



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**NANO CaCO_3 VE CEVİZ KABUĞU DOLGULU POLİMER KOMPOZİTLERİN
ÜRETİMİ VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HALİL İBRAHİM DUYAR

DANIŞMAN: DOÇ. DR. İDRİS KARAGÖZ

**YALOVA
ŞUBAT 2025**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

NANO CaCO_3 VE CEVİZ KABUĞU DOLGULU POLİMER KOMPOZİTLERİN
ÜRETİMİ VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HALİL İBRAHİM DUYAR
218115016

DANIŞMAN: DOÇ. DR. İDRİS KARAGÖZ

YALOVA
ŞUBAT 2025

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez/Proje Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “**NANO CaCO_3 VE CEVİZ KABUĞU DOLGULU POLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Halil İbrahim Duyar

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, akademik anlamda bana her zaman destek olan ve doğru yolu gösteren sayın danışman hocam Doç. Dr. İdris Karagöz'e, tez süresince yardımlarından ötürü Aysu Çavuşoğlu'na, laboratuvar enjeksiyon numune baskıları konusunda yardımlarını esirgemeyen Dr. Çağdaş Aslan'a teşekkür ederim. Her zaman yanımda olan ve benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen kızım Elisa Duyar'a ve eşim Büşra Duyar'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışması desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No: 2023/YL/003) teşekkür ederim.

ŞUBAT 2025

Halil İbrahim DUYAR

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	2
1.2. Literatür Araştırması.....	2
1.3. Hipotez	6
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	7
2.1. Kullanılan Malzemeler	7
2.1.1. Yüksek Yoğunluklu Polietilen.....	7
2.1.2. Ceviz Kabuğu	8
2.1.3. Nano kalsit	8
2.2. Karışımların Ekstrüzyonla Granül Haline Getirilmesi	9
2.3. Enjeksiyon Kalıplama ile Test Numunelerinin Üretilmesi.....	10
2.4. Testler	10
2.4.1. Çekme testi	10
2.4.2. Üç nokta eğme testi.....	11
2.4.3. Charpy Darbe testi	11
2.4.4. Shore D sertlik ölçümü	13
2.4.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) deneyi	14
2.4.6. Termogravimetrik analiz (TGA).....	15
2.4.7 Mikro yapı Görüntüleme	16
2.4.8. Fourier Transform Infrared Spektrometre (FT-IR).....	17
2.4.9. Yoğunluk Ölçümü.....	18
2.4.10. Glossmetre Parlaklık Ölçümü	18
3. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	20
3.1. Çekme Test Sonuçları.....	20
3.2. Üç Nokta Eğme Test Sonuçları	22

3.3. Charpy Darbe Test Sonuçları	23
3.4. Shore D Sertlik Ölçüm Sonuçları	25
3.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Sonuçları	26
3.6. Termogravimetrik analiz (TGA) Sonuçları	27
3.7. Fourer Transform Infrared Spektrometre (FT-IR) Sonuçları	31
3.8. Yoğunluk Ölçüm Sonuçları	34
3.9. Glossmetre Parlaklık Ölçüm Sonuçları	35
3.10. Mikroyapı Görüntüleme Sonuçları	36
3.10.1. PECKNK01 kodlu numune SEM görüntüleri	36
3.10.2. PECKNK02 kodlu numune SEM görüntüleri	36
3.10.3. PECKNK03 kodlu numune SEM görüntüleri	37
3.10.4. PECKNK04 kodlu numune SEM görüntüleri	38
3.10.5. PECKNK05 kodlu numune SEM görüntüleri	38
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	39
KAYNAKLAR.....	40
ÖZGEÇMİŞ	42
TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER.....	42

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

MPa : Mega Paskal-Basınç Birimi (N/mm²)

KISALTMALAR

YYPE : Yüksek Yoğunluklu Polietilen
CaCO₃ : Kalsit(kalsiyum karbonat)
ISO : Uluslararası Standart Organizasyonu
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FTIR : Forier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
CK : Ceviz Kabuğu
ASTM : Uluslararası Amerikan Test ve Malzeme Topluluğu
TDS : Teknik Bilgi Formu
TGA : Termogravimetrik Analiz

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Çalışmada kullanılan parametreler	7
Tablo 2.2. YYPE'nin TDS Bilgileri.....	7
Tablo 3.1. Çekme test sonuçları	21
Tablo 3.2. Üç nokta eğme testi sonuçları	22
Tablo 3.3. Darbe Testi Sonuçları	24
Tablo 3.4. Shore D Sertlik Testi Sonuçları	25
Tablo 3.5. DSC Testi Sonuçları	26
Tablo 3.6. Yoğunluk Testi Sonuçları	34
Tablo 3.7. Parlaklık ölçümü sonuçları	35

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. YYPE'nin kimyasal gösterimi	7
Şekil 2.2. Ceviz Kabuğunun bir görünüşü	8
Şekil 2.3. Kalsit'in görüntüsü.....	9
Şekil 2.4. Çalışmada kullanılan a) ekstrüder b) enjeksiyon makinesi c) çekme numune kalıbı	9
Şekil 2.5. Çekme Test Cihazı	11
Şekil 2.6. Cheast 9050 Marka Darbe Test Cihazı	12
Şekil 2.7. Sertlik Ölçüm Cihazı.....	13
Şekil 2.8. DSC Test Ölçüm Cihazı.....	14
Şekil 2.9. TGA Test Ölçüm Cihazı	16
Şekil 2.10. INSPECT S50 SEM Görüntüleme Cihazı	17
Şekil 2.11. FTIR Analiz Cihazı	17
Şekil 2.12. Metler Toledo Marka Yoğunluk Ölçüm Cihazı	18
Şekil 2.13. Işığın yüzey üzerindeki davranışı [21]	19
Şekil 2.14 Gloss metre ölçüm cihazı	19
Şekil 3.1. Çekme test sonuçlarının grafiksel olarak karşılaştırılması	21
Şekil 3.2. Eğilme Testi Sonuçlarının Grafiksel Karşılaştırılması	23
Şekil 3.3. Darbe testi sonuçları.....	24
Şekil 3.4. Shore D Sertlik Testi Grafiği	25
Şekil 3.5. DSC testi grafiği(ortak grafik)	27
Şekil 3.6. Saf YYPE'ye ait TGA eğrisi.....	27
Şekil 3.7. PECKC02 kodlu numuneye ait TGA eğrisi	28
Şekil 3.8. PECKC03 kodlu numuneye ait TGA eğrisi	29
Şekil 3.9. PECKC04 kodlu numuneye ait TGA eğrisi	30
Şekil 3.10. PECKC05 kodlu numuneye ait TGA eğrisi	31
Şekil 3.11. Saf CK'nun FTIR spektrumu	32
Şekil 3.12. YYPE'nin(PECKNC01) FTIR spektrumu	33
Şekil 3.13. PECKNC04'ün FTIR spektrumu	34
Şekil 3.14. Yoğunluk testi grafiği	35
Şekil 3.15. Parlaklık Ölçümü Grafiği	35
Şekil 3.16. PECKC01 Numunesinin SEM Görüntüsü	36
Şekil 3.17. PECKC02 Numunesinin SEM Görüntüsü	37
Şekil 3.18. PECKC03 Numunesinin SEM Görüntüsü	37
Şekil 3.19. PECKC04 Numunesinin SEM Görüntüsü	38

Şekil 3.20. PECKC05 Numunesinin SEM Görüntüsü	38
---	----



NANO CaCO₃ VE CEVİZ KABUĞU DOLGULU POLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Sürdürülebilirlik, doğal kaynakların kullanımı, çevre yönetimi ve toplumsal gelişimin dengeli ve uzun vadeli bir şekilde sağlanmasıdır. Günümüzde sürdürülebilirlik ve çevre dostu malzemelerin tasarımı, üretimi ve önemi giderek artmaktadır. Bu çalışmada, matris malzemesi olarak yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), dolgu malzemesi olarak %20 oranında CK ve sırasıyla %1, %3 ve %5 oranında nano kalsit (CaCO₃) kullanılarak biyo hibrit kompozitler üretilmiştir. Tüm malzemeler ilk önce mekanik harmanlama işlemi ile karıştırıldı ve sonrasında ise ekstrüder makinesinde granül haline getirildi. Daha sonra enjeksiyon kalıplama yöntemi kullanılarak hazırlanan karışımlardan ilgili standartlara uygun olarak test numuneleri üretildi. Üretilen numunelere ISO 527-1 standardına göre çekme testi, ISO 178 standardına göre olarak üç nokta eğme testi, ISO 180 standardına göre Charpy darbe testi ve sertlik ölçümü yapılarak mekanik özellikler karakterize edildi. Kompozitlerin ısı özelliklerinin belirlenmesi amacıyla DSC, TGA testleri uygulandı. Fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla da FT-IR, su absorpsiyon testi ve ASTM D523 standardına göre glossmetre parlaklık ölçümleri gerçekleştirildi. Kompozitlerin mikro yapıları SEM kullanılarak incelendi. %20 ceviz kabuğu (CK) dolgulu numunenin çekme mukavemeti saf YYPE'ye yakın değerlerde elde edildi. Ancak karışıma eklenen nano kalsitin çekme mukavemetini oran fark etmeksizin bir miktar düşürdüğü görüldü. Kompozitlerin çekme elastisite modülü üzerindeki etkisi ise önemsizdir. Çekme elastisite modülün benzer değerlerde seyrettiği tespit edildi. En yüksek eğme mukavemet değeri %20 CK dolgulu kompozitte ~46 MPa olarak ölçüldü. Karışıma eklenen nano kalsitin olumsuz etki göstererek eğme mukavemet değerlerini düşürürken, darbe mukavemetini ise önemli oranda arttırdı. Nano kalsit ve CK dolgusunun kompozitin mekanik ve termal özelliklerini etkilediği, su tutma kapasitesini ve mikro yapıyı farklılaştırdığı, malzemenin parlaklığı üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir. Hazırlanan kompozitlerin, mekanik ve termal performansları ile fiziksel ve kimyasal özellikleri dikkate alındığında, çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu kompozitler, özellikle çevre dostu malzemelere olan talebin arttığı otomotiv, inşaat ve ambalaj sektörlerinde sürdürülebilir alternatifler sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Nano CaCO₃, Ceviz kabuğu, YYPE, Polimer kompozit, Yeşil kompozit

PRODUCTION AND INVESTIGATION OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF NANO CaCO_3 AND WALNUT SHELL FILLED POLYMER COMPOSITES

ABSTRACT

Sustainability is the balanced and long-term maintenance of natural resource use, environmental management, and social development. Today, the design, production, and importance of sustainable and environmentally friendly materials are increasingly significant. In this study, green hybrid composites were produced using high-density polyethylene (HDPE) as the matrix material, 20% walnut shell as the filler material, and 1%, 3%, and 5% nano calcite (CaCO_3). All materials were first mixed through mechanical blending and then granulated using an extruder. Subsequently, test samples were produced from the prepared mixtures using the injection molding method according to relevant standards. The produced samples underwent tensile testing according to ISO 527-1, three-point bending testing according to ISO 178, Charpy impact testing according to ISO 180, and hardness measurements to characterize their mechanical properties. DSC and TGA tests were conducted to determine the thermal properties of the composites. FT-IR, water absorption tests, and gloss measurements according to ASTM D523 were performed to identify physical and chemical properties. The microstructures of the composites were examined using SEM. The tensile strength of the 20% walnut shell-filled sample was found to be close to that of pure HDPE. However, the addition of nano calcite slightly decreased the tensile strength regardless of the amount. The effect of the composites on the tensile modulus of elasticity was negligible, with similar values observed. The highest bending strength was measured as approximately 46 MPa in the 20% walnut shell-filled composite. While the addition of nano calcite negatively affected the bending strength, it significantly increased the impact strength. It was determined that the nano calcite and walnut shell filler influenced the mechanical and thermal properties of the composites, altered the water absorption capacity and microstructure, and affected the material's gloss. Considering the mechanical and thermal performance and the physical and chemical properties of the prepared composites, it was concluded that they could be used in various industrial applications. These composites provide sustainable alternatives, especially in the automotive, construction, and packaging sectors, where the demand for environmentally friendly materials is increasing.

Keywords: Nano CaCO_3 , Walnut Shell, HDPE, Polymer composites, green composite

1. GİRİŞ

Son zamanlarda biyobozunur polimer kullanım alanı artmaktadır. Nişasta, selüloz, kitin gibi doğada kendiliğinden bulunan malzemelerden biyobozunur polimer üretimi yapılmaktadır. PHA (Polihidroksialkonatlar), PHB (polihidroksibüteratlar) gibi mikroorganizmaların fermantasyonu ile üretilen biyobozunur polimerler de geliştirilmeye devam etmektedir. Biyo esaslı malzemelerin senteziyle üretilen PLA (polilaktik asit) gibi polimerlerin sanayide kullanımı yaygınlaşmaktadır [1]. Bununla birlikte uzun yıllardan beri polimer malzemelerin özelliklerini geliştirmek amacıyla doğal liflerle birlikte farklı inorganik ve organik dolgu malzemeleri takviye malzeme olarak polimer kompozit ya da bilinen diğer adıyla biyokompozit üretiminde kullanılmaktadır. Sanayide yoğun olarak kullanılan inorganik dolgu malzemeleri; talk, kalsit, cam elyaf, silika gibi malzemeler ile maliyetlerinin düşük olması, yüksek fiziksel ve mekanik dirence sahip olması, sürdürülebilirlik, yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi gibi pek çok avantajından dolayı doğal-organik dolgular da plastiklerle çeşitli oranlarda karıştırılarak plastik-kompozit malzemeler üretmek için kullanılmaktadır. Tarımsal atıklar (buğday sapı, pirinç sapı, kenevir lifi, CK, fındık kabuğu vb. çeşitli kuru meyve kabukları) biyokompozit üretiminde dolgu malzemesi olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadır.

Çevre bilincinin artırılması, sürdürülebilirlik ve maliyet gibi unsurların ön planda olduğu günümüzde farklı araştırma ve çalışmalar doğal kaynaklara odaklanmıştır. Bu doğrultuda da ülkemizde yaygın olarak yetiştirilen Ceviz meyvesi ile ilgili de araştırmalar yapılmaktadır. 2019 yılı verilerine göre Türkiye, dünya ceviz üretiminin %5'ini karşılayarak Çin, ABD ve İran'ı takip eden dördüncü sırada yer almıştır. Coğrafi çeşitliliği sayesinde ceviz ağacı, ülkemizin hemen her bölgesinde yetiştirilmektedir. Ceviz, zengin besin içeriğiyle öne çıkar; lif, karbonhidrat, vitaminler, protein ve demir gibi temel besin öğelerinin yanı sıra omega-3 yağ asitleri ve E vitamini gibi antioksidanlar bakımından da zengindir. Bu sayede bağışıklık sistemini güçlendirmeye katkı sağlar. Ayrıca manganez, bakır, fosfor, magnezyum, B6 vitamini ve demir gibi mineraller içerir. Son yıllarda, cevizin iç kısmını saran kabuğunun da çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanımı giderek artmaktadır [2]. CK dolgulu polimer kompozitler, son yıllarda hem çevreye duyarlılık açısından hem de maliyet olarak ekonomik bir malzeme olması sebebiyle önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir. CK, biyobozunur malzeme olması nedeniyle çevre dostu bir dolgu maddesi olarak tercih edilmektedir. Ayrıca, CK'nın düşük yoğunluğu ve yüksek mekanik özellikleri, polimer matris ile iyi bir uyum ve

mekanik dayanıklılık sağlamaktadır. Literatürde daha önce yapılmış çalışmalarda CK dolgulu polimerlerin mekanik, termal, dinamik ve yanma davranışlarıyla ilgili bilgiler yer almaktadır.

1.1. Tezin Amacı

Bu çalışmada; ülkemizde yoğun olarak yetiştirilen ceviz meyvesinin kabuklarının atıl durumdan çıkartıp katma değerini yükseltmek amacıyla YYPE matrisi ile birleştirerek yeni bir biyokompozit malzeme elde edilmesi amaçlanmaktadır. CK ve Nano kalsit dolgularının farklı oranlarda kullanılmasıyla elde edilen kompozitlerin ısı ve mekanik özelliklerinin incelenerek bu malzemelerin geleneksel plastiklerle kıyaslanması yapılacaktır. İlk aşamada; plastik endüstrisinde CK gibi doğal dolguların proses edilebilirliği konusundaki soru işaretlerinin cevabı aranacaktır. Özellikle bu çalışmada CK dolgusunun kompozit üzerinde bıraktığı mekanik dayanım, ısı dayanımı incelenip bu doğrultuda ilerleyen dönemler için CK dolgulu plastiklerin potansiyel kullanım alanları araştırılacaktır. Bu şekilde sürdürülebilir, çevre dostu kompozitlerin geliştirilmesi hedeflenmektedir.

1.2. Literatür Araştırması

Son yıllarda, sürdürülebilir ve çevre dostu malzemeler arayışı, doğal kaynaklardan elde edilen dolgu maddelerinin polimer kompozitlerde kullanımı konusunda önemli bir artışa neden olmuştur. Özellikle CK gibi tarımsal atıkların, polimer matrislere takviye olarak kullanılması, hem atıkların değerlendirilmesi hem de kompozitlerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Nano kalsitin gibi inorganik dolguların ise, kompozitlerin termal ve mekanik özelliklerini daha da geliştirdiği bilinmektedir. Bu çalışmada, hem doğal bir dolgu maddesi olan CK hem de inorganik bir dolgu maddesi olan nano kalsitin birlikte kullanılmasıyla elde edilen YYPE kompozitlerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Literatürde, CK ve nano kalsitin ayrı ayrı polimer kompozitlerde kullanıldığı birçok çalışma bulunmakla birlikte, bu iki dolgu maddesinin birlikte kullanıldığı ve özellikle YYPE matrisi ile kombinasyonunun incelendiği sınırlı sayıda çalışma mevcuttur.

Çavuşoğlu ve ark. [3] gerçekleştirdiği çalışmada, CK liflerinin polipropilen matrisli kompozitlerin darbe dayanımı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Araştırmacılar, CK liflerinin kompozitlerin darbe enerji soğurma kapasitesini önemli ölçüde artırdığını tespit etmişlerdir. Ancak, aynı zamanda CK liflerinin kompozit içindeki homojen olmayan dağılım ve rastgele oryantasyonun, çentik başlangıcı ve yayılımını kolaylaştırarak çentik hassasiyetini artırdığı belirtilmiştir. Bu durum, liflerin matris ile olan ara yüzey bağlarının kalitesi ve liflerin kompozit içindeki hacimsel oranı gibi faktörlerle yakından ilişkilidir.

Adıbelli ve ark. [4] tarafından yapılan çalışmada, farklı oranlarda CK tozu eklenen epoksi bazlı kompozitlerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak, CK oranının artmasıyla kompozitlerin sertliği artarken, çekme dayanımı ve uzama miktarının azaldığı belirtilmiştir. Bu durum, CK parçacıklarının matris ile tam olarak bağlanamaması ve boşlukların oluşmasına bağlı olarak açıklanmıştır.

Şahin [5], doğal lif takviyeli polimer kompozitler alanında yaptığı çalışmada, CK liflerinin polipropilen matrisli kompozitlerin aşınma direncini önemli ölçüde artırdığını göstermiştir. Bu durum, CK liflerinin sertliği ve yüzey pürüzlülüğü gibi faktörlerle açıklanabilir.

Paliwal ve arkadaşları [6], çalışmalarında cam elyaf takviyeli epoksi kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Araştırmacılar, kompozitlerde cam elyaf oranının artmasının çekme mukavemetini önemli ölçüde yükselttiğini gözlemlemişlerdir. Ancak, aynı kompozitlere kalsit (CaCO_3) dolgusu eklenmesi durumunda, sabit cam elyaf oranında dolgu miktarının artmasıyla çekme mukavemetinde düşüş olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, dolgu maddesinin matris ile olan etkileşimi, lif-matris ara yüzey bağlarının zayıflaması ve dolgu parçacıklarının çatlak başlatma merkezleri olarak hareket etmesi gibi faktörlere bağlanabilir.

Çakır ve Karagöz [7] tarafından gerçekleştirilen çalışmada, polilaktik asit (PLA) ve kalsit (CK) karışımlarının 3 boyutlu (3B) yazıcı filamentleri olarak kullanılma potansiyeli araştırılmıştır. Çalışmada, PLA ve CK'nın iyi bir uyum gösterdiği ancak CK ilavesinin PLA'nın kırılma dayanımını artırdığı belirtilmiştir. Araştırmacılar, bu sorunun termoplastik elastomerler gibi esnekleştirici katkı maddeleri kullanılarak çözülebileceğini öne sürmüşlerdir. Benzer şekilde, literatürde CK'nın fındık kabuğu, badem kabuğu gibi diğer doğal liflerle birleştirilerek biyolojik olarak parçalanabilir ve sürdürülebilir 3B yazıcı filamentlerinin üretildiği bildirilmektedir. Bu çalışmalar, doğal kaynaklardan elde edilen malzemelerin 3B baskı teknolojilerinde kullanılma potansiyelini vurgulamaktadır.

Hosseini ve arkadaşları [8], doğal lif takviyeli polimer kompozitler alanında önemli bir çalışma gerçekleştirerek, CK liflerinin polietilen matrisli kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirme potansiyelini ortaya koymuşlardır. Araştırmacılar, CK liflerinin kompozite eklenmesinin, malzemenin hem statik hem de dinamik yükler altındaki davranışını olumlu yönde etkilediğini tespit etmişlerdir. Bu bulgu, CK gibi doğal kaynaklardan elde edilen liflerin, sentetik takviye malzemelerine alternatif olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Kuram tarafından gerçekleştirilen çalışmada [9], ABS matrisine eklenen farklı oranlardaki FK ve CK'nın kompozitlerin özelliklerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, FK/ABS

kompozitlerinin, CK/ABS kompozitlerine göre daha düşük performans gösterdiğini ve hibrit kompozitlerde en iyi sonuçların %5 FK ve %15 CK içeren sistemde elde edildiğini ortaya koymuştur. FK ilavesinin, kompozitlerin işlenebilirliğini olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Bu bulgular, doğal dolguların polimer kompozitlerinde kullanım potansiyelini ve aynı zamanda bazı sınırlamalarını göstermektedir.

Büyükkaya ve arkadaşları [10], fındık kabuğunun polyester matris içerisindeki dağılımının kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerini nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Çalışma sonuçları, fındık kabuğu oranındaki artışın kompozitlerin yoğunluğunu artırdığını, ancak mekanik özellikleri zayıflattığını ve termal iletkenliği iyileştirdiğini göstermiştir. Bu bulgular, doğal liflerin polimer kompozitlerinde dolgu malzemesi olarak kullanılmasının potansiyelini ve aynı zamanda bazı sınırlamalarını ortaya koymaktadır.

Srivastava ve arkadaşları [11], epoksi reçineye farklı oranlarda (yüzde 10-40) CK takviyesi yaparak yeni bir kompozit malzeme elde etmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, kompozitin su emme kapasitesi, CK oranındaki artışla birlikte artış göstermiştir. Mekanik özellikler incelendiğinde, yüzde 30 CK içeren kompozitin en yüksek çekme dayanımına sahip olduğu tespit edilmiştir.

Ayrılmış ve arkadaşları [12], polipropilen (PP) bazlı bir kompozit malzeme üretmek için CK tozunu dolgu maddesi olarak kullanmışlardır. CK taneciklerinin PP matrisine daha iyi bağlanmasını sağlamak amacıyla maleik anhidrit aşılı polipropilen (MAPP) bağlayıcı kullanılmıştır. Enjeksiyon kalıplama yöntemi ile hazırlanan kompozitlerde CK oranı yüzde 40 ile 60 arasında değiştirilerek, dolgu maddesi miktarının kompozitlerin mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, CK oranındaki artışın kompozitlerin eğilme ve gerilme modüllerini belirgin şekilde artırdığı gözlemlenmiştir.

Obidiegwu ve arkadaşları [13], polipropilen (PP) matrisine farklı oranlarda (yüzde 0-20) CK tozu takviyesi yaparak yeni kompozit malzemeler elde etmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, CK oranındaki artışın kompozitlerin gerilme ve uzama özelliklerini olumsuz etkilediği, ancak sertlik ve su emme kapasitesini artırdığı tespit edilmiştir. Bu bulgular, CK dolgusunun kompozitlerin mekanik özelliklerine daha çok olumsuz etki ettiğini göstermektedir.

Sarsarı ve arkadaşları [14], termoplastik nişasta (TPS) matrisine CK tozu ve nanokil partikülleri ekleyerek yeni kompozit malzemeler geliştirmişlerdir. Çalışmada, yüzde 40 ve 50 oranında CK içeren kompozitlerin mekanik özellikleri, saf TPS'ye göre önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Ayrıca, nanokil eklenmesiyle gerilme, eğilme ve darbe dayanımı daha da

artırılmıştır. Özellikle, yüzde 5 oranında nanokil ilavesi, kompozitlerin eğilme ve gerilme özelliklerini olumlu yönde etkilemiştir. Nanokil içeriğindeki artış, kompozitlerin su emme ve şişme özelliklerini azaltmıştır.

Agunsoye ve arkadaşları [15], hindistan cevizi kabuğu partiküllerini takviye malzemesi olarak kullanarak LDPE bazlı kompozit malzemeler hazırlamışlardır. Farklı oranlarda (yüzde 5-25) hindistan cevizi kabuğu içeren kompozitlerin mekanik özellikleri incelendiğinde, hindistan cevizi kabuğu miktarındaki artışın kompozitlerin sertliğini artırdığı ancak gerilme, uzama ve darbe dayanımını azalttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, kompozitlerin gözenekliliği de hindistan cevizi kabuğu miktarının artmasıyla birlikte azalmıştır.

Taşdemir [16], polipropilen matrisine zeytin çekirdeği ve badem kabuğu tozlarını ekleyerek yeni kompozit malzemeler geliştirmiştir. Çalışmada, bu doğal dolguların oranındaki artışın kompozitlerin su emme kapasitesini ve ısıya dayanıklılığını artırdığı belirtilmiştir. Ayrıca, zeytin çekirdeği ve badem kabuğu tozlarının miktarındaki artışın kompozitlerin yüzey özelliklerini de etkileyerek sürtünme ve aşınma davranışlarını olumsuz yönde etkilediği sonucuna varılmıştır.

Karakuş ve arkadaşları [17], PLA malzemeye kızılçam odununu ve titanyum-dioksit nano toz ekleyerek polimer kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Kızılçam odununu oranının artırılmasıyla kompozitlerin çekme dayanımı ve uzama miktarının azaldığını tespit etmişlerdir.

Vasu ve arkadaşları [18], hindistan cevizi kabuğu tozunu dolgu maddesi olarak kullanarak HDPE bazlı kompozit malzemeler geliştirmişlerdir. Farklı oranlarda (ağırlıkça %0-40) hindistan cevizi kabuğu içeren kompozitlerin mekanik özellikleri incelendiğinde, maksimum gerilme kuvvetinin %10 hindistan cevizi kabuğu içeren kompozitte olduğu ve dolgu maddesi miktarının artmasıyla gerilme kuvvetinin önemli ölçüde azaldığı gözlemlenmiştir.

Talikoti ve arkadaşları [19], bisfenol-A epoksi reçinesine farklı oranlarda CK tozu ekleyerek kompozit malzemeler hazırlamışlardır. Yapılan mekanik testler, CK tozunun kompozitlerin gerilme, eğilme ve basınç dayanımını artırdığını göstermiştir. Elde edilen verilere göre, CK takviyesiyle kompozitlerin yük taşıma kapasitesi önemli ölçüde yükselmiştir. Bu çalışma, doğal dolguların polimer kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirmede etkili bir yöntem olabileceğini göstermektedir.

Akbaş ve arkadaşları [20], polipropilen (PP) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) matrislerine ceviz kabuğu (CK) tozu takviyesi yaparak ve maleik anhidrit modifiye edilmiş

polipropilen (MAPP) bağlayıcı kullanarak kompozit malzemeler geliştirmişlerdir. Gerçekleştirilen mekanik testler sonucunda, sırasıyla %47, %3 ve %50 oranlarında CK, MAPP ve PP içeren kompozitlerin en iyi gerilme, eğilme ve darbe mukavemeti değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. MAPP kullanımı, gerilme ve eğilme mukavemetini artırmış ancak darbe mukavemeti üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. Termal analiz sonuçları ise MAPP'ın polimerlerin termal kararlılığını artırdığını göstermiştir.

1.3. Hipotez

Plastik endüstrisinde inorganik dolgu malzemelerinin kullanılmasındaki ana amaç, polimer malzemenin mekanik özelliklerini iyileştirmek ve maliyet düşürmektir. Organik dolgu kullanımı ise daha kompleks süreçler içerisinde barındırır. İnorganik dolgu kullanımında olduğu gibi, mekanik özellikleri iyileştirmek ve maliyet düşürmek ana amaçtır. Ancak bu durum gözlemlenirken malzemenin proses edilebilirliği, geri dönüştürülebilirliği organik dolguların ana kısıtıdır. Bu çalışmada, CK ve nano kalsit dolgu malzemelerinin, polimer matris içerisindeki dağılımı, sinerjistik etkilerin varlığını ve farklı boyutlardaki dolguların matris içindeki etkileşimlerinin mekanik özellikleri nasıl etkileyeceğini araştırmayı amaçlamaktadır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada YYPE, CK ve nano kalsit malzemeleri kullanılmıştır. Karışımlar Tablo 2.1’de verilen karışım oranlarına göre hazırlanmıştır.

Tablo 2.1. Çalışmada kullanılan parametreler

Numune Kodu	YYPE (%)	CK(%)	Nano Kalsit(%)
PECKNC01	100	0	0
PECKNC02	80	20	0
PECKNC03	79	20	1
PECKNC04	77	20	3
PECKNC05	75	20	5

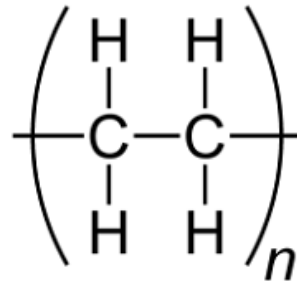
2.1. Kullanılan Malzemeler

2.1.1. Yüksek Yoğunluklu Polietilen

Deneyisel çalışmalarda YYPE/CK+CaCO₃ karışımının hazırlanmasında matris malzemesi olarak, InnoPlus/HD8100M ticari ismi ile bilinen YYPE kullanılmıştır. YYPE’ ye ait mekanik, fiziksel ve ısı özellikler Tablo 2.2’de verilmiştir. Ayrıca YYPE’nin kimyasal gösterimi Şekil 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.2. YYPE’nin TDS Bilgileri

Özellik	Test Yöntemi	Birim	Tipik Değer
MFI (230°C /2,16 kg)	ASTM D1238	g/10 dk	0,35
Yoğunluk	ASTM D972	g/cm ³	0,952
Erime Noktası	ASTM D3418	°C	128
Akmada Çekme Dayanımı	ASTM D638	MPA	250



Şekil 2.1. YYPE’nin kimyasal gösterimi

2.1.2. Ceviz Kabuğu

Çalışmada kullanılan Maraş 18 cinsi ceviz kabukları, 1,0-1,2 g/cm³ özgül ağırlığa sahiptir. Maraş 18 cinsi ceviz ve cevizden elde edilen yan ürünlerin (kabuk ve iç zar, ceviz içi) gösterimi Şekil 2.2’de verilmiştir. Morfolojik olarak, dışta sert bir odunsu tabaka ve içte daha yumuşak bir bariyer olmak üzere iki ana bölümden oluşmaktadır. Bu çalışmada, neme ve suya karşı duyarlı olan ve Mohs sertlik skalasında 2,5-3,5 sertlik değerine sahip dıştaki odunsu kısım kullanılmıştır. CK’nın ana bileşenleri, %50,3 oranında lignin, %23,9 oranında selüloz, %22,4 oranında hemiselüloz ve %3,4 oranında diğer bileşenlerdir. Lignin, kabuğa sertlik ve dayanıklılık kazandıran başlıca bileşen olup, selüloz ise yapısal bir rol üstlenmektedir. Karışımlarda homojenliği sağlamak amacıyla, iç bariyer kısmı ayrıştırılarak sadece dıştaki odunsu kısım öğütülerek deneylerde kullanılmıştır.



Şekil 2.2. Ceviz Kabuğunun bir görünüşü

2.1.3. Nano kalsit

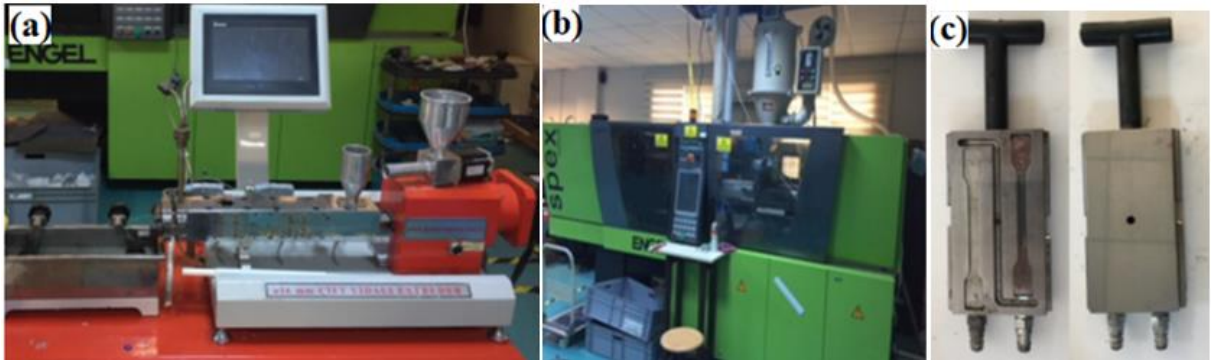
Plastik matrislere eklenen inorganik dolgu maddeleri arasında kalsit, hacimce en büyük paya sahiptir. Kalsit, plastiklerin işlenebilirliğini etkilemeden, mekanik özelliklerini iyileştirmek için kullanılan en yaygın mineral dolgulardan biridir. Şekil 2.3’te kalsitin görüntüsü verilmiştir. Çalışmada kullanılan nano kalsiyum karbonat (nano CaCO₃) partikülleri, Türkiye’nin önemli mineral kaynaklarından biri olan Afyonkarahisar-Emirdağ bölgesindeki kireçtaşıdan, Adaçal Endüstriyel Minareller Sanayi Ticaret A.Ş. tarafından kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlenen adaCAL® N1-C ticari ürünüdür. Bu ürün, yüksek saflıkta kalsiyum karbonat içeriği, düşük seviyede yabancı madde içeriği, kontrol edilebilir morfolojik özellikler ve nano partikül boyut dağılımı gibi avantajlara sahiptir. Bu sayede, kompozit malzemelerin mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmede potansiyel bir dolgu maddesi olarak değerlendirilmektedir.



Şekil 2.3. Kalsit'in görüntüsü

2.2. Karışımların Ekstrüzyonla Granül Haline Getirilmesi

CK, homojen bir karışım elde etmek amacıyla bir değirmen yardımıyla istenen boyutlara getirilmek üzere öğütüldü. Elde edilen toz materyal, daha sonra bir elek sistemi kullanılarak 125-250 μm arasında standartlaştırılmış partikül boyutuna ayrıştırıldı. Bu sayede, polimer matris içerisindeki homojen dağılımı ve nihai ürünün mekanik özelliklerinin olumsuz etkilenmemesi hedeflendi. Standartlaştırılmış ceviz kabuğu tozları, belirlenen oranlarda yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) ve nano kalsiyum karbonat ile karıştırıldı. Karışım homojenitesini artırmak ve nem içeriğini düşürmek amacıyla, elde edilen karışım 75 °C 'de 90 dk boyunca kurutma işlemine tabi tutuldu. Son olarak, kurutulmuş karışım, L/D oranı 24 olan bir ekstrüderde granül hale getirilerek sonraki işlemler için hazır hale getirildi.



Şekil 2.4. Çalışmada kullanılan a) ekstrüder b) enjeksiyon makinesi c) çekme numune kalıbı

2.3. Enjeksiyon Kalıplama ile Test Numunelerinin Üretilmesi

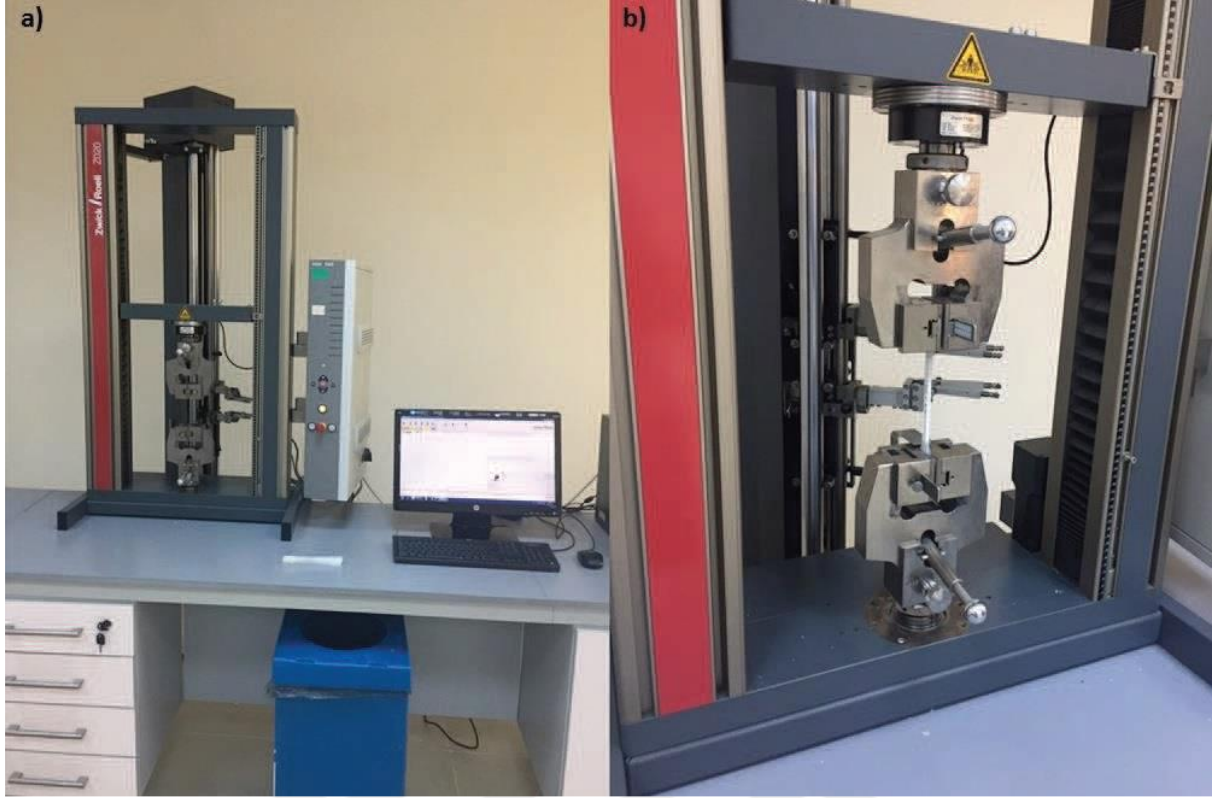
Granül formuna getirilmiş malzemeler en az 24 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra, Şekil 2.4'te görseli bulunan Yalova Üniversitesi, Polimer Araştırma Laboratuvarında bulunan Engel firmasının 800 kN' luk plastik enjeksiyon makinesinde 300 kN kapama basıncı, 15 °C besleme bölgesi sıcaklığı ve 210 °C kalıplama sıcaklığı olacak şekilde bir sıcaklık profiliyle enjeksiyonla kalıplanarak test numuneleri üretildi. Test numuneleri ISO 294'e uygun olarak çekme ve darbe testi yapılmak üzere üretilmiştir.

2.4. Testler

2.4.1. Çekme testi

Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilen test numuneleri, standartlara uygun olarak (TS EN ISO 527-1) test cihazında mekanik davranışlarının belirlenmesi amacıyla Şekil 2.5'te gösterilen çekme test cihazında çekme testine tabi tutulmuştur. Sabit 50 mm/dk çekme yükü altında numuneler, elastik deformasyon, plastik akma ve nihai kırılma gibi farklı deformasyon evrelerinden geçmiştir.

Elde edilen gerilim-birim uzama eğrisinin detaylı analizi ile numunenin elastik modülü (Young modülü), çekme mukavemeti, uzama miktarı gibi önemli mekanik özellikleri belirlenmiştir. Bu parametreler, malzemenin yük altında gösterdiği elastik direnç, maksimum taşıyabileceği gerilme değeri ve plastik deformasyon yeteneği hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. Deneysel prosedür şu şekilde uygulandı: Enjeksiyon kalıplama ile üretilen numuneler, standartlara uygun boyut ve şekle sahip olacak şekilde hazırlanarak numunelerin test cihazının alt ve üst çenesine uygun şekilde bağlandı. Cihazın çekme hızı 50 mm/dk olarak ayarlanarak teste başlandı. Test sırasında cihaz tarafından gerilim ve birim uzama değerleri kaydedilip gerilim-birim uzama eğrileri elde edildi. Elde edilen eğri, cihazın yazılımı sayesinde analiz edilerek numunenin mekanik özellikleri belirlenmiştir.



Şekil 2.5. Çekme Test Cihazı

2.4.2. Üç nokta eğme testi

Enjeksiyon kalıplama ile üretilen polimerik malzemelerin mekanik davranışlarının karakterizasyonu, ürün geliştirme ve kalite kontrol süreçlerinde büyük önem taşır. Bu bağlamda, üç nokta eğme testi, malzemelerin bükülme direnci, esneklik modülü ve kırılma gerilimi gibi önemli mekanik özelliklerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu test de Şekil 2.5'te gösterilen çekme test cihazında yapılmıştır. Çalışmada enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilen numuneler TS EN ISO178 standardında belirtilen boyun ve şekil özelliklerine uygun şekilde hazırlanmıştır. Bu numuneler test cihazının fikstürlerine uygun şekilde yerleştirildikten sonra 2 mm/dk sabit hızla numunenin orta noktasına yükleme yapılmıştır. Test sırasında numuneye uygulanan yük ile numunenin orta noktasındaki sehim(eğilme) sürekli olarak ölçülerek gerilim-sehim eğrisi elde edilmiştir. Bu gerilim sehim eğrisinden; eğilme modülü, eğilme mukavemeti değerleri elde edilmiştir.

2.4.3. Charpy Darbe testi

Enjeksiyon kalıplama yoluyla üretilen polimerik malzemelerin, beklenmedik darbe yükleri altındaki davranışlarının anlaşılması, malzemelerin mühendislik uygulamalarındaki

güvenilirliği açısından büyük önem taşır. Bu bağlamda, darbe testleri, malzemelerin kırılma enerjisi ve darbe tokluğu gibi parametrelerin belirlenmesinde sıklıkla kullanılan standart deney yöntemleridir. Çalışmada, TS EN ISO 179-1 (Charpy) darbe testi çentikli ve çentiksiz olarak gerçekleştirilmiş ve standartta belirtilen boyut ve geometriye sahip numuneler, enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilmiştir. Numunelerin çentik hassasiyetini değerlendirmek amacıyla, standart çentik geometrileri oluşturulmuştur. Darbe dayanımı testleri, Şekil 2.6'da gösterilen Cheast 9050 marka bir darbe testi cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz, belirli bir yükseklikten serbest bırakılan bir sarkaç mekanizması ile numuneye yüksek hızlı bir darbe uygular. Numunenin kırılması sırasında sarkaç tarafından kaybedilen enerji, numunenin kırılma enerjisi olarak ölçülür. Elde edilen kırılma enerjisi değerleri, malzemenin darbe tokluğunu belirlemek için kullanılmıştır. Yüksek kırılma enerjisi, malzemenin daha fazla enerji emme kapasitesine sahip olduğunu ve dolayısıyla daha tok bir yapıya sahip olduğunu gösterir. Çentikli ve çentiksiz Charpy darbe testleri, malzemelerin ani yüklenme koşullarındaki davranışlarını değerlendirmek için yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Bu testler sayesinde, malzemenin çentik hassasiyeti, düşük sıcaklıklardaki davranışı ve genel darbe dayanımı hakkında önemli bilgiler elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, malzemenin farklı uygulamalardaki potansiyelini değerlendirmek ve tasarım aşamasında malzeme seçimi yapmak için önemli bir veri kaynağı oluşturmaktadır.



Şekil 2.6. Cheast 9050 Marka Darbe Test Cihazı

2.4.4. Shore D sertlik ölçümü

Plastik malzemelerin mekanik özellikleri, bu malzemelerin çeşitli endüstriyel uygulamalardaki performansını doğrudan etkileyen önemli parametrelerdir. Bu özellikler arasında sertlik, malzemenin plastik deformasyona karşı gösterdiği direncin bir ölçüsü olarak büyük önem taşır. Durometre, plastik malzemelerin sertliğini ölçmek için yaygın olarak kullanılan bir cihazdır ve elde edilen sonuçlar Shore birimi ile ifade edilir. Şekil 2.7’de çalışmada kullanılan durometre gösterilmektedir. Durometrede iğnenin batma derinliği, malzemenin sertliği ile ters orantılıdır. Yani, iğne ne kadar az batarsa malzeme o kadar serttir. Shore A ve Shore D olmak üzere iki ana sertlik ölçeği bulunmaktadır. Shore A yumuşak elastomer malzemeler (kauçuk, termoplastik elastomerler vb.) için kullanılır. Shore D daha sert polimerik malzemeler (örneğin sert plastikler) için kullanılır. Durometre ölçeğinde, iğnenin tamamen battığı durumda sertlik değeri 0 Shore, iğnenin hiç batmadığı durumda ise 100 Shore olarak kabul edilir.



Şekil 2.7. Sertlik Ölçüm Cihazı

ISO 868 standardı, durometre ile sertlik ölçümü için genel bir çerçeve sunar. Bu standarda göre, enjeksiyon kalıplama ile üretilen numunelerin sertlik ölçümleri, belirtilen şartlar altında yapılmalıdır. Ölçüm sırasında, numune yüzeyinin düzgün ve temiz olması, iğnenin dik açıyla numuneye temas etmesi gibi faktörler ölçüm sonuçlarını etkileyebilir. Durometre ile elde edilen sertlik değerleri, malzemenin seçimi, tasarım ve üretim süreçlerinde önemli bir rol

oyunur. Sertlik değeri, malzemenin aşınma direnci, çizilme direnci ve yüzey sertliği gibi özellikleri hakkında bilgi verir. Ayrıca, farklı üretim koşullarının veya katkı maddelerinin malzemenin sertliği üzerindeki etkilerini değerlendirmek için de kullanılabilir.

2.4.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) deneyi

Polimerik malzemelerin termal davranışlarının incelenmesi, bu malzemelerin işlenebilirliği, kullanım ömrü ve performansı hakkında önemli bilgiler sağlar. Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC), bir malzemenin ısıtılması veya soğutulması sırasında meydana gelen ısı akışındaki değişiklikleri ölçen bir termal analiz tekniğidir. Bu teknik, polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristallenme sıcaklığı (T_c) ve erime sıcaklığı (T_m) gibi önemli termal özelliklerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılır.



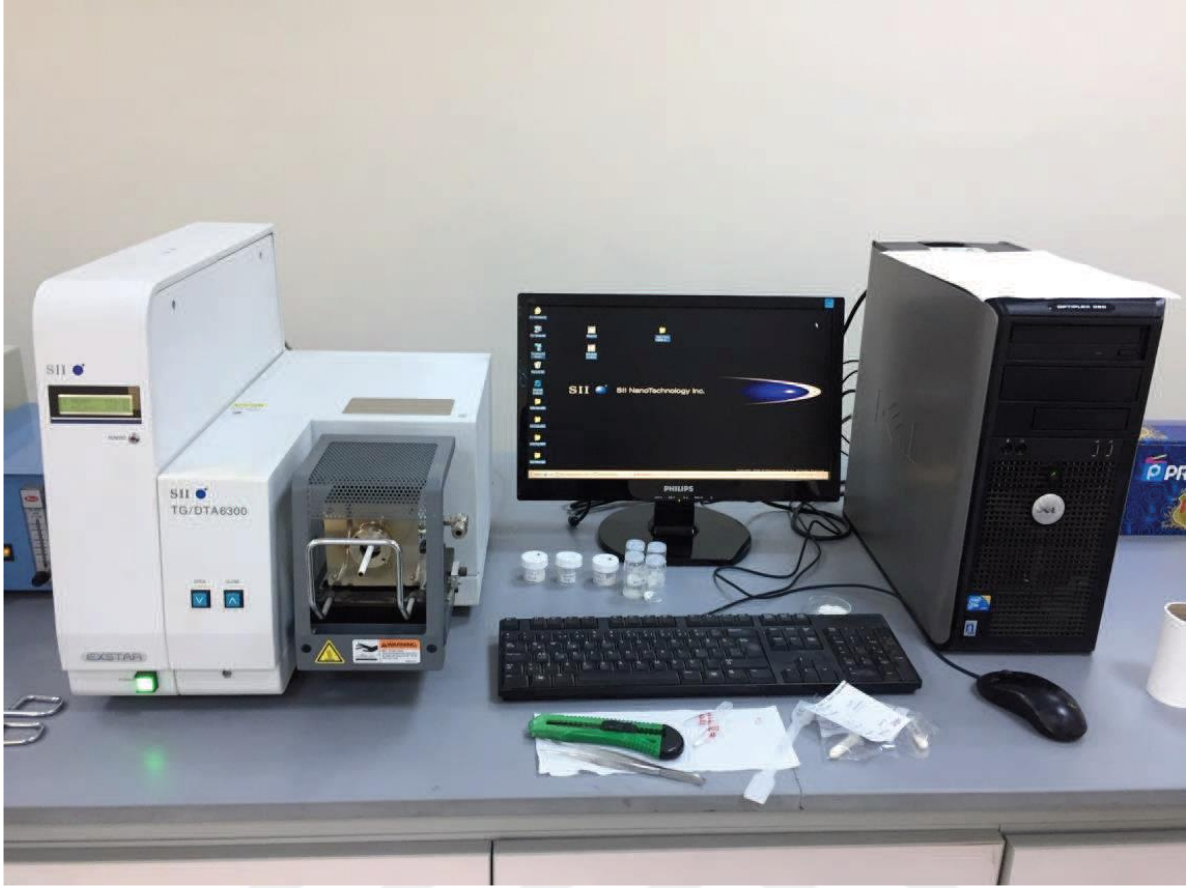
Şekil 2.8. DSC Test Ölçüm Cihazı

Şekil 2.8’de testlerde kullanılan DSC ölçüm cihazı gösterilmiştir. DSC analizinde, numune ve bir referans malzeme (genellikle saf alüminyum veya saf altın) eşit hızda ısıtılır veya soğutulur. Numunede meydana gelen herhangi bir fiziksel veya kimyasal değişim sırasında,

numune ve referans arasındaki ısı akışı farkı ölçülür. Bu fark, numunenin ısı kapasitesindeki değişikliklere karşılık gelir. Elde edilen veriler, sıcaklığa karşı ısı akışı grafiği olarak çizilerek termal analiz eğrisi elde edilir. DSC testinde kristallenme Sıcaklığı (T_c), erimiş bir polimerin soğutulması sırasında kristallerin oluştuğu sıcaklık ve erime Sıcaklığı (T_m), kristalin bir polimerin ısıtılması sırasında kristallerin eridiği sıcaklık değerleri tespit edilmiştir.

2.4.6. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), bir malzemenin kütlesindeki değişimlerin, kontrollü bir atmosferde ve belirli bir ısıtma hızında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir termal analiz yöntemidir. Bu teknik, malzemelerin termal kararlılıklarını, bileşimlerini ve termal bozunma mekanizmalarını anlamak için yaygın olarak kullanılır. TGA, özellikle polimerik malzemeler, inorganik bileşikler ve kompozit malzemelerin karakterizasyonunda önemli bir araçtır. Şekil 2.9’da testlerin yapıldığı TGA cihazı gösterilmiştir. TGA testi yapılırken numune hassas bir terazi üzerine yerleştirilip ve kontrollü bir fırın içinde ısıtıldı. Numunenin kütlesi, sıcaklık artarken sürekli olarak ölçülerek, numunedeki kütle kaybı, buharlaşma, termal ayrışma, oksidasyon veya diğer kimyasal reaksiyonlar gibi numune içerisindeki çözümler elde edilen kütle-sıcaklık eğrisi üzerinden yorumlandı.



Şekil 2.9. TGA Test Ölçüm Cihazı

2.4.7 Mikro yapı Görüntüleme

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), nanometre ölçeğinde yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmek için kullanılan güçlü bir mikroskopi tekniğidir. SEM, odaklanmış bir elektron demetini numune yüzeyinde tarayarak ve elektronların numune ile etkileşimi sonucu oluşan sinyalleri analiz ederek çalışır. Bu teknik, malzeme bilimi, biyoloji, jeoloji ve diğer birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Şekil 2.10'da mikro yapının görüntülendiği SEM cihazı görülmektedir. SEM' de, elektron demetinin numune ile etkileşimi sonucu çeşitli sinyaller üretilir. Bu sinyaller arasında ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, karakteristik X-ışınları ve Auger elektronları sayılabilir. En sık kullanılan sinyal türü, numune yüzeyinden çıkan ikincil elektronlardır. İkincil elektronların sayısı, elektron demetinin numune yüzeyine gelen açısı ve numunenin topografyası ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle, ikincil elektron sinyali, numunenin yüzey topografyası hakkında detaylı bilgi verir.



Şekil 2.10. INSPECT S50 SEM Görüntüleme Cihazı

2.4.8. Fourer Transform Infrared Spektrometre (FT-IR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), moleküler titreşimlerin karakterizasyonu için kullanılan güçlü bir spektroskopik tekniktir. Bu teknik, maddelerin kimyasal yapılarını, bileşimlerini ve saflıklarını belirlemek amacıyla geniş bir uygulama alanına sahiptir. FT-IR, hızlı analiz süresi, yüksek çözünürlük ve geniş spektral kapsam gibi avantajlarıyla modern kimya laboratuvarlarında vazgeçilmez bir araç haline gelmiştir.

Şekil 2.11’de FT-IR cihazının görüntüsü verilmiştir. FT-IR spektroskopisi, bir maddenin kızılötesi ışığı soğurma özelliğine dayanır. Kızılötesi ışınlar, moleküllerin kimyasal bağlarının titreşim frekanslarıyla etkileşime girerek soğurulur. Bu soğurma olayı, molekülün moleküler yapısıyla doğrudan ilişkilidir. FT-IR spektrometresi, bu soğurma spektrumunu elde etmek için Fourier dönüşümü adı verilen matematiksel bir işlem kullanır.



Şekil 2.11. FTIR Analiz Cihazı

2.4.9. Yoğunluk Ölçümü

Bir malzemenin birim hacimdeki madde miktarıdır. Numunelerin yoğunluğu Şekil 2.12’de görülen Metler Toledo yoğunluk ölçüm cihazında ISO 1183 standardına uygun şekilde yapıldı.



Şekil 2.12. Metler Toledo Marka Yoğunluk Ölçüm Cihazı

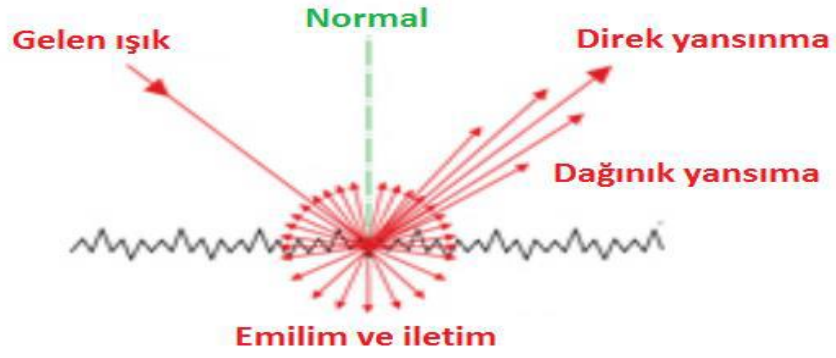
2.4.10. Glossmetre Parlaklık Ölçümü

Parlaklık, bir yüzeyin ışığı speküler olarak yansıtma yeteneğini ifade eden optik bir parametredir. Bu parametre, malzemenin içsel özellikleri (kırılma indisi), ışığın geometrik özellikleri (geliş açısı) ve yüzeyin fiziksel özellikleri (topografya) gibi faktörlerin kompleks bir etkileşimi sonucu oluşur. Yüzey parlaklığı, malzemenin estetik görünümünü belirleyen önemli bir faktördür. Işık yüzeye çarptığı zaman, bazı olayalar meydana gelir, bunların bazıları aşağıda sıralanmış ve Şekil 2.14’te şematik çizimde gösterilmiştir.

- Işık içinde emilir. (Renk oluşmasının ana nedeni)
- Işık içinde ilerler/iletilir. (ki bu da, yüzeyin şeffaf ve opak olmasını belirler.)
- Işık etrafa veya kendi içinde dağılır/saçılır. (Nüfuz ederek yansımaları, bulanıklık ve netlik kaybına neden olur)
- Işık “Ayna gibi” tek bir doğrultuda yüzeyden yansır. (Parlaklık-gloss)

Ortalama bir insan parlak bir nesne ile mat bir nesnenin farkını anlayabilir, ancak eğer parlaklık veya matlık karşılaştırması yapılması gerekiyorsa, hepimizin yorumu farklı olmaktadır. Ortalama bir insan 60 derecelik açıyla yüzeye bakar ve 3-5 GU farkı

kavrayabilmektedir. Halbuki, endüstriyel hayatta hepimizin gayet iyi bildiği gibi az, çok, orta gibi mutlak ifadelerden çok, sayısal değerlere ihtiyacımız vardır. Sayısal verileri ise, GLOSSMETRE ismini verdiğimiz elektronik parlaklık ölçer cihazları bize sağlamaktadır. Gloss ölçümü, Şekil 2.13'te orta parlaklıkları ölçebilen Micro Gloss 60° ölçüm cihazında ISO 2813 standardında yapılmıştır.



Şekil 2.13. Işığın yüzey üzerindeki davranışı [21]



Şekil 2.14 Gloss metre ölçüm cihazı

3. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

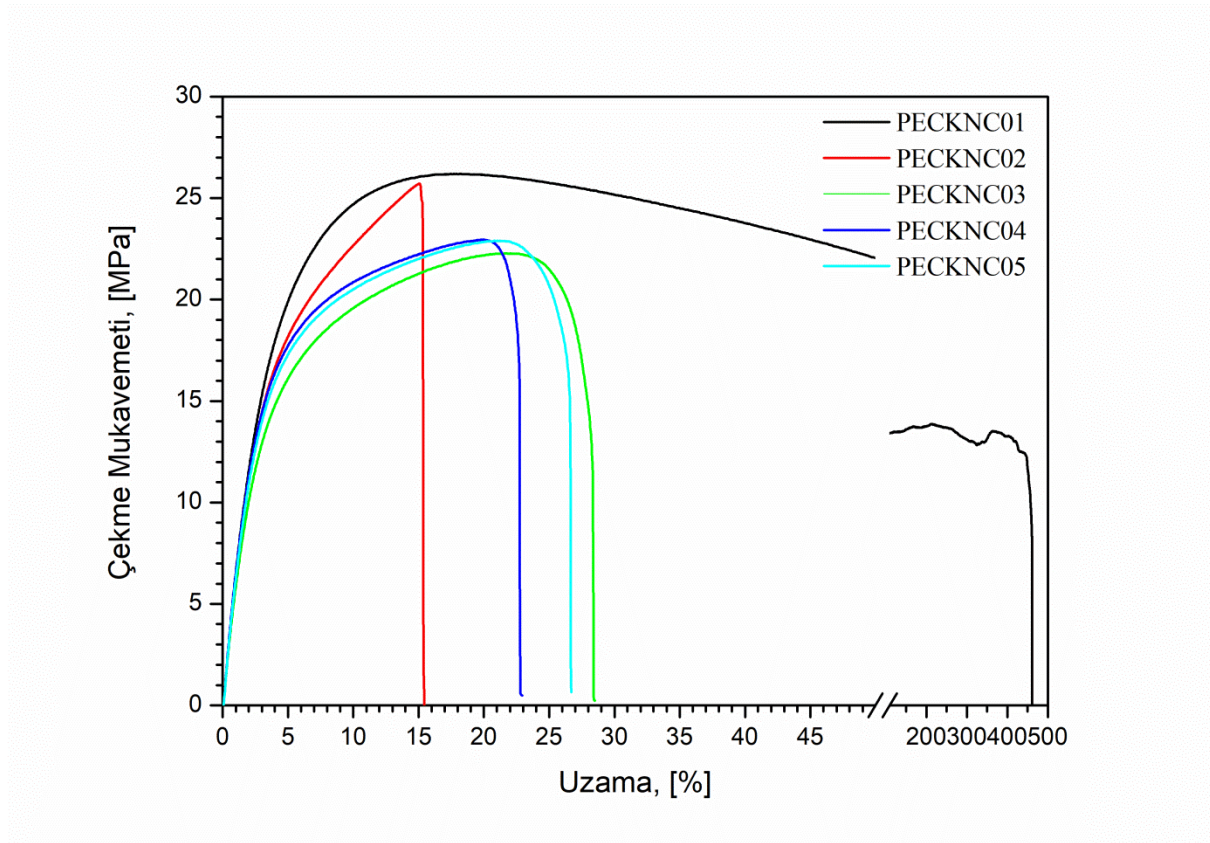
3.1. Çekme Test Sonuçları

Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) matrisine farklı oranlarda CK ve kalsit ilavesi yapılarak elde edilen kompozit malzemelerin çekme özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, Tablo 3.1 ve Şekil 3.1'de verilmiştir. Saf YYPE'nin çekme mukavemeti 26,02 MPa olarak belirlenmiş olup, bu değer kompozitlerde elde edilen en yüksek çekme mukavemeti değeri olmuştur. YYPE'ye %20 oranında CK ilavesi yapıldığında (PECKNK02), çekme mukavemeti ve çekme elastisite modülü değerlerinde saf YYPE'ye yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bu durum, CK'nın kompozitin genel mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilemediğini göstermektedir. Ancak, CK ilavesi kompozitin kopma uzamasını azaltmıştır. Bu durum, CK liflerinin matris içindeki dağılımının homojen olmamasından ve liflerin bir çatlak başlangıcı noktasını oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Karışıma %1 nano kalsit ilave edildiğinde çekme mukavemet değeri saf YYPE' ye oranla %15, %20 CK katkılı kompozite oranla %14 azalmıştır. Karışıma %3 nano kalsit ilave edildiğinde çekme mukavemet değeri saf YYPE' ye oranla %12, %20 CK katkılı kompozite oranla %11 azalmıştır. Karışıma %5 nano kalsit ilave edildiğinde çekme mukavemet değeri saf YYPE' ye oranla yaklaşık %12, %20 CK katkılı kompozite oranla %10 azalmıştır. Karışıma eklenen nano kalsitin çekme mukavemet değerini düşürdüğü, ancak karışım içerisindeki nano kalsit oranı arttıkça çekme mukavemet değerinin yükseldiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, kalsit ilavesinin genel olarak çekme mukavemetini düşürdüğünü göstermektedir. Ancak, karışım içerisindeki kalsit oranı arttıkça çekme mukavemeti değerinin hafif bir yükseliş eğilimi gösterdiği de tespit edilmiştir. Bu durum, kalsit partiküllerinin matris içindeki dağılımının ve partikül-matris ara yüz özelliklerinin çekme mukavemeti üzerindeki karmaşık etkisine bağlanabilir. Düşük oranlarda kalsit ilavesinin, matris içinde boşluklar oluşturarak mukavemeti azalttığı, ancak daha yüksek oranlarda kalsit ilavesinin, matris içinde bir dolgu görevi görerek mukavemeti artırdığı düşünülmektedir.

Tablo 3.1. Çekme test sonuçları

Numune Kodu	Çekme Özellikleri		
	Elastikiyet Modülü (MPa)	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzasası (%)
PECKNC01	601,78±12,31	26,02±0,16	600,62±167,74
PECKNC02	595,35±12,30	25,59±1,11	15,18±0,31
PECKNC03	527,26±13,95	22,06±0,34	28,66±2,69
PECKNC04	596,19±11,37	22,69±0,14	24,50±3,82
PECKNC05	578,33±9,70	22,90±0,21	27,37±2,70



Şekil 3.1. Çekme test sonuçlarının grafiksel olarak karşılaştırılması

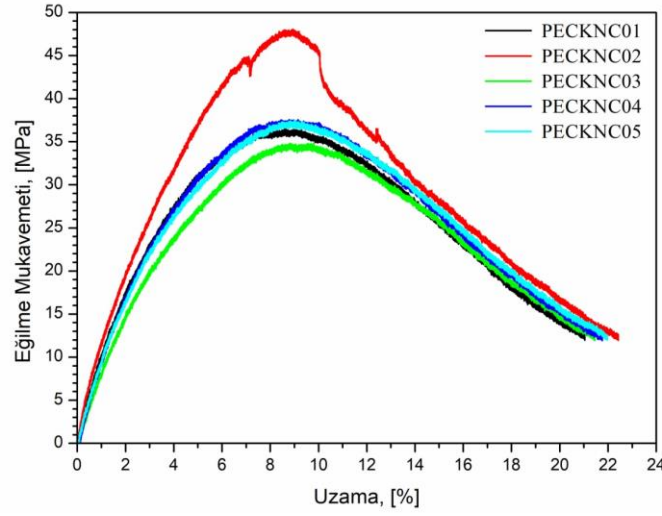
3.2. Üç Nokta Eğme Test Sonuçları

YYPE matrisine farklı oranlarda CK ve nano kalsit ilavesi yapılmasıyla elde edilen kompozit malzemelerin eğilme davranışları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, Tablo 3.2 ve Şekil 2'de belirtilmiştir. Saf YYPE' nin eğilme mukavemeti 36.09 MPa olarak belirlenmiştir. YYPE' ye %20 oranında CK ilavesi yapıldığında (PECKNC02), eğilme mukavemeti %27 oranında artarak en yüksek değere ulaşmıştır. Bu durum, CK'nın doğal elyaf yapısı sayesinde YYPE matrisi içinde bir takviye görevi görerek, malzemenin iç yapısını güçlendirdiği ve böylece eğilme yüklerine karşı daha dirençli hale geldiği ile açıklanabilir. %1 oranında kalsit ilavesi içeriğinde bulunduran PECKC03 numunesinin eğilme mukavemeti değeri 34,61 MPa olarak ölçülmüştür. PECKC03 numunesinin eğilme mukavemeti değeri PECKC02 numunesine göre %24 oranında azalmıştır, PECKC01 numunesine göre de %4 oranında daha azdır. %3 nano kalsit içeriğinde bulunduran PECKC04 numunesinin eğilme mukavemeti 37,26 MPa olarak ölçülmüştür. Bu numune saf YYPE (PECKC01) ve %1 Kalsit içeren PECKC03 numunesine göre daha fazla eğilme mukavemetine sahiptir. Bu durum, kalsit partiküllerinin boyutları, dağılımları ve YYPE matrisi ile etkileşimleri gibi faktörlerden etkilenmektedir. Düşük oranlarda kalsit ilavesinin, YYPE matrisi içinde boşluklar oluşturarak mukavemeti azalttığı düşünülmektedir. Ancak daha yüksek oranlarda kalsit ilavesinin, YYPE matrisi içinde bir dolgu görevi görerek mukavemeti artırdığı söylenebilir.

Eğilme modülü ve Uzama değerleri incelendiğinde de CK dolgusunun YYPE' ye kıyasla eğilme modülünü %7,8, uzamayı da %7,44 oranında artırdığı sonucu çıkarılmıştır. CK' nın YYPE matrisine sertlik ve rijitlik kazandırdığını göstermektedir.

Tablo 3.2. Üç nokta eğme testi sonuçları

Numune Kodu	Eğilme Mukavemeti (MPa)	Eğilme Modülü(MPa)	Uzama(mm/mm)
PECKC01	36.09	793.37	20,81
PECKC02	45.98	855.42	22,36
PECKC03	34.61	736.93	21,51
PECKC04	37.26	844,09	21,65
PECKC05	36.52	819,10	21,68



Şekil 3.2. Eğilme Testi Sonuçlarının Grafıksel Karşılaştırılması

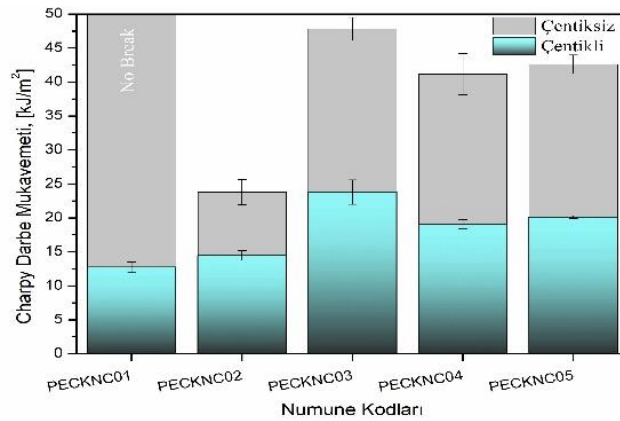
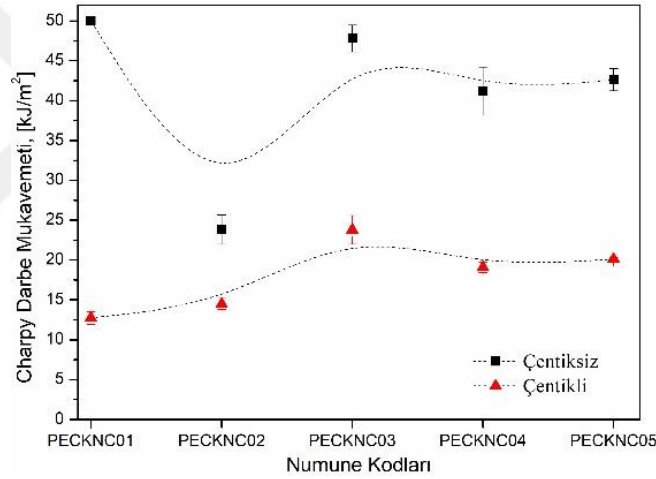
3.3. Charpy Darbe Test Sonuçları

YYPE matrisi içerisine farklı oranlarda CK ve kalsit ilavesi yapılmasıyla elde edilen kompozit malzemelerin darbe dayanımı üzerindeki etkiler incelenmiştir. Elde edilen veriler Tablo 3.3'te ve verilerden elde edilen grafikler Şekil 3.3'te verilmiştir. Çalışmada, saf YYPE'nin çentiksiz darbe testlerinde 50 kJ/m^2 değerinde kırılma göstermediği gözlemlenmiştir. Ancak, YYPE'ye dolgu maddesi olarak CK veya kalsit eklenmesiyle darbe mukavemetinde düşüşler gözlemlenmiştir. Özellikle CK dolgusunun, YYPE'nin doğal darbe dayanımını olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Bununla birlikte, %1 oranında nano kalsit içeren PECKNC03 numunesi, çentiksiz darbe testlerinde %20 oranında CK içeren PECKNC02 numunesine göre iki kat daha yüksek bir dayanım göstermiştir. Çentikli darbe testlerinde ise farklı bir durum ortaya çıkmıştır. YYPE'ye %20 oranında CK eklenmesi, darbe dayanımını %13,5 oranında artırmış ve nano kalsit ilavesi de bu artışı desteklemiştir. Çentikli darbe dayanımının en yüksek olduğu numune, %20 CK, %1 nano kalsit ve %79 YYPE içeren PECKNC03 numunesi olmuştur. Bu numunenin darbe dayanımı, saf YYPE'ye göre %86 daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuçlar, nano kalsitin kompozit içinde YYPE matrisi ile iyi bir ara yüz oluşturmasının, çentikli darbe dayanımını olumlu yönde etkilediğini göstermektedir. Çentiksiz ve çentikli darbe test sonuçlarının karşılaştırılması, dolgu maddelerinin farklı mekanizmalarla kompozitlerin darbe davranışını etkilediğini ortaya koymaktadır. Çentiksiz darbe testlerinde dolgu maddeleri, matris içinde çatlak oluşumunu hızlandırarak darbe

mukavemetini düşürürken, çentikli darbe testlerinde ise çentiğin ucundaki gerilme yoğunluğunu azaltarak ve enerji dağılımını artırarak darbe dayanımını artırmaktadır.

Tablo 3.3. Darbe Testi Sonuçları

Numune Kodu	Darbe Testi Sonuçları	
	Çentiksiz Darbe Testi kJ/m ²	Çentikli Darbe Testi kJ/m ²
PECKNC01	No Break	12.75
PECKNC02	23,82	14.48
PECKNC03	47,80	23,8
PECKNC04	41,19	19,09
PECKNC05	42,61	20,12



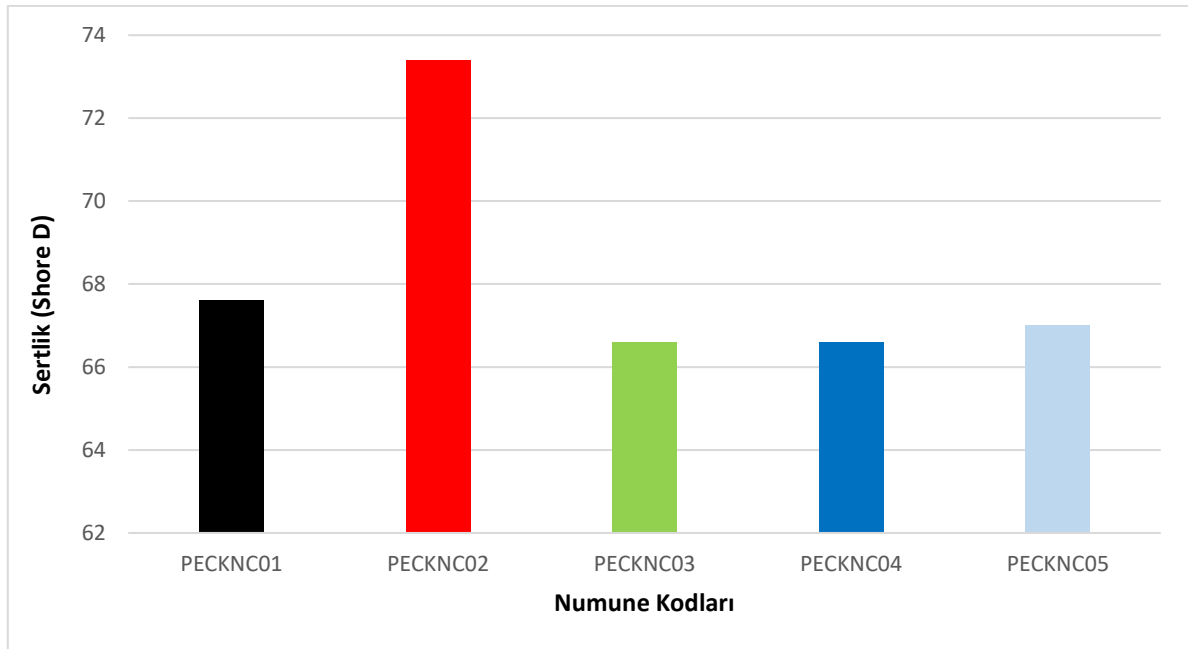
Şekil 3.3. Darbe testi sonuçları

3.4. Shore D Sertlik Ölçüm Sonuçları

Numunelerin sertlik ölçümü yapılmış ve ölçüm tablosu Tablo 3.4'te paylaşılmıştır. Sonuçların grafiksel olarak karşılaştırılması da Şekil 3.4'te paylaşılmıştır. Bu sonuçlara göre sertlik değeri 67,6 Shore D olan YYPE' nin sertlik değeri %20 CK eklenmesiyle 73,4 Shore D olmuş sertlik değeri %8,5 oranında artmıştır. Nano kalsit dolgusu ilaveli YYPE kompozitlerin sertlik değeri saf YYPE' ye benzer değerlerde elde edilmiştir. CK ilavesinin kompozitin sertliğini artırdığı, ancak kalsit ilavesinin sertliği düşürdüğü gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, kompozit malzemelerin tasarımında dolgu maddelerinin türü, oranı, boyutu, şekli ve dağılımının sertlik özelliği üzerindeki karmaşık etkileşimini göstermektedir. Bu durum, kalsit partiküllerinin, CK lifleri arasındaki boşlukları doldurarak lifler arasındaki etkileşimi azalttığı ve böylece kompozitin genel sertliğini düşürdüğü şeklinde yorumlanmıştır.

Tablo 3.4. Shore D Sertlik Testi Sonuçları

Numune Kodu	Shore D Sertlik Ölçümü	Standard Sapma
PECKNC01	67,6	0,4
PECKNC02	73,4	0,5
PECKNC03	66,6	0,5
PECKNC04	66,6	1,1
PECKNC05	67,0	1,2



Şekil 3.4. Shore D Sertlik Testi Grafiği

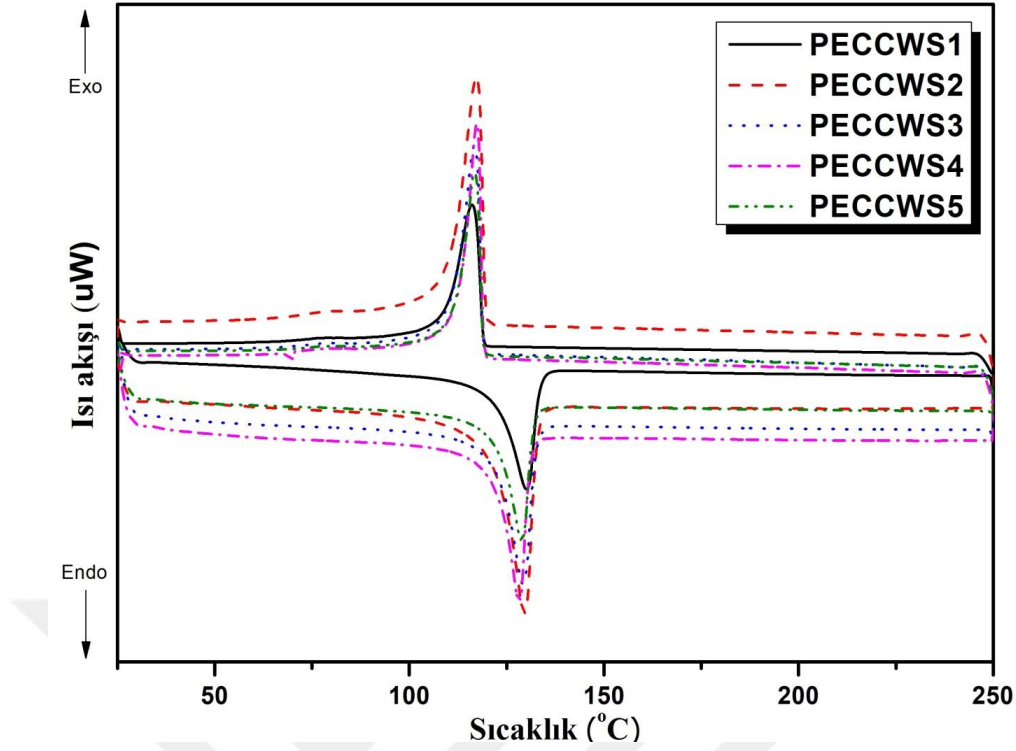
3.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Sonuçları

YYPE matrisine farklı oranlarda CK ve kalsit ilavesi yapılarak elde edilen kompozit malzemelerin termal davranışları, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemi ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, Tablo 3.5 ve Şekil 3.5'te sunulmuştur. Referans olarak kullanılan saf YYPE' nin erime sıcaklığı 130,3 °C olup en yüksek erime sıcaklığına sahip numunedir. CK ve nano kalsit ilavesi erime sıcaklığını azalttığı yapılan testlerde belirlenmiştir. Erime sıcaklığı 128,2 olarak ölçülen %20 CK ve %3 Nano kalsit içeriğinde barındıran PECKNC04 numunesinde erime sıcaklığı saf YYPE' ye göre sadece %1,6 gibi ihmal edilebilir oranda azalmıştır. Yapılan testlerde %20 CK ve %80 YYPE içeriğinde barındıran PECKC02 numunesi baz alındığında; nano kalsit ilavesinin de erime sıcaklığını düşürdüğü PECKC03,PECKC04 ve PECKC05 numunelerinin erime sıcaklığı değerlerini dikkate aldığımızda görülmüştür. Yine de DSC testinin sonuçları irdelendiğinde CK ve nano kalsit ilavesinin YYPE' nin erime sıcaklığını ihmal edilebilir seviyelerde değiştirdiği gözlemlenmiştir. Bu doğrultuda malzemenin kullanım alanları ve başka özellikleri değerlendirilirken malzemenin erime noktası kısıt olarak görülmeyecektir.

Kristallenme sıcaklığı değerleri incelendiğinde CK ve Nano kalsit ilavesinin YYPE' nin kristallenme değerlerini az da olsa arttırdığı gözlemlenmiştir. Sonuç değerleri göz önüne alınarak yapılan değerlendirmede sadece %20 CK ilavesinin yer aldığı PECKC02 numunesinin en yüksek kristallenme sıcaklığı değerini (117,4 °C) sağladığı gözlemlenmiştir. Nano kalsit ilavesinin %1-%3-%5 olarak arttığı diğer numunelerde artan-azalan bir sonuç elde edildiği için net farklı istatistiksel yöntemler ile optimum nano kalsit noktası tespit edilebilir. Burada %3 nano kalsit ilavesi(PECKC04 numunesi) numuneler içerisinde en yüksek kristallenme sıcaklığına sahip değerlerindendir(117,3°C). Yine de kristallenme sıcaklıklarının YYPE' ye yakın değerler olduğu gözlemlendiğinden kristallenme sıcaklığı değerlerinin ihmal edilebilir seviye de gözlemlendiği sonucu da bu test verilerinden çıkarılabilir

Tablo 3.5. DSC Testi Sonuçları

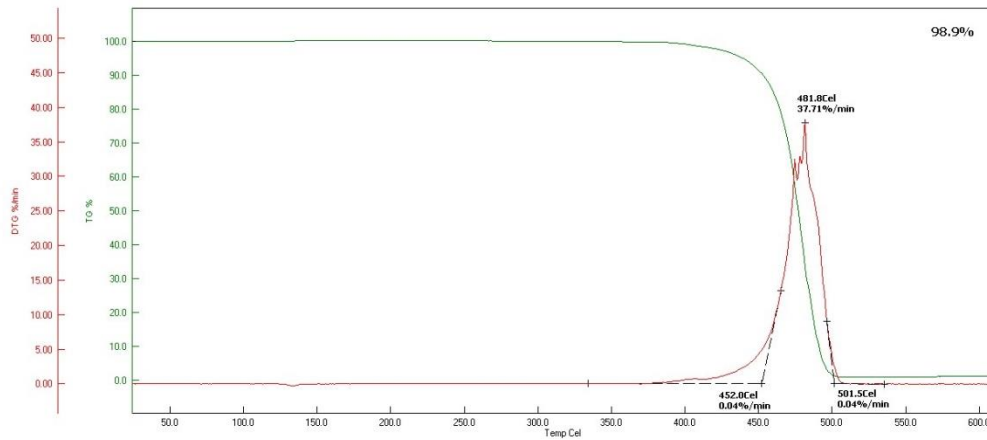
Numune Kodu	Erime Sıcaklığı Tm(°C)	Kristallenme Sıcaklığı Tc (°C)
PECKNC01	130,3	116,0
PECKNC02	129,5	117,4
PECKNC03	129,2	116,8
PECKNC04	128,2	117,3
PECKNC05	128,8	116,7



Şekil 3.5. DSC testi grafiği(ortak grafik)

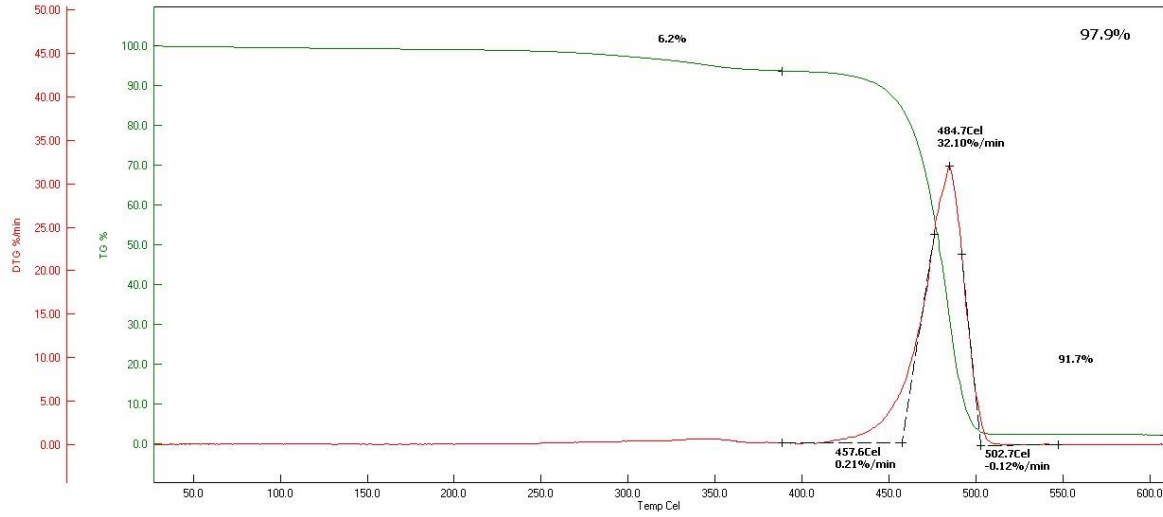
3.6. Termogravimetrik analiz (TGA) Sonuçları

Saf YYPE' ye ait TGA eğrisi Şekil 3.6' da verilmiştir. Saf YYPE' nin TGA sonucuna göre kalıntı miktarı %1,1 olarak elde edilmiştir. Saf YYPE' nin T5 sıcaklığı 452 °C, T50 sıcaklığı 481,8 °C ve Tmax sıcaklığı 501,5 °C olarak elde edilmiştir. Bu grafikte saf YYPE'nin yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu literatürdeki örneklerle ve ürün tedarikçilerinin referans değerleri ile yapılan testin sonuçlarının paralellik gösterdiği de görülmektedir.



Şekil 3.6. Saf YYPE'ye ait TGA eğrisi

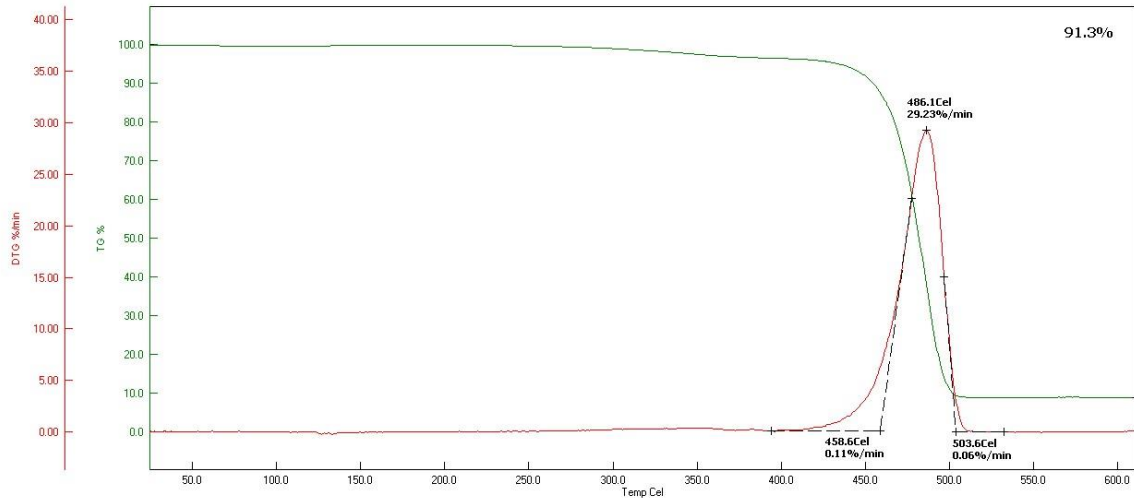
%20 CK katkılı PECKC02 kodlu numuneye ait TGA eğrisi Şekil 3.7’de verilmiştir. PECKC02 kodlu numunenin TGA sonucuna göre kalıntı miktarı %2,1 olarak elde edilmiştir. PECKC02 numunesinin T5 sıcaklığı 457,6 °C, T50 sıcaklığı 484,7 °C ve Tmax sıcaklığı 502,7 °C olarak elde edilmiştir. Saf YYPE’ ye oranla CK ilavesi, kompozitin T5, T50 ve Tmax sıcaklıklarını yükseltmiştir. Bu artışlar T5 sıcaklığında +5,6 °C, T50 sıcaklığında +2,9 ve Tmax sıcaklığında ise +1,2 °C olarak gerçekleşmiştir. CK ilavesinin kompozitin deformasyon sıcaklıklarını arttırıcı bir etki gösterdiği görülmektedir. Bunun CK yapısındaki lignin içeriğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. CK ilavesinin bu etkisi Çavuşoğlu ve ark tarafından [22] yapılan çalışmada da belirtilmiştir.



Şekil 3.7. PECKC02 kodlu numuneye ait TGA eğrisi

PECKNC03 numunesinin TGA grafiği Şekil 3.8’de verilmiştir. PECKNC03 numunesinin TGA sonuçlarına göre, PECKNC03’ün %5 kütle kaybının gerçekleştiği T5 sıcaklığı 458,6 °C olup, PECKNC01’in 452 °C ve PECKNC02’nin 457,6 °C değerlerinden yüksektir. Bu artış, CK ve nano kalsit katkısının polimer matrisindeki termal stabiliteyi artırıcı etkisinden kaynaklanmaktadır. Yükselen T5 değerleri, malzemenin ısıl bozunmaya karşı daha dirençli hale geldiğini göstermektedir. Benzer şekilde, %50 kütle kaybının gerçekleştiği T50 sıcaklığı da PECKNC03 numunesinde 486,1 °C olup, PECKNC01’in 481,8 °C ve PECKNC02’nin 484,7 °C değerlerinden yüksektir. T50 sıcaklığındaki artış, kompozit materyalin termal dayanıklılığını artırmakta ve daha yüksek sıcaklıklarda bile kararlılığını koruduğunu göstermektedir. Bu durum, CK ve nano kalsit katkılarının polimer zincirlerinin daha geç kopmasına neden olmasıyla açıklanabilir. Tmax PECKNC03 numunesinde 503,6 °C olup,

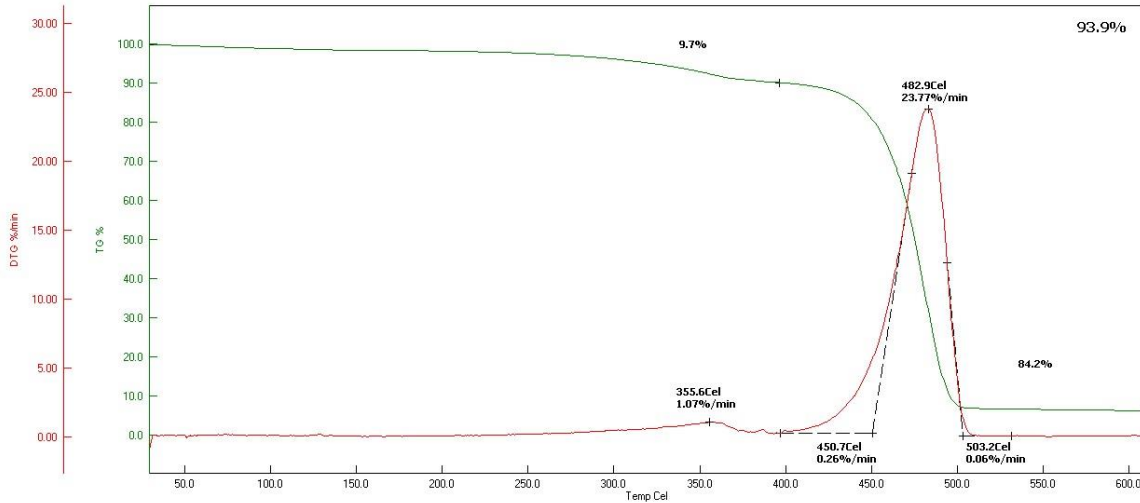
PECKNC01'in 501,5 °C ve PECKNC02'nin 502,7 °C değerlerinden yüksektir. Bu, PECKNC03'ün termo-oksidatif bozunma sürecinde daha yüksek sıcaklıklara dayanabildiğini ve bu süreçte daha kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Tmax değerlerindeki artış, kompozitin yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerini koruduğunu gösteren önemli bir göstergedir. Bu durum, nano kalsit ve CK'nın, polimer matris içerisindeki bağ kuvvetlerini artırarak termo-oksidatif stabiliteyi yükseltmesinden kaynaklanmaktadır. CK ve kalsit arasındaki sinerji, polimer yapının daha yüksek sıcaklıklarda bozulmadan kalmasına katkıda bulunur. Ayrıca, PECKNC03'ün kalıntı miktarı %8,7 iken, PECKNC01'de %1,1 ve PECKNC02'de %2,1'dir. Bu, nano kalsit katkısının kalıntı miktarını belirgin şekilde artırdığını ve malzemenin termal bozunma sonrası daha fazla kalıntı bıraktığını göstermektedir.



Şekil 3.8. PECKC03 kodlu numuneye ait TGA eğrisi

PECKNC04 numunesinin TGA grafiği Şekil 3.9'da verilmiştir. PECKNC04 numunesinin TGA sonuçlarına göre; PECKNC04 numunesi, PECKNC01, PECKNC02 ve PECKNC03 numunelerine göre belirli farklılıklar göstermektedir. PECKNC04'ün %5 kütle kaybının gerçekleştiği T5 sıcaklığı 450,7 °C olup, PECKNC01'in 452 °C ve PECKNC02'nin 457,6 °C, PECKNC03'ün ise 458,6 °C değerlerinden düşüktür. Bu, PECKNC04'ün %5 kütle kaybını daha düşük bir sıcaklıkta yaşadığını ve termal stabilitenin diğer numunelere göre daha az olduğunu göstermektedir. Nano kalsit parçacıklarının polimer matrisle yeterince etkileşime girmemesi, bu durumu açıklayabilir. PECKNC04'ün %50 kütle kaybının gerçekleştiği T50 sıcaklığı 482,9 °C olup, PECKNC01'in 481,8 °C, PECKNC02'nin 484,72 °C ve

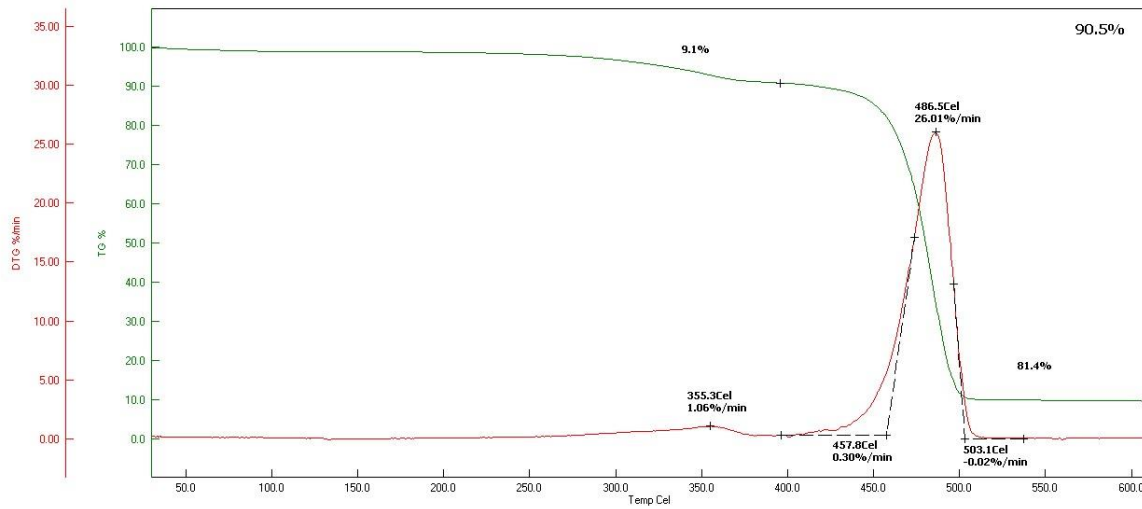
PECKNC03'ün 486,1 °C değerlerinden farklıdır. Bu, PECKNC04 numunesinin %50 kütle kaybının diğer iki numuneye göre daha yüksek sıcaklıkta gerçekleştiğini, ancak PECKNC03 numunesine göre daha düşük olduğunu gösterir. Bu durum, CK ve nano kalsitin termal dayanıklılığı artırdığı, ancak %3 nano kalsit katkısının optimal etkiyi sağlamadığına işaret eder. Malzeme arayüzü uyumu, CK ve kalsit arasındaki etkileşimleri artırarak termal dayanıklılığın artmasına katkıda bulunabilir. Tmax PECKNC04 numunesinde 503,2 °C olup, PECKNC01'in 501,5 °C, PECKNC02'nin 502,7 °C ve PECKNC03'ün 503,6 °C değerlerinden farklıdır. Bu, PECKNC04'ün termo-oksidatif bozunma sürecinde daha yüksek sıcaklıklara dayanabildiğini ve bu süreçte daha kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Tmax değerlerindeki artış, kompozitin yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerini koruduğunu gösteren önemli bir göstergedir. Ayrıca, PECKNC04'ün kalıntı miktarı %6,1 iken, PECKNC01'de %1,1, PECKNC02'de %2,1 ve PECKNC03'te %8,7 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.9. PECKNC04 kodlu numune için TGA eğrisi

PECKNC05 numunesinin TGA grafiği Şekil 3.10'da verilmiştir. PECKNC05 numunesinin TGA sonuçlarına göre; PECKNC05'in %5 kütle kaybının gerçekleştiği T5 sıcaklığı 457,8 °C olup, PECKNC01'in 452 °C ve PECKNC02'nin 457,6 °C, PECKNC03'ün 458,6 °C ve PECKNC04'ün 450,7 °C değerlerinden yüksektir. PECKNC05'in %50 kütle kaybının gerçekleştiği T50 sıcaklığı 486,5 °C olup, PECKNC01'in 481,8 °C, PECKNC02'nin 484,7 °C, PECKNC03'ün 486,1 °C ve PECKNC04'ün 482,9 °C değerlerinden daha yüksektir. Bu, %50 kütle kaybının PECKNC05 numunesinde en yüksek sıcaklıkta gerçekleştiğini ve termal

dayanıklılığın arttığını gösterir. Nano kalsit ve CK arasındaki sinerjik etkiler, polimer matris içinde daha kararlı bir yapı oluşturur ve termal bozulmayı geciktirir. Tmax PECKNC05 numunesinde 503,1 °C olup, PECKNC01'in 501,5 °C, PECKNC02'nin 502,7 °C, PECKNC03'ün 503,6 °C ve PECKNC04'ün 503,2 °C değerlerinden farklıdır. PECKNC05'in Tmax sıcaklığı, PECKNC04'e benzer olup, PECKNC03'ten biraz daha düşüktür. Ancak yine de PECKNC01 ve PECKNC02'den yüksektir. Bu, PECKNC05'ün termo-oksidatif stabilitesinin yüksek olduğunu, ancak PECKNC03 kadar iyi olmadığını gösterir. Bu fark, nano kalsit miktarının artışıyla sinerjik etkileşimlerin optimal seviyeye ulaşmamasından kaynaklanabilir. Ayrıca, PECKNC05'ün kalıntı miktarı %9,5 iken, PECKNC01'de %1,1, PECKNC02'de %2,1, PECKNC03'te %8,7 ve PECKNC04'te %6,1'dir. Bu, nano kalsit katkısının kalıntı miktarını belirgin şekilde artırdığını ve malzemenin termal bozunma sonrası daha fazla kalıntı bıraktığını göstermektedir.



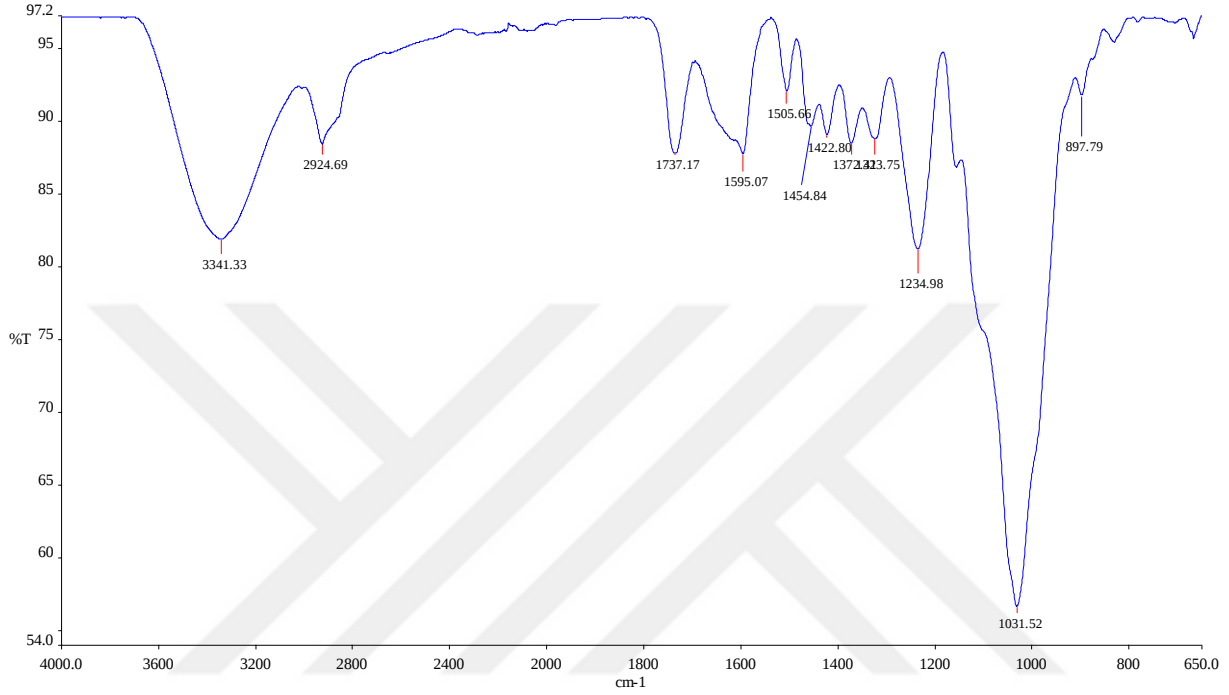
Şekil 3.10. PECKC05 kodlu numuneye ait TGA eğrisi

3.7. Fourer Transform Infrared Spektrometre (FT-IR) Sonuçları

Aşağıdaki saf CK, saf YYPE(PECKC01) ve %3 kalsit-%20 CK ve %77 YYPE içeren PECKC04 numunelerin FTIR spektrumlarını göstermektedir.

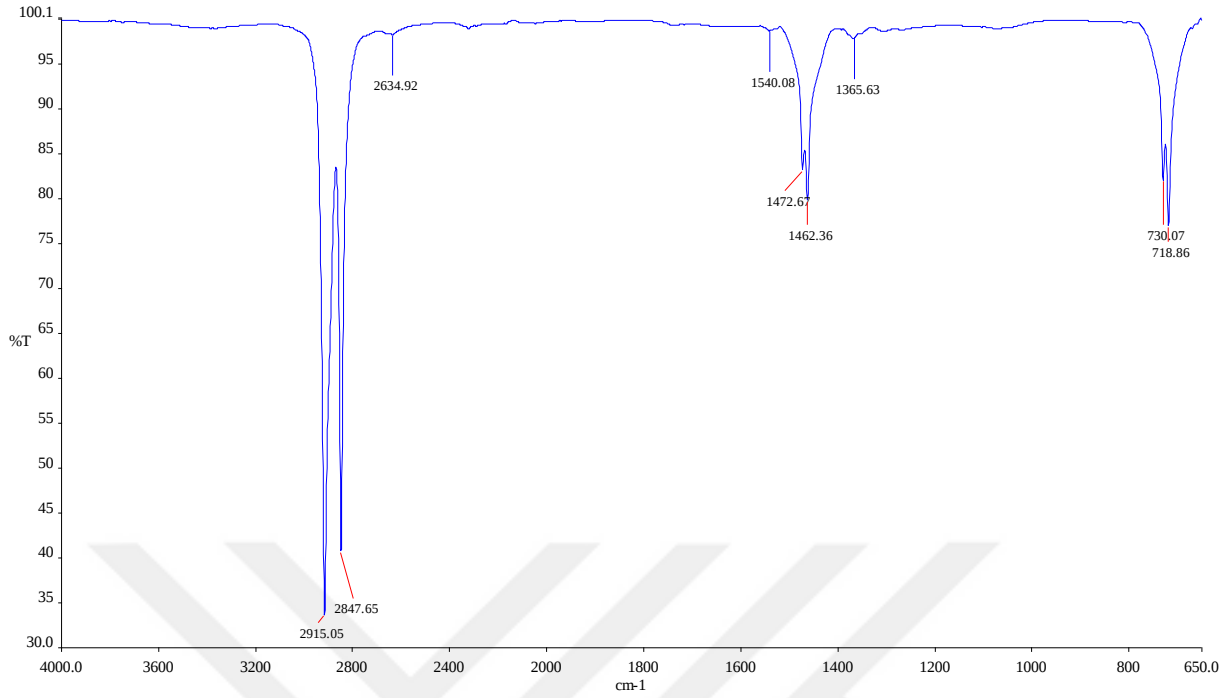
Saf CK'nın FTIR grafiği Şekil 3.11'de gösterilmiştir. Saf CK'nın FTIR spektrumu, lignoselülozik malzemelere benzer karmaşık bir yapı sergiler. 3341 cm^{-1} bölgesindeki güçlü ve geniş bant, hidroksil gruplarının (OH) O-H gerilme titreşimlerini gösterir. 2924 cm^{-1} civarındaki bant ise alkanların C-H gerilme bağlarına işaret eder. 1737 cm^{-1} ve 1595 cm^{-1}

bölgelerindeki bantlar, CK spektrumunda aromatik karboksil gruplarının C=C gerilme titreşimlerine karşılık gelir. 1454 cm^{-1} ile 1234 cm^{-1} arasındaki bantlar, alkol, karboksilik asit, esterler ve eterlerdeki C-O gerilme titreşimlerini yansıtır. 1234 cm^{-1} ile 1031 cm^{-1} arasındaki geniş bant ise, alkollerdeki birincil ve ikincil R-OH gruplarının C-O titreşimlerine işaret eder.



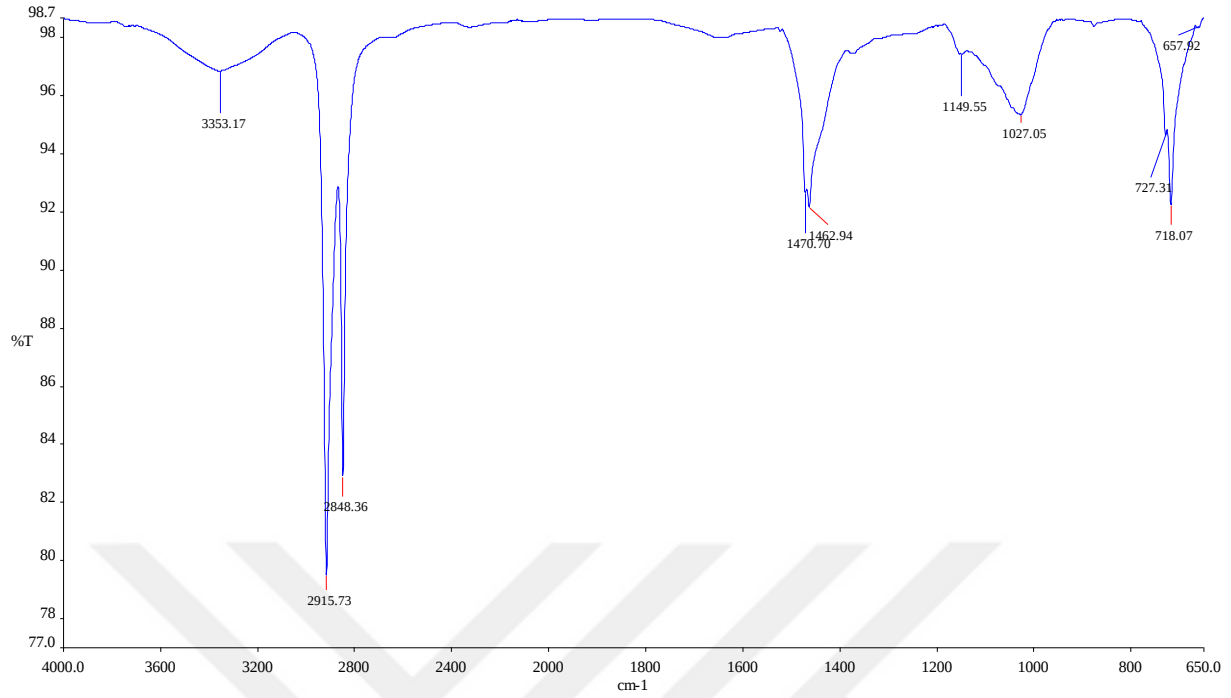
Şekil 3.11. Saf CK'nun FTIR spektrumu

Saf YYPE'nin FTIR spektrumu Şekil 3.12'de belirtilmiştir. 2915 cm^{-1} ve 2847 cm^{-1} bölgelerindeki pikler, YYPE'nin metil (CH_3) ve metilen (CH_2) gruplarının C-H gerilme titreşimlerini gösterir. Bu gerilme titreşimleri, polimer zincirlerinde hidrojen bağlarının varlığını ve YYPE'nin su itici özelliklerini vurgular. Ayrıca, $1462,76\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki pikler, metilen gruplarının C-H bükülme titreşimlerini temsil eder ve bu durum polimerin esneklik ve bükülme kapasitesini gösterir. Bu bükülme titreşimleri, YYPE'nin mekanik dayanıklılığı ve esneklik özellikleri hakkında bilgi sağlar. Spektrumda 718 cm^{-1} bölgesinde görülen pikler ise YYPE'nin uzun zincirli yapısındaki C-H salınım titreşimlerini yansıtır. Bu titreşimler, polimer zincirlerinin ileri geri salınım hareketlerinden kaynaklanır ve YYPE'nin kristal yapısı hakkında bilgi sunar.



Şekil 3.12. YYPE'nin(PECKNC01) FTIR spektrumu

PECKNC04 numunesinin FTIR spektrumu Şekil 3.13'te gösterilmiştir. $2916,17 \text{ cm}^{-1}$ ve $2848,36 \text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde yer alan bantlar, HDPE'nin metil (CH_3) ve metilen (CH_2) gruplarının C-H gerilme titreşimlerini yansıtır. Bu titreşimler, polimer zincirindeki hidrojen bağlarının varlığını ve kompozitin hidrofobik doğasını gösterir. 1470 cm^{-1} 'deki bant, ester veya karboksil gruplarının C=O gerilme titreşimlerine işaret eder ki bu, CK daki lignin ve hemiselülozun varlığını gösterebilir. $1463,46 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki bantlar, metilen gruplarının C-H bükülme titreşimlerine karşılık gelir ve bu, polimerin esnekliği ile bükülme hareketlerini yansıtır. $1376,29 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde yer alan bantlar, metil gruplarının C-H bükülme titreşimlerini temsil eder. 1149 cm^{-1} ve 1027 cm^{-1} bantları, alkol, ester ve eterlerdeki C-O gerilme titreşimlerine karşılık gelir ve CK daki selüloz ve hemiselüloz gibi bileşiklerin varlığını gösterir. $729,79 \text{ cm}^{-1}$ ve $718,07 \text{ cm}^{-1}$ bantları ise HDPE'nin uzun zincirli yapısındaki C-H salınım titreşimlerini temsil eder. Bu titreşimler, polimer zincirlerinin ileri geri salınım hareketlerinden kaynaklanır ve kompozitin kristal yapısı hakkında bilgi verir. Bu FTIR spektrumu, %3 nano kalsit, %20 CK ve %77 HDPE içeren kompozitin kimyasal bileşimini ve fonksiyonel gruplarını net bir şekilde ortaya koyar. HDPE'nin karakteristik bantlarına ek olarak, CK'nın lignoselülozik yapısına ve nano kalsitin varlığına işaret eden bantlar da görülmektedir.



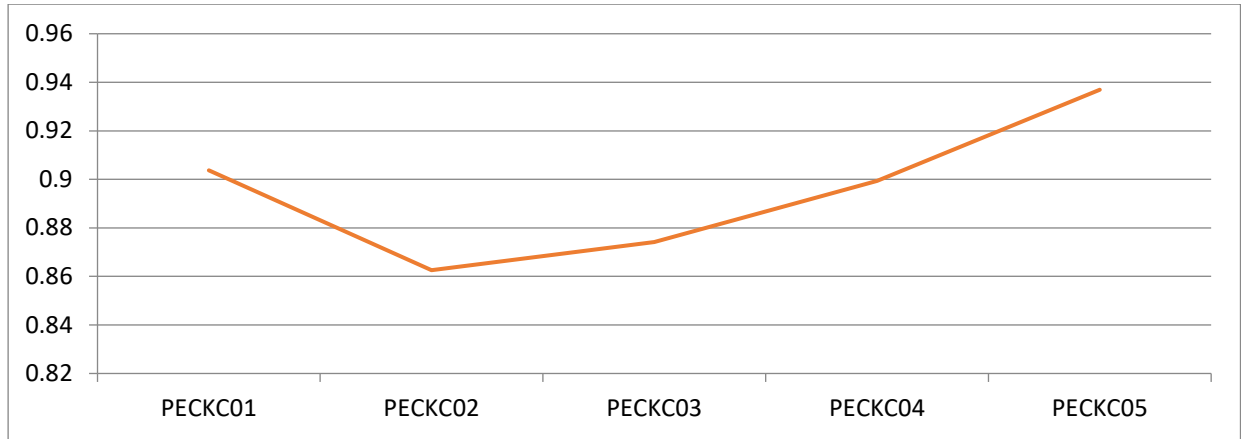
Şekil 3.13.PECKNC04'ün FTIR spektrumu

3.8. Yoğunluk Ölçüm Sonuçları

YYPE üzerinde CK ve nano kalsitin yoğunluk değerlerini nasıl değiştirdiği test edilmiştir. Tablo 3.6'te ve numunelerin yoğunluk özellikleri belirtilmiştir. Yoğunluk açısından sonuçlar değerlendirildiğinde %20 CK dolgusunun saf YYPE'nin yoğunluk özelliklerini %4,5 azalttığı gözlemlenmiştir. Nano kalsit ilavesinin yoğunluk özelliklerini arttırdığı görülmüştür. %5 nano kalsit içeriğinde barındıran PECKNC05 numunesinin yoğunluğu saf YYPE'ye göre %3,7 daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 3.6. Yoğunluk Testi Sonuçları

Numune Kodu	Yoğunluk	Değişim(%)
PECKNC01	0,9036	
PECKNC02	0,8626	-4,5
PECKNC03	0,8741	-3,2
PECKNC04	0,8993	-0,47
PECKNC05	0,9369	+3,7



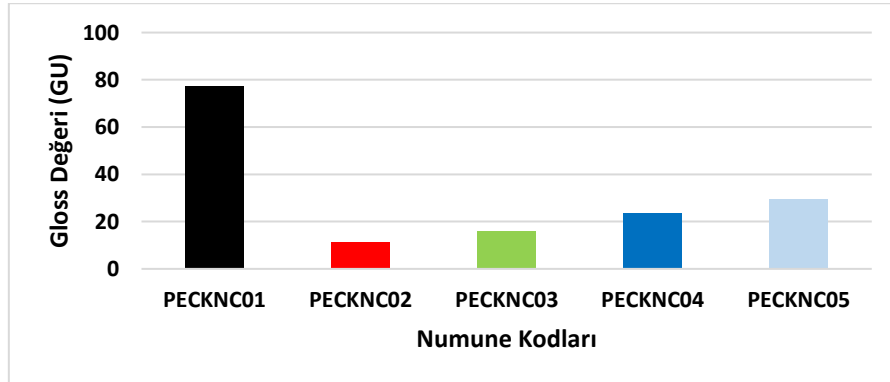
Şekil 3.14. Yoğunluk testi grafiği

3.9. Glossmetre Parlaklık Ölçüm Sonuçları

Parlaklık ölçümünde saf YYPE'ye göre CK dolgulu kompozitin parlaklık değeri yaklaşık %86 azalmıştır. Bunun yanında nano kalsit ilavesiyle parlaklık değeri artsa da %20 CK, %5 nano kalsit dolgulu kompozitin parlaklık değeri saf YYPE'ye göre parlaklık değeri %62 daha azdır. Tablo 3.7'te parlaklık ölçüm sonuçları ve şekil 3.15'te grafiksel değerleri paylaşılmıştır.

Tablo 3.7. Parlaklık ölçümü sonuçları

Numune Kodu	Parlaklık Ölçümü	Standard Sapma
PECKNC01	77,02	1,2
PECKNC02	11,02	7,8
PECKNC03	16,06	2,8
PECKNC04	23,66	4,6
PECKNC05	29,34	3,0

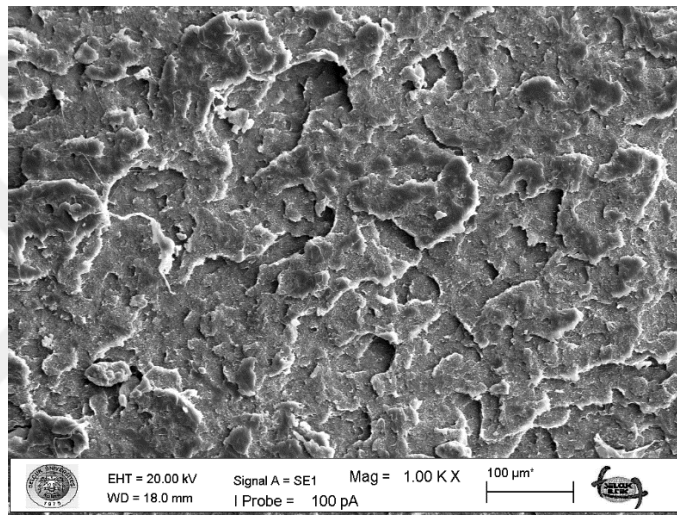


Şekil 3.15. Parlaklık Ölçümü Grafiği

3.10. Mikroyapı Görüntüleme Sonuçları

3.10.1. PECKNK01 kodlu numune SEM görüntüleri

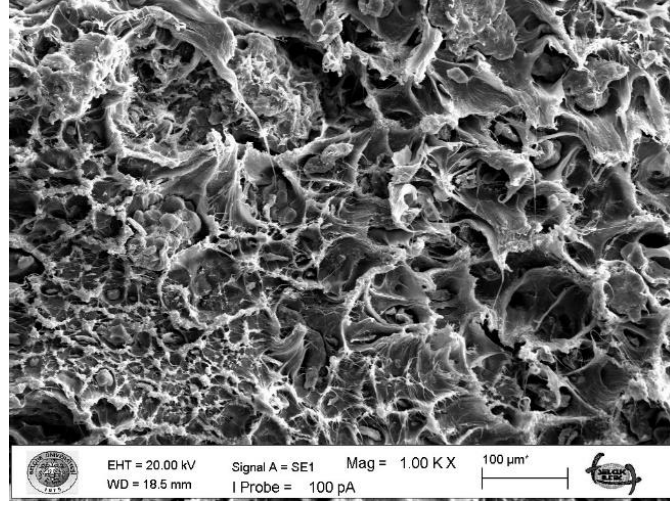
Matris malzemesi olarak kullanılan saf YYPE'nin SEM cihazındaki görüntüsü Şekil 3.16'da gösterilmektedir. Blokların sağlam ve homojen görünüşü, boşluk oranının azlığı malzemenin SEM görüntüsünde göze çarpmaktadır. Malzemenin homojenliği içindeki gerilmelerin daha eşit dağılmasını sağlar. Bu durum, malzemedeki çatlak oluşumunu gecikmesindeki ve malzemenin darbe dayanımının yüksek olmasındaki ana faktördür. Boşluk oranının düşük olması, malzemenin gözenekliliğini azaltır. Bu durum, malzemenin su emme kapasitesini düşürür ve kimyasal maddelere karşı direncini artırır.



Şekil 3.16. PECKNC01 Numunesinin SEM Görüntüsü

3.10.2. PECKNC02 kodlu numune SEM görüntüleri

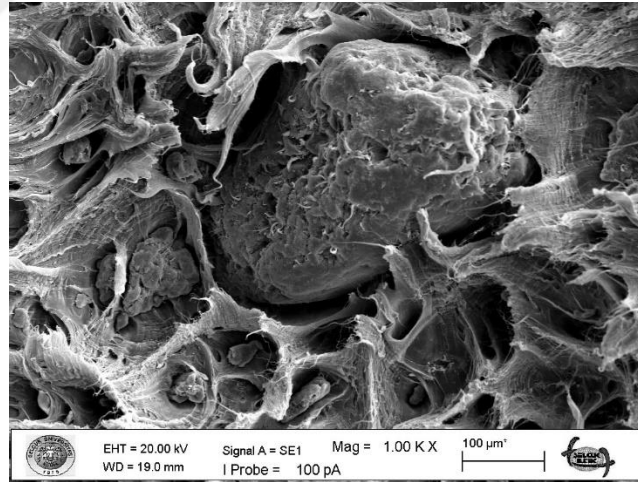
PECKNC02 kodlu numunenin SEM görüntüsü Şekil 3.17'de verilmiştir. Bu görüntü, CK ilavesinin YYPE malzemesinin yüzey morfolojisi, gözeneklilik ve genel mikro yapısı üzerindeki etkilerini görselleştirmektedir. Saf YYPE'ye göre PECKNC02 numunesinde belirgin bir boşluk oluşumu olduğunu göstermektedir. CK parçacıklarının YYPE matrisi içinde homojen dağılamaması ve arayüz bağlarının zayıf olması, bu boşlukların oluşmasına neden olmuştur. Çentiksiz darbe testi sonuçlarında gözlemlenen azalma, malzemenin içindeki boşlukların ve çatlakların yayılmasını kolaylaştırarak, malzemenin darbe enerjisini emme kapasitesini düşürmüştür.



Şekil 3.17. PECKC02 Numunesinin SEM Görüntüsü

3.10.3. PECKNK03 kodlu numune SEM görüntüleri

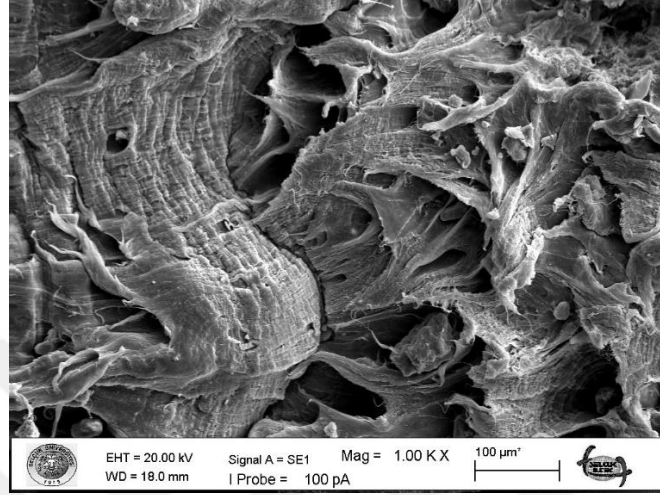
%20 CK içeriğinde barındıran YYPE-CK içerisine %1 oranında Nano kalsit ilave etmek malzemenin iç yapısındaki bloklaşmayı arttırmıştır. CK'nın oluşturduğu gözenekli yapı azalmıştır.



Şekil 3.18. PECKC03 Numunesinin SEM Görüntüsü

3.10.4. PECKNK04 kodlu numune SEM görüntüleri

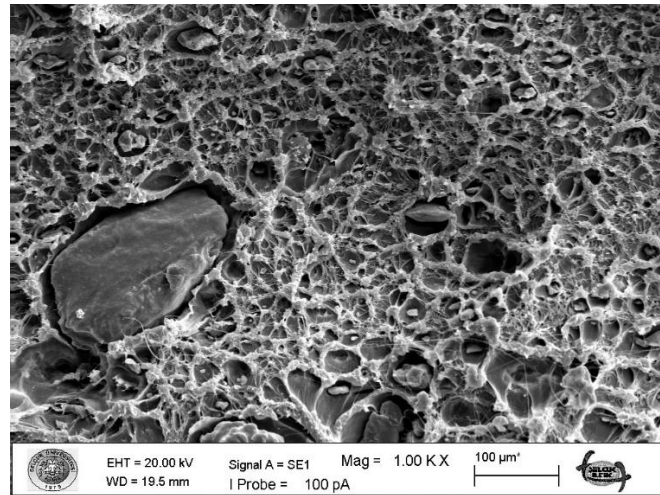
Nano kalsit oranının %1 ‘den %3’e çıkarılması malzemede yüzey görüntüsü anlamında fazla bir değişikliğe sebep olmamıştır. Malzemenin sertliği değişmemiştir. Yoğunluk artmıştır.



Şekil 3.19. PECKC04 Numunesinin SEM Görüntüsü

3.10.5. PECKNK05 kodlu numune SEM görüntüleri

%5 nano kalsit ilavesi de malzemenin iç yapısındaki bloklaşmanın devamını sağlamaktadır. Malzemenin yoğunluğu kalsit ilavesi ile doğru orantılı olarak artmaktadır.



Şekil 3.20. PECKC05 Numunesinin SEM Görüntüsü

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada YYPE'nin üzerinde %20 oranında CK ve %1, %3, %5 oranında nano kalsit dolgularının ürünün mekanik özelliklerinin etkileri incelenmiştir. CK dolgulu biyokompozitlerin mekanik özelliklerinin yanında test numunelerinin hazırlık aşamasında üretiminde CK tozunun proses edilebilirliği, çekme testi, üç nokta bükülme testi, darbe testi, FT-IR, TGA ve DSC analizleri ile detaylı şekilde incelenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen genel sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. CK dolgusu YYPE'nin kopma mukavemeti ihmal edilebilir oranda azaltmıştır. Aynı şekilde çentikli darbe testi değerlerini de %13,5 oranında arttırmıştır. Bu bilgiler doğrultusunda bu mekanik özelliklerin olumlu sonuçları diğer mekanik özelliklerinde bazı katkılar denenerek iyileştirilmesi CK dolgusunun ilerleyen süreçlerde kullanım alanlarının genişlemesini sağlayacaktır.
2. CK tozu karışımli kompozitlerin üretimi öncesi nem alma işlemi yapılmasına rağmen prosesinde gaz oluşumu gözlemlenmiştir. Bu yüzden nem alma sıcaklığı ve süresinde optimum değerler tespit edilmelidir.
3. Yüzey yapısının SEM analizinde mikro incelenmesinde CK dolgusunun yüzey üzerinde düzgünsüzlük oluşturduğu görülmüştür. YYPE- CK yüzeyleri arasında bağlayıcılığı arttırmak için farklı katkılar (Örneğin Plastikleştirici) denenerek mikro yapının düzeltilmesi sağlanabilir.
4. CK dolgusunun masterbatch gibi sektörlerde kullanılarak CK'nun renklendirici özelliğinden faydalanılabilir. Bilindiği üzere masterbatch nihai ürün içerisinde %1-%5 oranında bulunması sebebiyle CK oranının mevcut şartlarda prosese etkileri en aza indirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] M. Çelebi, “Biyo bozunur Polimerler ve Uygulamaları Ders Notları” Yalova Üniversitesi, Yalova, 2022
- [2] T.C Tarım ve Orman Bakanlığı, Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü (TEPGE) , Tarım Ürünleri Piyasaları(Ceviz), Haziran 2021
- [3] A. Çavuşoğlu, N. Uysal, H. Ç. Aslan, İ. Karagöz, Sürdürülebilirlik için çevre dostu yeşil kompozit malzemelerin üretimi: Ceviz kabuğu ve polipropilen karışımlarının karakterizasyonu, 12. Uluslararası Polimer Araştırmaları Sempozyumu (ULPAS), 2023
- [4] Ü. Adıbelli, D. Mutlu, N. C. Yiğit, İ. Karagöz, Ceviz Kabuğu Dolgulu Epoksi Hibrit Kompozit Malzemelerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, 10. Uluslararası Polimer Araştırmaları Sempozyumu (ULPAS), 2022
- [5] A. E. Şahin, S. Fidan, B. Çetin, T. Sinmazcelik, Comparison of the usage of nut shell, walnut shell, and pistachio shell as a reinforcement particle on the mechanical and wear performance of polypropylene, Journal of Applied Polymer Science cilt.141, 2024
- [6] M. K. Paliwal, S. K. Chaturvedi, An Experimental Investigation of Tensile Strength of Glass Composite Materials With Calcium Carbonate (CaCO₃) Filler, 2012
- [7] N. C. Yiğit, İ. Karagöz, Ceviz Kabuğu Esaslı Poli laktik Asit (PLA) Kompozit Filamentlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, 9. Uluslararası Lif ve Polimer Araştırmaları Sempozyumu, Uşak, Türkiye, 2021.
- [8] H. Khanjanzadeh, H. Pirayesh, S. Sepahvand, Influence of walnut shell as filler on mechanical and physical properties of MDF improved by nano-SiO₂, 2014
- [9] E. Kuram, Rheological, mechanical and morphological properties of hybrid hazelnut (Corylus avellana L.)/walnut (Juglans regia L.) shell flour-filled acrylonitrile butadiene styrene composite, Journal of Material Cycles and Waste Management, 22 (2020) 2107-2117
- [10] Büyükkaya K, Güler B, Kuru M. Investigation of the Thermal and Mechanical Properties of Organic Waste Reinforced Polyester Composites. Iran. J. Sci. Technol. Trans. Civ. Eng. 2021; 45 (2): 757–766. doi:10.1007/s40996-020-00517-3
- [11] Srivastava, N., Singh, V. ve Bhaskar, J., 2013, Compressive behavior of walnut (Juglans L.) shell particles reinforced composite, Usak University Journal of Material Sciences, 1, 23-30.
- [12] Ayrilmis, N., Kaymakci, A. ve Ozdemir, F., 2013, Physical, mechanical, and thermal properties of polypropylene composites filled with walnut shell flour, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19 (3), 908-914

- [13] Obidiegwu, M., Nwanonenyi, S., Eze, I. ve Egbuna, I., 2014, The effect of walnut shell powder on the properties of polypropylene filled composite, The International Asian Research Journal, 2 (01), 22-29.
- [14] Sarsari, N. A., Pourmousa, S. ve Tajdini, A., 2016, Physical and mechanical properties of walnut shell flour-filled thermoplastic starch composites, BioResources, 11 (3), 6968-6983.
- [15] Agunsoye, J. O., Isaac, T. S. ve Samuel, S. O., 2012, Study of mechanical behaviour of coconut shell reinforced polymer matrix composite, Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 11 (8), 774-779.
- [16] Taşdemir, M. (2017). Effects of olive pit and almond shell powder on polypropylene. Key Engineering Materials. 733, 65-68.
- [17] Kadir Karakuş, F.M., Başboğa, H.İ., Atar, İ. (2016). Polilaktikasit PLA esaslı polimer kompozitlerin performanslarının incelenmesi
- [18] Vasu, A., Sai, T., Chandra, S., Subbarami Reddy, B., Chauhan, R. N., Malkapuram, R. ve Chavali, M., 2015, Coconut shell powder for composite to improve the mechanical properties, International Journal of Mechanical and Production Engineering, 3 (9), 7-11.
- [19] Talikoti, C., Hawal, T., P Kakkamari, P. ve Patil, 2015, Preparation and characterization of epoxy composite reinforced with walnut shell powder, International Research Journal of Engineering and Technology, 2 (5), 721-725.
- [20] Akbaş, S., Tufan, M., Güleç, T. ve Temiz, A., 2013, Utilization of walnut shells as filler in polymer composites, International Caucasian Forestry Symposium, 974-953.
- [21] ‘‘Korozyon Doktoru’’ Erişim 25 Aralık 2024, <https://www.korozyondoktoru.org/parlaklik-gloss-nedir-nasil-olculur-parlaklik-seviyeleri-nelerdir/>
- [22] A. Çavuşoğlu, N. Uysal, H. Ç. Aslan, İ. Karagöz, Sürdürülebilirlik için çevre dostu yeşil kompozit malzemelerin üretimi: Ceviz kabuğu ve polipropilen karışımlarının karakterizasyonu, 12. Uluslararası Polimer Araştırmaları Sempozyumu (ULPAS), 2023

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Çorlu’da tamamladıktan sonra Lisans eğitimini 2009-2014 yılları arasında girdiği Karadeniz Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünde tamamlamıştır. Askerlik hizmetini tamamladıktan sonra 2015 yılında Plastik sektöründe başladığı iş hayatına halen devam etmektedir.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

Bildiri:

[1] H. İ. Duyar, A. Çavuşoğlu, H. Sepetçioğlu, İ. Karagöz, “Production and investigation of the mechanical properties of nano CaCO₃ and walnut shell filled polymer composites.” 3. Bilsel International Truva Scientific Researches and Innovation Congress 2024.