önem Düzeyi
<i>2 saat</i>					
Biyokompozit	6	0,08591429	0,01431905	8,08	0,0007***
Hata	14	0,02480000	0,00177143		
Toplam	20	0,11071429			
<i>1. gün</i>					
Biyokompozit	6	0,41352381	0,06892063	87,72	<0,0001***
Hata	14	0,01100000	0,00078571		
Toplam	20	0,42452381			
<i>2. gün</i>					
Biyokompozit	6	1,79716190	0,29952698	88,97	<0,0001***
Hata	14	0,04713333	0,00336667		
Toplam	20	1,84429524			

Çizelge 5.3 (devam) : Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin su alma oranlarına ilişkin varyans analiz sonuçları.

<i>3. gün</i>					
Biyokompozit	6	6,39371429	1,06561905	36,70	<0,0001***
Hata	14	0,40646667	0,02903333		
Toplam	20	6,80018095			
<i>4. gün</i>					
Biyokompozit	6	18,16682857	3,02780476	38,54	<0,0001***
Hata	14	1,09986667	0,07856190		
Toplam	20	19,26669524			
<i>5. gün</i>					
Biyokompozit	6	38,69162857	6,44860476	74,94	<0,0001***
Hata	14	1,20466667	0,08604762		
Toplam	20	39,89629524			
<i>6. gün</i>					
Biyokompozit	6	94,21089524	15,70181587	194,33	<0,0001***
Hata	14	1,13120000	0,08080000		
Toplam	20	95,34209524			
<i>1. hafta</i>					
Biyokompozit	6	104,6192286	17,4365381	162,98	<0,0001***
Hata	14	1,4978000	0,1069857		
Toplam	20	106,1170286			
<i>2. hafta</i>					
Biyokompozit	6	106,0085238	17,6680873	165,45	<0,0001***
Hata	14	1,4950000	0,1067857		
Toplam	20	107,5035238			
<i>3. hafta</i>					
Biyokompozit	6	102,0317143	17,0052857	164,50	<0,0001***
Hata	14	1,4472667	0,1033762		
Toplam	20	103,4789810			

Çizelge 5.3 (devam) : Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin su alma oranlarına ilişkin varyans analiz sonuçları.

<i>1. ay</i>					
Biyokompozit	6	102,3631905	17,0605317	163,47	<0,0001***
Hata	14	1,4610667	0,1043619		
Toplam	20	103,8242571			
<i>2. ay</i>					
Biyokompozit	6	99,6639810	16,6106635	127,05	<0,0001***
Hata	14	1,8303333	0,1307381		
Toplam	20	101,4943143			
<i>3. ay</i>					
Biyokompozit	6	101,1759810	16,8626635	115,80	<0,0001***
Hata	14	2,0386000	0,1456143		
Toplam	20	103,2145810			
<i>4. ay</i>					
Biyokompozit	6	99,5266286	16,5877714	142,69	<0,0001***
Hata	14	1,6274667	0,1162476		
Toplam	20	101,1540952			
<i>5. ay</i>					
Biyokompozit	6	101,5467810	16,9244635	153,45	<0,0001***
Hata	14	1,5441333	0,1102952		
Toplam	20	103,0909143			
<i>6. ay</i>					
Biyokompozit	6	101,3381810	16,8896968	118,75	<0,0001***
Hata	14	1,9911333	0,1422238		
Toplam	20	103,3293143			

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

Yapılan varyans analizi sonucunda, grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin su alma oranları bakımından önemli düzeyde (p<0,001) farklılıklar bulunmadığı belirlenmiştir (Çizelge 5.3).

Çizelge 5.4 : Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin su alma oranlarına ilişkin ortalama değerler ve Duncan testine göre oluşan gruplar.

Materyal	2. Saat		1. Gün		2. Gün		3. Gün		4. Gün	
	SAO HG	S. Hata	SAO HG	S. Hata	SAO HG	S. Hata	SAO HG	S. Hata	SAO HG	S. Hata
PLA10ŞÇ	0	0,10333 c	0,01	0,36667 c	0,04	0,57000 c	0	0,8267 d,e	0,01	0,8600 c,d
PLA20ŞÇ	0,01	0,13000 b,c	0,01	0,63000 a	0,03	1,01000 b	0,25	1,6500 b	0,3	2,0900 b
PLA10ŞÇ5HH	0,05	0,20000 a,b	0,01	0,32000 c	0,01	0,53000 c	0	0,8100 d,e	0,04	1,0033 c,d
PLA20ŞÇ5HH	0,01	0,22033 a,b	0,03	0,59000 a,b	0,05	1,22000 a	0,06	2,2567 a	0,3	3,5300 a
PLA10ŞÇ10HH	0,03	0,23000 a	0,01	0,30000 c	0,03	0,59333 c	0	0,9000 d	0,02	0,9900 c,d
PLA20ŞÇ10HH	0	0,23000 a	0,02	0,54333 b	0	0,94333 b	0	1,3167 c	0	1,3800 c
Kontrol (PLA)	0	0,05333 c	0,01	0,30667 c	0,04	0,34000 d	0,05	0,5533 e	0,03	0,6900 d
Ortalama	0,16671		0,43667		0,74381		1,18763		1,50619	
Sx	0,07096		0,14512		0,31598		0,59601		1,00463	
CV (%)	25,619		6,54777		7,80079		14,3473		18,6091	

Çizelge 5.4 (devam): Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin su alma oranlarına ilişkin ortalama değerler ve Duncan testine göre oluşan gruplar.

Materyal	5. Gün		6. Gün		1. Hafta		2. Hafta		3. Hafta	
	SAO HG	S. Hata	SAO HG	S. Hata	SAO HG	S. Hata	SAO HG	S. Hata	SAO HG	S. Hata
PLA10ŞÇ	0,01	1,1000 d	0,02	1,3667 d	0	1,4500 d	0,05	1,6400 d	0,01	1,7767 d
PLA20ŞÇ	0,36	2,8667 b	0,4	4,5900 b	0,45	4,8367 b	0,45	4,8600 b	0,42	4,9267 b
PLA10ŞÇ5HH	0,05	1,1100 d	0,07	1,4400 d	0,05	1,5800 d	0,02	1,7733 d	0,04	1,9567 d
PLA20ŞÇ5HH	0,25	4,7933 a	0,15	6,9700 a	0,22	7,3767 a	0,21	7,6400 a	0,25	7,7133 a
PLA10ŞÇ10HH	0	1,0800 d	0,01	1,3633 d	0,01	1,4300 d	0	1,7867 d	0,06	2,2200 d
PLA20ŞÇ10HH	0,06	1,8067 c	0,03	2,2867 c	0,01	2,4767 c	0,02	3,1100 c	0	3,6100 c
Kontrol (PLA)	0,07	0,6167 d	0,03	0,6300 e	0,02	0,6800 e	0,01	0,6467 e	0,01	0,7500 e
Ortalama	1,91049		2,66381		2,83287		3,06524		3,27906	
Sx	1,46612		2,28778		2,41086		2,4268		2,38083	
CV (%)	15,3542		10,6709		11,5462		10,6609		9,80534	

Çizelge 5.4 (devam): Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin su alma oranlarına ilişkin ortalama değerler ve Duncan testine göre oluşan gruplar.

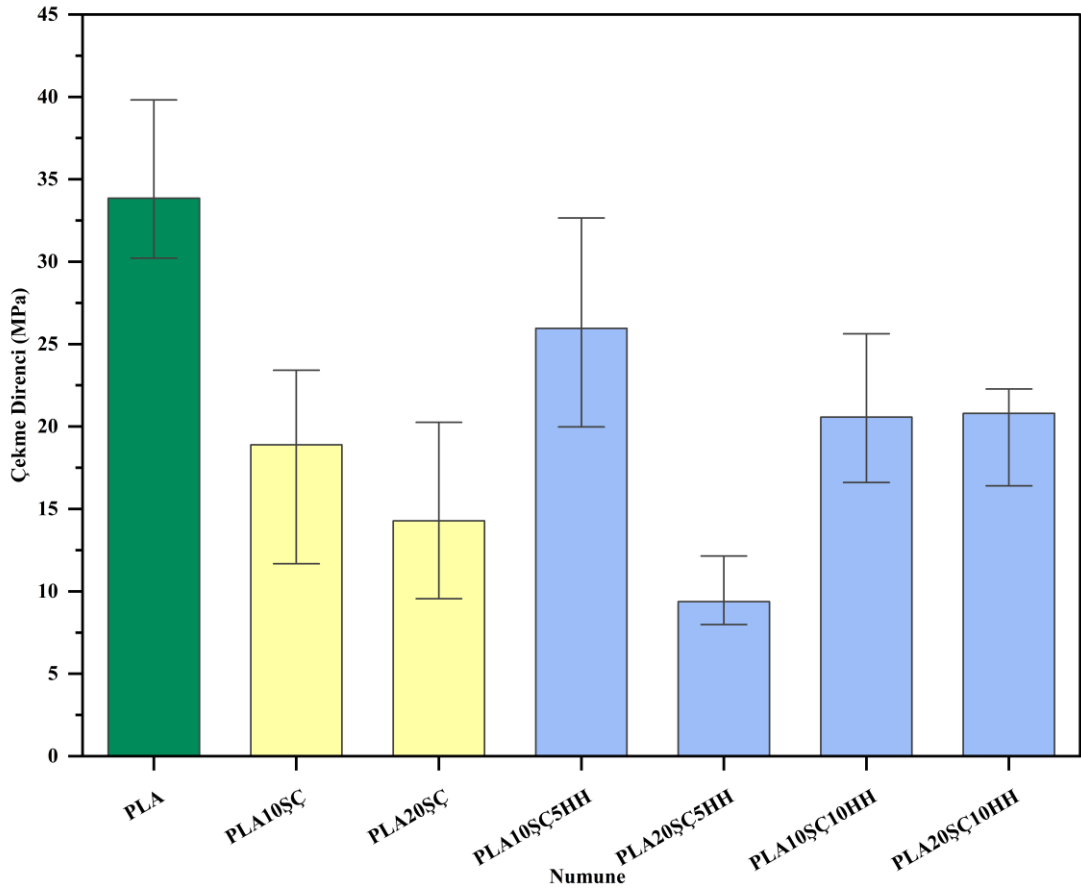
Materyal	1. Ay		2. Ay		3. Ay		4. Ay		5. Ay		6. Ay	
	SAO HG	S. Hata	SAO HG	S. Hata	SAO HG	S. Hata	SAO HG	S. Hata	SAO HG	S. Hata	SAO HG	S. Hata
PLA10ŞÇ	0,01	1,8033 e	0,01	1,9700 d	0,03	2,0333 d	0,04	2,2500 d	0	2,3600 d	0,04	2,5167 d
PLA20ŞÇ	0,42	4,9533 b	0,44	5,0633 b	0,46	5,1667 b	0,41	5,2800 b	0,37	5,5067 b	0,42	5,7267 b
PLA10ŞÇ5HH	0,04	2,1367 d,e	0,09	2,5600 d	0,13	2,7900 c	0,13	3,0700 c	0,12	3,2500 c	0,05	3,4367 c
PLA20ŞÇ5HH	0,24	7,7600 a	0,28	7,8400 a	0,24	7,9400 a	0,21	8,0133 a	0,19	8,1300 a	0,2	8,1567 a
PLA10ŞÇ10HH	0,09	2,4900 d	0,16	3,2400 c	0,21	3,3300 c	0,2	3,5767 c	0,27	3,7033 c	0,32	3,8900 c
PLA20ŞÇ10HH	0,01	3,8500 c	0,02	4,6167 b	0,08	4,7667 b	0,03	4,9667 b	0,01	5,1500 b	0,1	5,4333 b
Kontrol (PLA)	0	0,6567 f	0,03	0,7200 e	0,01	0,7300 e	0,01	0,7767 e	0,03	0,8400 e	0,02	0,9100 e
Ortalama	3,37857		3,71571		3,82239		3,99049		4,13429		4,29573	
Sx	2,3847		2,35306		2,37085		2,35142		2,37519		2,37274	
CV (%)	9,56176		9,73103		9,98316		8,54412		8,033		8,77912	

Şekil 5.11'e göre saf PLA'nın 30 gün sonunda su alma oranı %0,66 iken 180 günün sonunda su alma oranı %0,91 olmuştur. PLA10ŞÇ biyokompozitlerinde 30 gün sonunda su alma oranı %1,78 iken 180 günün sonunda su alma oranı %2,52'ye ulaşmıştır. PLA20ŞÇ biyokompozitlerinde 30 gün sonunda su alma oranı %4,84 iken 180 günün sonunda su alma oranı %5,71'e çıkmıştır. PLA'ya şeftali çekirdeğinin eklenmesi ve şeftali çekirdeği oranının arttırılmasıyla su alma oranlarında da artış gözlenmiştir. Bu artışın sebebi selüloz, hemiselüloz ve lignin yapısından kaynaklanmaktadır. Bu yapılar içerisinde bulunan hidroksil grupları sebebiyle hidrofilik özelliklere sahip olduğundan su emilimi meydana gelir. Bu durum daha önceki çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Wechsler ve diğ, 2019; Wong, 2020)

PLA10ŞÇ5HH biyokompozitlerinde 30 gün sonunda su alma oranı %2,14 iken 180 günün sonunda su alma oranı %3,29'a ulaşmıştır. PLA10ŞÇ10HH biyokompozitlerinde 30 gün sonunda su alma oranı %2,49 iken 180 günün sonunda su alma oranı %3,83'e ulaşmıştır. PLA20ŞÇ5HH biyokompozitlerinde 30 gün sonunda su alma oranı %7,73 iken 180 günün sonunda su alma oranı %8,08'e yükselmiştir. PLA20ŞÇ10HH biyokompozitlerinde 30 gün sonunda su alma oranı %3,85 iken 180 gün sonunda %5,44'e ulaşmıştır. HH ilavesiyle ve HH oranının arttırılmasıyla su emilimi de artmıştır. HH oranının artması ile HH'in hidrofilik yapısından dolayı su emme miktarındaki artışlar literatür ile uyumludur. PLA20ŞÇ10HH biyokompozitinin su emme oranının HH miktarının artmasına rağmen PLA20ŞÇ5HH biyokompozitinin su emme oranından az olduğu görülmektedir. Bu farklılığın sebebinin PLA20ŞÇ5HH biyokompozitindeki dolgu maddelerinin zayıf dağılımı, topaklanmaların varlığı ve boşluk gibi kusurların olduğu düşünülmektedir (Dike, 2020).

5.1.5 Çekme özellikleri

Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin çekme direnci Şekil 5.12'de, çekmede elastikiyet modülü Şekil 5.13'te, (%) kopmada uzama miktarı Şekil 5.14'de verilmiştir.



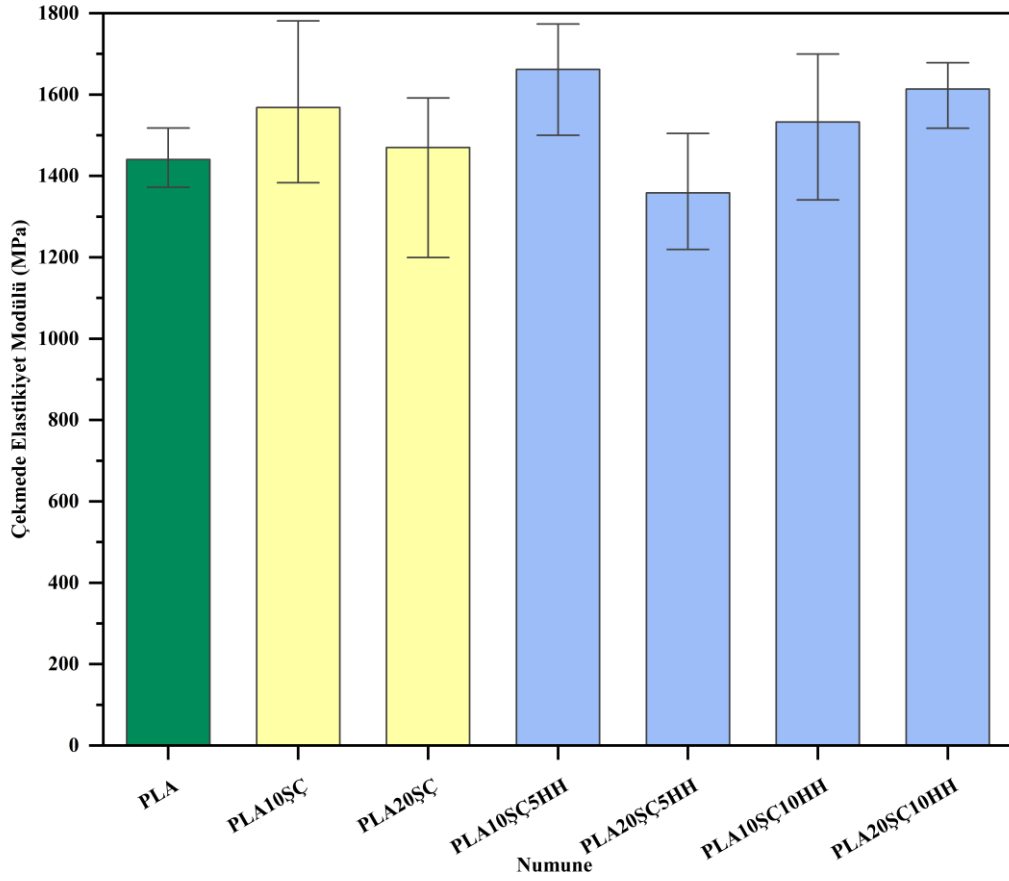
Şekil 5.12 PLA ve biyokompozitlerin çekme direnci.

Yapılan çalışmada saf PLA'nın çekme direnci 33,9 MPa olarak bulunmuştur. Literatür taraması sonucunda saf PLA'nın çekme direnci 21 MPa ile 60 MPa arasında olup elde ettiğimiz çalışma da bu sonuçlarla desteklenmektedir (Van de Velde ve Kiekens, 2001). Karbon nanotüp grafen gibi katkıların PLA'ya eklenmesi sonucunda nihai ürünün literatüre bakıldığında mekanik özelliklerini geliştirmesi beklenmektedir. Bizim yaptığımız çalışmada ise grafen miktarının ağırlıkça yüksek olmasından dolayı mekanik özellikler düşmektedir. Bu durumda literatür ile uyumluluk göstermektedir. Araştırmalar sonucunda, ağırlıkça düşük miktarlarda nanografenin PLA'ya eklenmesi sonucunda mekanik özelliklerin arttığı ancak ağırlıkça daha yüksek miktarlara çıkıldığında olası topaklanmalar nedeni ile mekanik özelliklerin azaldığı görülmektedir (Santo ve diğ, 2021).

PLA'ya şeftali çekirdeği tozu eklenmesiyle beraber PLA10ŞÇ biyokompozitin çekme direnci, kontrol numunesine göre %44 düşerek 18,9 MPa olmuştur. Şeftali çekirdeği oranının artırılmasıyla PLA20ŞÇ biyokompozitin çekme direnci (14,3 MPa) düşmüştür. Bunun sebebi olarak şeftali çekirdeğindeki yüksek lignin ve ekstraktif

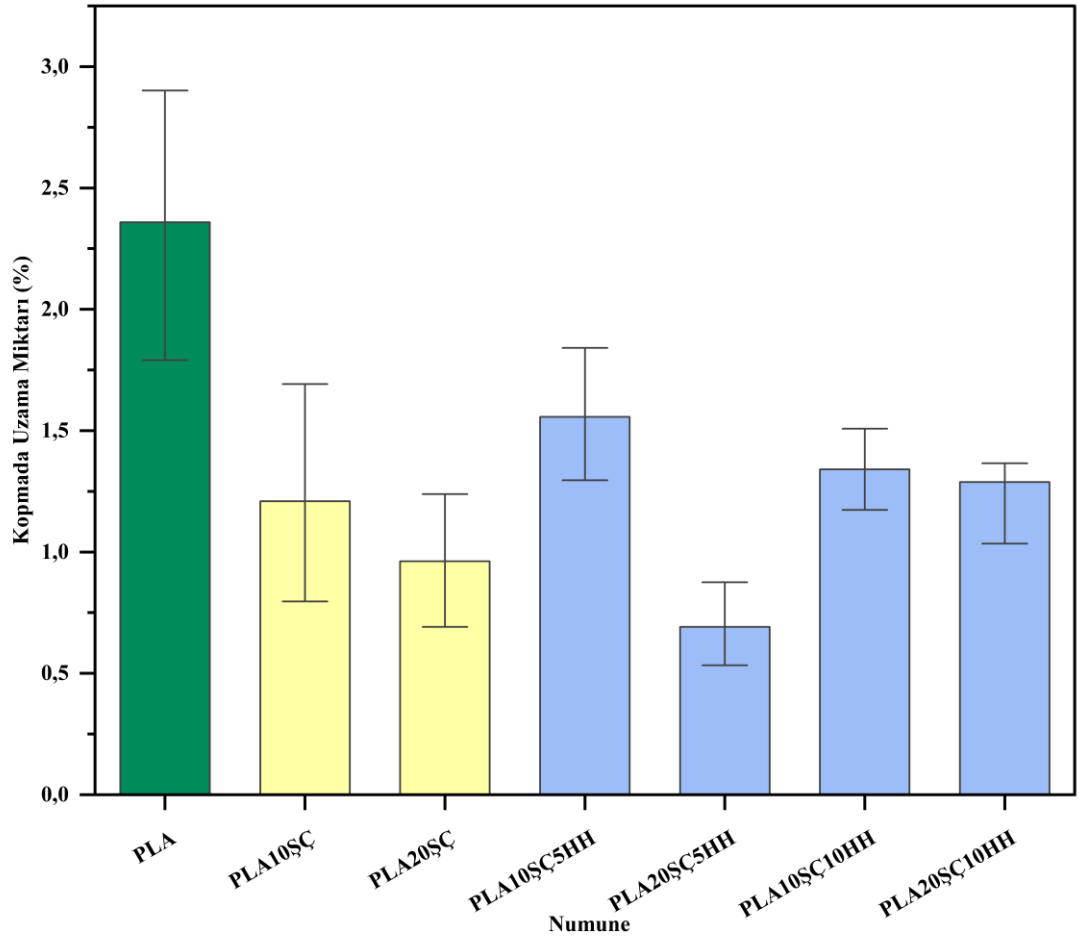
madde içeriğinin, PLA ile şeftali çekirdeği partiküllerinin arayüzey bağlantısını azaltması ve numunelerin üretimi esnasında oluşan boşluklardan kaynaklandığı söylenebilir (Wechsler ve diğ, 2019).

PLA ve şeftali çekirdeğine Huntit-hidromanyezit minerallerinin ilavesiyle elde edilen biyokompozitlerin çekme dirençleri saf PLA'nın çekme direncinden düşüktür. Grup kendi içinde değerlendirildiğinde en yüksek çekme direnci 25,98 MPa değeri ile PLA10ŞÇ5HH biyokompozitinde görülmektedir. En düşük çekme direnci ise 9,37 MPa değeri ile PLA20ŞÇ5HH biyokompozitinde görülmektedir. PLA10ŞÇ5HH ile PLA10ŞÇ10HH biyokompozitlerinin çekme dirençleri karşılaştırıldığında huntit-hidromanyezit mineral oranlarının artmasıyla çekme direnci %20,86 azalmıştır. Ancak PLA20ŞÇ5HH ile PLA20ŞÇ10HH biyokompozitlerinin çekme dirençleri karşılaştırıldığında huntit-hidromanyezit minerali oranının artması ile birlikte çekme direncinin %122 arttığı görülmektedir. PLA10ŞÇ5HH ile PLA10ŞÇ10HH biyokompozitleri arasındaki çekme dirençleri karşılaştırıldığında huntit-hidromanyezit miktarının artmasına rağmen mukavemetteki azalma dolgu maddelerinin zayıf dağılımını, topaklanmaların varlığını veya boşluk gibi kusurların varlığını gösterir. PLA20ŞÇ5HH ve PLA 20ŞÇ10HH biyokompozitleri arasındaki çekme dirençleri karşılaştırıldığında huntit-hidromanyezit miktarının artması ile çekme direncinde arttığı görülmektedir. Bu artış düzgün bir dağılıma, topaklanmaların veya boşluk gibi kusurların azlığına veya hiç olmamasına bağlanabilir. Bu sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile de örtüşmektedir (Seki ve diğ, 2013).



Şekil 5.13 : PLA ve biyokompozitlerin çekmede elastikiyet modülü.

Çekmede elastikiyet modülü en yüksek 1662 MPa değeri ile PLA10ŞÇ5HH biyokompozitinde, en düşük 1359 MPa değeri ile PLA20ŞÇ5HH biyokompozitinde görülmektedir. Çekme elastikiyet modüllerini, şeftali çekirdeği ve huntit-hidromanyezit miktarlarına bağlı olarak kendi içinde değerlendirdiğimizde çekme direncine benzer davranış sergilediği görülmektedir. PLA10ŞÇ5HH ile PLA10ŞÇ10HH biyokompozitlerinin çekme elastikiyet modülleri karşılaştırıldığında huntit-hidromanyezit mineral oranlarının artmasıyla çekme elastikiyet modülü %7,8 azalmıştır. Ancak PLA20ŞÇ5HH ile PLA20ŞÇ10HH biyokompozitlerinin çekme elastikiyet modülleri karşılaştırıldığında huntit-hidromanyezit minerali oranının artması ile birlikte çekme elastikiyet modülünün %18,76 arttığı görülmektedir. Elde ettiğimiz sonuçlar literatürde bildirilen sonuçlarla benzerdir (Seki ve diğ, 2013).



Şekil 5.14 : PLA ve biyokompozitlerin kopmada uzama miktarı (%).

Kopmada uzama miktarına baktığımızda %1,56 uzama ile en yüksek değeri PLA10ŞÇ5HH biyokompozitinde, %0,69 uzama ile en düşük değeri PLA20ŞÇ5HH biyokompozitinde görülmektedir. Kopmada uzama miktarlarını, şeftali çekirdeği ve huntit-hidromanyezit miktarlarına bağlı olarak kendi içinde değerlendirdiğimizde çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülü grafiklerindeki benzer davranış sergilediği görülmektedir. PLA10ŞÇ5HH ile PLA10ŞÇ10HH biyokompozitlerinin kopmada uzama miktarları karşılaştırıldığında huntit-hidromanyezit mineral oranlarının artmasıyla kopmada uzama miktarlarında azalma görülmektedir. Ancak PLA20ŞÇ5HH ile PLA20ŞÇ10HH biyokompozitlerinin kopmada uzama miktarları karşılaştırıldığında huntit-hidromanyezit minerali oranının artması ile kopmada uzama miktarının arttığı görülmektedir (Seki ve diğ, 2013).

Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin çekme özellikleri üzerine etkilerinin önemli olup olmadığını belirlemek için varyans analizi yapılmıştır ve analiz sonuçları Çizelge 5.5’de verilmiştir.

Çizelge 5.5 : Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin çekme testi sonuçlarına yapılan varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F- Değeri	Önem Düzeyi
<i>Çekme Direnci</i>					
Biyokompozit	6	3733,398554	622,233092	49,31	<,0001***
Hata	63	795,049190	12,619828		
Toplam	69	4528,447744			
<i>Çekmede Elastikiyet Modülü</i>					
Biyokompozit	6	663315,486	110552,581	6,62	<,0001***
Hata	63	1052509,100	16706,494		
Toplam	69	1715824,586			
<i>Kopmada Uzama Miktarı</i>					
Biyokompozit	6	16,70507714	2,78417952	58,40	<,0001***
Hata	63	3,00326000	0,04767079		
Toplam	69	19,70833714			

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

Biyokompozitlerin çekme direnci, çekmede elastikiyet modülü ve kopmada uzama miktarları sonuçlarında gözlemlenen farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu (p<0,001) görülmektedir.

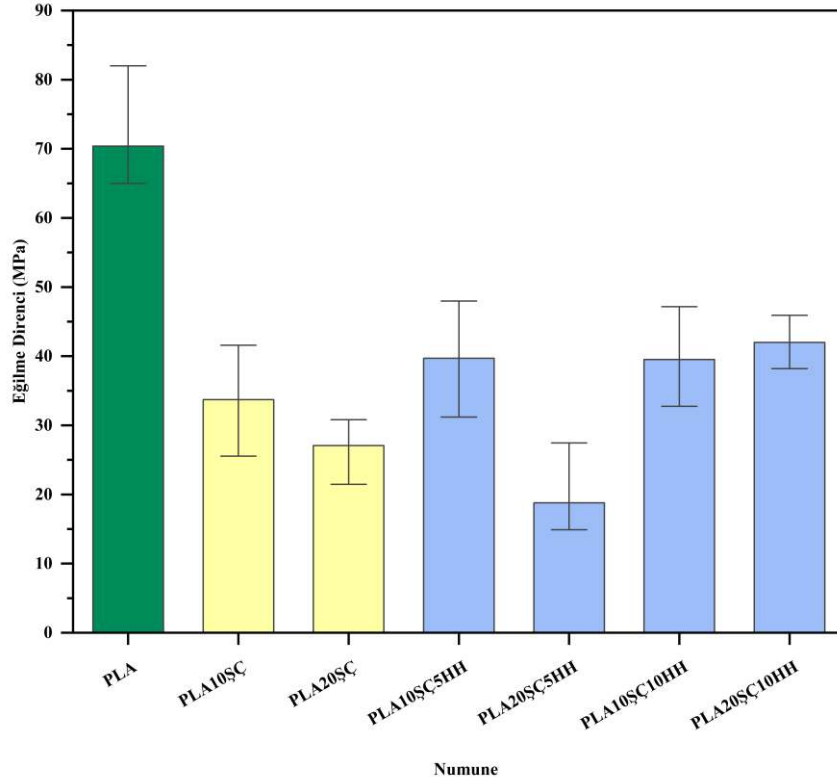
Duncan testi ile grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin çekme özelliklerine ait homojenlik grupları Çizelge 5.6’da gösterilmiştir.

Çizelge 5.6 : Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin çekme özelliklerine ait homojenlik grupları.

Materyal	Çekme Direnci-HG	Çekmede Elastikiyet Modülü -HG	Kopmada Uzama Miktarı-HG
PLA10ŞÇ	18,890 c	1568,10 a-c	1,21000 c
PLA20ŞÇ	14,282 d	1470,00 c-e	0,96300 d
PLA10ŞÇ5HH	25,955 b	1662,10 a	1,55800 b
PLA20ŞÇ5HH	9,371 e	1358,40 e	0,69100 e
PLA10ŞÇ10HH	20,576 c	1533,00 b-d	1,34000 c
PLA20ŞÇ10HH	20,803 c	1613,50 a,b	1,29000 c
Kontrol (PLA)	33,856 a	1440,60 d,e	2,36000 a

5.1.6 Eğilme özellikleri

Şekil 5.15’de ve Şekil 5.16’da grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin eğilme direnci, eğilmede elastikiyet modülü verilmiştir.

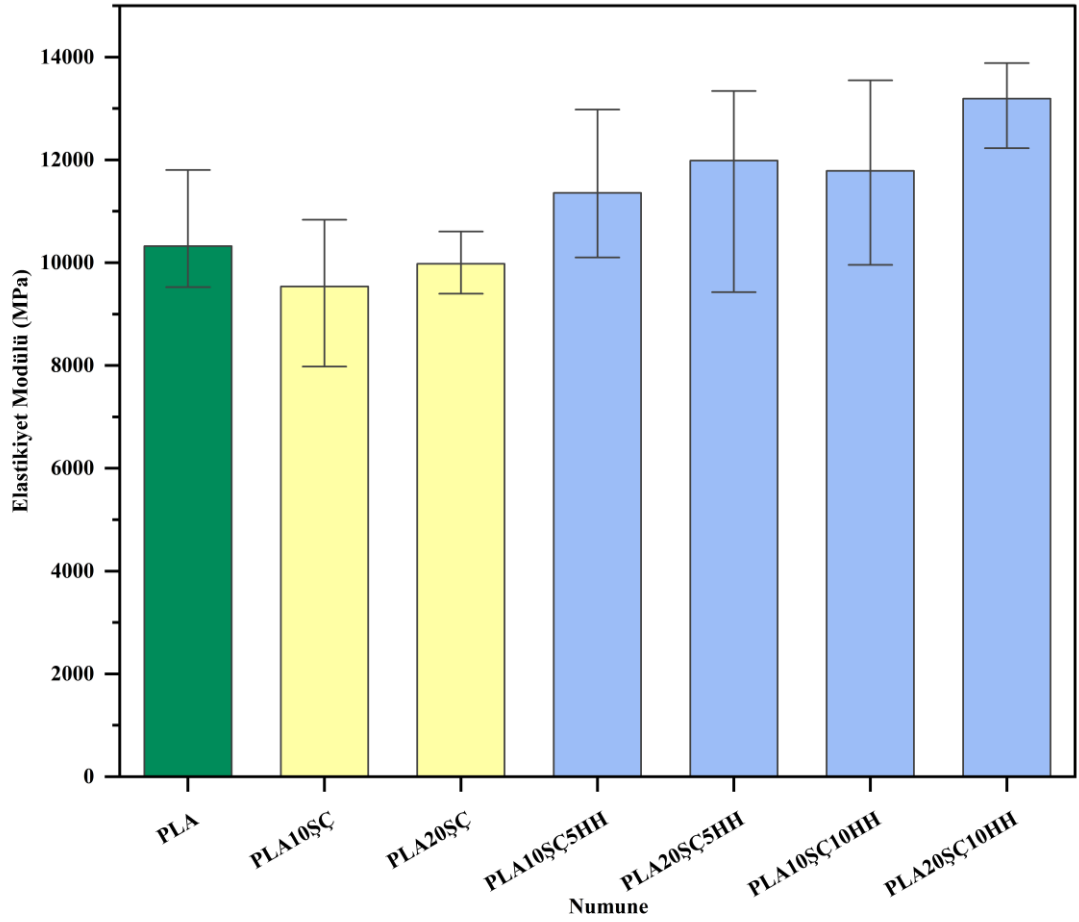


Şekil 5.15 : PLA ve biyokompozitlerin eğilme direnci.

Biyokompozit numunelerin eğilme direnci değerleri ile saf PLA numunesi değeri karşılaştırıldığında biyokompozit numunelerin eğilme direnci değerleri saf PLA numunesi değerine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. PLA’nın eğilme dayanımı 70,39 MPa iken %10’luk ve %20’lik şeftali çekirdeği katkılı biyokompozit numunelerinde bu değer 33,72 MPa ve 27,07 MPa bulunmuştur. Sonuçlara bakıldığında şeftali çekirdeğinin eklenmesi ve miktarının arttırılmasıyla eğilme dayanımı azalmıştır. Bu azalmanın sebebi olarak hidrofilik yapıdaki şeftali çekirdeği ile PLA arasındaki adezyon kuvvetinin düşük olmasından dolayı arayüzey etkileşimi, yapışmanın yetersiz olmasından ve yapı içerisindeki boşlukların varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir (Topuz ve Orhan, 2022).

PLA ve şeftali çekirdeğine Huntit-hidromanyezit minerallerinin ilavesiyle elde edilen biyokompozitlerin eğilme dirençleri saf PLA’nın eğilme direncinden düşüktür. Grup kendi içinde değerlendirildiğinde en yüksek eğilme direnci 42 MPa değeri ile

PLA20ŞÇ10HH biyokompozitinde görülmektedir. En düşük eğilme direnci ise 18,80 MPa değeri ile PLA20ŞÇ5HH biyokompozitinde görülmektedir. PLA10ŞÇ5HH ile PLA10ŞÇ10HH biyokompozitlerinin eğilme dirençleri karşılaştırıldığında huntit-hidromanyezit mineral oranlarının artmasıyla eğilme direnci %0,45 azalmıştır. Ancak PLA20ŞÇ5HH ile PLA20ŞÇ10HH biyokompozitlerinin eğilme dirençleri karşılaştırıldığında huntit-hidromanyezit minerali oranının artması ile birlikte eğilme direncinin %123,35 arttığı görülmektedir. PLA10ŞÇ5HH ile PLA10ŞÇ10HH biyokompozitleri arasındaki eğilme dirençleri karşılaştırıldığında huntit-hidromanyezit miktarının artmasına rağmen eğilme direncindeki azalma dolgu maddelerinin zayıf dağılımını, topaklanmaların varlığını veya boşluk gibi kusurların varlığını gösterir. PLA20ŞÇ5HH ve PLA 20ŞÇ10HH biyokompozitleri arasındaki eğilme dirençleri karşılaştırıldığında huntit-hidromanyezit miktarının artması ile eğilme direncinde arttığı görülmektedir. Bu artış düzgün bir dağılıma, topaklanmaların veya boşluk gibi kusurların azlığına veya hiç olmamasına bağlanabilir. Bu sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile de örtüşmektedir (Seki ve diğ, 2013).



Şekil 5.16 : PLA ve biyokompozitlerde eğilmede elastikiyet modülü

Eğilmede elastikiyet modülü en yüksek 13191 MPa değeri ile PLA20ŞÇ10HH biyokompozitinde, en düşük 11356 MPa değeri ile PLA10ŞÇ5HH biyokompozitinde görülmektedir. Eğilmede elastikiyet modüllerini, şeftali çekirdeği ve huntit-hidromanyezit miktarlarına bağlı olarak kendi içinde değerlendirdiğimizde şeftali çekirdeği ve huntit hidromanyezit oranlarının artması ile eğilmede elastikiyet modülü değerlerinin arttığı görülmektedir. PLA10ŞÇ5HH ile PLA10ŞÇ10HH biyokompozitlerinin eğilme elastikiyet modülleri karşılaştırıldığında huntit-hidromanyezit mineral oranlarının artmasıyla eğilme elastikiyet modülünün %3,79 arttığı görülmektedir. PLA20ŞÇ5HH ile PLA20ŞÇ10HH biyokompozitlerinin eğilme elastikiyet modülleri karşılaştırıldığında huntit-hidromanyezit minerali oranının artması ile birlikte yine eğilmede elastikiyet modülünün %10 arttığı görülmektedir. Elde ettiğimiz sonuçlar literatürde bildirilen sonuçlarla benzerdir (Seki ve diğ, 2013).

Biyokompozitlerin eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü özelliklerine ait etkilerinin anlamlı olup olmadığını belirlemek için çoğul varyans analizi yapılmıştır. Çoğul varyans analiz sonuçları Çizelge 5.7 ve Çizelge 5.8’da verilmiştir.

Çizelge 5.7 : Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin eğilme testi sonuçlarına yapılan varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F-Değeri	Önem Düzeyi
<i>Eğilme Direnci</i>					
Biyokompozit	6	6291,528143	1048,588024	24,45	<,0001***
Hata	21	900,553500	42,883500		
Toplam	27	7192,081643			
<i>Eğilmede Elastikiyet Modülü</i>					
Biyokompozit	6	39908610,50	6651435,08	4,35	0,0053**
Hata	21	32114694,50	1529271,17		
Toplam	27	72023305,00			

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

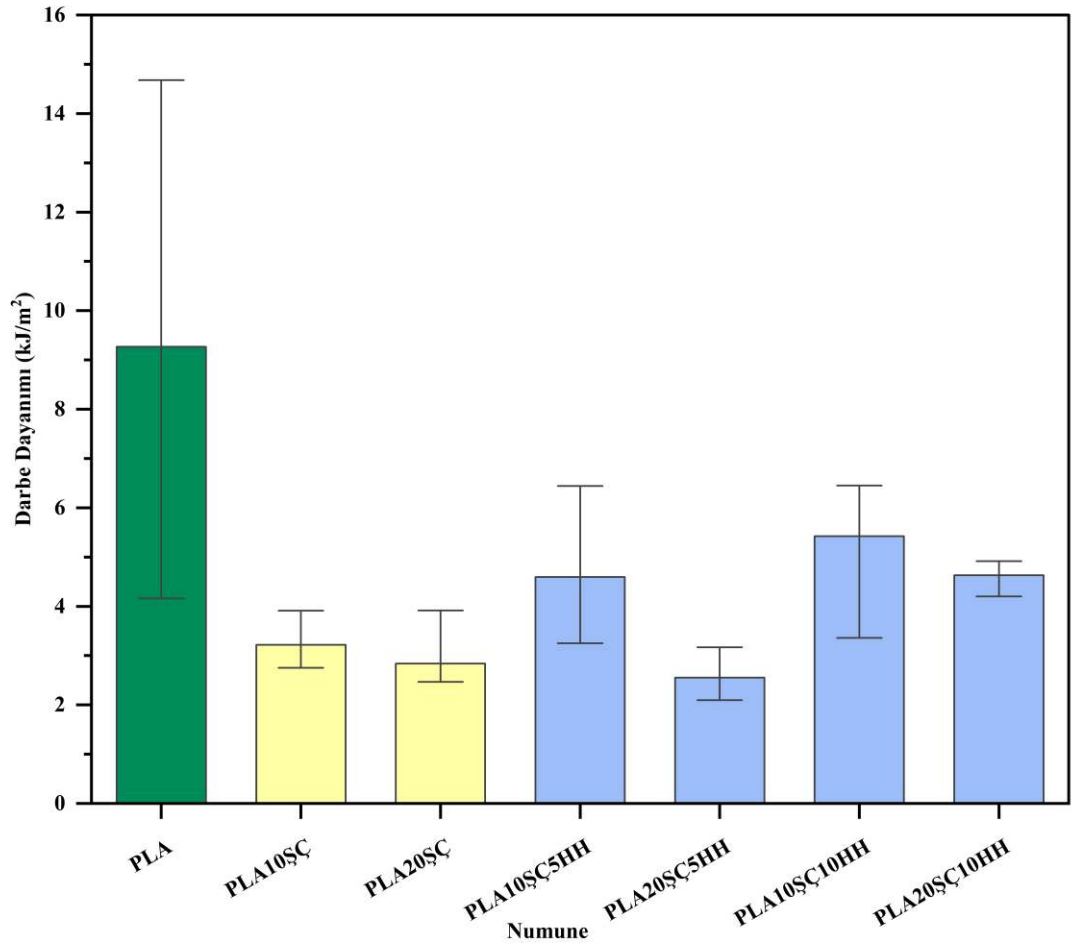
Biyokompozitlerin eğilme direnci (p<0,001) ve eğilmede elastikiyet modülü (p<0,01) sonuçlarında gözlemlenen farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.8 : Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin eğilme özelliklerine ait homojenlik grupları.

Materyal	Eğilme Direnci-HG	Eğilmede Elastikiyet Modülü-HG
PLA10ŞÇ	33,725 b,c	9536,0 d
PLA20ŞÇ	27,078 c,d	9979,0 c,d
PLA10ŞÇ5HH	39,698 b	11356,3 a-d
PLA20ŞÇ5HH	18,800 d	11987,0 a,b
PLA10ŞÇ10HH	39,523 b	11787,0 a-c
PLA20ŞÇ10HH	41,988 b	13191,5 a
Kontrol (PLA)	70,395 a	10321,8 b-d

5.1.7 Darbe özellikleri

Şekil 5.17’de grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin darbe dayanımı verilmiştir.



Şekil 5.17 : PLA ve biyokompozitlerin darbe dayanımı.

Biyokompozitlerin darbe dayanımı özelliklerine ait etkilerinin anlamlı olup olmadığını belirlemek için çoğul varyans analizi yapılmıştır. Çoğul varyans analiz sonuçları Çizelge 5.9 ve Çizelge 5.10’da verilmiştir.

Çizelge 5.9 : Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin darbe dayanımına ilişkin varyans analiz sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F-Değeri	Önem Düzeyi
Biyokompozit	6	0,23271429	0,03878571	8,09	<,0001***
Hata	28	0,13416000	0,00479143		
Toplam	34	0,36687429			

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

Biyokompozitlerin darbe dayanımı (p<0,0001) sonuçlarında gözlemlenen farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.10 : Grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin darbe dayanımına ilişkin ortalama değerler ve Duncan testine göre oluşan gruplar.

Materyal	Darbe Dayanımı Homojenlik Grubu	S.Hata
PLA10ŞÇ	0,1240 b,c	0,01
PLA20ŞÇ	0,1060 b,c	0,01
PLA10ŞÇ5HH	0,1680 b,c	0,02
PLA20ŞÇ5HH	0,0960 c	0,01
PLA10ŞÇ10HH	0,2040 b	0,02
PLA20ŞÇ10HH	0,1720 b,c	0,00
Kontrol (PLA)	0,3540 a	0,07
Ortalama	0,1749	
Sx	0,0881	
CV (%)	39,5867	

Biyokompozit numunelerin darbe dayanım değerleri ile saf PLA numunesinin darbe dayanım değeri karşılaştırıldığında biyokompozit numunelerin darbe dayanım değerleri saf PLA numunesinin değerine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. PLA'nın darbe dayanımı 9,27 kJ/m² iken %10'luk ve %20'lik şeftali çekirdeği katkılı biyokompozit numunelerinde bu değer 3,22 kJ/m² ve 2,83 kJ/m² bulunmuştur. Sonuçlara bakıldığında şeftali çekirdeğinin eklenmesi ve miktarının artırılmasıyla enerji sönmülmenin azalması sonucunda darbe dayanımı azalmıştır. İyi bir darbe dayanımı için en uygun yapışma seviyesi gereklidir. Bu azalmanın sebebi muhtemelen gerilim konsantrasyonunun bulunduğu bölgelerde yani şeftali çekirdeği ile polimer matris arasındaki arayüzde kırılmanın başlaması ve çatlağın hızla ilerlemesidir (Bajpai ve diğ, 2012; Mukherjee ve Kao, 2011).

PLA ve şeftali çekirdeğine Huntit-hidromanyezit minerallerinin ilavesiyle elde edilen biyokompozitlerin darbe dayanımları değerlendirildiğinde en yüksek darbe dayanımı 5,42 kJ/m² değeri ile PLA10ŞÇ10HH biyokompozitinde görülmektedir. En düşük darbe dayanımı ise 2,55 kJ/m² değeri ile PLA20ŞÇ5HH biyokompozitinde görülmektedir. PLA10ŞÇ5HH ile PLA10ŞÇ10HH biyokompozitlerinin darbe dayanımları karşılaştırıldığında huntit-hidromanyezit mineral oranlarının artmasıyla darbe dayanımı %18,08 artmıştır. PLA20ŞÇ5HH ile PLA20ŞÇ10HH biyokompozitlerinin darbe dayanımları karşılaştırıldığında huntit-hidromanyezit

minerali oranının artması ile birlikte darbe dayanımının %81,57 arttığı görülmektedir. Elde ettiğimiz sonuçlar literatürde bildirilen sonuçlarla benzerdir (Dike, 2020).

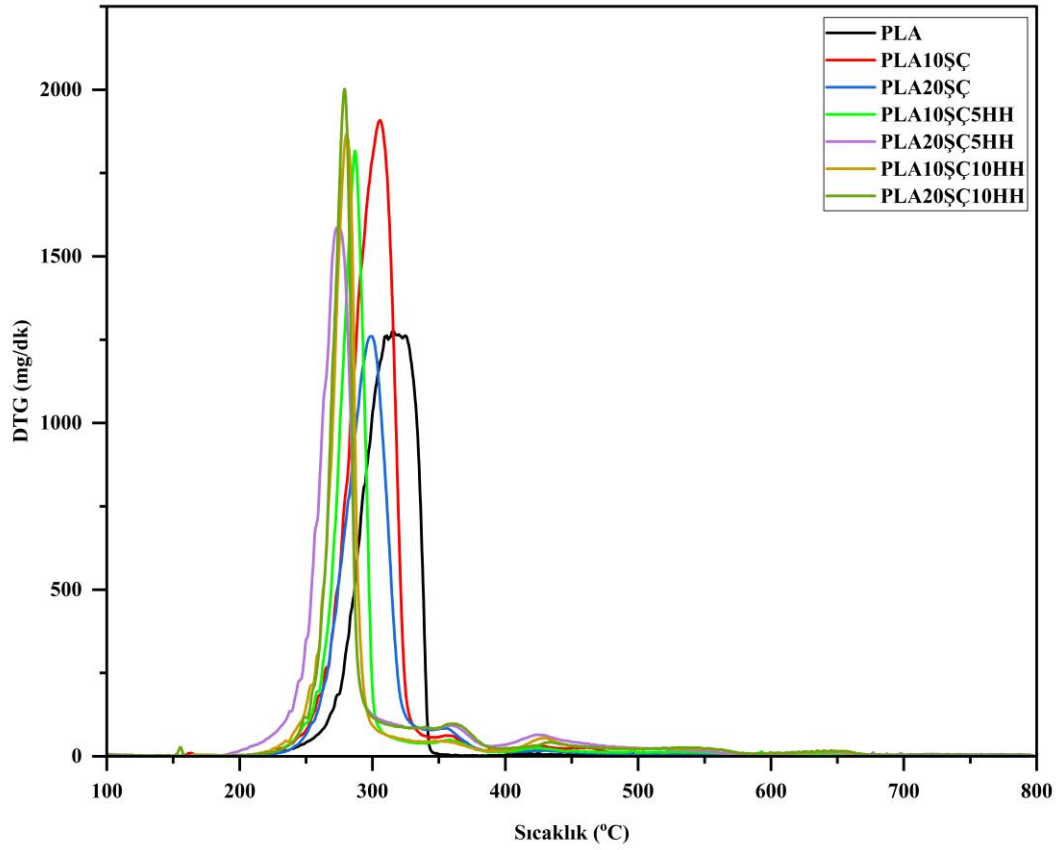
5.2 Termal ve Alev Geciktirici Özelliklerin Karakterizasyonu

5.2.1 TGA ve DTG analizine ait bulgular

Saf PLA ve PLA biyokompozitlerin sıcaklığa bağlı ağırlıklarında meydana gelen değişimler TGA analizi yapılarak ölçülmüştür. Elde edilen veriler Çizelge 5.11’de, bu verilerle oluşturulan DTG grafikleri Şekil 5.18’de verilmiştir.

Çizelge 5.11 : Numunelerin bozunma sıcaklıkları

Materyal	T _{%5} (°C)	T _{%10} (°C)	T _{max} (°C)	800°C’de kalan miktar (%)
PLA	276	285,6	315,3	1,5
PLA10ŞÇ	266,7	276,2	305,7	3,7
PLA20ŞÇ	262	271,6	299,1	3,4
PLA10ŞÇ5HH	257,3	267,6	286,9	7,5
PLA20ŞÇ5HH	240,7	253,5	274,8	10,5
PLA10ŞÇ10HH	253,4	263	280,34	12,5
PLA20ŞÇ10HH	255,2	264,1	279	11,73



Şekil 5.18 : PLA ve biyokompozitlerin azot ortamındaki DTG eğrileri.

Çizelge 5.11’de verilen $T_{\%5}$, $T_{\%10}$, $T_{\max}$ sırasıyla numunelerdeki %5 ve %10’luk kütle kayıplarının gerçekleştiği bozunma sıcaklıklarını ve en çok termal bozunmanın olduğu sıcaklığı ifade etmektedir. Sonuçlar incelendiğinde PLA’nın $T_{\%5}$, $T_{\%10}$, $T_{\max}$ değerleri sırasıyla 276 °C, 285,6 °C ve 315,3 °C ölçülmüştür. 800 °C azot ortamındaki kalıntı miktarı ise %1,5 bulunmuştur. Literatürde, saf PLA’nın bozunma sıcaklığının 215-370 °C aralığında olduğu rapor edilmektedir. PLA’nın termal bozunma sıcaklıkları literatür ile uyumludur (Kopinke ve diğ, 1996).

PLA’ya şeftali çekirdeği tozu eklenmesiyle ve şeftali çekirdeği oranının artırılmasıyla elde edilen PLA10ŞÇ ve PLA20ŞÇ biyokompozitlerinin $T_{\%5}$, $T_{\%10}$, $T_{\max}$ değerleri sırasıyla 266,7 °C, 276,2 °C, 305,7 °C ve 262 °C, 271,6 °C, 299,1 °C ölçülmüş olup saf PLA numunesinin bozunma sıcaklıkları ile karşılaştırıldığında düştüğü gözlenmiştir. 800 °C azot ortamındaki kalıntı miktarı ise sırasıyla % 3,7 ve %3,4 bulunmuştur. Saf PLA’ya göre artan kalıntı miktarının sebebi şeftali çekirdeğinden kaynaklanan karbonize olmuş karbon yapısından kaynaklanmaktadır. Elde ettiğimiz veriler literatür ile uyumludur (Şamdan, 2019). DTG eğrisi incelendiğinde, 25 °C ila

162 °C arasındaki sıcaklıklar su kaybı ve hafif moleküllerin buharlaşmasının gerçekleştiği aralıktır. DTG eğrisinde 305 °C’de görülen ve %61 ağırlık kaybının olduğu pikin hemiselülozun bozunarak yapıdan uzaklaşması ve bir miktar selüloz ve lignin bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatür çalışmalarında hemiselüloz ve selüloz bozunmasının 184,5-409,1 °C sıcaklık aralığında, lignin bozunmasının ise 160-980 °C aralığında gerçekleştiği belirtilmiştir (Saffe ve diğ, 2014). 409,1 °C’den sonra yapıdaki lignin bozunmaya devam etmektedir.

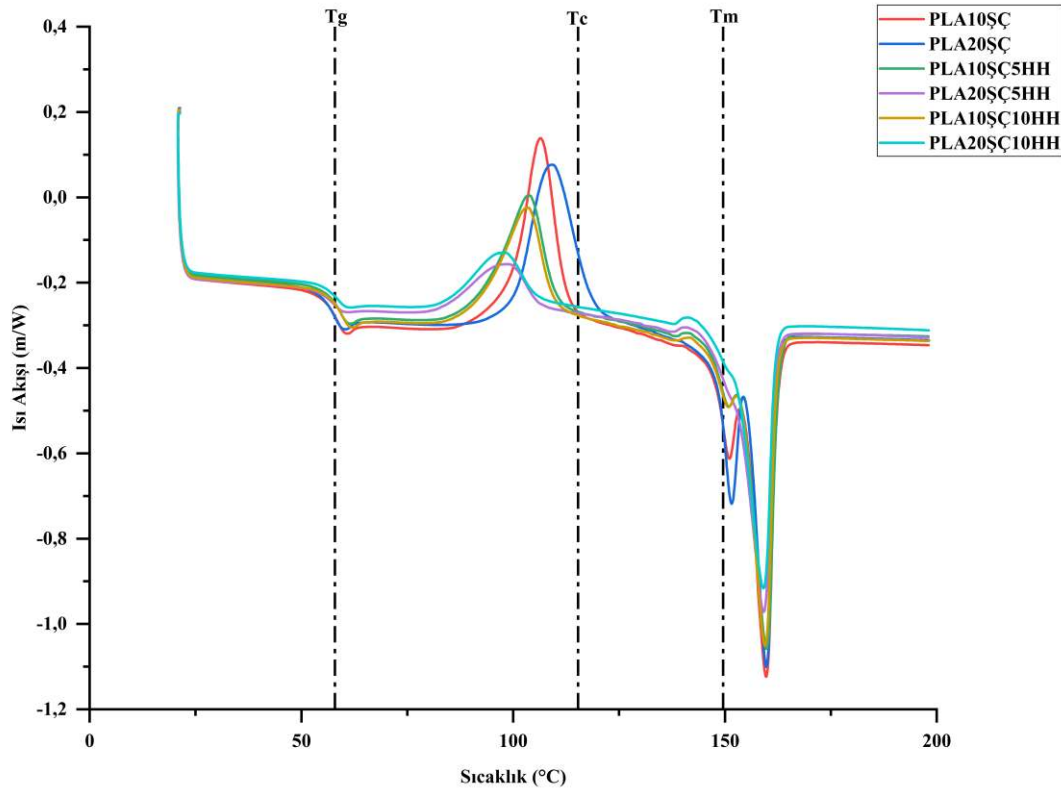
HH’in daha düşük bozunma sıcaklığı sebebiyle HH ilavesiyle üretilen biyokompozitlerin ($T_{\%5}$, $T_{\%10}$, $T_{\max}$) termal stabiliteleri saf PLA’ya kıyasla keskin bir şekilde azalmıştır. Önceki çalışmalarda da polimer matris malzemesinden daha düşük dehidrasyon sıcaklığına sahip olan mineral bazlı alev geciktirici katkı maddelerinde de benzer bir eğilim gözlenmiştir. 800 °C azot ortamındaki kalıntı miktarı ise HH ilavesiyle ve HH oranının arttırılmasıyla artmıştır. Bu artışın sebebi hidromanyezitin ayrışması sonucu magnezyum oksit kalıntısı bırakması ve huntitin ayrışması sonucu kalsiyum oksit ve magnezyum oksit karışımını bırakmasından kaynaklanmaktadır. DTG eğrisi incelendiğinde HH ilavesiyle 194-310 °C arasındaki sıcaklıklarda hidromanyezitin ayrışmasının sonucu olarak ortaya su çıkmaktadır. Meydana gelen bu su, PLA’daki ester bağlarının parçalanmasını hızlandırır ve asidik, alkol grubu taşıyan bileşikler oluşur. 340-450 °C arasındaki sıcaklıklarda ise PLA’nın asidik bozunma ürünleri (akrilik asit ve homologları, laktoil laktik asit ve asetik asit) ile HH’deki bazik karbonat bazlı bileşikler arasındaki etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatüre bakıldığında huntit-hidromanyezitin bozunma sıcaklıklarının 220 °C-350 °C arası hidromanyezitin ayrışma ürünü olan suyun varlığından, 350 °C-550 °C arası hidromanyezitten ayrılan karbondioksit salınımından, yaklaşık 520 °C’de magnezyum karbonatın ekzotermik kristalizasyonundan, 470-610 °C arası huntitten magnezyum iyonlarıyla ilişkili karbonat gruplarındaki karbondioksit kaybindan, 610-800 °C arası huntitten ayrılan kalsiyum iyonlarıyla ilişkili karbonat gruplarındaki karbondioksit kaybindan kaynaklanmaktadır. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur (Hollingbery ve Hull, 2010; Erdem ve Doğan, 2020).

5.2.2 DSC analizine ait bulgular

PLA, şeftali çekirdeği, grafen, huntit-hidromanyezitin ve grafen katkılı meyve atığı takviyeli PLA biyokompozitlerin ısı akışı belirli sıcaklık aralığında ve ortam şartlarında ölçülerek camsı geçiş, erime noktalarını belirlemek amacıyla yapılan DSC analiz sonuçları Çizelge 5.12’de ve DSC termogramları ise sırasıyla Şekil 5.19’da verilmiştir.

Çizelge 5.12 : PLA ve PLA Biyokompozitlere ait DSC analiz sonuçları.

Materyal	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)
PLA	58,3	149	21	118	12	9
PLA10ŞÇ	56,8	154,4	34,3	98,8	28,5	7,09
PLA20ŞÇ	56,7	154,7	32,9	100	29,5	4,69
PLA10ŞÇ5HH	58,5	153,4	30,9	92,1	20,6	13,34
PLA20ŞÇ5HH	57,0	152	28,3	83,4	10,5	26,22
PLA10ŞÇ10HH	58,7	153,5	28,9	91,3	21,5	10,20
PLA20ŞÇ10HH	57,9	152	26,1	84,3	10,6	24,51



Şekil 5.19 : PLA ve biyokompozitlerin DSC termogramları.

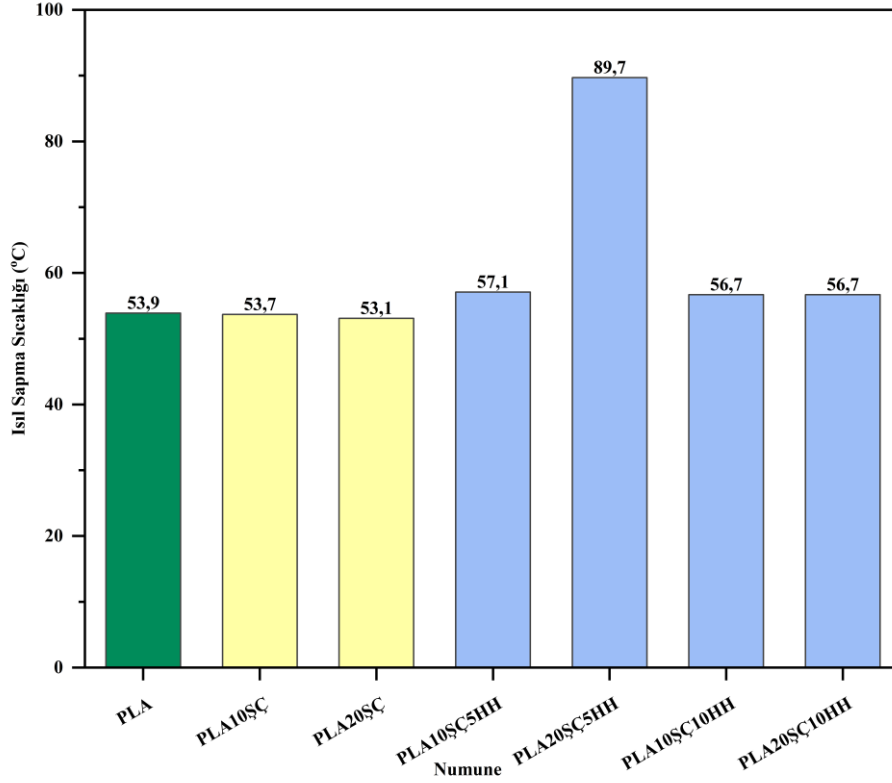
Çizelge 5.12 ve Şekil 5.19 incelendiğinde yarı kristalin bir polimer olan saf PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 58,3 °C, kristalizasyon sıcaklığı (T_c) 118 °C, erime sıcaklığı (T_m) 149 °C ve kristalizasyon derecesi (X_c) % 9 olarak kaydedilen değerleri literatürden alınmıştır (Mortalı ve diğ., 2023).

PLA'ya şeftali çekirdeği eklenmesi ve oranının artırılmasıyla kristalizasyon derecesi (X_c) (%7,09, %4,69) düşmüştür. Şeftali çekirdeğinin PLA moleküler zincirinin bütünlüğünü bozarak moleküler zincirin hareket kabiliyetini kısıtlaması ve ekstrüzyon veya sıcak presleme sırasında viskoz sıvı halde yoğun, rastgele biçimde birbirine sarılmış olan zincirlerin soğuma sırasında kristalleşmesi için gereken soğuma hızının yeterli olmaması kristalleşme derecesinin düşmesine neden olabilir.

PLA ve şeftali çekirdeğine Huntit-hidromanyezit minerallerinin ilavesiyle elde edilen biyokompozitler saf PLA ile karşılaştırıldığında kristalizasyon sıcaklıklarının düştüğü gözlemlenmektedir. Buda H-H ilavesiyle daha düşük sıcaklıklarda kristalleşmeye işaret eder. Kristalizasyon derecesinde ise (X_c) (%13,34, %26,22, %10,20, %24,51) önemli bir artış yaşanmıştır. Kristalizasyon derecesindeki artış H-H minerallerinin kristalizasyon derecesini desteklediğini, PLA'nın kristalleşme sürecini hızlandırmak ve böylece kristal büyüme oranını iyileştirmek için etkili bir çekirdekletirici olarak görev yaptığı ayrıca malzeme içerisindeki boşluklara girdiği için kristalizasyona olumlu bir etki sağladığı düşünülmektedir. Literatürde benzer sonuçlar görülmektedir (Şen ve diğ., 2014; Macedo ve diğ., 2015; Tawiah ve diğ., 2019).

5.2.3 Isıl sapma sıcaklığı (HDT) analizi

Saf PLA ve PLA biyokompozitlerine ait yük altındaki eğilme sıcaklıkları Şekil 5.20’de verilmiştir.



Şekil 5.20 : PLA ve PLA biyokompozitlerin yük altında eğilme sıcaklığı (HDT) grafiği.

Saf PLA’nın ısıl sapma sıcaklığı 53,9 °C bulunmuştur. Yapılan araştırmalar sonucunda PLA’nın düşük ısıl sapma sıcaklığına sahip olması kısmen düşük kristallighinden kaynaklanmaktadır. Elde ettiğimiz sonuç literatür ile uyumludur (Yaisun ve Trongsatitkul, 2023). PLA’ya şeftali çekirdeğinin eklenmesi ve şeftali çekirdeği oranının artırılmasıyla ısıl sapma sıcaklıklarının az da olsa düştüğü görülmüştür. HH ilaveli biyokompozit numunelerine bakıldığında; ısı altında deformasyon sıcaklıkları saf PLA’ya göre tüm HH içeren gruplarda artmaktadır. Bu HDT değerindeki artış, kristalizasyon derecesinin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. En yüksek ısıl sapma sıcaklığı 89,7 °C PLA20ŞÇ5HH biyokompozitinde gerçekleşmiştir. PLA20ŞÇ10HH biyokompozitine göre ısıl sapma sıcaklığındaki %58’e varan bu artışın PLA20ŞÇ5HH grubunda boşlukların daha fazla olması sonucu HDT değerinin yüksek çıktığı düşünülmektedir. Şekil 5.5’de bulunan PLA20ŞÇ5HH

biyokompozitine ait SEM görüntülerinde boşluklu yapı bu sonucu desteklemektedir (Kahraman, 2022; Yaisun ve Trongsatitkul, 2023; Kim ve Cho, 2020).

5.2.4 UL-94V Yanma Testi Sonuçları

Saf PLA ve huntit-hidromanyezit takviyeli PLA biyokompozitlerinin yanma testi sonuçları Çizelge 5.13’de verilmiştir.

Çizelge 5.13 : Saf PLA ve huntit-hidromanyezit takviyeli PLA biyokompozitlerinin UL-94V yanma testi sonuçları.

Materyal	UL-94 Derecelendirme	Birinci ve İkinci Ateşlemeden Sonra Ortalama Alevlenme Süresi (s)	Damlama	Pamuk Tutuşması
PLA	Başarısız	Yandı	Damladı	Evet
PLA10ŞÇ10HH	Başarısız	Yandı	Damladı	Evet
PLA20ŞÇ10HH	Başarısız	Yandı	Damladı	Evet

Çizelge 5.13’de verilen saf PLA ve huntit-hidromanyezit takviyeli PLA biyokompozitlerine ait yanma testi sonuçları incelendiğinde testin başarısız olduğu görülmektedir. Saf PLA’ya ait yanma testi sonuçları literatür ile uyumludur (Jing ve diğ., 2016; Gong ve diğ., 2020).

Huntit-hidromanyezit takviyeli PLA biyokompozitlerinin yanma testi sonuçlarının başarısız olmasının sebebi ise huntit-hidromanyezit minerallerinin PLA matrisi içerisinde homojen dağılmamasından veya optimum seviyenin sağlanamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Akan, 2013).

5.3 Maliyet Analizi

Maliyet analizi hesabı 20 x 20 x 0,40 cm boyutlarında toplam 160 cm³’lük hacme sahip bir plaka için hesaplanmıştır. Maliyeti oluşturan parametreler hammadde (PLA), katkı maddeleri (grafen, şeftali çekirdeği, huntit-hidromanyezit) ve proses esnasında harcanan elektrik tüketiminden oluşmaktadır. Detaylı maliyet hesabı Çizelge 5.14’de verilmiştir. Çizelgede yer alan elektrik tüketim değeri Enerji Piyasası Denetleme Kurumu (EPDK) tarafından, 2023 yılı sanayi elektrik tarifesinde belirlenen 1 kilowatt-saat (kWh) enerji bedeli olarak 1,47 ₺ fiyatı baz alınmıştır (Url-1, 2023).

Biyokompozit üretimde bir plaka üretimi için ekstrüderde 1 saat, preste 0,5 saat harcanmıştır. Ekstrüder ve pres tüketim maliyetleri bu zamanlara göre hesaplanmıştır.

Çizelge 5.14: Tek plaka için saf PLA ve PLA biyokompozitlere ait maliyet.

Maliyet Parametreleri	PLA Hammadde (₺/kg)	Grafen (₺/g)	Şeftali Çekirdeği (₺/kg)	Ektrüzyon için elektrik gideri (₺/ kWh)	Presleme için elektrik gideri (₺/ kWh)	Toplam Maliyet (₺)
Maliyet Birim Fiyatı	76,67	14,01	5,00	0,49	0,49	
PLA	38,33	0,00	0,00	0,49	0,25	39,07
PLA10ŞÇ	33,73	140,07	0,25	0,49	0,25	174,79
PLA20ŞÇ	29,90	140,07	0,50	0,49	0,25	171,20
PLA10ŞÇ5HH	31,82	140,07	0,25	0,49	0,25	172,87
PLA20ŞÇ5HH	27,98	140,07	0,50	0,49	0,25	169,29
PLA10ŞÇ10HH	29,90	140,07	0,25	0,49	0,25	170,95
PLA20ŞÇ10HH	26,07	140,07	0,50	0,49	0,25	167,37

Biyokompozitlerde kullanılan takviye elemanı huntit-hidromanyezit ücretsiz tedarik edilmiştir. Çizelge 5.14'te görüleceği üzere grafen kullanımı maliyeti ciddi oranda arttırmaktadır. Grafen dışında kullanılan şeftali çekirdeği oranının artması ile maliyetin düştüğü gözlemlenmektedir. Ayrıca kullanılan PLA oranının azalmasıyla da maliyetin azaldığı gözlemlenmektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında, şeftali çekirdekleri Bursa Aroma fabrikasından, Huntit-Hidromanyezit mineralleri ise Mikrolite Mineral firmasından temin edilmiştir. PLA matrise; takviye elemanı olarak nemi uzaklaştırılmış şeftali çekirdeği tozu, grafen ve huntit-hidromanyezit mineralleri ilave edilmiştir. Ağırlıkça %10,%20 ŞÇ içeren %2 Grafen katkılı PLA biyokompozitleri ile ağırlıkça %10,%20 ŞÇ ve %5, %10 HH mineralleri içeren %2 Grafen katkılı PLA biyokompozitleri çift vidalı extrüderde üretilip sıcak presle levha haline getirilmiştir. Yapılacak testlerin standartlarına göre lazer kesimde kesilen biyokompozit numunelerin kimyasal bağ gerilimlerini belirlemek için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi yapılmıştır. Fiziksel özelliklerin tayini için; yoğunluk ve su alma testleri uygulanmıştır. Mekanik özelliklerin belirlenmesi için çekme, eğilme ve darbe testleri yapılmıştır. Termal özelliklerin belirlenmesi için ise termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), ısıl sapma sıcaklığı (HDT) analizleri yapılmıştır.

Morfolojik özelliklerinin belirlenebilmesi için SEM görüntülerine bakıldığında şeftali çekirdeğinin küresel yapısını, PLA matrisi içerisinde heterojen dağılımını ve üretimden, adezyonun kötü olmasından kaynaklı oluşan boşluklar gözlemlenmiştir. Huntit-hidromanyezit minerallerinin ise hem bloklu yapısı hem de ince düz yapısı gözlemlenmiştir. Ayrıca HH minerallerinin heterojen dağılımı, birbirine yapışarak topaklanması ve oluşan boşluklara HH minerallerinin girdiği görülmüştür.

Biyokompozitlerin fiziksel özellikleri incelendiğinde, PLA matrise ŞÇ ilavesiyle ve ŞÇ oranının arttırılmasıyla yoğunluk düşmüştür. Bu durumun sebebi şeftali çekirdeği içerisindeki ekstraktif madde miktarından kaynaklandığı düşünülmektedir. HH minerallerinin ilavesiyle elde edilen biyokompozitler ŞÇ içeren biyokompozitlerle karşılaştırıldığında yoğunluk artmıştır. Bu durumun sebebi arayüzey boşluklarının azalması ile açıklanabilir. PLA' ya şeftali çekirdeğinin eklenmesi ve şeftali çekirdeği oranının arttırılmasıyla su alma oranlarında da artış gözlenmiştir. Bu artışın sebebi selüloz, hemiselüloz ve lignin yapısından kaynaklanmaktadır. HH ilavesiyle ve HH

oranın artırılmasıyla su emilimi de artmıştır. Bu artışın sebebi HH'in hidrofilik yapısıyla ilişkilendirilebilir.

Üretilen biyokompozitlerin mekanik özellikleri incelendiğinde, saf PLA'ya kıyasla grafen, ŞÇ ve HH ilavesiyle çekme, eğilme, darbe dayanımları düşmektedir. Bu düşüşün sebebi matris ile dolgu maddeleri arasında uyum olmaması, matris içerisinde üniform dağılımını engellemesi ve oluşan boşluklardan kaynaklandığı söylenebilir.

Biyokompozitlerin termal özelliklerine bakıldığında, saf PLA'ya kıyasla ŞÇ ve HH ilavesiyle elde edilen biyokompozitlerin 800 °C azot ortamındaki kalıntı miktarı artmıştır. Bozunma sıcaklıkları ise saf PLA'ya göre düşmüştür. ŞÇ ilaveli biyokompozitlere ait DTG eğrilerine bakıldığında hemiselüloz, selüloz ve lignin ayrışmasını gösteren üç adet pik gözlemlenmiştir. HH ilaveli biyokompozitlere ait DTG eğrilerinde ise hidromanyezitin ayrışma ürünü olan suyun varlığında PLA'nın hızlandırılmış hidrolitik bozunmasından, PLA'nın asidik bozunma ürünleri ile bazik karbonat bazlı bileşikler arasındaki etkileşimden, magnezyum iyonlarıyla ilişkili karbonat gruplarındaki karbondioksit kaybindan, huntitten ayrılan kalsiyum iyonlarıyla ilişkili karbonat gruplarındaki karbondioksit kaybindan kaynaklanan pik noktaları gözlemlenmiştir.

Yapılan DSC analizi sonucunda saf PLA'ya kıyasla şeftali çekirdeği oranının artırılmasıyla kristalizasyon sıcaklığı artarken kristalizasyon derecesi düşmüştür. Şeftali çekirdeğinin PLA moleküler zincirinin bütünlüğünü bozarak moleküler zincirin hareket kabiliyetini kısıtlaması ve ekstrüzyon veya sıcak presleme sırasında viskoz sıvı halde yoğun, rastgele biçimde birbirine sarılmış olan zincirlerin soğuma sırasında kristalleşmesi için gereken soğuma hızının yeterli olmaması kristalleşme derecesinin düşmesine atfedilebilir. HH minerallerinin ilavesiyle elde edilen biyokompozitler saf PLA ile karşılaştırıldığında kristalizasyon derecesinde önemli bir artış yaşanmıştır. Bu artışın HH minerallerinin çekirdekleştirici olarak görev yapmasından ve malzeme içerisindeki boşluklara girdiği için kristalizasyona olumlu bir etki sağladığı düşünülmektedir.

HDT analizi sonuçları incelendiğinde, saf PLA'ya kıyasla şeftali çekirdeğinin eklenmesi ve şeftali çekirdeği oranının artırılmasıyla ısıl sapma sıcaklıklarının az da olsa düştüğü görülmüştür. HH ilavesi ile tüm grupların ısıl sapma sıcaklıklarında artış

gözlemlenmiştir. Bu HDT değeriindeki artış, kristalliğin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Biyokompozitlerin üretimi sırasında kullanılan yöntemlere baktığımızda granül halindeki numunelerin sıcak presle üretiminden kaynaklanan boşlukları azaltmak amacıyla vakum altında veya daha kontrollü soğutma süreci ile üretim yaparak porozitenin azaltılacağı düşünülmektedir.

Dolgu maddelerini polimer matris içerisinde mümkün olduğunca üniform dağıtmak için ve matris-dolgu maddesinin birleştiği noktada yani arayüzeyde köprü oluşturmak için uyumlaştırıcı kullanılması önerilmektedir. Böylece ortaya çıkan ürünün mekanik özelliklerinin iyileştirileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmada otomotiv iç trim parçalarında maliyet azaltma hedeflenmiştir. İç trim parçalarda yüksek mekanik dayanım gerektirmeyen ürünlerde kullanılmak üzere yapılan çalışmada elde ettiğimiz sonuç ise grafen kullanımının maliyeti ciddi miktarda arttırdığıdır. Bu sebepten dolayı maliyet azaltma yönünde yapmış olduğumuz bu çalışma grafenin henüz uygun fiyatlara elde edilememesinden dolayı amacına ulaşamamıştır. Grafen kullanılmadığı takdirde ise mekanik ve kimyasal özelliklerin tekrar incelenmesi gerektiği açıkça görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Ağırgan, M., Taşkın V.** (2023). Çeltik lifi takviyeli biyo kompozit malzemenin mekanik özelliklerinin incelenmesi. *Tekstil ve Mühendis*, 30(129), 1-11.
- Akan, M.** (2013). *Production of flame retardent polyester composites and fibers* (Master of Science). Middle East Technical University, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara.
- Aslan, K.** (2023). *Tarımsal atık katkılı pla esaslı yeşil kompozitlerin üretilmesi ve karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Atay, H. Y., Çelik, E.,** (2013). Mechanical properties of flame-retardant huntite and hydromagnesite-reinforced polymer composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52(2), 182-188.
- Atay, H.Y., Çelik, E.** (2010). Use of Turkish huntite/hydromagnesite mineral in plastic materials as a flame retardant. *Polymer Composites*, 31, 1692-1700.
- Auras, R., Harte, B., Selke, S.** (2004). An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, 4, 835–864.
- Bajpai, P. K., Singh, I., Madaan, J.,** (2012). Development and characterization of PLA-based green composites. *Journal of Thermoplastics Composite Materials*, 1-30.
- Bajpai, P. K., Singh, I., Madaan, J.,** (2013). Tribological behaviour of natural fiber reinforced PLA composites. *Wear an International Journal on the Science and Technology of Friction Lubrication and Wear*, 297, 829-840.
- Bayındır, F.** (2022). *Tarımsal atık katkılı polibütilen süksinat kompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük.
- Beşergil, B.** (2016). *Kompozitler Temel İlkeler Test Metotları*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Bilek, S., Yalçın Melikoğlu, A., Cesur S.** (2019). Tarımsal atıklardan selüloz nanokristallerinin eldesi, karakteristik özellikleri ve uygulama alanları. *Akademik Gıda*, 17(1), 140-148.
- Bulut, Y., Erdoğan Ü. H.** (2011). Selüloz esaslı doğal liflerin kompozit üretiminde takviye materyali olarak kullanımı. *The Journal of Textiles and Engineers*, 18(82), 26-34.
- Bursa Teknik Üniversitesi, Doğa Bilimleri Mimarlık Ve Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü** (2016). 3 nokta eğme deneyi föyü. [https://depo.btu.edu.tr/dosyalar/makine/Dosyalar/3%20Nokta%20Egme%20Deneyi%20Foyu\(1\).pdf](https://depo.btu.edu.tr/dosyalar/makine/Dosyalar/3%20Nokta%20Egme%20Deneyi%20Foyu(1).pdf)

- Bursa Teknik Üniversitesi, Doğa Bilimleri Ve Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü** (2016). Düşen ağırlık darbe testi deney föyü. <https://depo.btu.edu.tr/dosyalar/makine/Dosyalar/Darbe%20Testi%20Deney%20F%C3%B6y%C3%BC.pdf>
- Büyüksırt, T., Kuleşan, H.** (2014). Fourier dönüşümlü kızılötesi (fır) spektroskopisi ve gıda analizlerinde kullanımı. *Gıda Dergisi*, 39(4), 235-241.
- Callister, W. D., Rethwisch, D. G.** (2014). *Malzeme bilimi ve mühendisliği* (C. Bindal, K. Genel, M. Demirkol, R. Artır, M. Bakkal, A. Parasız, Çev.). Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara.
- Çatal, D.** (2019). *Mermer tozu ve kestane meyve kabuğu takviyeli polilaktik asit (pla) biyokompozitlere ait özelliklerin incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Çelik, M., Kılıç, E.** (2020). Bitkisel kaynaklı biyopolietilenin biyokompozit üretiminde ve polimer karışımlarında kullanımı. *Tekstil ve Mühendis*, 27(119), 197-215.
- Decap, M.N., Pizarro, A. W., Vega, M.V.,** (2019). Mechanical, physical, thermal and morphological properties of polypropylene composite materials developed with particles of peach and cherry stones. *Sustainable Materials and Technologies*, 29, e00300.
- Değirmenci, S. B.** (2005). *Sentetik liflerin ve karışımlarının ultrasonik enerji yardımıyla boyanması* (Yüksek Lisans Tezi). Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Demiral, İ., Şamdan, C., Demiral, H.,** (2020). Şeftali çekirdeğinden çinko klorür aktivasyonu ile aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. *ESOGÜ Müh. Mim Derg.*, 28(1), 73-82.
- Dike, A.S.,** (2020). Improvement of mechanical and physical performance of poly (lactic acid) biocomposites by application of surface silanization for huntite– hydromagnesite mineral. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1–15.
- Dönmez Çavdar, A., Boran, S.** (2016). Doğal liflerin otomotiv sanayinde kullanımı. *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 16(1), 253-263.
- Erbek Cömez, E., Öztürk, S.** (2022). Etilen vinil asetat (EVM) ve etilen propilen dien (EPDM) karışımlarına eklenen huntit/hidromanyezit'in etkilerinin incelenmesi. *Journal of Materials and Mechatronics: A (JournalMM)*, 3(1), 33-49.
- Erdem, A., Doğan, M.,** (2020). Production and characterization of green flame retardent poly(lactic acid) composites. *Journal of Polymers and Environment*, 28, 2837-2850.
- Erdemir, F., Hekimoğlu, G.** (2022). Termal analizler deneyi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.
- Ersoy, H.Y.** (2001). *Kompozit malzeme*. Literatür Yayıncılık, İstanbul.

- Farag, H., Sissini, E., Gidlund, M., Österberg P.** (2019). Priority-Aware Wireless Fieldbus Protocol for Mixed-Criticality Industrial Wireless Sensor Networks. *IEEE Sensors Journal*, 19(7), 2767-2780.
- Gong, W., Fan, M., Luo, J., Liang, J., Meng, X.** (2020). Effect of nickel phytate on flame retardancy of intumescent flame retardant polylactic acid. *Polym Adv Technol.*, 1–12.
- Gülmez S.** (2018). *Otomotiv endüstrisinde kullanılan polimer matrisli kompozit malzemeler* (Tezsiz Yüksek Lisans Projesi). Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Han, H., Hu, S., Feng, J., Gao, H.** (2011). Effect of stearic acid, zinc stearate coating on the properties of synthetic hydromagnesite. *Applied Surface Science*, 257, 2677–2682.
- Hollingbery, L.A., Hull, T.R.,** (2010). The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite. Center for Fire and Hazard Sciences, University of Central Lancashire. *Thermochimica Acta* 509, 1-11.
- Jing, J., Zhang, Y., Fang, Z.** (2016). Diphenolic acid based biphosphate on the properties of polylactic acid: Synthesis, fire behavior and flame retardant mechanism. *Polymer*, 108, 29-37.
- Kahraman, M.** (2022). *Polipropilen bileşiklerinin mekanik, fiziksel ve alev geciktirici özelliklerinin mineraller ve köpüren alev geciktiricilerin sinerjistik kombinasyonunun kullanılarak incelenmesi* (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı, İstanbul.
- Kangal, O., Güney, A.** (2006). A new industrial mineral: Huntite and its recovery. *Minerals Engineering*, 19, 376–378.
- Karagöz, S.** (2012). *Poli(laktik asit)/modifiye termoplastik nişasta karışımları* (Yüksek Lisans Tezi). Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Karakeçili, A.** (2017-2018). *Enstrümental analiz: Termal analizler 1* [PowerPoint sunumu]. Alınan <https://www.slideshare.net/ssuser579078/termal-analizlerippt>
- Kavcı, E., Dönmez, B., Çiçekci, A., & Laçın, Ö.,** (2021). Malahit yeşilinin gideriminde şeftali çekirdeği kabuğu: Karakterizasyon ve kinetik inceleme. *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6(1), 9-20.
- Kaw, A.K.** (2014). *Kompozit malzeme mekaniği* (B. Okutan Baba ve R. Karakuzu, Çev.). Efil Yayınevi, Ankara.
- Kaya, A. İ.** (2016). Kompozit malzemeler ve özellikleri. *Putech&Composites*, 38-45.
- Kim, I.H., Jeong, Y.G.** (2010). Polylactide/Exfoliated graphite nanocomposites with enhanced thermal stability, mechanical modulus, and electrical conductivity. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, (Vol. 48, pp 850–858).
- Kim, J., Cho, D.** (2020). Effects of waste expanded polypropylene as recycled matrix on the flexural, impact, and heat deflection temperature properties of kenaf fiber/polypropylene composites. *Polymers*, 12(11), 2578.

- Kopinke, F.D., Remmler, M., Mackenzie, K., Milder, M., Wachsen, O.,** (1996). Thermal decomposition of biodegradable polyesters Poly(lactic acid). *Polymer Degradation and Stability*, 53, 329-342.
- Kuenzel, C., Zhang, F., Ferrandiz-Mas, V., Cheeseman, C.R., Gartner, E.M.** (2018). The mechanism of hydration of MgO-hydromagnesite blends. *Cement and Concrete Research*, 103, 123-129.
- Macedo, J. N., Rosa, D. S., Garcia, M. P., Scuracchio, C. H., Felisberti, M. I.,** (2015). Effect of nanoclay on viscoelasticity properties behaviour of PLA/MMT composites. *XI Simposio Argentino de Polimeros – SAP*, Santa Fe, Arjantin: October, 20-23.
- Mortalo, C., Russo, P., Miorin, E., Zin, V., Paradisi, E., Leonelli, C.** (2023). Extruded composite films based on polylactic acid and sodium alginate. *Polymer*, 282, 126162.
- Mukherjee, T., Kao, N.,** (2011). PLA Based biopolymer reinforced with natural fibre: a review. *Journal of Polymer and Environment*, 19, 714-725.
- Murariu, M., Dechief, A.L., Bonnaud, L., Paint, Y., Gallos, A., Fontaine, G., Bourbigot, S., Dubois, P.** (2010). The production and properties of polylactide composites filled with expanded graphite. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 889-900.
- Murariu, M., Dubois, P.** (2016). PLA composites: From production to properties. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 17-46.
- Özer, H.** (2015). *Sürekli cam elyaf takviyeli termoplastik kompozit malzemelerin geliştirilmesi ve mekanik özelliklerinin deneysel olarak belirlenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Ramos, M.E., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L., Ribeiro Carrott, M.M.L., Carrott, P.J.M.** (2009), Influence of thermal treatment conditions on porosity development and mechanical properties of activated carbon cloths from a novel nanofibre-made fabric. *Materials Chemistry and Physics*, 116, 310-314.
- Saffe, M.A., Echegaray, M.E., Mazza, G.D., Rodriguez, R.A.,** (2014). Thermo gravimetric analysis of peach pits under inert and air atmosphere. *International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT)*, 3(6), 21-30.
- Santo, J., Penumakala, P. K., Adusumalli, R. B.** (2021). Mechanical and electrical properties of three-dimensional printed polylactic acid-graphene-carbon nanofiber composites. *Polymer Composites*, 42, 3231-3242.
- Seki, Y., Sever, K., Sarikanat, M., Sakarya, A., Elik E.** (2013). Effect of huntite mineral on mechanical, thermal and morphological properties of polyester matrix. *Composites: Part B*, 45, 1534-1540.
- Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das S., Khondaker S., Seal S.,** (2011). Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, 56, 1178-1271.
- Şahin, Y.** (2000). *Kompozit malzemelere giriş*. Gazi Kitabevi, Ankara.

- Şamdan, C.** (2019). *Tarımsal atıktan (şeftali çekirdeği) üretilen modifiye aktif karbonun adsorpsiyon prosesindeki etkinliğinin araştırılması* (Doktora Tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Şen, F., Madakbaş, S., Kahraman, M.V.** (2014). Preparation and characterization of polyaniline/Turkish huntite-hydromagnesite composites. *Polymer Composites*, 35, 456-460.
- Tawiah, B., Yu, B., Yuen, R. K. K., Hu, Y., Wei, R., Xin, J. H., Fei, B.,** (2019). Highly efficient flame retardant and smoke suppression mechanism of boron modified graphene Oxide/Poly(Lactic acid) nanocomposites. *Carbon*, 150, 8-20.
- Tiwari, S., Sahoo, S., Wang, N., Huczko, A.,** (2020). Graphene research and their outputs: Status and prospect. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 5, 10-29.
- Topuz, S., Orhan, R.** (2022). Şeftali çekirdeği kabuğunun polyester esaslı kompozitin mekanik özellikleri üzerine etkisi. *Fırat Üniversitesi Müh. Bil. Dergisi*, 34(2), 565-577.
- Țucureanu, V., Matei, A., Avram, A.M.** (2016). FTIR spectroscopy for carbon family study. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46(6), 502-520.
- Uçar, U., Örmeci-Kart, MÇ., Engindeniz, S.** (2021). Şeftali üretiminde maliyet ve karlılık analizi: İzmir ili örneği. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi Bahçe*, 50(1), 17-23.
- Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Otomotiv Mühendisliği Bölümü** (2018). Çekme ve basma deneyleri föyü. <https://www.uludag.edu.tr/dosyalar/otomuh/Laboratuvarlar/2018-2019%20g%C3%BCz/OMB%20Lab%20Dersi%20Deney%20F%C3%B6y%C3%BC-%20%20%C3%87ekme%20ve%20Basma%20Deneyleri.pdf>
- Üner, İ., Koçak E. D.** (2012). Poli (laktik asit)'in kullanım alanları ve nano lif üretimdeki uygulamaları. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 11(22), 79-88.
- Van de Velde, K., Kiekens, P.** (2001). Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer Testing*, 21, 433-442.
- Wechsler, A., Molina, J., Cayumil, R., Decap, M. N., Ballerini Arroyo, A.** (2019). Some properties of composite panels manufactured from peach (*Prunus persica*) pits and polypropylene. *Composites: Part B*, 175, 107152.
- Wong, C.B.A.** (2020). *Maleic anhydride compatibilized peach waste as filler in polypropylene and high density polyethylene biocomposites* (Yüksek Lisans). California Polytechnic State University.
- Xiao, L., Wang, B., Yang, G., Gauthier, M.** (2012). Poly(lactic acid)-based biomaterials: synthesis, modification and applications. *Biomedical Science Engineering And Technology*, 247-282.
- Yaisun, S., Trongsatitkul, T.** (2023). PLA-based hybrid biocomposites: effects of fiber type, fiber content, and annealing on thermal and mechanical properties. *Polymers*, 15(20), 4106.

- Yakut, M., Kum, M., Topçu Şendoğdular, S., Şendoğdular, L.** (2022). *Nanoteknolojide karakterizasyon teknikleri*. Ankara, Iksad Publications.
- Yaprak Aydın, H., Altun, S.** (2020). Odun kökenli malzemelerin takviyesi ile oluşturulan polilaktik asit matrisli kompozitler. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 22(3), 1061-1076.
- Yenier, Z., Şen, İ., Sever, K., Seki, Y., Sarıkanat, M.** (2015). Grafen takviyeli biyokompozitlerin mekanik ve termal özelliklerinin incelenmesi. *XIX. Ulusal Mekanik Kongresi*, (s. 1055-1058). Trabzon: Karadeniz Teknik Üniversitesi, Ağustos 24-28.
- Yıldırım, S., Çelik, E.** (2014). Alev geciktirici huntit ve hidromanyezit nanopartikül takviyeli polimerik kompozit kaplamalar. *AKÜ FEMÜBİD*, 14, 387-393.
- Yurttaş, E.** (2022). *Polilaktik asit/modifiye odundan biyobozunur antimikrobiyal filament geliştirilmesi ve 3 boyutlu yazıcıda basılabilirliği* (Doktora Tezi). İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul.
- Zabaniotou, A., Stavropoulos, G., Skoulou, V.** (2008). Activated carbon from olive kernels in a two-stage process: Industrial improvement. *Bioresource Technology*, 99, 320-326.
- Url-1** <<https://www.epdk.gov.tr>>, erişim tarihi 15.03.2023.
- Url-2** <<https://file.yzimgs.com/174750/20078119548234314385.pdf>>, erişim tarihi 01.04.2023.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad

: Ayşenur SÖNMEZ

