



**KENEVİR KATKILI
POLİPROPİLEN/ POLİHİDROKSİBÜTİRAT
KOMPOZİTLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU
Yüksek Lisans Tezi**

Minel SEVER

Eskişehir 2025

**KENEVİR KATKILI POLİPROPİLEN / POLİHİDROKSİBÜTİRAT
KOMPOZİTLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Minel SEVER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hande ÇELEBİ

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kasım 2025

Bu tez çalışması BAP komisyonu tarafından kabul edilen 24LÖT086 no'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Minel SEVER'in KENEVİR KATKILI POLİPROPİLEN / POLİHİDROKSİBÜTİRAT KOMPOZİTLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU başlıklı çalışması 20/11/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Üye

Üye

Üye

Unvan Adı Soyadı

Prof. Dr. Hande ÇELEBİ

Prof. Dr. Elif AKBAY

Prof. Dr. Demet TOPALOĞLU YAZICI

İmza

Prof. Dr. Harun BÖCÜK

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Yüksek Lisans ğrencisi Minel SEVER, KENEVİR KATKILI POLİPROPİLEN / POLİHİDROKSİBÜTİRAT KOMPOZİTLERİNİN GELİşTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımda incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Danişmanı

Prof. Dr. Hande ÇELEBİ

ÖZET

KENEVİR KATKILI POLİPROPİLEN/POLİHİDROKSİBÜTİRAT KOMPOZİTLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Minel SEVER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kasım 2025

Danışman: Prof. Dr. Hande ÇELEBİ

Bu çalışmada, günümüzde yaygın olarak kullanılan polipropilen (PP)'e alternatif olarak polipropilen/polihidroksibütirat (PP/PHB) karışımları geliştirilmiştir. İlk aşamada, PP'ye artan miktarlarda PHB ilavesi ile polimer karışımlar hazırlanmış, optimum PHB oranı belirlenmiştir. PP/PHB karışımına eriyik harmanlama yöntemi ile değişen oranlarda plastikleştirici, uyumlaştırıcı, mısır sapı ve kenevir talaşı ilavesi ile çevre dostu, biyopolimer içerikli, proses edilebilir kompozitler elde edilmiştir. Kenevir talaşının polimer matrisle olan arayüz etkileşimini iyileştirmek amacıyla alkali ve silanlama yüzey modifikasyon işlemleri uygulanmıştır. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile PP/PHB karışımların erime ve kristallenme sıcaklıkları, Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ile termal bozunma davranışları, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yüzey morfolojileri lif-matris arayüzey etkileşimleri incelenmiştir. Hazırlanan kompozitlerin kimyasal yapısı, katkı malzemelerinin etkisi Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işın (FTIR) Spektroskopisi ile incelenmiştir. Çekme testi ile kompozitlerin mekanik özellikleri belirlenmiştir. CO₂ salınımı ve kütle kaybı analizleri gerçekleştirilerek biyobozunurluk oranları belirlenmiştir. Sonuç olarak, plastikleştirici ve uyumlaştırıcı ilavesi ile PP ve PHB arasındaki etkileşim artırılarak, PHB'nin zayıf termal kararlılık, mekanik dayanım ve yüksek kırılgenlik gibi dezavantajlı özellikleri iyileştirilmiştir. Ayrıca, tarım atıklarının eklenmesi PP/PHB'nin mekanik özelliklerini artırırken, aynı zamanda biyobozunurluğu da artırmıştır. Bu çalışma sonucunda tarım atıkları ile doğal içeriği zenginleştirilmiş, uyumlaştırıcı ve plastikleştirici ile modifiye edilmiş PP/PHB karışımlarına, biyobozunurluk özelliği ve sürdürülebilirlik potansiyeli kazandırılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Polihidroksibütirat, Polipropilen, Biyobozunur kompozitler, Kenevir

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF HEMP-REINFORCED POLYPROPYLENE/POLYHYDROXYBUTYRATE COMPOSITES

Minel SEVER

Department of Chemical Engineering

Programme in Basic Operations and Thermodynamics

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, November 2025

Supervisor: Prof. Dr. Hande ÇELEBİ

In this study, polypropylene/polyhydroxybutyrate (PP/PHB) blends were developed as a potential alternative to conventionally used polypropylene (PP). In the first stage, polymer blends were prepared by incorporating increasing amounts of PHB into PP, and the optimum PHB content was determined. Environmentally friendly, biopolymer-based, and processable composites were subsequently obtained by adding plasticizers, compatibilizers, corn stalk, and hemp shives at various ratios into the PP/PHB blend via melt compounding. To enhance the interfacial adhesion between the hemp shives and the polymer matrix, alkaline and silane surface modification treatments were applied. The melting and crystallization temperatures of the PP/PHB blends were characterized using Differential Scanning Calorimetry (DSC), and their thermal degradation profiles were investigated through Thermogravimetric Analysis (TGA). Surface morphology and fiber–matrix interfacial interactions were examined using Scanning Electron Microscopy (SEM). The chemical structure of the composites and the influence of additives were analyzed via Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. The mechanical properties of the composites were evaluated by tensile tests. Biodegradation behavior was assessed by CO₂ evolution and mass-loss measurements to determine biodegradation rates. Consequently, the interaction between PP and PHB was enhanced by the use of plasticizers and compatibilizers, which reduced the disadvantages of PHB, including its high brittleness, low mechanical strength, and poor thermal stability. Additionally, the use of agricultural residues improved the mechanical characteristics of the PP/PHB composites while also making them more biodegradable. As a result of this study, PP/PHB blends enriched with agricultural waste have been given biodegradability and sustainability potential.

Keywords: Polyhydroxybutyrate, Polypropylene, Biodegradable composites, Hemp

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında desteklerini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan danışman hocam Prof. Dr. Hande ÇELEBİ'ye teşekkür ederim.

Termal testlerde yardımcı olan hocam Prof. Dr. Abdullah Tuğrul SEYHAN'a teşekkür ederim. Biyobozunurluk analizi çalışmalarında yardımcı olan Dr. Öğr. Üyesi Zuhul YILMAZ'a teşekkür ederim. Elementel analiz çalışmalarında destek olan Prof. Dr. Aysun ÖZKAN'a ve Araş. Gör. Mahmut ÖZTÜRK'e teşekkür ederim. Tez çalışmalarım kapsamında PHB temini ve deneysel süreçlerde sağladığı teknik bilgiler ile çalışmama katkıda bulunan Innovaplast Biyoteknoloji A.Ş. kurucusu Gökhan GÜNGÖR'e destekleri için teşekkür ederim. Araştırmalarım ve deneysel çalışmalarım sürecinde bana destek olan Araş. Gör. Dr. Salih Çağrı ÖZER'e, Araş. Gör. Ertuğrul İŞLEK'e, Araş. Gör. Dr. Özlem Başak ÖZKAN KOLCUBAŞI'na, Araş. Gör. Dr. Levent KÖROĞLU ve Burak TURNAOĞLU'na teşekkür ederim.

Tez çalışma sürecimde gerekli anlayışı göstererek beni destekleyen Lirkim Kimya ailesine, Nedim KOHEN ve Erdal ER'e teşekkür ederim.

Laboratuvar arkadaşlarıma, her çalışmamda bana sonsuz destek olan Dr. Kimya Mühendisi Özge KURT PELEN'e ve Dr. Kimya Mühendisi Beyza SARICAOĞLU'na teşekkür ederim. Laboratuvarda birlikte çalıştığımız Sinem BİRCAN, Merve ÖZDİL ve Rana SOLAK'a teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen, her zaman kararlarımı destekleyen ve bana sonsuz inanan canım ailem, annem Seyhan SEVER, babam Erol SEVER ve kardeşim Müge Sezen SEVER'e teşekkür ederim.

Bu zorlu ve öğretici süreçte bana destek olan Mehmet Kutay ADAMLIK, Elif ADAMLIK ÖZER, İrem Naz ÖNK ve Eren ÖNK'e teşekkür ederim.

Minel SEVER

20/11/2025

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Minel SEVER

İÇİNDEKİLER

BAŞLIK SAYFASI	I
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	II
DANIŞMAN ONAYI	III
ÖZET	IV
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR	VI
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
TABLolar DİZİNİ	XIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XV
GÖRSELLER DİZİNİ	XX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XXI
1. GİRİŞ	1
2. POLİMERLER	3
2.1. Polipropilen.....	4
3. BİYOPOLİMERLER.....	7
3.1. Polihidroksibütirat (PHB)	10
4. KOMPOZİT MALZEMELER.....	13
4.1. Biyokompozitler	14
5. POLİMER ŞEKİLLENDİRME YÖNTEMLERİ	15
5.1. Ekstrüzyon	15
5.2. Enjeksiyon Kalıplama.....	15
6. BOZUNURLUK.....	17
6.1. Kimyasal Bozunma	17
6.1.1. Hidroliz	17
6.1.2. Oksidasyon.....	18

6.2. Fiziksel Bozunma	18
6.2.1. Foto-bozunma.....	18
6.2.2. Termal bozunma.....	18
6.2.3. Mekanik bozunma.....	19
6.3. Enzimatik Bozunma.....	19
6.4. Biyobozunurluk.....	19
6.4.1. Aerobik ve anaerobik bozunma	20
6.4.2. Biyobozunurluğun aşamaları.....	20
6.4.2.1. <i>Biyobozulma</i>	20
6.4.2.2. <i>Biyoparçalanma</i>	21
6.4.2.3. <i>Asimilasyon</i>	21
6.4.2.4. <i>Mineralizasyon</i>	21
6.5. Biyobozunurluk Testleri	22
6.5.1. Toprakta biyobozunma.....	22
6.5.2. Kompostta biyobozunma.....	22
6.5.3. Su ortamında biyobozunma	23
6.6. PHB'nin Biyobozunurluğu.....	23
7. DOĞAL FİBERLER.....	26
7.1. Çalışmada Kullanılan Doğal Lifler	28
7.1.1. Kenevir.....	28
7.1.2. Mısır bitkisi.....	29
7.2. Yüzey Modifikasyonu	31
7.2.1. Alkali işlem.....	32
7.2.2. Asetilasyon	32
7.2.3. Silanlama.....	32
7.2.4. Aşı kopolimerizasyonu	33
7.2.5. Benzoilasyon	33
7.2.6. Maleatlı bağlayıcılar	33
7.2.7. Permanganat.....	34
7.2.8. Fiziksel işlemler	34
8. KATKI MALZEMELERİ	35
8.1. Plastikleştiriciler.....	35

8.1.1. Polietilen glikol (PEG)	36
8.1.2. Trietil sitrat (TEC)	36
8.2. Uyumlaştırıcılar.....	37
8.2.1. Maleik anhidrit aşlanmış polipropilen (MAPP).....	38
8.2.2. Polietilen-ko-metil akrilat-ko-glisidil metakrilat (PE-MA-GMA)	39
9. LİTERATÜR ÖZETİ	41
10. POLİMERLERİN KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	45
10.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işın (FTIR) Spektroskopisi	45
10.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu).....	45
10.3. Çekme Testi.....	45
10.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA).....	45
10.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	46
11. DENEYSEL YÖNTEM	47
11.1. Kullanılan Kimyasallar.....	47
11.2. Polimer Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	48
11.3. Tarım Ürünlerinin Özelliklerinin Belirlenmesi	53
11.3.1. Yığın yoğunluk analizi	54
11.3.2. Kül tayini.....	54
11.3.3. Nem tayini	55
11.3.4. Tarım ürünlerinin içeriğinin belirlenmesi	55
11.3.4.1. Ekstraktif miktar tayini	56
11.3.4.2. Hemiselüloz tayini	57
11.3.4.3. Lignin tayini.....	58
11.3.4.4. Selüloz tayini.....	59
11.3.5. Tarım ürünlerine uygulanan yüzey modifikasyon işlemleri.....	59
11.3.5.1. Alkali işlem	59
11.3.5.2. Silanlama	60
11.4. Hammaddeler ve Polimer Karışımlarına Uygulanan Analizler.....	60
11.4.1. Yoğunluk analizi	60
11.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	61
11.4.3. Diferansiyel termal kalorimetre (DSC) analizi.....	61
11.4.4. Termal gravimetrik analiz (TGA).....	62

11.4.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR).....	63
11.4.6. Çekme testi.....	64
11.5. Biyobozunurluk Analizi	64
11.5.1. Biyometri erleni ile anaerobik biyobozunurluk analizi	64
11.5.2. Toprakta kütle kaybı ölçümü	66
12. SONUÇLAR	69
12.1. Hammaddelere Uygulanan Analizler	69
12.1.1. Tarım ürünlerine uygulanan analizler	69
12.1.1.1. <i>TGA analizi</i>	69
12.1.1.2. <i>FTIR analizi</i>	71
12.2. Saf Polimerler ve Üretilen Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu ...	73
12.2.1. Yoğunluk analizi sonuçları	73
12.2.2. FT-IR analizi sonuçları	74
12.2.2.1. <i>Polimer hammaddelerin FTIR analizi sonuçları</i>	74
12.2.2.2. <i>PP/PHB karışımına plastikleştirici ve uyumlaştırıcı ilavesinin FTIR analizi sonuçları</i>	75
12.2.2.3. <i>PP/PHB karışımına eklenen tarım ürünlerine uygulanan yüzey işlem etkisinin FTIR analizi sonuçları</i>	77
12.2.3. SEM sonuçları	78
12.2.4. Termal test sonuçları.....	84
12.2.4.1. <i>DSC</i>	84
12.2.4.2. <i>TGA</i>	93
12.2.5. Mekanik test sonuçları.....	102
12.2.5.1. <i>PHB miktarının etkisi</i>	102
12.2.5.2. <i>Plastikleştirici etkisi</i>	104
12.2.5.3. <i>Uyumlaştırıcı etkisi</i>	108
12.2.5.4. <i>Tarım ürünü etkisi</i>	112
12.2.6. Biyobozunurluk analizi sonuçları.....	121
12.2.6.1. <i>CO₂ salınımı ile biyobozunurluk analizi</i>	121
12.2.6.2. <i>Toprak içinde biyobozunurluk analizi</i>	125
13. SONUÇ VE TARTIŞMA	130
KAYNAKÇA	132

ÖZGEÇMİŞ



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 3.1. PHB ve PP özellikleri	11
Tablo 7.1. Farklı bitki liflerindeki doğal lif yüzeylerinin bileşimleri.....	27
Tablo 7.2. Doğal liflerin özellikleri	28
Tablo 7.3. Liflerin uygulama alanları	28
Tablo 7.4. Türkiye'de mısır bitkisi	30
Tablo 7.5. Mısır sapının özellikleri	31
Tablo 11.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan polimer ve kimyasalların özellikleri.....	47
Tablo 11.2. Hazırlanan PP/PHB karışımları	52
Tablo 12.1. Kompozit üretiminde kullanılan hammadde ve katkı malzemelerinin ön analiz sonuçları	69
Tablo 12.2. Kompozit üretiminde kullanılan polimerlerin yoğunlukları	73
Tablo 12.3. Üretilen PP/PHB karışımlarının yoğunlukları	74
Tablo 12.4. PP/PHB DSC verileri	85
Tablo 12.5. Plastikleştirici ilave edilen PP/PHB numunelerinin DSC verileri	87
Tablo 12.6. Uyumlaştırıcı ilave edilen PP/PHB numunelerinin DSC verileri	89
Tablo 12.7. Tarım ürünü eklenen PP/PHB numunelerinin DSC verileri.....	90
Tablo 12.8. Yüzey işlem uygulanan KE ilave edilen PP/PHB numunelerinin DSC verileri.....	93
Tablo 12.9. PP, PHB ve PP/PHB numunelerinin bozunma sıcaklığı değerleri	95
Tablo 12.10. PP/PHB numunelerine plastikleştirici ilavesi sonucu bozunma sıcaklığı değerleri.....	97
Tablo 12.11. PP/PHB numunelerine uyumlaştırıcı ilavesi sonucu bozunma sıcaklığı değerleri.....	97
Tablo 12.12. PP/PHB numunelerine tarım ürünü ve plastikleştirici ilavesi sonucu bozunma sıcaklığı değerleri	101
Tablo 12.13. PP/PHB numunelerine yüzey işlem uygulanan tarım ürünü ilavesi sonucu bozunma sıcaklığı değerleri	102
Tablo 12.14. Elementel analiz sonuçları	121

Tablo 12.15. Numunelerde mikroorganizmalar yardımıyla açığa çıkan CO ₂ miktarları (mg)	122
Tablo 12.16. Numunelerin % Biyobozunurluk Oranı	124



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Polimer zincirlerinin gösterimi.....	3
Şekil 2.2. Polimerlerin sınıflandırılması.....	4
Şekil 2.3. Polipropilenin yapısı.....	5
Şekil 2.4. Polipropilenin zincir düzenleri	5
Şekil 2.5. Polipropilen uygulamaları	6
Şekil 3.1. Biyopolimerlerin sınıflandırılması	7
Şekil 3.2. Biyoplastiklerin 2022 ve 2027 yılındaki üretim kapasiteleri	9
Şekil 3.3. Polihidroksibütirat sentezi.....	11
Şekil 4.1. Kompozit malzemeler	13
Şekil 5.1. Ektrüder	15
Şekil 5.2. Enjeksiyon kalıplama	16
Şekil 6.1. Polimerlerin bozunurluğu.....	17
Şekil 6.2. Polimerlerin bozunma şeması	21
Şekil 6.3. PHB'nin bozunma mekanizması	24
Şekil 7.1. Selüloz, hemiselüloz ve ligninin kimyasal yapısı	27
Şekil 7.2. Mısır bitkisinin kısımları	30
Şekil 8.1. Polietilen Glikol (PEG)'ün kimyasal yapısı.....	36
Şekil 8.2. Trietil sitrat (TEC)'in kimyasal yapısı	37
Şekil 8.3. Maleik anhidrit aşılınmış polipropilen.....	39
Şekil 8.4. Poli(etilen-ko-metil akrilat-ko-glisidil metakrilat)'ın kimyasal yapısı	40
Şekil 9.1. Poliester karboksilik asit uç grubunun glisidil metakrilat grubunda bulunan epoksi ile reaksiyonu	41
Şekil 9.2. KE/PP/MAPP kompozitlerinin üretimi	44
Şekil 10.1. DSC güç kompanzasyonu	46
Şekil 11.1. PP/PHB kompozitlerinin deneysel akım şeması	51

Şekil 11.2. Tarım ürünülerinin içeriğinin belirlenmesi için uygulanan analizlerin şematik gösterimi	56
Şekil 12.1. MS ve KE TGA termogramı.....	70
Şekil 12.2. MS ve KE DTA termogramı.....	71
Şekil 12.3. MS ve KE'e ait FTIR spektrumları	72
Şekil 12.4. KE, ALKE ve SİLANKKE'ye ait FTIR spektrumları	73
Şekil 12.5. PP, PHB ,PP/PHB'e ait FTIR spektrumları.....	75
Şekil 12.6. PP/PHB, PP/PHB/PEG ve PP/PHB/TEC'e ait FTIR spektrumları.....	76
Şekil 12.7. PP/PHB/MAPP, PP/PHB/ PE-MA-GMA'ya ait FTIR spektrumları.....	77
Şekil 12.8. PP/PHB/KE, PP/PHB/ALKE, PP/PHB/SİLANKKE'ye ait FTIR spektrumları	78
Şekil 12.9. PP/PHB SEM mikrografi (2000X).....	79
Şekil 12.10. PP/PHB/MAPP SEM mikrografi (2000X).....	80
Şekil 12.11. PP/PHB/PE-MA-GMA SEM mikrografi (2000X).....	80
Şekil 12.12. PP/PHB/TEC SEM mikrografi (2000X)	81
Şekil 12.13. PP/PHB/PEG SEM mikrografi (2000X)	81
Şekil 12.14. PP/PHB/KE SEM mikrografi (2000X)	82
Şekil 12.15. PP/PHB/ALKE SEM mikrografi (2000X).....	83
Şekil 12.16. PP/PHB/SİLANKKE SEM mikrografi (2000X).....	83
Şekil 12.17. PP/PHB numunelerinin soğutma eğrisi.....	84
Şekil 12.18. PP/PHB numunelerinin ikinci ısıtma eğrisi.....	85
Şekil 12.19. PP/PHB/PEG ve PP/PHB/TEC numunesinin soğutma eğrisi	86
Şekil 12.20. PP/PHB/PEG ve PP/PHB/TEC numunesinin ikinci ısıtma eğrisi.....	87
Şekil 12.21. PP/PHB,PP/PHB/PEG,PP/PHB/MAPP,PP/PHB/PEG/MAPP numunelerinin soğutma eğrisi	88
Şekil 12.22. PP/PHB,PP/PHB/PEG,PP/PHB/MAPP,PP/PHB/PEG/MAPP numunelerinin ikinci ısıtma eğrisi.....	89
Şekil 12.23. PP/PHB,PP/PHB/TEC,PP/PHB/KE,PP/PHB/TEC/KE numunelerinin soğutma eğrisi.....	90

Şekil 12.24. PP/PHB,PP/PHB/TEC,PP/PHB/KE,PP/PHB/TEC/KE numunelerinin ikinci ısıtma eğrisi	91
Şekil 12.25. PP/PHB,PP/PHB/KE,PP/PHB/ALKE,PP/PHB/SİLANKKE numunelerinin ikinci ısıtma eğrisi	92
Şekil12.26. PP/PHB,PP/PHB/KE,PP/PHB/ALKE,PP/PHB/SİLANKKE numunelerinin soğutma eğrisi	92
Şekil 12.27. PP,PHB,PP/PHB TGA termogramı	94
Şekil 12.28. PP,PHB,PP/PHB DTA termogramı.....	94
Şekil 12.29. PP/PHB, PP/PHB/TEC, PP/PHB/PEG TGA termogramı	96
Şekil 12.30. PP/PHB, PP/PHB/TEC, PP/PHB/PEG DTA termogramı	96
Şekil 12.31. PP/PHB,PP/PHB/PEG,PP/PHB/MAPP,PP/PHB/PEG/MAPP numunelerinin TGA termogramı	98
Şekil 12.32. PP/PHB, PP/PHB/PEG, PP/PHB/MAPP, PP/PHB/PEG/MAPP numunelerinin DTA termogramı	99
Şekil 12.33. PP/PHB, PP/PHB/TEC, PP/PHB/KE, PP/PHB/TEC/KE numunelerinin TGA termogramı.....	100
Şekil 12.34. PP/PHB, PP/PHB/TEC, PP/PHB/KE, PP/PHB/TEC/KE numunelerinin DTA termogramı	100
Şekil 12.35. PP/PHB, PP/PHB/KE, PP/PHB/ALKE, PP/PHB/SİLANKKE numunelerinin TGA termogramı	101
Şekil 12.36. PP/PHB, PP/PHB/KE, PP/PHB/ALKE, PP/PHB/SİLANKKE numunelerinin DTA termogramı.....	102
Şekil 12.37. Saf PP ve PP/PHB karışımlarının çekme dayanımı değerleri	103
Şekil 12.38. Saf PP ve PP/PHB karışımlarının kopmada uzama değerleri	103
Şekil 12.39. Saf PP ve PP/PHB karışımlarının Young modülü değerleri	104
Şekil 12.40. PEG ilavesinin PP/PHB karışımlarında çekme dayanımına etkisi.....	105
Şekil 12.41. PEG ilavesinin PP/PHB karışımlarında kopmada uzamaya etkisi.....	105
Şekil 12.42. PEG ilavesinin PP/PHB karışımlarında Young modülüne etkisi	106
Şekil 12.43. TEC ilavesinin PP/PHB karışımlarında çekme dayanımına etkisi.....	107
Şekil 12.44. TEC ilavesinin PP/PHB karışımlarında kopmada uzamaya etkisi.....	107
Şekil 12.45. TEC ilavesinin PP/PHB karışımlarında Young modülüne etkisi	108

Şekil 12.46. MAPP katkılı PP/PHB karışımlarında çekme dayanımına etkisi.....	109
Şekil 12.47. MAPP ilavesinin PP/PHB karışımlarında kopmada uzamaya etkisi.....	109
Şekil 12.48. MAPP ilavesinin PP/PHB karışımlarında Young modülüne etkisi	110
Şekil 12.49. PE–MA–GMA ilavesinin çekme dayanımına etkisi	111
Şekil 12.50. PE–MA–GMA ilavesinin kopmada uzamaya etkisi	111
Şekil 12.51. PE–MA–GMA ilavesinin Young modülüne etkisi	112
Şekil 12.52. Tarım ürünü ilavesinin çekme dayanımına etkisi.....	113
Şekil 12.53. Tarım ürünü ilavesinin kopmada uzamaya etkisi	113
Şekil 12.54. Tarım ürünü ilavesinin Young modülüne etkisi.....	114
Şekil 12.55. KE'ye uygulanan yüzey işlemin çekme dayanımına etkisi.....	115
Şekil 12.56. KE'ye uygulanan yüzey işlemin kopmada uzamaya etkisi	115
Şekil 12.57. KE'ye uygulanan yüzey işlemin Young modülüne etkisi.....	116
Şekil 12.58. PP/PHB numunelerine katkı malzemelerinin kombinasyonunun çekme dayanımına etkisi	117
Şekil 12.59. PP/PHB numunelerine katkı malzemelerinin kombinasyonunun çekme dayanımına etkisi	118
Şekil 12.60. PP/PHB numunelerine katkı malzemelerinin kombinasyonunun kopmada uzamaya etkisi	118
Şekil 12.61. PP/PHB numunelerine katkı malzemelerinin kombinasyonunun kopmada uzamaya etkisi	119
Şekil 12.62. P/PHB numunelerine katkı malzemelerinin kombinasyonunun Young modülüne etkisi.....	120
Şekil 12.63. PP/PHB numunelerine katkı malzemelerinin kombinasyonunun Young modülüne etkisi.....	120
Şekil 12.64. Biyobozunurluk analizi sonuçları.....	125
Şekil 12.65. Kütle kaybı sonuçları.....	126
Şekil 12.66. PHB numunesinin biyobozunurluk öncesi ve sonrası FTIR spektrumu ..	127
Şekil 12.67. PP/PHB numunesinin biyobozunurluk öncesi ve sonrası FTIR spektrumları	128

Şekil 12.68. PP/PHB/KE numunesinin biyobozunurluk öncesi ve sonrası FTIR spektrumları	129
Şekil 12.69. PP/PHB/TEC/KE numunesinin biyobozunurluk öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.....	129



GÖRSELLER DİZİNİ

Görsel 11.1. Çift vidalı ekstrüder cihazı	48
Görsel 11.2. Enjeksiyon cihazı.....	49
Görsel 11.3. Deneysel Çalışmada kullanılan kalıp örneği	49
Görsel 11.4. PP/PHB karışım numunesi	50
Görsel 11.5. Kenevir talaşı ve mısır saplarını küçültmede kullanılan öğütücü	53
Görsel 11.6. Elek analiz cihazı.....	54
Görsel 11.7. Ekstraktif madde miktar tayini deney düzeneği	57
Görsel 11.8. Hemiselüloz miktar tayini deney düzeneği	58
Görsel 11.9. Lignin miktar tayini deney düzeneği	59
Görsel 11.10. Numunelerin yoğunluk ölçümü için kullanılan hassas terazi.....	61
Görsel 11.11. DSC Q2000–TA Instruments cihazı.....	62
Görsel 11.12. TGA Q500-TA Instruments cihazı	63
Görsel 11.13. Thermo Scientific Nicolet IS10 FTIR	63
Görsel 11.14. Çekme testi cihazı.....	64
Görsel 11.15. Anaerobik biyobozunurluk analizi numuneleri	65
Görsel 11.16. Sıcak Pres.....	66
Görsel 11.17. Çözücü döküm yöntemiyle film eldesi	67
Görsel 11.18. Film parçaları.....	67
Görsel 11.19. Beherlerin desikatörde saklanması	68

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PP	: Polipropilen
PHB	: Polihidroksibütirat
PHBV	: Poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat)
PHA	: Polihidroksialkonat
CoA	: Koenzim A
NADPH	: Nikotinamid Adenin Dinükleotit Fosfat
PhaC	: Polihidroksialkonat Sentaz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA	: Termogravimetrik Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
TEC	: Trietil sitrat
PEG	: Polietilen glikol
APTES	: 3-Aminopropiltrietoksisilan
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işın (FTIR) Spektroskopisi
TEA	: Trietilalüminyum
PS	: Polistiren
PE	: Polietilen
PET	: Polietilen tereftalat
TCA	: Trikarboksilik asit
P(E-MA)	: Poli (etilen- ko -metil akrilat)
P(E- GMA)	: Poli(etilen- ko -glisidil metakrilat
PE-MA-GMA	: Poli(etilen- ko -metil akrilat -ko -glisidil metakrilat)
PLA	: Polilaktik asit
TPS	: Termoplastik Nişasta
PP-g-IAC	: PP-g-(itakonik asit)
PP-g-HEMA	: PP-g-(2- hidroksietil metakrilat)
PP-g-AP	: PP-g-(3- 3-aliloksi-1,2-propandiol)
PP-PHBV	: PP- Poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat)
MA	: Maleik anhidrit

1. GİRİŞ

Son yıllarda dünya gündemi doğal kaynakların tükenmesi, CO₂ salınımı, sera gazı emisyonlarından kaynaklanan küresel ısınma ve iklim değişikliği sorunları ile baş etmeye çalışırken; üreticiler de sorumlu üretim, enerji verimliliği, yenilenebilir enerji, geri dönüşüm, karbon ayak izi ve Avrupa Yeşil Mutabakatına uyum sağlamaya, üretimlerini tekrar şekillendirmeye çalışmaktadırlar. Bu konularda firmalara da baskı uygulanmakta; birçok ülke sürdürülebilir üretim modellerine geçiş yapamayan firmalardan alım yapmayı azaltmakta ya da sonlandırmaktadır. Çevresel ve sosyal farkındalığın yanı sıra fosil yakıt fiyatlarındaki hızlı artış ve istikrarsızlık, araştırmacıları biyopolimerlerin üretimine teşvik etmiştir.

Geleneksel polimerlerin aksine, biyopolimerler ve bunların kompozitleri yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilir ve çevresel kirlilik oluşturmaz. Biyopolimerlerin birçok endüstride geniş bir uygulama alanı vardır. Büyük firmalar önümüzdeki 20 yıl içerisinde geleneksel plastik malzemelerin kullanımı yerine, geri dönüştürülebilir, tekrar kullanılabilir, atık sorununa yol açmayacak yenilenebilir kaynaklara yönelerek, sürdürülebilir bir yol izlemeyi hedeflemektedir. Bu bağlamda fosil yakıt esaslı geleneksel polimerlerin muadilleriyle benzer veya karşılaştırılabilir özelliklerde biyopolimer kullanımı, plastiğin kaynağını yenilenebilir kaynaklardan elde edilen hammaddelere dönüştürmek, sürdürülebilirliğe yönelik bir yaklaşımdır [1].

Bakteri kaynaklı üretilen ve petrokimyasal plastiklerin neden olduğu çevresel kirliliğe alternatif olarak ortaya çıkan Polihidroksialkanoatlar (PHA) geleneksel plastiklere benzer özelliklere sahip polimerlerdir [2]. Bu biyopolimer, polipropilen ve polietilen ile karşılaştırılabilecek mekanik ve termoplastik özellikleri nedeniyle petrol bazlı plastikler yerine kullanılabilinecek en umut verici alternatif malzemelerden biridir.

Bu çalışmada PHB'nin özelliklerini iyileştirmek için PP ile harmanlama yoluna gidilecektir. Böylece hali hazırda kullanılan sentetik PP hammaddesinin çevreye verdiği zararlar indirgenmeye çalışılacaktır. Uyumlaştırıcılar polimer karışımında polimer etkileşimlerini ve morfolojisini değiştirdiğinden, polimer karışımına uyumlaştırıcıların eklenmesinin biyolojik bozunmayı da etkilemesi beklenebilir [5, 6]. Bu çalışmada da kullanılacak farklı uyumlaştırıcı ve plastikleştiricilerin PP/PHB karışımının toprakta bozunmasına etkisi ayrıntılı olarak incelenecektir.

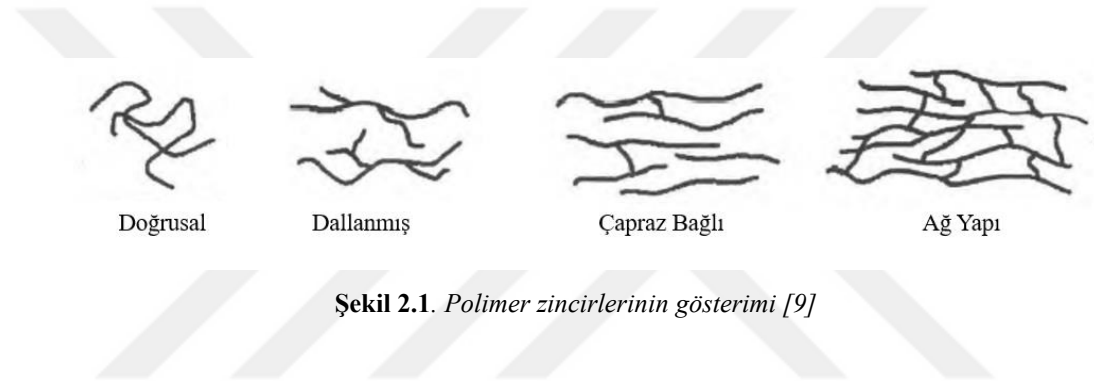
Tarımsal mahsullerin hasat edilmesi ile yüksek miktarda tarımsal atık oluşmaktadır. Bu atıkların bertaraf edilmesi çiftçiler için ekstra zorluk yaratmaktadır. Gerçekte

yenilenebilir enerjinin odak noktalarından biri olan tarımsal atıklar çiftçiler tarafından genellikle yakılarak yok edilmektedir. Selülozik endüstriyel atıklardan oluşan bu lignoselülozik biyokütlenin değerlendirilmesi ekonomik, sosyal ve çevresel açıdan önem arz etmektedir. Ülkemiz tarım alanlarının büyüklüğü ve oluşan atık miktarı (yaklaşık 60 ton katı atık) düşünüldüğünde bu potansiyelin değerlendirilmesi ile tarımın sürdürülebilirliğinde vazgeçilmez bir rol oynayacağı açıktır [7]. Bu bitkisel atıkların plastik sektöründe kompozit malzeme üretiminde lignoselülozik katkı olarak kullanılması sonucu katma değerinin artırılması bu çalışmanın hedeflerindendir. Yukarıda bahsedildiği gibi atıkların selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriği eklendikleri polimerlerin mekanik davranışlarını etkilemektedir [8].

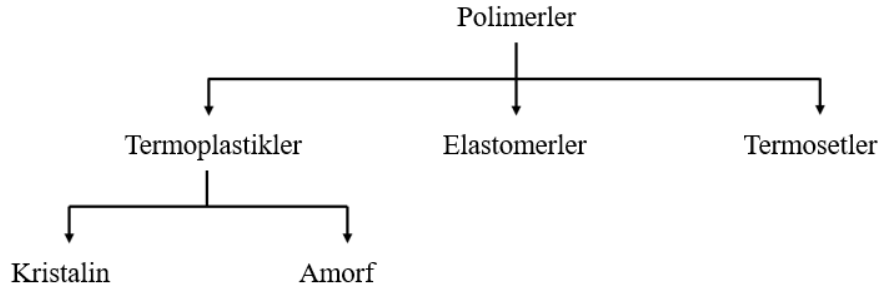
Bu çalışma kapsamında 2 farklı tarım atığı denenerek PP/PHB kompozitlere etkisi gözlenmiştir. Böylece, farklı özellikteki kompozitlerin sonraki çalışmalarda veya farklı uygulamalarda kullanımı için de yol gösterici olacaktır. Dünya pazarında biyoplastik kullanımının artacağı, yenilenebilir ve geleneksel plastikler arasındaki fiyat farkının AR-GE çalışmaları, bitkisel atıkların kullanımı ve artan petrol fiyatları doğrultusunda azalacağı öngörülmektedir. Bu kapsamda bu çalışma ile birçok sektörde kullanılmakta olan PP hammaddeye alternatif lignoselülozik katkılı PP/PHB hammaddeleri geliştirilmesi ile sürdürülebilir, çevreye duyarlı bir malzemelerin üretimi hedeflenmektedir.

2. POLİMERLER

Polimer, monomer olarak isimlendirilen küçük moleküllerin kimyasal bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu yapıdır [9]. Polimerler, uzun zincirler halinde tekrar eden moleküllerden oluşur. Monomerlerin tipi ve dizilişi değişkenlik gösterebilir ve polimerlerde farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere neden olabilir. Polimerler, monomerlerin polimerizasyon reaksiyonlarıyla oluşurlar. Polimerizasyon, basamaklı polimerizasyon (kondensasyon polimerizasyonu) ve katılma polimerizasyonu (zincir polimerizasyonu) olarak ikiye ayrılır [2]. Polimerler doğrusal, dallanmış zincirli, çapraz bağlı, ağ yapılı olarak sınıflandırılabilir (Şekil 2.1). Polimer zincir biçimleri polimerlerin özelliklerini etkiler [9].



Polimerler termoplastikler, elastomerler ve termosetler olarak gruplandırılabilir (Şekil 2.2). Termoplastikler, doğrusal ya da dallanmış zincirlerden oluşan kristalin, yarı-kristalin, amorf yapıda olabilen polimerlerdir. Termoplastikler belirli sıcaklıklarda eriyebilir, şekillendirilebilir ve yeniden ısıtılarak tekrar şekillendirilebilir. En iyi örnekleri düşük yoğunluklu polietilen, yüksek yoğunluklu polietilen, polipropilen, polistiren, polivinilklorür olarak gösterilebilir [10,11,12]. Elastomerler, esnek ve elastik özelliklere sahip olan polimerlerdir. Kuvvet uygulandığında esneyip şekil değiştirebilirler, kuvvetin kaldırılmasıyla eski hallerine dönerler [2]. Termosetler, çapraz bağla oluşan polimerlerdir. Termosetler, termoplastiklere göre daha yüksek dayanıklılık, mukavemete, termal ve kimyasal özelliklere sahiptir [11]. Polimerizasyon işleminden sonra yeniden şekillendirilemezler. Vulkanize kauçuklar, epoksi reçineler, poliester reçineler termosetlere örnek verilebilir [2,9,10,12].



Şekil 2.2. Polimerlerin sınıflandırılması [13]

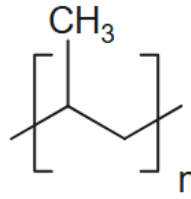
Polimerler, doğal, sentetik ve yarı sentetik olmak üzere üç gruba ayrılabilir. Doğal polimerler bitki ve hayvanlarda doğal olarak bulunan polimerlerdir. Doğal polimerlere kauçuk, selüloz, lignin, nişasta, protein gibi polimerler örnek olarak verilebilir. Sentetik polimerler doğada bulunmayan ve kimyasal reaksiyonlarla üretilen polimerlerdir. Yarı sentetik polimerler, doğal polimerlerin kimyasal olarak modifiye edilmesiyle oluşan polimerlerdir [2,9,10].

2.1. Polipropilen

Polipropilen, yüksek ısıl bozulma sıcaklığı, düşük yoğunluk, mükemmel sertlik, yüksek çekme mukavemeti, düşük elektrik iletkenliğine sahip olan bir termoplastiktir [15]. Şekil 2.3'te PP'nin kimyasal yapısı verilmiştir. Polipropilenin sahip olduğu yüksek sertlik ve çekme mukavemeti diğer poliolefinler arasında iyi mekanik özelliklere sahip olmasını sağlar. Polipropilenin düşük yoğunluğu, düşük maliyeti ve yüksek kimyasal direnci gibi avantajlı özellikleri birçok sektörde kullanılan en önemli plastik olmasını sağlamaktadır [16].

Enjeksiyon kalıplama, şişirme, ekstrüzyon, döküm film, termoformlama gibi birçok işleme yöntemi bulunmaktadır [14,16]. Enjeksiyon kalıplama, polimer granüllerinin eriyik hale getirilerek kalıplarda şekillendirilmesiyle uygulanır. Şişe kapakları, içecek kapları gibi ev eşyaları, otomobillerde gösterge panelleri, iç döşeme paneli, oyuncaklar, tıbbi alanda kullanılan cerrahi aletler gibi birçok alanda enjeksiyon kalıplama kullanılır (http-1). Şişirme yöntemi, termoplastik içerisine sıcak hava üflenmesiyle içi boş malzeme üretilmesini sağlar. Şişeler, kavanozlar, su şişeleri, şampuan şişeleri gibi ürünlerin üretiminde yaygın olarak kullanılır [63]. Termoformlama, termoplastik tabakanın yumuşama noktasına kadar ısıtılması ve böylelikle istenilen biçimde şekillendirilmesini sağlar [16]. Gıda ambalajlarında kullanılmaktadır.

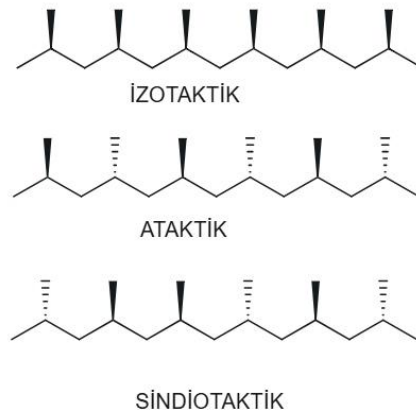
Çift vidalı ekstrüderler polipropilen karışımlarının üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Kullanılan katkı malzemelerinin polipropilen içerisinde dağılımını sağlar. Polipropilenin özelliklerini geliştirmek için çeşitli katkı malzemeleri ilavesi yapılmaktadır. Silika, titanyum oksit, magnezyum oksit, kalsiyum hidroksit, kalk, kil, kalsiyum silikat, cam elyaf, bentonit, karbon fiber gibi inorganik bileşikler, odun unu, jüt, kenaf, kenevir lifi gibi organik bileşikler polipropilenin modifikasyonu için kullanılan katkı malzemeleridir [18].



Şekil 2.3. Polipropilenin yapısı [21]

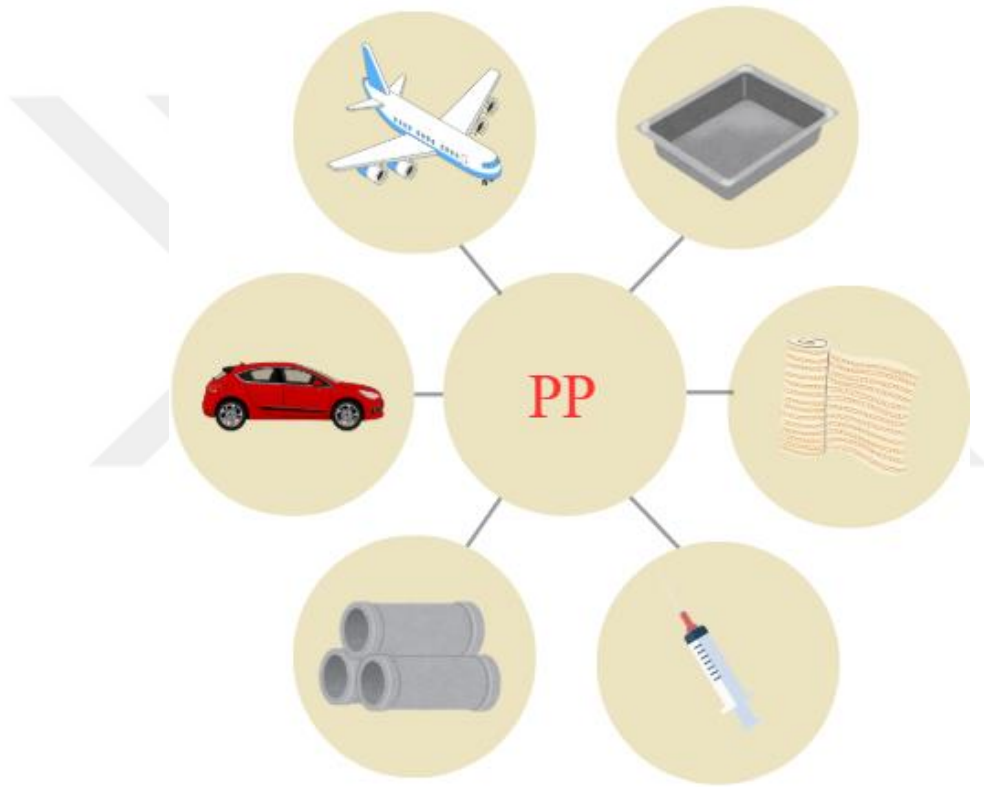
Polipropilen, Paul Hogan ve Robert Banks tarafından 1951 yılında keşfedilmiştir. 1954 yılında ilk ticari PP üretilmiştir. 1957 yılında, Karl Ziegler ve Giulio Natta'nın tarafından üretilen Ziegler-Natta katalizörü kullanılarak izotaktik PP sentezi gerçekleştirilmiştir [19].

Polipropilen, propilen monomerinin Mg-Ti bazlı katalizör yardımıyla polimerizasyon işlemi sonucu üretilir. Polimerizasyon ile izotaktik, sindiyotaktik ve ataktik olmak üzere üç farklı yapıda polipropilen oluşabilir (Şekil 2.4). Polipropilen temel olarak yarı kristal izotaktik yapıda bulunan bir polimerdir [15,18,19,21].



Şekil 2.4. Polipropilenin zincir düzenleri [14]

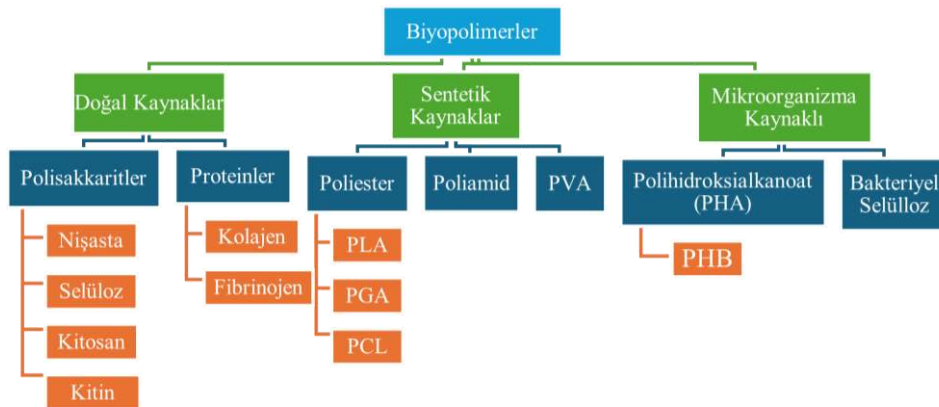
Polipropilen, özellikle plastik ambalajlar olmak üzere çeşitli ürünler üretmek için polimer malzemelerde yaygın olarak kullanılır. Ambalaj endüstrisinde kullanımının dünya çapındaki plastik malzemelerin %16'sını oluşturduğu bilinmektedir [20]. Polipropilene doğal ve yapay liflerin ilave edilmesi, termal ve mekanik özelliklerini iyileştirmesi nedeniyle giderek daha fazla ilgi görmektedir. Polipropilen, otomobil sektörü, havacılık sektörü, ambalaj sektörü, ev aletleri, tıbbi ekipman ve biyomedikal uygulamalar, tekstil sektöründe kullanılır (Şekil 2.5) [21].



Şekil 2.5. Polipropilen uygulamaları

3. BİYOPOLİMERLER

Biyopolimerler, bitki, hayvan, bakteriler, canlı mikroorganizmalar gibi biyolojik kökenli monomerlerin kovalent bağlarla bir araya gelmesi ile oluşan polimerlerdir. Bitkisel yağlar, nişasta, şeker, kitin, selüloz gibi polisakkaritler, kolajen, jelatin gibi proteinler, doğal kauçuk, DNA, RNA gibi nükleotid monomerler ve PHB gibi mikroorganizmalardan, biyolojik kaynaklardan üretilir [3,22]. Birçok biyopolimer hidrofiliktir. Biyolojik kökenleri olan canlı organizmaların etkisiyle biyolojik olarak parçalanabilme özelliğine sahip, biyolojik olarak kompostlanabilir, biyouyumlu, biyobozunur, çevre dostu, sürdürülebilir kimyasal bileşiklerdir. Biyopolimerler, biyomedikal alanda doku mühendisliği uygulamaları, biyobozunur dikiş iplikleri, doku iskeleleri, ilaç iletim sistemleri gibi uygulamalarda, otomotiv sektöründe iç ve dış dekoratif parçalarda, ambalaj sektöründe biyobozunur gıda filmleri gibi gıda ambalaj uygulamalarında, gıda sektöründe, tekstil sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır [24]. Biyopolimerler kaynaklarına göre doğal kaynaklı biyopolimerler, sentetik kaynaklı biyopolimerler ve mikroorganizma kaynaklı biyopolimerler olarak üç ana gruba ayrılmaktadır (Şekil 3.1). Doğal kaynaklı biyopolimerler, nişasta, selüloz, kitosan, kitin gibi polisakkaritler, kolajen, fibrinojen gibi doğal yapı protein yapı polimerlerdir. Sentetik kaynaklı polimerler, laboratuvar ortamında sentezlenen, PLA, PGA, PCL gibi poliesterlerdir. Mikroorganizma kaynaklı polimerler, PHA, PHB gibi bakteriler tarafından sentezlenen polimerlerdir [22,24].

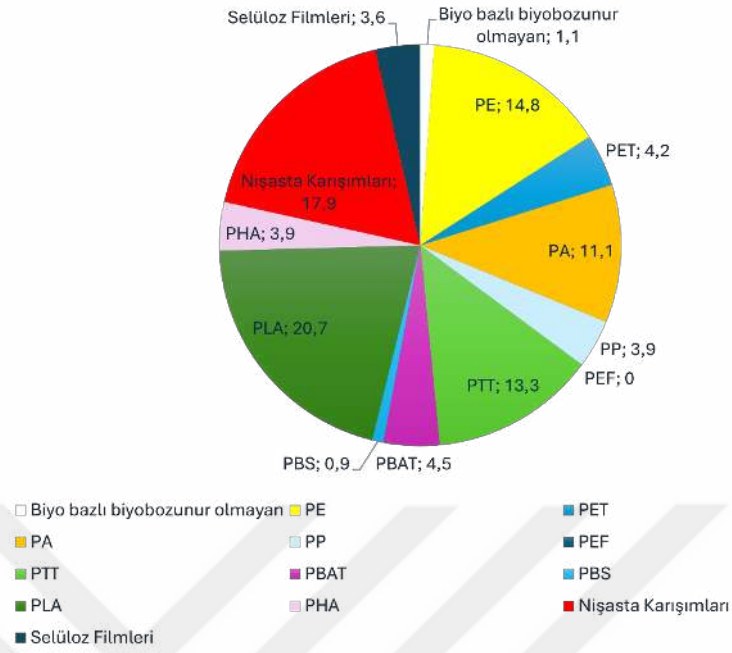


Şekil 3.1. Biyopolimerlerin sınıflandırılması [23]

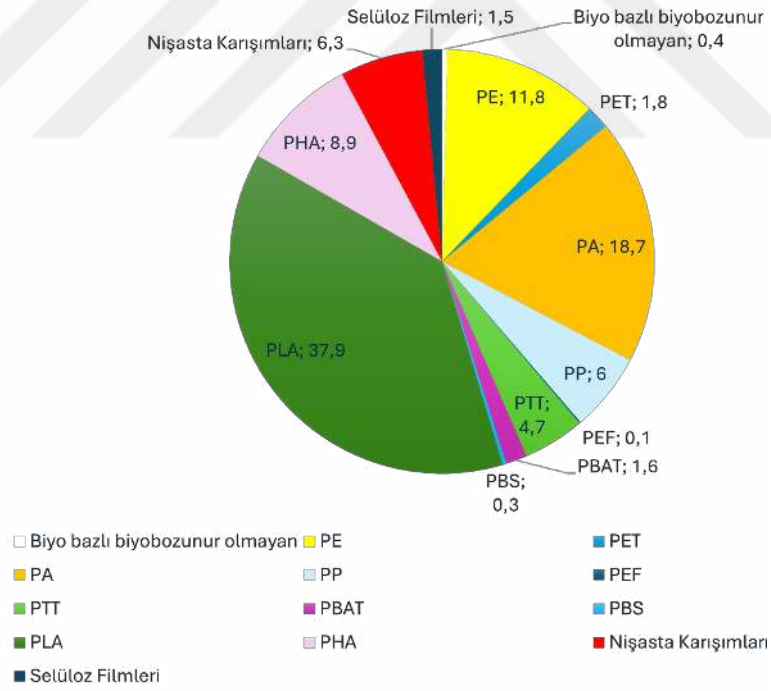
Çevresel ve sosyal farkındalığın yanı sıra fosil yakıt fiyatlarındaki hızlı artış ve istikrarsızlık, araştırmacıları biyopolimerlerin üretimine teşvik etmiştir. Geleneksel polimerlerin aksine, biyopolimerler ve bunların kompozitleri yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilir ve çevresel kirlilik oluşturmaz. 2022 verilerine göre dünyada biyoplastik üretimi kapasitesi 2,2 milyon ton civarındadır. Küresel biyoplastik üretim kapasitesinin 2022'de yaklaşık 2,2 milyon tondan 2027'de yaklaşık 6,3 milyon tona çıkması beklenmektedir [25]. Toplam plastik üretimini dikkate alarak biyoplastik pazarının mevcut kapasitesini belirlemeye çalıştığımızda %0,6-1,5 aralığında olduğu bilinmektedir [27]. Ancak talep arttıkça ve daha sofistike uygulamalar ve ürünler ortaya çıktıkça, biyoplastik pazarı sürekli olarak büyümekte ve çeşitlenmektedir. Şekil 3.2'de 2022 ve 2027 (öngörülen) yılına ait dünyadaki biyoplastik üretim miktarları verilmiştir. Biyoplastik pazarında PHB üretimi %3,9 oranındadır. Bu veriler ışığında 2022 yılında dünyada 86580 kg PHB ve PHB kopolimer üretimi gerçekleştirilmiştir [25].

Dünyada PHB üreticilerine örnek olarak Amerika Birleşik Devletleri'nde "Danimer Scientific", Almanya'da "Biomer", İtalya'da "Bion", Japonya'da "Kaneka" ve Çin'de "Tianan, Bluepha" firmaları verilebilir. Bu şirketler endüstriyel ölçekte üretim kapasitelerine sahiptir ve her yıl üretim kapasitelerini artırmaktadır [26]. Türkiye'de PHB üreten tek kuruluş İnnovaplast Biyoteknoloji A.Ş.'dir. Üretim kapasitesi pilot ölçekte 6-8 ton/yıldır. PHB'nin farklı uygulamalarda verimliliği, etkinliği arttıkça ülkemizde de üretici kuruluş sayısı ve kapasiteleri artacak, dünya pazarında diğer firmalarla rekabetleri artacaktır.

Biyoplastiklerin 2022 yılındaki küresel üretim kapasitesi



Biyoplastiklerin 2027 yılındaki küresel üretim kapasitesi

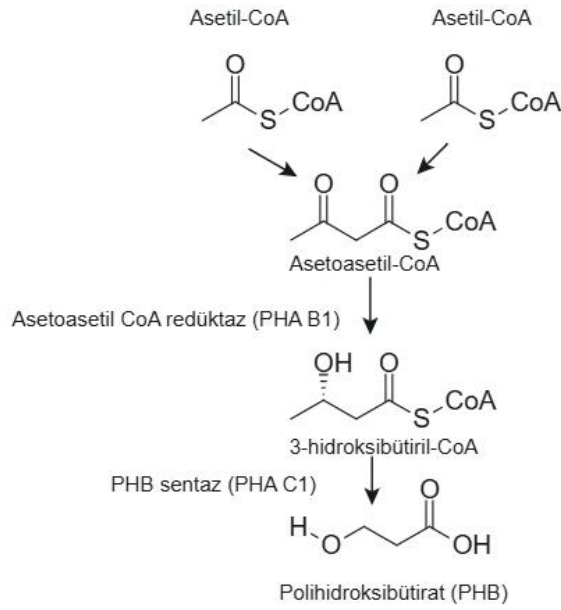


Şekil 3.2. Biyoplastiklerin 2022 ve 2027 yılındaki üretim kapasiteleri [25]

3.1. Polihidroksibütirat (PHB)

Bir biyopolimer olan PHB, bakterilerin fermantasyonu ile oluşan mikroorganizma türevli β -hidroksiasit olan lineer poliesterdir. PHA'ların bakterilerde, insandaki yağ veya bitkilerdeki nişasta ile eşdeğer olduğu bilinmektedir [28]. Çok farklı türleri olmasına rağmen PHA çeşitleri arasında en yaygın, en iyi bilinen ve üzerinde en çok çalışılan PHB'dir. Hücre içi depo granülü şeklinde sentezlenen ve biriktirilen PHB, yapısında kısa zincirli β hidroksi yağ asitleri içeren, prokaryotların membranla çevrili hücre içi depo maddesi olup, tekrarlanan hidrofobik birimlerden oluşan uzun bir polimerdir [28]. PHB'nin en önemli özelliklerinden biri toprak ve insan vücudu vb. yerlerde, toksik ürünler oluşturmada tamamen biyolojik olarak parçalanabiliyor olmasıdır [30]. Aerobik ortam, göl ve deniz ortamında biyolojik olarak parçalanabilir. PHB aerobik ortamda karbondioksit ve suya, anaerobik ortamda ise metana dönüşür [29].

PHB, Lemoigne tarafından 1920'lerin başında *Bacillus megaterium* bakterisinde keşfedilmiştir [30]. 1970'li yıllarda ise Imperial Kimya Endüstrisi (ICI) tarafından *Alcaligenes eutrophus* bakterisinden üretilmiştir. PHB üretiminde *Azotobacter*, *Hydrogenomonas*, *Chromatium*, *Bacillus* gibi bakteri türleri de kullanılmaktadır [28]. Üretilen PHB'nin moleküler ağırlığı kullanılan bakteri türüne göre değişim göstermektedir [32]. PHA'lar prokaryotik hücrelerde karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılır. PHA'ların sentezinde polimerizasyon için PHA sentaz (PhaC1) enzimi kullanılır. Bu tür substratların üretimi, asetoasetil-CoA redüktaz (PhaB1) tarafından gerçekleşir. PHB sentezi, trikarboksilik asitten (TCA) gelen iki asetil-CoA molekülünün bir asetiltransferaz ile bir asetoasetil-CoA halinde birleştirilmesiyle üç aşamalı polimerizasyon ile gerçekleşir (Şekil 3.3). İki asetil-CoA molekülünün kondenzasyonu ile asetoasetil-CoA oluşur. Polimerizasyon, iki asetil-CoA Asetoasetil-CoA daha sonra bir asetoasetil-CoA redüktaz (PhaB1) aracılığıyla 3-hidroksibütiril-CoA'ya dönüştürülür. Bu aşamada monomerler, polimeraz (PhaC1) aracılığıyla PHB polimerine esterleştirilir. PHA sentaz (PhaC1) aracılığıyla büyüyen polimer zincirine eklenir [31,33].



Şekil 3.3. Polihidroksibütirat sentezi [31,33,39]

Petrol bazlı polimerlere göre PHB, biyokütle kaynaklı yollardan elde edilen tamamen sürdürülebilir bir yaklaşıma sahiptir. PHB özellikleri, PP, PE gibi petrol bazlı polimerlere benzemektedir [36,70]. Bu nedenle bu polimerlere alternatif bir polimer olarak düşünülmektedir. PP ve PHB'nin farklı kimyasal yapılarına karşın kristallik dereceleri ve camsı geçiş sıcaklıkları birbiri ile benzerlik göstermektedir. PP ve PHB'nin özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. PHB ve PP özellikleri [8,10,30,46]

ÖZELLİK	PHB	PP
Yoğunluk	1,250 g/cm ³	0,905 g/cm ³
Erime Noktası	165-180 °C	160-176 °C
Kristallik	% 80	% 70
Camsı Geçiş Sıcaklığı	4 °C	-10 °C
Çekme Mukavemeti	40 MPa	38 MPa
Kopma Uzaması	% 6	% 400

PHB, kısa zincirli bir polihidroksialkanoattır ve 3-hidroksibütirat monomerlerinden oluşur [30]. Polimer zincirindeki metil (-CH₃) grubu ile hidrofobik özelliğe sahiptir. PHB'nin sahip olduğu ester yapısının hidrolizi, hidrofobik özellikleri ile biyobozunur bir polimerdir [38,70].

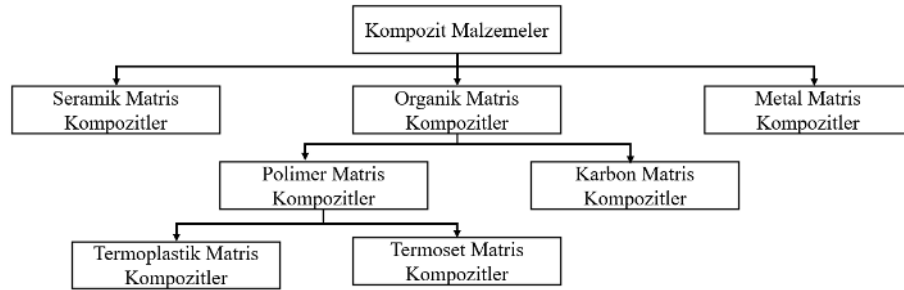
Petrol bazlı polimerlere göre PHB, biyokütle kaynaklı yollardan elde edilen tamamen sürdürülebilir bir yaklaşıma sahiptir. Ancak, PHB'nin uygulamalarını sınırlayan bazı dezavantajları bulunmaktadır. PHB, %50-70 oranında yüksek kristallik derecesine sahip yüksek çatlama eğilimi olan, sert ve kırılgan bir malzemedir. Kristal yapısı lameller, fibriller ve sferolitlerden oluşur. [35,36,38,39]. Düşük elastikiyet modülü, düşük mekanik dayanım, yüksek kırılganlık, düşük kopma uzaması gibi dezavantajları sebebiyle proses edilebilirliği ve kullanabilirliği açısından zorluklarla karşılaşmaktadır. Yüksek maliyeti, kullanımlarını sınırlandırmaktadır [38,39]. PHB'nin kullanılabilirliğine ilişkin bir diğer zorluk da termal kararlılığıyla ilgilidir. PHB erime noktasına yakın sıcaklıklarda termal bozunmaya karşı hassastır. Isıl bozunma sıcaklığı ve erime sıcaklığı değerinin yakın olması, proses aralığını kısıtladığı için kullanımı zordur. [35,39,40].

PHB, insan vücuduna duyarlı, biyouyumlu bir malzeme olması ile biyobozunur dikiş iplikleri, doku mühendisliği iskeleleri, yara örtüleri, implantlar gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılabilmektedir. Biyobozunur şişe ve poşetlerin üretiminde ambalaj sektöründe petrol türevi plastiklere alternatiftir. Endüstrideki kullanımını arttırmak için diğer polimerler ve katkı malzemeleri ile kullanılmaktadır [38]. PHB'nin sahip olduğu özellikleri iyileştirmek amacıyla uyumlu olabileceği, dezavantajları ortadan kaldıracabilecek başka bir polimerle karıştırılması çözüm olacaktır. Bu kapsamda en etkili yöntem biyoplastiklerin geleneksel olanlarla harmanlanmasıdır. Bu teknoloji biyoplastiğin özelliklerini geliştirir, nihai ürünün maliyetini düşürür ve fosil yakıt bazlı geleneksel plastiklerin kullanım miktarını azaltır. PP, biyolojik olarak parçalanamayan sentetik bir polimer olup en çok tüketilen ikinci termoplastik polimerdir. PHB'nin kırılganlığını polipropilen ile kullanımıyla iyileştirmek için bazı çalışmalar yapılmıştır [41,42,43,44]. PHB, 170-200 °C arasında çok sınırlı bir proses sıcaklığına sahiptir. PP'nin erime sıcaklığı, PHB'nin proses sıcaklığı aralığındadır. Böylelikle PP ve PHB karışımları elde edilebilir [45]. PP/PHB karışımlarında PP içeriğinin artmasıyla birlikte PHB'nin sertliği azalırken PHB'nin kopma mukavemetini de azalttığı bildirilmiştir. Ancak, PP ve PHB kimyasal yapılarındaki farklılıklar nedeniyle uyumsuz oldukları bilinmektedir. [43,45]. PHB'nin küresel üretim kapasitesi yaklaşık 20.000 ton/yıldır. Bu oranın ilerleyen yıllarda artışı öngörülmektedir [47].

4. KOMPOZİT MALZEMELER

Kompozit malzemeler, iki veya daha fazla malzemenin bir araya gelmesi ile oluşan malzemelerdir. Kompozit malzemeler hafif, yüksek korozyon dayanımı, yüksek mukavemet, mükemmel elektriksel özelliklere sahip, dayanıklılık ve esneklik gibi özellikleri sayesinde yapı sektörü, inşaat, havacılık, otomobil, tekstil vb. birçok uygulama alanında kullanılmaktadır [11,48]. Kompozit malzemeler, sürekli faz, dolgu, takviye fazı ve yüzey fazından oluşur. Matris sürekli faz, takviye malzemesi ise kesikli fazdır [49,50]. Matris olarak polimer, seramik, karbon ya da metal malzemeler kullanılabilir [52]. Matris, kullanılan takviye fazının yapıya bağlanmasını sağlar ve yükü takviye fazına iletir. Takviye/dolgu fazı, kompozit malzemelerin yüksek mekanik özelliklere sahip olmasını sağlamak amacıyla kullanılan düşük yoğunluğa ve yüksek termal kararlılığa sahip malzemelerdir. Kompozit malzemeler kullanılan matrise göre sınıflandırılır [50,52] (Şekil 4.1):

- Organik matrisli kompozitler
- Seramik matrisli kompozitler
- Metal matrisli kompozitler



Şekil 4.1. Kompozit malzemeler [50,51,52]

Polimer matrisli kompozitler, farklı takviye malzemeleri kullanılarak oluşan kompozitlerdir. En yaygın olarak kullanılan takviye malzemeleri elyaf takviyeleridir. Cam elyaf takviyeli, karbon fiber takviyeli, aramid elyaf takviyeli vb. kompozit malzemeler örnek verilebilir. Kullanılan matris termoplastik, termoset polimerler olabilir. Termoset olarak polyester matris kompozitler, otomobil, uçak parçaları, elektrikli ev aletleri gibi alanlarda kullanılır. Termoplastik matrisli kompozitler, poliamid, PEEK gibi malzemeler olup güçlü mekanik özelliklere ve iyi esnekliğe sahip olmaları ile havacılık vb. alanlarda kullanılır [53].

4.1. Biyokompozitler

Biyokompozitler, yeşil kompozitler olarak da adlandırılan, iki fazdan oluşan, yenilenebilir, biyoparçalanma özelliğine sahip kompozit malzemelerdir. Biyokompozitler, yük aktarımını sağlayan PHB, PLA gibi biyobozunur polimerlerden oluşan matris fazı, kenevir, keten, jüt, odun unu, sisal, kenaf pamuk gibi doğal katkılardan oluşan takviye fazından oluşur [55].

Biyokompozitler:

- a. Alifatik poliestere, alifatik-aromatik poliestere, poliesteramid ve polivinil alkol gibi petrol bazlı,
- b. Biyopolimer matristen oluşan, iki farklı biyobazlı polimerin karışımı,
- c. Selülozik plastikler, nişasta bazlı plastikler, PHA gibi yenilenebilir kaynaklardan oluşan malzemelerdir [56].

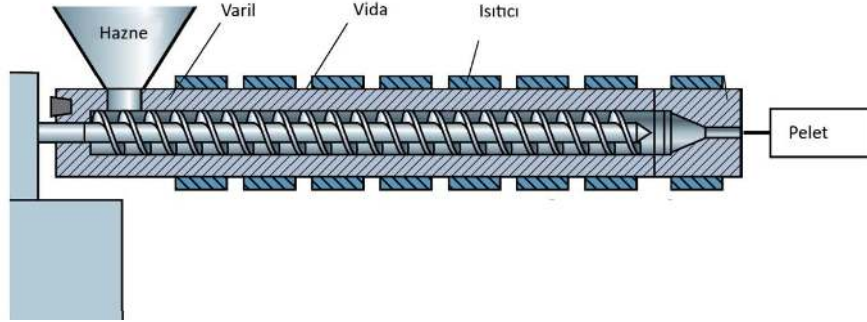
Biyokompozit malzemeler, PP ve PE gibi petrol bazlı polimer matrislere ek doğal takviyeler, PHB gibi biyopolimer matrislere ek sentetik fiberler ya da doğal fiber takviyeli biyopolimerlerden oluşabilir. Biyokompozitler, yenilenebilir kaynaklı olması sebebiyle çevre dostu, düşük karbon ayak izine sahip, biyobozunur malzemelerdir. Düşük yoğunlukları, daha hafif malzemelerin üretilmesini sağlar. Doğal lif takviyesi ile gelişmiş mekanik özellikler elde edilir. Ayrıca yüksek yoğunluğa sahip olmaları ve hafif olmaları sebebiyle kullanım kolaylığı sağlamaktadır. Böylelikle lignoselülozik katkı malzemeleri biyokompozitlerde kullanılarak çevre dostu malzemelerin üretimi ile ağırlığı azaltılmış, kompostlanabilir hale gelen malzemeler üretilmektedir. [57]. Biyobozunur özelliğe sahip olmaları, bu yeşil kompozitlerin birçok alanda kullanılmasını sağlamaktadır. Otomotiv sektöründe, yapı malzemeleri ve yalıtım malzemeleri ile inşaat sektöründe, tıbbi uygulamalarda, havacılık sektöründe, biyobozunur filmler ile ambalaj sektöründe biyokompozit malzemeler kullanılmaktadır. Örneğin, Mercedes, Volkswagen, Audi ve Ford gibi otomobil üreticileri keten ve kenevir lifi gibi doğal lif takviyeli polipropilen biyokompozitleri araçlarında kapı panelleri, bagaj kaplamaları gibi bölümlerde kullanmaktadır [58].

5. POLİMER ŞEKİLENDİRME YÖNTEMLERİ

Polimerlerin belirli basınç ve sıcaklık altında yeniden şekillendirilerek üretilmesi sürecinde polimerler akışkan hale getirilerek kalıplanır, ardından tekrar katı hale gelir ve şekillendirilir. Polimerler, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, şişirme kalıplama yöntemleri ile şekillendirilir.

5.1. Ekstrüzyon

Polimer şekillendirirken en çok kullanılan yöntemlerden biri ekstrüzyondur. Ekstrüzyon, şekillendirme, termal ve mekanik geçmişin belirlendiği bir prosestir. Eriyik hale gelen polimerin kalıp yardımıyla levha, film veya profil haline getirildiği bir yöntemdir. Polimer granülleri ekstrüdere beslenir. Vidalar yardımıyla eritilir, karıştırılır ve basınç altında homojen hale gelir. Erimiş polimerler kalıptan geçerek şekillendirilir. Kalıptan çıktıktan sonra soğuyarak şekil alır. Kompozit malzemelerde dolgu malzemeleri ve doğal liflerin polimer matris içerisindeki dağılımı ve etkileşimi için ekstrüzyon oldukça önemli bir üretim yöntemidir [59].

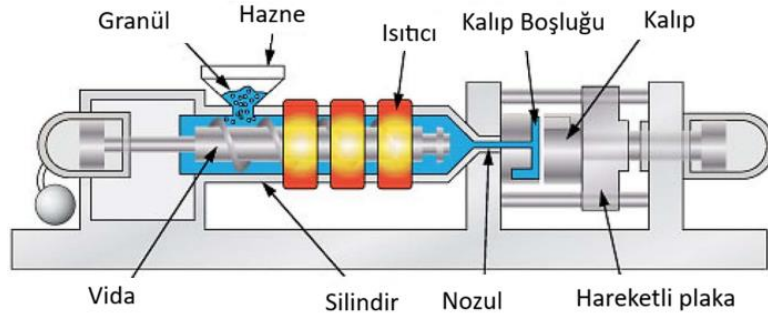


Şekil 5.1. Ekstrüder [62]

5.2. Enjeksiyon Kalıplama

Enjeksiyon Kalıplama, polimerlerin kontrollü sıcaklık ve yüksek basınç altında kapalı bir kaptan soğutulmuş katı hale gelmesi ile kalıbın şeklini aldığı bir yöntemdir. Enjeksiyon kalıplama yöntemi ile tekrarlanabilir özellikle malzemeler üretilebilir. Proses polimerlerin plastikleştirilmesi, basınç ile kalıp içerisinde tutularak soğutulması ve kalıp sonrası son halini alması ile gerçekleşir. Bu nedenle sıcaklık, basınç, zaman vb. proses parametreleri malzeme üzerinde oldukça etkilidir. PP, PE, PS, ABS, PVC gibi

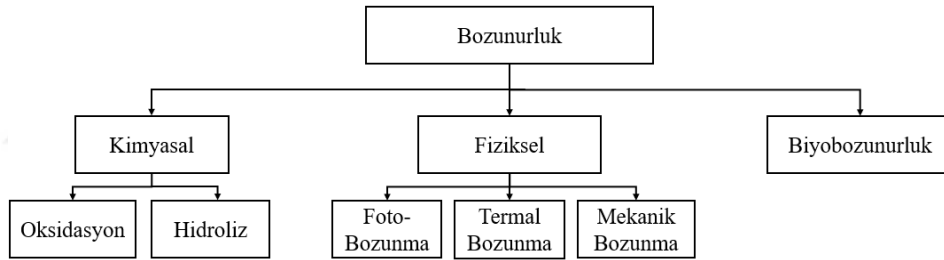
termoplastik polimerler, enjeksiyon kalıplama yöntemi ile şekillendirilir. Otomotiv, elektrik-elektronik, beyaz eşya ve medikal alanlarda kullanılır [60].



Şekil 5.2. Enjeksiyon kalıplama [60]

6. BOZUNURLUK

Polimerlerin bozunurluğu, fiziksel, kimyasal ya da biyolojik bir reaksiyondur [111]. Isı, ışık, radyasyon, nem, pH bozunma sürecini etkileyen parametrelerdir. Şekil 6.1’da polimerlerin bozunurluğunun sınıflandırılmıştır. Abiyotik bozunma, mekanik, termal, foto bozunma, foto-oksidatif bozunma ve kimyasal bozunma olarak sınıflandırılır. Biyotik bozunma mikroorganizmalar tarafından gerçekleşen bozunma olarak açıklanabilir [64,65]. Bozunma, hidroliz, oksidasyon, fotoliz ya da termal bozunma olarak birçok farklı yol ile meydana gelir. Petrol kaynaklı biyobozunur sentetik polimerler, poliester, poliamid, poliüretan gibi hidrolize edilebilir özelliğe sahip polimerlerdir. Polivinil alkol (PVA), polilaktik asit (PLA), poliglikolik asit (PGA) bu polimerlere örnek verilebilir [17,71]. Sentetik polimerlerin biyolojik olarak bozunur hale gelmesi için katkı malzemeleri kullanılır. Örneğin, antioksidonlar yardımıyla fotooksidasyon gerçekleştirilir [64].



Şekil 6.1. Polimerlerin bozunurluğu [72]

6.1. Kimyasal Bozunma

Kimyasal bozunma hidroliz ve oksidasyon olarak ikiye ayrılır [72].

6.1.1. Hidroliz

Hidroliz, sıcaklık, ortam pH’ı, su içeriği, polimerlerin sahip olduğu kimyasal yapısı gibi parametrelere bağlı olarak polimerlerin su molekülleri ile reaksiyonu sonucu ayrıştırılmasıdır. Polimerler zincirlerindeki bağlara su moleküllerinin girmesi ile zincir iki parçaya ayrılarak OH⁻ ve H⁺ iyonları bağlanır. Kristallik hidroliz için önemli bir parametredir. Su molekülleri amorf bölgelere daha kolay erişerek hidrolizin hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlar. Kristalin bölgelerdeki güçlü moleküller arası etkileşim, su moleküllerinin bu bölgelere girmesini zorlaştırır. Hidroliz, polimerlerin hidrofilik ya

da hidrofobik yapısına bağılı olarak değişiklik gösterir. Hidrofobik polimerlerde sınırlı difüzyon ve düşük su geçirgenliği ile hidroliz daha yavaş gerçekleşir [67].

6.1.2. Oksidasyon

Oksidasyon, oksijen varlığında polimerlerin zincirlerinin kopması ile serbest radikal oluşturması ve oksijenle birleşmesidir. Oksidasyon reaksiyonlarında diğer bozunma yöntemlerinde görüldüğü gibi kütle kaybı gözlenmez. Fiziksel ve kimyasal özellikleri etkiler. Oksidasyon enzimatik olmayan yollar ile de gerçekleşebilir [73].

6.2. Fiziksel Bozunma

Fiziksel bozunma, foto-bozunma, termal bozunma ve mekanik bozunma olarak ayrılır [72].

6.2.1. Foto-bozunma

Foto-bozunma, polimerlerin yapısına ve ortama bağılı olarak, UV ışığı, fotoiyonizasyon, floresans, lüminesans, yüksek enerjili radyasyon gibi enerji aktarımlarıyla polimerlerdeki bağların kırılmasıdır. Oksijen varlığında fotooksidatif bozunma, oksijen yokluğunda ise fotoliz olarak gerçekleşir. Norrish I ve Norrish II olarak iki fotolitik reaksiyon olarak gerçekleşir [65,66].

6.2.2. Termal bozunma

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı ve kimyasal yapıları termal bozunmalarını etkileyen önemli parametrelerdir. Termal bozunma, polimerlerin erime sıcaklığında gerçekleşir. Camsı geçiş sıcaklığı değerinin üzerinde polimerlerin zincir hareketliliği değişir, böylelikle bozunmaları kolaylaşır. Polimerlerin kristalin ve amorf bölgelerine bağılı olarak termal bozunma hızı değişebilir. Kristalin bölgeler amorf bölgelere göre daha dayanıklıdır ve daha zor parçalanırlar. Kristalin polimerlerde kristal polimorfizmi ile farklı bozunma eğilimleri gösterirler [66].

6.2.3. Mekanik bozunma

Mekanik bozunma, çekme kuvveti kesme kuvveti ve basınç ile meydana gelmektedir. Isıtma, soğutma, yüzey türbülansı gibi kuvvetler mekanik bozunmaya neden olabilir. Çekme ve darbe özelliklerindeki değişim mekanik bozunmayı açıklamaktadır [213,65,66].

6.3. Enzimatik Bozunma

Enzimatik bozunma, mikroorganizmaların enzimler yardımıyla polimerleri parçaladığı bozunma türüdür. Bakteriler ve mantarlar tarafından gerçekleştirilir. Bakteri veya mantarlar polimer yüzeyine adsorbe olarak biyofilm oluşturur. Enzimatik hidroliz ya da enzimatik oksidasyon ile depolimerizasyon gerçekleşir. Ester bağı içeren polimerlerin bozunması sırasında enzimler ester bağlarını su ile hidrolize ederek oligomer ve monomerlerine ayırır. Enzimatik oksidasyonda ise lakkaz, peroksidaz gibi enzimler yardımıyla polimerler oksitlenir [75].

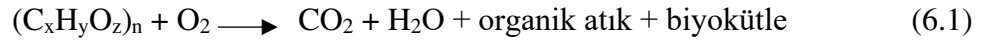
6.4. Biyobozunurluk

Biyobozunurluk, organik maddelerin bakteriler gibi mikroorganizmalar tarafından kimyasal olarak parçalanarak oksijen varlığında ya da yokluğunda CO₂, H₂O CH₄ ve biyokütle gibi parçalara ayrılabilmesidir. Farklı çevresel koşullar, sıcaklık, nem, polimerlerin moleküler ağırlığı ve kimyasal yapısı gibi faktörler biyobozunurluğu etkilemektedir [76]. Biyobozunma, hücre içi ve hücre dışı olarak gerçekleşir. Hücre dışı bozunma, aerobik veya anaerobik koşullarda mikroorganizmalar tarafından gerçekleşir. Polimerler, CO₂, H₂O ve biyokütle gibi parçalara ayrılır. Hücre içi bozunma, hücre içine girebilecek oligomerlerin bozunmasıdır. CO₂, H₂O, CH₄ ve organik atıklar oluşur. Bozunurluk aerobik ya da anaerobik olarak gerçekleşebilir [77,111].

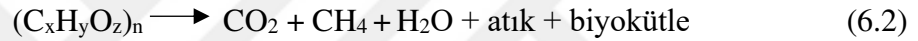
Biyobozunma işlemi için toprak, kompost, su gibi ortamlar kullanılabilir. Topraktaki biyobozunma, kütle kaybı ve CO₂ ölçümü ile belirlenir. Kompostlama işleminde, bakteri gibi mikroorganizmalar yardımıyla bozunma gerçekleşir. Su ortamında bozunma, respirometre yardımıyla belirlenebilir [67].

6.4.1. Aerobik ve anaerobik bozunma

Polimerlerin biyobozunurluğu aerobik ya da anaerobik olarak gerçekleşebilir. Aerobik bozunma oksijenin varlığında toprak, kompost ya da su ortamında gerçekleşen, polimerlerin mineralize olarak organik karbondan CO₂ ve H₂O oluştuğu bir süreç olarak tanımlanır (Eşitlik 6.1). Mikroorganizmaların sentezlediği lipaz, esteraz, depolimeraz gibi enzimler zincirler arasındaki ester bağlarını bozarak gerçekleştirdiği mekanizmadır [74].



Anaerobik biyobozunma sırasında oksijen yokluğunda CO₂, CH₄ ve H₂O üretilir. (Eşitlik 6.2). Anaerobik biyobozunma, biyogaz tesisleri, çöp sahaları gibi oksijenin bulunmadığı ortamlarda gerçekleşir. Bozunma aşamasında enerji kaynağı olarak nitrat, sülfat ya da karbondioksit kullanılır [68, 74].



6.4.2. Biyobozunurluğun aşamaları

Biyobozunurluk, dört aşamada meydana gelir [67]:

- I. Biyobozulma,
- II. Biyoparçalanma,
- III. Asimilasyon
- IV. Mineralizasyon

6.4.2.1. Biyobozulma

Biyobozulma, biyobozunurluğun ilk aşamasıdır. Ağırlık kaybı, pürüzler, delikler gibi gözle görülebilen yüzeysel bozunmalardır. Abiyotik bozunma, ısı, radyasyon, nem ve kimyasallar ile polimer zincirlerinin zayıflatmasıyla gerçekleşir. Biyotik bozunma ise bakteri, mantar ve algler gibi mikroorganizmaların enzimler yardımıyla polimer zincirlerini bozmasıdır. Polimerlerin yüzeyinde karbon ve azot kaynaklı biyofilm oluşur. Mikroorganizmalar biyofilmleri kullanarak besin ihtiyacını karşılar ve biyobozulmayı başlatır [67,78].

6.4.2.2. Biyoparçalanma

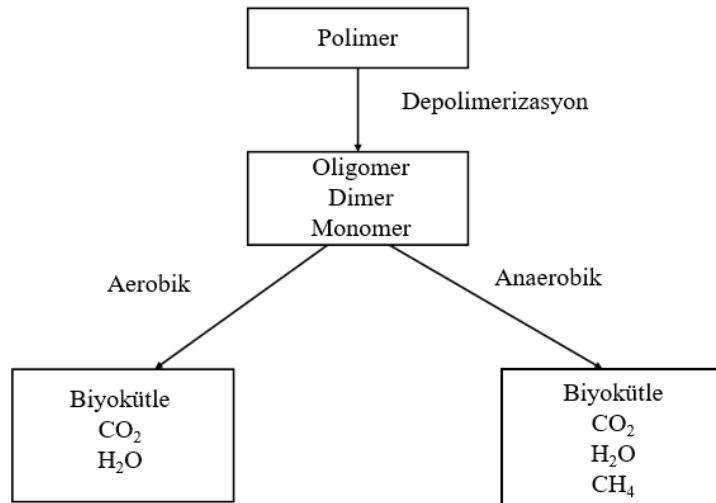
Biyoparçalanma, polimerlerin enzimler yardımıyla daha düşük moleküler ağırlıklı oligomerlere ayrıldığı ve moleküler ağırlığın azaldığı aşamadır. Birçok polimer hücre zarından geçemeyecek büyüklüktedir, bu nedenle depolimerizasyona uğrayarak monomer denilen küçük yapı taşlarına ayrılması gerekir. Bakterilerdeki oksijenazlar karbon zincirlerine eklenen oksijeni parçalar. Karboksil grupları, lipaz, esterazlar içe parçalanır [67, 74].

6.4.2.3. Asimilasyon

Asimilasyon, depolimerizasyon ile oluşan monomerlerin aerobik ya da anaerobik olarak hücre içi bozunmasıdır. Biyoparçalanma sonucu oluşan monomerler hücrelerin taşıma sistemleri ile sitoplazmaya taşınır. Hücre içine taşınan monomerler enerji ihtiyacının karşılanması için besin kaynağı olarak kullanılır. Adenozin trifosfat (ATP) üretilerek enerji sağlanır [67, 79].

6.4.2.4. Mineralizasyon

Mineralizasyon, bozunma işleminin son aşamasıdır. Asimilasyon aşamasında hücre sitoplazmasına taşınan monomerler parçalanıp karbonları tamamen oksitlenerek aerobik ortamda CO_2 ve H_2O , anaerobik ortamda ise CO_2 , H_2O ve CH_4 'a dönüşür. Şekil 6.2'de polimerlerin biyobozunurluk şeması verilmiştir [67, 69].



Şekil 6.2. Polimerlerin bozunma şeması [69,77]

6.5. Biyobozunurluk Testleri

Biyobozunma, toprak ortamında, tatlı su ortamında, deniz ortamında ve kompostlama yolu ile gerçekleşebilir [67, 79,128].

6.5.1. Toprakta biyobozunma

Polimerlerin toprak ortamında biyobozunma işlemi gerçekleştirilir. Kütle kaybı ya da CO₂ ölçümü ile biyobozunurluk oranı belirlenir. Polimerlerin kimyasal yapısı, moleküler ağırlığı, kristallik, ortam sıcaklığı, pH, nem, oksijen, güneş ışığı gibi parametreler biyobozunurluğu etkiler. Topraktaki mikroorganizmalar tarafından polimerlerin zincirleri kırılarak bozunma gerçekleşir. ASTM D5988-18 topraktaki plastik malzemelerin aerobik biyobozunmasının belirlenmesine yönelik standart test yöntemi ile analiz süresince açığa çıkan CO₂ miktarı ölçülerek biyobozunurluk oranı belirlenir. ISO 17556:2019 Plastikler- Bir respirometre içindeki oksijen ihtiyacının veya açığa çıkan karbondioksit miktarının ölçülmesi ile plastik malzemelerin topraktaki nihai aerobik biyolojik olarak parçalanabilirliğinin belirlenmesi yöntemi ile biyobozunurluk belirlenir [67,68].

6.5.2. Kompostta biyobozunma

Kompostta biyobozunma, genellikle belediye atıkları gibi malzemelerde toprak ortamının simüle edildiği bir bozunma yöntemidir. Mikroorganizmalar organik kaynakları tüketerek CO₂ ve humusa dönüştürür. ISO 148855-1:2012 ve ASTM D5338-15 standartları kullanılarak gerçekleşir. Evsel ya da endüstriyel kompostlama süreçleri ile polimerler parçalanır [68]. Endüstriyel kompostlama yöntemi, kontrollü oksijen girişi ile 45-60°C'de gerçekleşen, termofilik fazlardan geçen bir süreçtir. Mikrobiyal enzimlerin polimerlerin ester bağlarına erişimi ile mineralizasyon gerçekleşir. Evde kompostlama ise daha düşük sıcaklıklarda ve değişken koşullarda gerçekleşir. Evsel kompostlamada polimerlere göre bozunma süreci değişiklik gösterebilir. PHA'ların ev kompostlama koşullarında bozunurluk oranı düşüktür. Selüloz, kompostlama koşullarında hızlı bozunan bir biyopolimerdir [68,98].

6.5.3. Su ortamında biyobozunma

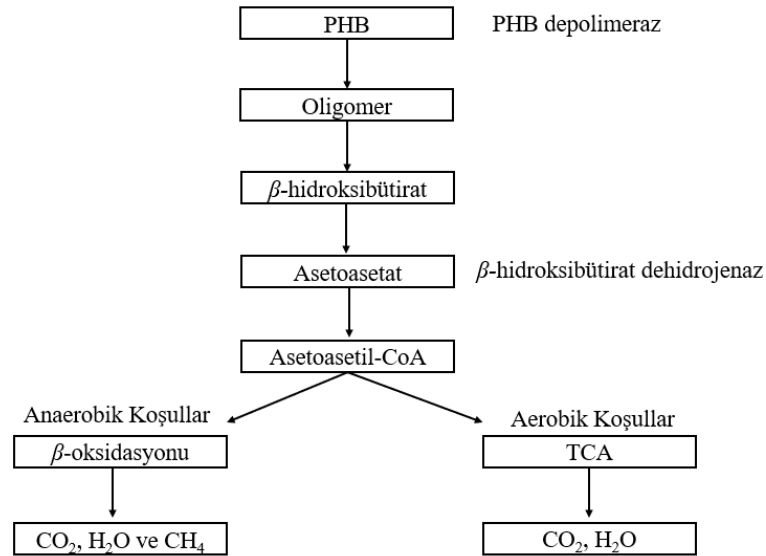
Polimerlerin su ortamında bozunması, deniz ortamı ve tatlı su sistemlerinde bozunma olarak açıklanabilir. ASTM D6691-17 Tanımlanmış Bir Mikrobiyal Konsorsiyum veya Doğal Deniz Suyu Aşı Maddesi ile Deniz Ortamında Plastik Malzemelerin Aerobik Biyobozunmasının Belirlenmesine Yönelik Standart Test Yöntemi ile kontrollü olarak deniz suyuna benzer bir ortamda, oksijenli koşullarda inkübasyon ile zaman içerisinde biriken CO₂ miktarı ölçülmesine dayanır [45,68].

6.6. PHB'nin Biyobozunurluğu

PHA'lar toprakta, deniz ortamında, tatlı su ortamında anaerobik koşullarda ve anaerobik koşullarda biyobozunurluğa sahip polimerlerdir. Sıcaklık, nem, pH, mikrobiyal aktivite gibi parametreler biyobozunurluğu etkiler [197]. PHB, doğal ortamda mikrobiyal aktivite ile bakteriler ve mantarların PHB polimerlerini monomer ve oligomerlerine ayırması ile bozunur. PHB, termal, mekanik, fotooksidatif yollar ile bozunabilir. Fotooksidatif bozunma, PHB'nin UV radyasyonu ile polimer zincirlerinin bozunması ile sonuçlanır. Termal bozunma, yüksek sıcaklıklarda PHB'nin polimer zincirlerinin koparak oligomer ve monomerlerine ayrılmasıdır. Mekanik bozunma, fiziksel parçalanmalara neden olarak öğütme, aşınma gibi fiziksel kuvvetler ile PHB'nin parçalara ayrılması işlemidir [196]. PHB'nin hücre dışı bozunması depolimerazlar yardımıyla lipazlar ile gerçekleştirilir [197]. PHB doğal ortamda mikroorganizmalar ile etkileşime geçerek PHB-depolimeraz yardımıyla ester bağlarının hidrolizini gerçekleştirerek oligomer ve monomerlerine ayrılır. Hidroliz sırasında ortamdaki nem içeriği biyobozunurluk performansını etkiler. Monomerler, β -hidroksibütirat ve asetoasetat olarak ayrılır. Asetoasetat β -hidroksibütirat hidrojenaz yardımıyla asetil-CoA'ya parçalanarak anaerobik koşullar altında β -oksidasyonuna uğrar. CO₂ ve H₂O oluşur. Anaerobik koşullar altında ise trikarboksilik asit döngüsü ile CO₂, H₂O ve CH₄ meydana gelir (Şekil 6.3) [198,201].

PHB'nin biyobozunurluk süreci biyobozunma, biyoparçalanma, asimilasyon ve mineralizasyon aşamaları ile gerçekleşir. PHB'nin biyobozunurluğu biyolojik bozunma aşaması ile yüzeyde pürüzlenme, çatlak, renk değişimi ile gerçekleşir. PHB doğal ortama bırakıldığında ortamda bulunan bakteriler tarafından bozunurluk başlar. Bakteriler, PHB'nin yüzeyine tutunarak polimeri karbon kaynağı olarak kullanır. Moleküler ağırlığı, polimerin bozunurluk sürecini etkileyen bir parametredir. Düşük moleküler ağırlığı daha

hızlı erişim ile bozunmayı kolaylaştırır. Biyoparçalanma aşamasında PHB-depolimerazlar yardımıyla depolimerizasyonu gerçekleşir. PHB abiyotik olarak parçalanarak polimer zincirleri oligomer ve monomerlerine, 3-hidroksibütirata ayrılır. Toprakta gerçekleşen biyobozunurluk analizi, aktivasyonun sağlanması için uygun sıcaklık koşullarında gerçekleşmelidir. Yüksek sıcaklıklarda PHB depolimerazın etkisi azalır. Asimilasyon aşamasında 3-hidroksibütirat monomerleri, taşıma mekanizmaları ile hücre içine alınır. Mikroorganizmalar ile bozunma ürünlerinin metabolizasyonu gerçekleşir. Ortam koşullarına bağlı olarak β -oksidasyon ya da TCA döngüsü gerçekleşir. Mineralizasyon aşamasında, hücre içerisine alınan monomerler, enerji üretmek için reaksiyonlara girer. Bu reaksiyonlar anaerobik ya da aerobik olarak gerçekleşir. Biyolojik bozunma, öncelikli olarak düzensiz olan amorf fazda başlar. Kristallik oranı biyobozunurluğu önemli oranda etkiler. PHB yüksek kristallığe sahip bir polimerdir. PHB depolimeraz, amorf fazlara daha kolay erişerek bozunma hızını artırır [38,196].



Şekil 6.3. PHB'nin bozunma mekanizması [198]

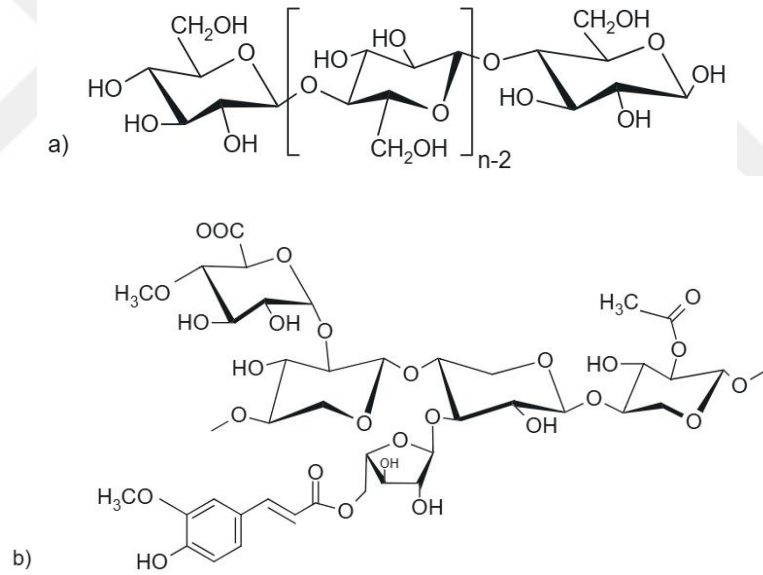
PHB'nin biyobozunurluğu toprak ortamında, endüstriyel kompostlama ve evde kompostlama, deniz ortamında ve belediye atık tesislerinde gerçekleşebilir. Mesquita ve arkadaşları, ASTM G 160-03 standartlarına göre PHB/PP/kil biyonanokompozitlerinin biyobozunurluk analizini 86 gün boyunca simüle edilmiş toprakta gerçekleştirmişler. Biyonanokompozitlerde biyobozulma sürecinde numunelerin yüzeyinde renk değişimi ve

çatlaklar gözlenmiştir. 1718 cm^{-1} dalga boyundaki C=O şiddetinde azalma gözlemlenerek ester gruplarının parçalandığı görülmüştür. XRD sonuçlarında analiz sonunda amorf fazın yüksek bozunmaya sahip olduğu raporlanmıştır [5]. Sadi ve arkadaşları, fotobozunma yöntemiyle PHB bozunurluğunu analiz etmiştir. Fotobozunma PHB yüzeyinde çatlaklara neden olmuş, enzimlerin PHB'ye erişimini sağlamıştır [6]. UV radyasyonu ile polimer zincirlerinin bozunmasına yol açarak moleköl ağırlığını düşürmüştür. Kwon ve arkadaşları, PHB'nin su ortamındaki bozunurluk sürecini değerlendirmiştir. Su ortamındaki bozunma süreci aerobik koşullar altında kapalı respirometre ile gerçekleştirilmiştir. Bozunma, mineralizasyon yoluyla PHB'nin parçalanması ile meydana gelmiştir. 45 günlük analiz sonunda PHB %74 biyobozunurluğa ulaşmıştır. PHB, suda bulunan mikroorganizmaların salgıladığı enzimler yardımıyla parçalanarak CO₂'e dönüşmüştür [45].

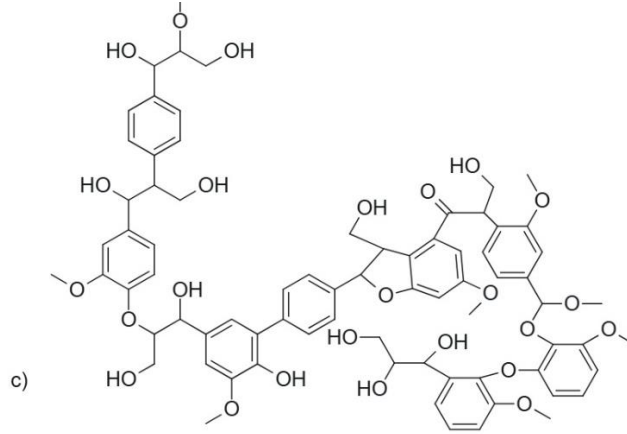
7. DOĞAL FİBERLER

Doğal lifler hafif, biyolojik olarak parçalanabilir, çevre dostu, düşük maliyetli malzemelerdir. Bu durum araştırmacıları polimer kompozitlerde takviye malzemesi olarak doğal lifleri kullanmaya teşvik etmekte ve doğal lifle güçlendirilmiş polimer kompozitlerin konusunda araştırmaya sevk etmektedir [80,81,82,83].

Son zamanlarda araştırmacılar tarafından sisal, jüt, bambu, keten, mısır sapı, rattan, hindistan cevizi lifi ve kenevir lifleri gibi farklı bitki lifleriyle güçlendirilmiş polimer kompozitlerin geliştirilmesi ve değerlendirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır [84,85,86,87]. Lignoselülozik biyokütle, selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşur (Şekil 6.1) [87,88]. Doğrusal yapıları bir polisakkarit olan selüloz, doğal liflerin ana bileşeni olup yapıya mekanik dayanımı kazandırır. β -1,4 glikozidik bağlarla birbirine bağlı D-glukozdan oluşur [93]. Şekil 7.1’de lignin, hemiselüloz ve selülozun kimyasal yapıları verilmektedir.



Şekil 7.1. Selüloz, hemiselüloz ve ligninin kimyasal yapısı [87]



Şekil 7.1. (Devam) Selüloz, hemiselüloz ve ligninin kimyasal yapısı [87]

Hemiselüloz, doğal liflerde bulunan, D-ksiloz, D-mannoz, D-galaktoz, L-arabinoz, ve 4-O-metil-D-glukonik asit olmak üzere heterojen polisakkarit grubundan oluşan bir bileşendir [89]. Lignin, hemiselüloz ve selülozu birbirine bağlayan, bitki hücre duvarına sertlik sağlayan, ancak selülozla aynı ölçüde mekanik özellikler sağlamayan doğal lifin bir bileşenidir [90]. Tablo 7.1, farklı bitki liflerindeki doğal lif yüzeylerinin farklı bileşimlerini göstermektedir.

Tablo 7.1. Farklı bitki liflerindeki doğal lif yüzeylerinin bileşimleri [91]

Lif	Selüloz	Hemiselüloz	Lignin
Kenevir	70,2-74,4	17,9-22,4	3,7-5,7
Jüt	61-71,5	13,6-20,4	12-13
Kenaf	31-39	21,5	15-19
Sisal	67-78	10,0-14,2	18-11
Pamuk	82,7	5,7	-

Lignin asitte çözünür, ancak asitlerle hidrolize edilemez. Luo ve arkadaşları yaptıkları çalışmada mısır sapının farklı kısımlarının kullanımı ile plastik kompozitlerinin performanslarını karşılaştırmışlardır. Çalışma sonucunda hemiselüloz ve ligninin kompozitin mekanik özellikleri üzerinde önemli etkileri olduğunu, yüksek selüloz içeriğinin mekanik özellikleri geliştirdiğini, hemiselüloz içeriğinin kompozitin su emilimiyle ilişkili olduğunu görmüşlerdir [58].

Literatürde yapılan çalışmalar polimer ve doğal liflerin türüne bağlı olarak elastik modül, eğilme modülü, sertlik ve çekme mukavemeti değerlerinin sırasıyla yaklaşık %1,5–115, %10,7–46, %5-8, ve %12-212 arasında arttığını göstermektedir. Diğer

tarafından, bazı çalışmalarda çekme dayanımı değerinde yaklaşık %9-44 oranında azalma rapor edilmiştir. Yine polimerin türüne bağlı olarak kopmada uzama, eğilme gerilimi, eğilme dayanımı ve darbe dayanımı değerleri doğal fiberlerin eklenmesi ile sırası ile %10-98, %32,8–80, %0,03–85 ve %68,5-92 oranında azalma görülmektedir [92]. Tablo 7.2’de doğal liflerin mekanik özellikleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Tablo 7.2. Doğal liflerin özellikleri [56,91]

Lif	Yoğunluk (g/cm ³)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Young Modülü (GPa)
Keten	1,4	88-1500	1,2-1,6	60-80
Kenevir	1,48	550-900	1,6	70
Jüt	1,46	393-773	1,16-1,5	13-26,5
Hindistan Cevizi	1,25	220	15-25	6
Sisal	1,45	468-640	3-7	9,4-22,0
Pamuk	1,5-1,6	287-800	7-8	5,5-12,6
Kenaf	1,2	295	6-9	2,7

Doğal lifler kompozit malzeme üretiminde kullanılmaktadır. Otomotiv sektörü başta olmak üzere inşaat sektörü, kağıt, tekstil, ambalaj gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Tablo 7.3).

Tablo 7.3. Liflerin uygulama alanları [94]

Lif	Uygulama Alanları
Keten	Paneller, kapılar
Kenevir Lifi	Tekstil, jeotekstil, kağıt ve ambalaj, mobilya, inşaat
Jüt	Jeotekstil, ambalaj sektörü, yapı panelleri
Palmiye Yağı	İnşaat malzemeleri
Sisal	Paneller kapılar, kağıt ve selüloz

7.1. Çalışmada Kullanılan Doğal Lifler

7.1.1. Kenevir

Kenevir, Asya’da üretimi başlayan bir bitkidir. *Cannabis Sativa* türünden elde edilmektedir. Bu tür M.Ö. 2700’lü yıllarda üretimi başlamıştır. Kompozit malzeme üretiminde bu tür kullanılmaktadır. M.Ö 1500’lü yıllarda Anadolu’da kenevir üretimi

yapılmaktadır. 19.yüzyıl sonlarına kadar dünya üzerindeki tekstil ürünlerinin %80'inin hammaddesi kenevir lifidir. Yapısındaki THC varlığından dolayı da kontrollü ekilmesi gereken bir bitkidir. Ülkemizde Kütahya, Samsun, Amasya, İzmir, Kayseri, Kastamonu ve Sivas illerinde ekimi yapılmakta olup güncel olarak Samsun ve Kütahya'da ekimi yapılmaktadır [95]. Doğal lifler arasında en önemli liflerden biridir.

Yüksek mukavemet, nem tutma kapasitesine sahip doğal liflerdendir. Kenevir lifleri, genellikle %53-91 selüloz, %4-18 hemiselüloz, %1-21 ligninden oluşmaktadır. Kenevir liflerinin yoğunluğu 1,4-1,6 g/cm³'tür [56,82,91]. Kenevir lifi birincil hücre duvarı, ikincil hücre duvarından oluşur. Kenevir lifleri orta lamelde lignin yardımıyla bağlanmaktadır. Yapısında selüloz, hemiselüloz, pektin, wax ve lignin bulundurur. Düşük yoğunluk ve yüksek mukavemete sahiptir [96]. Kenevir lifleri sahip olduğu avantajlı özellikleri ile birçok sektörde kullanılmaktadır. Kenevir takviyeli kompozit malzemeler otomotivlerde kapı, tavan döşemesi, koltuk kılıfları gibi iç ve dış malzemelerde, havacılık sektöründe, yalıtım ve yapı malzemelerinde, tekstil, kumaş, mobilya sektöründe kullanılmaktadır [97]. Kenevir bitkilerinin mekanik özellikleri hasat zamanı, yetiştirildiği bölge ve kenevir saplarındaki liflerin konumuna göre değişim gösterir.

7.1.2. Mısır bitkisi

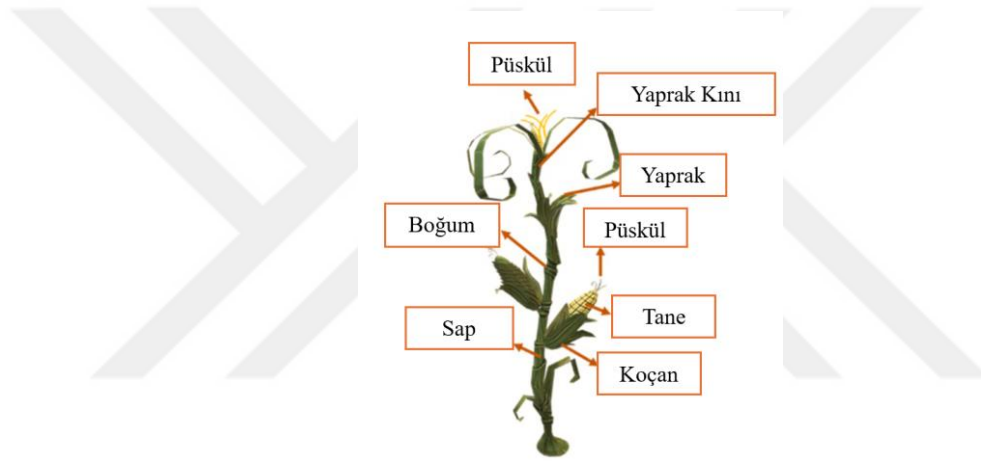
Mısır, kullanım miktarı ve ticari değeri bakımından en önemli bitkiler arasında dünyada 3.sırada, ülkemizde ilk sırada yer almaktadır. Meksika-Guatemala da üretimi başlayan bir bitkidir. 1493 yılında Avrupa'ya daha sonra da Kuzey Afrika, Asya, Uzakdoğu ülkelerinde yetiştirilmeye başlanmıştır. Mısır, gıda, hayvan yemi, yağ sektörü gibi alanların yanı sıra biyogaz ve biyoplastik gibi birçok sanayi alanında da oldukça sık kullanılmaktadır (http-2).

2023-2024 yılında küresel mısır üretim miktarı 1,23 milyar ton olarak belirlenmiştir. Üretimde ABD, ilk sırada yer almaktadır. Ülkemizdeki mısır üretim miktarı ise 9 milyon ton olarak belirlenmiştir (Tablo 7.4). Konya, Şanlıurfa ve Adana en çok mısır üretimi yapılan şehirler arasındadır [99].

Tablo 7.4. Türkiye'de mısır bitkisi [99]

Mısır Bitkisi	2018/19	2019/20	2020/21	2021/22	2022/23
Alan (bin da)	5919	6388	6916	7582	9119
Verim (kg/da)	963	939	940	890	932
Üretim	5700	6000	6500	6750	8500
Tüketim	7866	7706	7430	8552	6611
İthalat	3682	2720	1814	3561	2697
İhracat	1496	720	1017	1270	1591

Mısır bitkisi, kök, sap ve yaprak, çiçek ve tanelerden oluşur (Şekil 7.2).



Şekil 7.2. Mısır bitkisinin kısımları [100]

Mısır türleri at dişi mısır (*Zea mays indentata Sturt*), sert mısır (*Zea mays indurata Sturt*), cin mısır (*Zea mays everta Sturt*), şeker mısır (*Zea mays saccharata Sturt*), kavuzlu mısır (*Zea mays tunicata Sturt*), unlu mısır (*Zea mays amylacea Sturt*) ve mumlu mısır (*Zea mays ceratina Kulesch*)’dir [101].

Tablo 7.5'te mısır sapının özellikleri verilmiştir.

Tablo 7.5. *Mısır sapının özellikleri [102]*

Özellikler	Mısır Sapı
Yoğunluk (g/cm ³)	1,42
Selüloz (%)	32-39
Hemiselüloz (%)	15-37
Lignin (%)	5-38,12
Kül (%)	24,9
Nem (%)	3,32-6,4

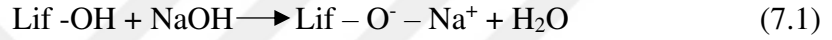
Bitki lifleri arasında mısır sapı lifi son derece bol miktarda bulunur. Bununla birlikte, mısır saplarının %30'undan fazlası yakılmakta, çevrenin, suyun ve havanın kirlenmesine ve insanlara zarar vermesine yol açmaktadır. Mısır saplarının yakılmasından kaynaklanan kirlilik ve zarar, ele alınması gereken küresel bir sorun haline gelmiştir [81].

7.2. Yüzey Modifikasyonu

Doğal liflere uygulanan yüzey modifikasyon işlemleri, kompozit malzemelerin ara yüzey bağlanma mukavemeti, fiziksel, kimyasal, mekanik ve morfolojik özellikleri üzerinde etkilere yol açmaktadır. Doğal lif ve kompozit matrisin uyumluluğu, lif-matris arayüzünün bağlanma kuvvetini etkilemektedir. Zayıf lif-matris arayüzey bağlanma kuvveti ile stres kompozit matristen doğal fiberlere etkili bir şekilde iletilemez, böylelikle zayıf mekanik özelliklere sahip polimer kompozit malzemeler üretilmesine neden olur [81]. Yüzey modifikasyonu, liflerin özelliklerini geliştirmek için uygulanan fiziksel ve kimyasal yöntemlerdir. Doğal lifler kompozit malzemeler ile kullanıldığında düşük termal stabilite, hidrofilik özellik, ara yüzey bağlantısını sağlayamaması ve uyumsuz olması ile düşük mekanik özelliklere yol açabilir. Bu nedenle doğal liflerin yüzey modifikasyonu için çeşitli fiziksel ve kimyasal işlem yöntemler uygulanmaktadır. Örneğin, kenevir lifleri hidrofiliktir bu nedenle hidrofobik polimer matrislerle bağlantı kurulabilmesi için yüzey modifikasyonlarına ihtiyaç duyulur [103].

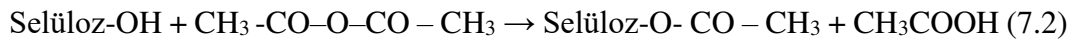
7.2.1. Alkali işlem

Alkali işlemi, liflerin NaOH ile işlendiği yüzey modifikasyonu yöntemidir. Hemiselüloz ve lignini uzaklaştırmak için uygulanan en etkili yöntemlerden biridir. NaOH, hidroksil grupları (-OH) ile reaksiyona girer. Hidrojen bağı bozarak hidroksil grupları parçalanır, su ve reaktif molekülleri ayrıştırır. Böylelikle hidrofilik özelliği azaltarak polimer matrislerle uyumlu hale gelir. Liflerdeki mum, yağ, hemiselüloz, lignin, pektin, yüzeydeki kirlilikler gibi safsızlıkları gidererek lif- matris yapışmasını sağlar. Termal ve mekanik özellikleri iyileştirir, kristallenme derecesini artırır. Alkali işlem uygulanırken çözelti konsantrasyonu, işlem süresi ve sıcaklık gibi önemli parametreler bulunur. Mısır, kenaf, kenevir, keten, sisal gibi liflere uygulanabilir [102,105,106,108]. Eşitlik 7.1’de kimyasal reaksiyon verilmiştir.



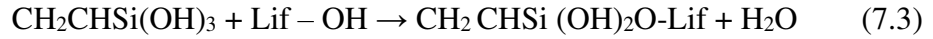
7.2.2. Asetilasyon

Asetilasyon işlemi liflerin yüzeyindeki hidroksil gruplarının asetik anhidrit, maleik anhidrit veya vinil asetat ile yüksek sıcaklıklardaki esterleşme yöntemidir. Bu işlem ile selülozun hidroksil (-OH) grupları ile asetil grubu (-O-COCH₃) yer değiştirir ve lifin hidrofilikliğini azaltır. Böylelikle lif ve polimer matris yapışmasını artırarak kompozitlerin termal ve mekanik özellikleri iyileştirir. Esterleşme reaksiyonu katalizörlü ya da katalizörsüz olarak gerçekleşebilir. Katalizör olarak sülfürik asit ve asetik asit yaygın olarak kullanılır. Eşitlik 7.2’de kimyasal reaksiyon verilmiştir [105,106,108].



7.2.3. Silanlama

Silanlama işlemi, etkili yüzey işleme yöntemlerinden biridir. Doğal liflerin lif-matris ara yüzeyinin bağlanma mukavemetini, mekanik ve termal özelliklerini iyileştirir. Silanla yüzey işlemlerinde silan su ile hidrolize edilerek silanol grupları oluşur. Silanol, hidroksil grupları ile reaksiyona girerek Selüloz-O-Si bağı oluşturur. Silan, bir ucu polimer matris, diğer ucu lifle reaksiyona girebilen iki reaktif grup taşır. Böylece lif ve matris ara yüzeyindeki etkileşimi artırarak mekanik özellikleri iyileştirir. Eşitlik 7.3’te kimyasal reaksiyon verilmiştir [105,106,107,108].

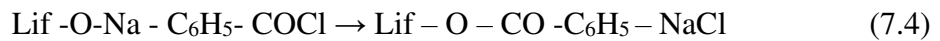


7.2.4. Aşı kopolimerizasyonu

Aşı kopolimerizasyonu, metil metakrilat ve akrilonitril gibi vinil monomerleri kullanılarak doğal lifler ve polimer matris ara yüzü boyunca kovalent bağ oluşturan yüzey modifikasyonu işlemidir. Aşılama C2, C3, C6 karbon atomlarındaki hidroksil grupları üzerinde ve selüloz moleküllerindeki C-H bağlarında gerçekleşmektedir. Tek monomer, iki veya daha fazla monomer ya da polimer kullanılarak aşılama gerçekleştirilebilir. Serbest radikal aşılama, iyonik aşılama, mikrodalga aşılama, plazma radyasyonu, enzimatik aşılama gibi yöntemler kullanılır [105].

7.2.5. Benzoilasyon

Benzoilasyon, benzoil klorür ile liflerin hidrofobik hale gelmesini sağlayarak lif ve polimer matris arasındaki bağlanmayı arttıran yüzey modifikasyon işlemidir. Liflerin peroksitle işlenmesi ile lif ve polimer matris arasında etkileşimi arttırarak nem emilimini azaltır ve termal kararlılığı arttırır. Benzoilasyon öncesi alkali ön işlem uygulanarak lignin, mum, yağlar gibi safsızlıklar uzaklaştırılır. Lifler yüksek sıcaklıkta aseton çözeltisi içinde dikumil peroksit veya benzoil peroksit ile işlenir. Peroksitin ayrışması ile lif üzerindeki hidroksil grupları ve polimerin hidrojen grupları ile reaksiyona girebilen serbest moleküller oluşur. Eşitlik 7.4' de kimyasal reaksiyon verilmiştir [102,105,106,108].



7.2.6. Maleatlı bağlayıcılar

Maleatlı birleştirme maddeleri, lifler ve polimer matris arasındaki ara yüz yapışmasını arttırmak amacıyla uyumlaştırıcı olarak kullanılır. Maleik anhidrit, liflerin amorf bölgesindeki hidroksil grupları ve polimer matrisi ile reaksiyona girer, böylelikle hidrofilik özelliği azaltır. Maleik anhidritin reaktif uçları liflerin hidroksil grubu ile hidrojen bağları oluşturur. Maleik anhidritli kopolimer 170°C'ye kadar ısıtılarak anhidrit grupları yeniden oluşur ve liflerdeki hidroksil grupları ile etkileşime girer. Çekme dayanımı, Young modülü, darbe dayanımı gibi mekanik özelliklerde iyileşme sağlar [105].

7.2.7. Permanganat

Lifler, potasyum permanganat (KMnO_4) ile işlenir. Permanganat iyonları (Mn^{+3}) oluşarak liflerde bulunan selülozdaki hidroksil grupları ile etkileşime girer ve selüloz-manganat oluşur. Lifin lignin içeriği azaltılır. Polimer kompozitlerin termal ve mekanik özelliklerini iyileştirir [105,108].

7.2.8. Fiziksel işlemler

Fiziksel işlemler, liflerin kimyasal yapısı değişmeden yüzey morfolojilerinin, yüzey enerjilerinin ve pürüzlülüğünün iyileştirildiği yöntemlerdir. Liflerin yüzey modifikasyonu için plazma işlemleri, korona deşarj işlemi, dielektrik bariyer deşarjı, UV işlemi, ısıtım işlemi, mikrodalga ısıtım gibi fiziksel yöntemler kullanılır. Plazma ve korona deşarj yöntemi ile liflerin yüzey enerjisi değiştirilerek reaktif grupların yeniden düzenlenmesini sağlar ve yüzey enerjisini artırır. UV işlemi, yüzeyin polasitesini artırarak ara yüzey bağlanmasını iyileştiren bir yöntemdir [105,106].

8. KATKI MALZEMELERİ

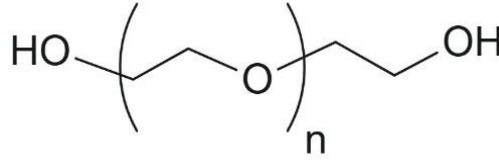
PP/PHB karışımına katkı malzemesi olarak plastikleştirici ve uyumlaştırıcı eklenmiştir. PHB'nin kırılgenliğini azaltmak ve işlenebilirliğini arttırmak için plastikleştiriciler kullanılır. PP ve PHB uyumsuz iki polimer olduğu için iki ayrı faz oluşturur. Fazlar arası etkileşimi arttırmak için karışımlara uyumlaştırıcı kimyasallar eklenir.

8.1. Plastikleştiriciler

Plastikleştiriciler, polimerlerin esnekliğini ve işlenebilirliğini arttırmak için kullanılan düşük moleküler ağırlığa sahip katkı malzemeleridir [109]. Polimerlere plastikleştiricilerin ilavesi ile camsı geçiş sıcaklığı, sertlik, yoğunluk, kristallik gibi özellikleri değişir [35,116]. Plastikleştiriciler, polimer karışımlarında camsı geçiş sıcaklığını düşürerek daha esnek, ekstrüzyon ve enjeksiyona uygun sistemler elde edilmesini sağlar. Polimer zincirleri arasındaki sürtünmeyi azaltarak, moleküllerin birbiri üzerinde kaymasını açıklayan kayganlık teorisi ve polimer zincirleri arasındaki serbest hacmin artması ile serbest hacim teorisi ortaya çıkmıştır [35,113,114,117]. Plastikleştiriciler, polimer zincirlerindeki moleküller arası kuvvetleri azaltarak zincir hareketini artırır ve böylelikle polimerlerin serbest hacmi artar. Kullanılan plastikleştiricinin kimyasal yapısı, fonksiyonel grupları, moleküler ağırlığı gibi parametreler plastikleştirici etkisini belirler [116]. Plastikleştiriciler, dış ve iç plastikleştirici olarak ikiye ayrılır. İç plastikleştiriciler, polimerlere kimyasal olarak bağlanırken, dış plastikleştiriciler polimer zincirlerine kimyasal olarak bağlanmaz ve buharlaşarak ayrılabilirler [110,114,116]. Plastikleştiriciler polimer zincirleri ile hidrojen bağları, dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol, van der Waals kuvvetleri ile etkileşime geçerek mekanik dayanımı iyileştirir [117,118]. Geleneksel plastikleştiriciler, sitrat türevleri olan trietil sitrat (TEC), asetil trietil sitrat (ATBC), triasetin, polietilen glikol (PEG), flatatlar olarak örneklendirilebilir [113]. Tarihte plastikleştirici kullanımı hint yağı ile başlayarak sonrasında sentetik polimerlerin ortaya çıkışı ile plastikleştirici ihtiyacının artması nedeniyle trifenil fostat, gliserin, gliserin asetat, ftalik asit esterleri kullanılmaya başlamıştır. Flatlar, fosfatlar, adipatlar, azelatlar, epoksitlenmiş yağ asidi esterleri, benzoatlar, trimelitatlar, PEG gibi polyesterler, toluensülfamid gibi sülfamidler, epoksitlenmiş soya fasulyesi yağı kullanılan plastikleştiricilere örnek olarak verilebilir [110, 114].

8.1.1. Polietilen glikol (PEG)

PEG, sentetik ve hidrofilik bir polimerdir. Genel formülü $(CH_2CH_2O)_n$ 'dir. Şekil 8.1'de PEG'in kimyasal yapısı verilmiştir. Etilen oksitin metanol ya da suda halka açılma polimerizasyonu ile üretilir. PEG, zincir uzunluklarına göre 200-35000 arasında farklı molekül ağırlıklarında üretilir. PEG'in moleküler ağırlığı ne kadar düşükse camsı geçiş sıcaklığı da o kadar düşüktür [113]. Fiziksel özellikleri zincir uzunluğuna göre değişir. Düşük toksisite ve yüksek biyouyumluluğa sahip bir polimerdir. Geniş moleküler ağırlık aralığı ile kozmetik sektörü, ilaç taşıma uygulamaları, farmasötik, gıda endüstrisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır [119].



Şekil 8.1. Polietilen glikol (PEG)'ün kimyasal yapısı [119]

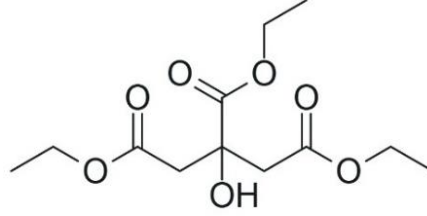
Requana ve arkadaşları PHB'nin kırılabilirliğini azaltmak için farklı moleküler ağırlıklarda PEG kullanmışlardır. PEG kullanımı zincirler arası kuvvetleri zayıflatmıştır. PHB'nin kristalliliğini, sertliğini ve kopma direncini azaltarak kopmada uzama değerini arttırmış, daha esnek filmler oluşturmuştur [120].

Parra ve arkadaşları, PHB'nin kırılabilir yapısını iyileştirmek için plastikleştirici olarak PEG300 kullanmıştır. Farklı oranlarda PEG ilavesi ile termal ve mekanik özellikler değerlendirilmiştir. PHB/PEG karışımlarında PEG miktarı arttıkça polimer zincirleri arasındaki etkileşim azalarak zincir hareketliliği artırılmış, böylelikle camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı ve kristalleşme sıcaklığı değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Düşük molar kütleli PEG'in PHB matrisine dahil edilmesi hidrofilikliğini, biyouyumluluğunu ve bozunurluğunu geliştirmiştir [121].

8.1.2. Trietil sitrat (TEC)

TEC, etil alkol sitrik asit triesteridir [113]. Sitrik asidin üç hidroksil grubunun etanol ile esterleşme reaksiyonu ile meydana gelir. Şekil 8.2'de TEC'in kimyasal yapısı verilmiştir. TEC, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, berrak, renksiz, sıvı bir plastikleştiricidir. Ester ve hidroksil gruplarının bir arada bulunması, polimerler ile

hidrojen ve dipol-dipol bağı kurmasını sağlar. Farmasötik uygulamalarda, ambalaj endüstrisinde, gıda endüstrisinde kullanılır. Polimerler için plastikleştirici olarak kullanılır [122].



Şekil 8.2. Trietil sitrat (TEC)'in kimyasal yapısı [112]

TEC, PHB, PLA, nişasta esaslı polimerler, PVC, doğal lif takviyeli kompozitlerde kullanılır. Umumura ve arkadaşları, PHB için plastikleştirici olarak TEC kullanmışlardır. TEC ilavesi camsı geçiş sıcaklığını ve erime sıcaklığını düşürmüş ve termal bozunmasını en aza indirmiştir. PHB'nin eriyik viskozitesini düşürerek PHB'nin işlenebilirliğini arttırmış, ekstrüzyon işlemini kolaylaştırmıştır. Young modülü ve çekme dayanımını düşürerek PHB'yi daha yumuşak ve esnek bir hale getirmiştir. Çalışmada TEC'in PHB'nin kristal yapısına etkisi incelenmiştir. TEC ilavesi ile çekirdeklenme oranı azalırken kristallerin büyüme hızı artmıştır [122].

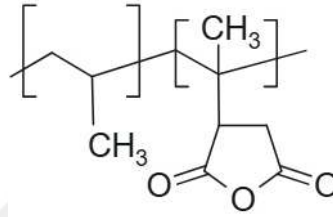
Jost ve arkadaşları, TEC'in PHBV'nin zincirleri arasına girerek kaydırıcı görevi gördüğünü vurgulamışlardır. Bu durum zincirler arası mesafenin artmasına yol açmaktadır. Böylelikle serbest hacim teorisine vurgu yapılarak PHB'nin zincir hareketliliğinin kolaylaştığı ve daha esnek bir malzeme üretimi sağlandığı söylenebilir [124].

Ziganova ve arkadaşları, plastikleştirici olarak TEC kullanmışlardır. TEC'in PHB'nin kırılgenliğini azaltarak plastikleştirici etkisi gösterdiğini ve kopmada uzama değerini arttırdığını raporlamışlardır [125]. Maiza ve arkadaşları, PLA'yı TEC ile plastikleştirmek için çalışmalar yapmıştır. TEC ilavesi ile camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, kristalleşme sıcaklığı değerlerinde azalma gözlemlenmiştir [112].

8.2. Uyumlaştırıcılar

Çoğu polimer, birbiri ile tamamen karışmaz ve düzensiz fazlar oluşur. Polimerler arası uyumsuzluk, mekanik özelliklerde düşüş ve zayıf etkileşimlere neden olur.

getirmek için maleik anhidrit gruplarının radikalik aşılama ile MAPP üretilir [134]. Şekil 8.3'te MAPP'ın kimyasal yapısı verilmiştir. İzotaktik PP, 110°C'de toluen çözeltisi içinde çözülerek benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak maleik anhidrit çözeltisi ilavesiyle aşılama reaksiyonu gerçekleştirilir. Elde edilen kopolimer aseton ile yıkanarak fazla maleik anhidritin uzaklaştırılması için soxhlet ekstraksiyonu uygulanır. Polipropilenin termal stabilitesi artırılır [133].



Şekil 8.3. Maleik anhidrit aşılama polipropilen [135]

Shashidhara ve arkadaşları, polipropilen/naylon-6 karışımlarında uyumlaştırıcı olarak MAPP kullanmıştır. Maleik anhidrit halkası, ester ya da amid bağları ile -OH ve -COOH gruplarıyla reaksiyona girer. Uyumlaştırıcı eklenmiş örneklerin dağılmış fazların parçacık boyutlarında azalma görülerek daha iyi karışımları raporlanmıştır. Çekme mukavemetinde %25 artış ile mekanik özelliklerde iyileşme gözlenmiştir. MAPP ilavesi karışımların mekanik performansını ve morfolojik özelliklerini iyileştirmiştir [137].

Savaş ve arkadaşları, polipropilen ve termoplastik poliüretan karışımları için uyumlaştırıcı olarak MAPP kullanmıştır. Uyumlaştırıcı olmayan örneklerin zayıf ara yüzey nedeniyle daha düşük mekanik dayanıma sahip olduğu gözlenmiştir. MAPP miktarı arttıkça ara yüzey bağlarının iyileştiği, faz dağılımının ve mekanik dayanımın arttığını raporlamıştır. Uyumlaştırıcı ilavesi ile kümeleşme azalarak karışım homojen hale gelmiştir [138].

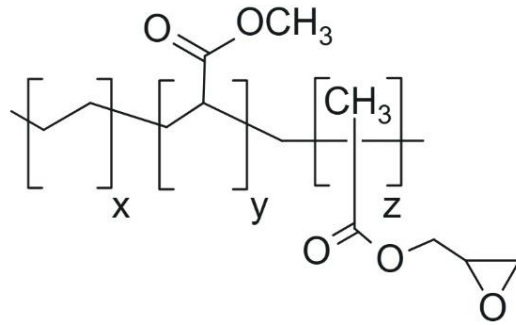
8.2.2. Polietilen-ko-metil akrilat-ko-glisidil metakrilat (PE-MA-GMA)

PE-MA-GMA, polietilen ana zincirine bağlanmış metil akrilat ve glisidil metakrilat (GMA) gruplarını içeren bir uyumlaştırıcıdır. Epoksi halkası -OH, -COOH gibi reaktif uçlar ile bağ kurarak polimerler ile ara yüz bağlanması sağlar [139]. Şekil 8.4'te PE-MA-GMA'nın kimyasal yapısı verilmiştir.

Kurusu ve arkadaşları, PHB'ye PE-MA-GMA ilavesi ile darbe dayanımında artış, çekme dayanımında azalma olduğunu raporlamışlardır. PHB'nin karboksil uç grubu ile PE-MA-GMA'nın epoksi grubu arasında etkileşim gerçekleşerek fazlar arası yapışma artırır [141].

Bateman ve arkadaşları, düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) matrisi içerisine naylon ve jüt eklenen kompozit malzemeler arasındaki bağlanmayı arttırmak için farklı uyumlaştırıcıların etkisi üzerine çalışmalar gerçekleştirmiştir. Maleik anhidrit ve epoksi (GMA) içeren polietilen kopolimerleri uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Jüt liflerinin OH grupları ve naylondaki -NH₂- grupları ile maleik anhidrit ve GMA ile esterleşmesi, amidleşme ve halka açılması reaksiyonları gerçekleştirmiştir. Lif-polimer matris ara yüzeyinin güçlenmesi stres aktarımını arttırarak mekanik dayanımı yüksek kompozit malzemeler elde edilmiştir [142].

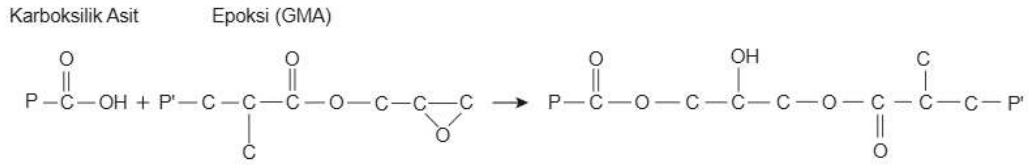
Graldi ve arkadaşları, geri dönüştürülmüş PET, cam fiber ve PE-MA-GMA içeren kompozitleri incelemiştir. PE-MA-GMA'nın epoksi grupları PET'in karboksil ve hidroksil gruplarıyla reaksiyona girerek uyumlaştırıcı etkisi ortaya çıkmıştır. Arayüzde kopolimer bağlantılarının oluşması ile PE-MA-GMA elastomeri fazı polimer PET matris içinde homojen dağılım gösterir. Epoksi gruplarının PET ile reaksiyona girme eğilimi, PE-MA-GMA'nın matrise tokluk kazandırarak elde edilen kompozitin mekanik performansını önemli ölçüde arttırmıştır [143].



Şekil 8.4. Poli(etilen-ko-metil akrilat-ko-glisidil metakrilat)'ın kimyasal yapısı (<http-3>)

9. LİTERATÜR ÖZETİ

Sadi ve arkadaşları çalışmalarında PHB/PP karışımlarına uyumlaştırıcı olarak, poli(etilen- ko -metil akrilat) [P(E-MA)], poli(etilen- ko -glisidil metakrilat) [P(E- GMA)] ve poli(etilen- ko -metil akrilat -ko -glisidil metakrilat) [PE-MA-GMA] eklemişlerdir. Glisidil metakrilat, (-COOH) ile reaksiyona giren epoksi grubu içermektedir. Maleik anhidrit molekülünün poliesterde (PHB) bulunan (-OH) grupları ile reaksiyona girmesi olasıdır (Şekil 9.1). Çalışma sonucunda en verimli uyumlaştırıcının PE-MA-GMA olduğunu belirtmişlerdir. SEM sonuçlarına göre PP/PHB karışımı iki ayrı faz göstermektedir. PP/PHB/PE-MA-GMA karışımında ise fazların boyutlarında azalma olduğu görülmüştür. Mekanik testlerin sonuçlarına bakıldığında uyumlaştırıcı eklenmiş karışımların çekme dayanımı, kopmada uzama, darbe dayanımı değerlerinin PHB/PP karışımına göre iyileştirildiği belirtilmiştir [43].



Şekil 9.1. Poliester karboksilik asit uç grubunun glisidil metakrilat grubunda bulunan epoksi ile reaksiyonu [43]

Jost ve arkadaşları, yaptığı çalışmada PHB'nin işlenebilirliğini arttırmak için β -hidroksivalerat ile kopolimerleştirerek poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV) elde etmiştir. PHBV için plastikleştirici olarak ağırlıkça %5-20 oranında propilen glikol (PG), polietilen glikol (PEG), gliserol, trietil sitrat (TEC), hint yağı, epoksitlenmiş soya fasulyesi yağını kullanmışlardır. Çalışma sonucuna göre PHBV için plastikleştirici olarak en iyi etkiyi veren PHBV/TEC (80/20) ve PHBV/PEG (85/15) olmuştur. Artan plastikleştirici miktarı ile mekanik özelliklerinde değişim meydana gelmektedir. Young Modülü ve çekme dayanımı azalmaktadır. Kopma uzaması değerleri artmaktadır [124].

Gadgeel ve arkadaşları, PA11, PP ve PHB karışımının özelliklerini geliştirmek için uyumlaştırıcı olarak MAPP eklemiştir. Dağıtıcı faz olarak kullanılan PHB'nin eklenmesi ile PP'nin PA11 matrisi içerisindeki dağılımı iyileştirilerek fazlar arasındaki etkileşim artmıştır. MAPP ile reaktif uyumlaştırma uygulanarak karışımın çekme dayanımı, Young

modülü ve darbe dayanımı değerlerinde artış görülmüştür. SEM sonuçlarına göre MAPP ilavesi ile fazlar daha homojen hale gelmiştir. [145].

Samper ve arkadaşları yaptıkları çalışmada geri dönüştürülmüş PP ile PHB, PLA ve TPS karışımları hazırlamışlardır. Termal karakterizasyon çalışmalarında biyobozunur plastik ilavesi yapılan karışımlarda kristalleşme sıcaklığı, kristalleşme ve erime entalpisi değerlerinde azalma görülmüştür. PP/PHB karışımlarında çekme dayanımı azalmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde PP'nin biyobozunur polimerler ile karışmadığı, faz ayrımı olduğu görülmüştür [146].

Fernandes ve arkadaşları, PHB için plastikleştirici olarak gliserol, polietilen glikol, trietilen glikol, bis(2-etilheksanoat ve pentaetritol gibi plastikleştiricileri değişen oranlarda kullanmıştır. TGA sonuçlarına göre gliserol ve PEG200'ün PHB'nin termal stabilitesini azalttığını gözlemlemiştir. DSC analizlerinde plastikleştirici ilavesi ile PHB'nin camsı geçiş ve erime sıcaklığı azaldığı gözlemlenmiştir [144].

Zhang ve arkadaşları, PLA/PHB'nin değişen oranlarda (ağırlıkça 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100) karışımlarını hazırlamışlardır. SEM sonuçları incelendiğinde iki ayrı faz gözlenmiştir. PHB parçacıkları PLA matris içerisinde dağılan küçük küresel parçacıklar olarak gözlemlenmiştir. Biyobozunurluk analizi sonuçlarına göre PLA/PHB karışımlarında PHB miktarı arttıkça biyobozunurluk artmaktadır [147].

Sadik ve arkadaşları, PP/PHBV karışımları için uyumlaştırıcı olarak PP-g-(maleik anhidrit) (MAPP), PP-g-(itakonik asit) (PP-g-IAC), PP-g-(2- hidroksietil metakrilat) (PP-g-HEMA), and PP-g-(3- 3-aliloksi-1,2-propandiol) (PP-g-AP) kullanmışlardır. SEM görüntülerinde PHB'nin PP içerisinde küresel olarak dağıldığı gözlenmiştir. PP/PHBV (75/25) karışımına hem %5 PP- g - HEMA ve %5 PP- g -MAH ilavesi uyumlaştırıcı etkisi göstererek PHBV ortalama boyutu 10,7 μm 'den 4,1 μm 'ye düşmektedir. PP/PHBV (75/25) karışımının çekme dayanımı 15 MPa iken MAPP ilavesi ile artarak 18 MPa değerine ulaşmıştır. Kopmada uzama değeri uyumlaştırıcı ilavesi ile azalmıştır [148].

Jandas ve arkadaşları, PLA ve PHB karışımların karışabilirliğini ve esnekliğini arttırmak için uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrit (MA) kullanmıştır. PLA ve PHB'nin iki ayrı faz oluşturduğu görülmüştür. PLA'ya PHB ilavesi ile çekme dayanımı ve çekme modülü azalmıştır. FTIR sonuçlarına göre PLA/PHB karışımına MA ilavesi ile kimyasal etkileşim artmıştır, karışım içerisinde dipol-dipol ya da hidrojen bağları ile moleküler etkileşim sağlanmıştır [149].

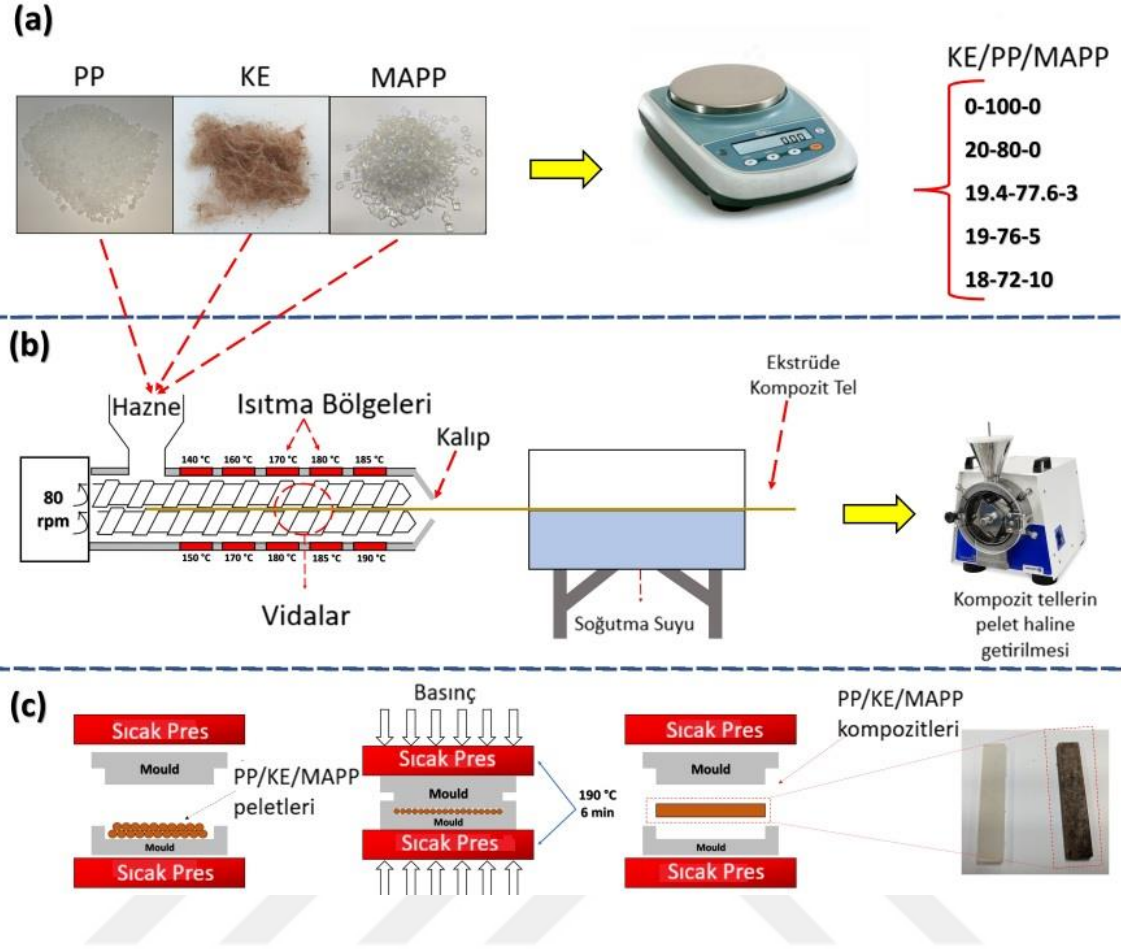
Kwon ve arkadaşları yaptıkları çalışmada PHB ve PP'yi harmanlanarak elyaf formuna dönüştürmüştür. Karışımların biyobozunurluk analizleri aktif çamur içeren kapalı bir respirometrede 42-70 gün boyunca gerçekleştirilmiştir. PHB oranının azalması ile biyobozunurluk oranı azalmıştır. MAPP ilavesi, PP ve PHB'nin karışabilirliğini arttırırken PP, PHB'yi baskılamakta ve enzimlerin PHB ile etkileşimin azaltarak biyobozunurluk üzerinde olumsuz etki göstermektedir [45].

Panaiteescu ve arkadaşları, kenevir liflerine yüzey modifikasyon işlemleri uygulayarak PP matrisli kompozitlerde takviye malzemesi olarak kullanılmıştır. Kenevir liflerine alkali ön işlemsiz silanlama ve potasyum permanganat ile kimyasal oksidasyon yapılmıştır. Silanlama ile kenevir liflerinin termal stabilitesi artmıştır. PP ve silanlama yapılan kenevir liflerinin karışımı ile daha kalın kristal lameller görülmüştür. PP kristallerinin daha düzenli hale geldiği raporlanmıştır [150].

Elkhaoulani ve arkadaşları, kenevir liflerini alkali işlem ile muamele etmiş, maleik anhidrit aşılanmış SEBS (SEBS-g-MA) ilave ederek polipropilen matris içerisinde takviye elemanı olarak kullanmıştır. Uyumlaştırıcı içeren kompozitlerde 1710 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler, maleik anhidrit ve lif yüzeyinde bulunan hidroksil grupları arasında esterleşme reaksiyonlarını göstermiştir. Alkali işlem uygulanan kenevir lifleri ilave edilen karışımlarda Young modülü %50 oranında artmıştır [152].

Rbihi ve arkadaşları, PLA/PHB karışımlarına alkali işlem uygulanmış kenevir lifi ekleyerek biyokompozit elde etmiştir. Kenevir liflerine %4 NaOH ile alkali işlem uygulanmıştır. Kenevir lifi ilavesi ile kristallik oranı artmıştır. PLA/PHB karışımlarına kenevir lifi takviyesi Young modülünü arttırarak daha rijit biyokompozitler elde edilmiştir. Artan kenevir lifi oranı ile kopmada uzama değerinde azalma görülmüştür [153].

Silveira ve arkadaşları, PP/kenevir biyokompozitlerine MAPP ilavesinin etkisini incelemiştir (Şekil 9.2). Bu çalışmada %20 kenevir lifi içeren kompozitlere artan oranlarda MAPP eklenmiştir. MAPP, kenevir lifinin hidroksil grupları ile etkileşime girerek lif-matris arayüzeyinde bağlanmayı arttırmış, uyumlaştırıcı etki göstermiştir. Kenevir lifi ve MAPP ilavesi ile kristallenme sıcaklığı artmış, erime sıcaklığı değişmemiştir. Artan oranlarda MAPP ilavesinin erime entalpisi ve kristallik oranını düşürerek daha düzensiz kristallerin oluşmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır [151].



Şekil 9.2. KE/PP/MAPP kompozitlerinin üretimi [151]

10. POLİMERLERİN KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

10.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işın (FTIR) Spektroskopisi

FTIR, numunelerin moleküler titreşimlerini belirleyen bir spektroskopidir. Malzemelerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi, kimyasal bileşim ve etkileşimlerinin tespiti için kullanılır. Moleküllerin kızılötesi radyasyon yardımıyla titreşim enerjilerini belirlenmesini sağlayan bir yöntemdir. Numunenin kızılötesi radyasyonunu absorbe etmesiyle spektrumlar elde edilerek polimerlerin parmak izi oluşur [154].

10.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Taramalı elektron mikroskobu, malzemelerin yüzeyinin incelenerek mikro ve nano yapısının, morfolojilerinin belirlenmesi için kullanılan yöntemlerden biridir. Malzemelere elektron demeti gönderilerek numune yüzeyi görüntülenir. Optik mikroskoplara göre daha yüksek büyütme oranına sahiptir. Numunelerin yüzeyinin iletken hale getirmek amacıyla paladyum, altın ya da karbonla kaplanır [155].

10.3. Çekme Testi

Çekme testi malzemelerin çekme dayanımı, akma dayanımı, kopmada uzama gibi mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılan yöntemlerden biridir. Numuneye belirli bir eksen boyunca kuvvet uygulanır. Cihaz belirli bir hızda numuneyi çeker. Analiz sırasında birim alan başına kuvvet ölçülerek gerilme- gerinim eğrisi oluşturulur. Artan gerilime karşı elastik davranışı gözlemlenir. Artan gerilim ile numune plastik deformasyona uğrar. Gerilim-gerinim eğrisi ile plastik deformasyonun meydana geldiği nokta belirlenir. Çekme dayanımı ile numunenin dayanabildiği maksimum gerilmeyi belirlenir. Numunenin kopma anındaki şekil değiştirmesi ile kopmada uzaması belirlenir [156].

10.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

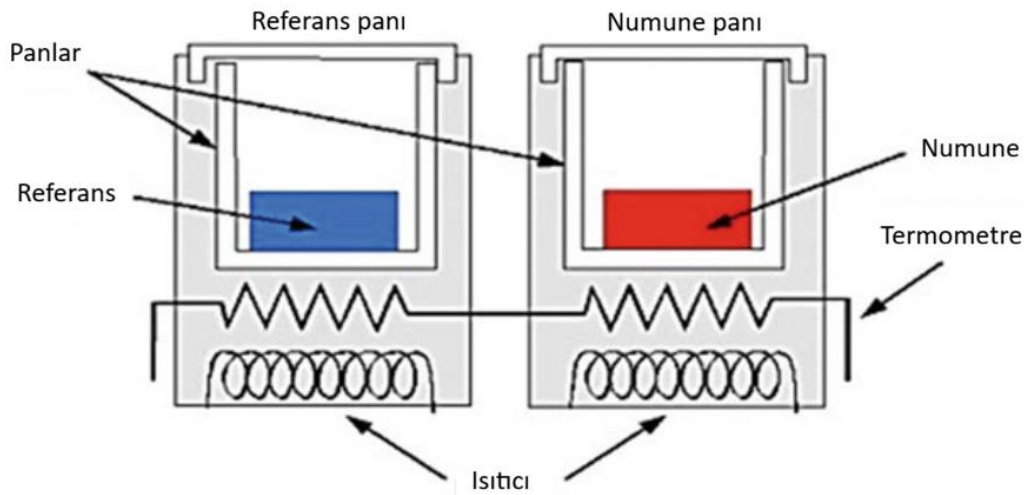
Termal Gravimetrik Analiz (TGA), polimerlerin ağırlık değişiminin sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir yöntemdir. Cihaz, fırın, termobalans ve gaz akış kontrol sisteminden oluşur. Örnek, azot, argon gibi inert ya da hava veya oksijen gibi oksitleyici kontrollü bir atmosfer ortamında bulunur. Termobalanslar yardımıyla sıcaklık artışına göre örneğin ağırlık kaybı değerleri ölçülür. Böylelikle örneklerin nem ve uçucu

bileşenlerin kaybı, inorganik kalıntılar, oksidasyon, kürlenme derecesi ve termal kararlılıkları belirlenir [157].

10.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), sisteme verilen enerjiyi sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçerek referans malzeme ve örnek arasındaki sıcaklık farkının ve akış hızının belirlendiği bir yöntemdir. DSC cihazları, ısı akış ve güç kompanzasyonu olarak iki ayrı yöntemle çalışmaktadır [158]. Isı akış yönteminde örnek kabı ve referans malzeme kabı aynı fırında yer alır, iki kap arasındaki sıcaklık farkı ölçülür ve ısı akışı belirlenir. Güç kompanzasyonu yönteminde, numune ve referans kapları ayrı fırınlarda yer alır ve iki fırının sıcaklıklarını eşitlemek için gereken güç farkı ölçülür. DSC ile polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, kristallenme sıcaklığı, erime ve kristallenme entalpileri belirlenir [159,167]. Şekil 10.1’de DSC güç kompanzasyonu verilmiştir. Kristallenme dereceleri Eşitlik 10.1 ile hesaplanır. Matris kütle oranı α , erime entalpisi ΔH_m , polimerin teorik kristallenme entalpisi ise ΔH_m^0 olarak ifade edilir. PP için ΔH_m^0 değeri 207 J/g olarak, PHB için ΔH_m^0 değeri 146 J/g olarak kabul edilmiştir [160].

$$X_C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \alpha} \times 100 \% \quad (10.1)$$



Şekil 10.1. DSC güç kompanzasyonu [158]

11. DENEYSEL YÖNTEM

Bu tez kapsamında PP ve PHB karışımları ekstrüzyon yöntemiyle hazırlanarak enjeksiyon cihazında şekillendirilmiştir. Elde edilen numunelerin kimyasal, termal, fiziksel, mekanik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

11.1. Kullanılan Kimyasallar

Yapılan deneysel çalışmalarda ticari polipropilen, poly- β -hydroxybutyrate (Innovaplast), polietilen glikol (Merck), trietilsitrat (Sigma Aldrich), polipropilen-graft-maleik anhidrit (Sigma Aldrich), polietilen-ko-metil akrilat-ko-glisidil metakrilat (Sigma Aldrich), kloroform (Isolab Chemicals), etanol (Isolab Chemicals), sülfürik asit (Sigma Aldrich, 95-97%), APTES (3-Aminopropil) trietoksisisilan (Acros Organics), asetik asit (Sigma Aldrich, 99,8%), sodyum hidroksit (Merck), hidroklorik asit (Merck, 37%), toluene (Isolab Chemicals $\geq 99.5\%$) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve özellikleri Tablo 11.1’de verilmiştir.

Tablo 11.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan polimer ve kimyasalların özellikleri

Kimyasal	Özellikleri
Polipropilen (PP)	Yoğunluk: 1,05 g/mL (25 °C)
Polihidroksibütirat (PHB) (Innovaplast)	Erime Noktası: 171,6°C
Polietilen glikol 400 (Merck)	Yoğunluk: 1,116 g/cm ³ (20°C)
Trietilsitrat (Sigma Aldrich)	Yoğunluk: 1,14 g/mL (25 °C)
Polipropilen-graft-maleik anhidrit (Sigma Aldrich)	Yoğunluk: 0,934 g/mL (25 °C)
Polietilen- ko -metil akrilat -ko -glisidil metakrilat (Sigma Aldrich)	Yoğunluk: 0,94 g/mL (25 °C)
Toluen (C ₇ H ₈) (Isolab Chemicals)	Yoğunluk: 0,87 g/cm ³ (20°C)
Kloroform (CHCl ₃) (Isolab Chemicals)	Yoğunluk: 1,47 g/cm ³ (20°C)
Sülfürik asit (H ₂ SO ₄) (Merck, 37%)	Yoğunluk: 1,840 g/mL (25°C) Kaynama Noktası: 290 °C
APTES (3-Aminopropil) trietoksisisilan (Acros organics)	Yoğunluk: 0,946 g/mL (25 °C)
Asetik asit (CH ₃ COOH) (Sigma Aldrich, 99,8%)	Yoğunluk: 1,049 g/mL (25°C) Kaynama Noktası: 117-118°C
Sodyum hidroksit (NaOH) (Merck)	Erime Noktası: 318°C

11.2. Polimer Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

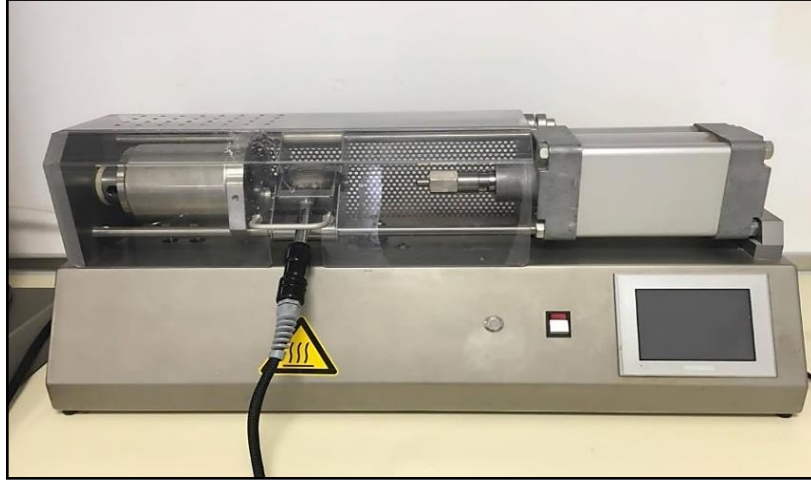
PP/PHB karışımların hazırlanmasında çift vidalı ekstrüder (DSM Xplore, Micro 15 cc) kullanılmıştır. PP ve PHB malzemeler kullanımdan önce 80 °C’de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Farklı derişimlerde hazırlanan harman, ekstrüzyona beslemeden önce mekanik olarak karıştırılmıştır. Ekstrüder sıcaklığı tüm bölgelerde 180°C, karıştırma hızı ise 100 rpm olarak belirlenmiştir. Görsel 11.1’ de deneysel çalışmada kullanılan ekstrüder cihazı görölmektedir.



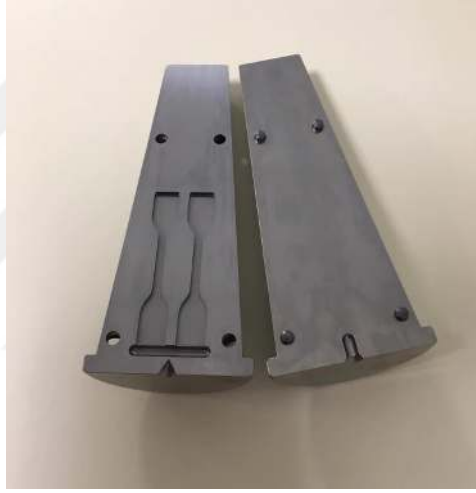
Görsel 11.1. Çift vidalı ekstrüder cihazı

Ekstrüderden alınan eriyik polimer enjeksiyona beslenmiştir. Enjeksiyon koşulları 8 bar, 190-200 °C olarak belirlenmiştir. Enjeksiyon için DSM Xplore, Micro 12 cc enjeksiyon kalıplama makinesi kullanılmıştır. Karışımlar paslanmaz çelik kalıplarda şekillendirilerek, çekme testi ve diğer testler için numuneler üretilmiştir. Kalıp sıcaklığı 30 °C’dir.

Görsel 11.2 ve 11.3’te çalışmada kullanılan enjeksiyon cihazı ve kalıp örneği görölmektedir.



Görsel 11.2.*Enjeksiyon cihazı*



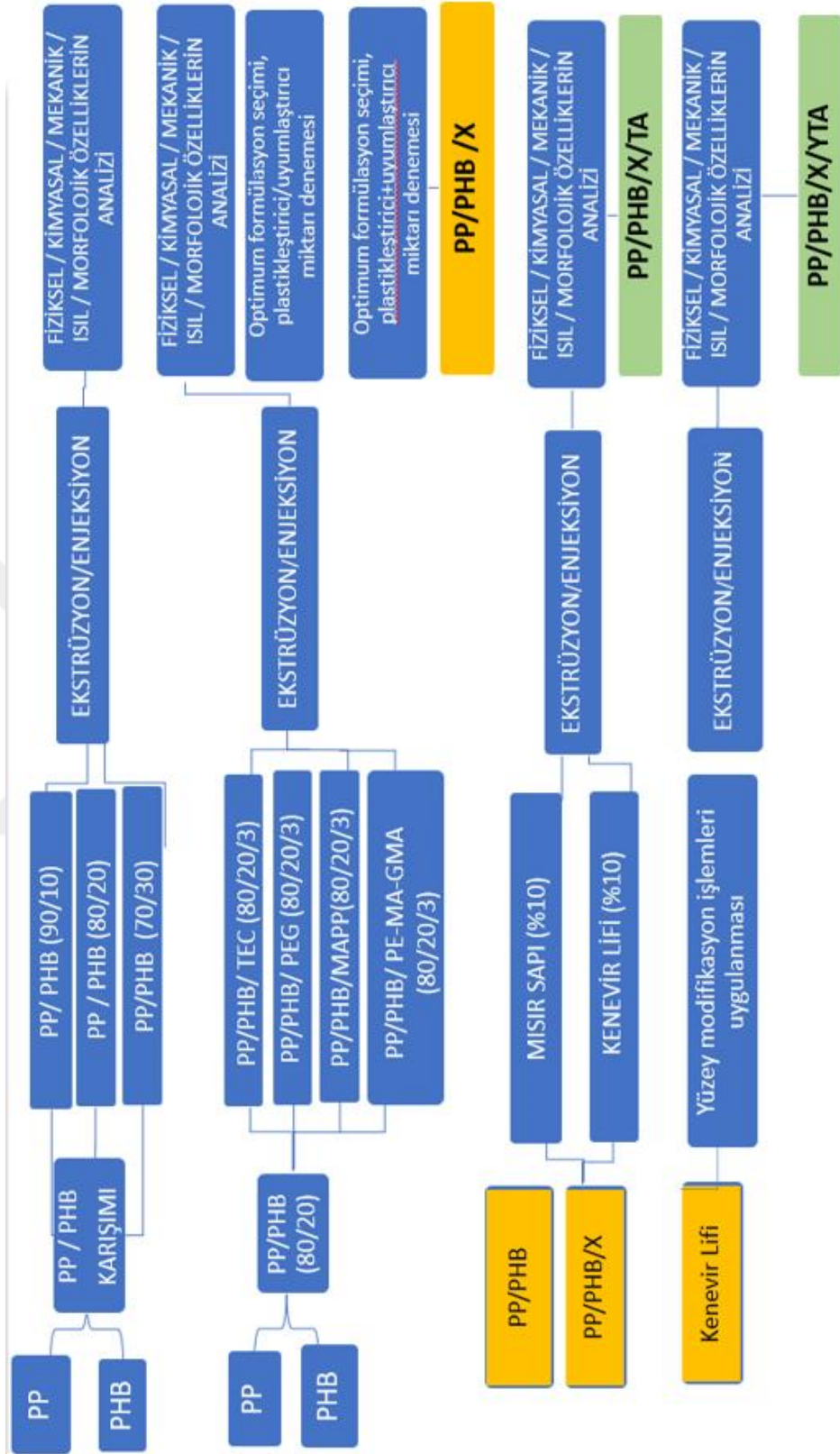
Görsel 11.3.*Deneysel çalışmada kullanılan kalıp örneği*

Yapılan deneylerde doğru ve güvenilir sonuç eldesi için çekme testlerinde kullanılmak üzere en az 5 adet numune hazırlanmıştır. Görsel 11.4'te PP/PHB numunesi görülmektedir. Çalışmada kullanılan ticari PP'nin rengi siyah olduğu için hazırlanan tüm karışımlar ve kompozitlerin rengi siyahtır.



Görsel 11.4. *PP/PHB karışım numunesi*

Şekil 11.1’de yapılan deneysel çalışmaların akım şeması verilmiştir. Hazırlanan örneklerde en iyi özelliklere sahip PP/PHB karışımına (PP/PHB/X) uyumlaştırıcı olarak değişen oranlarda MAPP ve PE-MA-GMA eklenmiştir. Ayrıca yine (PP/PHB/X) karışımında plastikleştirici olarak değişen oranlarda PEG ve TEC kullanılarak karışım hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar neticesinde en iyi sonucu veren plastikleştirici ve uyumlaştırıcı numuneleri bir arada kullanılarak polimer karışımları hazırlanmış; mekanik, termal, fiziksel ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Son adım olarak plastikleştirici, uyumlaştırıcı, plastikleştirici ve uyumlaştırıcıyı bir arada içeren PP/PHB karışımlarına kenevir talaşı (KE) ve mısır sapı (MS) ilave edilmiştir. Tarım atıklarının ilavesiyle, doğal içeriği arttırılan polimer karışımının fiziksel, kimyasal, mekanik, morfolojik ve termal özellikleri belirlenmiştir. Şekil 11.1’de PP/PHB kompozitlerinin deneysel akım şeması, Tablo 11.2’de ise hazırlanan PP/PHB karışım ve kompozitlerinin içerikleri verilmiştir.



Şekil 11.1. PP/PHB kompozitlerinin deneysel akım şeması

Tablo 11.2. Hazırlanan PP/PHB karışımları

NUMUNE	PP	PHB	TEC	PEG	MAPP	PE- MA- GMA	MS	KE	ALKE	SİLAN KE
PP	100		-	-	-	-	-	-	-	-
PP/PHB (80/20)	80	20	-	-	-	-	-	-	-	-
PP/PHB/MS (80/20/10)	80	20	-	-	-	-	10	-	-	-
PP/PHB/KE (80/20/10)	80	20	-	-	-	-	-	10	-	-
PP/PHB/ALKE (80/20/10)	80	20	-	-	-	-	-	-	10	-
PP/PHB/SİLANKE (80/20/10)	80	20	-	-	-	-	-	-	-	10
PP/PHB/PEG (80/20/3)	80	20	-	3	-	-	-	-	-	-
PP/PHB/PEG (80/20/5)	80	20	-	5	-	-	-	-	-	-
PP/PHB/PEG/KE (80/20/3/10)	80	20	-	3	-	-	-	10	-	-
PP/PHB/PEG/ALKE (80/20/3/10)	80	20	-	3	-	-	-	-	10	-
PP/PHB/PEG/MAPP (80/20/10)	80	20	-	3	7	-	-	-	-	-
PP/PHB/PEG/MAPP/ KE (80/20/7/10)	80	20	-	3	7	-	-	10	-	-
PP/PHB/PEG/MAPP/ ALKE (80/20/3/7/10)	80	20	-	3	7	-	-	-	10	-
PP/PHB/TEC (80/20/3)	80	20	3	-	-	-	-	-	-	-
PP/PHB/TEC (80/20/5)	80	20	5	-	-	-	-	-	-	-
PP/PHB/TEC/KE (80/20/3/10)	80	20	3	-	-	-	-	10	-	-
PP/PHB/TEC/ALKE (80/20/3/10)	80	20	3	-	-	-	-	-	10	-
PP/PHB/TEC/MAPP (80/20/10)	80	20	3	-	7	-	-	-	-	-
PP/PHB/TEC/MAPP/ KE (80/20/3/7/10)	80	20	3	-	7	-	-	10	-	-
PP/PHB/TEC/MAPP/ ALKE (80/20/3/7/10)	80	20	3	-	7	-	-	-	10	-
PP/PHB/MAPP (80/20/3)	80	20	-	-	3	-	-	-	-	-
PP/PHB/MAPP (80/20/5)	80	20	-	-	5	-	-	-	-	-

Tablo 11.2. (Devam) Hazırlanan PP/PHB Karışımları

NUMUNE	PP	PHB	TEC	PEG	MAPP	PE- MA- GMA	MS	KE	ALKE	SİLAN KE
PP/PHB/MAPP/ KE (80/20/7/10)	80	20	-	-	7	-	-	10	-	-
PP/PHB/MAPP (80/20/7)	80	20	-	-	7	-	-	-	-	-
PP/PHB/(PE- MA-GMA) (80/20/3)	80	20	-	-	-	3	-	-	-	-
PP/PHB/(PE- MA-GMA) (80/20/5)	80	20	-	-	-	5	-	-	-	-
PP/PHB/(PE- MA-GMA) (80/20/7)	80	20	-	-	-	7	-	-	-	-

11.3. Tarım Ürünlerinin Özelliklerinin Belirlenmesi

Çalışmada kullanılan tarım atıklarına yığın yoğunluk analizi, kül tayini ve nem tayini yapılmıştır. İçeriğinin belirlenmesi için ekstraksiyon tayini, hemiselüloz tayini, lignin tayini, termal özellikleri için termogravimetrik analiz ve kimyasal yapısının incelenmesi için FTIR analizi yapılmıştır.

Polimer üretiminde kullanılacak olan tarım ürünleri öncelikle Fritsch Pulverisette 14 Variable-Speed Rotor Mill öğütücü ile öğütülmüştür (Görsel 11.5).



Görsel 11.5. Kenevir talaşı ve mısır saplarını küçültmede kullanılan öğütücü

Öğütülen tarım ürünlerinin tane boyut dağılımlarını belirlemek için Retsch-Vibra AS 200 Basic ASTM elek setin (Görsel 11.6) kullanılmış ve yedi farklı parçacık boyutu elde edilmiştir. 224 µm-425 µm boyutundaki taneler, bu çalışmada hammadde olarak kullanılmıştır. Elekten geçirilen tarım atıkları, deneysel çalışmalarda kullanılmadan önce 80°C’de 12 saat etüvde kurutulmuştur.



Görsel 11.6. Elek analiz cihazı

11.3.1. Yığın yoğunluk analizi

Tarımsal atıkların yığın yoğunluk tayini ASTM E 873-82 standardına uyularak yapılmıştır. Örnekler hacmi bilinen kapalı bir kap içerisine sıkıştırılmadan koyularak tartım alınmıştır (Eşitlik 11.1).

$$\text{Yığın Yoğunluk } (\rho) = (m_2 - m_1) / V \quad (11.1)$$

m_1 : Boş kutunun ağırlığı, (g)

m_2 : Kap ve örneğin toplam ağırlığı, (g)

V : Kabin hacmi, (cm³)

11.3.2. Kül tayini

Kül miktarının belirlenmesinde ASTM standardı E1755-01’den yararlanılmıştır. Nabertherm L3/11/B170 kül fırını kullanılarak analiz gerçekleştirilmiştir. Kroze boşken

ve numune eklenerek tartım alınmıştır. Kül fırınının sıcaklığı 525±25°C'ye ayarlanmıştır. İstenilen sıcaklığa gelince kroze kül fırınında 3 saat boyunca tutulmuştur. Daha sonra tekrardan tartıma alınmış ve Eşitlik 11.2'ye göre hesaplamalar yapılmıştır.

$$\text{Kül miktarı (\%)} = (C-B) / (A-B) \times 100 \quad (11.2)$$

A= Kroze+Numune ağırlığı, (g)

B= Kroze ağırlığı, (g)

C=Kroze+Kül ağırlığı, (g)

11.3.3. Nem tayini

Numuneler petri kabına alınarak, 105±2°C 'ye ayarlanan etüvde ağırlık sabitleninceye kadar bekletilmiştir. Öneklerin ağırlıkça nem miktarı yüzdesi aşağıdaki Eşitlik 11.3'e göre hesaplanmıştır (ASTM E871-82).

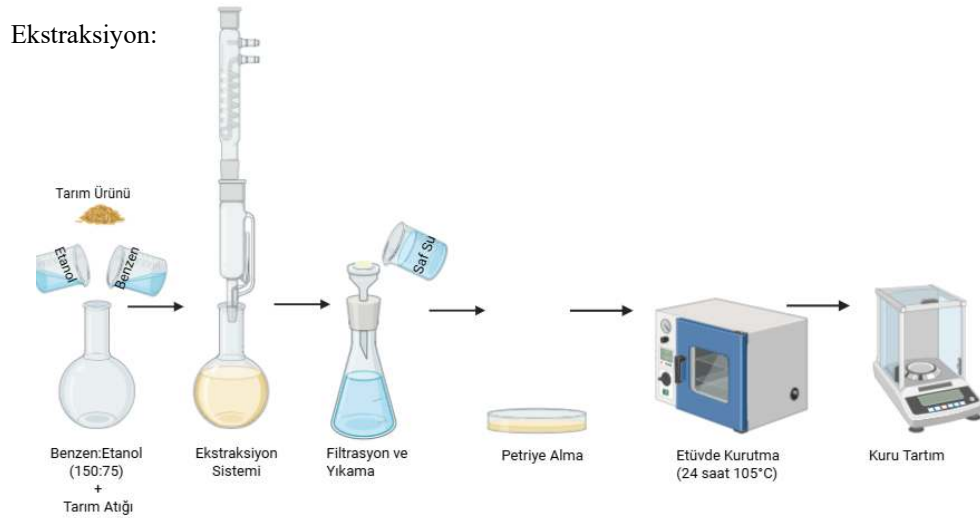
$$\text{Nem (\%)} = (m_1 - m_2) / m_2 \times 100 \quad (11.3)$$

m₁= Numunenin başlangıçtaki ağırlığı, (g)

m₂=Numunenin etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

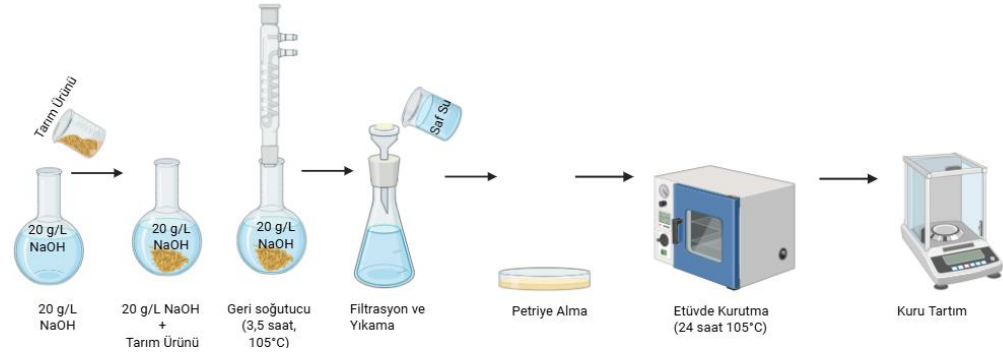
11.3.4. Tarım ürünlerinin içeriğinin belirlenmesi

Kullanılacak tarım ürünlerinin içeriğinin belirlenmesi için ekstraksiyon tayini, hemiselüloz tayini, lignin tayini yapılmıştır (Şekil 11.2).

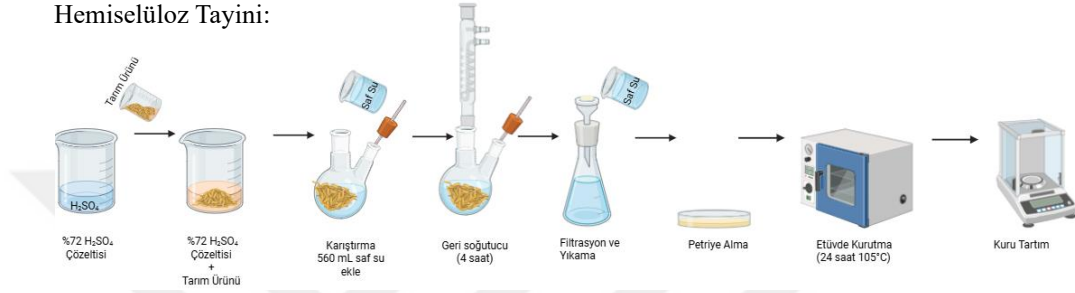


Şekil 11.2. Tarım ürünlerinin içeriğinin belirlenmesi için uygulanan analizlerin şematik gösterimi

Lignin Tayini:



Hemiselüloz Tayini:



Şekil 11.2. (Devam) Tarım ürünlerinin içeriğinin belirlenmesi için uygulanan analizlerinin şematik gösterimi

11.3.4.1. Ekstraktif miktar tayini

ASTM D 1107-96 standardına göre ekstraktif miktar tayini yapılmıştır. Nem miktarı belirlenen tarım atıklarından 4 gram alınarak (g_0) hacimce 2:1 oranında hazırlanan benzen/etanol karışımı (150ml:75ml) ile 4 saat boyunca ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işleminden sonra elde kalan katı madde, 107 °C'deki etüvde 24 saat kurutulmuştur. Oda sıcaklığına geldikten sonra tartım tekrar alınmıştır (g_1). Ekstraktif madde yüzdesi Eşitlik 11.4 ile hesaplanmıştır. Görsel 11.7'de deney düzeneği verilmiştir.

$$\text{Ekstraktif Tayini \%} = (g_0 - g_1) / g_0 \times 100 \quad (11.4)$$

g_0 = Başlangıçtaki kuru numune, (g)

g_1 = Ekstraksiyon işleminden sonra elde kalan katı madde, (g)



Görsel 11.7. Ekstraktif madde miktar tayini deney düzeneği

11.3.4.2. Hemiselüloz tayini

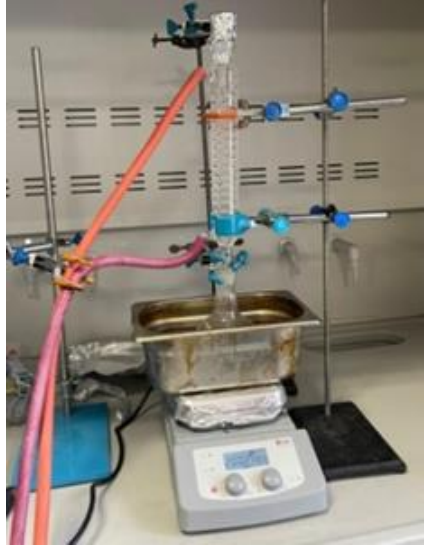
Ekstraktif miktarı belirlenen numune, 150 ml NaOH çözeltisi (20 g/l) içerisine ilave edilerek geri beslemeli yoğunlaştırıcı kullanılarak 3,5 saat boyunca karıştırılmıştır (Görsel 11.8). Bu işlemin ardından çözelti süzülerek ve içerisinde Na^+ kalmayınca (pH=7 olana dek) kadar saf su ile yıkanmıştır. Sabit ağırlığa gelinceye kadar 105 °C'deki etüvde kurutulmuştur. Desikatör içerisinde oda sıcaklığına kadar soğutulularak tartım alınmıştır (g_2). Eşitlik 11.5 kullanılarak hemiselüloz yüzdesi belirlenmiştir.

$$\text{Hemiselüloz miktarı \%} = (g_1 - g_2 / g_0) \times 100 \% \quad (11.5)$$

g_0 = Ekstraktif madde miktar tayini başlangıç numune ağırlığı, (g)

g_1 = Ekstraksiyon işleminden sonra elde kalan katı madde, (g)

g_2 = Hemiselüloz tayininden sonra elde kalan katı madde, (g)



Görsel 11.8. Hemiselüloz miktar tayini deney düzeneği

11.3.4.3. Lignin tayini

Tarım atıklarının lignin tayini için ASTM D 1106-96 standardı kullanılmıştır. Deney düzeneği Görsel 11.9’da verilmiştir. Ekstraktif analizinden 1 g kalıntı alınarak kurutulmuş ve desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır. Numune üzerine 15 ml %72’lik sülfirik asit eklenmiştir. Manyetik karıştırıcıda 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Ardından üzerine 560 ml distile su eklenerek seyreltilmiştir. Karışım 4 saat boyunca kaynatılmıştır. Soğutulup süzülerek ve içerisinde sülfat iyonu kalmayınca kadar (pH=7 olana dek) saf su ile yıkanmıştır. 105 °C’deki etüvde 24 saat kurutulmuştur ve desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra tartım alınmıştır (g_4). Lignin miktarı Eşitlik 11.6 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Lignin miktarı \%} = (g_4/g_0) \times 100 \% \quad (11.6)$$

g_0 = İlk kurutma sonrası numune, (g)

g_4 = Lignin tayini sonrası elde kalan katı madde, (g)



Görsel 11.9. *Lignin miktar tayini deney düzeneği*

11.3.4.4. Selüloz tayini

Tarım atıkları içerisindeki selüloz miktarını belirlemek için Eşitlik 11.7 kullanılmıştır [34].

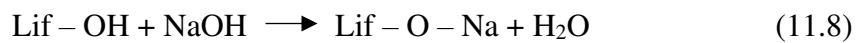
$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = 100 - \text{Ekstraktif Madde miktarı (\%)} - \text{Hemiselüloz miktarı (\%)} - \text{Lignin miktarı (\%)} - \text{Kül miktarı (\%)} \quad (11.7)$$

11.3.5. Tarım ürünlerine uygulanan yüzey modifikasyon işlemleri

Kullanılacak olan tarım ürününün kimyasal modifiyesi için alkali işlem ve silanlama yapılmıştır.

11.3.5.1. Alkali işlem

5 gram tarım ürünü ağırlıkça %5'lik 200 ml NaOH çözeltisinde oda sıcaklığında 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Alkali işlem sonrasında yüzeydeki kalıntıları gidermek için saf su ile yıkanmıştır. %1 asetik asit çözeltisi kullanılarak nötrleştirilmiştir. Alkali işlem uygulanmış kenevir lifleri 80°C'de 48 saat kurutulmuştur [161].



11.3.5.2. Silanlama

%3 APTES (3-Aminopropil) trietoksisilan, etanol/su çözeltisinde (hacimce 80/20) 1 saat boyunca ön hidroliz edilmiştir. Kenevir talaşına hazırlanan çözelti içerisinde oda sıcaklığında 2 saat süre boyunca yüzey modifikasyon işlemi uygulanmıştır. Çözeltinin pH'ı asetik asit kullanılarak 5'e ayarlanmıştır. Saf su ile yıkanarak 80°C'de 48 saat kurutulmuştur [103].

11.4. Hammaddeler ve Polimer Karışımlarına Uygulanan Analizler

Hammaddelerin ve karışımların fiziksel, kimyasal, termal ve morfolojik özelliklerini belirlemek için yapılan karakterizasyon çalışmalarının ayrıntıları aşağıda verilmiştir.

11.4.1. Yoğunluk analizi

PP ve PHB polimerlerinin yoğunlukları ISO 1183-1 standardına uygun olarak Arşimet prensibi ile belirlenmiştir. Analiz için Radwag AS 220.R2 Analitik Terazisi kullanılmıştır (Görsel 11.10).

Yoğunluk hesabı Eşitlik 11.9 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\rho = A/(A-B) \times (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad (11.9)$$

ρ = Numunenin yoğunluğu, (g/cm³)

A = Numunenin havadaki ağırlığı, (g)

B = Numunenin yardımcı sıvıdaki ağırlığı, (g)

ρ_0 = Yardımcı sıvının yoğunluğu, (g/cm³)

ρ_L = Havanın yoğunluğu, (g/cm³)



Görsel 11.10. Numunelerin yoğunluk ölçümü için kullanılan hassas terazi

11.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Yüzey morfolojilerini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ZEISS SUPRA VP50 kullanılmıştır. Çekme testi sonrasında kopan numunelerin ara yüzeyleri incelenmiş, polimerlerin birbiri içinde karışımı, kullanılan katkıların dağılımı ve uyumlaştırıcı/plastikleştiricilerin dağılıma etkisi araştırılmıştır. Analiz öncesi, numuneler AGAR sputter kaplama cihazında 40 saniye paladyum ile kaplanmıştır.

11.4.3. Diferansiyel termal kalorimetre (DSC) analizi

Saf polimer ve kompozitlerin termal analizleri DSC Q2000–TA Instruments cihazı ile (Görsel 11.11) ISO11357 test standardına göre yapılmıştır. 5-10 mg ağırlığındaki numune alüminyum pan içerisine yerleştirilerek ve -30°C 'den $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla 200°C 'ye kadar ısıtılmıştır, sonra tekrar -30°C 'ye düşürülmüştür. -30°C 'den $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla tekrar 200°C 'ye kadar ısıtılarak ısıtma-soğutma-ısıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Cihazın içerisine yerleştirilen referans ve numune arasındaki sıcaklık ve ısı akış hızı farkı grafiğe geçirilerek analiz sonucunda numunenin kristallenme derecesi ve erime sıcaklığı değerlerine ulaşılmıştır.



Görsel 11.11. DSC Q2000–TA Instruments cihazı

11.4.4. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Numunelerin ısıl kararlılık özellikleri TGA cihazı (TGA Q500-TA Instrument) (Görsel 11.12) ile ASTM E1131 standartlarına göre belirlenmiştir. 10-20 mg ağırlığındaki numune, pan içerisine yerleştirilmiştir. Numuneler oda sıcaklığından 10°C/dk ısıtma hızıyla 600°C'ye kadar ısıtılmış, azot atmosferinde numune kütlelerinde meydana gelen azalma, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir.



Görsel 11.12. TGA Q500-TA Instrument cihazı

11.4.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

FTIR spektroskopisi, kullanılan hammaddeler, polimer karışımları ve kompozitlerin yapılarındaki fonksiyonel grupların yapısal değişikliklerinin incelenmesini sağlamıştır. Thermo Scientific Nicolet IS10 FTIR-ATR (Görsel 11.13) kullanılarak ölçümler $4000-600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yapılmıştır.



Görsel 11.13. FTIR cihazı

11.4.6. Çekme testi

Çekme testleri, Görsel 11.14'te verilen Instron 5944 model çekme testi cihazı kullanılarak ISO 527/2-5A test standardına uygun olarak yapılmıştır. 20 mm/dk çekme hızıyla gerçekleştirilmiştir. Her bir kompozisyon için 5 adet numune kullanılarak ortalamaları alınmış, çekme dayanımı, Young modülü ve kopmada uzama değerlerine ulaşılmıştır.



Görsel 11.14. Çekme testi cihazı

11.5. Biyobozunurluk Analizi

Biyobozunurluk analizleri, toprakta kütle kaybı ölçümü ve anaerobik CO₂ ölçümü yöntemleri ile yapılmıştır.

11.5.1. Biyometri erleni ile anaerobik biyobozunurluk analizi

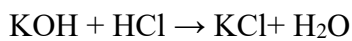
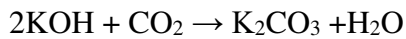
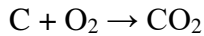
Biyobozunurluk analizleri ASTM D 5988-03 (Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation in Soil of Plastic Materials or Residual Plastic Materials After Composting)'e göre biyometri erlenleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Teknik kontrol olarak toprak, pozitif referans materyali olarak selüloz kullanılmıştır. Deneylere başlamadan önce Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Laboratuvarı'nda bulunan LECO Truspec CHN cihazı

ile numunelerin elementel analizleri yapılmıştır. Toprak için pH (ASTM D 4972) ve nem tayini yapılmıştır. Biyometri erlenlerine 100 gram toprak eklenmiştir. Standarda uygun olarak toprakta bulunması gereken C miktarına göre gömülecek numune gramajları belirlenmiştir. Toprağın nem miktarı %65 olacak şekilde saf su eklenmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre C:N oranı 15:1 olacak şekilde ayarlanması için diamonyum fosfat eklenmiştir. Biyometre erlenlerinin yanında bulunan tüp içerisine (Görsel 11.15) bozunma sırasında açığa çıkacak olan CO₂'i tutması için 20 ml 0,5 N potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi eklenmiştir. Her bir biyometri erlenine konulan toprak içerisine selüloz, PP, PHB, PP/PHB, PP/PHB/KE ve PP/PHB/TEC/KE numuneleri gömülmüştür. Biyometri erlenleri analiz boyunca karanlık bir dolapta bekletilmiştir. Titrasyon öncesi erlenlerin kapakları açılarak 15-30 dk bekletilmiştir. İlk dört hafta boyunca 3-4 günde bir, daha sonraki iki hafta boyunca haftada bir, sonraki ölçümlerde ise iki haftada bir olacak şekilde titrasyon tekrarlanmıştır. Erlenindeki KOH çözeltisi dönüm noktasına kadar 0,25 N HCl çözeltisi ile titre edilmiştir. İndikatör olarak fenolftalein kullanılmıştır. Her titrasyon sonunda erlenlere tekrar 20 mL 0,5 N KOH çözeltisi eklenmiştir.



Görsel 11.15. Anaerobik biyobozunurluk analizi numuneleri

Biyobozunurluk analizi sonucu oluşan CO₂ için:



$$\text{Oluşan CO}_2 \text{ miktarı (mg)} = \frac{0.25 \text{ N} \times (Z_t - Z_0) \times 44}{2} \quad (11.9)$$

Zt= titrasyonda toprak için harcanan HCl hacmi (ml),

Zö= titrasyonda toprak + numune için harcanan HCl hacmi (ml)

Biyobozunurluk yüzdesi eşitlik 11.10 ile hesaplanmıştır:

$$\% \text{Biyobozunurluk} = \frac{\text{Oluşan CO}_2 \text{ miktarı}}{\text{Teorik CO}_2 \text{ miktarı}} \times 100 \quad (11.10)$$

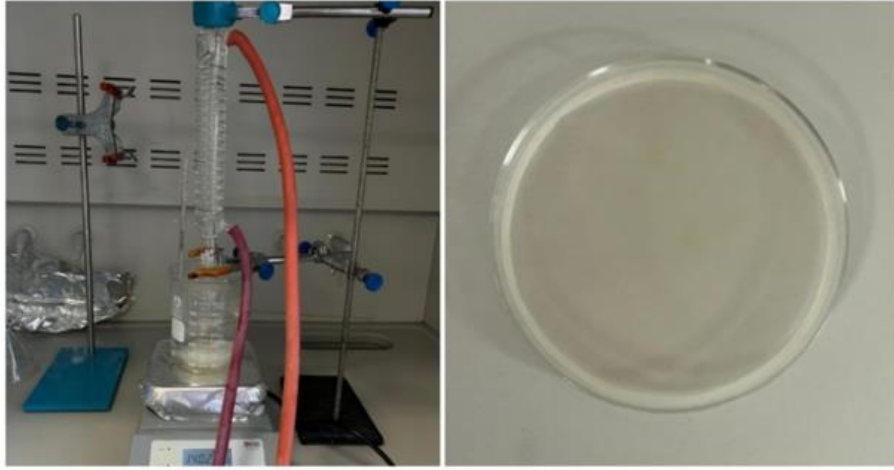
11.5.2. Toprakta kütle kaybı ölçümü

Biyobozunurluk analizleri için numuneler toprak karışımları içerisine gömülmüştür. Film hazırlamak için sıcak pres kullanılmıştır (Şekil 11.16). Polimer karışımlar ve kompozitler 0,2 mm'lik çerçeve içerisine yerleştirilerek 200 °C'de sıcak preste 5 dakika ön ısıtma yapılmıştır. Sonrasında 50 bar basınç altında tekrar 5 dakika bekletilerek film haline getirilmiştir.



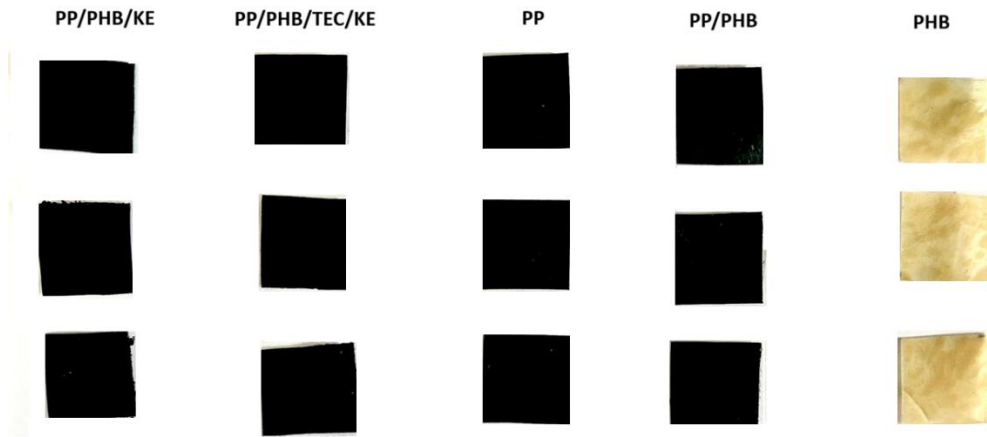
Görsel 11.16. Sıcak pres

PHB film eldesi için 2,5 g PHB ve 47,5 ml kloroform kullanılmıştır [162]. Geri soğutucu bağlı balon içerisinde 65°C'de manyetik karıştırıcı ile 1 saat boyunca sürekli olarak karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti bir petri kabına dökülmüş, 24 saat boyunca çeker ocak altında bekletilmiş ve PHB film eldesi sağlanmıştır. Kurulan düzenek ve elde edilen PHB film Görsel 12.17'da verilmiştir.



Görsel 11.17. Çözücü döküm yöntemiyle film eldesi

Film haline getirilen numuneler $2 \times 2 \text{ cm}^2$ olacak şekilde kesilmiştir (Görsel 11.18). Kesilen parçaların kalınlıkları ve ağırlık ölçümleri yapılarak kaydedilmiştir. 3 farklı yerden toprak alınarak (göl toprağı, bahçe toprağı, inşaat kumu) 100 gram olacak şekilde simüle toprak karışımı hazırlanmıştır. Hazırlanan toprak karışımlarına nem oranı %65 olacak şekilde saf su eklenmiştir. Kesilen film numuneleri numaralandırılarak gömme işlemi yapılmıştır (Görsel 11.19). Her kompozisyon için 3 örnek kullanılmıştır.



Görsel 11.18. Film parçaları



Görsel 11.19.*Beherlerin desikatörde saklanması*

Deney süresince belirli aralıklarla filmler topraktan alınarak, saf su ile yıkanıp çeker ocak altında 24 saat bekletilmiş ve kütle tartımları yapılmıştır.

12. SONUÇLAR

12.1. Hammaddelere Uygulanan Analizler

PP ve PHB için yoğunluk analizi, DSC, TGA, FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Tarım ürünleri için yoğunluk analizi, kül tayini, nem tayini TGA, FTIR analizleri, ekstraktif miktar tayini, lignin tayini ve hemiselüloz tayini gerçekleştirilmiştir.

12.1.1. Tarım ürünlerine uygulanan analizler

MS ve KE'nin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için uygulanan analizlere ait sonuçlar Tablo 12.1'de verilmiştir. MS ve KE'nin yoğunluk ve nem değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Literatürle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir [163,164]. Lignoselülozik malzemelerin özellikleri hasat zamanı, hasat yeri ve süresine göre değişiklik göstermekte olup [165] elde edilen sonuçlar literatürdeki değerlere yakın bulunmuştur [166,167,168].

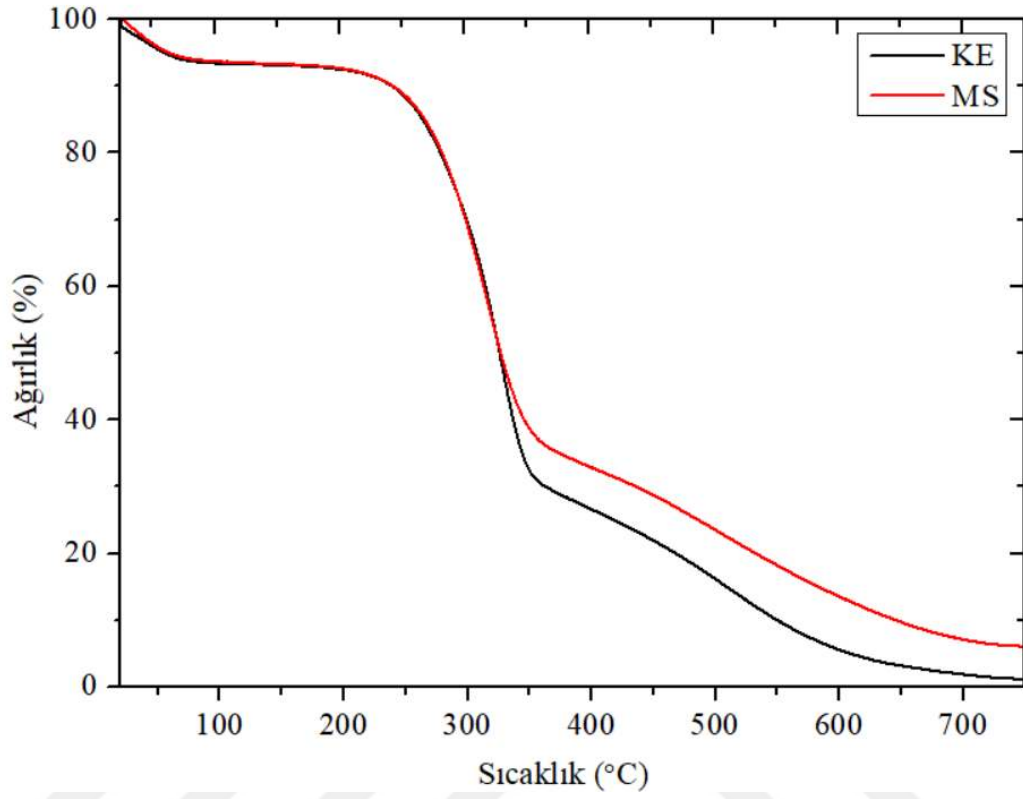
Tablo 12.1. Kompozit üretiminde kullanılan hammadde ve katkı malzemelerinin ön analiz sonuçları

Tarım Atığı	Yığın Yoğunluk (g/cm ³)	Kül Tayini (%)	Nem Tayini (%)	Ekstraktif Madde (%)	Lignin (%)	Hemiselüloz (%)	Selüloz (%)
MS	0,11	4,23	6,94	5,25	8	12,3	70,2
KE	0,14	2,94	7,40	4,2	5,1	18,3	72,4

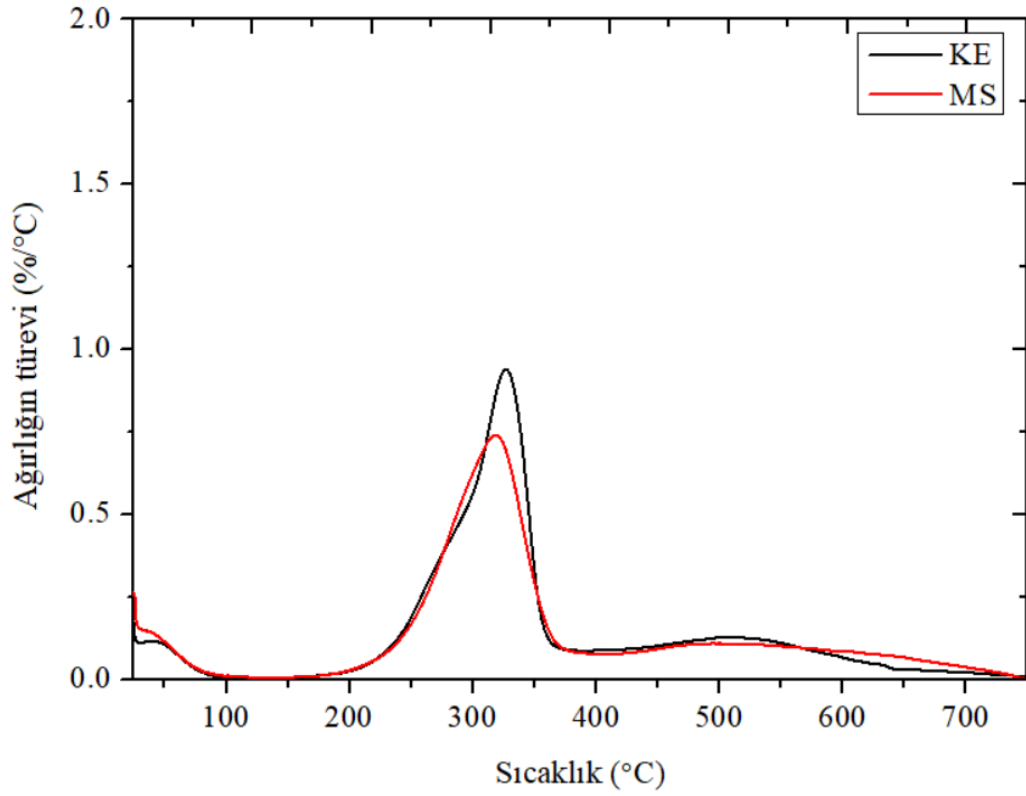
12.1.1.1. TGA analizi

Tarım ürünlerinin ısıl bozunma sıcaklıkları ASTM E1131 standartlarına göre ölçülmüştür. MS'nin ısıl bozunma sıcaklığı değeri 270 °C, maksimum bozunma sıcaklığı 316 °C, KE'nin ısıl bozunma sıcaklığı 280 °C, maksimum bozunma sıcaklığı 323 °C olarak bulunmuştur. KE, MS'ye göre termal kararlılığının daha yüksek olduğu görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte örneklerdeki kütle kaybı başlamıştır. İlk kütle kaybı 50-150°C'de gerçekleşmiş olup, numunelerin içerisinde bulunan nem kaybını açıklamaktadır. Sıcaklığın artmasıyla uçucu bileşenlerin uzaklaştırıldığı görülmektedir. İkinci kütle kaybı, yaklaşık 250-370 °C'de hemiselüloz ve selülozun ayrıldığı aralıkta görülmüştür. Son aşama ise ligninin bozunmasını göstermektedir [88,169]. KE'nin MS'ye kıyasla daha yüksek sıcaklıkta bozunmaya başladığı görülmektedir. Analiz sonunda MS'nin kalan kütlesi %4,6 iken KE'nin %1,1'dir. Bu durum Tablo 12.1'de

verilen mısır sapının kül içeriğinin kenevir talaşına göre daha yüksek olmasından kaynaklanmış olabilir.



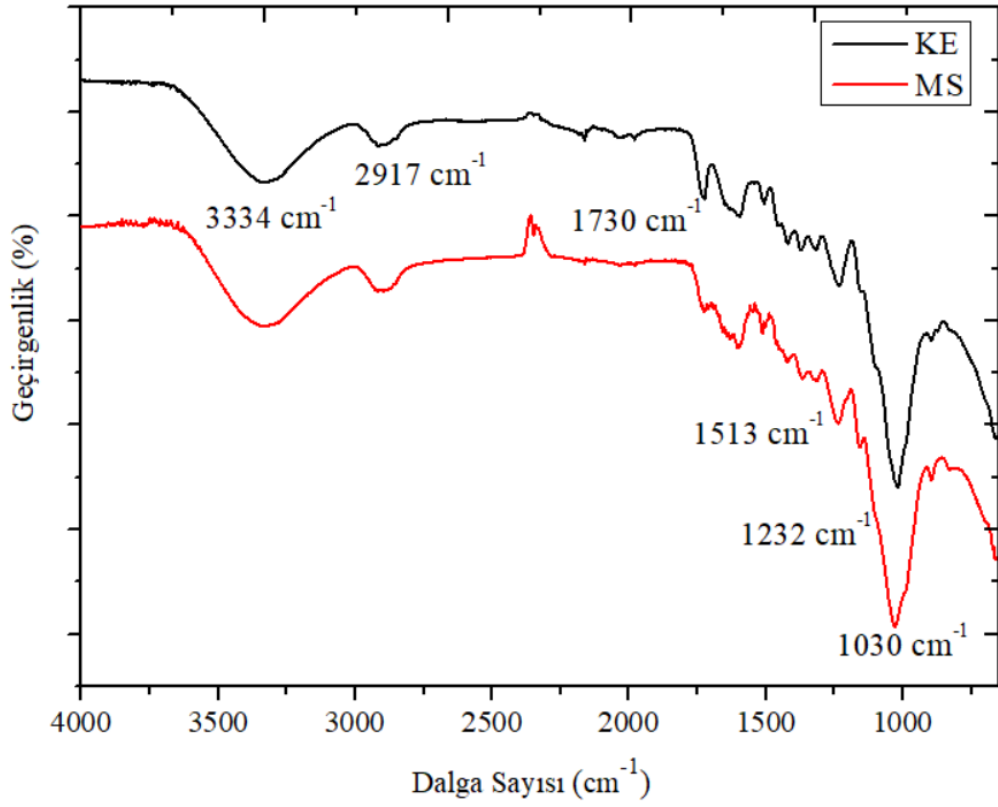
Şekil 12.1. MS ve KE TGA grafiği



Şekil 12.2. MS ve KE DTA Grafiği

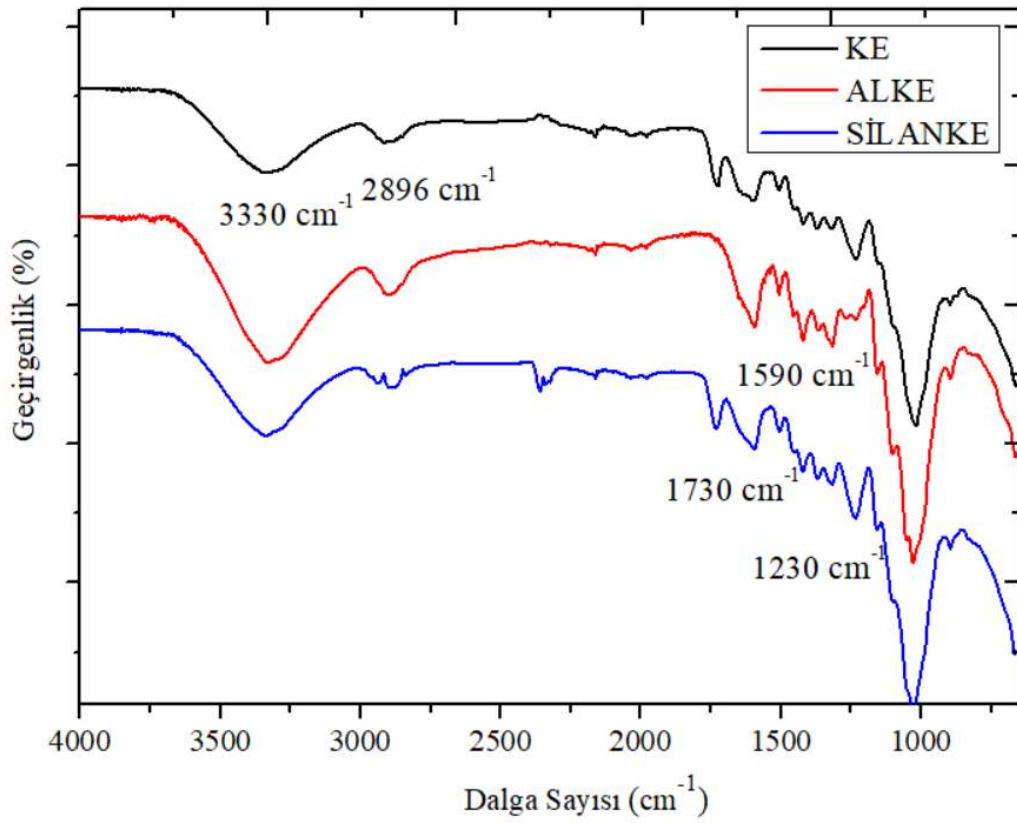
12.1.1.2. FTIR analizi

MS ve KE'nin kimyasal yapısını incelemek için FTIR analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 12.3). 3334 cm^{-1} dalga boyunda görülen geniş pik, selüloz, hemiselülozda bulunan hidroksil gruplarını, 2917 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen pik (alifatik C-H bağı) selüloz ve hemiselülozun metil ve metilen gruplarını ifade etmektedir. 1730 cm^{-1} dalga boyundaki pik, lignoselülozik ürünlerinin içerisinde bulunan hemiselülozdaki C=O gerilmesini ifade eder. 1513 cm^{-1} dalga boyundaki pikler lignindeki C=C aromatik yapıların karakteristik piklerini göstermektedir. 1232 cm^{-1} dalga boyundaki pik lignindeki C-O deformasyonunu ifade eder. 1030 cm^{-1} dalga boyundaki pik selüloz ve hemiselülozun C-O bağlarını ifade etmektedir. MS ve KE lignoselülozik yapıya sahip olduklarından benzer pikler görülmüştür [170,171,172,173,177].



Şekil 12.3. MS ve KE FTIR Spektrumu

KE'ye uygulanan alkali işlem ve silanlama işlemi sonrası kimyasal yapıda meydana gelen değişiklikler yine FTIR analizi ile incelenmiştir (Şekil 12.4). Silanın KE'ye bağlanması sonucu OH gruplarının azalması ile 3000-3700 cm^{-1} aralığındaki pikin şiddetinin azaldığı görülmüştür. Alkali işlem ile hemiselülozun uzaklaştırılmasıyla birlikte, 1730 cm^{-1} dalga boyundaki ester yapıları (C=O) kaybolmuştur [174,176]. 1230 cm^{-1} dalga boyundaki pik kaybolmuştur. Lu ve arkadaşları [203] yaptıkları çalışmada kenevir liflerine alkali işlem uygulanması ile bu dalga boyundaki pikin zayıfladığını ve lifin lignin içeriğinin uzaklaştırıldığını söylemektedir. Silanlama yapılan numunelerde 1100- 900 cm^{-1} dalga boyları arasında Si-O-Si, Si-O-C bağlarını gösteren karakteristik pikler belirgin şekilde görülmemektedir. Bu pikler selülozun C-O ve C-C bağları ile örtüşmekte ve ayrı bir pik olarak görülememektedir. Silanlama işlemi ile yüzeye bağlanan silan miktarı selülozun yapısına kıyasla oldukça düşüktür. Bu durum silan etkisinin FTIR'da yeni bir pik olarak görülmesini zorlaştırır [175].



Şekil 12.4. KE, ALKE ve SİL ANKE'ye ait FTIR spektrumları

12.2. Saf Polimerler ve Üretilen Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu

12.2.1. Yoğunluk analizi sonuçları

Çalışmada kullanılan polimerlerin yoğunluk değerleri Tablo 12.2'de yer almaktadır.

Tablo 12.2. Kompozit üretiminde kullanılan polimerlerin yoğunlukları

Numune	Yoğunluk (g/cm ³)
Polipropilen (PP)	1,05
Polihidroksibütirat (PHB)	1,14
PE-MA-GMA	0,94
MAPP	0,91

Tablo 12.3'te ise üretilen farklı içerikte PP/PHB karışımlarının yoğunluk değerleri görülmektedir. Genel olarak, numunelerin yoğunluklarının katkıları ile değişmediği birbirine yakın olduğu söylenebilir.

Tablo 12.3. Üretilen PP/PHB karışımlarının yoğunlukları

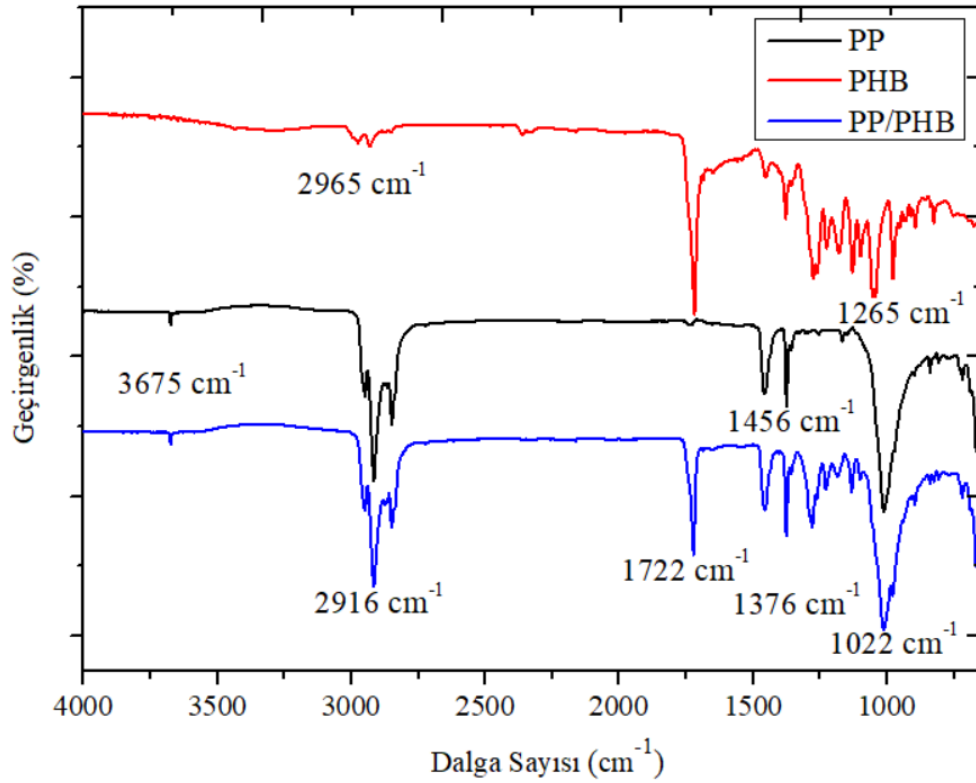
Numune	Yoğunluk (g/cm ³)
PP/PHB	1,06
PP/PHB/PEG	1,05
PP/PHB/TEC	1,05
PP/PHB/MAPP	1,05
PP/PHB/PE-MA-GMA	1,03
PP/PHB/MS	1,05
PP/PHB/KE	1,07
PP/PHB/ALKE	1,07
PP/PHB/MAPP/KE	1,05
PP/PHB/SİLANK	1,07
PP/PHB/PEG/MAPP	1,04
PP/PHB/TEC/MAPP	1,04
PP/PHB/PEG/KE	1,07
PP/PHB/PEG/ALKE	1,05
PP/PHB/PEG/SİLANK	1,05
PP/PHB/PEG/MAPP/KE	1,05
PP/PHB/PEG/MAPP/ALKE	1,07
PP/PHB/TEC/KE	1,07
PP/PHB/TEC/ALKE	1,05
PP/PHB/TEC/MAPP/KE	1,05
PP/PHB/TEC/MAPP/ALKE	1,05
PP/PHB/TEC/SİLANK	1,05

12.2.2. FT-IR analizi sonuçları

12.2.2.1. Polimer hammaddelerin FTIR analizi sonuçları

PP, PHB ve PP/PHB numunesine ait FTIR spektrumları Şekil 12.5'te verilmiştir. 3675 cm⁻¹ dalga boyundaki pik kullanılan ticari PP'deki talk içeriğindeki -OH bağımlı ifade eder [179]. 2965 cm⁻¹ ve 2916 cm⁻¹'de PHB ve PP'nin metil grubu (-CH₃) pikleri görülmüştür. 1722 cm⁻¹ PHB'nin ester bağlarına ait C=O karbonil grubunu gösteren karakteristik pik görülmektedir. 1456 cm⁻¹ dalga boyundaki pik, PP'nin -CH₃ gruplarının deformasyon titreşimini ifade eder [44]. 1376 cm⁻¹ dalga boyundaki pik, PHB'deki C-H bükülmesini ifade eder. 1280 cm⁻¹- 1220 cm⁻¹ dalga boyundaki pikler C-O-C titreşimi ile

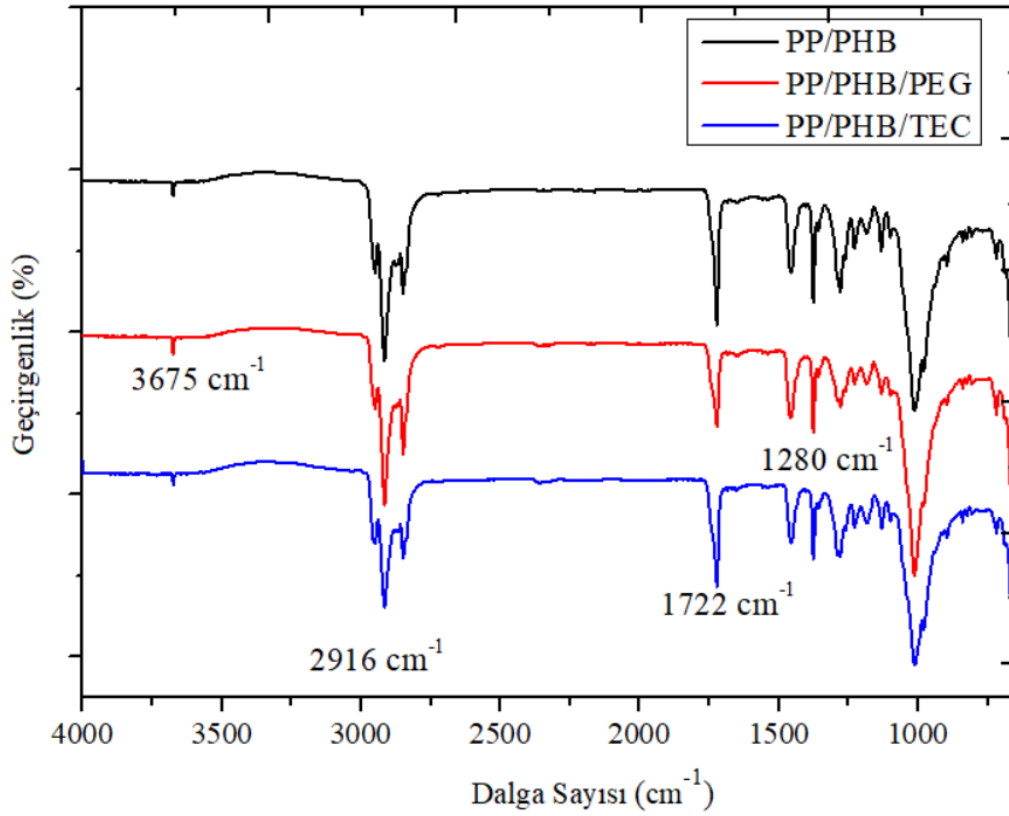
PHB'nin ester bağlarını ifade etmektedir. 1012 cm^{-1} dalga boyundaki pik talk içeriğinin Si-O titreşimine karşılık gelir [180]. PP/PHB karışımında PP ve PHB'nin karakteristik pikleri belirgindir [178].



Şekil 12.5. PP, PHB, PP/PHB'e ait FTIR spektrumları

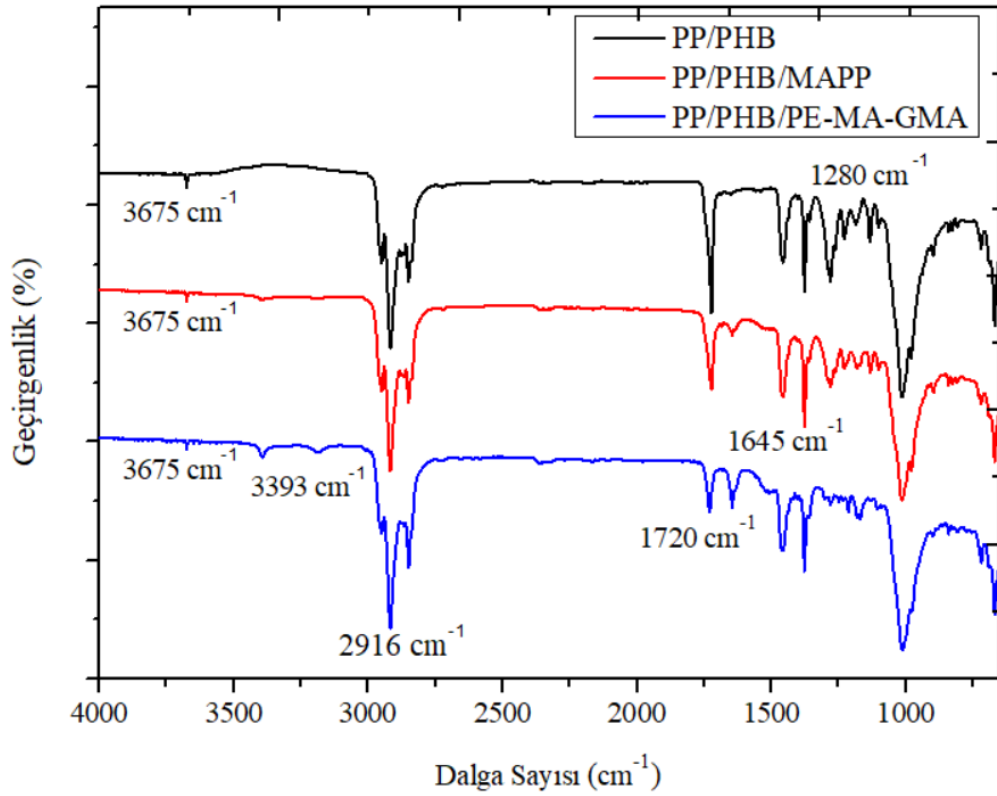
12.2.2.2. PP/PHB karışımına plastikleştirici ve uyumlaştırıcı ilavesinin FTIR analizi sonuçları

PP/PHB/PEG ve PP/PHB/TEC numunelerine yapılan FTIR analizi sonucuna göre PP/PHB numunesi ile benzer pikler görülmektedir (Şekil 12.6). TEC ve PEG ilavesi ile plastikleştirilmiş numunelerde FTIR sonuçlarında yeni pikler ve önemli değişiklikler görülmemiştir. Plastikleştirici ilavesi polimerlerin moleküler yapısını değiştirmemektedir [181]. FTIR sonuçlarındaki değişim C-O grubunun 1280 cm^{-1} dalga boyundaki pikin şiddetinin ve 1722 cm^{-1} dalga boyundaki C=O ester bağını ifade eden pikin şiddetinin azalması ile gözlenmiştir. TEC ile plastikleştirme sonrası PHB'nin kristal yapısındaki değişiklik ile 1280 cm^{-1} dalga boyundaki pikin şiddeti azalmıştır [125].



Şekil 12.6. PP/PHB, PP/PHB/PEG ve PP/PHB/TEC'e ait FTIR spektrumları

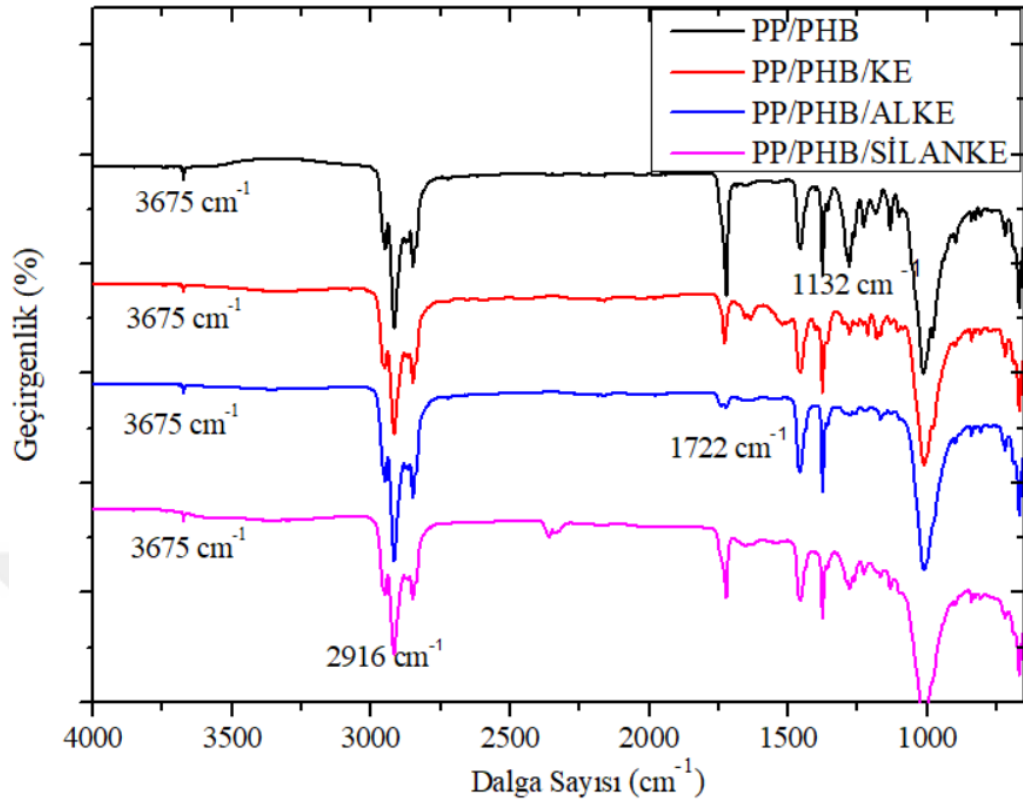
PP/PHB karışımına yapılan MAPP ilavesi ile 1645 cm^{-1} dalga boyunda yeni bir pik oluşumu görülmüştür (Şekil 12.7). Literatürde PP/PHB karışımları ve bunların uyumlaştırılması yönünde yapılan çalışmalarda maleik anhidrit gibi glisidil metakrilat içeren uyumlaştırıcılar kullanılmıştır. MAPP'ın maleik anhidrit ($-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$) grubundaki oksijen atomları, PHB'nin $-\text{OH}$ ve $-\text{COOH}$ uç gruplarındaki hidrojen atomları arasında hidrojen bağları oluşması beklenir [43]. PE-MA-GMA'nın PP/PHB karışımına uyumlaştırıcı olarak eklenmesi ile 1722 cm^{-1} ve 1280 cm^{-1} , piklerinin şiddeti azalmıştır, yapıdaki değişimi göstermektedir. GMA'nın epoksi grubunun PHB'nin $-\text{OH}$ grubuyla etkileşime girmesi ile yeni dalga boyları görülmüştür.



Şekil 12.7. PP/PHB/MAPP, PP/PHB/ PE-MA-GMA'ya ait FTIR Spektrumları

12.2.2.3. PP/PHB karışımına eklenen tarım ürünlerine uygulanan yüzey işlem etkisinin FTIR analizi sonuçları

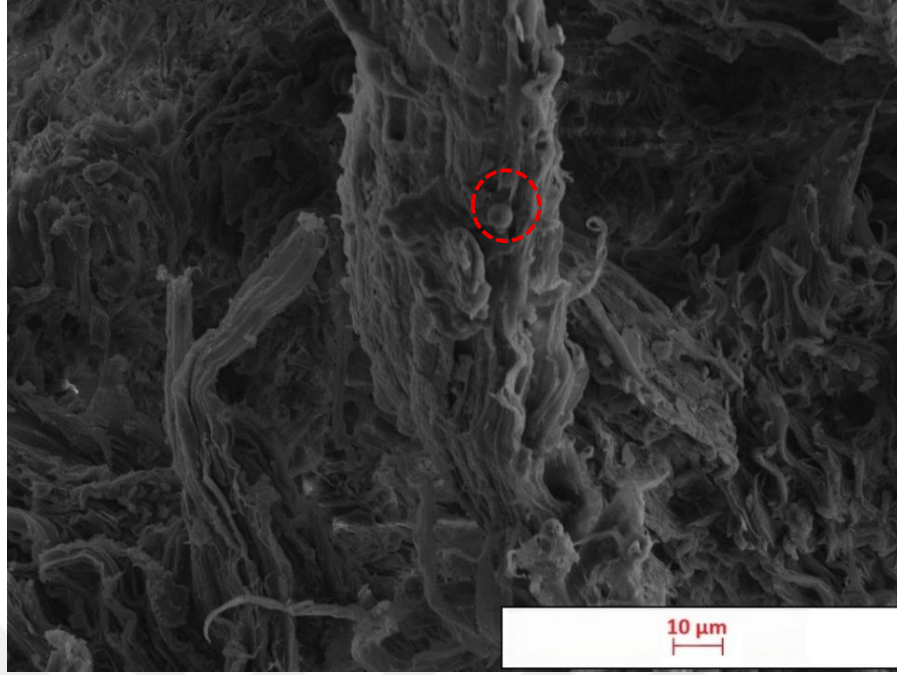
PP/PHB, PP/PHB/ALKE, PP/PHB/SİLANK ve PP/PHB/KE numunelerinin FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 12.8'de verilmiştir. PP/PHB'ye KE, ALKE ve SİLANK ilavesi ile spektrumda belirgin değişiklikler görülmemiştir. 1800 – 1150 cm^{-1} dalga boyu arasındaki pikler incelendiğinde alkali işlem görmüş numunenin 1722 cm^{-1} dalga boyundaki pikin şiddetinde azalma görülmektedir. Lignin ve hemiselüloz varlığını belirten C=O bağlarını ifade eden bu dalga boyundaki piklerin alkali işlem sonrası zayıflaması ya da kaybolması beklenmektedir. Hemiselüloz ve ligninin uzaklaştırılması ile 1460-1250 cm^{-1} aralığındaki piklerde de zayıflama görülmüştür [103].



Şekil 12.8. PP/PHB/KE, PP/PHB/ALKE, PP/PHB/SİLANKKE'ye ait FTIR spektrumları

12.2.3. SEM sonuçları

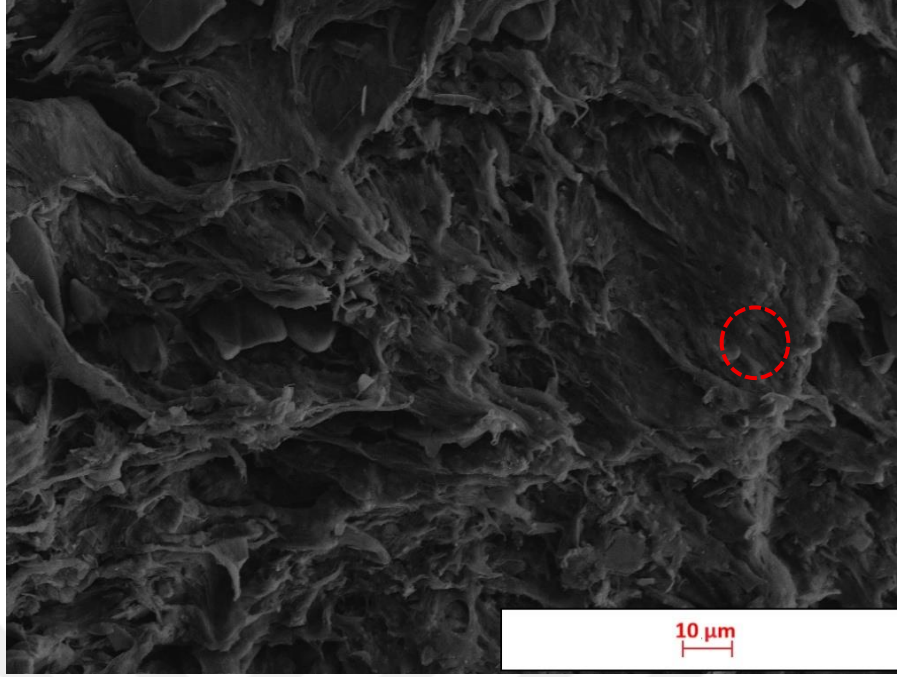
PP ve PHB'nin birbiri ile tam olarak karışmadıkları uyumsuz oldukları bilinmektedir. Eklenen katkıların karışımların morfolojisine etkisini değerlendirmek için polimer karışımların ve kompozitlerin morfolojileri incelenmiştir (Şekil 12.9). Polimer karışımlarında PHB, PP matris içerisinde küresel parçacıklar halinde gözlenmektedir [83] ve zayıf mekanik özelliklere neden olmaktadır. Qian ve arkadaşları yaptıkları çalışmada PP/PHB karışımının uyumsuz olduğunu matris ara yüzeyinde boşluklar ve faz sınırları olduğunu gözlemlemiştir. Mekanik özelliklerde kopmada uzamada azalma ve termal kararlılığın azaldığını raporlamışlardır [182].



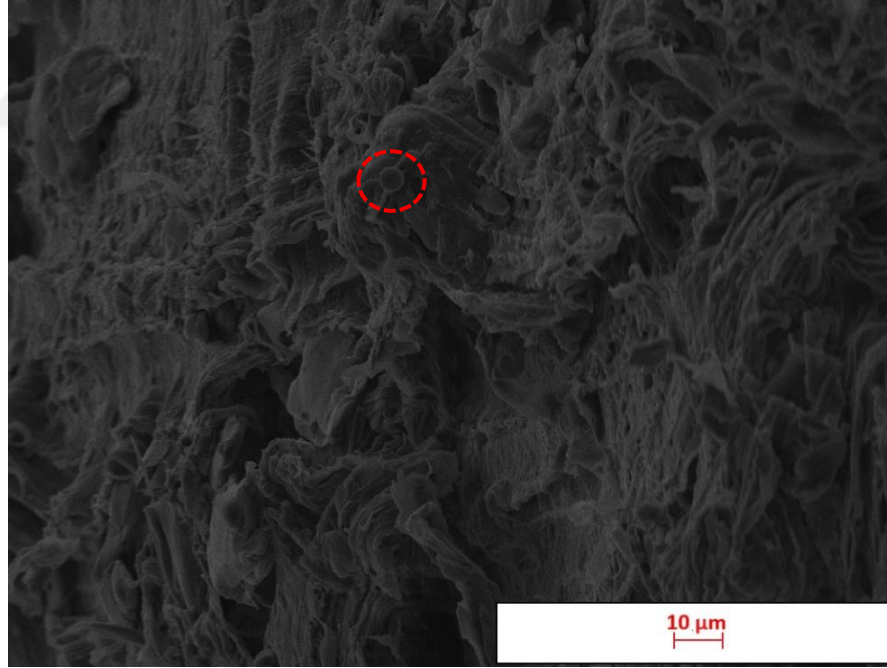
Şekil 12.9. PP/PHB SEM mikrografi (2000X)

PP/PHB karışımına uyumlaştırıcı olarak MAPP VE PE-MA-GMA eklenmiştir (Şekil 12.10, Şekil 12.11). MAPP ve PE-MA-GMA uyumlaştırıcı katkısıyla PP ve PHB polimerlerinin daha uyumlu hale geldiği söylenebilir. Uyumlaştırıcı içeren karışımda PHB'nin küresel parçacıklarının boyutu küçülmüştür. PE-MA-GMA ilavesi ile PHB küresel parçaların boyutu yaklaşık 5 μm 'den 4,5 μm 'ye düşmüştür [83], literatürle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Sadik ve arkadaşları yaptıkları çalışmada uyumlaştırıcı içeren PP/ PHBV(Poli(3-hidroksibütirat-ko-hidroksivalerat) karışımlarında fazlar arasında güçlü ara yüz oluştuğunu, böylelikle PHBV'nin küresel parçacıklarının boyutunun küçüldüğünü vurgulamışlardır. Böylelikle yapı daha homojen hale gelmiştir [148].



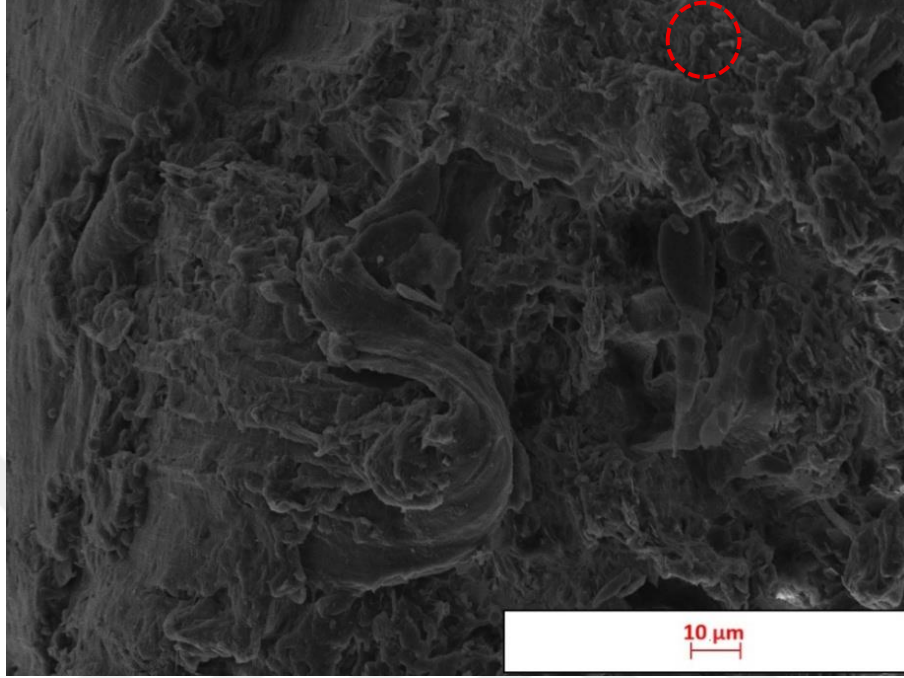
Şekil 12.10. PP/PHB/MAPP SEM mikrografi (2000X)



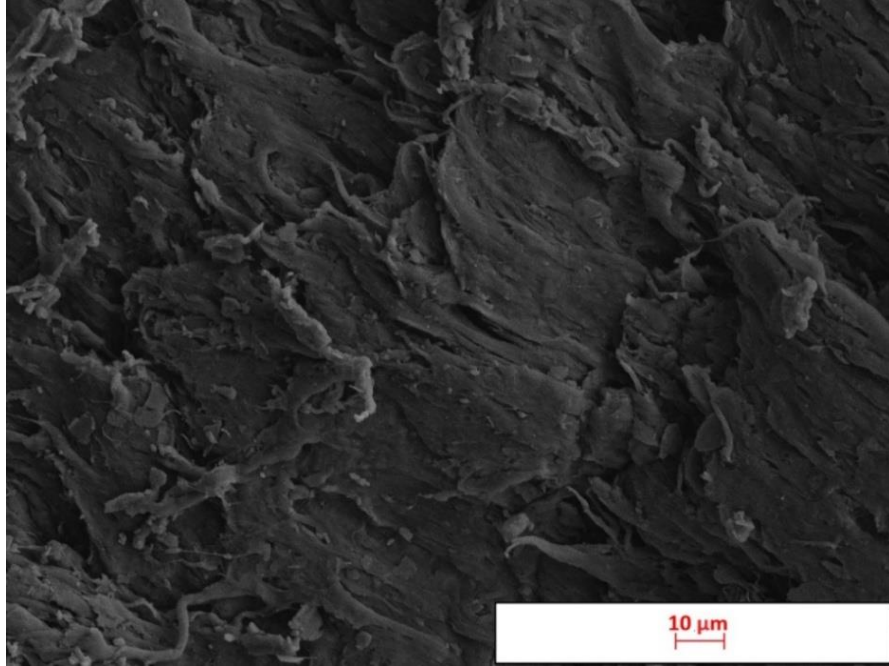
Şekil 12.11. PP/PHB/PE-MA-GMA SEM mikrografi (2000X)

PP/PHB numunesine plastikleştirici olarak TEC ve PEG ilavesi yapılmıştır. PP/PHB/TEC numunesinin SEM görüntüsü (Şekil 12.12) incelendiğinde yüzeydeki boşlukların azaldığı gözlenmiştir. TEC ilavesi ile PHB küresel parçaların boyutu yaklaşık 5 μm 'den 2,5 μm 'ye düşmüştür. PP/PHB/PEG numunesinin SEM görüntüsü

incelendiğinde (Şekil 12.13) daha homojen bir yapı olduğu görülmektedir. Yüzeydeki boşluklar azalmıştır.

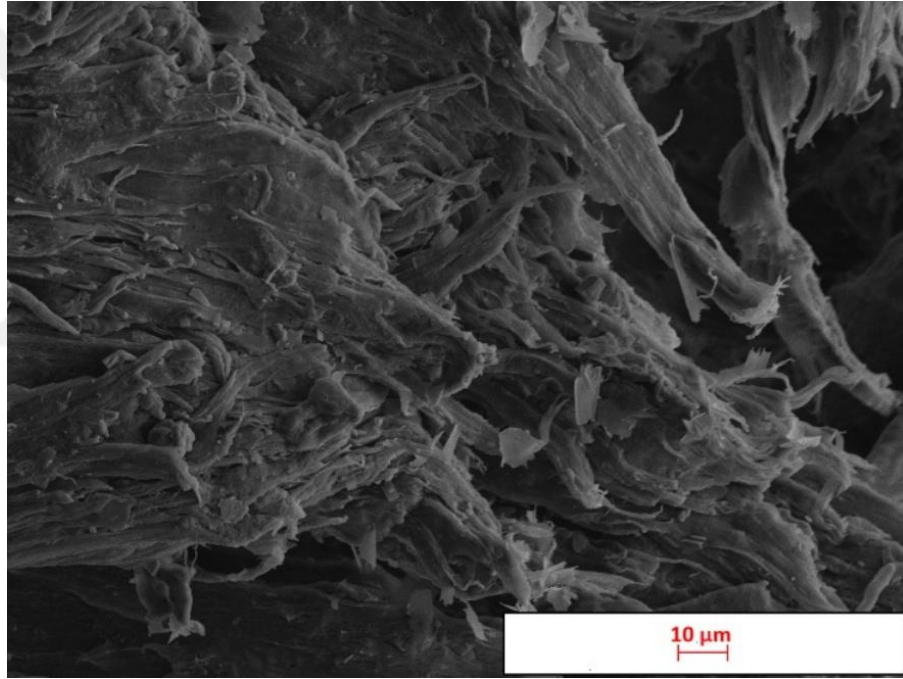


Şekil 12.12. PP/PHB/TEC SEM mikrografi (2000X)

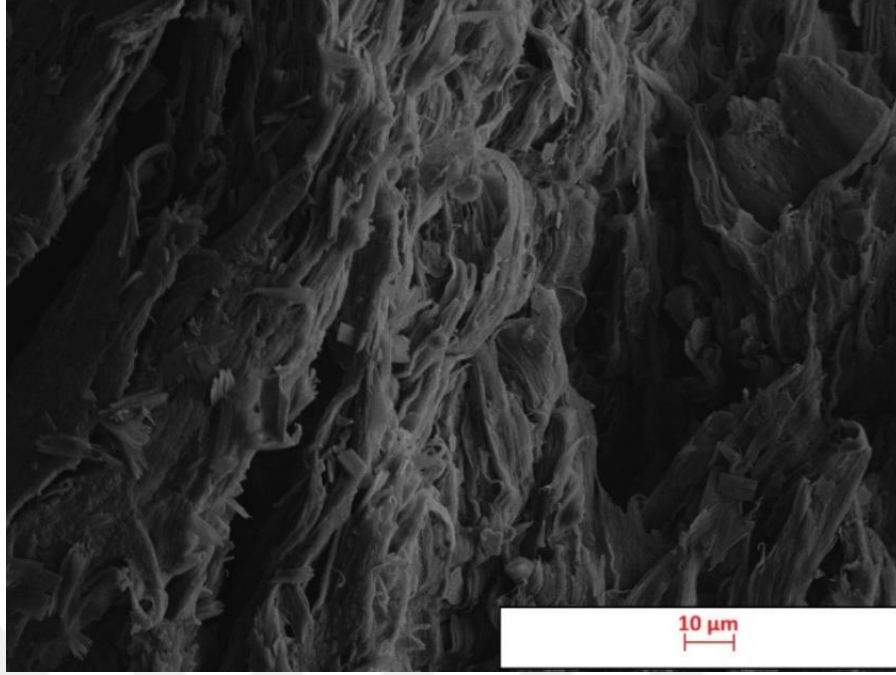


Şekil 12.13. PP/PHB/PEG SEM mikrografi (2000X)

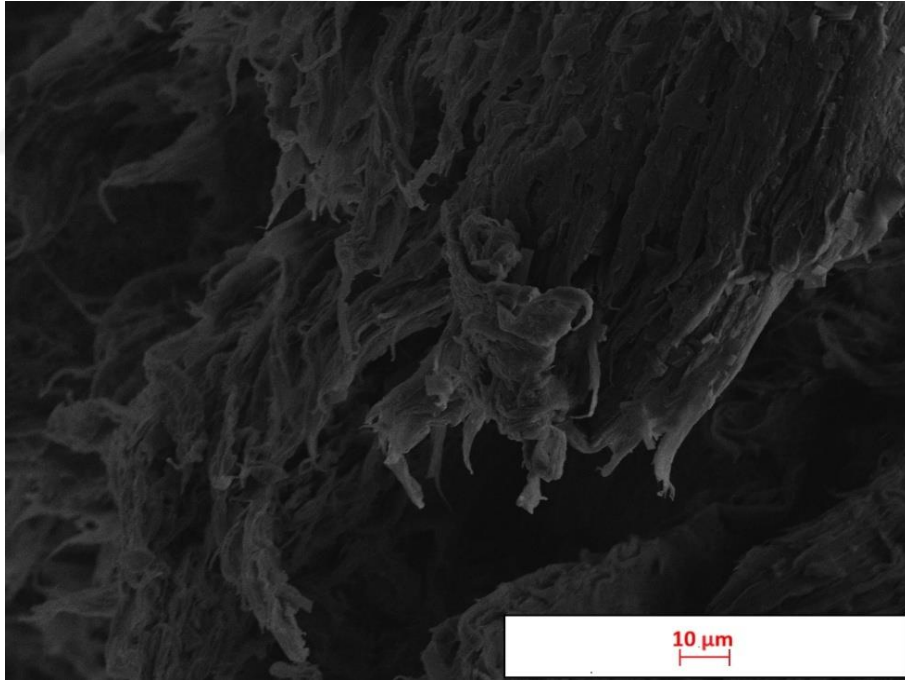
PP/PHB numunesine KE, ALKE, SİLANKKE eklenerek morfolojileri incelenmiştir. Farklı yüzey işlemlerinin PP/PHB karışımındaki morfolojik yapıya etkisi belirlenmiştir. Saf kenevir takviyesi içeren PP/PHB/KE numunesinin (Şekil 12.14) yüzeyi düzensiz ve pürüzlü olup, polimer matris ve lif arası boşluklar gözlenmiştir. Ngaowthong ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada saf tarım ürünü ilavesinde belirgin polimer-fiber ayrılması ve boşluklar görülmüştür [183]. PP/PHB/ALKE (Şekil 12.15) numunesinde PP/PHB/KE numunesine kıyasla polimer matris ve lif arası boşluklar azalmıştır. Silanlama uygulanan kenevir takviyesi içeren PP/PHB/SİLANKKE numunesinde (Şekil 12.16) ise polimer matrisle takviye malzemesi ara yüzeyindeki boşlukların olduğu görülmektedir.



Şekil 12.14. PP/PHB/KE SEM mikrografı (2000X)



Şekil 12.15. PP/PHB/ALKE SEM mikrografi (2000X)

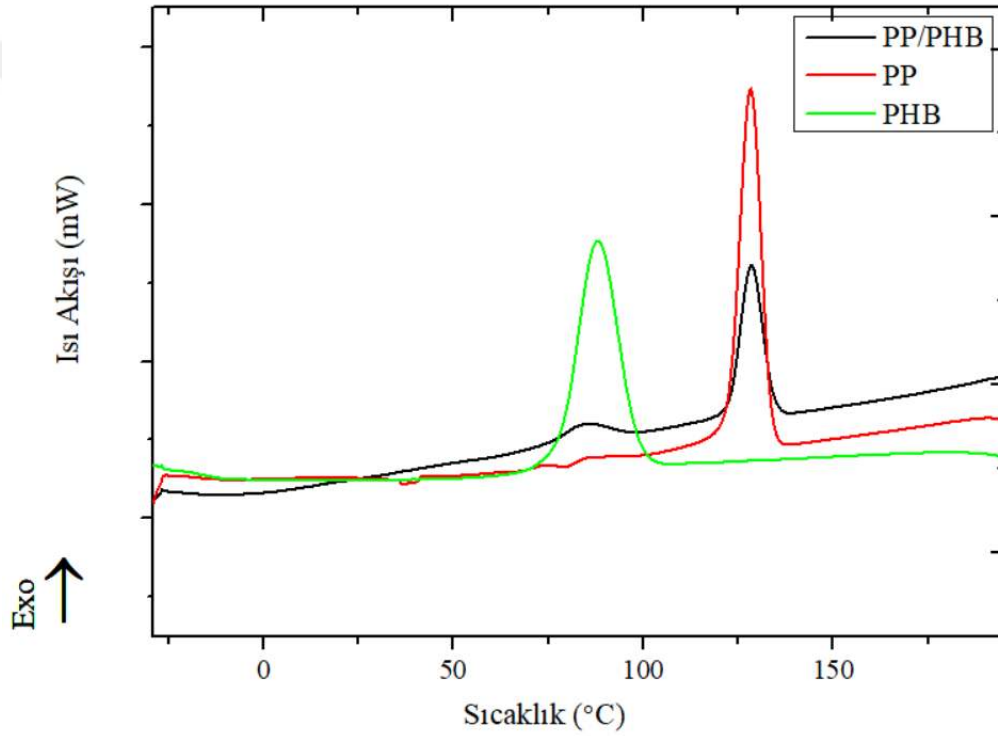


Şekil 12.16. PP/PHB/SİLANK SEM mikrografi (2000X)

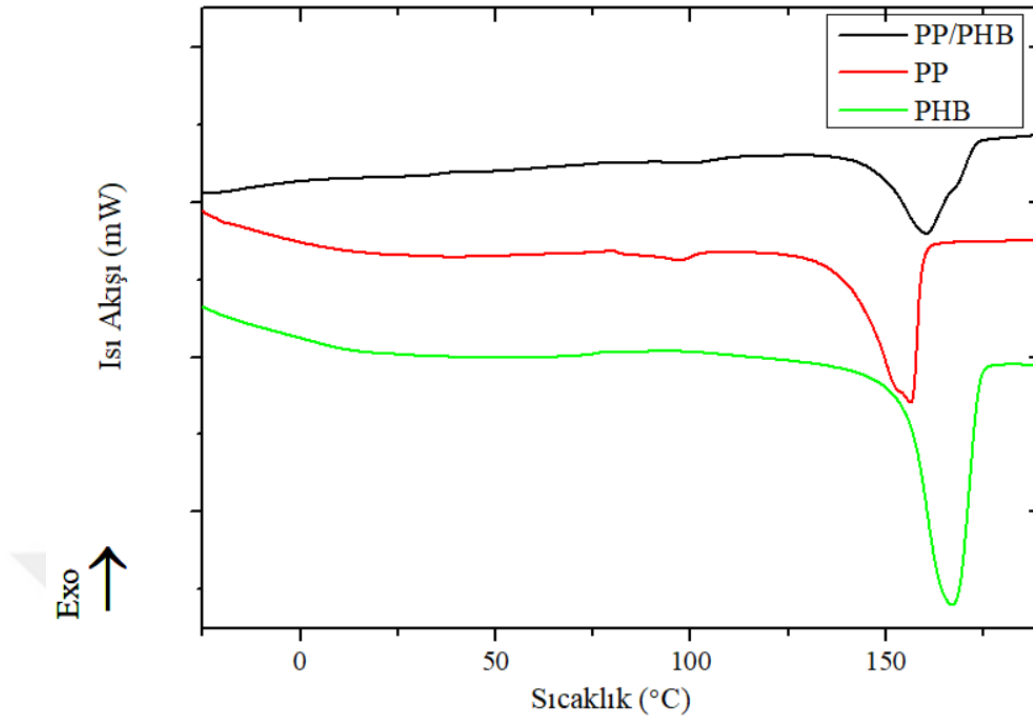
12.2.4. Termal testler

12.2.4.1. DSC

DSC analizleri, DSC Q2000 – TA cihazı ile ISO11357 test standardına uygun olarak yapılmıştır. PP'nin erime sıcaklığı 162 °C PHB'nin erime sıcaklığı ise 174°C olarak belirlenmiştir. (Şekil 12.17). PHB, PP'ye göre daha yüksek kristalliniteye sahiptir. Bu durum PP'nin daha esnek ve daha kolay proses edilebilme özelliğini açıklamaktadır. PP/PHB numunesinin kristallenme sıcaklığı 128°C, erime sıcaklığı 160 °C olarak ölçülmüştür.



Şekil 12.17. PP/PHB numunelerinin soğutma eğrisi



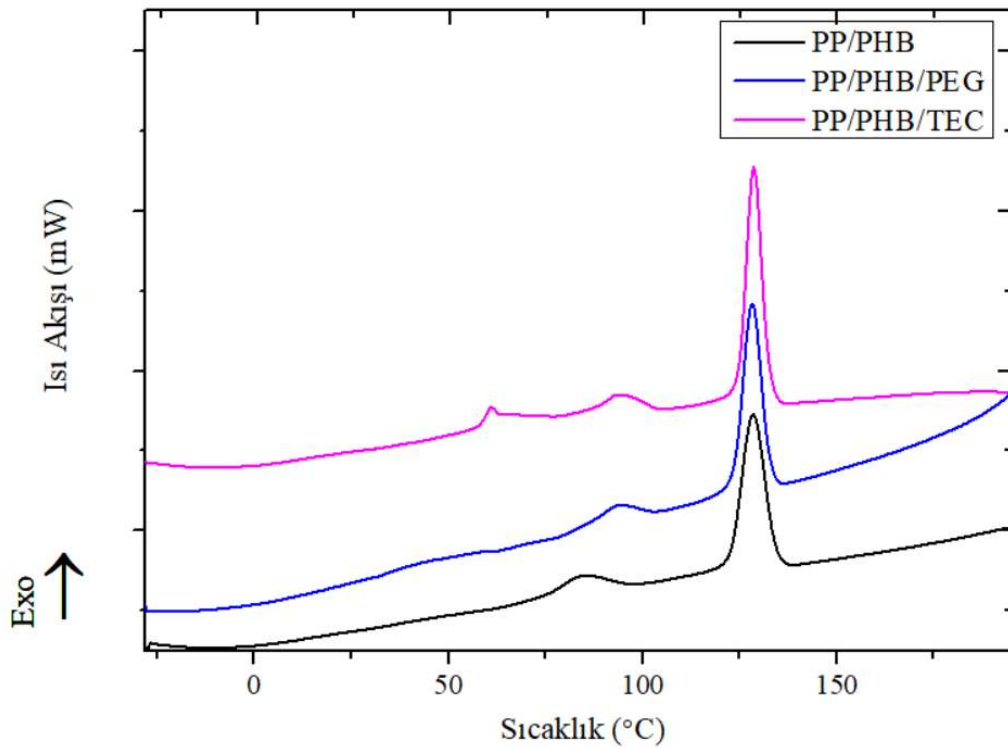
Şekil 12.18. PP/PHB numunelerinin ikinci ısıtma eğrisi

Tablo 12.4. PP/PHB DSC verileri

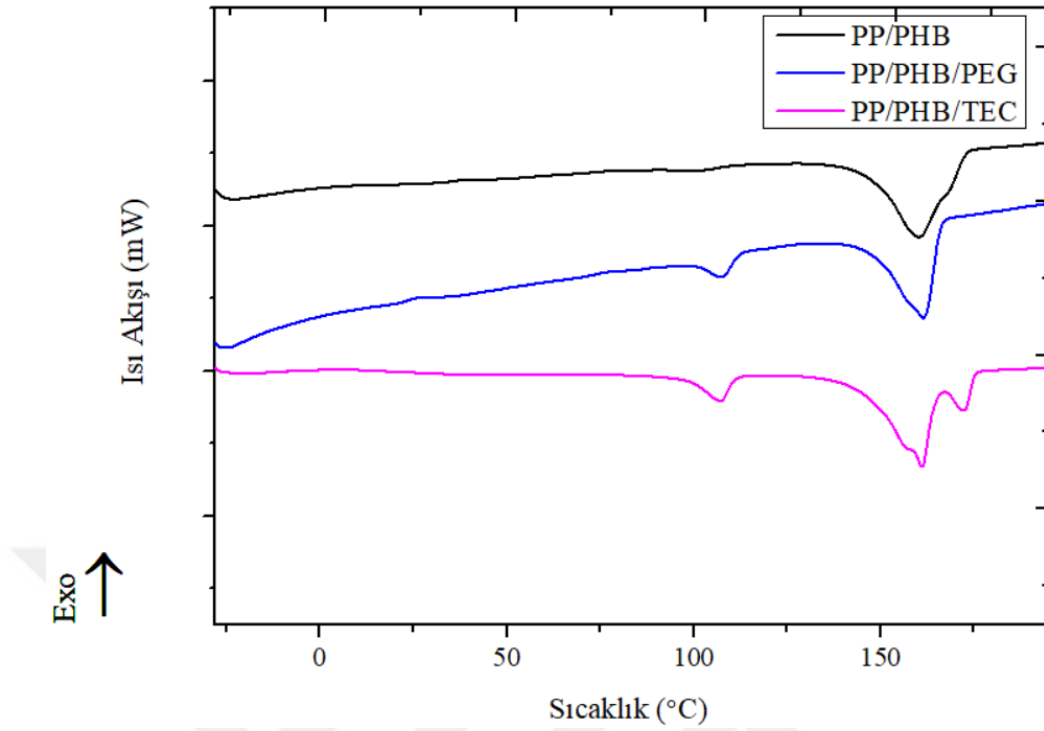
Numune	Kristallenme sıcaklığı (°C)	Kristallenme entalpisi (J/g)	Erime sıcaklığı (°C)	Erime entalpisi (J/g)	Kristallenme derecesi (%)
PP	128	45	162	38	18
PHB	88	80	174	99	85
PP/PHB	128	28	160	35	21

Plastikleştirici eklenen PP/PHB karışımların termal analiz sonuçları Şekil 12.9 ve Tablo 12.5’te verilmiştir. Plastikleştiriciler, çoğunlukla düşük viskozite ve küçük moleküler yapıdaki bileşiklerdir Polimer zincirlerindeki hareketliliği arttırarak zincirler arası etkileşimi zayıflatır, malzemelerin termal özelliklerine etki ederek esnekliği ve işlenebilirliği iyileştirir. PP/PHB karışımına plastikleştirici olarak PEG ve TEC ilavesiyle kristallenme sıcaklığı ve erime sıcaklığı değişmemiştir. Kristallenme derecesinin azalması, oluşan kristallerin daha az düzenli olduğunu, daha düşük lamel kalınlığı oluştuğunu gösterir [120]. Rapa ve arkadaşları TEC ilavesiyle kristalliğin azaldığını raporlamıştır [186]. Plastikleştirici ilavesinin eklenmesi ile literatürle uyumlu olarak

kristallik oranı düşmektedir [181,186,187,188]. PP/PHB karışımında camsı geçiş sıcaklığı net bir şekilde görülebilmiştir. Termogramlarda iki ayrı pik görülmüştür. PP/PHB/PEG ve PP/PHB/TEC DSC ısıtma termogramlarında erime bölgesinde 94°C sıcaklıkta ikinci belirgin bir pik ortaya çıkmıştır (Şekil 12.20). Bu küçük endotermik pikin oluşum nedeni düşük erime sıcaklıklarına sahip çeşitli katkı maddeleri veya düşük molekül ağırlıklı PHB, PP olabilir. Ayrıca ticari sınıf bir PP kullanılmış olması nedeniyle plastikleştiricilerin küçük endoterm üzerindeki etkisi ortaya çıkmış olabilir. İkinci erime piki düzenli PHB kristallerine aittir. Ayrıca PP/PHB/TEC örneğine ait DSC ısıtma termogramlarında 3. Bir endotermik pik görülmüştür. Muhtemelen TEC, PP veya PHB ile etkileşime girmiş üst üste binen bu iki polimere ait erime pikinin tekrar ayrılmasına sebep olmuştur [181].



Şekil 12.19. PP/PHB/PEG ve PP/PHB/TEC numunelerinin soğutma eğrisi



Şekil 12.20. PP/PHB/PEG ve PP/PHB/TEC numunelerinin ikinci ısıtma eğrisi

Tablo 12.5. Plastikleştirici ilave edilen PP/PHB numunelerinin DSC verileri

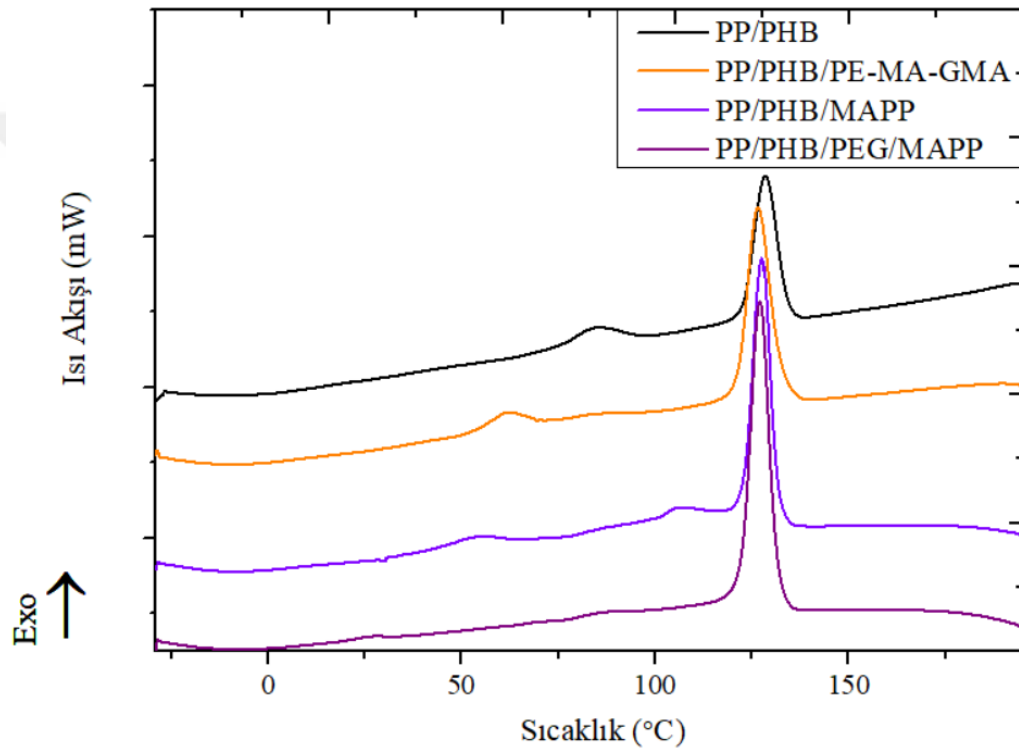
Numune	Kristallenme sıcaklığı (°C)	Kristallenme entalpisi (J/g)	Erime sıcaklığı (°C)	Erime entalpisi (J/g)	Kristallenme derecesi (%)
PP/PHB	128	28	160	35	21
PP/PHB/PEG	128	35	162	26	16
PP/PHB/TEC	128	29	160	25	13

Polimer karışımlarda fazlar arası uyumun arttırılması için farklı uyumlaştırıcı kimyasallar kullanılmaktadır. Kullanılan kimyasallar termal özellikleri iyileştirerek Uyumlaştırıcı ilave edilen PP/PHB karışımının termal analiz sonuçları Tablo 12.6'da verilmiştir. PP/PHB karışımına uyumlaştırıcı olarak MAPP ve PE-MA-G-MA ilavesiyle kristallenme sıcaklığı değişmemiştir (Şekil 12.20). Ancak kristallenme entalpisinde artış görülmüştür. Erime sıcaklığı değerleri birbirine yakın gözlenmiştir. Ancak erime entalpisi düşmüş, kristallenme derecesi azalmıştır (Şekil 12.21) [151,191].

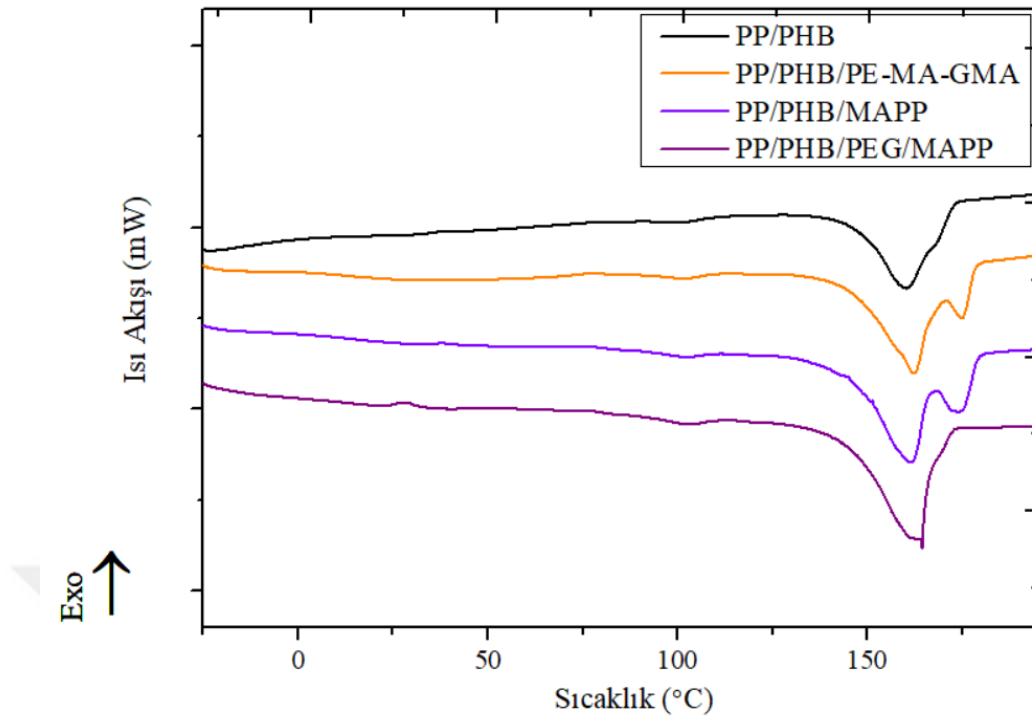
Plastikleştirici ve uyumlaştırıcının bir arada kullanılması ile kristallenme sıcaklığı değişmemiştir, ancak kristallenme entalpisi artmıştır. Plastikleştirici ve uyumlaştırıcının ayrı ayrı kullanıldığı formülasyona göre ikisinin bir arada kullanılması ile en yüksek

kristallenme entalpisine ulaşılmıştır. Erime sıcaklığı ve erime entalpisinde artış görölmüştür. Kristal yapı artmış ve daha kararlı hale gelmiştir. Plastikleştirici ve uyumlaştırıcı katkısı birbirini tamamlayarak daha homojen faz dağılımı sağlamıştır. TGA analizinde termal stabilitenin sağlanması ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.

DSC sonuçlarında yer alan iki ya da üç erime piki görölmesi, ticari PP içerisindeki katkı malzemeleri ve PHB'nin erime davranışından kaynaklandığı düşünölebilir. Küçük kristalitler düşük sıcaklıkta erimektedir [189].



Şekil 12.21. PP/PHB, PP/PHB/PEG, PP/PHB/MAPP, PP/PHB/PEG/MAPP numunelerinin soğutma eğrisi



Şekil 12.22. PP/PHB, PP/PHB/PEG, PP/PHB/MAPP, PP/PHB/PEG/MAPP numunelerinin ikinci ısıtma eğrisi

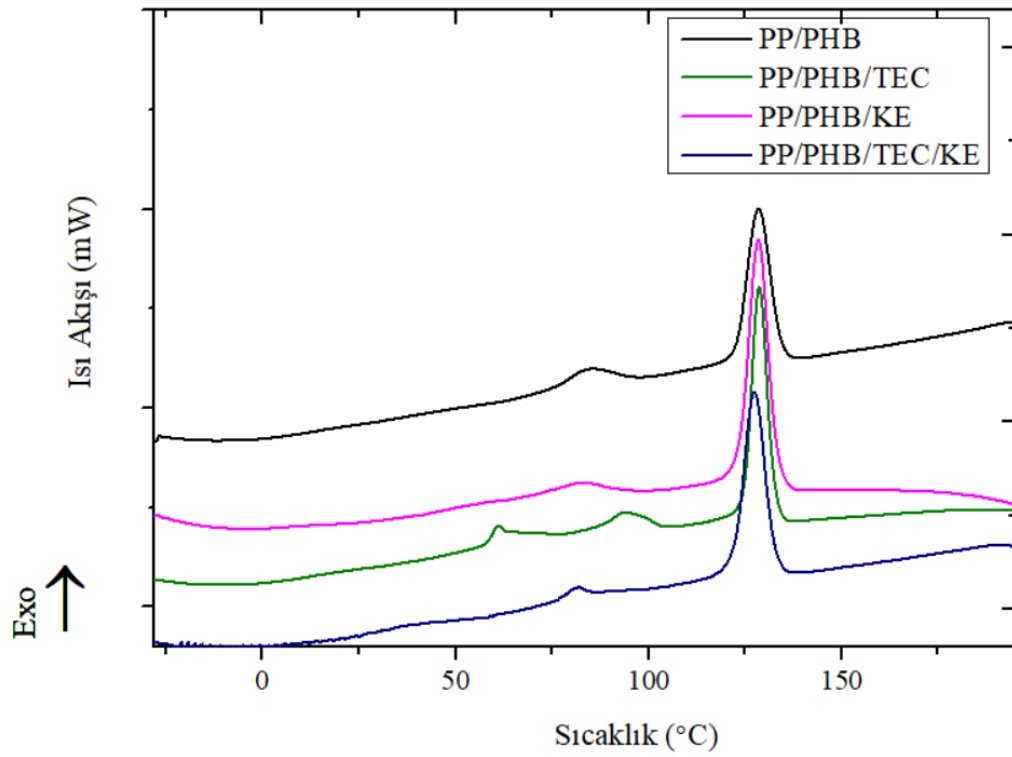
Tablo 12.6. Uyumlaştırıcı ilave edilen PP/PHB numunelerinin DSC verileri

Numune	Kristallenme sıcaklığı (°C)	Kristallenme entalpisi (J/g)	Erime sıcaklığı (°C)	Erime entalpisi (J/g)	Kristallenme derecesi (%)
PP/PHB	128	28	160	35	21
PP/PHB/ MAPP	127	33	160	20	12
PP/PHB/PE-MA-GMA	127	31	162	20	12
PP/PHB/PEG/MAPP	127	36	163	37	22

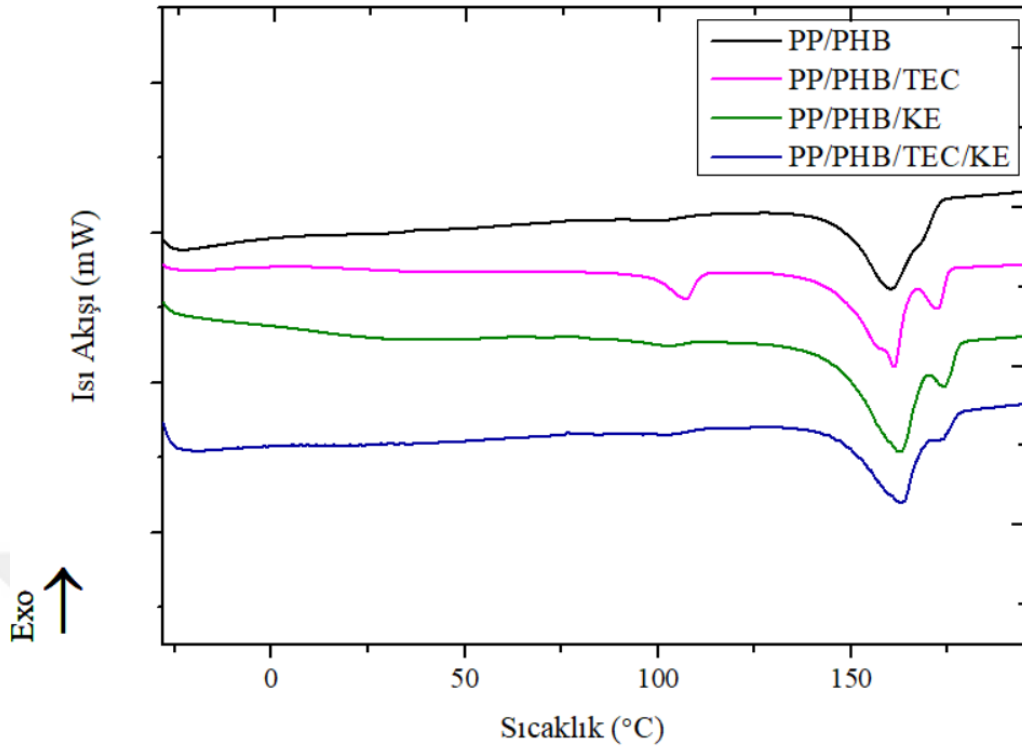
PP/PHB/TEC karışımına KE ilavesi ile elde edilen DSC verileri Tablo 12.7’de verilmiştir. KE ilavesi ile kristallenme ve erime entalpilerini arttırmıştır. Kristallik oranı %13’ten %22’ye artmıştır. Kenevir takviyesi çekirdeklenme ajanı etkisi gösterir, daha düzenli kristaller oluşur [153,192].

Tablo 12.7. Tarım ürünü ve plastikleştirici eklenen PP/PHB numunelerinin DSC verileri

Numune	Kristallenme sıcaklığı (°C)	Kristallenme entalpisi (J/g)	Erime sıcaklığı (°C)	Erime entalpisi (J/g)	Kristallenme derecesi (%)
PP/PHB/KE	128	31	161	22	19
PP/PHB/TEC	128	30	160	22	13
PP/PHB/TEC/ KE	127	37	162	36	22

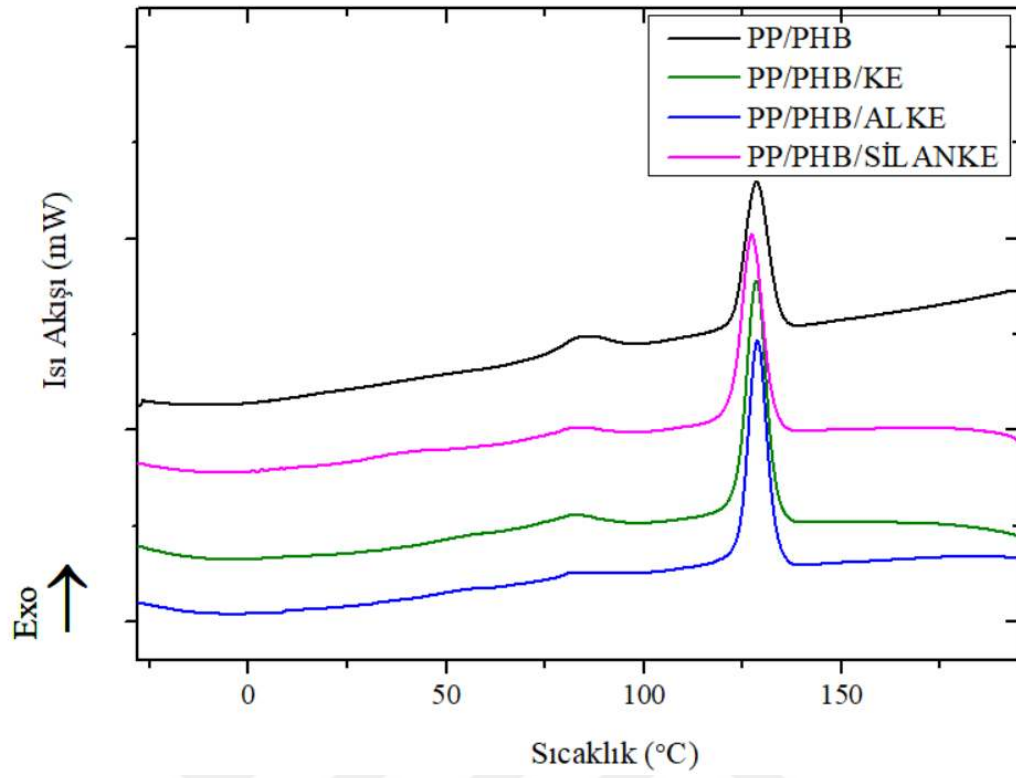


Şekil 12.23. PP/PHB, PP/PHB/TEC, PP/PHB/KE, PP/PHB/TEC/KE numunelerinin soğutma eğrisi

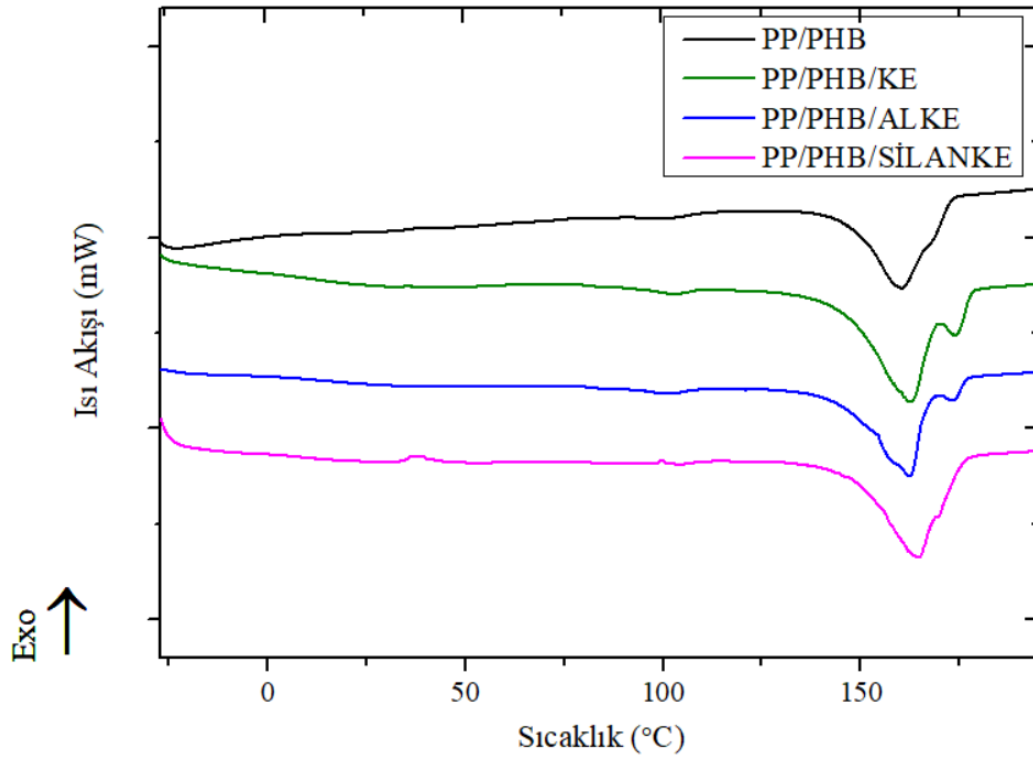


Şekil 12.24. PP/PHB, PP/PHB/TEC, PP/PHB/KE, PP/PHB/TEC/KE numunelerinin ikinci ısıtma eğrisi

Yüzey işlem uygulanan KE eklenen PP/PHB numunelerinin DSC sonuçları Tablo 12.8’de verilmiştir. DSC ölçümlerinde PP/PHB karışımına kenevir ilavesi ile kristallenme derecesi düşmüştür [151]. Kenevire uygulanan yüzey işlemler ile kristallenme sıcaklığı değerleri etkilenmezken, kristallenme derecesi kristallenme entalpisinde uygulanan işleme bağlı olarak farklı etkiler görülmüştür. Alkali işlem ile kenevirde bulunan lignin ve hemiselülozun uzaklaştırılması ile daha fazla kristal yapı oluşmuştur. Alkali işlem sonrası kristallik oranı %13’den %16’ya artarken, silanlama ile bu oran %21’e çıkmıştır. Erime sıcaklığı değerlerinde silanlama ile en yüksek erime sıcaklığı ve erime entalpisi değerine ulaşılmıştır. Silanlama işlemi ile oluşan kristallerin daha kararlı bir yapı oluşturduğu görülmektedir (Şekil 12.25).



Şekil 12.25. PP/PHB, PP/PHB/KE, PP/PHB/ALKE, PP/PHB/SİL ANKE numunelerinin soğutma eğrisi



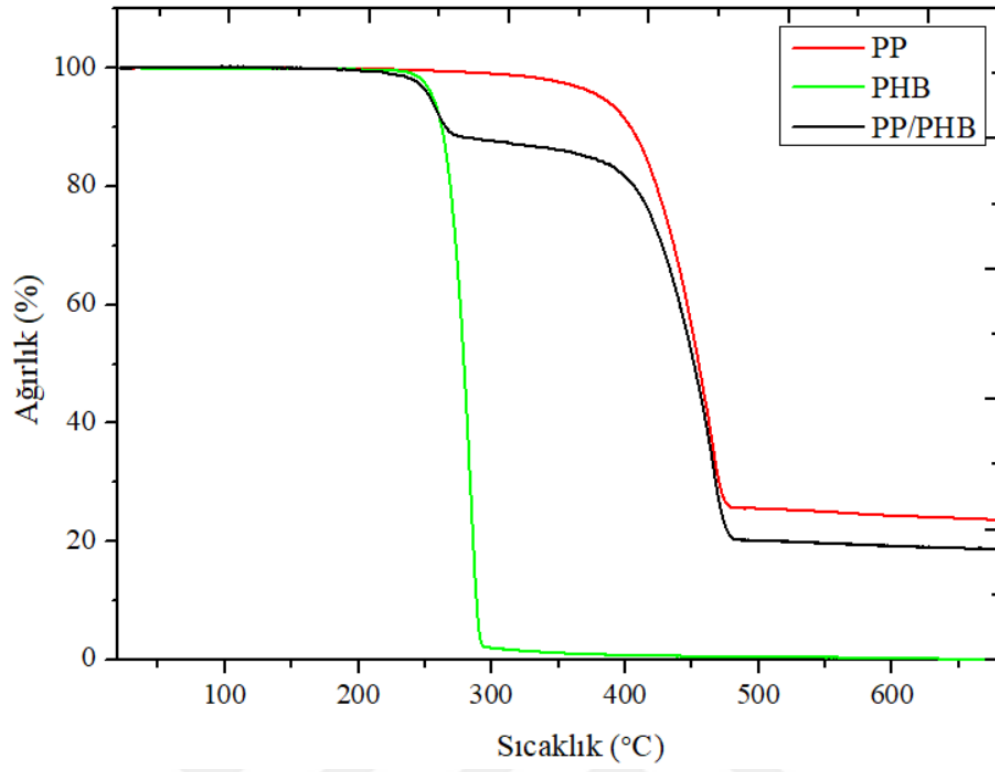
Şekil 12.26. PP/PHB, PP/PHB/KE, PP/PHB/ALKE, PP/PHB/SİL ANKE numunelerinin ikinci ısıtma eğrisi

Tablo 12.8. *Yüzey işlem uygulanan KE ilave edilen PP/PHB numunelerinin DSC verileri*

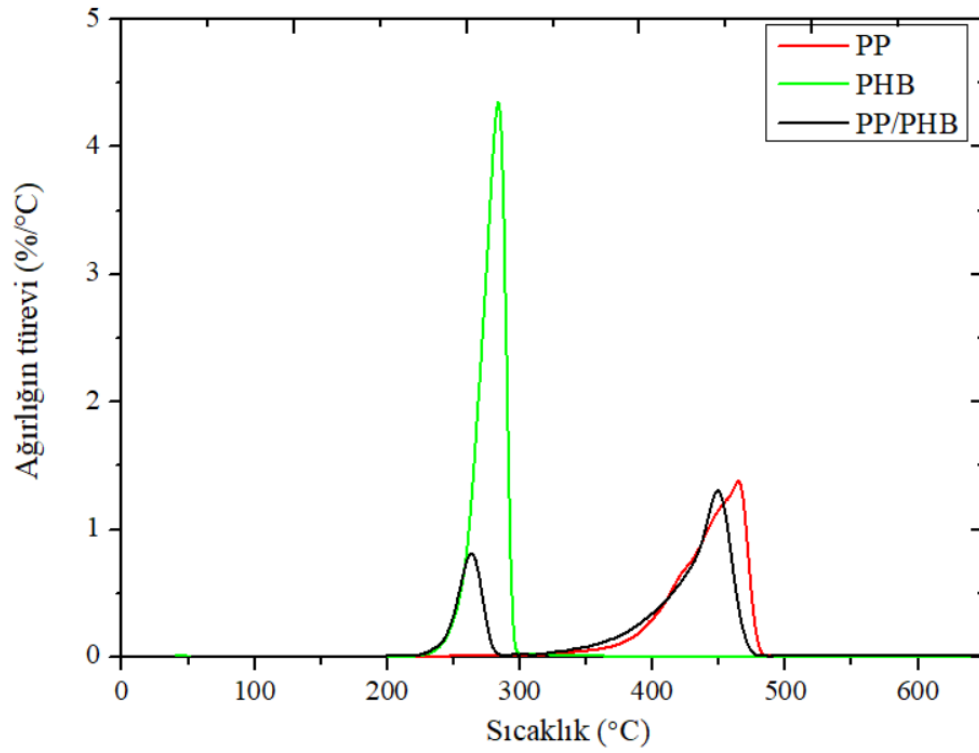
Numune	Kristallenme sıcaklığı (°C)	Kristallenme entalpisi (J/g)	Erime sıcaklığı (°C)	Erime entalpisi (J/g)	Kristallenme derecesi (%)
PP/PHB	128	28	160	35	21
PP/PHB/KE	128	31	161	22	13
PP/PHB/ALKE	128	36	162	26	16
PP/PHB/SİLANKKE	127	29	164	35	21

12.2.4.2. TGA

PP, PHB ve PP/PHB numunelerinin TGA sonuçları Tablo 12.9’da verilmiştir. PP’nin ısıl bozunma sıcaklığı değeri 421 °C, maksimum bozunma sıcaklığı 464 °C olup bu sıcaklıkta %38,7 kütle kaybına ulaşılmıştır. Analiz sonucu kalan kütle %24’tür. Kalan kütle ticari PP’nin içerisindeki talktan kaynaklanmaktadır. PHB’nin bozunmaya başladığı sıcaklık değeri 266 °C’dir. 283 °C’deki maksimum bozunma sıcaklığında %32,9 kütle kaybına ulaşılmıştır. 600 °C sonunda kalan kütle %0,18’dir. PHB, 267-300 °C aralığında hızlı bir kütle kaybına uğramıştır. Bu kütle kaybı, polimer zincirlerinin ısıl etki altında bozunması ve düşük molekül ağırlıklı gazların ayrılması ile açıklanabilir. PHB rastgele zincir kırılması, zincir uçlarından bozunma ve ana zincir bozunma olarak meydana geldiği düşünülmektedir. Bozunma sonucunda CO₂, su buharı, düşük moleküler ağırlıklı organik bileşikler oluşur. Isı akışı eğrisinde belirli sıcaklıklarda endotermik tepkimeler gerçekleşmesi ve bozunma sürecinde ortaya çıkan enerji, polimer zincirlerinin bozunduğunun göstergesidir. PP/PHB numunesinin maksimum bozunma sıcaklıkları 261°C ve 447°C olarak belirlenmiştir. DTA grafiğinde PP ve PHB’nin bozunmaları iki ayrı pik olarak görülmüştür (Şekil 12.27) [45].



Şekil 12.27. PP, PHB, PP/PHB numunelerinin TGA Termogramı



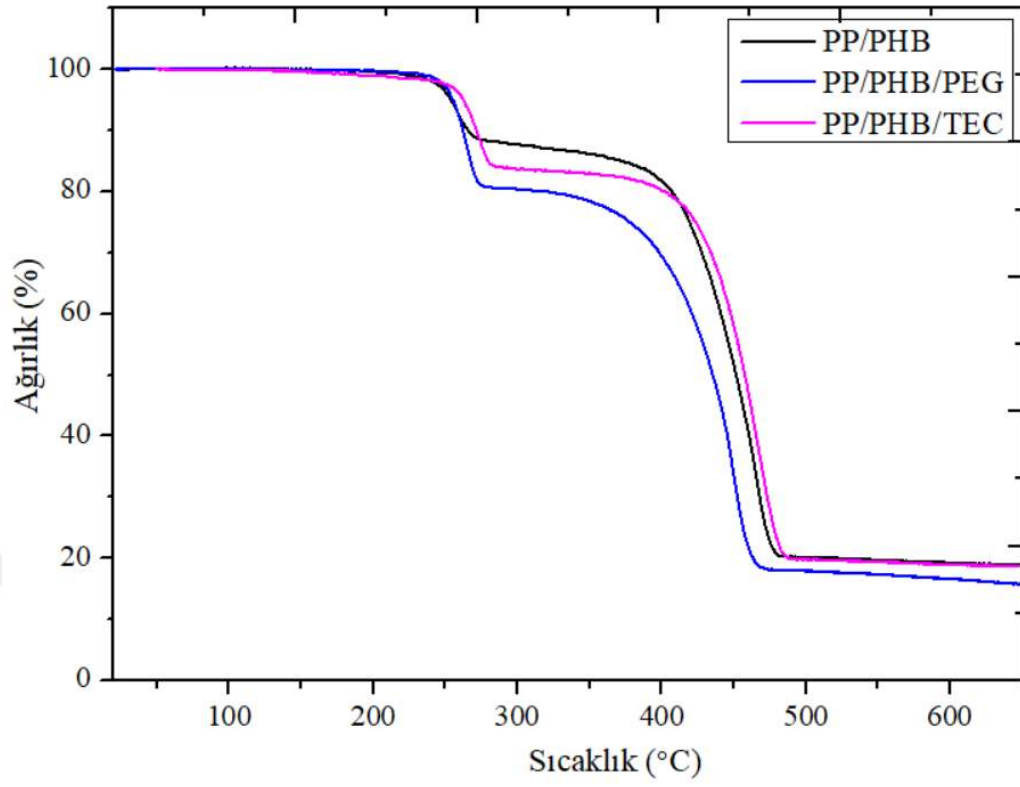
Şekil 12.28. PP,PHB,PP/PHB numunelerinin DTA Termogramı

Tablo 12.9. *PP, PHB ve PP/PHB numunelerinin bozunma sıcaklığı değerleri*

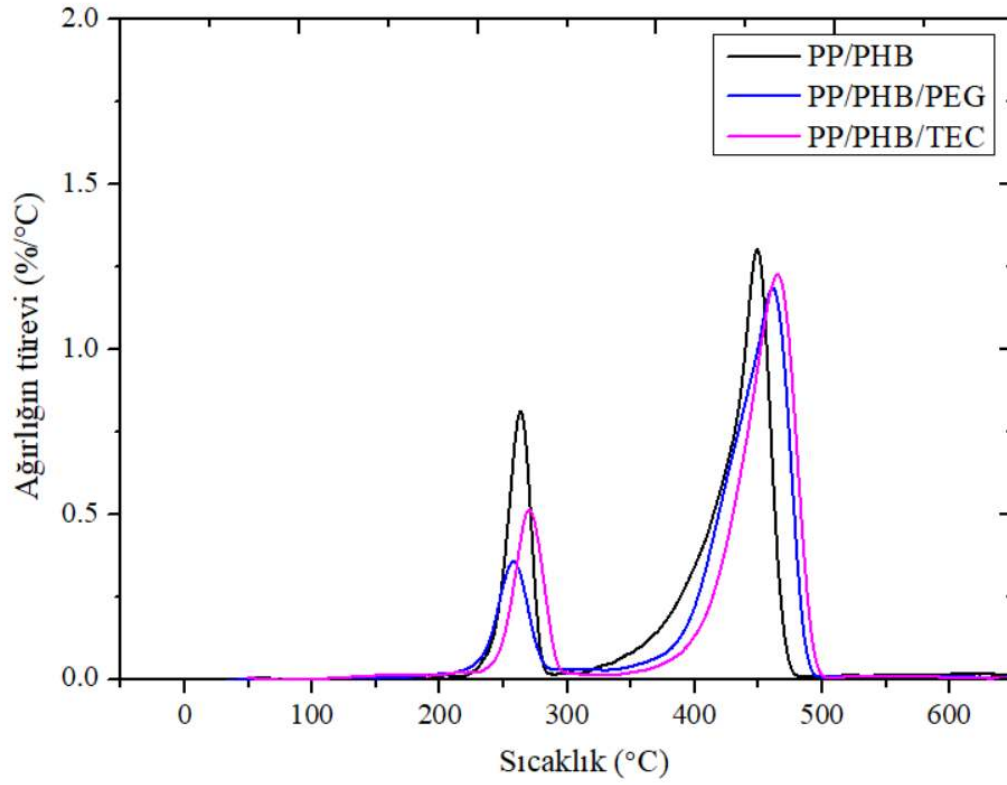
Numune	T _{onset1} (°C)	T _{onset2} (°C)	T _{maks1} (°C)	T _{maks2} (°C)
PP		421		464
PHB	266		283	
PP/PHB	251	417	261	447

Plastikleştirici etkisi

PP/PHB numunelerine plastikleştirici ilavesi sonucu bozunma sıcaklığı değerleri Tablo 12.10’da verilmiştir. Bu çalışma kapsamında elde edilen termal analiz sonuçları literatürde yer alan çalışma sonuçları ile uyumlu bulunmuştur. PP/PHB karışımına plastikleştirici olarak PEG ilavesiyle termal bozunma sıcaklığı azalmıştır. PEG düşük moleküler ağırlığı ve uçucu bileşen varlığı ile bozunma sıcaklığını düşürmüştür. PEG katkısı PHB zincirleri arasında mobilitiyi arttırarak termal stabiliteyi azaltmış, kristal düzeni bozarak daha düşük sıcaklıklarda bozunmasına neden olmuştur [181,188] PEG, PHB zincirleri arası mesafeyi arttırmış [181] ve ilk kütle kaybında %7 artış görülmüştür. TEC ilavesi ile bozunmaya başlama sıcaklığı artmıştır. TEC, PHB’nin bozunmasını geciktiren ve stabilizasyon sağlayan bir etkiye sahiptir [188]. TEC ilavesi, T_{onset2} değerini arttırmıştır. Böylece bozunmaya karşı dayanım artmıştır. DSC ve TGA analizleri birlikte değerlendirildiğinde PEG ilavesi kristallenmeyi arttırmıştır, termal kararlılığı azaltmış, PHB fazına yumuşatıcı etki göstermiştir [188]. TEC ilavesi ise kristallenme ve termal kararlılığı arttırmıştır. Plastikleştiricilerin sağladığı yağlayıcı etki, polimer zincirleri arasında sürtünmenin azalmasına katkı sağlamıştır, böylelikle termal kararlılıkta artış görülmüştür. Plastikleştirici ilavesi her zaman olumlu etki yaratmadığı gibi bazı durumlarda termal kararlılığı düşürebilmektedir. Ticari polipropilenin içerisinde bulunan katkı malzemeleri ve kullanılan plastikleştirici arasındaki uyum, etkileşimlerin karışımın termal kararlılığını etkilemektedir [184].



Şekil 12.29. PP/PHB, PP/PHB/TEC, PP/PHB/PEG numunelerinin TGA Termogramı



Şekil 12.30. PP/PHB, PP/PHB/TEC, PP/PHB/PEG numunelerinin DTA Termogramı

Tablo 12.10. PP/PHB numunelerine plastikleştirici ilavesi sonucu bozunma sıcaklığı değerleri

Numune	T _{onset1} (°C)	T _{onset2} (°C)	T _{maks1} (°C)	T _{maks2} (°C)
PP/PHB	251	417	261	447
PP/PHB/PEG	244	428	257	460
PP/PHB/TEC	259	434	268	461

Uyumlaştırıcı etkisi

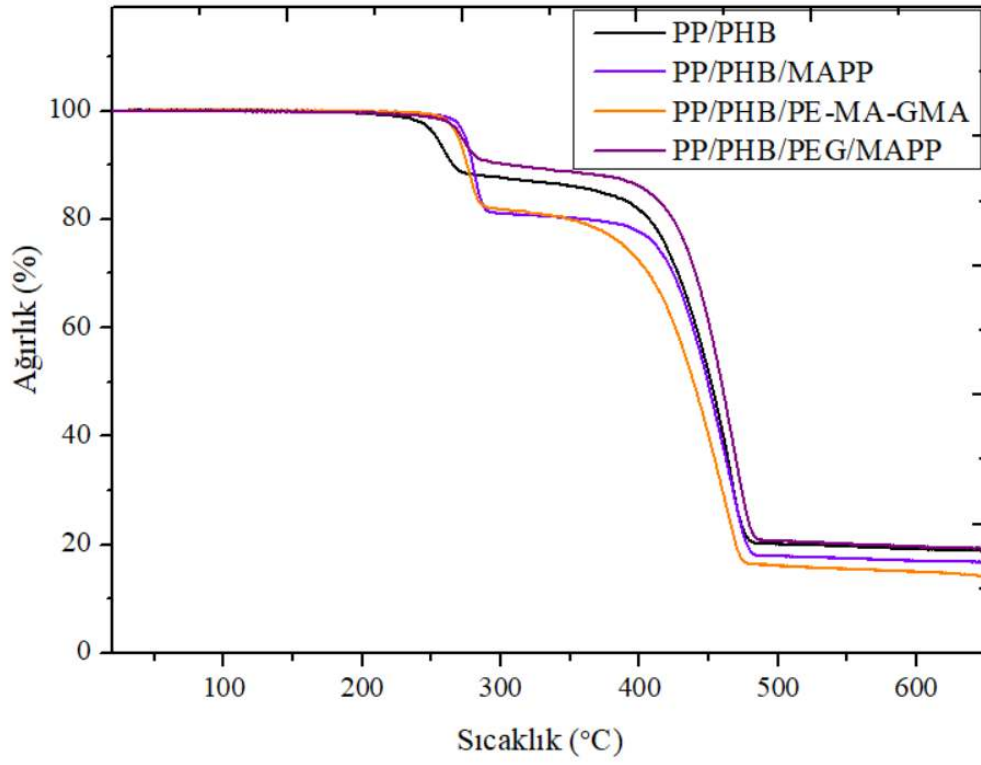
Polimer karışımlarını uyumlu hale getirmek için uyumlaştırıcı katkı malzemeleri kullanmak gerekir. Sadi ve arkadaşları, PP/PHB karışımına farklı katkı malzemeleri ekleyerek karışımların uyumluluğunu arttırmak için çalışmalar gerçekleştirmiştir [83]. Tablo 12.11’de PP/PHB numunelerine uyumlaştırıcı ilavesi sonucu bozunma sıcaklığı değerleri, Şekil 12.31’de uyumlaştırıcı ilave edilen PP/PHB numunelerinin TGA termogramları verilmiştir. İki aşamalı bozunma görülmüştür. PHB karışımına uyumlaştırıcı ilavesi ile literatürle uyumlu olarak bozunma sıcaklığı ve bozunma miktarı artmıştır [151]. Uyumlaştırıcı ilavesi termal stabiliteyi arttırmıştır. Maksimum bozunma sıcaklıkları artmıştır. DSC sonuçları ile uyumlu olarak fazlar arasındaki etkileşimin arttığı söylenebilir (Tablo 12.6).

Tablo 12.11. PP/PHB numunelerine uyumlaştırıcı ilavesi sonucu bozunma sıcaklığı değerleri

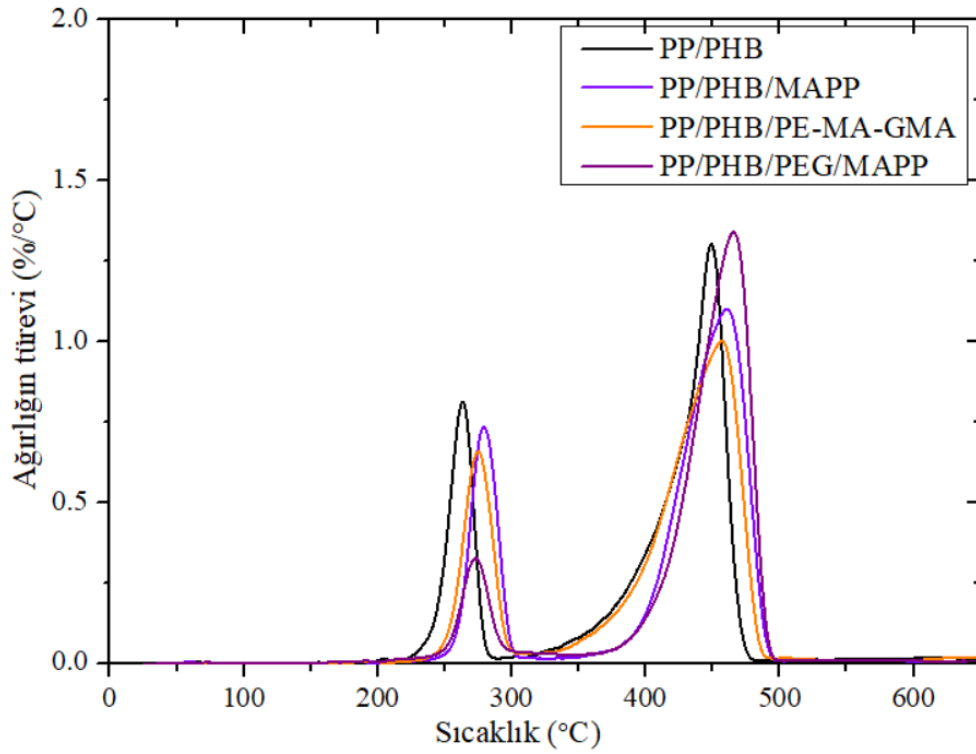
Numune	T _{onset1} (°C)	T _{onset2} (°C)	T _{maks1} (°C)	T _{maks2} (°C)
PP/PHB	251	417	261	447
PP/PHB/ MAPP	271	424	278	456
PP/PHB/PE-MA-GMA	264	413	274	451
PP/PHB/PEG/MAPP	259	422	272	465

Şekil 12.29’da PP/PHB/PEG numunesinin bozunmasının daha erken başlaması, PEG’in düşük molekül ağırlıklı ve uçucu bir plastikleştirici olması nedeniyle karışımın termal kararlılığını düşürdüğünü göstermektedir. PEG, polimer zincirlerinin hareketliliğini artırarak bozunma sıcaklıklarını düşürmektedir. MAPP katkısı ise PP ile PHB arasında ara yüzey uyumunun artması bozunma sıcaklığını artırır, böylelikle kompozitin termal dayanımını iyileştirdiği söylenebilir. PEG ve MAPP’in birlikte kullanıldığı PP/PHB/PEG/MAPP numunesinin bozunma sıcaklıklarının, yalnızca PEG içeren numuneye göre daha yüksek olması ile MAPP’in PEG’in etkisini dengelediğini

görülmektedir. Bu sonuçlar, PEG'in termal kararlılığı azaltan, MAPP'ın ise artıran bir katkı olduğunu göstermektedir [151].



Şekil 12.31. PP/PHB, PP/PHB/PEG, PP/PHB/MAPP, PP/PHB/PEG/MAPP numunelerinin TGA termogramı



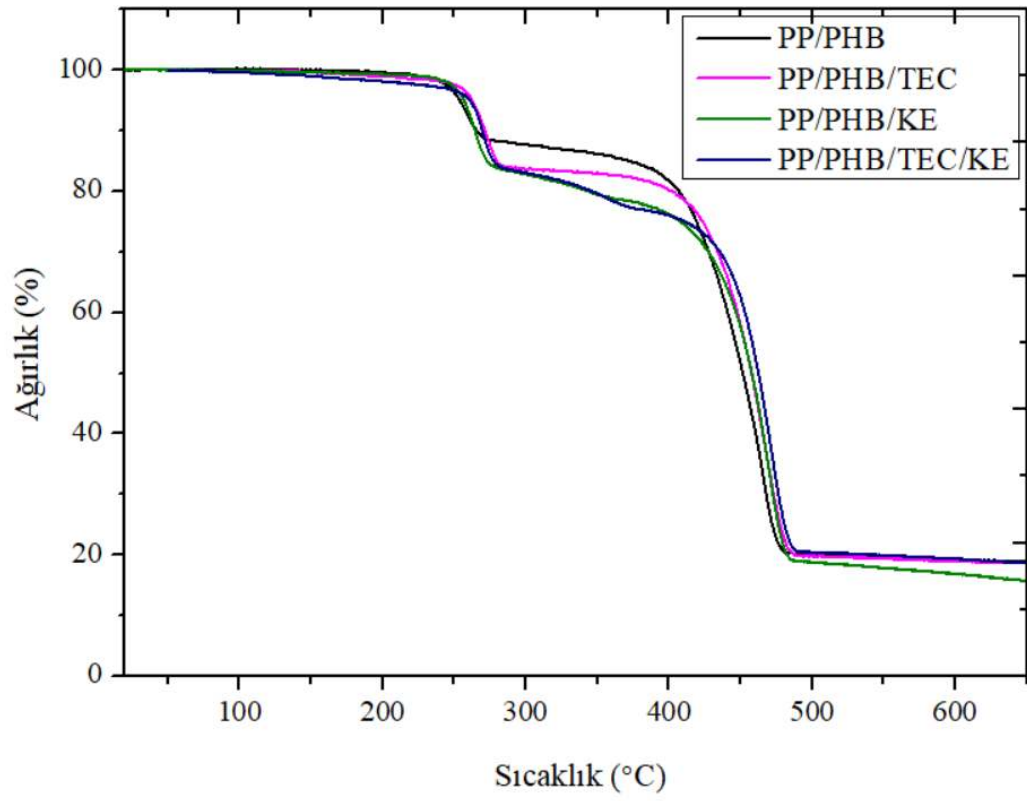
Şekil 12.32. PP/PHB, PP/PHB/PEG, PP/PHB/MAPP, PP/PHB/PEG/MAPP numunelerinin DTA termogramı

Tarım ürünü etkisi

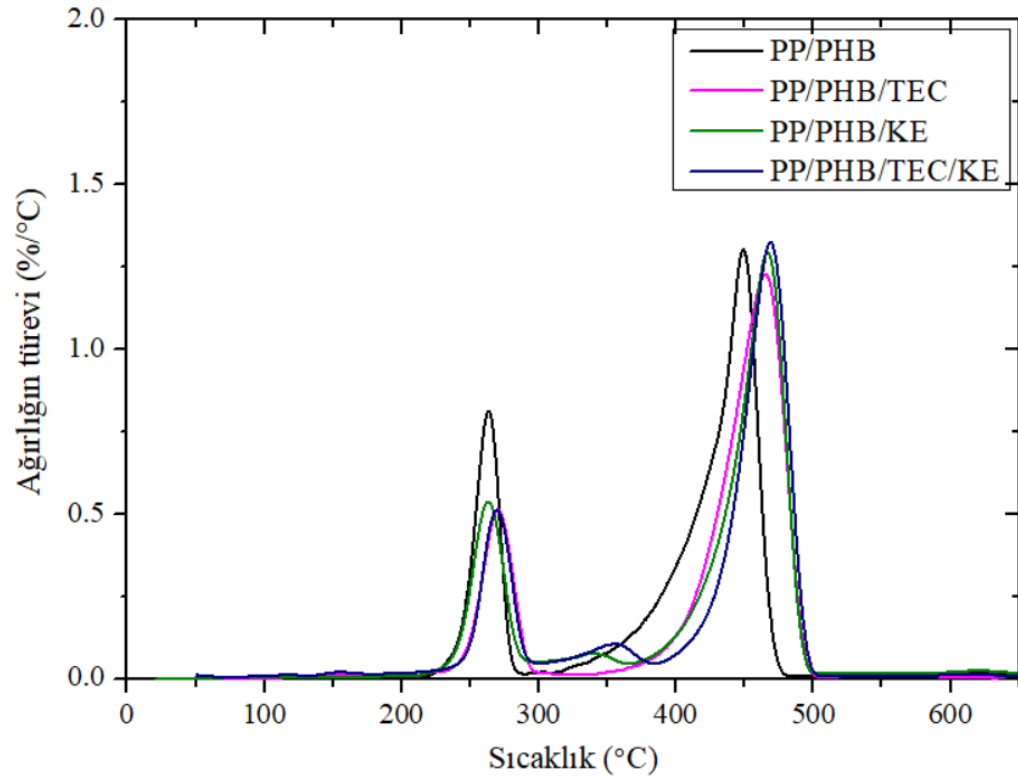
PP/PHB numunesine TEC ve KE ilavesi ile elde edilen örneklerin TGA sonuçları Şekil 12.33 ve Tablo 12.11’de verilmiştir. PP/PHB numunesi yaklaşık 250°C ‘de PHB’nin karakteristik ilk bozunma adımını göstermektedir. TEC ilavesi ile PP/PHB/TEC numunesinde bozunmaya başlama sıcaklığını 5°C arttırmıştır.

KE ilaveli numunelerde ise KE’nin doğal lif yapısı nedeniyle daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlamıştır. İlk bozunma kenevirin nemini gidermesi ile başlar. Oda sıcaklığından yaklaşık 250-300 C°’ye kadar su kaybı gerçekleşmiştir. Daha sonra görülen ikinci ve üçüncü bozunma aşamalarında hemiselüloz ve selülozun bozunma aşamaları görülmüştür [88]. TEC ve KE katkıları PP matrisin termal kararlılığını arttırmıştır.

PP/PHB karışımına yüzey işlem uygulanan KE ilavesi ile bozunma sıcaklığı artmıştır. ALKE’deki hemiselüloz ve lignin bileşenlerinin bir kısmı uzaklaştırılması bozunma sıcaklığının 251°C’den 256°C’ye artışına neden olmuştur. Maksimum bozunma sıcaklıkları saf kenevir ilavesinde 263°C iken alkali işlem uygulanan kenevir ilavesi ile 266 °C’ye çıkmıştır.



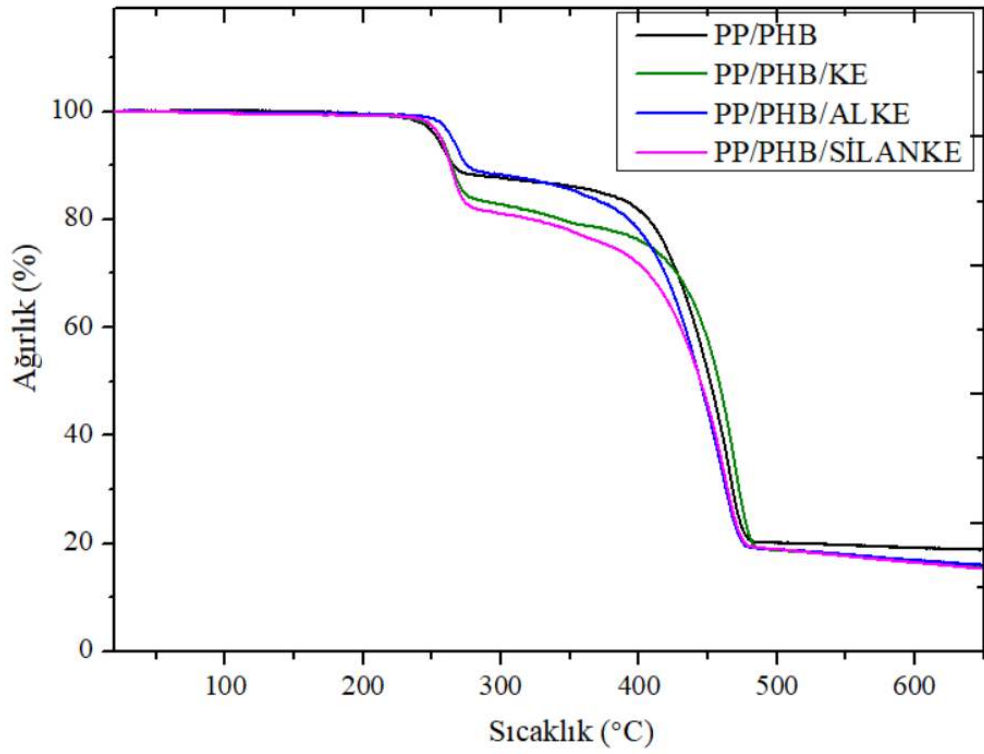
Şekil 12.33. PP/PHB, PP/PHB/TEC, PP/PHB/KE, PP/PHB/TEC/KE numunelerinin TGA termogramı



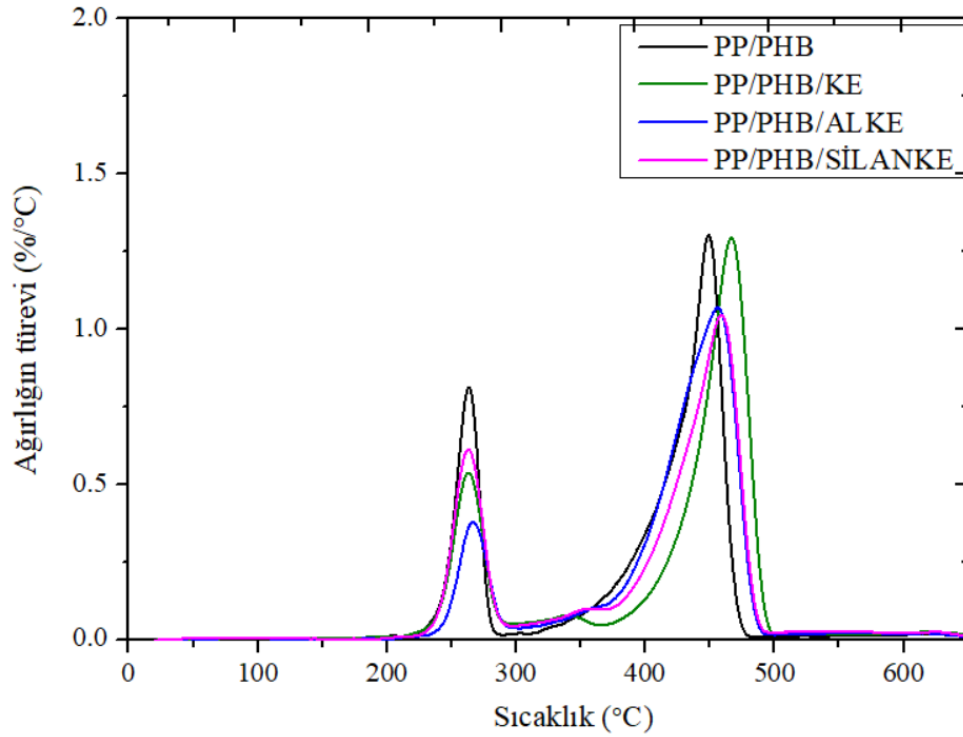
Şekil 12.34. PP/PHB, PP/PHB/TEC, PP/PHB/KE, PP/PHB/TEC/KE numunelerinin DTA Termogramı

Tablo 12.12. *PP/PHB numunelerine tarım ürünü ve plastikleştirici ilavesi sonucu bozunma sıcaklığı değerleri*

Numune	T _{onset1} (°C)	T _{onset2} (°C)	T _{maks1} (°C)	T _{maks2} (°C)
PP/PHB	251	417	261	447
PP/PHB/KE	251	441	263	463
PP/PHB/TEC	260	434	268	461
PP/PHB/TEC/KE	248	434	269	471



Şekil 12.35. *PP/PHB, PP/PHB/KE, PP/PHB/ALKE, PP/PHB/SİLANK numunelerinin TGA termogramı*



Şekil 12.36. PP/PHB, PP/PHB/KE, PP/PHB/ALKE, PP/PHB/SİLANK numunelerinin DTA termogramı

Tablo 12.13. PP/PHB numunelerine yüzey işlem uygulanan tarım ürünü ilavesi sonucu bozunma sıcaklığı değerleri

Numune	T _{onset1} (°C)	T _{onset2} (°C)	T _{maks1} (°C)	T _{maks2} (°C)
PP/PHB	251	417	261	447
PP/PHB/KE	251	441	263	463
PP/PHB/ALKE	256	417	266	450
PP/PHB/SİLANK	252	425	261	454

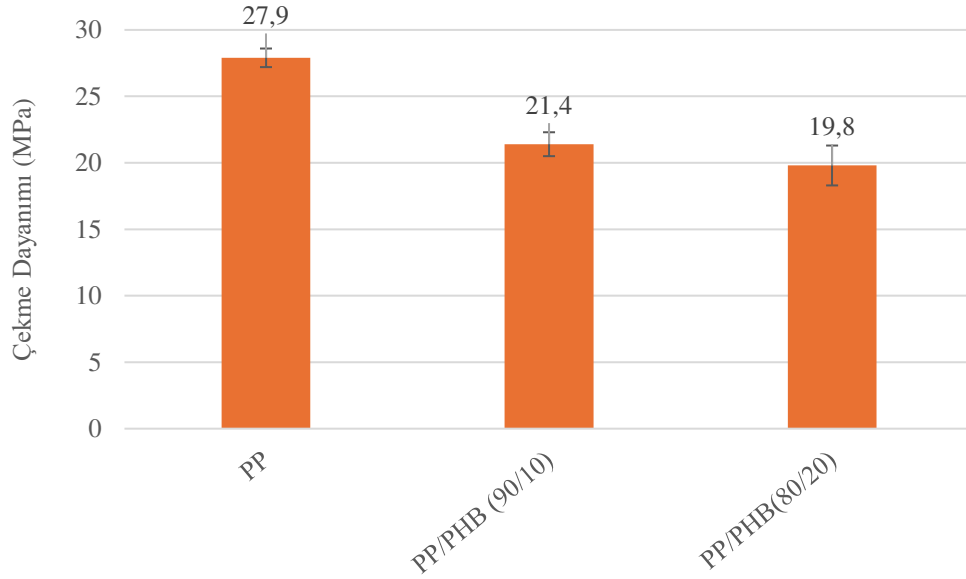
12.2.5. Mekanik test sonuçları

Hazırlanan karışımlara plastikleştirici, uyumlaştırıcı ve tarım ürünü ilavesinin mekanik özelliklere olan etkilerini incelemek için çekme testleri yapılmıştır.

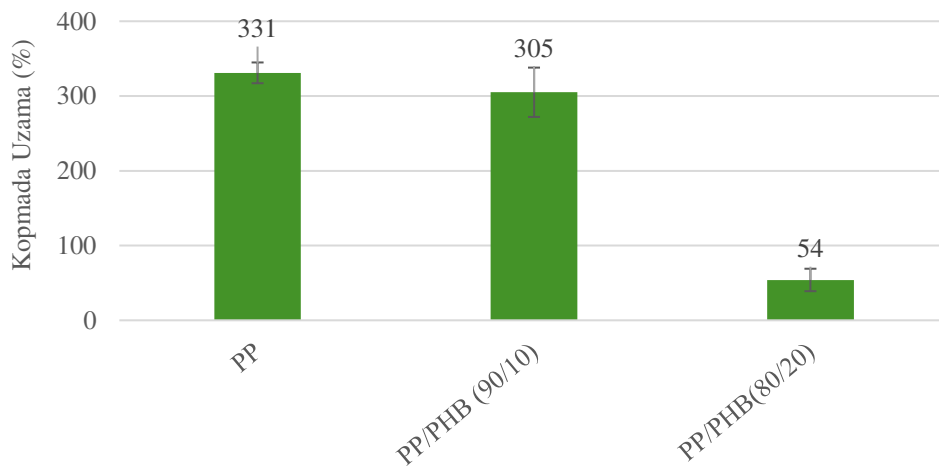
12.2.5.1. PHB miktarının etkisi

Farklı oranlarda hazırlanan PP/PHB polimer karışımlarının sonuçları Şekil 12.37, Şekil 12.38, Şekil 12.39’da görülmektedir. Çekme dayanımı, kopmada uzama ve Young modülü değerleri incelenmiştir. %30’a varan PHB oranlarına çıkıldığında proses sırasında güçlüklerle karşılaşmaktadır. Bu nedenle çalışmanın sonraki aşamalarında %20 PHB oranı tercih edilmiştir. Artan PHB miktarı ile literatürle uyumlu olarak çekme dayanımı

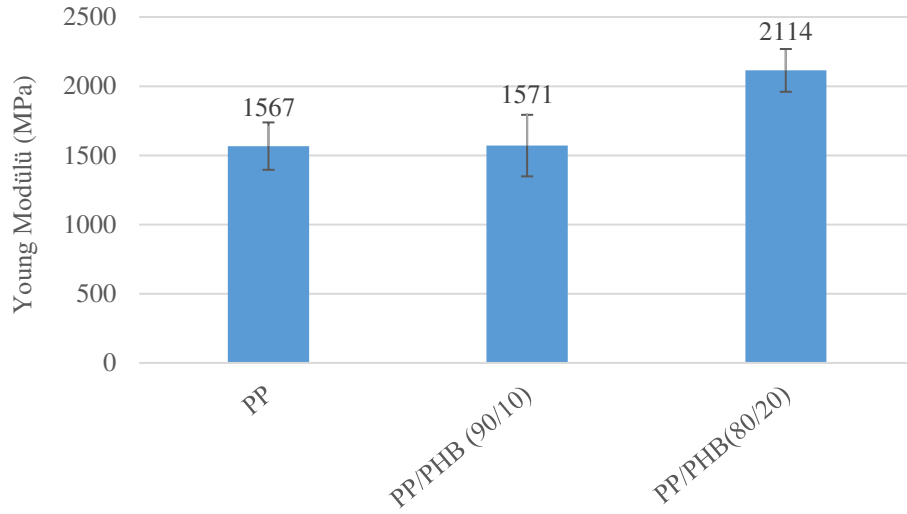
ve kopmada uzama değeri düşüş, Young modülü değeri ise artış gözlenmektedir [43]. PHB yüksek kristallığe sahip, rijit bir polimerdir. Bu nedenle PP/PHB karışımlarında PHB içeriği arttıkça kırılmalık ve Young modülü artmıştır. Ayrıca DSC ve SEM’de gözlenen PHB’nin kristalin yapısı ve PP ile etkileşiminin sınırlı olması çekme dayanımı, kopmada uzama gibi mekanik özelliklerin düşmesine sebep olmuştur.



Şekil 12.37. Saf PP ve PP/PHB karışımlarının çekme dayanımı değeri



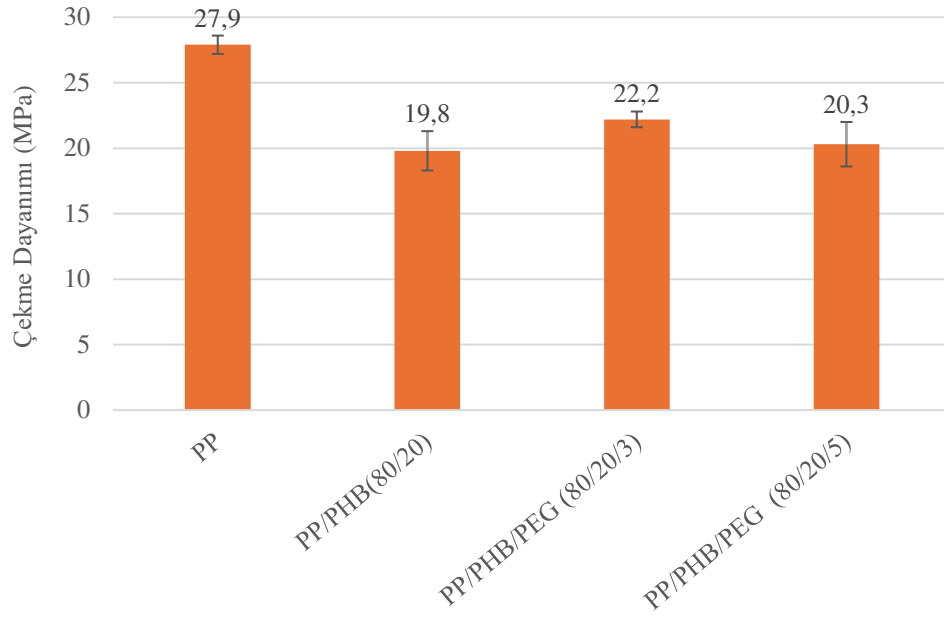
Şekil 12.38. Saf PP ve PP/PHB karışımlarının kopmada uzama değeri



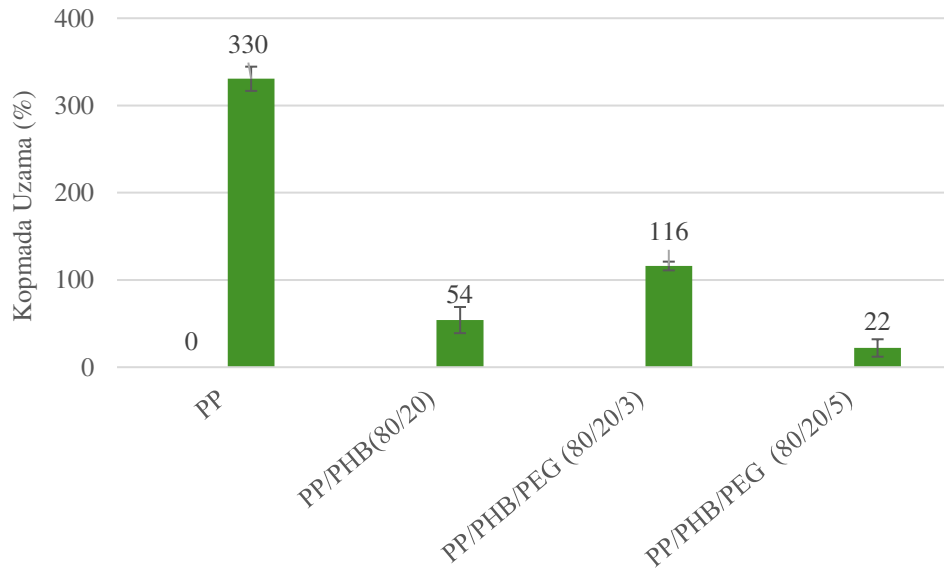
Şekil 12.39. Saf PP ve PP/PHB karışımlarının Young modülü değerleri

12.2.5.2. Plastikleştirici etkisi

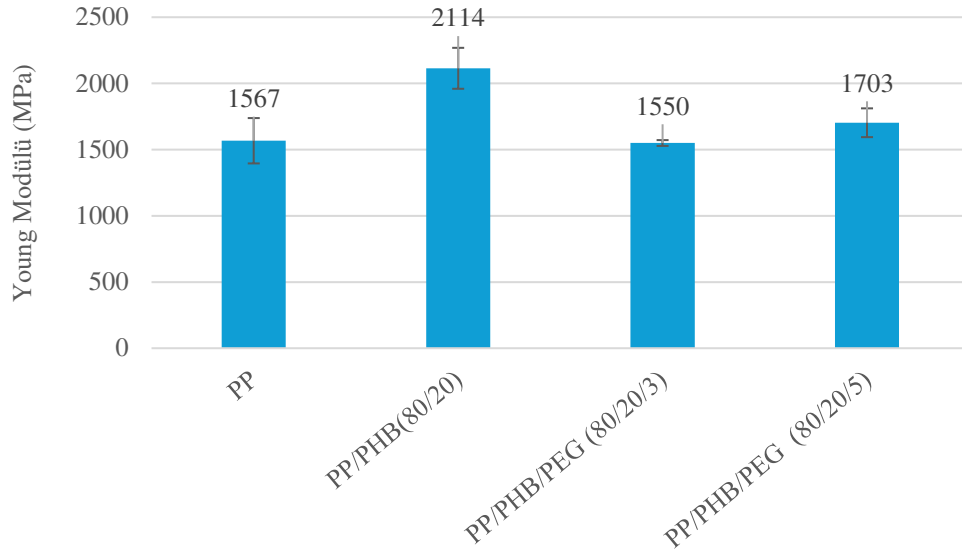
Şekil 12.40, Şekil 12.41 ve Şekil 12.42’de PP/PHB (80/20) karışımı içerisinde plastikleştirici etkisi incelenmiştir. Plastikleştirici olarak %3 ve 5 oranlarında PEG ve TEC kullanılmıştır. %3 oranında plastikleştirici ilavesi mekanik özellikleri arttırmıştır. %5 PEG derişiminin çekme dayanımı, kopmada uzama değerlerinde düşüşe neden olması ile artan derişimin mekanik özellikleri olumsuz etkilediği görülmektedir [124]. Diğer taraftan, El hadi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada plastikleştirici ilavesinin PHB’nin sertliğini azaltarak kopmada uzama değerini arttırdığını raporlamışlardır [187]. SEM görüntülerinde plastikleştirici ilavesi ile PHB fazının küresel yapılarının küçüldüğü ve PHB’yi yumuşattığı söylenebilir. Optimum (%3) oranda PEG ilavesi, literatürle ve SEM görüntüleri ile uyumlu olarak zincirler arası etkileşimi ve hareketliliği artırarak karışımın kopmada uzama değerini arttırmıştır [190].



Şekil 12.40. PEG ilavesinin PP/PHB karışımlarında çekme dayanımına etkisi

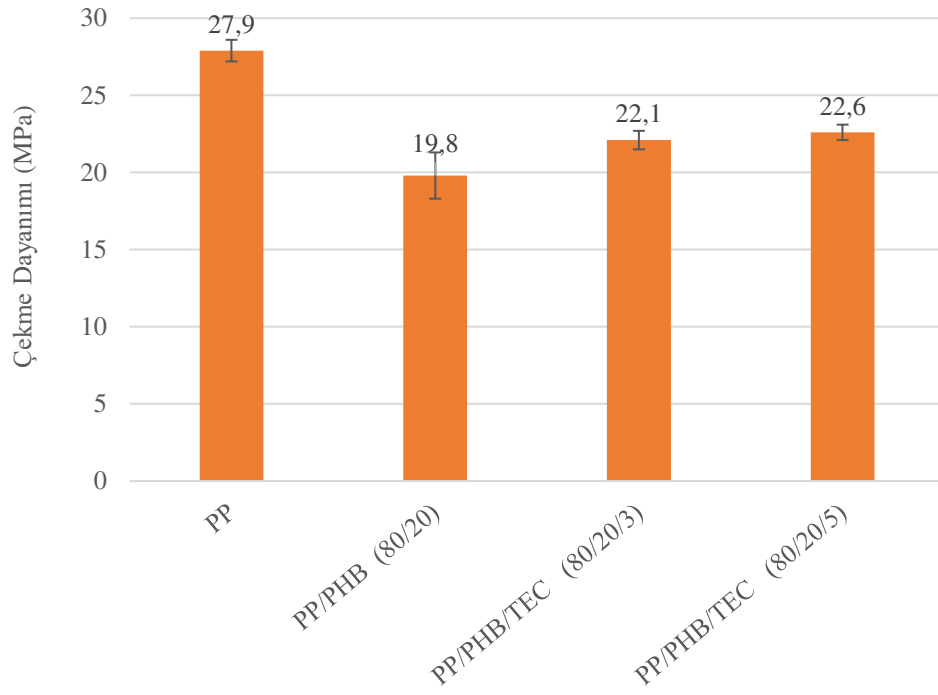


Şekil 12.41. PEG ilavesinin PP/PHB karışımlarında kopmada uzamaya etkisi

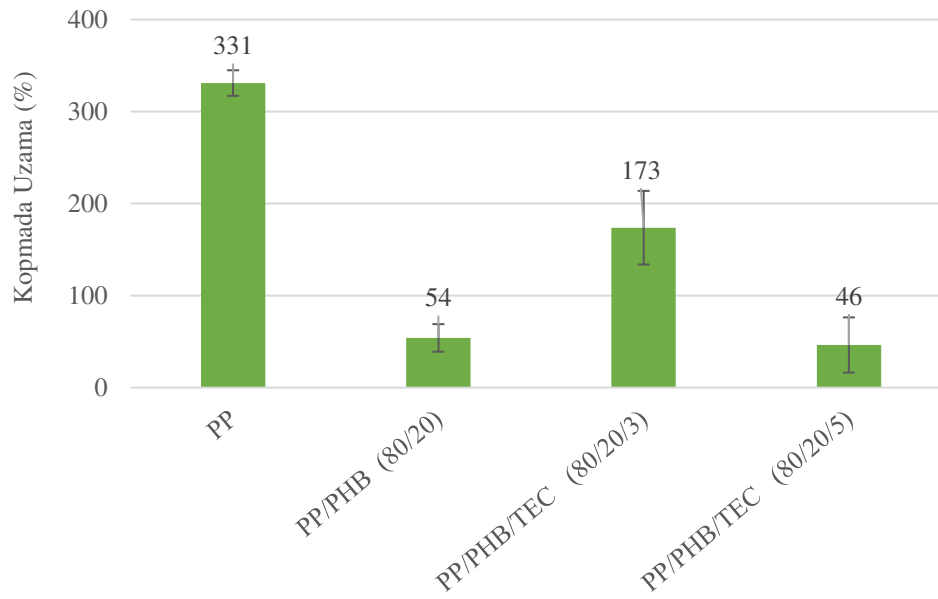


Şekil 12.42. PEG ilavesinin PP/PHB karışımlarında Young modülüne etkisi

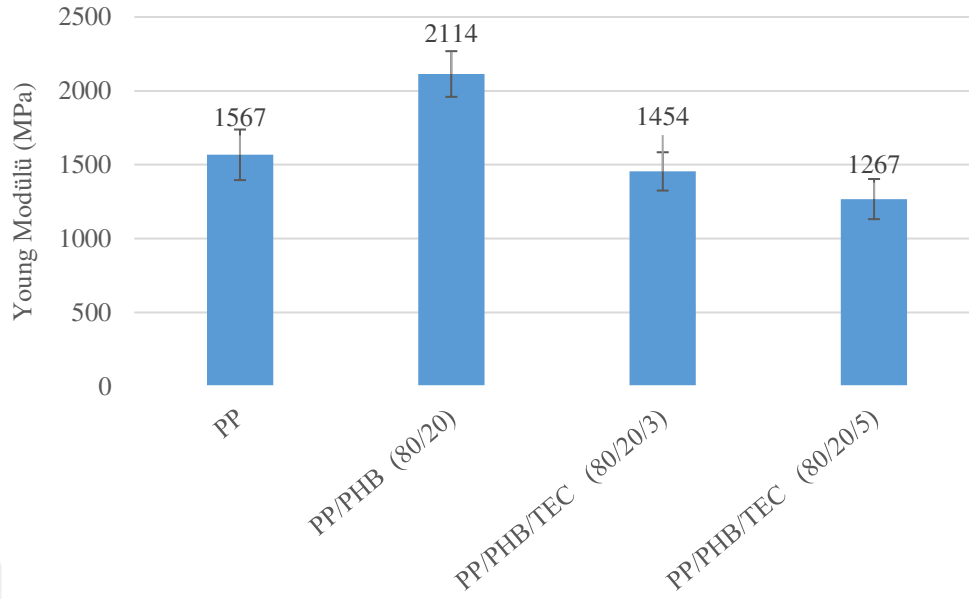
Şekil 12.43'te artan TEC ilavesi ile çekme dayanımı değeri önemli bir değişiklik göstermezken kopmada uzama ve Young modülü değerlerinde %5 TEC ilavesi ile büyük bir düşüş gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlarda, düşük oranlarda TEC ilavesinin, düşük moleküler ağırlığa sahip olması nedeni ile polimer zincirler arasındaki boşlukları tamamlayarak zincir hareketliliğini, böylece kopmada uzama değerini arttırdığı düşünülebilir. Literatürde yapılan çalışmalarda TEC ilavesi ile kopmada uzama artarken, Young modülü azalır [122,186]. %3 TEC ilavesi optimum oranda plastikleştirici etkisi göstererek mekanik özelliklerde iyileşme sağlamıştır. Plastikleştirici ilavesi ile polimer zincirlerinin hareketliliği artarak kristallenme derecesi düşmüştür, böylelikle karışımın esnekliğini, kopmada uzama değerini arttırmıştır. Tablo 12.5'te verilen DSC sonuçları ile uyumludur. TEC ilavesi PP/PHB karışımında %173 ile maksimum kopmada uzama değerini göstererek polipropilene en yakın değeri veren formülü içeriyor olması nedeniyle çalışmanın bundan sonraki aşamalarında %3 oranında TEC kullanımı tercih edilmiştir.



Şekil 12.43. TEC ilavesinin PP/PHB karışımlarında çekme dayanımına etkisi



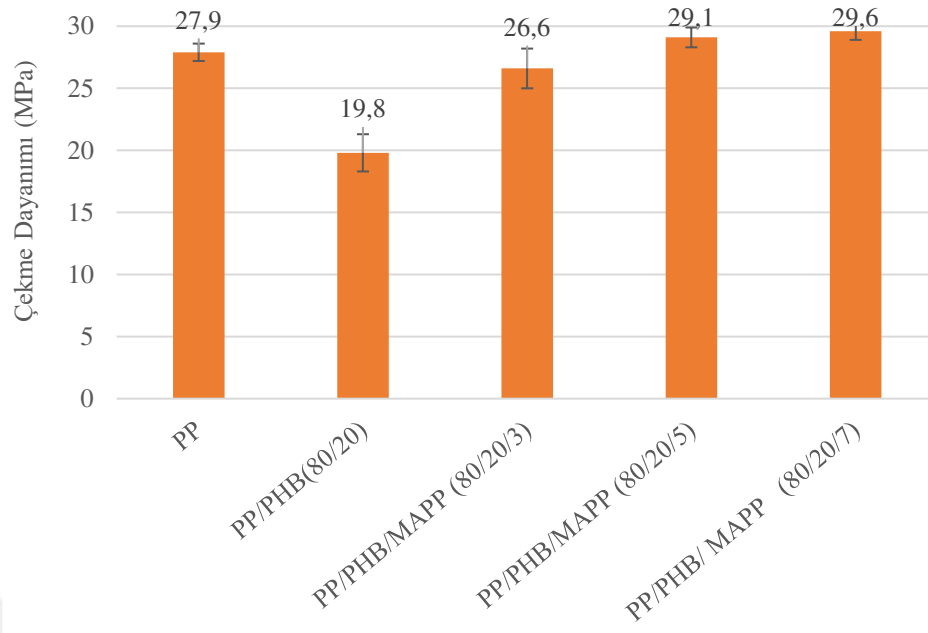
Şekil 12.44. TEC ilavesinin PP/PHB karışımlarında kopmada uzamaya etkisi



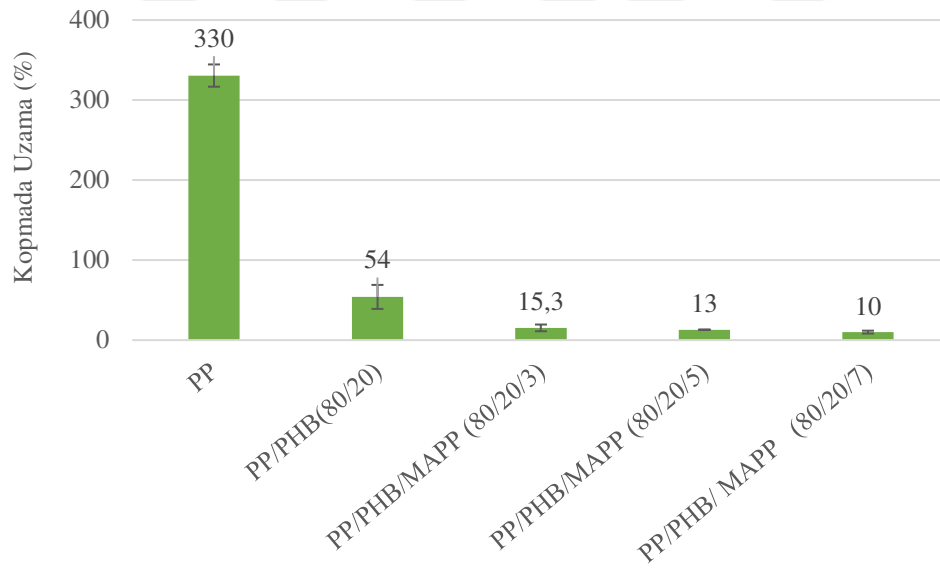
Şekil 12.45. TEC ilavesinin PP/PHB karışımlarında Young modülüne etkisi

12.2.5.3. Uyumlaştırıcı etkisi

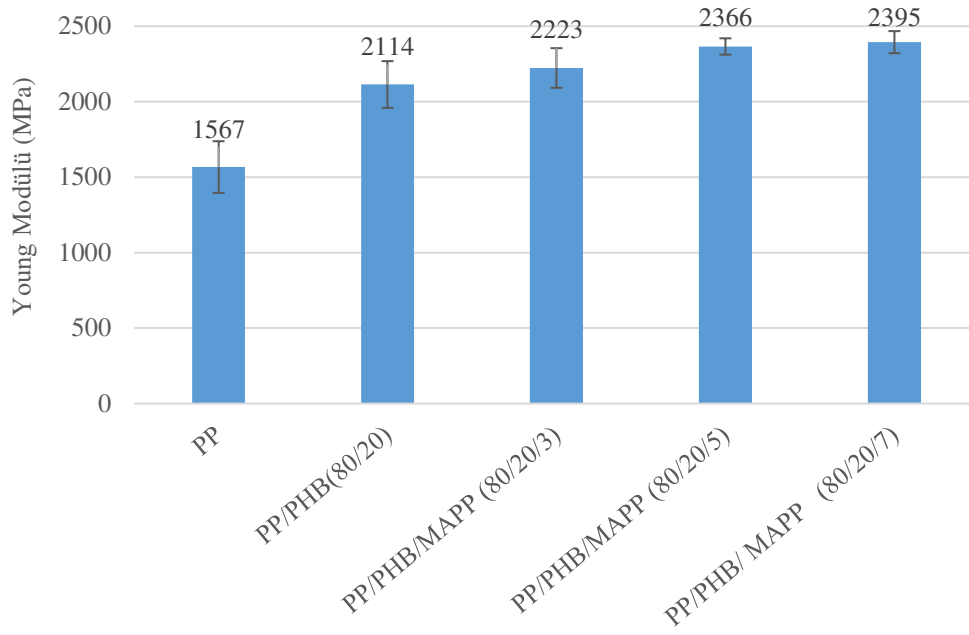
Çalışmada PP/PHB (80/20) karışımı için %3,5 ve 7 oranlarında uyumlaştırıcı olarak MAPP ve PE-MA-GMA kullanılmıştır. Artan MAPP konsantrasyonu çekme dayanımı değerinde artışı sağlamaktadır. PP/PHB karışımı için çekme dayanımı değeri 19,8 MPa iken, %5 oranında MAPP ilavesi ile 29,1 MPa, %7 oranında MAPP ilavesi ile ise 29,6 MPa değerine ulaşmıştır (Şekil 12.46). Artan MAPP konsantrasyonu kopmada uzama değerlerinde düşüğe (Şekil 12.47) diğer taraftan Young modülü değerlerinde artışa neden olmuştur (Şekil 12.48). SEM sonuçlarında görülen MAPP ilavesi ile PP ve PHB ara yüzey uyumunun artışı mekanik özelliklere de yansımıştır.



Şekil 12.46. MAPP ilavesinin PP/PHB karışımlarında çekme dayanımına etkisi

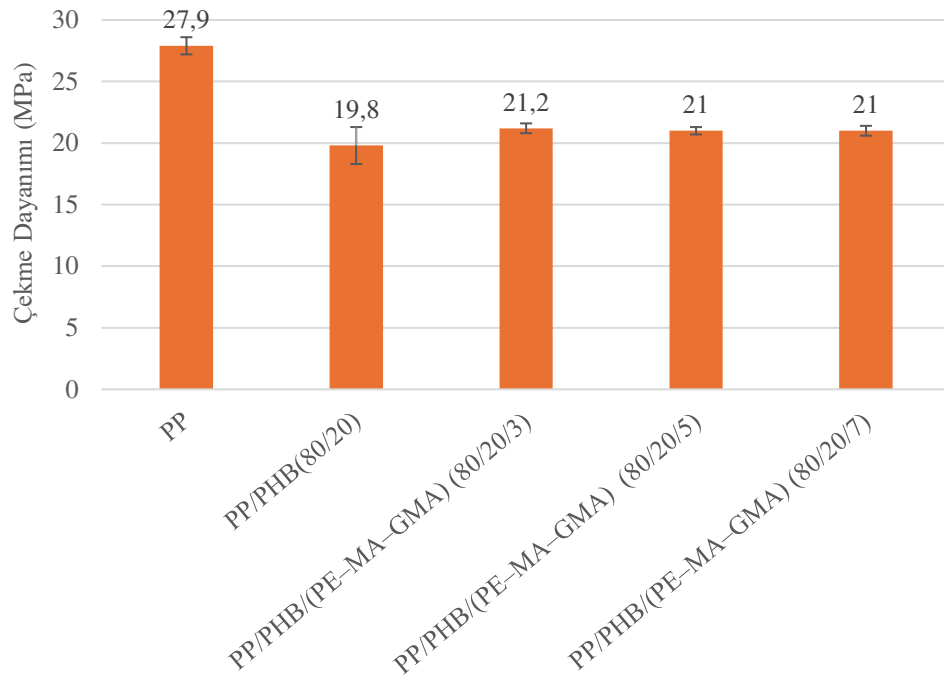


Şekil 12.47. MAPP ilavesinin PP/PHB karışımlarında kopmada uzamaya etkisi

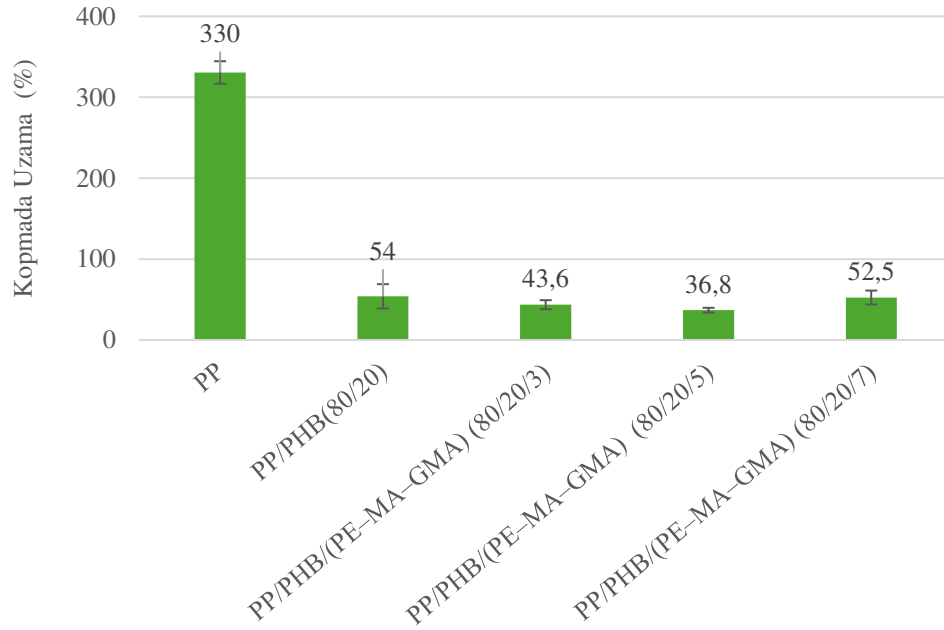


Şekil 12.48. MAPP ilavesinin PP/PHB karışımlarında Young modülüne etkisi

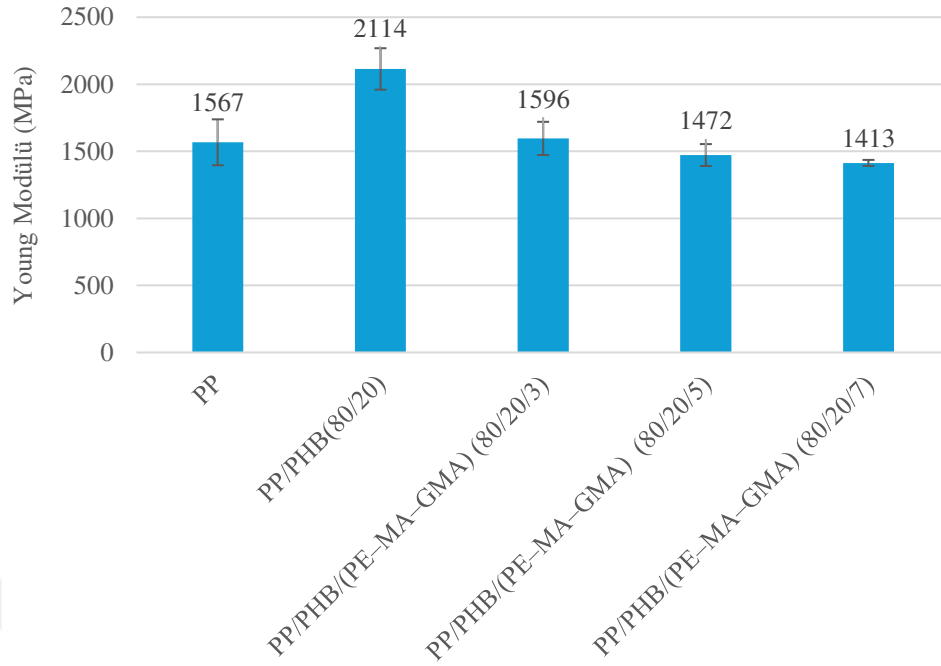
Artan PE-MA-GMA miktarının çekme dayanımı ve Young modülünü düşürmesi uyumlaştırıcının elastomerik yapısının karışıma elastikiyet vermesi ile yorumlanabilir. Şekil 12.7 ve Tablo 12.5'te verilen FTIR ve DSC sonuçlarına göre uyumlaştırıcı ilavesinin polimerlerin uyumunu arttırması beklenmiştir. Çekme dayanımının artışı SEM sonuçlarında görülen uyumlaştırıcı ile ara yüzey iyileşmesini doğrulamaktadır. Sadık ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada uyumlaştırıcı kullanılan PP/PHBV karışımlarında arayüzün güçlenmesiyle birlikte polimerler arasındaki yükün daha verimli aktarılması ve sistemin daha rijit hale gelmesiyle birlikte çekme dayanımı ve modülü artarken, zincir hareketliliğinin kısıtlanmasıyla birlikte kopmada uzama değeri azalmıştır [148]. Bizim çalışmamızda ise Young modülü MAPP kullanımı ile artarken, PE-MA-GMA kullanımı ile azalmıştır. SEM analizinde elde edilen bulgular mekanik test sonuçlarıyla birbirini destekler niteliktedir.



Şekil 12.49. *PE-MA-GMA ilavesinin çekme dayanımına etkisi*



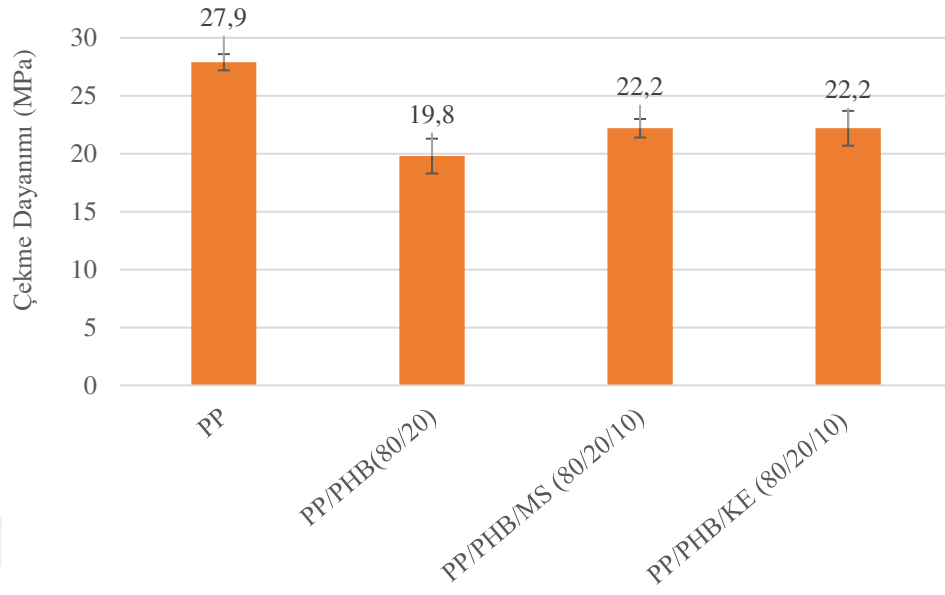
Şekil 12.50. *PE-MA-GMA ilavesinin kopmada uzamaya etkisi*



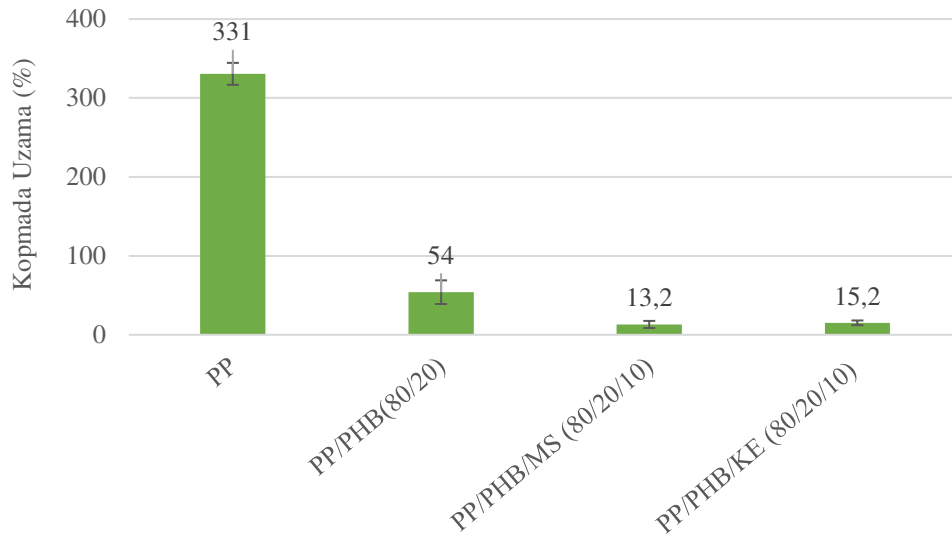
Şekil 12.51. PE-MA-GMA ilavesinin Young modülüne etkisi

12.2.5.4. Tarım ürünü etkisi

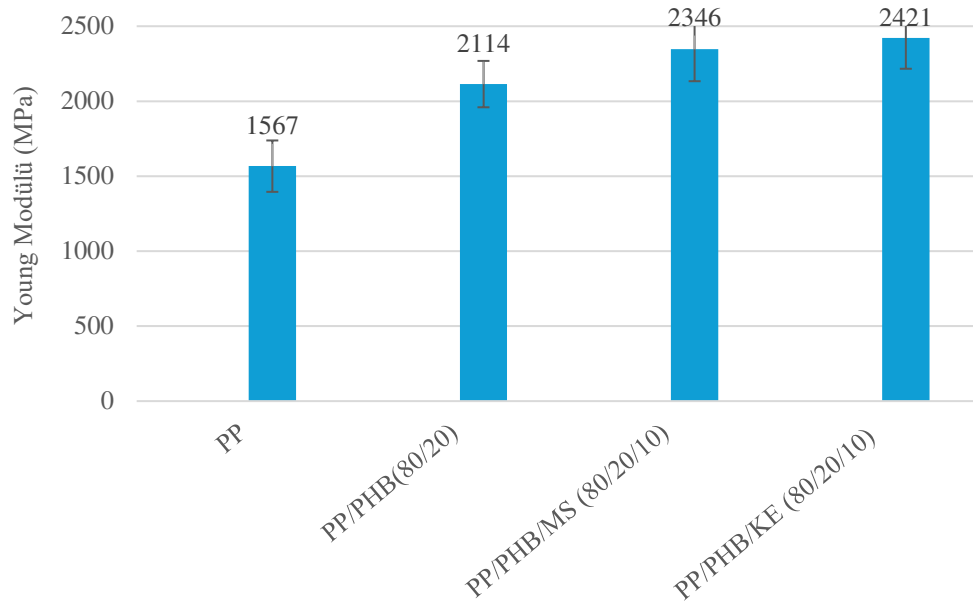
Yapılan çalışmalar sonucu PP/PHB (80/20) kompoziti üzerinde tarım ürünü etkisi incelenmiştir (Şekil 12.52, Şekil 12.53, Şekil 12.54). Tarım ürünlerinin selüloz, hemiselüloz, lignin oranı karışımın mekanik özelliklerini etkiler. KE ve MS ilavesi çekme dayanımını benzer oranlarda arttırmıştır. Selülozik yapıları rijitliği arttırarak young modülünü arttırmıştır. Ngaowthong ve arkadaşları, yaptığı çalışmada kenevir ilavesinin modülüsü arttırdığını raporlamışlardır [183].



Şekil 12.52. Tarım ürünü ilavesinin çekme dayanımına etkisi

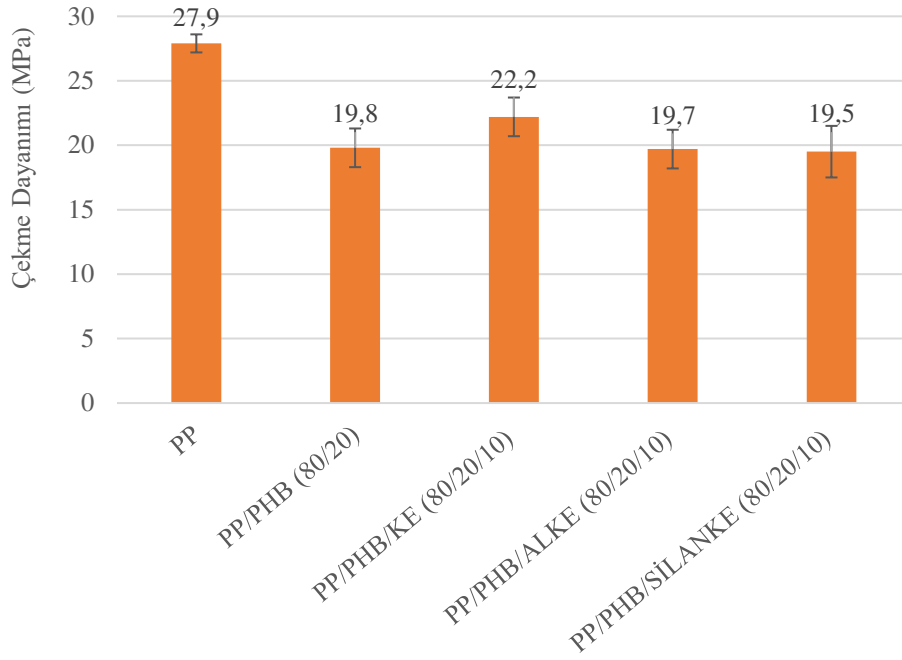


Şekil 12.53. Tarım ürünü ilavesinin kopmada uzamaya etkisi

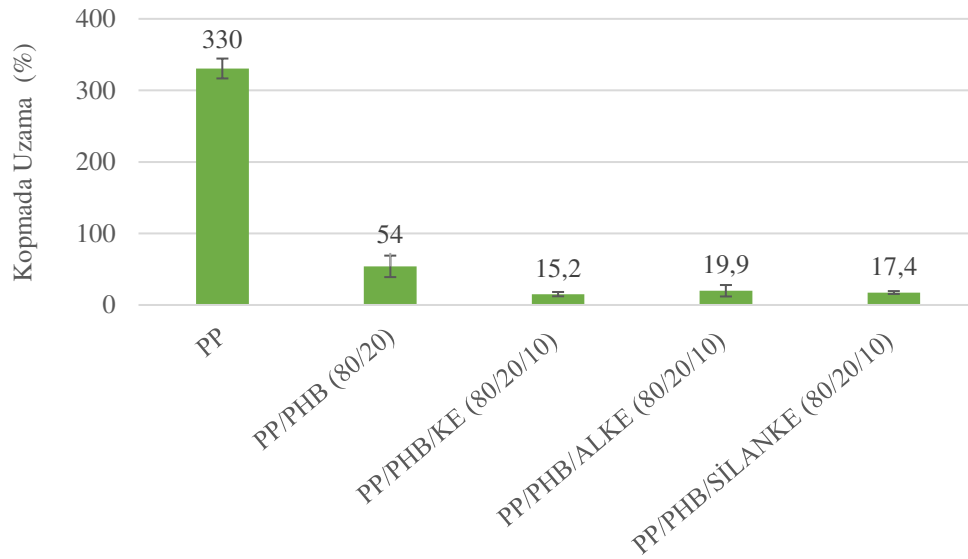


Şekil 12.54. Tarım ürünü ilavesinin Young modülüne etkisi

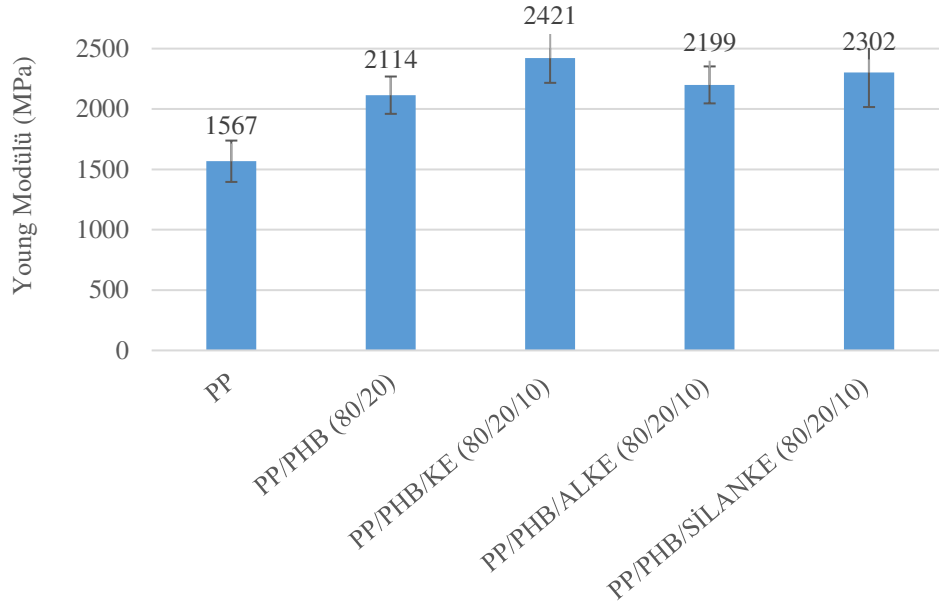
Yapılan çalışmalar sonucu PP/PHB (80/20) kompoziti üzerinde eklenen tarım ürününe uygulanan yüzey işlemin etkisi incelenmiştir (Şekil 12.55, Şekil 12.56, Şekil 12.57). Alkali işlem ile çekme dayanımı değeri 22,2 MPa'dan 19,7 MPa değerine düşmüştür. Silanlama işlemi ile 19,5 MPa ile en düşük çekme dayanımı değeri gözlenmiştir. Alkali işlem ile kopmada uzama değeri %15,17'den %19,9'a yükselmiştir. Yüzey modifikasyon işlemleri lif yüzeyindeki hemiselüloz ve lignin uzaklaştırılmasını sağlar ancak lifler arasındaki bağların azalması, lifin yapısal zayıflamasıyla mekanik özelliklerin düşmesine neden olmuş olabilir [193]. KE ilavesi PP/PHB karışımının esnekliğini azaltmıştır. KE ilavesi ile young modülü değeri 2114 MPa'dan 2421 MPa değerine artmıştır, ancak alkali işlem ile young modülü değeri 2199 MPa değerine düşmüştür. Silanlama işlemi ile 2302 MPa değeri gözlenmiştir.



Şekil 12.55. KE'ye uygulanan yüzey işlemin çekme dayanımına etkisi



Şekil 12.56. KE'ye uygulanan yüzey işlemin kopmada uzamaya etkisi

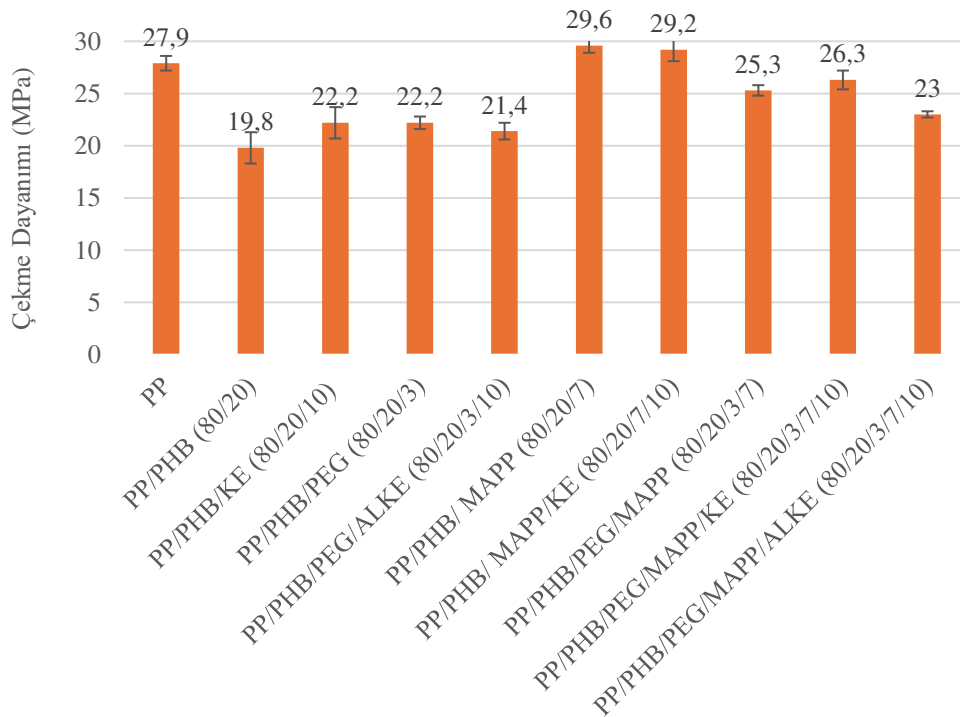


Şekil 12.57. KE'ye uygulanan yüzey işlemin Young modülüne etkisi

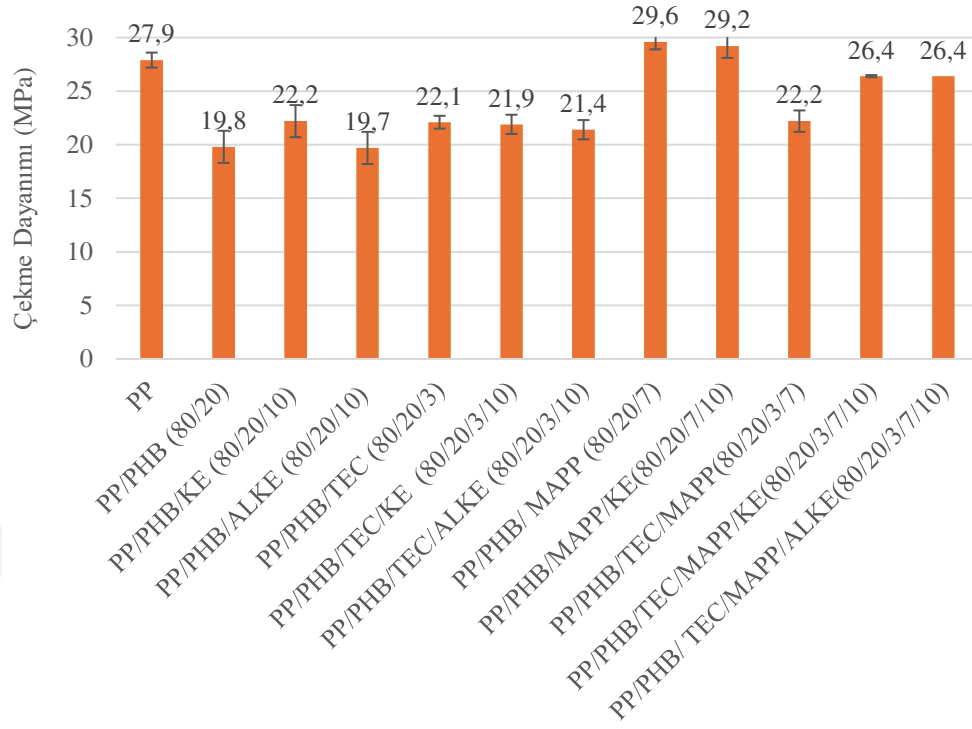
PP/PHB/KE karışımına uyumlaştırıcı olarak MAPP ilavesi young modülünü arttırmıştır. MAPP polimerler ve kenevir arasında bağlayıcı görevi görerek arayüz oluşturur, mekanik özelliklerin iyileşmesini sağlar. Çekme dayanımı değeri 22,2 MPa değerinden 25,3 MPa değerine artmıştır. Bu çalışmada PP/PHB karışımlarına farklı katkı malzemeleri eklenerek mekanik özellikleri incelendiğinde, her katkı malzemesinin farklı etkiler gösterdiği görülmüştür. MAPP ilavesi tek başına çekme dayanımını arttırırken, kopmada uzamayı düşürür. Maleik anhidrit grupları poliesterin ester gruplarıyla etkileşime girerek yük transferinin daha etkin olmasını sağlar ve dayanımı arttırır. Young modülünü de arttırarak daha rijit bir yapı elde edilir [43,145].

Plastikleştirici olarak TEC ile PEG'e kıyasla daha iyi mekanik sonuçlar elde edilmiştir. PP/PHB karışımında PHB'nin kırılgenliğini azaltıp kopmada uzama değerini arttırmıştır. Fazlar arası ara yüzey uyumunu arttırarak çekme dayanımında artış sağlamıştır. PEG'in etkisi hidrofilik yapısı nedeniyle kısıtlı kalmıştır. Bu nedenle PP/PHB/PEG karışımına uyumlaştırıcı olarak MAPP eklenmiştir. PEG ve MAPP'ın kombinasyonu ile çekme dayanımı yükselirken Young modülü azalmıştır. MAPP ile faz uyumu artmış daha rijit bir yapı elde edilmiştir. PEG ilavesi polimeri yumuşatarak Young modülünü düşürmüştür. PEG ve MAPP kombinasyonuna tarım ürünü ilavesi ile çekme dayanımı ve Young modülü artarken, kopmada uzama değeri düşmüştür. TEC ve

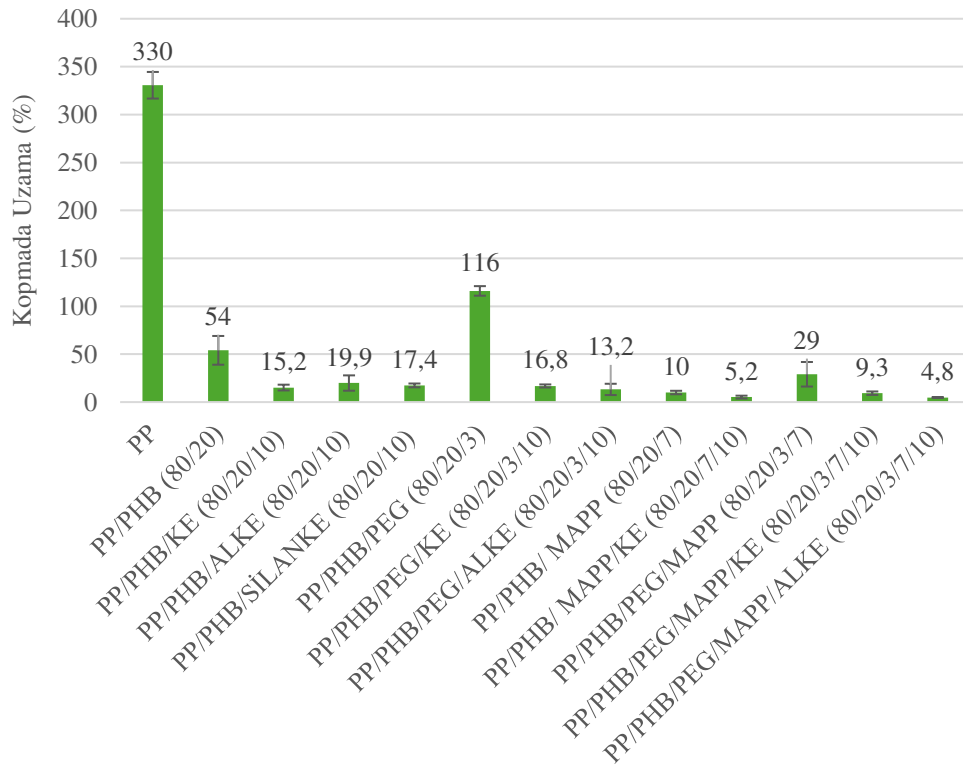
MAPP'ın bir arada kullanıldığı kombinasyonda çekme dayanımı ve Young modülü değerleri arasında farklılık gözlenmezken kopmada uzama değerini düşürmüştür. Tarım ürünü ilavesi ile çekme dayanımı ve Young modülü artarken kopmada uzama değeri oldukça düşmüştür. PP/PHB/MAPP/KE numunesinde MAPP, KE'de bulunan selülozdaki hidroksil grubu (OH) ile reaksiyona girerek tarım ürünü ve hidroksil grupları arasında etkileşime girer, böylece yüzeyin hidrofilikliğini azaltarak mekanik özellikleri artırır [183]. Uyumlaştırıcı ilavesi PP/PHB arayüzey bağlantısını iyileştirirken plastikleştirici ilavesi PHB'nin esnekliğini artırarak proses edilebilirliğini ve mekanik özelliklerini geliştirmiştir. Mekanik özelliklerde en iyi sonuçları PP/PHB/PEG/MAPP ve PP/PHB/TEC numunesi vermiştir. PP/PHB/PEG/MAPP ve PP/PHB/TEC benzer mekanik özelliklere sahiptir ancak, uyumlaştırıcı içeren PP/PHB/PEG/MAPP'ın biyobozunurluk hızını düşürmesi beklenmektedir. Kwon ve arkadaşları yaptığı çalışmada PP/PHB kompozitlerine MAPP ilavesi ile biyobozunurluk azalmıştır [45]. Bu nedenle PP/PHB/TEC numunesi tercih edilmiştir.



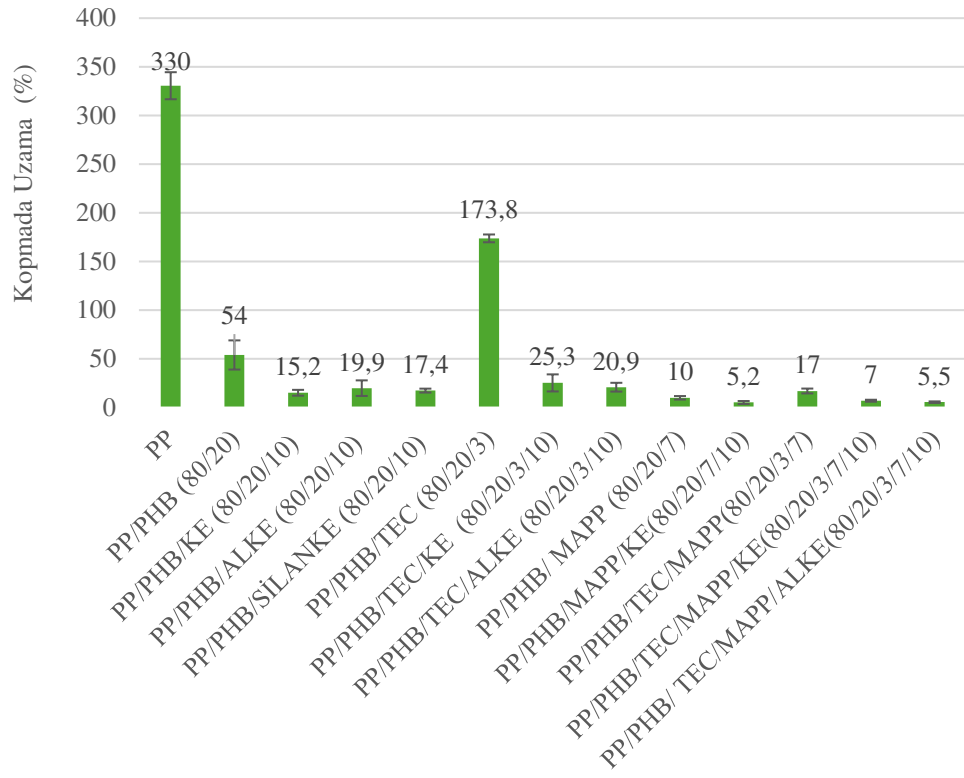
Şekil 12.58. PP/PHB numunelerine katkı malzemelerinin kombinasyonunun çekme dayanımına etkisi



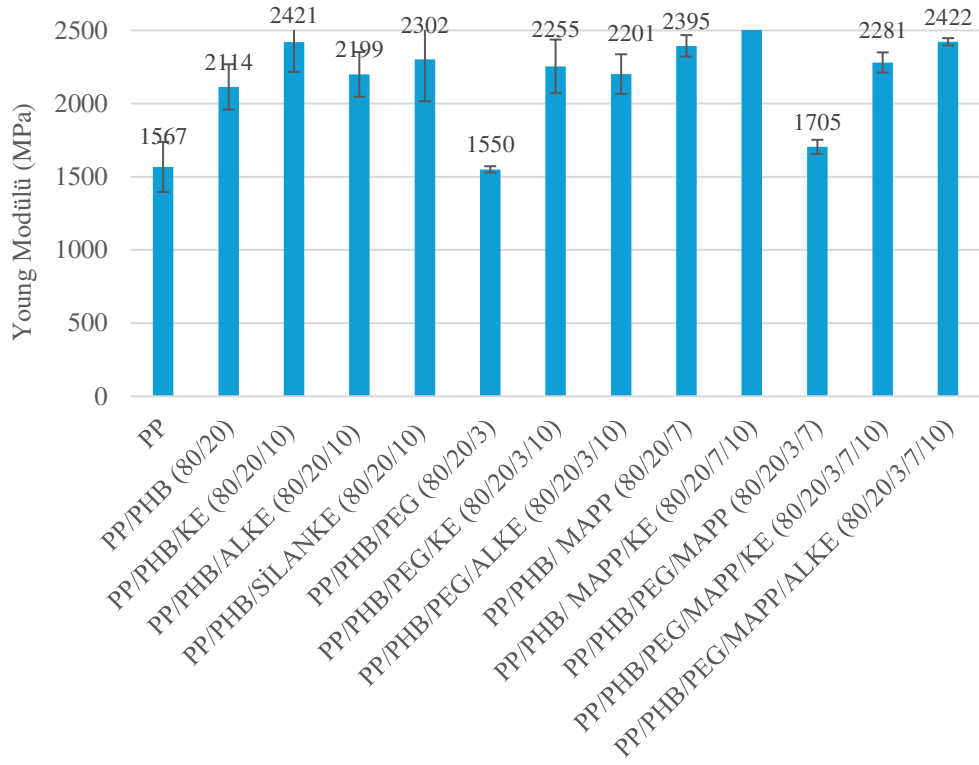
Şekil 12.59. PP/PHB numunelerine katkı malzemelerinin kombinasyonunun çekme dayanımına etkisi



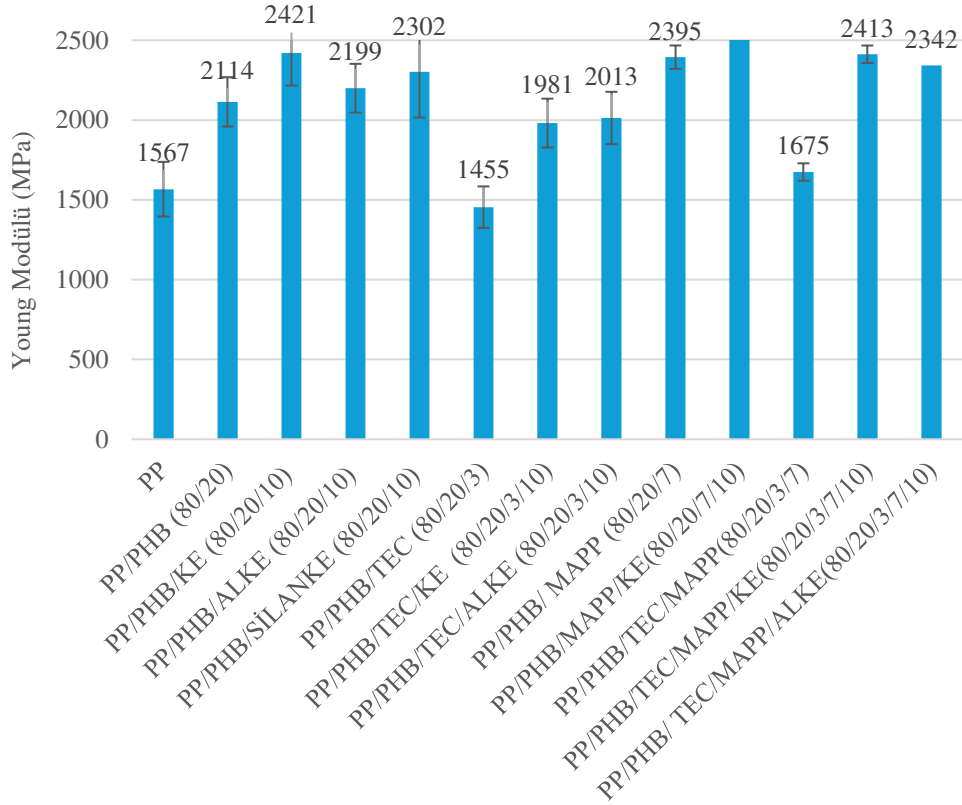
Şekil 12.60. PP/PHB numunelerine katkı malzemelerinin kombinasyonunun kopmada uzamaya etkisi



Şekil 12.61. PP/PHB numunelerine katkı malzemelerinin kombinasyonunun kopmada uzamaya etkisi



Şekil 12.62. PP/PHB numunelerine katkı malzemelerinin kombinasyonunun Young modülüne etkisi



Şekil 12.63. PP/PHB numunelerine katkı malzemelerinin kombinasyonunun Young modülüne etkisi

12.2.6. Biyobozunurluk analizi sonuçları

12.2.6.1. CO₂ salınımı ile biyobozunurluk analizi

Bu çalışma kapsamında kullanılan malzemelerin (PP, PHB, PP/PHB, PP/PHB/KE, PP/PHB/TEC/KE, selüloz, toprak) kimyasal bileşimini ve içerdiği elementleri (karbon, azot, oksijen, hidrojen) belirlemek için LECO Truspec CHN cihazı kullanılarak elementel analiz gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 12.14'te verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre C:N (15:1) oranına göre toprak karışımına azot yüklemesi yapılmıştır.

Tablo 12.14. Elementel analiz sonuçları

Numune	%N	%C	%H	%O
Selüloz	<0,001	43,2	6,9	49,9
Polipropilen	<0,001	68,3	10,9	20,8
Toprak	0,13	3,3	0,6	96,1
PHB	0,55	54,9	7,1	37,45
PP/PHB	<0,001	66,3	10,4	23,3
PP/PHB/KE	<0,001	64,6	10	25,4
PP/PHB/TEC/KE	0,12	63,3	9,6	27,1

Biyobozunurluk analizlerinde kullanılan toprak karışımının pH değeri 7,3 olup ASTM 5988-03'te verilen 6,0-8,0 aralığındadır. Toprak karışımının nem miktarı %9,82 olarak belirlenmiştir. Biyometri erlenlerine nem oranı %65 olacak şekilde saf su eklenmiştir.

Tablo 12.15'te oluşan CO₂ miktarları verilmiştir. Bu verilere göre kenevir ve TEC ilavesi PP/PHB numunesine kıyasla biyobozunurluk oranını arttırmıştır. Doğal katkı malzemesi olan kenevir içerdiği hemiselüloz, selüloz ve lignin gibi parçalanabilir kimyasal içeriği ile mikrobiyal aktivitenin artmasına katkıda bulunmuştur.

Tablo 12.15. Numunelerde mikroorganizmalar yardımıyla açığa çıkan CO₂ miktarları (mg)

SÜRE	SELÜLOZ	PHB	PP	PP/PHB	PP/PHB/KE	PP/PHB/TEC/KE
3.GÜN	2,2	4,4	3,3	2,8	2,8	4,4
7.GÜN	3,3	6,6	6,1	4,9	3,3	6,1
10.GÜN	5,5	13,8	7,7	6,6	7,2	8,8
14.GÜN	5,5	13,8	5,5	5,5	3,9	5
22.GÜN	7,2	23,1	5,5	5,5	7,7	7,7
25.GÜN	12,1	30,8	10,5	11	8,8	11,6
29.GÜN	19,3	36,9	10,5	11	9,9	15,4
36.GÜN	30,3	51,7	10,5	15,4	9,9	18,7
43. GÜN	41,8	67,1	9,9	16,5	12,7	19,8
46. GÜN	47,3	79,2	11,6	17,1	16,5	23,1
59. GÜN	52,8	95,7	13,2	18,2	19,3	26,4
69.GÜN	68,8	126,5	13,2	18,2	19,3	27
82.GÜN	78,7	143	15,4	19,3	21,5	30,8
110.GÜN	83,6	152,9	15,4	22	25,9	31,4

Pozitif referans malzemesi olarak kullanılan selüloz numunesi 110.günün sonunda %65,7 biyobozunurluğa ulaşmıştır. Biyobozunurluk oranı 3.günde yaklaşık %1,7 iken 36.gün sonunda %23,8 oranına kadar artmıştır. Biyobozunurluk analizinin kontrolü ve doğruluğunun ispatı olarak pozitif referans malzemesinin bozunma oranı önemlidir. Bu bağlamda selülozun 110.gün sonunda %65,7 oranındaki biyobozunurluğu, yüksek mikrobiyal aktiviteyi göstererek analizi doğrulamaktadır. Selülozun yüksek bozunurluğa sahip olması hidrofilik kimliği ve β -1,4-glikozidik bağlarının enzimler tarafından bozunmasıyla açıklanabilir [200].

PHB 110.gün sonunda %75,9 biyobozunurluk oranı ile numuneler içerisinde en yüksek biyobozunurluğa ulaşan malzeme olmuştur. PHB'nin ester bağları mikroorganizmalar tarafından bozularak depolimerizasyona uğrar. PHB'nin depolimerizasyonu ile ester bağları hidrolize olarak oligomerlerine ve monomerlerine ayırır. Erkul ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada PHB'nin biyobozunurluğu 90 gün içerisinde tamamlanmıştır [204]. Elde edilen bu sonuç PHB'nin biyobozunur bir malzeme olduğunu doğrulamaktadır. Polipropilen ise en düşük biyobozunurluğu göstererek 110 gün sonunda yalnızca %9,5 biyobozunurluğa ulaşmıştır. Polipropilen bu çalışma kapsamında negatif referans malzemesi olarak kullanılmıştır. En düşük biyobozunurluğa sahip malzeme olması deney sonuçlarını doğrulayarak polipropilenin topraktaki

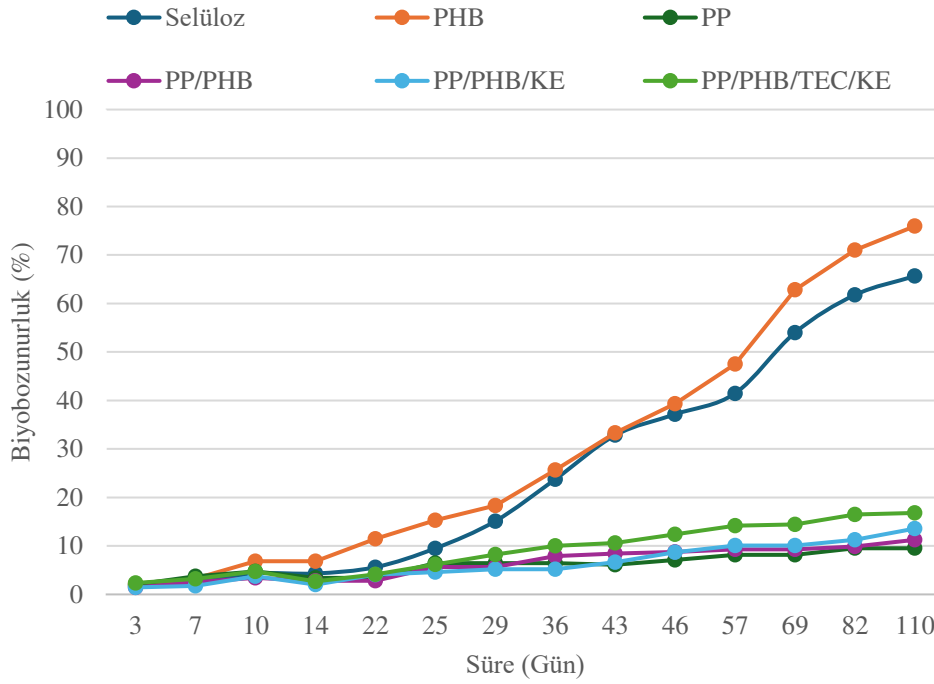
mikroorganizmalara karşı dirençli olduğunu göstermektedir. Polipropilenin bozunması yüzey oksidasyonu ve mikroorganizmalar tarafından sınırlı etkileşim ile düşük kalmıştır.

PP/PHB karışımı, kütlece %20 biyobozunur malzeme olan PHB içermesine rağmen biyobozunurluk oranı gün sonunda %11,3 oranında kalarak düşük seviyede biyobozunurluğa sahip olduğu görülmüştür. Sadi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada PHB'nin polimer matriste dağılmış halde bulunması nedeniyle saf PHB'ye kıyasla daha düşük biyobozunurluk oranına ulaşıldığını raporlamıştır. PHB miktarının %30'dan daha düşük olduğu kompozitlerde PHB fazı baskılanarak biyobozunurluk oranı azalmaktadır [6]. Bu doğrultuda PHB'nin biyobozunur bir polimer olmasına rağmen faz ayrımı nedeniyle bozunurluğunun sınırlı kalabileceği söylenebilir. Kwon ve arkadaşları PP/PHB ve PP/PHB/MAPP'ın aerobik su ortamındaki biyobozunurluk analizlerinde PHB'nin %74 biyobozunurluk oranına sahipken PP ilavesi ile biyobozunurluğun azaldığını gözlemlemiştir [45]. PP matris PHB'nin biyobozunurluğunu baskılayarak düşük biyobozunurluk oranı görülmesine sebep olmuştur. PP/PHB karışımına katkı malzemesi olarak kenevir ilavesi biyobozunurluğa olumlu etki göstermiş ve biyobozunurluk oranının %11,3'ten %13,6 seviyesine artışını sağlamıştır. Selülozik kaynakların su tutma eğilimleri ile toprak içerisinde şişerek mikro çatlak oluşmasına yol açar ve mikroorganizmaların polimere erişimini artırır. Aynı zamanda topraktaki nemi alarak PHB'deki ester bağlarının hidrolizini kolaylaştırır. KE, biyobozunur bir malzeme olarak mikroorganizmaların tutunacağı biyolojik bir kaynaktır. Toprak içerisinde yüksek biyobozunurluk göstererek polimer matrisin gerilimini azaltır. Mesquita ve arkadaşları PHB'ye %10-15 oranında doğal lif takviyesi ile biyobozunurluk oranının arttığını raporlamıştır [5]. DSC sonuçlarına göre plastikleştirici ilavesinin kristaliniteyi düşürdüğü görülmektedir. Parra ve arkadaşları [129] yaptıkları çalışmada plastikleştirici ilavesinin PHB'nin kristal yapısını yumuşatarak ester bağlarına erişimin kolaylaştırdığını ve biyobozunurluğu arttırdığını raporlamıştır. PP/PHB/TEC/KE numunesi 110 gün sonunda %16,8 biyobozunurluğa ulaşarak plastikleştirici ilavesinin az da olsa biyobozunurluğu arttırdığı söylenebilir.

Tablo 12.16. Numunelerin % Biyobozunurluk Oranı

GÜN	SELÜLOZ	PHB	PP	PP/PHB	PP/PHB/KE	PP/PHB/TEC/KE
3.GÜN	1,7	2,2	2	1,4	1,4	2,4
7.GÜN	2,6	3,3	3,7	2,5	1,7	3,2
10.GÜN	4,3	6,8	4,8	3,4	3,8	4,7
14.GÜN	4,3	6,8	3,4	2,8	2	2,7
22.GÜN	5,6	11,5	3,4	2,8	4,1	4,2
25.GÜN	9,5	15,3	6,5	5,6	4,6	6,2
29.GÜN	15,1	18,3	6,5	5,6	5,2	8,3
36.GÜN	23,8	25,7	6,5	7,9	5,2	10
43. GÜN	32,8	33,3	6,1	8,4	6,6	10,6
46. GÜN	37,2	39,3	7,1	8,7	8,7	12,3
57.GÜN	41,4	47,5	8,2	9,3	10,1	14,2
69.GÜN	53,9	62,8	8,2	9,3	10,1	14,4
82.GÜN	61,8	71,1	9,5	9,9	11,3	16,5
110.GÜN	65,7	75,9	9,5	11,3	13,6	16,8

Biyobozunurluk ilk 25 gün boyunca yavaş ilerlerken 36.günden itibaren hızlanmıştır (Şekil 12.64). 36.günde selüloz ve PHB numunelerinin biyobozunurluk oranı sırasıyla %23,8 ve %25,7 iken 43.günde bu oran %32,8 ve %33,3'e kadar yükselmiştir. PP/PHB numunelerinde ise diğer numunelere kıyasla daha yavaş bozunma gözlemlenmiştir.



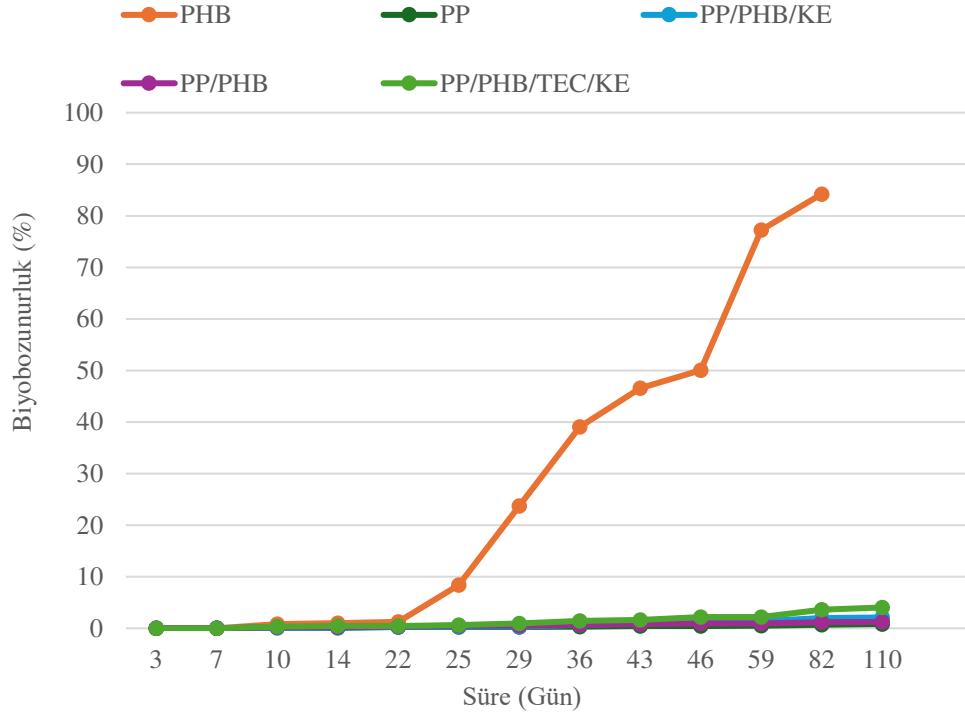
Şekil 12.64. Biyobozunurluk Analizi Sonuçları

12.2.6.2. Toprak içinde biyobozunurluk analizi

Şekil 12.65'te numunelerin toprak içindeki biyobozunurluk analiz sonuçlarına göre PHB en yüksek biyobozunurluk oranını göstermiştir. PHB, 82.günün sonunda %84 biyobozunurluğa ulaşmıştır. PHB'nin bozunurluk oranı 25.günden itibaren hızlanarak kütle kaybı ve fiziksel parçalanmalar ile görülmektedir. PHB, ufalanarak küçük parçalara ayrılmaya başlamış, 82.günde numunenin toprak içerisinde dağılması ve bulunamaz hale gelmesi ile analiz sonlandırılmıştır. PHB'nin tamamen parçalara ayrılarak toprak içerisinde dağılması, yüksek biyobozunurluk potansiyelini göstermektedir. Polipropilen 110.gün sonunda %0,83 biyobozunurluğa ulaşmıştır. Bu oran polipropilenin mikroorganizmalar tarafından sınırlı oranda biyobozunurluğa uğradığını ve direnç gösterdiğini kanıtlar.

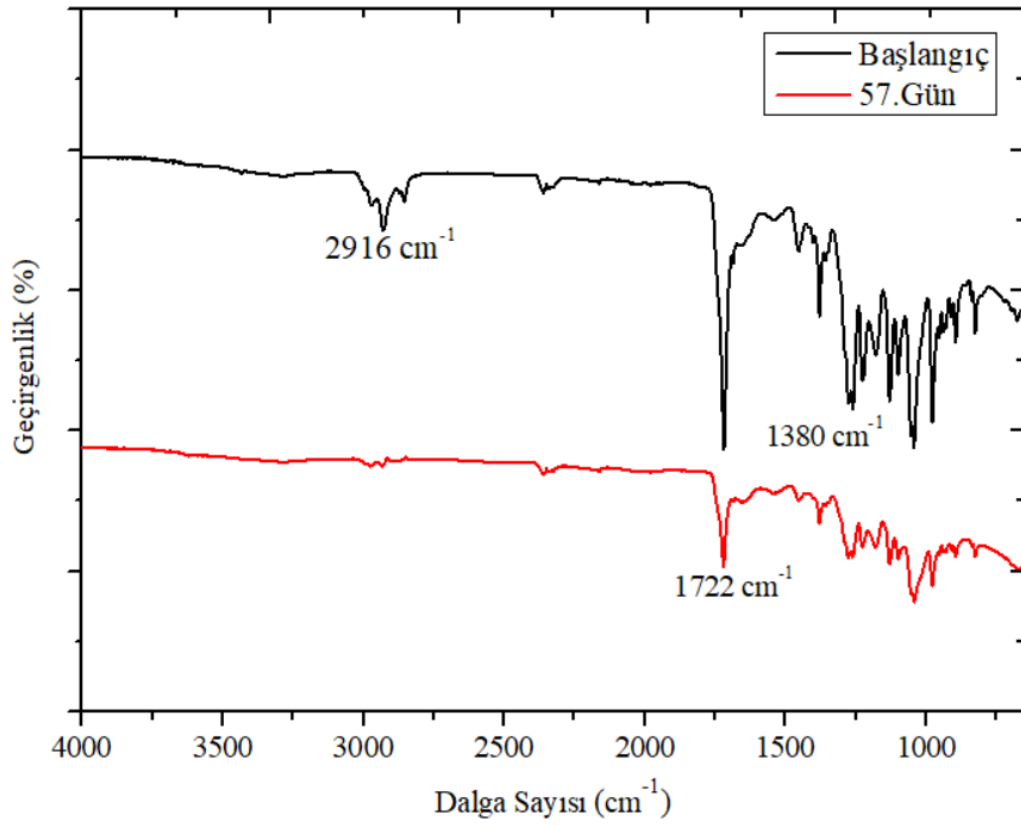
PP/PHB'nin 110. Gün sonundaki biyobozunurluk oranı %1,23'e yükselmesi, %20 PHB ilavesi ile biyobozunurluk oranının arttığını ancak hala polipropilen matrisin PHB'yi baskıladığını ve kütle kaybının düşük miktarda olduğunu gösterir. Kenevir ilavesi ile bu oran %2,1'e çıkmıştır.

PP/PHB/TEC/KE numunesinde 110.günde %4,1'e yükselerek PP/PHB karışımları içerisindeki en yüksek biyobozunurluk oranına sahiptir. Plastikleştirici ilavesi ile hidrolitik bozunma gerçekleşerek mikroorganizmaların biyobozunurluk süreci hızlanmaktadır. TEC ilavesi hidroksil gruplarının zincir kırılmasını hızlandırarak biyobozunurluk oranını arttırmıştır [190].



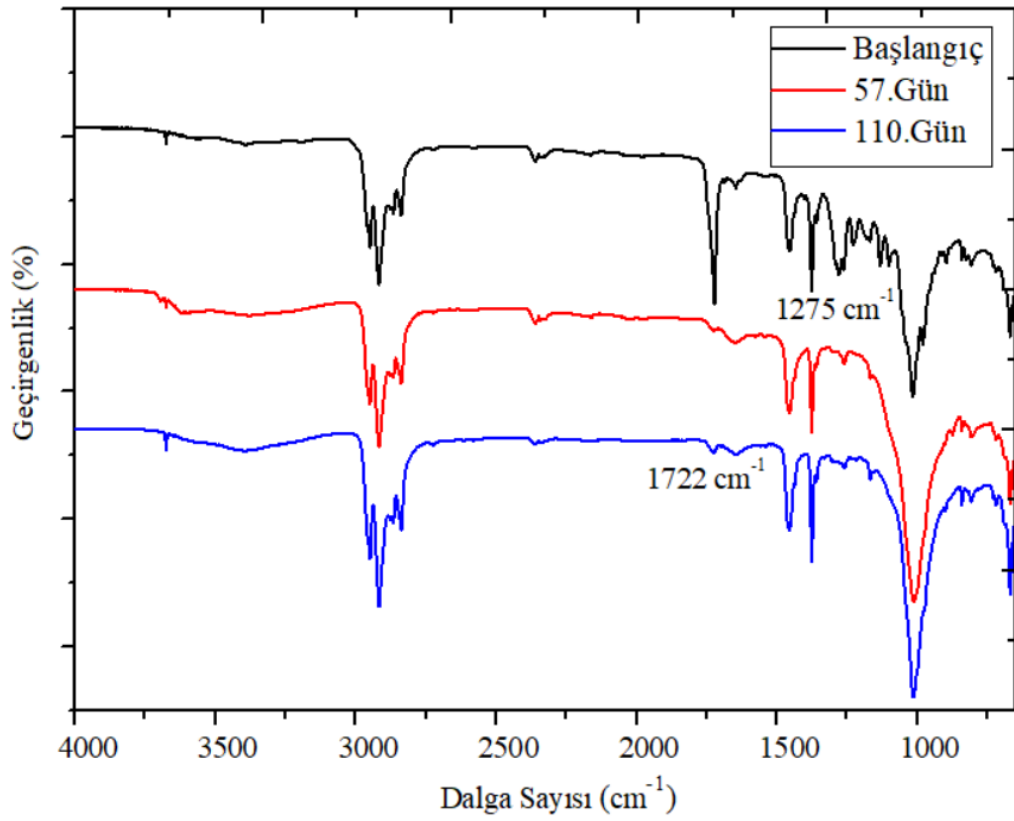
Şekil 12.65. Kütle Kaybı Sonuçları

Analiz süresince meydana gelen kimyasal değişimleri incelemek için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 12.66'da PHB numunesinin biyobozunurluk sırasında gerçekleştirilen FTIR grafiği görülmektedir. Biyobozunurluk öncesi ve 57.gün sonunda analiz gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta 2930 cm^{-1} dalga boyunda belirgin alkil grupları görülürken, 57.günün sonunda piklerin şiddeti azalmıştır. Ester bağlarının hidrolizi sonucunda 1722 cm^{-1} (C=O) dalga boyundaki pikin şiddeti azalmıştır. $1270\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığındaki piklerin şiddeti azalmıştır. Bu durum ester bağlarının (C-O-C) mikrobiyal aktivite ile bozunduğunu göstermektedir [194].



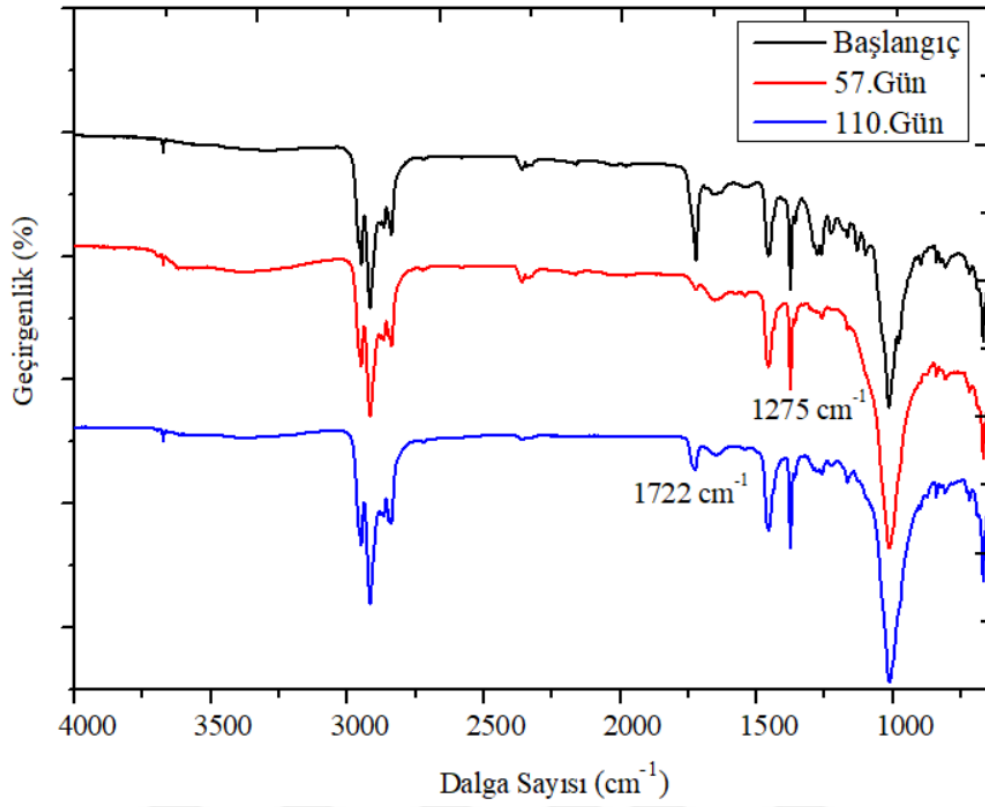
Şekil 12.66. PHB numunesinin biyobozunurluk öncesi ve sonrası FTIR spektrumu

PP/PHB numunesinin FTIR analizi ile (Şekil 12.67) biyobozunurluk öncesi ve sonrası numuneler karşılaştırıldığında biyobozunurluk öncesinde PHB'nin 1722 cm^{-1} dalga boyunda bulunan C=O gerilmesi karakteristik pikinin şiddeti 57. ve 140. günde azaldığı görülmektedir. PHB'nin ester bağlarının bozulduğu söylenebilir [5]. $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasında bulunan piklerde değişim gözlenmemiştir. PP/PHB ve PHB'nin FTIR grafikleri karşılaştırıldığında benzer değişiklikler görülmektedir. Bu durum polipropilenin C-H bağlarında bir değişiklik olmadığı ve biyobozunurluğa karşı direncini açıklamaktadır. $1280\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki pikler biyobozunurluk başlangıcında belirginken 57.günde şiddeti azalmıştır. PHB'nin C-O-C bağlarının bozulduğu görülmektedir [194].

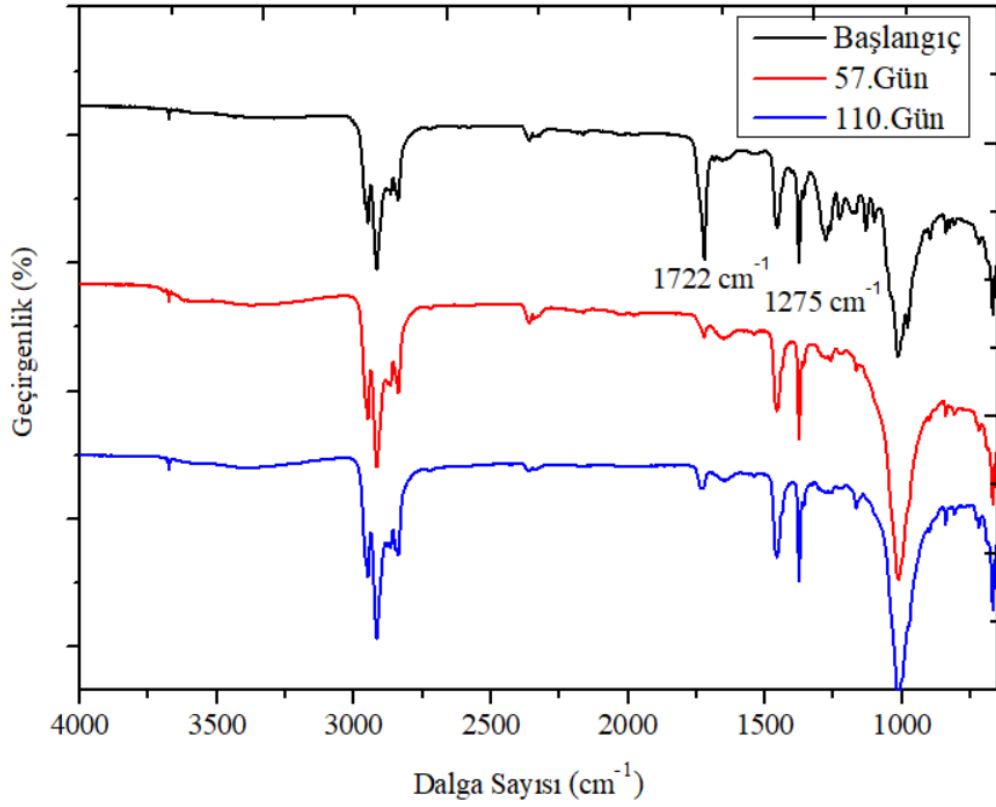


Şekil 12.67. PP/PHB numunesinin biyobozunurluk öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

PP/PHB/KE ve PP/PHB/TEC/KE numunelerinin biyobozunurluk öncesi ve sonrası karşılaştırıldığında 1722 cm^{-1} dalga boyundaki pikin şiddetinin azalması PHB'nin ve kenevirde bulunan hemiselülozun ester bağlarının hidrolizini ifade eder [195]. Mesquita ve arkadaşları, PHB'ye doğal lif ilavesi ile ester karbonil bandında zayıflama gözlemlemiştir. $1300\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunan -CH bağlarının şiddetinin azaldığı görülmektedir (Şekil 12.68) [5].



Şekil 12.68. PP/PHB/KE numunesinin biyobozunurluk öncesi ve sonrası FTIR spektrumları



Şekil 12.69. PP/PHB/TEC/KE numunesinin biyobozunurluk öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

13. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada PP/PHB karışımlarının özellikleri geliştirilerek, bu karışımların kullanılabilirliği, işlenebilirliği, mekanik özellikleri ve biyobozunurluğu değerlendirilmiştir. Polipropilen kullanılan parçalara eşdeğer, polipropilen ve polihidroksibütirat karışımları kullanılarak çevre dostu malzemeler geliştirilmesi amaçlanmıştır. Polihidroksibütiratın (PHB), zayıf termal kararlılık, mekanik dayanım, yüksek kırılgenlik gibi dezavantajlı özellikleri bulunmaktadır. Polimer malzemeler (PP ve PHB) için Diferansiyel Termal Kalorimetre (DSC) analizi ile erime ve camsı geçiş sıcaklıkları belirlenerek proses parametreleri oluşturulmuştur. Katkı maddesi olarak kullanılan tarımsal ürünlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için yoğunluk tayini, nem tayini ve kül tayini, içeriklerinin belirlenmesi için ekstraksiyon, hemiselüloz tayini, lignin tayini gerçekleştirilmiştir.

Saf PP'nin ekstrüderde üretimi gerçekleştirilememiştir. Polipropilene PHB ilavesinde %30'a varan oranlara çıkıldığında proses sırasında güçlüklerle karşılaşmaktadır, bu nedenle maksimum %20 PHB takviyesi yapılabilmiştir. PP/PHB değişen oranlarda karıştırılarak çift vidalı ekstrüderde enjeksiyona uygun karışımlar hazırlanmıştır. Karışımlar içerisinde değişen oranlarda, plastikleştirici/uyumlaştırıcı ve tarımsal atıklar kullanılarak kimyasal, mekanik, termal ve morfolojik özelliklere etkisi belirlenmiştir. SEM, DSC, TGA, FTIR, çekme testi ve biyobozunurluk testi gerçekleştirilmiştir.

PP'ye PHB ilavesi ile termal bozunma sıcaklığı değeri düşmektedir. Saf PHB düşük termal kararlılığa sahiptir. PP/PHB karışımında PP ve PHB için ayrı bozunma sıcaklığı değerleri ile iki aşamalı termal bozunma görülmüştür. Bu durum PP ve PHB'nin tam olarak karışmadığını göstermektedir. PP/PHB karışımına plastikleştirici ilavesi ile daha erken bozunma başlamıştır. Uyumlaştırıcı ilavesi ile bozunma sıcaklığı artmıştır. Bu durum PP ve PHB arasındaki uyumu arttırarak termal kararlılığı sağladığını göstermektedir. PP/PHB'ye kenevir talaşı ilavesinde ara yüzey etkileşimini arttırmak için alkali işlem ve silanlama yüzey modifikasyonu işlemleri uygulanmıştır. Yüzey modifikasyon işlemleri ile termal stabilite artmaktadır. Alkali işlem termal stabiliteyi daha iyi arttırmıştır.

PP'ye PHB ilavesi ile mekanik özelliklerde düşüş görülmektedir. Çekme dayanımı, kopmada uzama değeri azalmıştır. Young modülü değerinde artış görülmektedir. PP/PHB karışımına değişen oranlarda plastikleştirici ilavesi yapılmıştır. Plastikleştirici olarak

PEG ve TEC kullanılmıştır. Mekanik özelliklerde optimum değerlere %3 plastikleştirici ilavesi ile ulaşılmıştır. %3 TEC ilavesi ile kopmada uzama değeri %54'ten %173'e yükselmiştir. Uyumlaştırıcı olarak MAPP ve PE-MA-GMA kullanılmıştır. Değişen oranlarda uyumlaştırıcı ilavesinde optimum değerlere %7 uyumlaştırıcı ilavesi ile ulaşılmıştır. %7 MAPP ilavesi ile çekme dayanımı değeri 19,8 MPa'dan 29,6 MPa değerine yükselmiştir.

PP/PHB karışımlarının yüzey morfolojilerini SEM analizi ile incelenmiştir. Analiz sonuçlarına göre PP/PHB karışımı iki ayrı faz göstermektedir. Polimer karışımlarındaki PHB, matris içerisinde bulunan küçük parçacıklar halinde gözlenmektedir. Matris içerisinde boşluklar görülmektedir. PP ve PHB yeterince karışmamıştır. PP ve PHB'nin yeterince karışması ve uyumlu bir hale getirilmesi için uyumlaştırıcı kimyasallar kullanılmıştır. Uyumlaştırıcı etkisi ve homojen bir karışımla bu kürelerin sayısının azaldığı ve küçüldüğü görülebilmektedir.

PP/PHB karışımları için biyobozunurluk analizi yapılmıştır. Numunelerin titrasyon yöntemiyle CO₂ salınımı ölçülerek anaerobik biyobozunma analizi gerçekleştirilmiştir. 110 gün sonunda PHB %75,9 biyobozunurluğa ulaşmıştır. PP/PHB'nin biyobozunurluk oranı %11,3 iken, PP/PHB karışımına kenevir ilavesiyle %13,6 ve kenevir ve plastikleştiricinin birlikte kullanılması ile %16,8'e kadar artmıştır.

Sonuç olarak bu çalışma kapsamında PP'e alternatif olarak katkı malzemeleri ile geliştirilmiş biyobozunurluk özelliği kazandırılmış, PP ve PHB karışımlarının üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Eklenen katkı malzemeleri ile halihazırda kullanılan polipropilene en yakın değerler PP/PHB/TEC ve PP/PHB/PEG/MAPP numuneleri ile ele edilmiştir. Polipropilene alternatif olarak geri dönüştürülmüş polipropilen kullanılarak atık bertarafı ve geri dönüşüm kapsamında çevre dostu malzemeler geliştirilebilir.

KAYNAKÇA

- [1] Vieyra, H., Molina-Romero, J. M., Calderón-Nájera, J. de D., and Santana-Díaz, A. (2022). Engineering, recyclable, and biodegradable plastics in the automotive industry: a review. *Polymers*, 14 (16), 3412.
- [2] Öztekin, Y. ve Sayın, Ü. (2024). *Yeşil bir gelecek için biyobozunur plastikler*. (1. baskı). İzmir: Duvar Yayınları.
- [3] Wu S., Guo, M., Zhao, J., Wu, Q., Zhuang, J., and Jiang, X. (2022). Characterization of the mechanical and morphological properties of cow dung fiber-reinforced polymer composites: A comparative study with corn stalk fiber composites and sisal fiber composites. *Polymers*, 14 (22), 5041.
- [4] Yılmaz, N. D. (2015). Agro-residual fibers as potential reinforcement elements for biocomposites. V.K. Thakur (Ed.), In: *Lignocellulosic polymer composites* (233-270). Beverly: Scrivener Publishing.
- [5] Mesquita, P. J. P., Araújo, R. D. J., Andrade, D. D. L. A. C. S., Carvalho, L. H., Alves, T. S., and Barbosa, R. (2016). Evaluation of biodegradation of PHB/PP-g-MA/vermiculite bionanocomposites. *Mater. Sci. Forum*, 869, 298-302.
- [6] Sadi, R. K., Fehine, G. J. M., and Demarquette, N. R. (2013). Effect of prior photodegradation on the biodegradation of polypropylene/poly(3-hydroxybutyrate) blends. *Polym. Eng. Sci.*, 53 (10), 2109–2122.
- [7] Ünlü, A., Arslan, Z. F., Arslan, R., ve Ceylan, F. (2023). Ülkesel ve bölgesel ölçekte Türkiye'nin bitkisel atık miktarları. *Düzce Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 1 (1), 26-37.
- [8] Barari, B., Omrani, E., Dorri Moghadam, A., Menezes, P. L., Pillai, K. M., and Rohatgi, P. K. (2016). Mechanical, physical and tribological characterization of nano- cellulose fibers reinforced bio-epoxy composites: An attempt to fabricate and scale the “Green” composite. *Carbohydr. Polym.*, 147, 282–293.
- [9] Saçak, M. (1998). *Polimer Kimyasına Giriş*, Ankara: A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları.
- [10] Asim, M., Jawaid, M., Saba, N., Ramengmawii, Nasir, M., and Sultan, M. T.H. (2017). Processing of hybrid polymer composites-a review. *Hybrid Polym. Compos. Mater.*, 1–22.
- [11] Naskar, M. (2017). Polymer nanocomposites for structure and construction applications. D. K. Tripathy, and B. P. Sahoo (Eds.), In: *Properties and Applications of Polymer Nanocomposites: Clay and Carbon Based Polymer Nanocomposites* (37-56). Heidelberg: Springer Berlin.
- [12] Callister, W. D., and Rethwisch, D. G. (2020). *Materials science and engineering: An introduction* (10th ed.). United States of America: John Wiley & Sons.
- [13] Kılınç, Ö., ve Toplan, N. (2023). Amorf Polimerler. *ALKU J. Sci*, 5 (3).
- [14] Hagen, H., Boersma, J., and van Koten, G. (2002). Homogeneous vanadium-based catalysts for the Ziegler-Natta polymerization of α -olefins. *Chem. Soc. Rev.*, 31 (6), 357–364.

- [15] Campo, E. A. (2008). Polymeric Materials and Properties. In: *Selection of polymeric materials: how to select design properties from different standards* (1-39). Norwich: William Andrew.
- [16] Maddah, H. A. (2016). Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. *Am. J. Polym. Sci.*, 6 (1), 1–11.
- [17] Nanda, S., Patra, B. R., Patel, R., Bakos, J., and Dalai, A. K. (2022). Innovations in applications and prospects of bioplastics and biopolymers: a review. *Environ. Chem. Lett.*, 20 (1), 379–395.
- [18] Moritomi, S., Watanabe, T., and Kanzaki, S. (2010). Polypropylene compounds for automotive applications. *Sumitomo Kagaku (Eng. Ed.)*, 1 (1), 1-16.
- [19] Calhoun, A. (2016). Polypropylene. A. Calhoun (Ed.) In *Multilayer Flexible Packaging* (pp. 35–45). United States: Elsevier.
- [20] Alsabri, A., Tahir, F., and Al-Ghamdi, S. G. (2022). Environmental impacts of polypropylene (PP) production and prospects of its recycling in the GCC region. *Mater. Today*, 56, 2245–2251.
- [21] Hossain, M. T., Shahid, M. A., Mahmud, N., Habib, A., Rana, M. M., Khan, S. A., and Hossain, M. D. (2024). Research and application of polypropylene: a review. *Discov. Nano*, 19 (1).
- [22] Singh, R., Gautam, S., Sharma, B., Jain, P., and Chauhan, K. D. (2021). Biopolymers and their classifications. S. Thomas, S. Gopi, and A. Amalraj (Eds.), In: *Biopolymers and their Industrial Applications* (21–44). Amsterdam: Elsevier.
- [23] Lisitsyn, A., Semenova, A., Nasonova, V., Polishchuk, E., Revutskaya, N., Kozyrev, I., Kotenkova, E., Fakhouri, M., and Velasco, J. I. (2021). Review Approaches in Animal Proteins and Natural Polysaccharides Application for Food Packaging: Edible Film Production and Quality Estimation. *Polymers*, 13 (10), 1592.
- [24] Thomas, S., Gopi, S., and Amalraj, A. (2021). *Biopolymers and Their Industrial Applications From Plant, Animal, and Marine Sources, to Functional Products*. Amsterdam: Elsevier.
- [25] European Bioplastics. (2022). *Bioplastics market development update 2022*. Berlin: European Bioplastics.
- [26] Sukan, A. 2015. *Dual biopolymer production and separation from cultures of Bacillus spp.* Doktora Tezi. Londra, University of Westminster.
- [27] Plastics Europe. (2022). *Plastics – the Facts 2022: An analysis of European plastics production, demand and waste data*. Brussels: Plastics Europe.
- [28] Yılmaz, M. ve Beyatlı, Y. (2003). Biyoplastik: Poli-β-hidroksibütirat (PHB). *Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi*, 1 (9), 1–33.
- [29] Lee, S. Y. (1996). Bacterial polyhydroxyalkanoates. *Biotechnol. Bioeng.*, 49 (1), 1–14.
- [30] Rajan, K. P., Thomas, S. P., Gopanna, A., and Chavali, M. (2018). Polyhydroxybutyrate (PHB): A Standout Biopolymer for Environmental Sustainability. In: *Handbook of Ecomaterials* (1–23). Switzerland: Springer International Publishing.

- [31] Ylinen, A., de Ruijter, J. C., Jouhten, P., and Penttilä, M. (2022). PHB production from cellobiose with *Saccharomyces cerevisiae*. *Microb. Cell Fact.*, 21 (1), 124.
- [32] Castilho, L. R., Mitchell, D. A., and Freire, D. M. G. (2009). Production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) from waste materials and by-products by submerged and solid-state fermentation. *Bioresour. Technol.*, 100 (23), 5996–6009.
- [33] Acharjee, S. A., Bharali, P., Gogoi, B., Sorhie, V., Walling, B., and Alemtoshi. (2023). PHA-Based Bioplastic: a Potential Alternative to Address Microplastic Pollution. *Water, Air, and Soil Pollution* 234 (1).
- [34] Ali, S. S., Abdelkarim, E. A., Elsamahy, T., Al-Tohamy, R., Li, F., Kornaros, M., Zuorro, A., Zhu, D., and Sun, J. (2023). Bioplastic production in terms of life cycle assessment: A state-of-the-art review. *Environ. Sci. Ecotech.*, 15, 100254.
- [35] Barbosa, J. L., Perin, G. B., and Felisberti, M. I. (2021). Plasticization of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with an Oligomeric Polyester: Miscibility and Effect of the Microstructure and Plasticizer Distribution on Thermal and Mechanical Properties. *ACS omega*, 6 (4), 3278-3290.
- [36] Liu, Q., Zhang, H., Deng, B., and Zhao, X. (2014). Poly (3-hydroxybutyrate) and poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate): Structure, property, and fiber. *Int. J. Polym. Sci.*, 2014 (1), 374368.
- [37] Barham, P. J., Keller, A., Otun, E. L., and Holmes, P. A. (1984). Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate. *J. Mater Sci.*, 19 (9), 2781-2794.
- [38] dos Santos, A. J., Oliveira Dalla Valentina, L. V., Hidalgo Schulz, A. A., and Tomaz Duarte, M. A. (2017). From Obtaining to Degradation of PHB: Material Properties. Part I. *Ingeniería y Ciencia*, 13 (26), 269–298.
- [39] Chodak, I. (2008). Polyhydroxyalkanoates: Origin, properties and applications. M. N. Belgacem and A. Gandini (Eds.), In: *Monomers, polymers and composites from renewable resources* (451–482). Great Britain: Elsevier.
- [40] Barham, P. J., Barker, P., and Organ, S. J. (1992). Physical properties of poly (hydroxybutyrate) and copolymers of hydroxybutyrate and hydroxyvalerate. *FEMS Microbiol. Lett.*, 9 (2-4), 289-298.
- [41] Sadi, R. K., Fachine, G. J. M., and Demarquette, N. R. (2013). Effect of prior photodegradation on the biodegradation of polypropylene/poly(3-hydroxybutyrate) blends. *Polym. Eng. Sci.*, 53 (10), 2109–2122.
- [42] Graebing, D., and Bataille, P. (1994). Polypropylene/polyhydroxybutyrate blends: Preparation of a grafted copolymer and its use as surface-active agent. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 33 (3), 341–356.
- [43] Sadi, R. K., Kurusu, R. S., Fachine, G. J. M., and Demarquette, N. R. (2012). Compatibilization of polypropylene/poly(3-hydroxybutyrate) blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, 123 (6), 3511–3519.
- [44] Fonseca, F. M. C., Patricio, P. S. O., Souza, S. D., and Oréfice, R. L. (2018). Prodegradant effect of titanium dioxide nanoparticulates on polypropylene–polyhydroxybutyrate blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, 135 (33).

- [45] Kwon, S., Zambrano, M. C., Pawlak, J. J., Ford, E., and Venditti, R. A. (2023). Aquatic Biodegradation of Poly(β -Hydroxybutyrate) and Polypropylene Blends with Compatibilizer and the Generation of Micro- and Nano-Plastics on Biodegradation. *J. Polym. Environ.*, 31 (8), 3619–3631.
- [46] Graebbling, D., and Bataille, P. (1994). Polypropylene/polyhydroxybutyrate blends: Preparation of a grafted copolymer and its use as surface-active agent. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 33 (3), 341–356.
- [47] Market Growth Reports (2025). PHA Market Size, Share, Growth, and Industry Analysis, By Type (PHB4B, PHBHx, PHBV, PHB), By Application, Regional Insights and Forecast to 2034, *Market Growth Reports*, <https://www.marketgrowthreports.com/market-reports/pha-market-118292> (Erişim tarihi: 14.12.2025).
- [48] Yastımoğlu, F., ve Özkan, A. (2017). Tekrarlanan yükler altında kompozit malzemelerin yapılarının incelenmesini amaçlayan deney aygıtı tasarımı. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5, 56–66.
- [49] İşmal, Ö. E., and Paul, R. (2017). Composite textiles in high-performance apparel. In *High-Performance Apparel: Materials, Development, and Applications* (pp. 377–420). Cambridge: Elsevier.
- [50] Kaya, A. İ., (2016). Kompozit malzemeler ve özellikleri. *Putech & Composites*, 29, 38–45.
- [51] Singh, B., Kumar, R., and Chohan, J. S. (2019). Polymer matrix composites in 3D printing: A state of art review. *Mater. Today*, 33, 1562–1567.
- [52] Zweben, C. (2015). Composite Materials. M. Kuds (Ed.), In: *Mechanical Engineers' Handbook* (1–37). Hoboken: Wiley.
- [53] Teti, R., (2002). Machining of composite materials. *CIRP Annals – Manuf. Technol.*, 51 (2), 611–634.
- [54] Gurunathan, T., Mohanty, S., and Nayak, S. K. (2015). A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives, *Compos. A: App. Sci. Manuf.*, 77, 1–25.
- [55] Nagalakshmaiah, M., Afrin, S., Malladi, R. P., Elkoun, S., Robert, M., Ansari, M. A., Svedberg, A., and Karim, Z. (2018). Biocomposites: Present trends and challenges for the future. In: *Green Composites for Automotive Applications* (197–215). United Kingdom: Elsevier.
- [56] Mohanty, A. K., Misra, M., and Drzal, L. T. (2002). Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. *J. Polym. Environ.*, 10 (1), 19-26.
- [57] Roy, P., Tadele, D., Defersha, F., Misra, M., and Mohanty, A. K. (2019). Environmental and economic prospects of biomaterials in the automotive industry. *Clean Technol. Environ.*, 21 (8), 1535–1548).
- [58] Bharath, K. N., and Basavarajappa, S. (2016). Applications of biocomposite materials based on natural fibers from renewable resources: A review. *Sci. Eng. Compos. Mater.*, 23(2), 123–133.

- [59] Hyvärinen, M., Jabeen, R., and Kärki, T. (2020). The modelling of extrusion processes for polymers-A review. *Polymers*, 12 (6), 1306.
- [60] Czepiel, M., Bańkosz, M., and Sobczak-Kupiec, A. (2023). Advanced Injection Molding Methods: Review. *Mater.* 16 (17), 5802.
- [61] Mohanty, A. K., Misra, M., and Drzal, L. T. (2002). Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. *J. Polym. Environ.*, 10 (1), 19-26.
- [62] Tumuluru, J. S., Wright, C. T., Kenney, K. L., and Hess, J. R. (2010). A review on Biomass Densification Technologies for Energy Application. *INL Report*, Idaho Falls: Idaho National Laboratory, 1-61.
- [63] Millî Eğitim Bakanlığı. (2006). *Plastik Teknolojisi Şişirme makinelerinde üretim I*, Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi (MEGEP), Ankara.
- [64] Vroman, I., and Tighzert, L. (2009). Biodegradable polymers. *Mater.*, 2 (2), 307–344.
- [65] Bher, A., Mayekar, P. C., Auras, R. A., and Schvezov, C. E. (2022). Biodegradation of Biodegradable Polymers in Mesophilic Aerobic Environments. *Int. J. Mol. Sci.*, 23 (20), 12165.
- [66] Lucas, N., Bienaime, C., Belloy, C., Queneudec, M., Silvestre, F., and Nava-Saucedo, J. E. (2008). Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review. *Chemosphere*, 73 (4), 429–442.
- [67] Silva, R. R. A., Marques, C. S., Arruda, T. R., Teixeira, S. C., and de Oliveira, T. V. (2023). Biodegradation of Polymers: Stages, Measurement, Standards and Prospects. *Macromol*, 3 (2), 371–399.
- [68] Meereboer, K. W., Misra, M., and Mohanty, A. K. (2020). Review of recent advances in the biodegradability of polyhydroxyalkanoate (PHA) bioplastics and their composites. *Green Chem.*, 22 (17), 5519–5558.
- [69] Gu, J. D. (2003). Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: Recent research advances. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 52 (2), 69–91.
- [70] McAdam, B., Fournet, M. B., McDonald, P., and Mojicevic, M. (2020). Production of polyhydroxybutyrate (PHB) and factors impacting its chemical and mechanical characteristics. *Polymers*, 12 (12), 1–20.
- [71] Tokiwa, Y., Calabia, B. P., Ugwu, C. U., and Aiba, S. (2009). Biodegradability of plastics. *Int. J. Mol. Sci.*, 10 (9), 3722–3742.
- [72] El-Sherif, D. M., Eloffy, M. G., Elmesery, A., Abouzid, M., Gad, M., El-Seedi, H. R., Brinkmann, M., Wang, K., and al Naggat, Y. (2022). Environmental risk, toxicity, and biodegradation of polyethylene: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 29 (54), 81166–81182.
- [73] Dallaev, R., Papež, N., Allaham, M. M., and Holcman, V. (2025). Biodegradable Polymers: Properties, Applications, and Environmental Impact. *Polymers*, 17 (14), 1981.

- [74] Elahi, A., Bukhari, D. A., Shamim, S., and Rehman, A. (2021). Plastics degradation by microbes: A sustainable approach. *J. King Saud Univ. Sci.*, 33 (6), 101538.
- [75] Suresh, V., Shams, R., Dash, K. K., Shaikh, A. M., and Béla, K. (2025). Comprehensive review on enzymatic polymer degradation: A sustainable solution for plastics. *J. Agric. Food Res.*, 20, 101788.
- [76] Yao, Z., Seong, H. J., and Jang, Y. S. (2022). Environmental toxicity and decomposition of polyethylene. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 242, 113933.
- [77] Leja, K., and Lewandowicz, G. (2010). Polymer biodegradation and biodegradable polymers – a review. *Pol. J. Environ. Stud.*, 19 (2), 255–266.
- [78] Lim, B. K. H., and San Thian, E. (2022). Biodegradation of polymers in managing plastic waste—A review. *Science of The Total Environment*, 813, 151880.
- [79] Payanthoth, N. S., Mut, N. N. N., Samanta, P., Li, G., and Jung, J. (2024). A review of biodegradation and formation of biodegradable microplastics in soil and freshwater environments. *Appl. Biol. Chem.*, 67 (1), 110.
- [80] Omrani, E., Menezes, P. L., and Rohatgi, P. K. (2016). State of the art on tribological behavior of polymer matrix composites reinforced with natural fibers in the green materials world. *Eng. Sci. Technol. Int.*, 19 (2), 717-736.
- [81] Liu, Y., Xie, J., Wu, N., Wang, L., Ma, Y., and Tong, J. (2019). Influence of silane treatment on the mechanical, tribological and morphological properties of corn stalk fiber reinforced polymer composites. *Tribol. Int.*, 131, 398–405.
- [82] Liu, M., Thygesen, A., Summerscales, J., and Meyer, A. S. (2017). Targeted pre-treatment of hemp bast fibres for optimal performance in biocomposite materials: A review. *Ind. Crops. Prod.*, 108, 660–683.
- [83] Ullah, S., Akhter, Z., Palevicius, A., and Janusas, G. (2025). Review: Natural fiber-based biocomposites for potential advanced automotive applications. *J. Eng. Fibers Fabr.*, 20, 15589250241311468.
- [84] Tran, L. Q. N., Fuentes, C. A., Dupont-Gillain, C., van Vuure, A. W., and Verpoest, I. (2011). Wetting analysis and surface characterisation of coir fibres used as reinforcement for composites. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 377 (1–3), 251–260.
- [85] Ma, Y., Wu, S., Tong, J., Zhao, X., Zhuang, J., Liu, Y., and Qi, H. (2018). Tribological and mechanical behaviours of rattan-fibre-reinforced friction materials under dry sliding conditions. *Mater. Res. Express*, 5 (3), 035101.
- [86] Megiatto, J. D., Silva, C. G., Rosa, D. S., and Frollini, E. (2008). Sisal chemically modified with lignins: Correlation between fibers and phenolic composites properties. *Polym. Degrad. Stab.*, 93 (6), 1109–1121.
- [87] Wantahe, E., and Bigambo, P. (2023). Review of Sansevieria Ehrenbergii (SE) leaf fibers and their potential applications. *Cellulose*, 30 (15), 9241–9259.
- [88] Dorez, G., Ferry, L., Sonnier, R., Taguet, A., and Lopez-Cuesta, J. M. (2014). Cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 107, 323–331.

- [89] Huang, L. Z., Ma, M. G., Ji, X. X., Choi, S. E., and Si, C. (2021). Recent Developments and Applications of Hemicellulose From Wheat Straw: A Review. *Front. Bioeng. Biotechnol.*, 9, 690773.
- [90] Kumar, G. A., Rameshbabu, A. M., Kumar, T. R., and Parameswaran, P. (2020). Mechanical advancements of natural fiber composites due to change in length. *Mater. Today*, 37 (2), 3540–3542.
- [91] Malkapuram, R., Kumar, V., and Singh Negi, Y. (2009). Recent development in natural fiber reinforced polypropylene composites. *J. Reinf. Plast. Comp.*, 28 (10), 1169–1189.
- [92] Kuram, E. (2022). Advances in development of green composites based on natural fibers: a review. *Emergent Mater.*, 5 (3), 811–831.
- [93] Zennifer, A., Senthilvelan, P., Sethuraman, S., and Sundaramurthi, D. (2021). Key advances of carboxymethyl cellulose in tissue engineering & 3D bioprinting applications. *Carbohydr. Polym.*, 256, 117561.
- [94] Al-Azad, N., Asril, M. F. M., and Shah, Mohd. K. Mohd. (2021). A Review on Development of Natural Fibre Composites for Construction Applications. *J. Chem. Eng. Mater. Sci.*, 9 (07), 1–9.
- [95] Kaya, S., ve Oner, E. (2020). Kenevir liflerinin eldesi, karakteristik özellikleri ve tekstil endüstrisindeki uygulamaları. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11 (1), 108-123.
- [96] Manaia, J. P., Manaia, A. T., and Rodrigues, L. (2019). Industrial hemp fibers: An overview. *Fibers*, 7 (12), 106.
- [97] Islam, S., Hasan, M. B., Kodrić, M., Motaleb, K. Z. M. A., Karim, F. E., and Islam, M. R. (2025). Mechanical properties of hemp fiber-reinforced thermoset and thermoplastic polymer composites: A comprehensive review. *SPE Polym.*, 6 (1), e10173.
- [98] Ahsan, W. A., Hussain, A., Lin, C., and Nguyen, M. K. (2023). Biodegradation of Different Types of Bioplastics through Composting—A Recent Trend in Green Recycling. *Catal.*, 13(2), 294.
- [99] Tarım ve Orman Bakanlığı. (2024). *Tarım ürünleri piyasaları: Mısır*. Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü. Ankara: TEPGE.
- [100] Khan, A., Mishra, A., Patidar, R., and Pappu, A. (2024). Effect of lignocellulosic corn stalk on mechanical, physical, and thermal properties of injection moulded low density polyethylene composites: An approach towards a circular economy. *Heliyon*, 10 (4).
- [101] Millî Eğitim Bakanlığı. (2012). *Sıcak İklim Tahılları Yetiştiriciliği 1 621BHY172*. Tarım Teknolojileri Alanı, Tarla Bitkileri Yetiştiriciliği Dalı. Ankara.
- [102] Mohammed, A. A. B. A., Hasan, Z., Omran, A. A. B., Kumar, V. V., Elfaghi, A. M., Ilyas, R. A., and Sapuan, S. M. (2022). Corn: Its Structure, Polymer, Fiber, Composite, Properties, and Applications. *Polymers*, 14 (20), 4396.
- [103] Alao, P. F., Marrot, L., Burnard, M. D., Lavrič, G., Saarna, M., and Kers, J. (2021). Impact of Alkali and silane treatment on hemp/PLA composites' performance: From micro to macro scale. *Polymers*, 13 (6), 851.

- [104] Ferreira, D. P., Cruz, J., and Fangueiro, R. (2018). Surface modification of natural fibers in polymer composites. *Green Compos. Automotive App.*, 3–41.
- [105] Deshmukh, G. S. (2022). Advancement in hemp fibre polymer composites: A comprehensive review. *J. Polym. Eng.*, 42 (7), 575– 598.
- [106] Seisa, K., Chinnasamy, V., and Ude, A. U. (2022). Surface Treatments of Natural Fibres in Fibre Reinforced Composites: A Review. *Fibres Text. East. Eur.*, 30 (2), 82–89.
- [107] Niranjana, V. S., Ponnan, S., Mukundan, A., Prabu, A. A., and Wang, H. C. (2025). Emerging Trends in Silane-Modified Nanomaterial–Polymer Nanocomposites for Energy Harvesting Applications. *Polymers*, 17 (10), 1416.
- [108] Godara, S. S. (2019). Effect of chemical modification of fiber surface on natural fiber composites: A review Mukesh. *Mater. Today*, 18, 3428-3434.
- [109] Slongo, M. D., Brandolt, S. D., Daitx, T. S., Mauler, R. S., Giovanela, M., Crespo, J. S., and Carli, L. N. (2018). Comparison of the effect of plasticizers on PHBV— and organoclay—based biodegradable polymer nanocomposites. *J. Polym. Environ.*, 26 (6), 2290-2299.
- [110] Rahman, M., and Brazel, C. S. (2004). Review: an assessment of traditional plasticizers and research trends for development of novel plasticizers. *Prog. Polym. Sci.*, 29, 1223-1248.
- [111] Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A., and Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnol. Adv.*, 26 (3), 246–265.
- [112] Maiza, M., Benaniba, M. T., and Massardier-Nageotte, V. (2016). Plasticizing effects of citrate esters on properties of poly(lactic acid). *J. Polym. Eng.*, 36 (4), 371–380.
- [113] Khatri, P., Desai, D., Shelke, N., and Minko, T. (2018). Role of plasticizer in membrane coated extended release oral drug delivery system. *J. Drug Deliv. Sci.*, 44, 231–243.
- [114] Eslami, Z., Elkoun, S., Robert, M., and Adjallé, K. (2023). A Review of the Effect of Plasticizers on the Physical and Mechanical Properties of Alginate-Based Films. *Molecules*, 28 (18), 6637.
- [115] Magudeaswaran, P., Vivek Kumar C, Vamsi Krishna, K., Nagasaibaba, A., and Ravinder, R. (2023). Investigational studies on the impact of Supplementary Cementitious Materials (SCM) for identifying the strength and durability characteristics in self curing concrete. *Mater. Today*, 21,400.
- [116] Vieira, M. G. A., da Silva, M. A., dos Santos, L. O., and Beppu, M. M. (2011). Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *Eur. Polym. J.*, 47 (3), 254–263.
- [117] Suyatma, N. E., Tighzert, L., and Copinet, A. (2005). Effects of Hydrophilic Plasticizers on Mechanical, Thermal, and Surface Properties of Chitosan Films. *J. Agric. Food Chem.*, 53 (10), 3950-3957.
- [118] Czogała, J., Pankalla, E., and Turczyn, R. (2021). Recent attempts in the design of efficient pvc plasticizers with reduced migration. *Mater.*, 14 (4), 1–28).

- [119] Gaballa, S. A., Naguib, Y. W., Mady, F. M., and Khaled, K. A. (2024). Polyethylene glycol: Properties, applications, and challenges. *J. Adv. Biomed. Pharm. Sci. J.*, 7 (1), 26-36.
- [120] Requena, R., Jiménez, A., Vargas, M., and Chiralt, A. (2016). Effect of Plasticizers on Thermal and Physical Properties of Compression-Moulded Poly[(3-Hydroxybutyrate)- Co-(3-Hydroxyvalerate)]Films. *Polym. Test.*, 56, 45– 53.
- [121] Rodrigues, J. A., Parra, D. F., & Lugão, A. B. (2005). Crystallization on films of phb/peg blends. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 79 (2), 379– 381.
- [122] Umemura, R. T., and Felisberti, M. I. (2021). Plasticization of poly(3-hydroxybutyrate) with triethyl citrate: Thermal and mechanical properties, morphology, and kinetics of crystallization. *J. App. Polym. Sci.*, 138 (10), 49990.
- [123] Rowe, R. C., Sheskey, P. J., & Weller, P. J. (2006). *Handbook of pharmaceutical excipients* (Fifth Edition). London: Pharmaceutical press.
- [124] Jost, V., and Langowski, H. C. (2015). Effect of Different Plasticisers on the Mechanical and Barrier Properties of Extruded Cast PHBV Films. *Eur. Polym. J.*, 68, 302– 312.
- [125] Žiganova, M., Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Bochkov, I., Ivanova, T., Vīgants, A., Ence, E., and Štrausa, E. (2023). Visco-Elastic and Thermal Properties of Microbiologically Synthesized Polyhydroxyalkanoate Plasticized with Triethyl Citrate. *Polymers*, 15 (13), 2896.
- [126] Fredi, G., and Dorigato, A. (2024). Compatibilization of biopolymer blends: A review. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, 7 (4), 373–404.
- [127] Imre, B., and Pukánszky, B. (2013). Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *Eur. Polym. J.*, 49(6), 1215–1233.
- [128] Gadaleta, G., Andrade-Chapal, J. C., López-Ibáñez, S., Mozo-Toledo, M., and Navarro-Calderón, Á. (2025). Biodegradability of Bioplastics in Managed and Unmanaged Environments: A Comprehensive Review. *Mater.*, 18 (10), 2382.
- [129] Parra, D. F., Rosa, D. S., Rezende, J., Ponce, P., and Lugão, A. B. (2011). Biodegradation of γ Irradiated Poly 3-hydroxybutyrate (PHB) Films Blended with Poly(Ethyleneglycol). *J. Polym. Environ.*, 19 (4), 918–925.
- [130] Calvino, C., Macke, N., Kato, R., and Rowan, S. J. (2020). Development, processing and applications of bio-sourced cellulose nanocrystal composites. *Prog. Polym. Sci.*, 103, 101221.
- [131] Pracella, M., Chionna, D., Anguillesi, I., Kulinski, Z., and Piorkowska, E. (2006). Functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with Hemp fibres. *Compos. Sci. Technol.*, 66 (13), 2218–2230.
- [132] Keleş, D., Balcı, D., Taşdemir, M., ve Ulutaş, E. (2024). Polipropilen + %20 Kenevir Takviyeli / Çörek Otu / Maleik Anhidrit Aşılı Polipropilen Polimer Kompozitinin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 12 (3), 464–474.
- [133] Sathe, S. N., Srinivasa Rao, G. S., and Devi, S. (1994). Grafting of maleic anhydride onto polypropylene: Synthesis and characterization. *J. App. Polym. Sci.*, 53 (2), 239–245.

- [134] Tariq, A., Ahmad, N. M., Abbas, M. A., Shakir, M. F., Khaliq, Z., Rafiq, S., Ali, Z., and Elaissari, A. (2021). Reactive extrusion of maleic-anhydride-grafted polypropylene by torque rheometer and its application as compatibilizer. *Polymers*, 13 (4), 1–17.
- [135] Hazrati, H., Jahanbakhshi, N., and Rostamizadeh, M. (2018). Hydrophilic polypropylene microporous membrane for using in a membrane bioreactor system and optimization of preparation conditions by response surface methodology. *Polyolefins J.*, 5 (2), 97-109.
- [136] Olonisakin, K., Mohanty, A. K., Thimmanagari, M., and Misra, M. (2025). Recent advances in biodegradable polymer blends and their biocomposites: a comprehensive review. *Green Chem.* 27 (38), 11656–11704.
- [137] Shashidhara, G. M., Biswas, D., Shubhalaksmi Pai, B., Kadiyala, A. K., Wasim Feroze, G. S., and Ganesh, M. (2009). Effect of PP-g-MAH compatibilizer content in polypropylene/nylon-6 blends. *Polym. Bull.*, 63 (1), 147–157.
- [138] Savaş, S., and Al-Obaidi, A. Y. (2018). Influence of PP-g-MA Compatibilization on the Mechanical and Wear Properties of Polypropylene/Thermoplastic Polyurethane Blends. *Tribol. Int.*, 61 (4), 754–764.
- [139] Chen, R. S., Ab Ghani, M. H., Salleh, M. N., Ahmad, S., and Gan, S. (2014). Influence of blend composition and compatibilizer on mechanical and morphological properties of recycled HDPE/PET blends. *Mater. Sci. Appl.*, 5 (13), 943.
- [140] Utracki, L. A. (2002). Compatibilization of Polymer Blends. *The Canadian J.Chem.Eng.*, 80,1008-1016.
- [141] Kurusu, R. S., Demarquette, N. R., Gauthier, C., and Chenal, J.-M. (2014). Effect of ageing and annealing on the mechanical behaviour and biodegradability of a poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene-co-methyl-acrylate-co-glycidyl-methacrylate) blend. *Polym.Int.*, 63 (6), 1085–1093
- [142] Bateman, S. A., and Wu, D. Y. (2001). Composite materials prepared from waste textile fiber. *J.Appl.Polym.Sci.*, 81(13), 3178–3185.
- [143] Giraldi, A. L. F. de M., Mei, L. H. I., and Sousa, J. A. (2007). Mechanical properties of hybrid composites of PET/poly(ethylene-co-methyl acrylate-co-glycidyl methacrylate) elastomer/glass fiber. *Paper presented at the 23rd Annual Meeting of The Polymer Processing Society (PPS-23)*, Salvador, Brazil.
- [144] Fernandes, E. G.; Pietrini, M.; Chiellini, E (2004). Thermo-Mechanical and Morphological Characterization of Plasticized Poly[(R)-3-Hydroxybutyric Acid]. *Macromol. Symp.* 218, 157– 164.
- [145] Gadgeel, A. A., and Mhaske, S. T. (2019). Novel approach for the preparation of a compatibilized blend of nylon 11 and polypropylene with polyhydroxybutyrate: Mechanical, thermal, and barrier properties. *J. App. Polym. Sci.*, 136 (43), 48152.
- [146] Samper, M. D., Bertomeu, D., Arrieta, M. P., Ferri, J. M., and López-Martínez, J. (2018). Interference of biodegradable plastics in the polypropylene recycling process. *Materials*, 11 (10),1886.

- [147] Zhang, M., and Thomas, N. L. (2011). Blending polylactic acid with polyhydroxybutyrate: The effect on thermal, mechanical, and biodegradation properties *Adv. Polym. Technol.*, 30 (2), 67–79.
- [148] Sadik, T., Massardier, V., Becquart, F., and Taha, M. (2013). Polyolefins/Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) blends compatibilization: Morphology, rheological, and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 127 (2), 1148–1156.
- [149] Jandas, P. J., Mohanty, S., and Nayak, S. K. (2014). Morphology and thermal properties of renewable resource-based polymer blend nanocomposites influenced by a reactive compatibilizer. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2 (3), 377–386.
- [150] Panaitescu, D. M., Nicolae, C. A., Vuluga, Z., Vitelaru, C., Sanporean, C. G., Zaharia, C., Florea, D., and Vasilevici, G. (2016). Influence of hemp fibers with modified surface on polypropylene composites. *J. Ind. Eng. Chem.*, 37, 137–146.
- [151] da Silveira, P. H. P. M., Santos, M. C. C. dos, Chaves, Y. S., Ribeiro, M. P., Marchi, B. Z., Monteiro, S. N., Gomes, A. V., Tapanes, N. de L. C. O., Pereira, P. S. da C., and Bastos, D. C. (2023). Characterization of Thermo-Mechanical and Chemical Properties of Polypropylene/Hemp Fiber Biocomposites: Impact of Maleic Anhydride Compatibilizer and Fiber Content. *Polymers*, 15 (15), 3271.
- [152] Elkhaoulani, A., Arrakhiz, F. Z., Benmoussa, K., Bouhfid, R., and Qaiss, A. (2013). Mechanical and thermal properties of polymer composite based on natural fibers: Moroccan hemp fibers/polypropylene. *Mater. Des.*, 49, 203–208.
- [153] Rbihi, Z., Erchiqui, F., Rodrigue, D., and Kaddami, H. (2025). Thermal, Mechanical, and Rheological Properties of PLA/PHB Biocomposites Reinforced with Alkaline-Treated Hemp Fibers and Granules. *ChemEngineering*, 9 (6), 122.
- [154] Pasieczna-Patkowska, S., Cichy, M., and Flieger, J. (2025). Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in Characterization of Green Synthesized Nanoparticles. *Molecules*, 30 (3), 684.
- [155] Tanzi, M. C. (2019). Techniques of analysis. In *Foundations of Biomaterials Engineering* (pp. 393–469). Oxford: Elsevier.
- [156] Singh, R. (2012). Mechanical Properties and Testing of Metals. R. Singh (Ed.), In *Applied Welding Engineering* (pp. 87–94). Boston: Butterworth-Heinemann.
- [157] Menczel, J. D. (2009). Thermal analysis of polymers. In *Thermal analysis of polymers* (pp. 1–10). Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.
- [158] Le Parlouër, P. (2013). Thermal analysis and calorimetry techniques for catalytic investigations. In *Springer Series in Materials Science* (pp. 51–101). Berlin: Springer.
- [159] Höhne, G. W. H., Hemminger, W., and Flammersheim, H. J. (2003). *Differential scanning calorimetry*. Springer.
- [160] Main, P., Petersmann, S., Wild, N., Feuchter, M., Duretek, I., Edeleva, M., Ragaert, P., Cardon, L., and Lucyshyn, T. (2023). Impact of Multiple Reprocessing on Properties of Polyhydroxybutyrate and Polypropylene. *Polymers*, 15 (20), 4126.

- [161] Sawpan, M. A., Pickering, K. L., and Fernyhough, A. (2011). Improvement of mechanical performance of industrial hemp fibre reinforced polylactide biocomposites. *Compos.-A: Appl. Sci. Manuf.*, 42 (3), 310–319.
- [162] Sabancı, Ş., Allahverdiev, S., Çabuk, A., ve Gündüz, G. (2017). Mikrokristalin selüloz ve odun unu ilaveli polihidroksibütirat (phb) kompozitlerinin solvent yöntemiyle hazırlanması ve karakterizasyonu. *Bartın Orman Fak. Derg.*, 19 (1), 123-131.
- [163] Zhang, Y., Ghaly, A. E., and Li, B. (2012). Physical Properties of Corn Residues. *Am. J. Biochem. Biotechnol.*, 8 (2), 44–53.
- [164] Greenfield, C. (2021). *Compression Modulus of Hemp Fiber Construction Bales (Summary Report)*. Calgary, Alberta: Canadian Greenfield Technologies Corp.
- [165] Liu, M., Fernando, D., Daniel, G., Madsen, B., Meyer, A. S., Ale, M. T., and Thygesen, A. (2015). Effect of harvest time and field retting duration on the chemical composition, morphology and mechanical properties of hemp fibers. *Ind. Crops. Prod.*, 69, 29–39.
- [166] Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P., and Sain, M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. In *Prog. Polym. Sci.*, 37 (11), 1552–1596.
- [167] Padzil, F. N. M., Ainun, Z. M. A., Abu Kassim, N., Lee, S. H., Lee, C. H., Ariffin, H., and Zainudin, E. S. (2020). Chemical, physical and biological treatments of pineapple leaf fibres. *Pineapple Leaf Fibers: Processing, Properties and Applications*, 73-90.
- [168] Passoth, V., and Sandgren, M. (2019). Biofuel production from straw hydrolysates: current achievements and perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 103 (13), 5105–5116.
- [169] Ullah, S., Akhter, Z., Palevicius, A., and Janusas, G. (2025). Natural fiber-based biocomposites for potential advanced automotive applications. *J. Eng. Fiber. Fabr.*, 20, 1-25.
- [170] Khan, A., Mishra, A., Patidar, R., and Pappu, A. (2024). Effect of lignocellulosic corn stalk on mechanical, physical, and thermal properties of injection moulded low density polyethylene composites: An approach towards a circular economy. *Heliyon*, 10 (4).
- [171] Dai, D. and Fan, M. (2010). Characteristic and Performance of Elementary Hemp Fibre. *Mater. Sci. Appl.*, 1 (6), 336–342.
- [172] Lu, X., Xu, R., Sun, K., Jiang, J., Sun, Y., and Zhang, Y. (2022). Study on the Effect of Torrefaction on Pyrolysis Kinetics and Thermal Behavior of Cornstalk Based on a Combined Approach of Chemical and Structural Analyses. *ACS Omega*, 7 (16), 13789–13800.
- [173] Ceylan, Z., Taşar, Ş., Kaya, F., ve Özer, A. (2020). Farklı Biyokütle Atıklarının Alkali Ön İşlem Etkinliklerinin İncelenmesi. *Düzce Üniv. Bil. Tek. Derg.*, 8 (4), 2296–2312.
- [174] Sepe, R., Bollino, F., Boccarusso, L., and Caputo, F. (2018). Influence of chemical treatments on mechanical properties of hemp fiber reinforced composites. *Compos. Part B: Eng.*, 133, 210-217.

- [175] Cichosz, S., and Masek, A. (2020). Superiority of cellulose non-solvent chemical modification over solvent-involving treatment: Solution for green chemistry (Part I). *Materials*, 13 (11), 2552.
- [176] Oliveira, M. A., Pickering, K. L., Sunny, T., and Lin, R. J. (2021). Treatment of hemp fibres for use in rotational moulding. *J. Polym. Res.*, 28 (2), 53.
- [177] Jasti, A., and Biswas, S. (2023). Characterization of elementary industrial hemp (*Cannabis Sativa L.*) fiber and its fabric. *J. Nat. Fibers*, 20 (1), 1-14.
- [178] Main, P., Petersmann, S., Wild, N., Feuchter, M., Duretek, I., Edeleva, M., and Lucyshyn, T. (2023). Impact of multiple reprocessing on properties of polyhydroxybutyrate and polypropylene. *Polymers*, 15 (20), 1-24.
- [179] Marzbani, P., Resalati, H., Ghasemian, A., and Shakeri, A. (2016). Surface modification of talc particles with phthalimide: study of composite structure and consequences on physical, mechanical, and optical properties of deinked pulp. *BioResources*, 11 (4), 8720-8738.
- [180] Podkościelna, B., Klepka, T., Podkościelny, P., Bocho-Janiszewska, A., Wasilewski, T., and Klapiszewski, Ł. (2022). Structural, Mechanical and Flammability Characterization of Crosslinked Talc Composites with Different Particle Sizes. *Materials*, 15 (13), 4492.
- [181] Taamallah, S., Douiri, S., Keshk, S. M., Ben Arfi, R., Ghorbal, A., Charradi, K., and Ghorbel, D. (2025). Comparative Effects of Various Plasticizers on the Physicochemical Characteristics of Polyhydroxybutyrate (PHB) Film for Food Packaging. *Polymers*, 17 (22), 3071.
- [182] Qian, S., Ren, H., Dai, H., and Omori, S. (2016). Characterization of Polypropylene Fiber and Lignocresol Enhanced Poly (3-hydroxybutyrate) Composite Films. *BioResources*, 11 (3), 7036-7045.
- [183] Ngaowthong, C., Rungsardthong, V., and Siengchin, S. (2016). Polypropylene/hemp woody core fiber composites: Morphology, mechanical, thermal properties, and water absorption behaviors. *Adv. Mech. Eng.*, 8 (3), 1–10.
- [184] Kervran, M., Vagner, C., Cochez, M., Ponçot, M., Saeb, M. R., and Vahabi, H. (2022). Thermal degradation of polylactic acid (PLA)/polyhydroxybutyrate (PHB) blends: A systematic review. *Polym. Degrad.*, 201, 109995.
- [185] Johansson, P., Paberit, R., Rilby, E., Göhl, J., Swenson, J., Refaa, Z., and Jansson, H. (2020). Cycling stability of poly(ethylene glycol) of six molecular weights: Influence of thermal conditions for energy applications. *ACS Appl. Energy Mater.*, 3 (11), 10578–10589.
- [186] Râpă, M., Darie-Niță, R. N., Grosu, E., Tănase, E. E., Trifoi, A. R., Papa, T., and Vasile, C. (2015). Effect of plasticizers on melt processability and properties of PHB. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 17 (11-12), 1778-1784.
- [187] El-Hadi, A., Schnabel, R., Straube, E., Müller, G., and Henning, S. (2002). Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends. *Polym. Test.*, 21(6), 665-674.

- [188] Farrag, Y., Barral, L., Gualillo, O., Moncada, D., Montero, B., Rico, M., and Bouza, R. (2022). Effect of Different Plasticizers on Thermal, Crystalline, and Permeability Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) Films. *Polymers*, 14 (17), 3503.
- [189] Wellen, R. M. R., Rabello, M. S., Fechine, G. J. M., and Canedo, E. L. (2013). The melting behaviour of poly(3-hydroxybutyrate) by DSC. Reproducibility study. *Polym. Test.*, 32 (2), 215–220.
- [190] Brdlík, P., Novák, J., Borůvka, M., Běhálek, L., and Lenfeld, P. (2023). The Influence of Plasticizers and Accelerated Ageing on Biodegradation of PLA under Controlled Composting Conditions. *Polymers*, 15 (1), 140.
- [191] Mat-Shayuti, M. S., Abdullah, M. Z., and Megat-Yusoff, P. S. M. (2016). Thermal properties and morphology of polypropylene/polycarbonate/polypropylene-graft-maleic anhydride blends. *MATEC Web of Conferences*, 69, 03001.
- [192] Huang, C. W., Yang, T. C., Hung, K. C., Xu, J. W., and Wu, J. H. (2018). The effect of maleated polypropylene on the non-isothermal crystallization kinetics of wood fiber-reinforced polypropylene composites. *Polymers*, 10 (4), 382.
- [193] El-Sabbagh, A. (2014). Effect of coupling agent on natural fibre in natural fibre/polypropylene composites on mechanical and thermal behaviour. *Compos. Part B: Eng.*, 57, 126–135.
- [194] Gasparyan, K. G., Tyubaeva, P. M., Varyan, I. A., Vetcher, A. A., and Popov, A. A. (2023). Assessing the biodegradability of PHB-based materials with different surface areas: a comparative study on soil exposure of films and electrospun materials. *Polymers*, 15 (9), 2042.
- [195] Lim, H., Jung, S., Kim, S., Kim, J., Kim, S. G., Seo, J., and Kwak, H. W. (2025). Torrefied Hemp Fiber as a Sustainable Reinforcement for Biodegradable PHA Composites: Enhancing Interfacial Compatibility and Environmental Stability. *Compos. Part B: Eng.*, 304, 112653.
- [196] Paloyan, A., Tadevosyan, M., Ghevondyan, D., Khoyetsyan, L., Karapetyan, M., Margaryan, A., and Panosyan, H. (2025). Biodegradation of polyhydroxyalkanoates: current state and future prospects. *Front. Microbiol.*, 16, 1542468.
- [197] Kaniuk, Ł., and Stachewicz, U. (2021). Development and Advantages of Biodegradable PHA Polymers Based on Electrospun PHBV Fibers for Tissue Engineering and Other Biomedical Applications. *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 7 (12), 5339–5362.
- [198] Rathna, R. P., and Kulandhaivel, M. (2023). Microbial Production of Biopolymer Polyhydroxybutyrate (PHB): Current Challenges and its Application. *Asian J. Chem.*, 35 (10), 2289–2300.
- [199] Samir, A., Ashour, F. H., Hakim, A. A., and Bassyouni, M. (2022). Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications. *Npj Mater. Degrad.*, 6 (1), 68.
- [200] Lynd, L. R., Weimer, P. J., van Zyl, W. H., and Pretorius, I. S. (2002). Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology. *Microbiol. Mol. Biol.*, 66 (3), 506–577.

- [201] Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A., and Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnol. Adv.*, 26 (3), 246–265.
- [202] Koller, M., Heeney, D., and Mukherjee, A. (2025). Biodegradability of polyhydroxyalkanoate (PHA) biopolyesters in nature: a review. *Biodegradation*, 36 (76).
- [203] Lu, N., Swan, R. H., and Ferguson, I. (2012). Composition, structure, and mechanical properties of hemp fiber reinforced composite with recycled high-density polyethylene matrix. *J. Compos. Mater.*, 46 (16), 1915–1924.
- [204] Erkul, S. N., and Ucaroglu, S. (2025). The Effect of Applying Treatment Sludge and Vermicompost to Soil on the Biodegradability of Poly(lactic acid) and Poly(3-Hydroxybutyrate). *Polymers*, 17 (3), 352.
- [205] Hossain, S., Shukri, Z. N. A., Waiho, K., Ibrahim, Y. S., Kamaruzzan, A. S., Rahim, A. I. A., Draman, A. S., Wahab, W., Khatoon, H., and Kasan, N. A. (2024). Biodegradation of polyethylene (PE), polypropylene (PP), and polystyrene (PS) microplastics by floc-forming bacteria, *Bacillus cereus* strain SHBF₂ isolated from a commercial aquafarm. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 31, 32225–32245.
- http-1: <https://www.rapiddirect.com/blog/injection-molding-examples/> (Erişim tarihi: 15.04.2025)
- http-2: <https://www.tarimorman.gov.tr / GKGM / Belgeler /UreticiBilgi Kosesi/ Dokumanlar/misir> (Erişim tarihi 14.05.2025)
- http-3: https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/aldrich/433640?srsId=AfmBOop0I7VZMOjrRRYVre_qnMbydxuPiQlk9tBXIW5NA_h5qIpb98t (Erişim tarihi 22.09.2025)

ÖZGEÇMİŞ

ORCID ID : 0009-0002-3892-3786

Adı Soyadı : Minel SEVER

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2022, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği
- 2023-2024, Lirkim Kimya Ltd. Şti, Kalite & Ar-Ge Uzmanı
- 2025-, Modern Oluklu Mukavva Ambalaj San. ve Tic. A.Ş., Satış Operasyon Uzmanı
- 2026, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı, Yüksek lisans programı