T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TARIMSAL ATIK KATKILI SÜRDÜRÜLEBİLİR POLİMER KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Zeynep KAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Prof. Dr. Hale BERBER

Şubat, 2026

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TARIMSAL ATIK KATKILI SÜRDÜRÜLEBİLİR POLİMER KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Zeynep KAYA tarafından hazırlanan tez çalışması 12.02.2026 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hale BERBER
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Hale BERBER, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Kerem ALTUĞ GÜLER, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Binnur TEMEL, Üye
Bezmialem Vakıf Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Hale BERBER sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Tarımsal Atık Katkılı Sürdürülebilir Polimer Kompozitlerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim.

Bu tez çalışmasının kavramsallaştırılması, planlanması, yürütülmesi, değerlendirilmesi ve metnin yazım süreci dâhil olmak üzere hiçbir aşamasında Üretken Yapay Zekâ teknolojilerinden yararlanılmamış, çalışma tamamen kendi özgün çabamla gerçekleştirilmiştir.

Beyanımın aksinin tespiti hâlinde doğabilecek her türlü idari ve hukuki sorumluluğu kabul ederim.

Zeynep KAYA

İmza

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, akademik yaklaşımı ve değerli katkılarıyla çalışmanın her aşamasında destek olan sayın danışmanım Prof. Dr. Hale BERBER'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmamın yürütülmesi sürecinde, Ar-Ge altyapısı ve bilimsel bakış açısıyla katkı sağlayan Beko Ar-Ge Merkezi Polimer Kimya Ekibi'ne; başta ekip yöneticisi Dr. Ceren YARGICI KOVANCI olmak üzere, mentörüm Dr. Şebnem BAYSEÇ GEMCİ, Metehan CİHANGIR, Sefa Yasin UZEN ve Emre YAVUZ'a değerli destekleri, paylaştıkları bilgi ve deneyimler için teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman yanımda olan, desteğini ve motivasyonunu her koşulda hissettiren yol arkadaşım Burak YANARDAĞ'a anlayışı, sabrı ve manevi desteği için teşekkür ederim. Eğitim hayatım boyunca beni koşulsuz destekleyen, bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan kıymetli aileme; babam Ömer KAYA, Mehriban KAYA, abim Engin KAYA ve ablam Emine SEZER'e sevgi ve minnetlerimi sunarım. Bana kendimi her zaman şanslı hissettiren ve ikinci ailem olan; annem Dilek YANARDAĞ'a ve babam Cüneyt YANARDAĞ'a destekleri ve sevgileri için teşekkür ederim.

Zeynep KAYA

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ ix
ŞEKİL LİSTESİ x
TABLO LİSTESİ xii
ÖZET xiii
ABSTRACT xv
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotezler 4
2 SÜRDÜRÜLEBİLİR POLİMERİK KOMPOZİTLER 5
2.1 Sürdürülebilir Polimer Kompozitlerin Sınıflandırılması 8
2.1.1 Polimer Matrisin Sürdürülebilirliği 8
2.1.2 Katkı Malzemesinin Sürdürülebilirliği 10
2.1.3 PP Matrisli Sürdürülebilir Kompozitler 11
2.2 Stratejilerin Değerlendirilmesi ve Bütüncül Yaklaşım 13
2.3 Sürdürülebilir Polimer Kompozitlerin Endüstriyel Uygulamaları 14
2.3.1 Beyaz Eşya Sektörü 15
2.3.2 Otomotiv Sektörü 15
2.3.3 Ambalaj Sektörü 16
3 TARIMSAL ATIK ESASLI DOLGULAR 17
3.1 Genel Bakış 17
3.2 Limon Kabuğu Atığı 19
3.2.1 Genel Özellikler 21
3.2.2 Polimer Kompozitlerde Kullanımı 24

3.3 Lavanta Distilasyon Atığı 25
3.3.1 Genel Özellikler 26
3.3.2 Polimer Kompozitlerde Kullanımı 28
4 MATERYAL VE YÖNTEMLER 31
4.1 Kullanılan Malzemeler..... 31
4.2 Tarımsal Atık Katkılı Kompozitlerin Hazırlanması..... 32
4.2.1 Limon Kabuğu Atıklı Kompozitlerin Hazırlanması 32
4.2.2 Lavanta Atıklı Kompozitlerin Hazırlanması 34
4.3 Kompozitlerin Karakterizasyonu 37
4.3.1 FTIR Analizi 37
4.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 37
4.3.3 Yoğunluk 37
4.3.4 Termogravimetrik Analiz (TGA) 37
4.3.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 38
4.3.6 Eriyik Akış İndeksi (MFI) 38
4.3.7 Çekme Testi 38
4.3.8 Eğme Testi 38
4.3.9 Izod Darbe Mukavemet Testi 38
5 BULGULAR VE TARTIŞMA 40
5.1 Limon Kabuğu Atığı Katkılı PP Kompozitler 40
5.1.1 FTIR Analizi 41
5.1.2 SEM Analizi 43
5.1.3 Yoğunluk 47
5.1.4 Termogravimetrik Analiz (TGA) 48
5.1.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 53
5.1.6 Eriyik Akış İndeksi (MFI) 56
5.1.7 Çekme Testi 58
5.1.8 Eğme Testi 61

5.1.9 Izod Darbe Mukavemet Testi 63

5.2 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitler 66

5.2.1 FTIR Analizi 67

5.2.2 SEM Analizi 69

5.2.3 Yoğunluk 72

5.2.4 Termogravimetrik Analiz (TGA) 74

5.2.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 77

5.2.6 Eriyik Akış İndeksi (MFI) 80

5.2.7 Çekme Testi 81

5.2.8 Eğme Testi 85

5.2.9 Izod Darbe Mukavemet Testi 88

6 SONUÇ **92**

6.1 Limon Kabuğu Katkılı PP Kompozitler 92

6.2 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitler 93

KAYNAKÇA **96**

A EK **105**

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **106**

SİMGE LİSTESİ

T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
E	Elastisite Modül
T_o	Erime Başlangıç Sıcaklığı
ΔH_m	Erime Entalpisi
T_m	Erime Sıcaklığı
X_c	Kristalleşme Derecesi
T_{maks}	Maksimum Bozunma Hızının Görüldüğü Sıcaklık
T_5	%5 kütle kaybı sıcaklığı
T_{10}	%10 kütle kaybı sıcaklığı
T_{50}	%50 kütle kaybı sıcaklığı

KISALTMA LİSTESİ

CO_2	Karbondioksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTG	Türev Termogravimetri
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
MAPP	Maleik anhidrit aşılanmış polipropilen
MFI	Erime Akış İndeksi
PLA	Polilaktik Asit
PP	Polipropilen
PP-g-MA	Maleik anhidrit aşılanmış polipropilen
PU	Poliüretan
SBS	Stiren-Bütadien-Stiren
SEBS	Stiren-Etilen-Bütadien-Stiren
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
UNEP	Birleşmiş Milletler Çevre Programı
wt.%	Ağırlıkça yüzde

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Sürdürülebilirliğin Üç Boyutu [26] **5**

Şekil 2.2 Polimerik Malzemeler İçin Doğrusal ve Döngüsel Ekonomi Modellerinin Şematik Karşılaştırması [29] **6**

Şekil 2.3 Polimerlerin Hammadde Kökeni ve Biyobozunurluk Özelliklerine Göre Sınıflandırılması [38] **9**

Şekil 2.4 PP'nin Kimyasal Yapısı [52] **11**

Şekil 2.5 Sürdürülebilir Polimerlerin Temel Endüstriyel Kullanım Alanları **14**

Şekil 3.1 Lignoselülozik Tarımsal Atıkların Farklı Kaynaklardan Elde Edilen Örnekleri **17**

Şekil 3.2 Tarımsal Atıkların Oluşum Kaynaklarına Göre Sınıflandırılması [60] .. **18**

Şekil 3.3 Narenciye Türleri ve Endüstriyel İşleme Süreçlerinde Oluşan Yan Ürünler [71] **20**

Şekil 3.4 Narenciye Endüstrisinde Atık Oluşumu, Yan Ürünlerin Değer Zinciri ve Potansiyel Kullanım Alanları **21**

Şekil 3.5 Limonun Anatomik Yapısı ve Katmanları [76] **22**

Şekil 3.6 Limon Kabuğunun Kimyasal Yapısı [77] **22**

Şekil 3.7 Lavanta Bitkisinin Distilasyon Öncesi Görünümü (sol) ve Distilasyon Işlemi Sonrası Oluşan Lavanta Distilasyon Atığı (sağ). **26**

Şekil 3.8 Lavanta Bitkisinde Bulunan Başlıca Uçucu Yağ Bileşenlerinin Kimyasal Yapıları [90] **27**

Şekil 4.1 Tarımsal Atık Esaslı Kompozitlerin Ekstrüzyon ve Enjeksiyon Kalıplama ile Üretim Sürecinin Şematik Gösterimi **32**

Şekil 4.2 Limon Kabuğu Atığının Toz Formu **32**

Şekil 4.3 Lavanta Atığının Toz Formu **35**

Şekil 5.1 PP Matrisi, Limon Kabuğu Atığı ve Limon Kabuğu Atıklı PP Kompozitlere ait FTIR Spektrumları **42**

Şekil 5.2. PP Matrisinin Kırılma Yüzeylerine ait a) 500x ve b)1000x Büyütmelerdeki SEM Görüntüleri **44**

Şekil 5.3. Limon Kabuğu Katkılı Kompozitlere ait Kırılma Yüzeylerine ait a)500x ve b)1000x Büyütmelerdeki SEM Görüntüleri **45**

Şekil 5.4 Limon Kabuğu Katkılandırılmış Kompozitlere ait Kırılma Yüzeylerine ait a) 500x ve b)1000x Büyütmelerdeki SEM Görüntüleri **46**

Şekil 5.5 PP Matrisine ait TGA-DTG Termogramları **49**
Şekil 5.6 Limon Kabuğuna ait TGA Termogramı..... **50**
Şekil 5.7 Limon Kabuğu Atıklı Kompozitlere ait a) TGA ve b) DTG Termogramları **52**
Şekil 5.8 PP Matrisine ait DSC ait Termogramı **53**
Şekil 5.9 Limon Atık Katkılı Kompozitlerin DSC Termogramları..... **55**
Şekil 5.10 Limon Kabuğu Katkılı PP Kompozitlerin Elastisite Modül Değerleri **59**
Şekil 5.11 Limon Kabuğu Katkılı PP Kompozitlerin Çekme Mukavemet Değerleri **60**
Şekil 5.12 Limon Kabuğu Katkılı PP Kompozitlerin Kopma Uzama Değerleri... **61**
Şekil 5.13 Limon Kabuğu Katkılı PP Kompozitlerin Eğme Modülü Değerleri.... **63**
Şekil 5.14 Limon Kabuğu Katkılı PP Kompozitlerin Eğme Dayanımı Değerleri. **63**
Şekil 5.15 Limon Kabuğu Katkılı PP Kompozitlerin Darbe Dayanımı Grafiği.... **65**
Şekil 5.16 PP Matrisi, Lavanta Atığı ve Lavanta Atıklı PP Kompozitlere ait FTIR Spektrumları..... **67**
Şekil 5.17 Lavanta Atığı Katkılı Kompozitlere ait Kırılma Yüzeylerine ait a)500x ve b)1000x Büyütmelerdeki SEM Görüntüleri..... **71**
Şekil 5.18 Lavanta Atığı Katkılı Kompozitlere ait Kırılma Yüzeylerine ait a)500x ve b)1000x Büyütmelerdeki SEM Görüntüleri..... **72**
Tablo 5.18 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Yoğunluk Değerleri **73**
Şekil 5.19 Lavanta Distilasyon Atığına ait TGA Termogramı..... **75**
Şekil 5.20 Lavanta Atığı Katkılandırılmış Kompozitlere ait TGA-DTG Termogramları **77**
Şekil 5.21 Lavanta Atık Katkılı Kompozitlere ait DSC ait Termogramı **79**
Şekil 5.22 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Elastisite Modül Değerleri... **83**
Şekil 5.23 Lavanta Atıklı Katkılı PP Kompozitlerin Çekme Mukavemeti Değerleri **84**
Şekil 5.24 Lavanta Atıklı Katkılı PP Kompozitlerin Kopma Uzama Değerleri.... **85**
Şekil 5.25 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Eğme Modülü Değerleri..... **87**
Şekil 5.26 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Eğme Dayanımı Değerleri... **88**
Şekil 5.27 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Darbe Dayanımı Grafiği..... **90**
Şekil E.1 Çalışmada Kullanılan 2 Farklı MFI Değerine Sahip Homopolimer PP, Dolgu ve Katkı Maddelerine Ait FTIR Spektrumları **105**

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Yaygın Doğal Liflerin Kimyasal Kompozisyonları [47], [62], [63**]**.....**19**

Tablo 4.1 Limon Kabuğu Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Bileşenleri ve Formülasyon Bileşimleri.....**33**

Tablo 4.2. Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Bileşenleri ve Formülasyon Bileşimleri.....**36**

Tablo 5.1 Limon Kabuğu Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Yoğunluk Değerleri..**47**

Tablo 5.2 TGA-DTG Analizlerine Ait Özet Veriler.....**49**

Tablo 5.3 DSC Analizinden Elde Edilen Veriler.....**55**

Tablo 5.4 Limon Kabuğu Atığı Katkılı PP Kompozitlere Ait MFI Değerleri.....**56**

Tablo 5.5 Limon Kabuğu Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Çekme Testi Sonuçları **58**

Tablo 5.6 Limon Kabuğu Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Eğme Testi Sonuçları**61**

Tablo 5.7 Limon Kabuğu Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Darbe Testi Sonuçları **64**

Tablo 5.8 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Yoğunluk Değerleri **73**

Tablo 5.9 TGA-DTG Analizlerine Ait Özet Veriler.....**74**

Tablo 5.10 DSC Analizinden Elde Edilen Veriler.....**79**

Tablo 5.11 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitlere Ait MFI Değerleri **80**

Tablo 5.12 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Çekme Testi Sonuçları.....**82**

Tablo 5.13 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Eğme Testi Sonuçları.....**86**

Tablo 5.14 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Darbe Testi Sonuçları **89**

ÖZET

Tarımsal Atık Katkılı Sürdürülebilir Polimer Kompozitlerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi

Zeynep KAYA

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Hale BERBER

Tarımsal faaliyetler ve gıda işleme süreçleri sonucunda her yıl açığa çıkan narenciye kabukları ve aromatik bitki distilasyon atıkları gibi büyük miktardaki biyokütle, genellikle değerlendirilmeden doğaya bırakılmaktadır. Bu durumun yarattığı çevresel yükü hafifletmek ve sürdürülebilir atık yönetimini sağlamak adına, söz konusu atıkların polimer kompozit teknolojileriyle katma değerli malzemelere dönüştürülmesi stratejik bir önem taşımaktadır. Özellikle düşük yoğunluğu ve geri dönüştürülebilir yapısıyla geniş bir kullanım alanına sahip olan polipropilen (PP), bu biyokütlelerin değerlendirilmesi için ideal bir polimer matrisi sunmaktadır.

Bu çalışmada, selüloz ve hemiselüloz zengini limon kabuğu (ağırlıkça %2.5–10.0) ile yüksek lignin içerikli lavanta distilasyon artığı (%5.0–20.0), PP matrisinde ikincil sürdürülebilir takviye elemanı olarak ekstrüzyon yöntemiyle değerlendirilmiştir. Ayrıca, bu tarımsal dolguları içeren sistemlere darbe iyileştirici ajan olarak stiren- butadien-stiren (SBS) ve stiren-etilen-bütilen-stiren (SEBS) elastomerleri sabit %3.0 oranında eklenerek darbe direnci artırılmış ikinci bir seri

sürdürülebilir kompozit üretilmiştir. Dolgu türü, miktarı ve elastomer katkısının kompozitlerin kimyasal yapısı Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA), mekanik özellikleri çekme, eğme ve darbe testleri ile; reolojik davranışları ise eriyik akış indeksi (MFI) analizi ile belirlenmiştir.

TGA verileri, tarımsal atık ilavesiyle PP matrisinin termal bozunma başlangıç sıcaklığı düşmüş ve buna karşın lignoselülozik dolguların bozunma hızını yavaşlatarak ısıl kararlılığı koruduğu belirlenmiştir. Reolojik olarak, limon kabuğu düşük oranlarda sağladığı yağlayıcı etkiyle MFI değerini %20 artırarak 3,93 g/10 dk'ya çıkarırken; lavanta atığı (%20,0) mekanik kilitlenme nedeniyle akışkanlığı 2,28 g/10 dk seviyesine düşürmüştür. Morfolojik incelemeler, yüksek dolgu oranlarındaki yerel kümelenmelerin %3,0 SEBS ilavesiyle stabilize edildiğini ve darbe dayanımının matris seviyelerine (3,80-4,46 kJ/m2) geri kazandırıldığını kanıtlamıştır. Atık ilavesi matris rijitliğini artırırken, elastomer takviyesi tokluğu optimize etmiştir. Bulgular ışığında, %5 limon/%3 SEBS ve %10 lavanta/%3 SEBS sistemlerinin en dengeli performansı sergilediği saptanmıştır.

Bu çalışma, Türkiye'nin biyokütle potansiyelinin polimer kompozit teknolojilerine entegre edilmesine yönelik bilimsel bir yaklaşım sunmakta ve limon kabuğu ile lavanta distilasyon atıklarının polipropilen matrisinde kısmi takviye malzemesi olarak kullanılarak hafif, sürdürülebilir ve teknik açıdan yeterli kompozit malzemelerin geliştirilebileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Polipropilen, tarımsal atıklar, sürdürülebilir polimer kompozitler, limon kabuğu, lavanta distilasyon artıkları

ABSTRACT

Preparation and Characterization of Sustainable Polymer Composites Incorporated with Agricultural Waste

Zeynep KAYA

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Hale BERBER

Agricultural activities and food processing operations generate large amounts of biomass every year, such as citrus peels and aromatic plant distillation residues, which are often discarded without further utilization. The uncontrolled disposal of these residues leads to additional environmental burdens. In order to mitigate these environmental impacts and promote sustainable waste management, the conversion of such agricultural wastes into value-added materials through polymer composite technologies has become increasingly important. In this context, polypropylene (PP), which possesses low density, good processability, and recyclability, provides an ideal polymer matrix for the valorization of lignocellulosic biomass.

In this study, cellulose- and hemicellulose-rich lemon peel (2.5–10.0 wt.%) and lignin-rich lavender distillation residue (5.0–20.0 wt.%) were incorporated into a PP matrix as secondary sustainable reinforcement materials using the extrusion method. In addition, a second series of sustainable composites was produced by introducing styrene-butadiene-styrene (SBS) and styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) elastomers as impact modifiers at a fixed ratio of 3.0 wt.% in order to improve the impact resistance of the systems containing agricultural fillers. The effects of filler type, filler loading, and elastomer addition on the composites were investigated in detail. Chemical structure was analyzed by Fourier transform

infrared spectroscopy (FTIR), morphological characteristics were examined using scanning electron microscopy (SEM), thermal properties were evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), mechanical performance was determined through tensile, flexural, and impact tests, and rheological behavior was assessed by melt flow index (MFI) analysis.

TGA results revealed that the incorporation of agricultural wastes slightly reduced the onset temperature of thermal degradation of the PP matrix, while the inherent thermal stability of the lignocellulosic fillers was preserved. From a rheological perspective, lemon peel exhibited a lubricating effect at low filler contents, increasing the MFI value by approximately 20% to 3.93 g/10 min, whereas lavender waste at 20 wt.% reduced melt flowability to 2.28 g/10 min. Morphological analyses demonstrated that local agglomerations observed at higher filler loadings were effectively stabilized by the addition of 3.0 wt.% SEBS, and the impact strength was restored to levels comparable to that of the neat PP matrix (3.80–4.46 kJ/m^2). While the incorporation of agricultural wastes increased the stiffness of the PP matrix, elastomer reinforcement contributed to the optimization of composite toughness. Based on the overall results, the formulations containing 5 wt.% lemon peel/3 wt.% SEBS and 10 wt.% lavender waste/3 wt.% SEBS exhibited the most balanced performance.

Overall, this study presents a scientific approach for integrating Türkiye's abundant biomass resources into polymer composite technologies and demonstrates that lemon peel and lavender distillation residues can be effectively utilized as partial reinforcement materials in polypropylene matrices to develop lightweight, sustainable, and technically viable composite materials.

Keywords: Polypropylene, agricultural wastes, sustainable polymer composites, lemon peel, lavender distillation residues

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Artan nüfus, sanayileşme ve değişen tüketim alışkanlıkları, doğal kaynaklar üzerindeki baskıyı önemli ölçüde artırmış ve buna bağlı olarak sürdürülebilirlik kavramı hem akademik çalışmalarda hem de endüstriyel uygulamalarda öncelikli bir araştırma alanı hâline gelmiştir [1-3]. Çevresel etkilerin azaltılması, doğal kaynakların verimli kullanımı ve atık miktarlarının kontrol altına alınması, sürdürülebilir kalkınmanın temel bileşenleri arasında yer almaktadır. Bu çerçevede, malzeme bilimi ve polimer mühendisliği alanlarında çevre dostu, geri dönüştürülebilir ve yenilenebilir kaynak temelli malzemelerin geliştirilmesine yönelik araştırmalar son yıllarda önemli ölçüde artmıştır [4-7].

Sentetik polimerler; hafiflikleri, düşük maliyetleri, kolay işlenebilirlikleri ve geniş kullanım alanları nedeniyle modern yaşamın vazgeçilmez malzemeleri arasında yer almaktadır [8]. Ancak bu polimerlerin üretimlerinin büyük ölçüde fosil kaynaklara dayanması ve doğada son derece yavaş bozunmaları, bu malzemelerin sürdürülebilirliği açısından ciddi bir sorun oluşturmaktadır. Günümüzde plastik üretiminin yaklaşık %99'unun petrol gibi fosil kaynaklara bağımlı olduğu ve mevcut eğilimlerin sürmesi hâlinde plastik endüstrisinin 2050 yılına kadar küresel petrol tüketimi içerisindeki payının yaklaşık %20'lere ulaşabileceği öngörülmektedir [9-10]. Fosil yakıt rezervlerinin sonlu olması ve plastik atıkların çevrede yüz yılı aşan süreler boyunca bozunmadan kalabilmesi, plastik üretim ve tüketim döngüsünün hem çevresel etkiler hem de hammadde sürekliliği açısından sürdürülebilir olmadığını açıkça ortaya koymaktadır [11].

2023 yılı itibarı ile dünya genelinde plastik üretimi yaklaşık 436 milyon ton seviyesine ulaşmış olup, üretilen plastiklerin yalnızca yaklaşık %9'unun geri dönüştürülebildiği rapor edilmiştir [13–15]. Geriye kalan büyük kısmın yakma,

depolama veya çevreye kontrolsüz yayılma yoluyla bertaraf edilmesi; karbon salımını artırmakta ve kalıcı çevre kirliliğine yol açmaktadır. Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) verilerine göre, her yıl 19–23 milyon ton plastik atık sucul ekosistemlere karışmakta ve zamanla mikroplastiklere dönüşerek besin zincirine dâhil olmaktadır [16]. Bu bulgular, doğrusal üretim–tüketim yaklaşımının sürdürülemezliğini ortaya koymakta ve atıkların hammadde olarak yeniden değerlendirildiği döngüsel ekonomi perspektifini zorunlu kılmaktadır [17].

Bu bağlamda, polimer matrisli kompozitlerde geleneksel olarak kullanılan mineral dolgular (talk, kalsiyum karbonat vb.) ve sentetik takviye elemanlarının (cam elyaf gibi) yerine, yenilenebilir ve atık kaynaklı alternatif dolgu malzemelerinin kullanımı literatürde giderek daha fazla önem kazanmaktadır [18–21]. Lignoselülozik tarımsal atıklar düşük yoğunlukları, yenilenebilir kaynaklı olmaları, düşük maliyetleri ve karbon ayak izinin azaltılmasına katkı sağlama potansiyelleri sayesinde, mineral dolgulara ve kısmen sentetik takviye elemanlarına alternatif oluşturabilecek biyodoldurucular olarak değerlendirilmektedir.

Polipropilen (PP), düşük yoğunluğu, iyi mekanik özellikleri, kimyasal dayanımı ve geniş kullanım alanları sayesinde en yaygın kullanılan termoplastik polimerlerden biridir. PP'nin otomotiv, beyaz eşya, ambalaj ve inşaat sektörlerinde yoğun olarak kullanılması, bu polimerin sürdürülebilirlik perspektifinden ele alınmasını da gerekli kılmaktadır. Literatürde, PP matrisli kompozitlerde tarımsal atıkların dolgu elemanı olarak kullanılmasıyla, hem malzeme maliyetlerinin düşürülebildiği hem de çevresel ayak izinin azaltılabildiği rapor edilmektedir. Bu bağlamda yapılan çalışmalara bakıldığında, Gürpınar ve ark. [20], PP matrisine ağırlıkça %5,0-20,0 oranlarında kayısı çekirdeği kabuğu tozu ilave etmiş ve yapıya uyumlaştırıcı (MAPP) eklenmesinin performans üzerindeki etkilerini incelemiştir. Araştırmacılar, uyumlaştırıcı kullanımının matris ile dolgu arasındaki arayüzey yapışmasını güçlendirdiğini, buna bağlı olarak kompozitlerin kristallenme derecesini %15,0'ten (saf PP) %47,0'ye kadar yükselttiğini ve termal bozunma başlangıç sıcaklığında yaklaşık 100°C'lik ciddi bir iyileşme sağladığını tespit etmiştir. Benzer şekilde Ezenkwa [21], PP matrisinde %15,0 oranında pirinç kabuğu ve düşük oranlarda (%0,5-3,0) nanodolguların (grafen nanoplatelet) hibrit kullanımını incelediği çalışmasında, bu atıkların polimerin yalnızca mekanik özelliklerini değil, aynı zamanda termal kararlılığını ve yanmazlık direncini de

iyileştirdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, Gurbanov ve arkadaşları [22] tarafından fındık kabuğu atığı kullanılarak üretilen kompozitlerin incelendiği çalışmada, ağırlıkça %30,0 dolgu oranında en iyi fiziksel özelliklerin elde edildiği, fındık kabuğu atığının malzemenin termal kararlılığını artırdığı ve özellikle sertlik değerlerinde saf polimere göre belirgin bir iyileşme sağlayarak deformasyon direncini güçlendirdiği rapor edilmiştir

Türkiye'de tarımsal üretimin yaygınlığı, önemli miktarlarda tarımsal atığın ortaya çıkmasına yol açmakta; buna karşın söz konusu atıkların büyük bölümü etkin geri kazanım süreçlerine dâhil edilemeden bertaraf edilmektedir. Bu bağlamda, yüksek tonajlarda oluşan limon kabuğu ve lavanta distilasyon atığı kabuğu, sahip oldukları özgün fizikokimyasal yapılar ile polimer kompozitlerde katma değerli dolgu maddeleri olarak öne çıkmaktadır. Literatürde, Kumar ve ark. (2024), limon kabuğu tozunun epoksi bazlı termoset matrislerde kullanımını incelemiş ve bu atığın özellikle kompozit levha üretiminde malzemenin yoğunluk ve mekanik direncine olumlu katkı sağladığını rapor etmiştir [23]. Benzer şekilde Członka ve arkadaşları, lavanta atığını kaolinit ve hidroksiapatit ile fonksiyonelize ederek poliüretan bazlı hibrit kompozitlerin üretimini gerçekleştirmiştir. Araştırmacılar, lavanta atığı takviyesinin malzemenin basma mukavemeti ve termal kararlılığını iyileştirdiğini, ayrıca dolgunun polimerin hücresel yapısı üzerinde düzenleyici bir etki yarattığını ortaya koymuştur [24]. Söz konusu atıkların polimer teknolojisine entegrasyonu, düşük maliyetli ve çevre dostu kompozitlerin geliştirilmesine olanak tanımaktadır.

Bu çalışma kapsamında, PP matrisi içerisine limon kabuğu atığı oranı ağırlıkça %2,5–10,0 aralığında, lavanta distilasyon atığı oranı ise ağırlıkça %5,0–20,0 aralığında ilave edilerek ekstrüzyon yöntemiyle kompozit malzemeler üretilmiştir. Hazırlanan kompozit sistemlerde, tarımsal atık türü ve dolgu oranının yanı sıra elastomer esaslı darbe iyileştirici ajan (stiren-butadien-stiren (SBS) ve stiren-etilen-bütilen-stiren (SEBS)) ilavesinin kompozitlerin yapısal, morfolojik, mekanik, termal ve fiziksel özellikleri üzerindeki etkileri değerlendirilmiş; elde edilen sonuçlar literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırmalı olarak ele alınmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı; ülkemizde tarımsal üretim sonucu ortaya çıkan limon kabuğu ve lavanta distilasyon artıkları gibi lignoselülozik atıkların, polipropilen

matrisli kompozitlerde sürdürülebilir ve alternatif bir ikincil takviye elemanı olarak kullanılabilirliğini değerlendirmek ve bu atıkların kompozitlerin yapısal, morfolojik, mekanik, termal ve fiziksel özellikleri üzerindeki etkilerini incelemektir. Ayrıca, tarımsal atıklar ile katkılandırılmış kompozitler elastomer bazlı darbe iyileştirici ajanlar varlığında üretilerek bu ajanların kompozit davranışı üzerindeki etkisi sistematik olarak araştırılmıştır.

1.3 Hipotezler

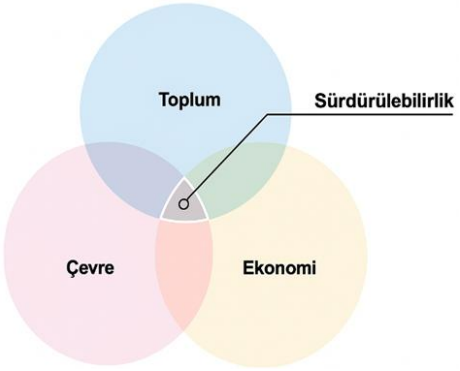
Bu tez çalışması kapsamında, PP matris içerisine ilave edilen limon kabuğu ve lavanta distilasyon atıkları gibi lignoselülozik takviye elemanlarının, nihai kompozit yapının karakteristikleri üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla aşağıdaki hipotezler belirlenmiştir:

- Ekstrüzyon yöntemi ile üretilen PP matrisli kompozitlerde limon kabuğu ve lavanta distilasyon atığı gibi tarımsal atıklar dolgu maddesi olarak kullanılabilir.
- PP kompozitlerin mekanik, fiziksel ve termal özellikleri, kullanılan tarımsal atığın türü ve dolgu oranından etkilenebilir.
- Tarımsal atık dolgulu PP esaslı kompozitlerin hazırlanmasında elastomer esaslı darbe iyileştirici ajan kullanılması, matris içerisinde dolgu dağılımını iyileştirebilir ve nihai kompozitlerin darbe dayanımını artırabilir.

2
SÜRDÜRÜLEBİLİR POLİMERİK KOMPOZİTLER

Sürdürülebilirlik kavramı literatürde ilk olarak Dünya Çevre ve Kalkınma Komisyonu tarafından yayımlanan Brundtland Raporu'nda, "gelecek nesillerin kendi ihtiyaçlarını karşılama yeteneğini tehlikeye atmadan günümüz gereksinimlerinin karşılanması" şeklinde tanımlanmıştır [3]. Bu tanım, sürdürülebilirliğin yalnızca çevresel koruma ile sınırlı olmadığını; ekonomik kalkınma ve sosyal refah unsurlarını da içeren bütüncül bir yaklaşımı temsil ettiğini ortaya koymaktadır.

Artan endüstriyel gereksinimler ve küresel üretim hacimleri ile birlikte sürdürülebilirlik kavramı, Elkington tarafından geliştirilen "Üçlü Sürdürülebilirlik İlkesi" çerçevesinde ele alınmaktadır. Bu yaklaşımda çevresel koruma, ekonomik verimlilik ve toplumsal fayda eş zamanlı olarak değerlendirilmekte ve mühendislik malzemelerinin sürdürülebilirliği de yalnızca çevresel etkiler üzerinden değil, aynı zamanda teknik performans ve endüstriyel uygulanabilirlik boyutları ile birlikte analiz edilmektedir [25]. Sürdürülebilirliğin bu üç temel boyutu ve aralarındaki etkileşim Şekil 2.1'de şematik olarak sunulmaktadır



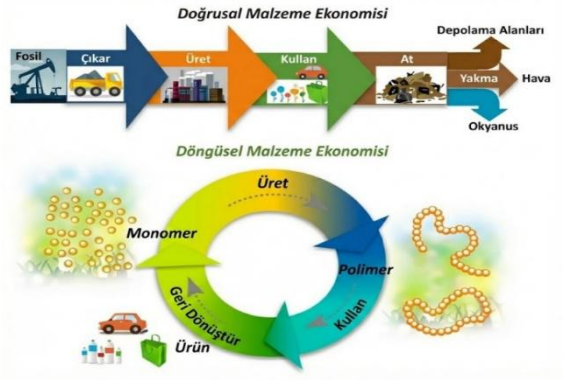
Şekil 2.1 Sürdürülebilirliğin Üç Boyutu [26]

Malzeme bilimi açısından sürdürülebilirlik, yalnızca bir ürünün yalnızca kullanım aşamasındaki çevresel etkileri ile sınırlı kalmamakla birlikte hammadde temini,

üretim süreçleri, enerji kullanımı, kullanım ömrü ve atık yönetimi gibi tüm yaşam döngüsü aşamalarını kapsamaktadır [27-28]. Bu yaklaşım, mühendislik malzemelerinin çevresel etkilerinin bütüncül olarak değerlendirilmesini gerekli kılmakta ve sürdürebilir malzeme geliştirme stratejilerinin temelini oluşturmaktadır.

Bu genel çerçeve içerisinde farklı malzeme grupları sürdürülebilirlik açısından değerlendirilebilmekle birlikte, polimer malzemeler, sahip oldukları yüksek üretim hacimleri, geniş kullanım alanları ve büyük ölçüde fosil kaynaklara dayalı yapıları nedeniyle sürdürülebilirlik tartışmalarının merkezinde yer almaktadır [13]. Metaller ve seramikler gibi diğer mühendislik malzemelerine kıyasla polimerler, özellikle kısa ve orta vadeli kullanım ömrüne sahip ürünlerde yaygın olarak kullanılmakta ve kullanım ömrü sonunda çevreye daha hızlı ve yaygın şekilde dağılabilmektedir [27]. Bu özellikler, polimer malzemelerin sürdürülebilirlik perspektifinden özel olarak ele alınmasını gerekli kılmaktadır.

Polimer malzemelerin üretim–tüketim–atık döngüsünün değerlendirilmesinde doğrusal ekonomi ve döngüsel ekonomi yaklaşımları öne çıkmaktadır. Doğrusal ekonomi modeli; hammadde temini, üretim, kullanım ve bertaraf aşamalarından oluşan tek yönlü bir süreci ifade ederken, döngüsel ekonomi yaklaşımı malzemelerin kullanım ömrü sonunda yeniden sisteme kazandırılmasını ve kaynak verimliliğinin artırılmasını hedeflemektedir [29]. Polimerik malzemeler için doğrusal ve döngüsel ekonomi modelleri arasındaki temel farklar Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Polimerik Malzemeler İçin Doğrusal ve Döngüsel Ekonomi Modellerinin Şematik Karşılaştırması [29]

Günümüzde küresel plastik üretimi her geçen yıl artış göstermekte olup, yıllık üretim miktarının 400 milyon tonun üzerine çıktığı rapor edilmektedir. Plastiklerin

bu yüksek üretim hacmi, sahip oldukları ekonomik büyüklük ile birlikte değerlendirildiğinde, sürdürülebilirlik tartışmalarının yalnızca çevresel değil aynı zamanda ekonomik bir boyut da içerdiği görülmektedir [30-31]. Fortune Business Insights verilerine göre, küresel plastik pazarının 2025 yılı itibarıyla 533,59 milyar ABD doları büyüklüğe ulaştığı; 2026 yılında 560,38 milyar ABD doları seviyesine çıkmasının beklendiği ve 2034 yılına kadar yaklaşık 832,62 milyar ABD doları büyüklüğe ulaşacağı öngörülmektedir [32]. Bu hızlı ekonomik büyüme, plastiklerin endüstriyel açıdan vazgeçilmezliğini ortaya koyarken, mevcut üretim ve tüketim modellerinin sürdürülebilirliği konusunda ciddi soru işaretleri doğurmaktadır.

1950–2015 yılları arasında üretilen yaklaşık 8,3 milyar ton plastiğin ise yalnızca yaklaşık %9'unun geri dönüştürülebildiği, geri kalan kısmın büyük ölçüde depolama alanlarında biriktiği veya çevreye kontrolsüz şekilde salındığı bildirilmektedir [13]. Bu durum, plastik sektöründeki ekonomik büyümeye karşın, geri dönüşüm temelli yaklaşımların tek başına polimer malzemelerin sürdürülebilirlik sorunlarını çözmekte yetersiz kaldığını açıkça ortaya koymaktadır.

Petrokimyasal kökenli polimerlerin üretiminde kullanılan petrol ve doğal gaz gibi fosil kaynaklar sınırlı olup, bu kaynaklara olan bağımlılık hem ekonomik hem de çevresel açıdan önemli riskler barındırmaktadır. Enerji yoğun üretim süreçleri sırasında açığa çıkan sera gazı emisyonları iklim değişikliğine katkı sağlarken, kullanım ömrü sonunda doğada uzun süre bozunmadan kalabilen plastik atıklar kara ve deniz ekosistemlerinde ciddi kirliliğe neden olmaktadır [14]. Özellikle mikroplastik oluşumu, biyolojik zincir boyunca taşınarak ekosistemler ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere yol açmaktadır [33].

Bu kapsamda sürdürülebilir polimer malzeme yönetimi, yalnızca geri dönüşüm stratejileri ile değil; hammadde kullanımının azaltılması, alternatif ve yenilenebilir kaynakların değerlendirilmesi ve malzemelerin çevresel ayak izinin düşürülmesi ile mümkün olmaktadır. Döngüsel ekonomi yaklaşımı, polimer malzemelerin yaşam döngüsü boyunca kaynak verimliliğinin artırılmasını ve atıkların katma değerli ürünlere dönüştürülmesini hedeflemektedir [34]. Bu doğrultuda, polimer matrislerde fosil kaynaklı hammaddelerin kısmen ikame edilmesi ve üretim süreçlerinde çevresel etkinin azaltılması öncelikli stratejiler arasında yer almaktadır.

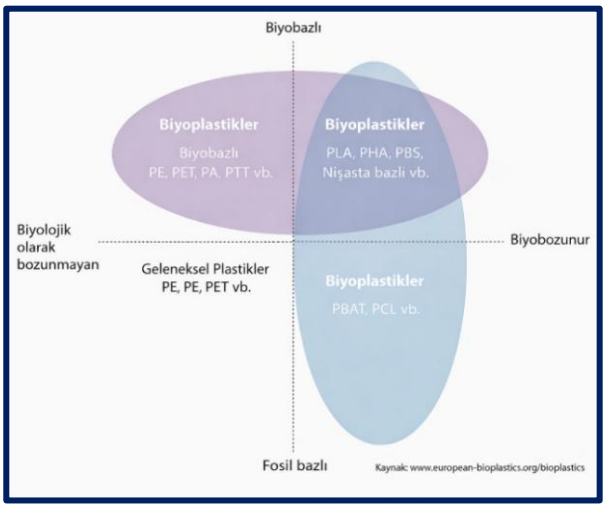
Son yıllarda bu hedeflere ulaşmak amacıyla, tarımsal atıklar gibi yenilenebilir, düşük maliyetli ve çevresel yükü görece düşük olan lignoselülozik kaynakların polimer kompozitlerde dolgu veya takviye malzemesi olarak kullanımı önem kazanmıştır [16]. Bu tür atıkların polimer matrislere ilave edilmesi, hem birincil polimer tüketimini azaltmakta hem de atık yönetimi açısından çevresel ve ekonomik fayda sağlamaktadır [35]. Böylece polimer kompozitlerin sürdürülebilirlik performansı artırılırken, döngüsel ekonomi prensipleri doğrultusunda malzeme geliştirme süreçlerine katkı sunulmaktadır.

2.1 Sürdürülebilir Polimer Kompozitlerin Sınıflandırılması

Sürdürülebilir polimer kompozitler, literatürde kompozit yapıyı oluşturan bileşenlerin sürdürülebilirlik özellikleri esas alınarak sınıflandırılmaktadır [16]. Bu sınıflandırmada temel yaklaşım, kompozit sistemde yer alan polimer matrisi ile katkı malzemelerinin hammadde kökeni, yenilenebilirlik durumu ve çevresel etkilerinin ayrı ayrı değerlendirilmesine dayanmaktadır [36]. Sürdürülebilirlik, bazı kompozit sistemlerde tüm bileşenleri kapsayacak şekilde sağlanabilmekteyken, bazı kompozit sistemlerde ise yalnızca belirli bileşenler üzerinden kısmi sürdürülebilirlik yaklaşımı ile elde edilebilmektedir [37]. Bu doğrultuda sürdürülebilir polimer kompozitler, polimer matrisinin ve katkı malzemelerinin sürdürülebilirliğine göre iki ana gruba ayrılmaktadır.

2.1.1 Polimer Matrisin Sürdürülebilirliği

Bu sınıflandırma yaklaşımında, kompozit sistemde kullanılan polimer matrisinin hammadde kökeni, yenilenebilirlik durumu ve çevresel etkileri esas alınmaktadır. Bu kapsamda, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve/veya biyobozunur özellik gösteren polimerler, matris bazlı sürdürülebilir polimerler olarak değerlendirilmektedir. Polilaktik asit (PLA), polihidroksialkanoatlar (PHA) ve nişasta esaslı polimerler bu gruba örnek olarak verilebilir [4]. Biyobazlı ve biyobozunur polimerlerin geleneksel polimerler ile olan ilişkisi Şekil 2.3'de sunulmaktadır.



Şekil 2.3 Polimerlerin Hammadde Kökeni ve Biyobozunurluk Özelliklerine Göre Sınıflandırılması [38]

Biyobazlı polimerler, genellikle mısır, şeker kamışı veya bitkisel nişasta gibi yenilenebilir hammaddelerden elde edilmeleri nedeniyle fosil kaynak kullanımını azaltmakta ve karbon ayak izinin düşürülmesine katkı sağlamaktadır. Bazı biyobozunur polimerler ise uygun çevresel koşullar altında mikroorganizmalar aracılığıyla bozunabilme özelliği göstererek, kullanım ömrü sonunda çevresel yükün azaltılmasına olanak tanımaktadır. Bu özellikleri sayesinde biyobazlı ve biyobozunur polimer matrisler, sürdürülebilir polimer kompozitlerin geliştirilmesinde önemli bir potansiyel sunmaktadır [39].

Bununla birlikte, bu tür polimerlerin yaygın endüstriyel uygulamalarda kullanımını sınırlayan bazı teknik ve ekonomik dezavantajlar da bulunmaktadır. Biyobazlı polimerlerin çoğu, geleneksel petrol kökenli polimerlere kıyasla daha düşük ısıl dayanım, sınırlı mekanik performans ve yüksek maliyet gibi dezavantajlara sahiptir. Ayrıca, bazı biyobozunur polimerlerin işlenebilirlik penceresinin dar olması ve mevcut üretim altyapılarıyla tam uyumlu olmaması, endüstriyel ölçekte kullanımını kısıtlayan faktörler arasında yer almaktadır [40].

Bu nedenler ile birlikte polimer matrisinin sürdürülebilirliğine dayalı kompozit sistemler literatürde önemli bir araştırma alanı oluşturmakla birlikte, günümüzde birçok uygulamada bu polimerlerin teknik performans ve maliyet açısından petrol kökenli termoplastiklere tam anlamıyla alternatif oluşturamadığı görülmektedir. Özellikle biyobazlı ve biyobozunur polimerlerin üretim maliyetlerinin görece yüksek olması ve ölçeklenebilirliğinin sınırlı olması, endüstriyel uygulamalarda yaygın kullanımını kısıtlayan önemli faktörler arasında yer almaktadır. Dolayısıyla

matris bazlı sürdürülebilirlik yaklaşımı, çoğu durumda katkı veya dolgu bazlı sürdürülebilirlik stratejileri ile birlikte değerlendirilmekte ve hibrit çözümler ön plana çıkmaktadır [16].

2.1.2 Katkı Malzemesinin Sürdürülebilirliği

Sürdürülebilir polimer kompozitlerde yaygın olarak kullanılan bir diğer yaklaşım, kompozit sistemde yer alan katkı veya dolgu malzemelerinin yenilenebilir, geri kazanılabilir veya atık kökenli çevre dostu kaynaklardan seçilmesidir [41]. Bu yaklaşımda sürdürülebilirlik, polimer matrisinin türünden bağımsız olarak, kompozit yapıya dahil edilen katkı bileşenleri üzerinden sağlanmaktadır [16].

Bu kapsamda kullanılan sürdürülebilir katkı malzemeleri, kökenlerine göre primer biyobazlı katkılar ve atık kökenli lignoselülozik katkılar olmak üzere iki ana grupta değerlendirilmektedir. Primer biyobazlı katkılar; nişasta, selüloz veya bitkisel lifler gibi yenilenebilir kaynaklardan doğrudan elde edilen ve üretim amacıyla özel olarak işlenen malzemeleri kapsarken, atık kökenli lignoselülozik katkılar tarımsal üretim veya gıda işleme süreçleri sonucunda ortaya çıkan bitkisel artıklar ve yan ürünlerden oluşmaktadır [16]. Özellikle atık kökenli lignoselülozik tarımsal atıklar, polimer kompozitlerde sürdürülebilir dolgu veya kısmi takviye malzemeleri olarak yaygın biçimde değerlendirilmekte olup, bu malzemeler yenilenebilir olmalarının yanı sıra düşük maliyetli ve geniş erişilebilir kaynaklar olmaları nedeniyle sürdürülebilir malzeme geliştirme çalışmalarında önemli bir potansiyel sunmaktadır [42].

Bu tür dolgu malzemelerinin polimer matrislere ilave edilmesi, birincil polimer tüketimini azaltarak fosil kaynak kullanımının sınırlandırılmasına katkı sağlamakta ve aynı zamanda tarımsal atıkların katma değerli ürünlere dönüştürülmesine olanak tanımaktadır [43]. Bunun yanı sıra, düşük yoğunlukları ve doğal kökenleri sayesinde lignoselülozik dolgular, kompozit sistemlerin çevresel ayak izinin azaltılmasına katkıda bulunmaktadır. Bu yaklaşım, hem atık yönetimi açısından çevresel fayda sağlamakta hem de ekonomik açıdan düşük maliyetli dolgu malzemelerinin değerlendirilmesine olanak sunmaktadır [44].

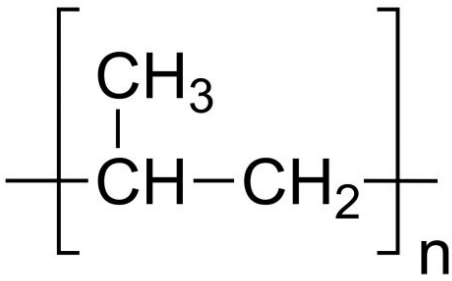
Katkı bazlı sürdürülebilirlik yaklaşımı, özellikle petrol kökenli polimer matrislerin (PP, PE, PS vb.) kullanıldığı kompozit sistemlerde, mevcut endüstriyel üretim altyapısının korunmasına olanak tanıması açısından önemli bir avantaj sunmaktadır

[45]. Bu nedenle, söz konusu yaklaşım literatürde sürdürülebilir polimer kompozitlerin geliştirilmesinde uygulanabilir, esnek ve ölçeklenebilir bir çözüm olarak öne çıkmaktadır [46].

Bu kapsamda, petrol kökenli termoplastikler arasında yer alan PP, düşük yoğunluğu, dengeli mekanik özellikleri, kimyasal dayanımı ve kolay işlenebilirliği sayesinde sürdürülebilirlik odaklı katkı bazlı kompozit sistemlerde yaygın olarak tercih edilen bir polimer matrisidir [47]. PP'nin mevcut endüstriyel üretim altyapıları ile yüksek uyumluluğa sahip olması, tarımsal atık gibi yenilenebilir ve çevre dostu katkı malzemeleriyle birlikte kullanılmasına olanak tanımakta ve bu sayede sürdürülebilirlik hedeflerine uygulanabilir ve ölçeklenebilir çözümler sunmaktadır [48-49].

2.1.3 PP Matrisli Sürdürülebilir Kompozitler

Polipropilen, propilen monomerlerinin polimerizasyonu ile elde edilen, yarı kristalin yapıya sahip bir termoplastiktir ve küresel plastik üretiminin yaklaşık %20–25'ini oluşturarak en yaygın kullanılan polimerler arasında yer almaktadır [50]. Endüstride ağırlıklı olarak izotaktik formu kullanılmakta olup, zincir boyunca düzenli yerleşmiş metil ($–CH_3$) yan grupları yüksek kristallenme derecesi oluşmasını sağlamaktadır. Bu yapı, PP'ye dengeli çekme dayanımı, rijitlik ve boyutsal kararlılık kazandırırken; yaklaşık 0,90 g/cm³ olan düşük yoğunluğu sayesinde mühendislik plastikleri arasında hafif yapısal malzemelerden biri olarak öne çıkmaktadır [51].



Şekil 2.4 PP'nin Kimyasal Yapısı [52]

PP'nin erime sıcaklığının 160–170°C aralığında, camsı geçiş sıcaklığının ise yaklaşık –10°C seviyesinde olması; enjeksiyon kalıplama ve ekstrüzyon gibi yaygın endüstriyel proseslerde yüksek verimle işlenebilmesini mümkün kılmaktadır. Düşük nem absorbsiyonu, iyi kimyasal dayanımı ve geniş işleme penceresi, onu otomotiv ve beyaz eşya gibi uzun ömürlü uygulamalarda tercih

edilen bir matris malzemesi hâline getirmektedir [47]. Bu teknik avantajlar, tarımsal atık kökenli lignoselülozik dolgularla modifiye edilmiş biyokompozit sistemlerin geliştirilmesi açısından PP'yi endüstriyel olarak uygulanabilir bir platform malzemesi konumuna taşımaktadır.

PP'nin kristallenme davranışı; zincir taktisitesi, dolgu türü ve oranı, soğuma hızı ve işleme koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Kristalin fazlar malzemeye sertlik, elastik modül ve ısıl kararlılık kazandırırken; amorf fazlar tokluk ve şekillendirilebilirlik üzerinde belirleyici rol oynamaktadır [53]. Lignoselülozik dolgu parçacıklarının PP matrisi içerisine ilavesi, kristallenme kinetiğini etkileyerek heterojen çekirdeklenme mekanizması üzerinden kristal oluşumunu hızlandırabilmekte ve aynı zamanda zincir hareketliliğini sınırlayarak kristal morfolojisini yeniden şekillendirebilmektedir [54]. Bu nedenle PP matrisli biyokompozitlerde nihai mekanik ve termal performans yalnızca dolgu oranına değil, dolgu–matris arayüz uyumuna ve mikro yapısal dağılıma bağlı olarak gelişmektedir [55].

PP'nin hidrofobik yapısı ile lignoselülozik atıkların hidrofilik karakteri arasında doğal bir arayüz uyumsuzluğu bulunmaktadır. Bu durum yük transferini sınırlayarak kompozit performansını olumsuz etkileyebilmektedir. Maleik anhidrit aşılanmış polipropilen (PP-g-MA) gibi uyumlaştırıcı sistemlerin kullanımı, dolgu yüzeyindeki hidroksil grupları ile PP zincirleri arasındaki etkileşimi güçlendirerek arayüz aderansını artırmakta; böylece mekanik dayanım, termal kararlılık ve reolojik denge iyileştirilebilmektedir [56].

Endüstriyel açıdan değerlendirildiğinde, PP'nin talk gibi mineral dolgularla uzun yıllardır yaygın biçimde kullanılıyor olması, dolgu–matris sistemlerinin proseslenebilirliği ve ölçeklenebilirliği konusunda güçlü bir altyapı sunmaktadır. Bu durum, lignoselülozik tarımsal atıkların ikincil dolgu olarak PP sistemlerine entegre edilmesini teknik ve endüstriyel açıdan daha uygulanabilir kılmaktadır [57].

Sürdürülebilirlik perspektifinden bakıldığında PP her ne kadar fosil kökenli bir polimer olsa da geri dönüştürülebilir yapısı, düşük yoğunluğu ve mevcut üretim altyapısıyla uyumluluğu sayesinde sürdürülebilir kompozit tasarımında rasyonel bir geçiş platformu oluşturmaktadır. Tarımsal atık bazlı dolgularla birlikte kullanılması, birincil polimer tüketiminin azaltılmasına, atıkların katma değerli

ürünlere dönüştürülmesine ve kompozit sistemlerin karbon ayak izinin düşürülmesine olanak sağlamaktadır. Bu bağlamda PP, teknik performans ile çevresel iyileştirme hedeflerini dengeleyen ölçeklenebilir bir matris malzemesi olarak değerlendirilebilir [55].

2.2 Stratejilerin Değerlendirilmesi ve Bütüncül Yaklaşım

Sürdürülebilir polimer stratejilerinin sınıflandırılması, malzeme seçiminde yalnızca "biyobazlı içerik" oranına odaklanmanın gerçekçi ve yeterli bir değerlendirme sunmadığını ortaya koymaktadır. Sürdürülebilirliğin etkin biçimde sağlanabilmesi; geri dönüşüm kapasitesi, enerji verimliliği, teknik performans, kullanım ömrü ve endüstriyel uygulanabilirlik gibi parametrelerin birlikte ele alındığı bütüncül bir yaklaşımı gerektirmektedir. Bu kapsamda, sürdürülebilir polimer sistemlerinin değerlendirilmesi yalnızca hammadde kökenine değil, malzemenin tüm yaşam döngüsü boyunca sergilediği çevresel ve teknik performansa dayandırılmalıdır [53].

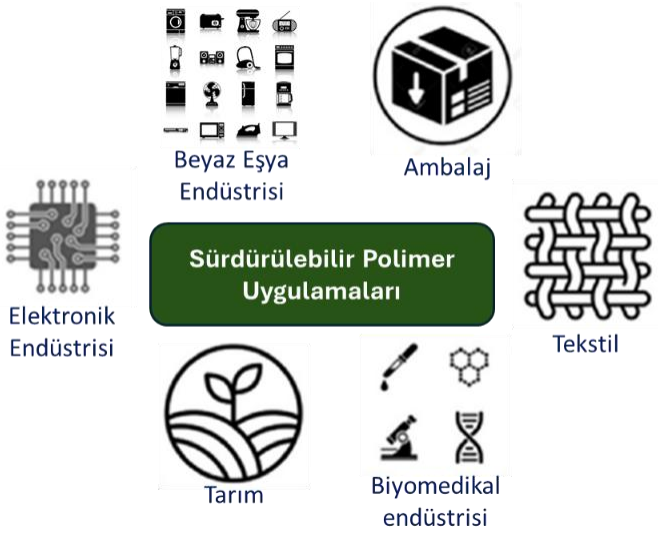
Literatürde vurgulandığı üzere, çevresel fayda ile endüstriyel uygulanabilirlik arasındaki dengenin sağlanması, sürdürülebilir polimer sistemlerinin başarısında belirleyici bir rol oynamaktadır. Biyobazlı ve biyobozunur polimerler, yenilenebilir hammaddelerden elde edilmeleri ve kullanım ömrü sonunda çevresel yükü azaltma potansiyelleri nedeniyle sürdürülebilirlik açısından önemli avantajlar sunmakla birlikte; sınırlı mekanik performans, dar işlenebilirlik aralığı, yüksek maliyet ve mevcut üretim altyapılarıyla tam uyumlu olmama gibi nedenlerle birçok endüstriyel uygulamada kullanım açısından kısıtlayıcı olabilmektedir [55].

Bu doğrultuda, sürdürülebilirlik hedeflerine ulaşmak amacıyla geliştirilen alternatif stratejilerden biri, polimer matrisinin konvansiyonel ve geri dönüştürülebilir bir termoplastik olarak korunması ve sürdürülebilirlik katkısının kompozit yapıya dahil edilen katkı veya dolgu malzemeleri üzerinden sağlanmasıdır. Bu yaklaşım, mevcut endüstriyel altyapılarla uyumlu çözümler sunarken, aynı zamanda fosil kaynak kullanımının azaltılmasına ve atık yönetimi sorunlarının hafifletilmesine olanak tanımaktadır [46].

2.3 Sürdürülebilir Polimer Kompozitlerin Endüstriyel Uygulamaları

Sürdürülebilir polimer kompozitlerin endüstriyel ölçekte kullanımı, çevresel düzenlemeler, enerji verimliliği gereksinimleri ve artan sürdürülebilirlik beklentileri doğrultusunda son yıllarda önem kazanmıştır. Fosil kaynak kullanımının azaltılması, karbon ayak izinin düşürülmesi ve atık yönetiminin iyileştirilmesine yönelik hedefler, polimer kompozitlerin daha çevre dostu yaklaşımlar çerçevesinde geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır [16]. Bu kapsamda sürdürülebilir polimer kompozitler, geleneksel polimer sistemlerin hafiflik, işlenebilirlik ve maliyet avantajlarını korurken çevresel etkilerin azaltılmasına olanak tanıyan alternatif çözümler sunmaktadır.

Otomotiv, beyaz eşya ve ambalaj sektörleri; yüksek üretim hacimleri, yoğun polimer kullanımı ve sürdürülebilirlik baskılarının belirgin olması nedeniyle sürdürülebilir polimer kompozitlerin endüstriyel uygulamalarında öne çıkan başlıca alanlar arasında yer almaktadır [46]. Bunun yanı sıra elektronik, tekstil, tarım ve biyomedikal gibi farklı sektörlerde de sürdürülebilir polimer kompozitlerin kullanım alanları giderek genişlemektedir. Sürdürülebilir polimerlerin başlıca endüstriyel kullanım alanları Şekil 2.4'de şematik olarak sunulmuştur. Bu sektörlerde geliştirilen sürdürülebilir kompozit çözümler, hem teknik performans gereksinimlerini karşılamayı hem de çevresel ve ekonomik sürdürülebilirliği birlikte sağlamayı hedeflemektedir [40].



Şekil 2.5 Sürdürülebilir Polimerlerin Temel Endüstriyel Kullanım Alanları

2.3.1 Beyaz Eşya Sektörü

Beyaz eşya sektöründe sürdürülebilir polimer uygulamaları, ürünlerin uzun kullanım ömrü, yüksek mekanik dayanım beklentileri ve geri dönüştürülebilirlik gereksinimleri doğrultusunda şekillenmektedir. Bu bağlamda, PP bazlı ve doğal dolgu içeren kompozit sistemler, hem karbon ayak izinin azaltılması hem de maliyet-etkin çözümler sunmaları nedeniyle literatürde yaygın olarak rapor edilmektedir [41], [47]. Ayrıca Beko, Haier, Hisense ve Whirlpool gibi küresel ölçekte faaliyet gösteren beyaz eşya üreticilerinin yayımladıkları sürdürülebilirlik raporlarında, çevresel etkilerin azaltılmasına yönelik olarak malzeme seçimi, geri dönüştürülebilirlik ve alternatif polimer çözümlerine yönelik hedeflerin vurgulandığı görülmektedir [10], [32].

Bununla birlikte, beyaz eşya uygulamalarında uzun kullanım ömrü ve mekanik dayanım gereksinimleri dikkate alındığında, tarımsal atık bazlı lignoselülozik dolguların hidrofilik yapısı ile PP matrisinin hidrofobik karakteri arasındaki arayüz uyumsuzluğu, mekanik performansı sınırlayabilmektedir. Bu durum, bu tür uygulamalar için geliştirilen kompozit sistemlerde arayüz iyileştirme yaklaşımlarını kritik hâle getirmektedir [56-57].

2.3.2 Otomotiv Sektörü

Otomotiv sektöründe sürdürülebilir polimer kullanımı, hafifletme stratejileri kapsamında yakıt verimliliğinin artırılması ve buna bağlı CO_2 emisyonlarının azaltılması hedefleriyle doğrudan ilişkilidir [42]. Bu bağlamda, polipropilen (PP) tabanlı biyokompozitler; düşük yoğunlukları, geri dönüştürülebilir yapıları ve yeterli mekanik performansları sayesinde özellikle araç iç trim bileşenlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğal lif veya tarımsal atık bazlı dolgularla güçlendirilmiş PP kompozitlerin, geleneksel mineral dolgulu sistemlere kıyasla ağırlık azaltımı sağlarken yeterli rijitlik ve mekanik dayanımı koruyabildiği literatürde rapor edilmektedir [43].

Bununla birlikte, otomotiv uygulamalarında karşılaşılan sıcaklık değişimleri, dinamik yükler ve uzun süreli mekanik zorlanmalar göz önüne alındığında, lignoselülozik dolgular ile PP matrisi arasındaki arayüz etkileşiminin kompozit performansı üzerinde belirleyici bir rol oynadığı görülmektedir. Bu nedenle, otomotiv sektörüne yönelik sürdürülebilir PP esaslı biyokompozitlerin

geliştirilmesinde arayüz uyumunun iyileştirilmesine yönelik yaklaşımlar kritik önem taşımaktadır [17], [55].

2.3.3 Ambalaj Sektörü

Ambalaj sektöründe sürdürülebilirlik stratejileri, ağırlıklı olarak geri dönüştürülmüş içerik kullanımının artırılması, biyobozunur polimerlerin geliştirilmesi ve fosil bazlı polimerlerin biyobazlı dolgu ve katkılarla modifiye edilmesi üzerine yoğunlaşmaktadır [7], [39]. Literatürde, bu yaklaşımların ambalaj malzemelerinin çevresel etkilerini azaltmada etkili olduğu; ancak mekanik dayanım, bariyer özellikleri ve proses edilebilirlik gibi performans gereksinimlerinin bu tür sistemlerde sınırlayıcı faktörler oluşturabildiği bildirilmektedir.

Bununla birlikte, ambalaj uygulamalarının büyük bir kısmının tek kullanımlık ve kısa ömürlü ürünlerden oluşması nedeniyle, bu tez çalışmasının odağı olan uzun ömürlü ve dayanıklı polimer kompozit sistemleri ile doğrudan örtüşmediği görülmektedir.

3
TARIMSAL ATIK ESASLI DOLGULAR

3.1 Genel Bakış

Tarımsal üretim ve gıda işleme süreçleri sonucunda ortaya çıkan bitkisel atıkların değerlendirilmesi, sürdürülebilir malzeme geliştirme yaklaşımlarının önemli bir bileşeni hâline gelmiştir [37]. Saman, kabuk, posa, çekirdek ve sap gibi çok sayıda lignoselülozik yan ürün; kompozit malzeme teknolojilerinde dolgu veya takviye elemanı olarak kullanılmaya elverişli doğal biyokütle kaynaklarıdır [41].

Lignoselülozik tarımsal atıklar, bitki hücre duvarının temel bileşenleri olan selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri sayesinde polimer matrisler ile etkileşim açısından belirleyici mekanik, termal ve fiziksel özellikler göstermektedir. Bu nedenle, tarımsal atıkların polimer kompozitlerde yeniden kullanımı, hem birincil polimer tüketiminin azaltılması hem de atık yönetimi açısından çevresel fayda sağlamaktadır [58]. Lignoselülozik tarımsal atıkların farklı kaynaklardan elde edilen örnekleri Şekil 3.1'de şematik olarak sunulmuştur.



Şekil 3.1 Lignoselülozik Tarımsal Atıkların Farklı Kaynaklardan Elde Edilen Örnekleri

Bu atıkların literatürdeki sınıflandırılmasında, atığın oluşum kaynağı ve botanik yapısı olmak üzere iki temel yaklaşım bulunmaktadır [59]. İlk olarak kaynaklarına göre incelendiğinde; tarımsal atıklar oluşum süreçlerine bağlı olarak Şekil 3.2'de gösterildiği gibi dört ana kategoride değerlendirilmektedir.



Şekil 3.2 Tarımsal Atıkların Oluşum Kaynaklarına Göre Sınıflandırılması [60]

Bu sınıflandırma, tarımsal atıkların hangi üretim veya işleme sürecinden kaynaklandığını ortaya koyması bakımından önemlidir. Ancak kompozit malzemelerde kullanılabilirlik açısından atıkların bitkisel morfolojisi, lif yapısı ve kimyasal bileşimi de en az oluşum kaynağı kadar belirleyicidir. Bu nedenle literatürde tarımsal atıklar, ikinci bir yaklaşım olarak, botanik kökenlerine ve lif özelliklerine göre de değerlendirilmektedir. Lignoselülozik malzemelerin selüloz, hemiselüloz ve lignin oranları; mekanik dayanım, su tutma eğilimi, termal kararlılık ve polimer matris ile ara yüzey etkileşimi üzerinde doğrudan etkili olduğundan [36], bu botanik sınıflandırma kompozit performansının yorumlanması açısından kritik öneme sahiptir.

Bitkisel lifler bu bağlamda genel olarak odun lifleri ve odun dışı lifler olmak üzere iki ana grupta incelenmektedir. Odun lifleri, görece yüksek lignin içerikleri sayesinde daha sert ve rijit bir yapı sergilerken; odun dışı lifler genellikle yüksek selüloz oranları ile kompozit matrislerde dayanım artırıcı bir rol üstlenmektedir. Odun dışı lifler kendi içerisinde bast lifleri (keten, kenevir, jüt), yaprak lifleri (sisal, abaka), meyve ve çekirdek kabuğu lifleri (hindistan cevizi, limon kabuğu, kayısı çekirdeği kabuğu), saman–sap lifleri (pirinç ve buğday samanı) ve aromatik bitki atıkları (örneğin lavanta sapı) gibi alt gruplara ayrılmaktadır [61].

Tablo 3.1 Yaygın Doğal Liflerin Kimyasal Kompozisyonları [47], [62], [63]

Dolgu Malzemesi	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Keten	65-85	10 -20	2 -5
Kenevir	70-75	15-22	4-8
Jüt	60-71	14-20	12-14
Hindistan Cevizi Kabuğu	27-45	15-20	40-50
Limon Kabuğu	12-23	5-8	2-8
Lavanta Atığı	25-30	20-30	20-25

Yaygın olarak kullanılan bazı doğal liflerin kimyasal kompozisyonları Tablo 3.1'de sunulmuştur. Bu veriler incelendiğinde, limon kabuğu ve lavanta atıklarının; keten ve kenevir gibi endüstriyel liflere kıyasla daha düşük selüloz oranlarına sahip olduğu görülmektedir. Buna rağmen, bu tarımsal atıklar yenilenebilir kaynaklardan elde edilmeleri, biyolojik olarak parçalanabilir olmaları ve atık statüsünde bulunmaları nedeniyle, kompozit teknolojilerinde sürdürülebilir dolgu ve takviye malzemeleri olarak öne çıkmaktadır [44].

Ancak bu malzemelerin termoplastik matrislerde kullanımı bazı teknik zorlukları da beraberinde getirmektedir. Tarımsal atıkların yapısında bulunan hidroksil (-OH) grupları, malzemeye hidrofilik bir karakter kazandırmakta ve bu durum hidrofobik polimer matrisler ile zayıf bir arayüzey etkileşimine ve neme karşı hassasiyete neden olmaktadır. Ayrıca lignoselülozik yapıların termal kararlılığının sınırlı olması (genellikle ~200°C'de bozunmanın başlaması), kompozit üretimindeki işleme sıcaklıklarını kısıtlayan bir faktördür [64-67].

Bu tez çalışması kapsamında, söz konusu dezavantajların aşılması ve tarımsal atıkların sürdürülebilirlik potansiyelinden yararlanılması amacıyla limon kabuğu ve lavanta distilasyon atıkları seçilmiş ve bu atıkların polimer matris içerisindeki yapısal, termal, mekanik ve morfolojik davranışları sistematik olarak incelenmiştir.

3.2 Limon Kabuğu Atığı

Narenciye (Citrus) meyveleri, dünya genelinde yüksek üretim hacmine sahip önemli bir tarımsal ürün grubudur ve özellikle meyve suyu, pektin, aroma ve esans üretimi gibi endüstriyel proseslerde yoğun bir şekilde işlenmektedir. Bu işlemler sırasında meyvenin yenilmeyen kısımlarının ayrılması ile toplam meyve kütlesinin

yaklaşık %50–60'ı kabuk, posa ve çekirdek gibi organik atıklar hâlinde ortaya çıkmaktadır [68-69]. Narenciye türleri ve endüstriyel işleme süreçleri sonucunda oluşan bu yan ürünler, Şekil 3.3'te şematik olarak gösterilmektedir. Narenciye işleme endüstrisinin hem hacimsel büyüklüğü hem de düzenli üretim karakteri, bu yan ürünlerin sürdürülebilir yöntemler ile değerlendirilmesini çevresel ve ekonomik açıdan önemli bir araştırma alanı hâline getirmiştir [70].



Şekil 3.3 Narenciye Türleri ve Endüstriyel İşleme Süreçlerinde Oluşan Yan Ürünler [71]

Bu geniş narenciye ailesinin önemli bir alt türü olan limon (Citrus limon), Türkiye'de Akdeniz iklim kuşağının sağladığı uygun tarımsal koşullar nedeniyle yüksek miktarlarda üretilmekte ve gıda endüstrisinde yoğun şekilde işlenmektedir. Üretim ve işleme hacminin yüksek olması, kabuk ve posa gibi yan ürünlerin büyük miktarlarda açığa çıkmasına neden olmakta; bu durum limon kabuğunu hem atık yönetimi açısından bir yük hem de uygun yöntemlerle değerlendirildiğinde önemli bir biyokütle kaynağı hâline getirmektedir [72]. Limon kabuğu, sürdürülebilir malzeme geliştirme çalışmalarında giderek daha fazla ilgi gören tarımsal atıklardan biridir [73-74].

Limon kabuğu, lignoselülozik yapısı, düşük yoğunluğu ve yenilenebilir bir biyokütle olması sayesinde polimer kompozitlerde dolgu malzemesi olarak değerlendirilebilecek yüksek potansiyelli bir tarımsal atıktır. Ancak bu potansiyelin etkin biçimde kullanılabilmesi için ürünün yapısal özelliklerinin, işlenebilirliğinin ve kompozit içerisindeki davranışının ayrıntılı olarak anlaşılması gerekmektedir.

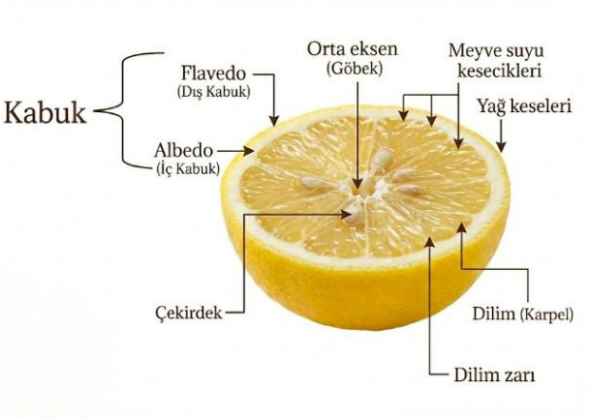
Narenciye endüstrisinde oluşan atık ve yan ürünlerin değer zinciri ile potansiyel kullanım alanları incelendiğinde, bu yan ürünlerin yalnızca düşük katma değerli uygulamalarla sınırlı kalmadığı; gıda, kozmetik, ilaç ve biyoyakıt gibi farklı sektörlerde de değerlendirilebildiği görülmektedir. Narenciye endüstrisinde atık oluşumu, yan ürünlerin değerlendirilmesi ve potansiyel kullanım alanları Şekil 3.4'te şematik olarak sunulmuştur. Bu durum, limon kabuğu gibi tarımsal atıkların yalnızca atık yönetimi açısından değil, aynı zamanda sürdürülebilir malzeme geliştirme stratejileri kapsamında da önemli bir kaynak olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 3.4 Narenciye Endüstrisinde Atık Oluşumu, Yan Ürünlerin Değer Zinciri ve Potansiyel Kullanım Alanları

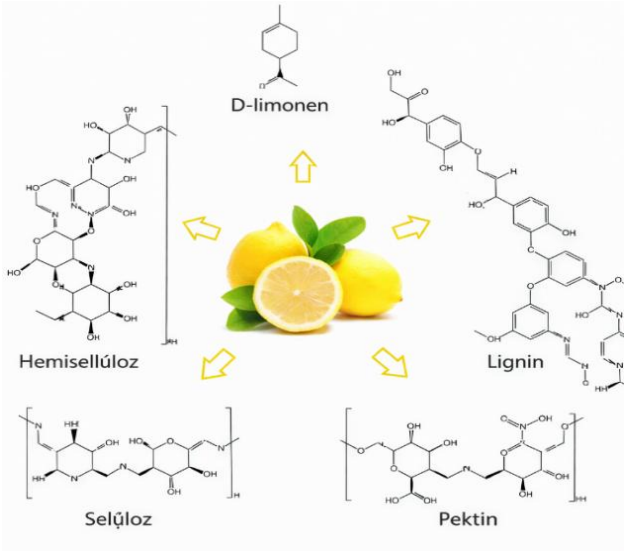
3.2.1 Genel Özellikler

Limon kabuğu, turunçgillerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan ve önemli miktarlarda oluşan bir tarımsal atık olup, ağırlıklı olarak lignoselülozik bir yapıya sahiptir. Morfolojik açıdan limon kabuğu, flavedo (dış renkli tabaka) ve albedo (iç beyaz, süngerimsi tabaka) olmak üzere iki temel katmandan oluşmaktadır. Flavedo tabakası, uçucu yağ kesecikleri içeren ve başlıca D-limonen olmak üzere γ-terpinen ve β-pinen gibi monoterpenlerce zengin bir yapı sergilerken; albedo tabakası daha yüksek poroziteye sahip, süngerimsi bir yapı gösteren ve selüloz, hemiselüloz ile pektin bakımından zengin olan iç katmanı oluşturmaktadır. Limon kabuğunun bu iki katmanı arasındaki kimyasal ve morfolojik farklılıklar, polimer matrislerde dolgu veya kısmi takviye malzemesi olarak kullanılabilirliğini doğrudan etkilemektedir [75]. Flavedo ve albedo tabakalarının yapısal özellikleri ve kabuğun genel morfolojik bileşimi Şekil 3.5'te şematik olarak sunulmaktadır.



Şekil 3.5 Limonun Anatomik Yapısı ve Katmanları [76]

Literatürde limon kabuğunun kimyasal bileşiminin genel olarak %12–23 selüloz, %5–8 hemiselüloz ve %2–8 pektin aralığında değiştiği bildirilmektedir. Bu bileşen dağılımı, limon kabuğunun belirgin lignoselülozik karakterini ortaya koymakta olup, kompozit sistemlerde kullanıldığında sertlik, rijitlik ve su tutma davranışı üzerinde etkili olmaktadır. Bunun yanı sıra limon kabuğu, sitrik asit başta olmak üzere çeşitli organik asitler içermesi nedeniyle asidik bir yüzey kimyasına sahiptir. Bu özellik, özellikle hidrofobik karakterli poliolefin matrislerle (örneğin polipropilen) olan ara yüz etkileşimlerini sınırlayan temel faktörlerden biri olarak değerlendirilmektedir [62]. Limon kabuğunun lignoselülozik bileşenleri (selüloz, hemiselüloz, pektin ve lignin) ile flavedo tabakasında yoğun olarak bulunan D-limonenin temsili kimyasal yapıları Şekil 3.6'da şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.6 Limon Kabuğunun Kimyasal Yapısı [77]

Morfolojik açıdan incelendiğinde limon kabuğu; düzensiz geometrili lifsi yapı, mikro gözenekler ve pektin bakımından zengin yüzey tabakaları ile karakterize edilmektedir. Bu heterojen yapı, kompozit sistemlerde mekanik kilitlenmeyi destekleyebilmekle birlikte, hidroksil grupları içeren lignoselülozik yapısı nedeniyle yüksek hidrofilik karakter sergilemekte ve bu durum ara yüz bağlanmasını sınırlayarak mekanik performans üzerinde olumsuz etkilere yol açabilmektedir. Bu nedenle limon kabuğunun polimer matrislerde kullanımı, yüzey özelliklerinin, parçacık boyutunun ve işleme koşullarının dikkatle değerlendirilmesini gerektirmektedir [72].

Limon kabuğunun termal davranışı da kompozit uygulamaları açısından kritik öneme sahiptir. Literatürde pektin ve hemiselüloz bileşenlerinin yaklaşık 200–250 °C sıcaklık aralığında, selülozun ise 250–330 °C aralığında termal bozunmaya başladığı bildirilmektedir [78]. Bu bozunma sıcaklıkları, polipropilen gibi yaygın termoplastik matrislerin tipik işleme sıcaklıkları ile kısmen örtüşmekte olup, uygun işlem parametrelerinin seçilmesi koşuluyla limon kabuğunun kompozit üretiminde kullanılabileceğini göstermektedir.

Mekanik özellikler açısından literatürde limon kabuğunun kompozit sistemlerdeki davranışı çoğunlukla dolgu bazlı katkı perspektifinden ele alınmıştır. Yapılan çalışmalar, limon kabuğu katkısının rijitlik artışı sağlayabildiğini; ancak heterojen lif yapısı, parçacık boyutu, dağılım homojenliği ve ara yüz etkileşimlerinin mekanik performans üzerinde belirleyici rol oynadığını ortaya koymaktadır [23]. Bu durum, limon kabuğunun mekanik takviye potansiyeline sahip olmakla birlikte, yüzey modifikasyonu, kurutma işlemi ve uyumlaştırıcı katkı kullanımı gibi optimizasyon adımlarının kritik olduğunu göstermektedir.

Bununla birlikte limon kabuğu bünyesinde bulunan fenolik bileşikler ve organik asitlerin antioksidan ve biyolojik aktivite potansiyeline sahip olduğu literatürde rapor edilmiştir [73]. Bu bileşenlerin varlığı, limon kabuğunun kompozit sistemlerde yalnızca yapısal bir dolgu değil, aynı zamanda potansiyel fonksiyonel katkılar sunabilecek bir biyokütle kaynağı olarak değerlendirilmesine olanak tanımaktadır.

Genel olarak değerlendirildiğinde limon kabuğu; lignoselülozik kimyasal bileşimi, heterojen ve gözenekli morfolojik yapısı, termoplastik işleme koşullarıyla uyumlu

termal kararlılığı ve literatürde raporlanan mekanik davranışları ile kompozit malzemelerde dolgu veya kısmi takviye fazı olarak kullanılabilecek nitelikte bir tarımsal atık kaynağıdır. Ancak bu potansiyelin etkin şekilde değerlendirilebilmesi için uygun kurutma, yüzey modifikasyonu ve uyumlaştırıcı katkı kullanımı gibi optimizasyon adımlarının uygulanması gerekmektedir.

3.2.2 Polimer Kompozitlerde Kullanımı

Limon kabuğu atığının polimer kompozitlerde dolgu malzemesi olarak kullanımına yönelik literatür, bu biyokütlenin hem biyobozunur hem de konvansiyonel polimer matrislerde çeşitli avantajlar sağlayabildiğini göstermektedir. Limon kabuğunun lignoselülozik yapısı, düşük yoğunluğu, gözenekli morfolojisi ve lifsi karakteri; kompozit malzemelerde rijitlik, modül artışı ve ağırlık azaltımı gibi katkılar sunabilmektedir [73]. Ancak kabuğun yüksek hidrofilikliği, pektin/hidroliz eğilimi ve organik asit içeriği ara yüzey uyumsuzluğuna yol açarak özellikle hidrofobik polimer matrislerde bağlanma kalitesini sınırlayabilmektedir [72]

Biyobozunur polimer sistemlerinde (PLA, PVA ve nişasta bazlı matrisler) yapılan çalışmalar limon kabuğu katkısının düşük dolgu oranlarında elastisite modülünü artırdığını, belirli bir rijitlik kazandırdığını ve lif–matris etkileşimini iyileştirerek mekanik performansı desteklediğini göstermektedir. Örneğin PLA matrisli kompozitlerde %5–20 arasında limon kabuğu kullanımı modül artışına yol açmakta; ancak dolgu oranının %15'in üzerine çıktığı durumlarda gözeneklilik artışı ve zayıf bağlanma nedeniyle çekme dayanımının düştüğü rapor edilmektedir. Ayrıca %10 civarındaki dolgu oranlarının çekme dayanımı ve elastik modül açısından optimum sonuç verdiği, daha yüksek oranlarda matris sürekliliğinin bozulmasının mekanik özellikleri olumsuz etkilediği belirtilmektedir [79-82].

Termoset matrisli kompozitlerde, özellikle epoksi reçinelerde, limon kabuğu katkısı tribolojik performans ve aşınma direnci açısından belirgin katkılar sağlayabilmektedir. Bununla birlikte, yüksek dolgu oranlarında pektin ve hemiselülozun termal bozunması nedeniyle mikro boşluk oluşumu, ara yüzey zayıflığı ve dayanım kaybı görülebilmektedir [23]. Bu nedenle termoset sistemlerde optimum dolgu oranının dikkatli belirlenmesi gerekmektedir

PP gibi konvansiyonel polimerlerde limon kabuğu özelinde hazırlanmış kompozit çalışmaları literatürde oldukça sınırlıdır. Mevcut çalışmalar daha çok portakal,

greyfurt ve narenciye posası gibi genel narenciye esaslı lignoselülozik atıklar üzerinde yoğunlaşmaktadır [83-85]. Limon kabuğu, kimyasal bileşimi ve lignoselülozik karakteri bakımından bu atıklara benzer özellikler gösterdiğinden, PP matrisli kompozitlerde benzer ara yüzey davranışı sergilemesi beklenmektedir. Narenciye atıkları ve genel bitkisel lif dolgu sistemlerinde yapılan çalışmalar, PP'nin hidrofobik yapısı ile lignoselülozik dolgunun hidrofilik ve asidik yüzey kimyası arasındaki belirgin polarite farkının ara yüzey bağlanmasını zayıflattığını göstermektedir.

Bu nedenle PP matrislerinde maleik anhidrit aşılı polipropilen (MAPP) gibi uyumlaştırıcı malzemelerin kullanılması yaygın şekilde önerilmektedir. MAPP, lignoselülozik dolgulardaki hidroksil gruplarıyla reaksiyon vererek kimyasal bağlanmayı artırmakta ve kompozitlerin çekme–eğilme dayanımlarını iyileştirebilmektedir [85]. Ayrıca uygun yüzey modifikasyonu, gözeneklilik kaynaklı mekanik zayıflıkları azaltarak dolgunun PP matrisinde daha homojen dağılmasını sağlayabilmektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde limon kabuğu atığı, doğru dolgu oranı, uygun yüzey modifikasyonu ve kontrollü işlem koşulları altında hem çevresel açıdan sürdürülebilir hem de teknik açıdan fonksiyonel bir doğal dolgu malzemesi olarak polimer kompozitlerde önemli bir potansiyel sunmaktadır. Ancak yüksek dolgu oranları, ara yüzey uyumsuzluğu ve termal kararlılık sınırlamaları göz önünde bulundurulması gereken temel faktörlerdir.

3.3 Lavanta Distilasyon Atığı

Lavanta (Lavandula spp.), özellikle Lavandula angustifolia ve Lavandula × intermedia türleri ile uçucu yağ üretimi başta olmak üzere kozmetik, aromaterapi, gıda ve farmasötik sektörlerinde yaygın kullanım alanına sahip, ekonomik değeri yüksek tıbbi–aromatik bir bitkidir. Lavantanın en değerli kısmını çiçekleri oluşturmakta olup, bu kısımlardan elde edilen lavanta yağı dünya genelinde ticari öneme sahip uçucu yağlar arasında yer almaktadır [86-87]. Son yıllarda tıbbi–aromatik bitkilere olan talebin artmasıyla birlikte lavanta üretimi dünya genelinde ve Türkiye'de önemli ölçüde artış göstermiştir. 2023 yılı verilerine göre dünyada yaklaşık 90.000 ton lavanta üretimi gerçekleştirilirken, Türkiye'de 2022 yılında

yaklaşık 7.700 ton olan üretim miktarı 2023 yılında %24'lük bir artışla yaklaşık 9.500 tona ulaşmıştır [88].

Endüstriyel uçucu yağ üretim süreçlerinde lavanta bitkisinin çiçekli üst kısımları buhar distilasyonu ile işlenmekte ve bu işlem sonucunda uçucu yağ ve hidrosol elde edilirken, bitkinin sap, çiçek ve yaprak kalıntılarından oluşan yüksek hacimli katı bir atık fraksiyonu ortaya çıkmaktadır [89]. Şekil 3.7'de lavanta bitkisinin distilasyon öncesi görünümü ile distilasyon işlemi sonrasında oluşan lavanta distilasyon atığı şematik olarak gösterilmektedir. "Lavanta distilasyon atığı" olarak tanımlanan bu biyokütle, uçucu yağ içeriğinin büyük ölçüde uzaklaştırılmasına rağmen bitkisel yapısını ve lignoselülozik karakterini korumaktadır.



Şekil 3.7 Lavanta Bitkisinin Distilasyon Öncesi Görünümü (sol) ve Distilasyon İşlemi Sonrası Oluşan Lavanta Distilasyon Atığı (sağ).

Lavanta üretiminde esas katma değerli ürün uçucu yağ olmakla birlikte, distilasyon sonrası geriye kalan sap ve çiçek kalıntıların kullanım alanları oldukça sınırlıdır ve çoğunlukla düşük değerli bir tarımsal yan ürün olarak değerlendirilmektedir. Ancak lavanta üretim hacmindeki artış, distilasyon atığı miktarının da artmasına neden olmakta; bu durum atıkların sürdürülebilir ve katma değerli uygulamalarda değerlendirilmesini gerekli kılmaktadır. Lifsel ve lignoselülozik yapıya sahip olan lavanta distilasyon atığı, polimer kompozitlerde dolgu veya takviye elemanı olarak kullanılabilecek potansiyel bir biyodolgu kaynağı olarak öne çıkmaktadır [89].

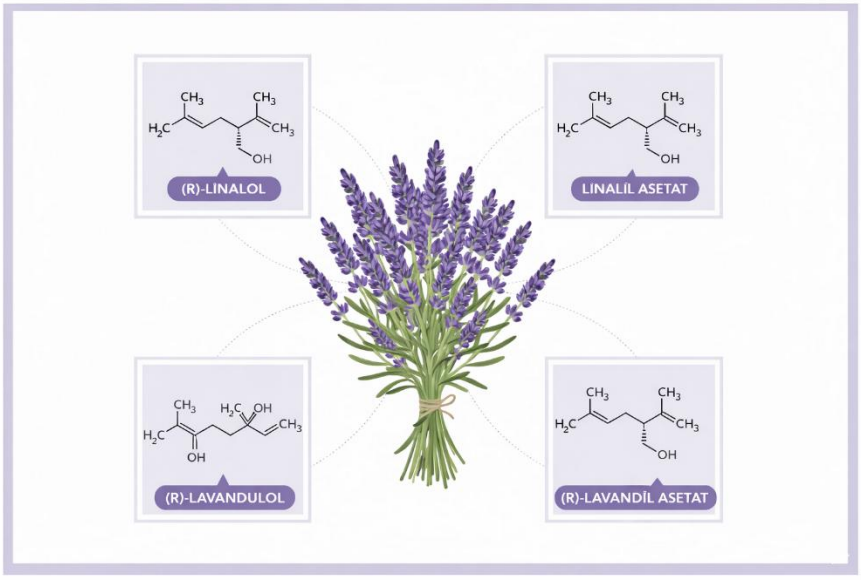
3.3.1 Genel Özellikler

Lavanta distilasyon atığı, uçucu yağın buhar distilasyonu ile uzaklaştırılmasının ardından geriye kalan katı biyokütle fraksiyonunu temsil etmekte olup, ağırlıklı olarak lignoselülozik bir yapıya sahiptir. Bu atık; lavanta sapı, çiçek ve yaprak kalıntılarından oluşmakta ve kimyasal bileşimi bakımından selüloz, hemiselüloz ve lignin ana bileşenlerini içermektedir. Literatürde lavanta distilasyon atıklarının yaklaşık %25-30 selüloz, %20-30 hemiselüloz ve %20-25 lignin içerdiği ve

distilasyon sürecine rağmen bünyelerinde az miktarda terpenoid, fenolik ve aromatik bileşenlerin korunabildiği rapor edilmiştir [85–86].

Bu lignoselülozik yapı, lavanta distilasyon atığına lifsel karakter kazandırmakta ve malzemenin mekanik rijitlik potansiyelini belirleyen temel faktörlerden biri olarak öne çıkmaktadır. Selüloz ve hemiselüloz fraksiyonları lif uzunluğu ve yük taşıma kapasitesi açısından önem taşırken, lignin içeriği aromatik yapısı sayesinde rijitlik ve termal dayanım üzerinde belirleyici rol oynamaktadır. Bu özellikler, lavanta distilasyon atığını doğal lif ve biyodolgu sınıfında değerlendirilebilecek bir malzeme hâline getirmektedir [86-87].

Şekil 3.8'de lavantanın ana bileşenleri olan (R)-linalol, linalil asetat, (R)-lavandulol ve (R)-lavandil asetatın kimyasal yapıları şematik olarak gösterilmiştir. Bu monoterpen ve monoterpen ester bileşikleri, lavantanın karakteristik kokusundan ve fonksiyonel özelliklerinden sorumlu temel bileşenler arasında yer almaktadır. Bu bileşenlerin bir kısmının distilasyon sonrası katı fazda kısmen korunabilmesi, lavanta distilasyon atığının yalnızca yapısal bir dolgu değil, aynı zamanda kompozit sistemlerde potansiyel fonksiyonel katkı sağlayabilecek bir biyokütle kaynağı olarak değerlendirilmesine imkân tanımaktadır [90].



Şekil 3.8 Lavanta Bitkisinde Bulunan Başlıca Uçucu Yağ Bileşenlerinin Kimyasal Yapıları [90]

Morfolojik açıdan incelendiğinde, lavanta sapı liflerinin uzun, ince ve pürüzlü yüzey dokusuna sahip olduğu; lif yüzeylerinde çatlaklar, mikro fibriller ve gözenekli bölgelerin bulunduğu bildirilmektedir. Buna karşılık çiçek ve yaprak

kalıntıları daha kısa lifli, düzensiz ve kısmen amorf bir yapı sergilemektedir [91]. Bu heterojen morfolojik yapı, kompozit sistemlerde mekanik kilitlenmeyi artırma potansiyeline sahip olmakla birlikte, lif boyutu ve dağılımındaki düzensizlik nedeniyle ara yüzey uyumunun dikkatle kontrol edilmesini gerektirmektedir.

Lavanta distilasyon atığının termal davranışı, tipik lignoselülozik malzemelere benzer şekilde çok aşamalı bozunma karakteri göstermektedir. Hemiselülozun 200–260 °C, selülozun 270–330 °C ve ligninin ise daha geniş bir sıcaklık aralığında, genellikle 350 °C ve üzeri sıcaklıklarda bozunduğu rapor edilmiştir [92]. Bu bozunma sıcaklıkları, lavanta distilasyon atığının PP ve PLA gibi yaygın termoplastik polimerlerin işleme sıcaklıklarıyla uyumlu olduğunu göstermekte ve kompozit üretimi açısından yeterli termal stabilite sunduğunu ortaya koymaktadır.

Mekanik özellikler açısından literatürde lavanta distilasyon atığının davranışı çoğunlukla dolaylı olarak değerlendirilmiştir. Yapı ve bağlayıcı esaslı kompozit sistemlerde yapılan çalışmalar, lavanta sapı ve distilasyon kalıntılarının rijitlik katkısı sağlayabildiğini; ancak heterojen lif yapısı ve ara yüzey etkileşimlerinin mekanik performans üzerinde belirleyici rol oynadığını göstermektedir. Bu durum, lavanta distilasyon atığının mekanik takviye potansiyeline sahip olmakla birlikte, öğütme derecesi, dağılım homojenliği ve yüzey özelliklerinin optimize edilmesinin kritik olduğunu ortaya koymaktadır.

Bununla birlikte, lavanta distilasyon atığında distilasyon sonrasında kısmen korunabilen fenolik ve aromatik bileşenlerin antioksidan ve biyolojik aktivite potansiyeline sahip olduğu çeşitli çalışmalarda ifade edilmektedir. Bu bileşenlerin varlığı, lavanta distilasyon atığının kompozit sistemlerde yalnızca yapısal değil, aynı zamanda fonksiyonel katkılar sunabileceğine işaret etmektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, lavanta distilasyon atığı; lignoselülozik kimyasal bileşimi, lifsel ve heterojen morfolojisi, termoplastik işleme koşullarıyla uyumlu termal kararlılığı ve literatürde raporlanan mekanik davranışları ile kompozit malzemelerde dolgu veya takviye fazı olarak kullanılabilecek nitelikte bir biyokütle kaynağıdır.

3.3.2 Polimer Kompozitlerde Kullanımı

Lavanta distilasyon artığının polimer kompozitlerde kullanımına ilişkin çalışmalar sınırlı olmakla birlikte, mevcut literatür bu biyokütlenin hem termoplastik hem de

termoset polimer sistemleri açısından potansiyel bir dolgu veya takviye fazı olabileceğini göstermektedir. Lavanta distilasyon artıkları; selüloz, hemiselüloz ve lignin içeren lignoselülozik yapılarının yanı sıra, distilasyon işlemi sonrasında dahi kısmen korunabilen fenolik ve aromatik bileşenler içermeleri nedeniyle doğal lif takviyeli kompozitler açısından dikkat çekici bir tarımsal atık grubunda yer almaktadır [87], [92].

Lavanta sapı, çiçek ve yaprak kalıntılarının pürüzlü, heterojen ve gözenekli yüzey morfolojisi, polimer matris içerisinde mekanik kilitlenmeyi artırabilecek bir yapı sunmaktadır. Bu durum, odun unu ve diğer lignoselülozik tarımsal atıklar ile benzer takviye mekanizmalarına işaret etmektedir [93]. Ayrıca aromatik ve fenolik yapıların varlığı, kompozitlerin fonksiyonel özellikleri üzerinde potansiyel etkiler oluşturabilmektedir. Bu yönleri ile lavanta distilasyon atıkları, sürdürülebilir, düşük maliyetli ve biyobazlı bir dolgu malzemesi olarak değerlendirilmektedir.

Literatürde lavanta distilasyon artığının öğütülmüş toz veya lif formunda termoplastik polimer matrislerde (örneğin PP, PLA veya PE) doğrudan dolgu malzemesi olarak kullanıldığı ve eriyik işleme yöntemleri ile kompozit üretildiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bununla birlikte lavanta türevlerinin, özellikle lavanta esansiyel yağının, PLA gibi biyopolimer sistemlerde fonksiyonel katkı maddesi olarak yaygın biçimde incelendiği görülmektedir. Bu çalışmalarda lavanta esansiyel yağının PLA matrisine ilavesiyle antimikrobiyal, antioksidan ve bariyer özelliklerinde belirgin iyileşmeler elde edildiği rapor edilmiştir [94]. Benzer şekilde, PLA/PCL hibrit sistemlerinde lavanta esansiyel yağının metal nanoparçacıklarla birlikte kullanımı biyofonksiyonel etkinliği artırmış; elektroeğirme yöntemiyle üretilen PLA nanoliflere lavanta esansiyel yağı yüklenmesi ise lif morfolojisi ve oksidatif stabilite üzerinde etkili olmuştur [95-96].

Ancak bu çalışmaların tamamında kullanılan fazın lavanta distilasyon atığı değil, esansiyel yağ olduğu özellikle vurgulanmalıdır. Esansiyel yağ uygulamaları, lavanta kaynaklı bileşenlerin termoplastik sistemlerde fonksiyonel katkı olarak değerlendirilebildiğini ortaya koymakla birlikte, lignoselülozik yapıya sahip katı distilasyon atıklarının mekanik takviye amacıyla kullanımıyla doğrudan ilişkilendirilememektedir. Buna karşın lavanta distilasyon atığının selüloz–hemiselüloz–lignin esaslı kimyasal yapısı, lif morfolojisi ve termal bozunma davranışı göz önünde bulundurulduğunda, benzer tarımsal atıkların termoplastik

kompozitlerde sergilediği mekanik takviye mekanizmalarına paralel bir davranış gösterebileceği öngörülmektedir [87-93].

Lavanta distilasyon atığının polimer matrislerle kullanıldığı sınırlı sayıdaki çalışmalar ise daha çok termoset sistemler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Özellikle rijit poliüretan (PUR) köpük kompozitlerinde yapılan bir çalışmada, lavanta distilasyon kalıntısının kaolinit ve hidroksiapatit ile fonksiyonelleştirilerek PUR matrisine ilavesi sonucunda hücresel yapının düzenlendiği, kapalı hücre oranının arttığı ve buna bağlı olarak mekanik performansın iyileştiği bildirilmiştir. Aynı çalışmada, termal bozunma davranışının iyileştiği, maksimum ısı salım hızının ve toplam duman oluşumunun azaldığı ve kompozitlerin yangın performansının belirgin şekilde geliştirildiği rapor edilmiştir [24].

Genel olarak değerlendirildiğinde, lavanta distilasyon atığı polimer kompozitlerde kullanıma uygun bir biyokütle kaynağı olup, lignoselülozik yapısı sayesinde kompozitlerin rijitlik özelliklerini artırma potansiyeline sahiptir. Distilasyon sonrası kısmen korunabilen fenolik bileşenler ise fonksiyonel katkılar açısından ek bir avantaj sunabilmektedir [93]. Ayrıca lavanta distilasyon atığının termal bozunma sıcaklıklarının PP ve PLA gibi termoplastik polimerlerin işleme sıcaklıkları ile uyumlu olması, bu atığın termoplastik sistemlere entegrasyonunu teknik açıdan mümkün kılmaktadır [92]. Tüm bu bulgular, lavanta distilasyon atığının termoplastik polimer kompozitlerde dolgu malzemesi olarak kullanımına yönelik literatürde önemli bir boşluk bulunduğunu ve bu alanda gerçekleştirilecek çalışmaların yüksek araştırma potansiyeli taşıdığını ortaya koymaktadır.

4
MATERYAL VE YÖNTEMLER

4.1 Kullanılan Malzemeler

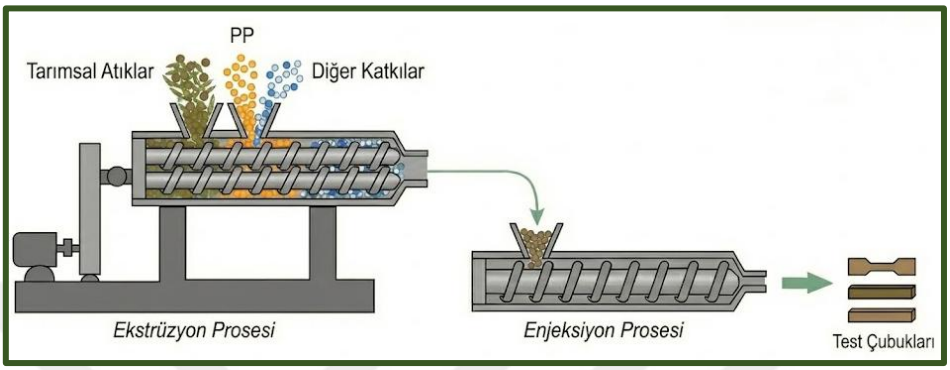
Bu çalışmada polimer matris, iki farklı tür polipropilen (PP) homopolimerlerinin karışımından oluşturulmuştur. Ticari adı HB601WG olan 0,90 g/cm³ yoğunluğa ve ASTM D-1238 standardına göre 230°C'de 2,16 kg yük altında ölçülmüş 2,0 g/10 dk MFI (melt flow index; eriyik akış indeksi) değerlerine sahip PP (PP-1) ile ticari adı BE50 olan 0,905 g/cm³ yoğunluk ve aynı test koşullarında 0,30 g/10 dk MFI değerlerine sahip PP (PP-2) polimerleri Borealis GmbH firmasından tedarik edilmiştir. Maleik anhidrit aşılanmış polipropilen (PP-g-MA) ise ekstrüzyon proseslerinde uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Maleik anhidrit aşılama oranı %0,8'in üzerinde olup 60–100 g/10 dk eriyik akış indeksi değerine sahip Coace® B1 ticari adlı bu polimerik uyumlaştırıcı Coace Chemical Company Limited firmasından temin edilmiştir. Tüm kompozit formülasyonlarında inorganik dolgu maddesi olarak 12,5 µm ortalama tane boyutuna sahip ve Gülmer Madencilik A.Ş. firmasından temin edilen talk (RT-G 95W) kullanılmıştır.

Darbe iyileştirici ajan olarak kullanılan farklı stiren içeriğine sahip TAIPOL SBS-3206 ve TAIPOL SEBS-6151 ticari adlı elastomerler TSRC Corporation firmasından sağlanmıştır. TAIPOL SBS-3206 ağırlıkça %29,0 stiren içeriğine sahip doğrusal SBS (Stiren-Bütadien-Stiren) triblok ve SB (Stiren-Bütadien) diblok kopolimer karışımıdır (SBS/SB). TAIPOL SEBS-6151 ise ağırlıkça %32,5 stiren içeriğine sahip Stiren-Etilen-Bütilen-Stiren doğrusal blok kopolimerdir.

Sürdürülebilir kompozitlerin hazırlanmasında limon kabuğu ve lavanta distilasyon atıkları olmak üzere iki farklı tarımsal atık dolgu malzemesi olarak kullanılmış olup sırasıyla kurual.com ve Trakya Tıbbi Aromatik Bitkiler firmalarından temin edilmiştir.

4.2 Tarımsal Atık Katkılı Kompozitlerin Hazırlanması

Bu çalışmada, limon kabuğu ve lavanta atığı olmak üzere iki farklı tarımsal atık türü kullanılarak farklı kompozit bileşimlerinde toplam 13 formülasyon hazırlanmıştır. Kompozit malzemelerin üretimi; tarımsal atıkların hazırlanması, ekstrüzyon prosesi ve test numunelerinin enjeksiyon prosesi ile üretimi olmak üzere 3 temel aşamada gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 Tarımsal Atık Esaslı Kompozitlerin Ekstrüzyon ve Enjeksiyon Kalıplama ile Üretim Sürecinin Şematik Gösterimi

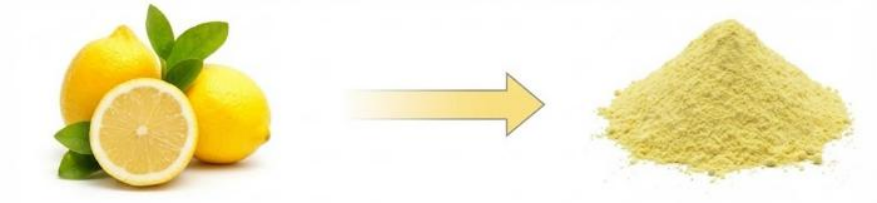
4.2.1 Limon Kabuğu Atıklı Kompozitlerin Hazırlanması

Limon kabuğu atıklı kompozitler, limon kabuğu atık oranı ağırlıkça %2,5, %5,0, %7,5 ve %10,0 olacak şekilde dört farklı dolgu oranında hazırlanmıştır. Darbe iyileştirici ajanların etkisini incelemek amacıyla, limon kabuğu atık oranı ağırlıkça %5,0 olarak sabit tutulmuş ve bu kompozitlere ağırlıkça %3,0 oranında SBS ve SEBS ilave edilerek iki farklı formülasyon daha oluşturulmuştur.

Limon kabuğu atıklı kompozitlerin hazırlanmasında izlenen üretim yöntemi aşağıda adım adım verilmiştir:

I. <u>Limon Kabuğu Atığının Kurutulması:</u>

Kompozit hazırlama öncesinde, 200–400 µm tane boyutu aralığında toz halde tedarik edilen limon kabuğu atığı, nem içeriğinin giderilmesi amacıyla 60°C'de 24 saat süreyle kurutulmuştur.



Şekil 4.2 Limon Kabuğu Atığının Toz Formu

II. Fiziksel Karışım Hazırlanması:

Ekstrüzyon işlemi öncesi, limon kabuğu atıklı kompozit formülasyonlarında kullanılan bileşenlerin her biri ayrı ayrı hassas terazide tartılarak toplam 4000 g'lık bir karışım oluşturulmuştur. Bu karışım içerisindeki her bir bileşenin ağırlıkça % oranları Tablo 4.1'de verilmiştir. Limon kabuğu atığı katkılı kompozitlerin formülasyonlarında, diğer tarımsal atık katkılı kompozitlerden farklı olarak, limonun yapısında doğal olarak bulunan sitrik asidin proses sırasında polimer matris üzerinde oluşturabileceği olumsuz etkileri sınırlamak amacıyla bir asit tutucu ajan kullanılmıştır.

Kompozit formülasyonlarında, limon kabuğu atık oranının artırılması ile birlikte ilave edilen limon kabuğu atığı miktarı kadar PP-1 miktarı azaltılarak toplam kompozisyon dengelenmiştir. Diğer bileşenler, tüm formülasyonlarda PP-2 miktarı 340 g, talk miktarı 480 g, PP-g-MA miktarı 200 g ve asit tutucu ajan (AT) miktarı 100 g olacak şekilde sabit tutulmuştur.

Darbe iyileştirici ajanların (SBS ve SEBS) etkisini incelemek amacıyla hazırlanan formülasyonlarda ise, limon kabuğu atık oranı ağırlıkça %5,0 olarak sabit tutulmuş olup bu katkılar 120 g olacak şekilde ilave edilmiştir.

Her bir formülasyon için tartımı gerçekleştirilen tüm bileşenler, ekstrüzyon işlemi öncesinde daha homojen bir ön karışım elde edebilmek amacıyla polietilen endüstriyel poşetler içerisinde çalkalama yöntemi ile karıştırılmıştır.

Tablo 4.1 Limon Kabuğu Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Bileşenleri ve Formülasyon Bileşimleri

Numune	PP-1	PP-2	Talk	Limon Atığı	PP-g-MA	AT	SBS	SEBS
PP	79,5	8,5	12,0	-	-	-	-	-
PP/Limon-2,5	69,5	8,5	12,0	2,5	5,0	2,5	-	-
PP/Limon-5,0	67,0	8,5	12,0	5,0	5,0	2,5	-	-
PP/Limon-7,5	64,5	8,5	12,0	7,5	5,0	2,5	-	-
PP/Limon-10,0	62,0	8,5	12,0	10,0	5,0	2,5	-	-
PP/Limon-5,0/SBS	64,0	8,5	12,0	5,0	5,0	2,5	3,0	-
PP/Limon-5,0/SEBS	64,0	8,5	12,0	5,0	5,0	2,5	-	3,0

III. <u>Eriyik Harmanlama (Ekstrüzyon):</u>

Fiziksel olarak ön karışımı hazırlanan kompozit bileşimi, ekstrüzyon işlemi için ekstrüderin besleme ünitesinden sisteme verilmiştir. Limon kabuğu atıklı kompozitlerin üretimi, vida çapı 25 mm olan Coperion ZSK 26 MC18 model çift vidalı ekstrüder kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ekstrüderin sıcaklık kontrolü, besleme bölgesinden kalıp çıkışına kadar yedi bölgede sırasıyla her bir bölgenin sıcaklığı 170°C - 175°C - 180°C - 185°C - 190°C - 195°C - 200°C olacak şekilde ayarlanmıştır. Ekstrüzyon işlemi sırasında vida devri 900 rpm olarak sabit tutulmuştur. Ekstrüzyon işlemi sonunda elde edilen eriyik, kalıp çıkışından filament formunda alınmış ve soğutma işleminin ardından kırıcı kullanılarak granül formuna dönüştürülmüştür.

IV. <u>Enjeksiyon Kalıplama:</u>

Ekstrüzyon işlemi sonrasında elde edilen kompozit granüller, enjeksiyon kalıplama öncesinde nem içeriğinin giderilmesi amacıyla 40 °C'de 24 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Kurutulan granüller, Arburg Allrounder 320C marka enjeksiyon makinesi kullanılarak, besleme bölgesinden kalıp çıkışına doğru sırasıyla 170°C - 175°C - 180°C - 185°C - 190°C - 195°C - 200°C sıcaklıklarda, 1000 bar enjeksiyon basıncı ve 150 rpm vida hızı altında çekme, eğme ve darbe dayanımı test numuneleri haline getirilmiştir.

4.2.2 Lavanta Atıklı Kompozitlerin Hazırlanması

Lavanta atığı içeren kompozitler, lavanta atık oranı ağırlıkça %5,0, %10,0, %15,0 ve %20,0 olacak şekilde dört farklı dolgu oranında hazırlanmıştır. Darbe iyileştirici ajanların etkisini incelemek amacıyla, lavanta atık oranı ağırlıkça %10,0 olarak sabit tutulmuş ve bu kompozitlere ağırlıkça %3,0 oranında darbe iyileştirici ajan olarak SBS ve SEBS ilave edilerek iki farklı formülasyon daha oluşturulmuştur.

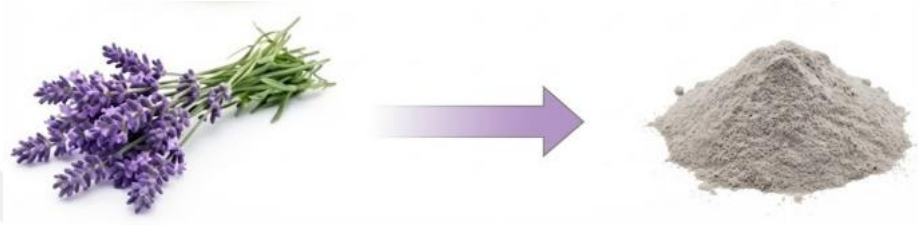
Lavanta atığı katkılı kompozitlerin hazırlanmasında izlenen üretim yöntemi aşağıda adım adım verilmiştir.

I. <u>Lavanta Atığının Kurutulması ve Hazırlanması:</u>

Kompozit üretiminde kullanılacak lavanta atığı, lavanta yağı distilasyonu sonrasında kalan sap ve çiçek kısımlarından oluşmaktadır. Lavanta atığı, kompozit

hazırlama öncesinde nem içeriğinin giderilmesi amacıyla 40°C'de 24 saat süreyle etüvde kurutulmuştur.

Kurutma işleminin ardından lavanta atığı, öğütme işlemini kolaylaştırmak amacıyla sıvı azot ortamında gevrek hale getirilmiş ve sonrasında mekanik olarak öğütülerek toz formuna dönüştürülmüştür. Elde edilen lavanta atığı tozu, tane boyutunun kontrol altına alınması amacıyla 200–400 µm aralığındaki eleklerden geçirilmiş ve bu aralıkta kalan fraksiyon kompozit üretiminde kullanılmıştır.



Şekil 4.3 Lavanta Atığının Toz Formu

II. <u>Fiziksel Karışım Hazırlanması:</u>

Ekstrüzyon işlemi öncesi, lavanta atıklı kompozit formülasyonlarında kullanılan bileşenlerin her biri ayrı ayrı hassas terazide tartılarak toplam 4000 g'lık bir karışım oluşturulmuştur. Bu karışım içerisindeki her bir bileşenin ağırlıkça % oranları Tablo 4.2'de verilmiştir.

Kompozit formülasyonlarında, lavanta atık oranının artırılmasıyla birlikte ilave edilen lavanta atığı miktarı kadar PP-1 miktarı azaltılarak toplam kompozisyon dengelenmiştir. Diğer bileşenler, tüm formülasyonlarda PP-2 miktarı 340 g, talk miktarı 480 g ve PP-g-MA miktarı 200 g olarak sabit tutulmuştur.

Darbe iyileştirici ajanların etkisini incelemek amacıyla hazırlanan formülasyonlarda ise, lavanta atık oranı ağırlıkça %10,0 olarak sabit tutulmuş olup bu katkılar 120 g olacak şekilde ilave edilmiştir.

Her bir formülasyon için tartımı gerçekleştirilen tüm bileşenler, ekstrüzyon işlemi öncesinde daha homojen bir ön karışım elde edebilmek amacıyla polietilen endüstriyel poşetler içerisinde çalkalama yöntemiyle karıştırılmıştır.

Tablo 4.2. Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Bileşenleri ve Formülasyon Bileşimleri

Numune	PP-1	PP-2	Talk	Lavanta	PP-g-MA	SBS	SEBS
PP	79,5	8,5	12,0	-	-	-	-
PP/Lavanta-5,0	69,5	8,5	12,0	5,0	5,0	-	-
PP/Lavanta-10,0	64,5	8,5	12,0	10,0	5,0	-	-
PP/ Lavanta-15,0	59,5	8,5	12,0	15,0	5,0	-	-
PP/ Lavanta-20,0	54,5	8,5	12,0	20,0	5,0	-	-
PP/ Lavanta-10,0/SBS	61,5	8,5	12,0	10,0	5,0	3,0	-
PP/ Lavanta-10,0/SEBS	61,5	8,5	12,0	10,0	5,0	-	3,0

III. Eriyik Harmanlama (Ekstrüzyon):

Fiziksel olarak ön karışımı hazırlanan kompozit bileşimi, ekstrüzyon işlemi için ekstrüderin besleme ünitesinden sisteme verilmiştir. Lavanta atıklı kompozitlerin üretimi, vida çapı 25 mm olan Coperion ZSK 26 MC18 model çift vidalı ekstrüder kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ekstrüderin sıcaklık kontrolü, besleme bölgesinden kalıp çıkışına kadar yedi bölgede sırasıyla her bir bölgenin sıcaklığı 170°C-175°C-180°C-185°C-190 °C-195°C-200°C olacak şekilde ayarlanmıştır. Ekstrüzyon işlemi sırasında vida devri 900 rpm olarak sabit tutulmuştur. Ekstrüzyon işlemi sonunda elde edilen eriyik, kalıp çıkışından filament formunda alınmış ve soğutma işleminin ardından kırıcı kullanılarak granül formuna dönüştürülmüştür.

IV. Enjeksiyon kalıplama

Ekstrüzyon işlemi sonrasında elde edilen kompozit granüller, enjeksiyon kalıplama öncesinde nem içeriğinin giderilmesi amacıyla 40 °C'de 24 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Kurutulan granüller, Arburg Allrounder 320C marka enjeksiyon makinesi kullanılarak, vida boyunca besleme bölgesinden kalıp çıkışına kadar her bir bölgenin sırasıyla 170°C- 175°C- 180°C- 185°C- 190 °C- 195°C -200°C olduğu sıcaklıklarda, 150 rpm vida hızında ve 1000 bar enjeksiyon basıncı altında çekme, eğme ve darbe dayanımı test numuneleri haline getirilmiştir.

4.3 Kompozitlerin Karakterizasyonu

İki farklı tarımsal atık kullanılarak üretilen kompozitlerin yapısal, morfolojik, fiziksel, mekanik ve termal özelliklerini belirlemek amacıyla bir dizi karakterizasyon testleri uygulanmıştır.

4.3.1 FTIR Analizi

Granül kompozitlerin FTIR analizleri, Bruker marka Tensor 27 model FTIR cihazı kullanılarak Platinum ATR başlığı ile 400–4000cm^{-1} dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

4.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Kompozit numunelerin morfolojik yapıları, ZEISS SUPRA 55VP model SEM cihazı kullanılarak incelenmiştir. Analiz öncesinde numuneler sıvı azot ortamında kırılmış, elde edilen kırılma yüzeyleri elektriksel iletkenliği sağlamak amacıyla altın ile kaplanmıştır. SEM görüntüleri, kırılma yüzeylerinin mikroyapısal özelliklerini ortaya koyacak şekilde farklı büyütmelerde elde edilmiştir.

4.3.3 Yoğunluk

Kompozit numunelerin yoğunluk değerleri, Arşimet prensibine göre belirlenmiştir. Yoğunluk ölçümleri, Mettler A1201 model yoğunluk ölçüm cihazı kullanılarak ISO 1183 standardına uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında daldırma sıvısı olarak etil alkol kullanılmıştır.

Her bir formülasyon için filamentlerden beş adet numune hazırlanmış; numunelerin havada ve etil alkol içerisinde ölçülen kütle değerleri kullanılarak yoğunluk hesaplamaları yapılmıştır. Raporlanan yoğunluk değerleri, elde edilen ölçümlerin aritmetik ortalaması alınarak belirlenmiştir.

$$\rho = \frac{M_{hava}}{M_{hava} - M_{alkol}} \times \rho_{alkol} \qquad 4.1$$

4.3.4 Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA analizleri, 30 °C–1000 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk ısıtma hızı ve 100 mL/dk azot gazı akışı altında gerçekleştirilmiştir. Analizlerde kompozit granül numunelerin termal bozunma davranışları, sıcaklığa bağlı kütle kayıpları ve bozunma sıcaklıkları incelenmiştir.

4.3.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Kompozit granüllerin DSC analizleri, −90 °C ile 300 °C sıcaklık aralığında, 50 mL/dk azot gazı akış hızında ve 10 °C/dk ısıtma–soğutma hızında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler ile erime başlangıç sıcaklığı (T_o), erime piki (T_m), erime entalpisi (ΔH_m) ve yüzde kristalinite (X_c) değerleri belirlenmiştir incelenmiştir.

$$X_c = \frac{\triangle H_m}{\triangle Ho_{\mathrm{m}}} \times 100 \qquad 4.2$$

4.3.6 Eriyik Akış İndeksi (MFI)

Granül halindeki kompozit numunelerin eriyik akış indeksi (MFI) ölçümleri, Instron CEAST MF30 marka MFI test cihazı kullanılarak ISO 1133 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 200 °C sıcaklıkta ve 5 kg yük altında yapılmıştır. Her bir kompozit formülasyonu için MFI testleri üç numune üzerinde gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar ortalama değerler olarak raporlanmıştır.

4.3.7 Çekme Testi

Kompozitlerin mekanik çekme testleri, ISO 527 standardına uygun olarak Instron Z020 marka test cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Testler 23 °C ortam sıcaklığında ve 5 mm/dk çekme hızı ile gerçekleştirilmiştir. Bu test sonucunda numunelerin Elastisite modülü, çekme mukavemeti ve kopma uzaması değerleri elde edilmiştir. Her bir kompozit formülasyonu için çekme testleri beş numune üzerinde gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar ortalama değerler olarak raporlanmıştır.

4.3.8 Eğme Testi

Kompozitlerin eğilme özellikleri, ISO 178 standardına uygun olarak Instron 5900R marka test cihazı kullanılarak üç nokta eğme yöntemi ile belirlenmiştir. Testler 23 °C ortam sıcaklığında, 5 kN kapasiteli yük altında gerçekleştirilmiştir. Her bir kompozit formülasyonu için eğme testi beş numune üzerinde gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar ortalama değerler olarak raporlanmıştır.

4.3.9 Izod Darbe Mukavemet Testi

Kompozit numunelerin darbe dayanımları, ISO 180/1A standardına uygun olarak Zwick Roell HIT 5.5P marka darbe test cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Her bir

kompozit formülasyonu için izod darbe mukavemet testi beş numune üzerinde gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar ortalama değerler olarak raporlanmıştır.

5
BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında, PP matrisi ile takviye elemanı olarak limon kabuğu ve lavanta distilasyon atıkları olmak üzere iki çeşit tarımsal atık farklı oranlarda kullanılarak ekstrüzyon yöntemi ile kompozit malzemeler üretilmiştir. Elde edilen kompozitlerin yapısal, morfolojik, fiziksel, mekanik ve termal özellikleri deneysel olarak incelenmiş olup atık türü ve formülasyon farklılıklarının malzeme özellikleri üzerindeki etkileri elde edilen bulgular ışığında değerlendirilmiştir.

5.1 Limon Kabuğu Atığı Katkılı PP Kompozitler

Limon kabuğu atığı, gıda ve meyve suyu endüstrisinde yüksek miktarlarda ortaya çıkan ve büyük oranda değerlendirilmeden bertaraf edilen lignoselülozik bir tarımsal atıktır [97]. Yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenleri sayesinde polimer kompozit sistemlerde potansiyel bir takviye malzemesi olarak değerlendirilebilmekte ve düşük maliyet, yenilenebilirlik ve çevresel sürdürülebilirlik açısından önemli avantajlar sunmaktadır. Literatürde, meyve kabuğu esaslı lignoselülozik atıkların polimer matrislere ilavesinin rijitlik artışı, dolgu kaynaklı maliyet düşüşü ve atık yönetimine katkı sağlama gibi olumlu etkiler sunduğu bildirilmiştir [98]. Bununla birlikte, bu tür atıkların hidrofilik karakteri nedeniyle matris–dolgu arayüz etkileşimlerinin sınırlı kalabildiği ve bu durumun kompozit performansı üzerinde belirleyici rol oynadığı bilinmektedir [99]. Bu bağlamda, limon kabuğu atığının PP matrisi içerisindeki davranışının ve dolgu oranına bağlı olarak kompozitlerin yapısal, morfolojik, mekanik, fiziksel ve termal özellikleri üzerindeki etkilerinin sistematik olarak incelenmesi sürdürülebilir kompozit malzeme geliştirme açısından önem taşımaktadır.

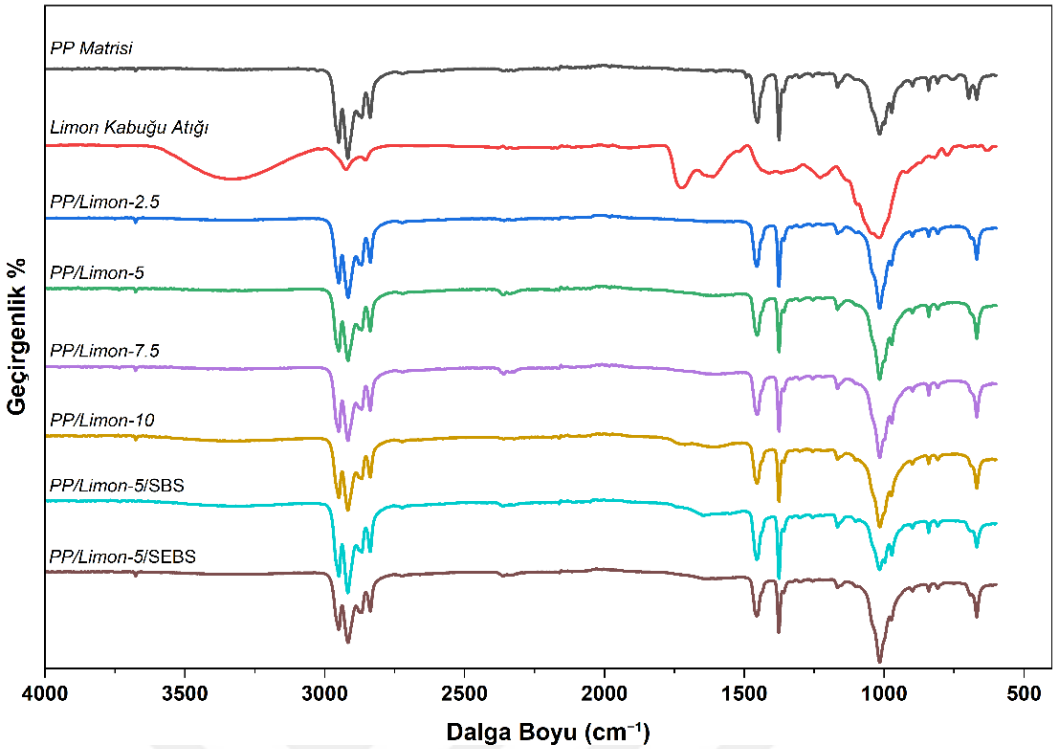
Bu kapsamda, limon kabuğu atık oranı ağırlıkça %2,5, %5,0, %7,5 ve %10,0 olacak şekilde ekstrüzyon yöntemi ile üretilen PP kompozitlerin yapısal, morfolojik, termal, fiziksel ve mekanik davranışları değerlendirilmiştir. Ayrıca, artan dolgu

oranına bağlı olarak ortaya çıkabilecek gevrek davranışı dengelemek ve darbe dayanımını iyileştirmek amacıyla, limon kabuğu oranı %5,0 olarak sabit tutulan kompozitlere ağırlıkça %3,0 oranında iki farklı elastomer esaslı darbe iyileştirici ajan ilave edilmiştir. Bu sayede, hem limon kabuğu atık oranının hem de darbe iyileştirici ajan tipinin kompozit performansı üzerindeki etkileri ayrıntılı ve karşılaştırmalı olarak ortaya konmuştur.

5.1.1 FTIR Analizi

İki farklı MFI değerine sahip homopolimer PP ve %12,0 oranında talk içeren PP matrisi, limon kabuğu atığı ve farklı oranlarda limon kabuğu atığı katkılı PP kompozitlere ait FTIR spektrumları Şekil 5.1'de sunulmuştur. Çalışmada kullanılan hammadde ve katkı malzemelerine ait FTIR spektrumları ise Ekler bölümünde Şekil E.1'de verilmiştir.

PP esaslı matrisin spektrumunda, PP ana zincirlerine ait karakteristik bantlar belirgin şekilde gözlenmektedir. 2950 cm^{-1} ve 2916 cm^{-1} bantları asimetrik C–H gerilme titreşimlerine, 2838 cm^{-1} bandı ise simetrik C–H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1455 cm^{-1} ve 1375 cm^{-1}'de izlenen bantlar sırasıyla $–CH_2$ ve $–CH_3$ gruplarına ait eğilme titreşimleri ile ilişkilendirilmektedir. PP zincir yapısına özgü kristalin faz göstergesi olan 1167 cm^{-1}, 998 cm^{-1} ve 973 cm^{-1} bantları spektrumda net olarak ayırt edilebilmekte olup, bu bantlar izotaktik PP yapısının korunduğunu göstermektedir [100-101]. 1016 cm^{-1}'deki karakteristik bant ise matriste mineral dolgu olarak kullanılan talkın Si-O-Si gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 700 cm^{-1} ve 667 cm^{-1}'deki bantlar, Şekil E1'de verilen homopolimer PP spektrumlarında gözlemlenmezken, talk içeren matriste belirgin hale gelmiştir. Bu bantlar, talk mineraline özgü Si–O eğilme titreşimleri ile ilişkilendirilmektedir [102].



Şekil 5.1 PP Matrisi, Limon Kabuğu Atığı ve Limon Kabuğu Atıklı PP Kompozitlere ait FTIR Spektrumları

Limon kabuğu atığına ait FTIR spektrumunda, lignoselülozik yapıya özgü hidroksil (–OH) gruplarının karakteristik geniş bandı 3300–3400 cm^{-1} aralığında belirgin olarak gözlenmiştir. 2927–2860 cm^{-1} aralığında izlenen bantlar, alifatik zincir yapısına ait C–H gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilmektedir. Pektin esaslı bileşenlerden kaynaklanan ester gruplarına (–COO–R) ait karbonil (C=O) gerilme titreşimi 1728 cm^{-1}'de tespit edilmiştir. Ayrıca 1090 cm^{-1}'da görülen geniş ve şiddetli bant, selüloz ve hemiselüloz yapılarındaki C–O gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir [103-105].

PP esaslı matrise bir asit tutucu bileşen varlığında farklı oranlarda limon kabuğu atığı katkılandırılarak elde edilen kompozitlerin FTIR spektrumları incelendiğinde, PP matrisine ait karakteristik 2950 cm^{-1} ve 2838 cm^{-1} (C–H gerilme), 1455 cm^{-1} ve 1375 cm^{-1} (–CH_2 ve –CH_3 eğilme) ile izotaktik PP yapısına ait 1167 cm^{-1}, 998 cm^{-1} ve 973 cm^{-1} bantları tüm limon katkılı kompozitlerde görülmüştür. Ayrıca PP matrisi içerisindeki talkın Si-O eğilme titreşimlerine ait bant da 669 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte, limon atığına özgü fonksiyonel gruplara ait bantlar kompozit spektrumlarında düşük şiddetli omuzlar şeklinde izlenmiştir. Limon atığının ağırlıkça %10,0 oranına çıkmasıyla da; 1724 cm^{-1}'de polimer matrisin spektrumunda bulunmayan zayıf bir yeni bant ortaya çıkmıştır. Bu bant, ham limon

kabuğunda 1728 cm^{-1}'de belirlenen limonun pektin esaslı ester gruplarına ait karbonil titreşimleriyle ilişkilidir. Kompozitlerin spektrumlarında hem ana matrise ait bantlarda meydana gelen değişimler hem de yüksek katkı oaranlarında beliren yeni bantlar, limon kabuğu atıklarının başarıyla matrise katkılandırıldığı ve matris bileşenleri ile atık tanecikleri arasında zayıf fiziksel etkileşimlerin oluştuğunu desteklemektedir. Ancak atık miktarının ağırlıklı olarak makromoleküler zincir yapısından meydana gelen matrise göre çok düşük oranda kalması, aynı bölgedeki limon kabuğu atığına ait bantların PP ve talk bileşenlerine ait bantlar ile örtüşerek şiddetlerinin baskılanmasına yol açmıştır [106].

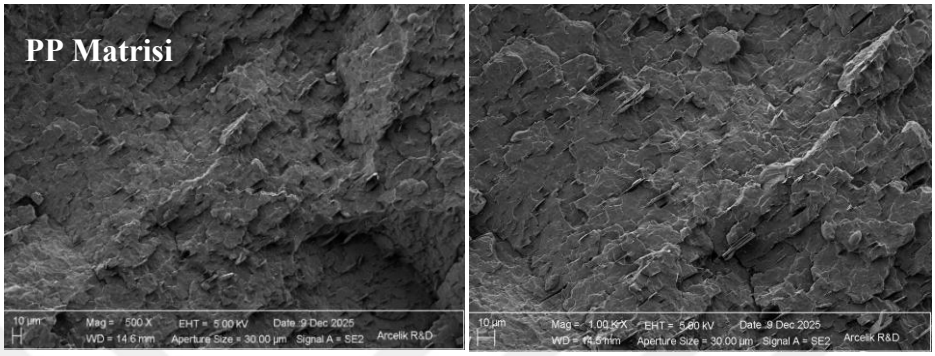
Ağırlıkça %5,0 oranında limon kabuğu atığı içeren PP kompozitler, darbe iyileştirici ajan olarak SBS ve SEBS varlığında üretildiklerinde elde edilen malzemelerin FTIR spektrumlarında, PP matrisine ve limon kabuğu atığına ait karakteristik bantların ve konumlarının genel olarak korunduğu saptanmıştır. SBS ve SEBS ilavesiyle birlikte, kompozit spektrumlarında yeni ve keskin bir fonksiyonel grup bandının oluşmadığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, blok kopolimer SBS içeren kompozitlerde, 1642 cm^{-1}'de zayıf bir bant/omuz oluşumu gözlenmiştir. Bu bandın, SBS yapısında bulunan stiren esaslı aromatik halkalara ait C=C titreşimleri ile ilişkili olduğu değerlendirilmiştir [107-108] . Şekil E1'deki ham SBS spektrumunda da 1640 cm^{-1}'de bu band görülmektedir. Kompozit sistemde de bu bandın ortaya çıkması SBS'nin PP esaslı matris içerisinde kimyasal bağlanmadan ziyade fiziksel karışım yoluyla bulunduğunu göstermektedir. SEBS içeren kompozitlerde ise, SBS'ye kıyasla 1642 cm^{-1}'de belirgin bir bant oluşumu gözlenmemiştir.

5.1.2 SEM Analizi

PP esaslı kompozitlere ait 500x ve 1000x büyütmedeki kırılma yüzeyi SEM görüntüleri Şekil 5.2–5.4'te sunulmuştur. Numuneler sıvı azot ortamında kırılarak gevrek kırılma yüzeyi elde edilmiş ve böylece plastik deformasyon etkisi minimize edilerek dolgu–matris arayüz davranışı ile partikül dağılımı daha güvenilir biçimde değerlendirilmiştir.

Şekil 5.2'de verilen PP matrise ait kırılma yüzeyi SEM görüntüleri, matrisin genel olarak homojen ve sürekliliği yüksek bir morfoloji sergilediğini göstermektedir. Kırılma yüzeyinde sınırlı düzeyde plastik şekil değiştirme izleri gözlenmekle

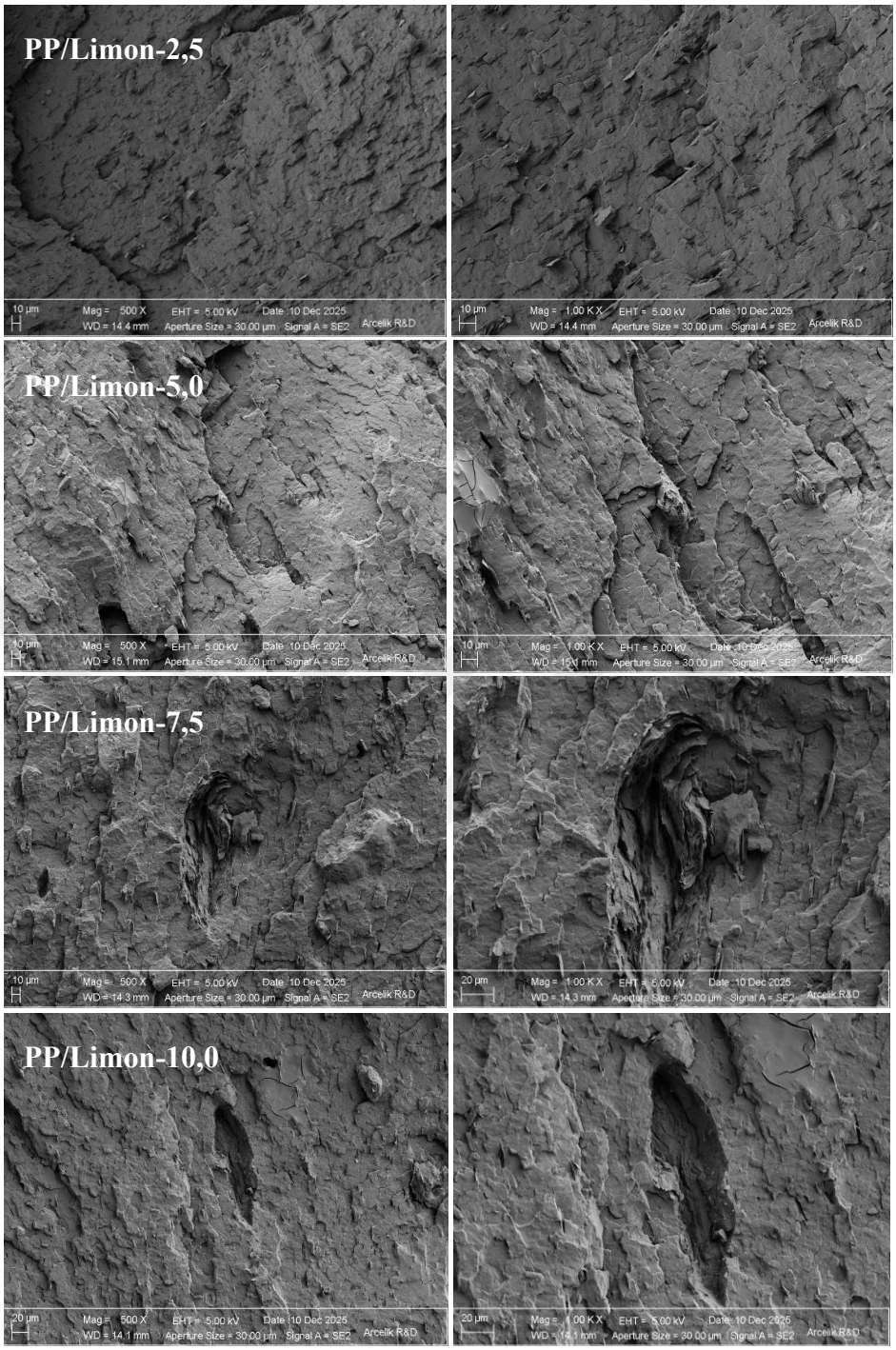
birlikte belirgin bir faz ayrımı veya aglomerasyon bulunmamaktadır. Mineral dolgu olarak kullanılan talk partikülleri levhamsı morfolojileri ile matrise gömülü şekilde izlenmiş ve belirgin arayüz boşluklarına rastlanmamıştır. Bu durum talk–PP sisteminde iyi bir fiziksel uyum sağlandığını ve yük transfer mekanizmasının etkin çalışabileceğini göstermektedir [109-110].



Şekil 5.2. PP Matrisinin Kırılma Yüzeylerine ait a) 500x ve b)1000x Büyütmelerdeki SEM Görüntüleri

Limon kabuğu atığı lignoselülozik yapısı nedeniyle düzensiz şekilli, pürüzlü yüzeyli ve heterojen boyut dağılımına sahip partikül karakteri göstermektedir. Kompozit kırılma yüzeylerinde gözlenen partikül izleri ve boşluk oluşumları bu tip morfoloji ile uyumlu bir dağılım davranışı sergilemektedir [111].

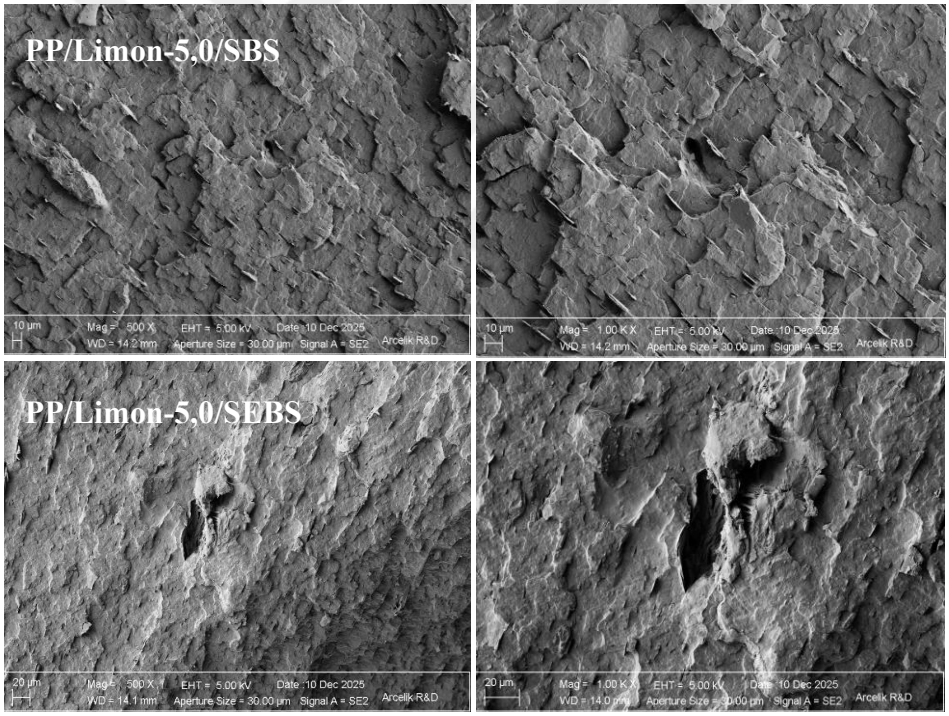
Limon kabuğu atığı katkılı kompozitlerde dolgu oranına bağlı olarak kırılma yüzeyi morfolojisinde belirgin değişimler meydana gelmiştir. Düşük atık oranlarında (%2,5 ve %5,0), PP matris sürekliliğinin büyük ölçüde korunduğu, lignoselülozik partiküllerin nispeten homojen dağıldığı ve sınırlı düzeyde lokal arayüzey ayrılmalarının oluştuğu tespit edilmiştir. Buna karşılık dolgu oranının %7,5 ve %10,0'a çıkarılması ile birlikte matris sürekliliğinde azalma, belirgin boşluk oluşumları ve partikül kopma izlerinde artış gözlenmiştir. Bu morfolojik değişim, hidrofobik PP matrisi ile hidrofilik lignoselülozik dolgu arasındaki uyumsuzluğun artan dolgu miktarı ile daha belirgin hale gelmesine ve arayüzey adezyonunun zayıflamasına bağlanmaktadır [112]. Artan dolgu oranı ile birlikte gözlenen boşluk ve kopma izleri, yük transfer mekanizmasının etkinliğinin azaldığını ve kırılma sırasında gerilme yoğunlaşmalarının partikül çevresinde lokalize olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.3. Limon Kabuğu Katkılı Kompozitlere ait Kırılma Yüzeylerine ait a)500x ve b)1000x Büyütmelerdeki SEM Görüntüleri

Limon oranı %5,0 sabit tutularak SBS ve SEBS esaslı elastomer ilavesi ile elde edilen kompozitlerin kırılma yüzeyleri incelendiğinde, darbe iyileştirici ajanların kırılma morfolojisini belirgin biçimde değiştirdiği görülmektedir. Limon katkılı kompozitlerde görülen daha düz ve gevrek kırılma yüzeylerinin yerini, elastomer faz varlığı ile birlikte daha düzensiz ve plastik deformasyon izleri içeren yapılar almıştır.

SBS katkılı kompozitte çatlak ilerleme yönünde sapmalar ve lokal plastik akma izleri gözlenmiştir. Ancak bazı bölgelerde elastomer fazın matrise homojen dağılmadığı ve yer yer faz ayrımı izlerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Bu durum SBS'nin PP matrisi ile sınırlı faz uyumuna sahip olması ve arayüz etkileşiminin fiziksel karışım karakterinde kalması ile ilişkilendirilebilir. SEBS katkılı kompozitte ise daha homojen bir kırılma yüzeyi, belirgin plastik deformasyon bölgeleri ve daha az keskin arayüz boşlukları gözlenmiştir. SEBS'in hidrojenlenmiş yapısı ve PP matrisi ile daha iyi faz uyumu göstermesi, elastomer fazın matriste daha etkin dispersiyonunu sağlamış ve çatlak ilerlemesini daha etkin şekilde saptırarak enerji absorbsiyon kapasitesini artırmıştır [107-108].Elde edilen bu bulgular, lignoselülozik dolgu içeren PP kompozitlerinde darbe iyileştirici ajanların kırılma yüzeyi morfolojisini değiştirerek çatlak ilerlemesini sınırladığı ve tokluk davranışını artırdığı yönünde literatürde rapor edilen sonuçlarla uyumludur [113].



Şekil 5.4 Limon Kabuğu Katkılandırılmış Kompozitlere ait Kırılma Yüzeylerine ait a) 500x ve b)1000x Büyütmelerdeki SEM Görüntüleri

SEM analizleri genel olarak değerlendirildiğinde, limon kabuğu ilavesi ile dolgu oranı arttıkça hidrofobik PP matrisi ile hidrofilik lignoselülozik dolgu arasındaki arayüz uyumsuzluğunun daha belirgin hale geldiği ve buna bağlı olarak partikül kopma mekanizmasının baskın hale geldiği görülmektedir. Bu durum kırılma yüzeylerinde boşluk oluşumuna neden olarak gevrek kırılma eğilimini

artırmaktadır. Elastomer ilavesi ile birlikte ise kompozit sistemde lignoselülozik dolgu parçacıklarının matriste daha homojen bir şekilde dağıldığı ve elastomer fazının matris ile dolgu partikülleri arasındaki arayüz etkileşimlerini kısmen iyileştirerek partikül etrafındaki boşluk oluşumunu azalttığı gözlenmiştir. Özellikle SEBS katkılı kompozitlerde elastomer fazının matriste daha iyi dağılması, tarımsal atık parçacıklarının matrise daha dengeli şekilde disperse olmasına katkı sağlamış ve daha homojen bir morfolojik yapı oluşmasına yardımcı olmuştur.

5.1.3 Yoğunluk

PP esaslı kompozitlere ait yoğunluk sonuçları Tablo 5.1'de sunulmuştur.

Tablo 5.1 Limon Kabuğu Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Yoğunluk Değerleri

Numune	Yoğunluk (g/cm^3)
PP Matrisi	0,96 ± 0,004
Limon Kabuğu	0,75 ± 0,020
PP/Limon-2,5	0,97 ± 0,003
PP/Limon-5,0	0,97 ± 0,004
PP/Limon-7,5	0,99 ± 0,005
PP/Limon-10,0	0,97 ± 0,004
PP/Limon-5,0/SBS	0,98 ± 0,005
PP/Limon-5,0/SEBS	0,97 ± 0,004

PP matrisinin yoğunluğu 0,96 g/cm^3, limon kabuğu atığının yoğunluğu ise 0,75 ± 0,020 g/cm^3 olarak ölçülmüştür. Karışım kuralına göre düşük yoğunluklu bir dolgunun matrise ilavesi teorik olarak sistem yoğunluğunda azalma eğilimi oluşturmalıdır. Ancak bu çalışmada limon kabuğu ilavesi yapılırken formülasyonda PP oranı azaltılmış ve eş zamanlı olarak PP-g-MA ve diğer katkı maddeleri sisteme dahil edilmiştir. Bu çok bileşenli yapı dikkate alındığında, yoğunluk değişiminin yalnızca lignoselülozik faz üzerinden değerlendirilmesi yeterli değildir.

Ağırlıkça %2,5-%10,0 oranlarında limon kabuğu atığı katkılandırılmış kompozitlerde yoğunluk değerlerinin 0,97–0,99 g/cm^3 aralığında kaldığı ve PP matrisine oldukça yakın değerler sergilediği görülmektedir. Limon kabuğu atığının düşük efektif yoğunluğa sahip lignoselülozik bir dolgu olması, kompozit sistemde

belirgin bir yoğunluk artışı oluşmasını sınırlandırmıştır. Literatürde limon kabuğu tozunun yığın ve gerçek yoğunluk değerlerinin görece düşük rapor edilmesi, elde edilen sonuçlar ile uyumludur [114]. Bununla birlikte, PP oranının azaltılması ve düşük oranlarda kullanılan PP-g-MA'nın dengeleyici etkisi de toplam yoğunluk değişiminin sınırlı kalmasına katkı sağlamıştır. %7,5 dolgu oranında gözlenen kısmi yoğunluk artışı, partiküller arası boşluk hacminin azalması ve dolgu fazın matriste daha etkin yerleşmesi ile ilişkilendirilebilir. Ancak dolgu oranının %10'a çıkarılması ile birlikte artan partikül–partikül etkileşimi ve lokal aglomerasyon oluşumu, arayüz boşluklarının artmasına ve efektif yoğunluğun düşmesine yol açmış olabilir. SEM analizlerinde gözlenen arayüz ayrılmaları bu yorumu desteklemektedir.

%5,0 limon oranı sabit tutularak elastomer katkı ilavesi ile elde edilen kompozitlerde yoğunluk değerlerinin 0,97–0,98 g/cm³ aralığında kaldığı görülmektedir. Elastomer fazın düşük yoğunluğu ve sınırlı miktarı dikkate alındığında, toplam yoğunluk üzerinde belirleyici bir etki oluşturmadığı anlaşılmaktadır.

Genel olarak değerlendirildiğinde, limon kabuğu atığı ve yardımcı katkıların birlikte kullanıldığı PP/talk esaslı kompozit sisteminde yoğunluk değerleri dar bir aralıkta değişmiş ve sistem hafiflik avantajını büyük ölçüde korumuştur.

5.1.4 Termogravimetrik Analiz (TGA)

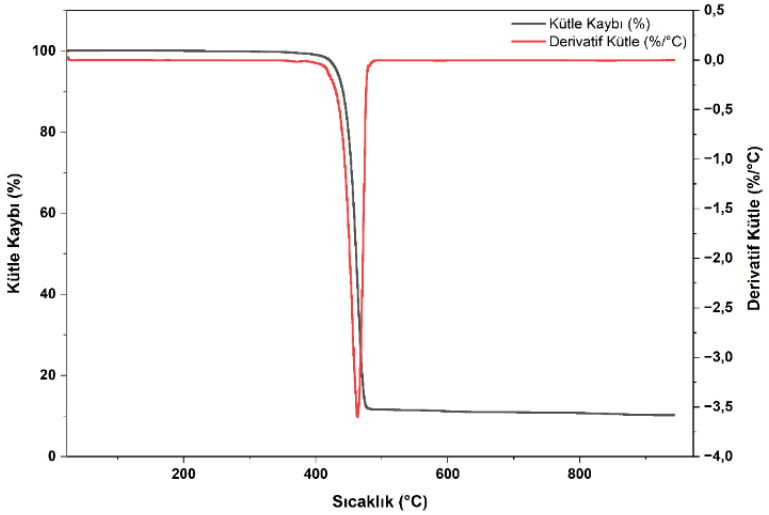
PP esaslı kompozitlerin termal bozunma davranışları, TGA analizi ile incelenmiştir. Tüm kompozit numunelere ait sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrileri ve bu eğrilerin türevlerinden elde edilen DTG eğrileri Şekil 5.5–5.8'de sunulmuştur.

TGA eğrileri üzerinden belirlenen bozunma başlangıç sıcaklığı (T_{onset}), kompozit numunenin %5, %10 ve %50 kütle kayıplarına karşılık gelen sırasıyla $T_{\%5}$, $T_{\%10}$ ve $T_{\%50}$ sıcaklıkları, bozunma bitiş sıcaklığı (T_{endset}) DTG pik maksimumuna karşılık gelen sıcaklık (T_{maks}) ve 900 °C'de kalan kül miktarları Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2 TGA-DTG Analizlerine Ait Özet Veriler

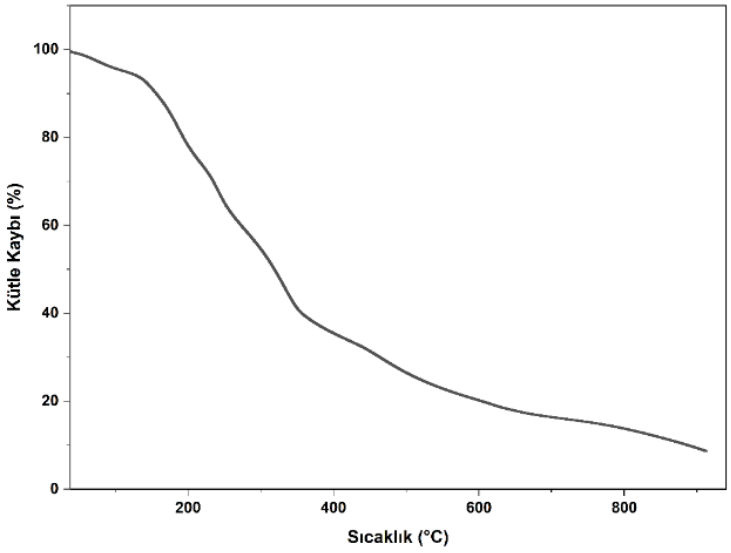
Numune	T_{onset} (°C)	$T_{\%5}$ (°C)	$T_{\%10}$ (°C)	$T_{\%50}$ (°C)	T_{maks} (°C)	T_{endset} (°C)	Kül Miktarı
PP Matrisi	380,27	431,77	440,95	460,88	463,09	493,64	10,29
Limon Kabuğu	109,00	112,81	155,40	318,16	-	416,89	9,35
PP/Limon-2,5	275,63	357,19	377,09	439,95	451,43	485,74	9,53
PP/Limon-5,0	273,03	355,14	377,60	442,41	454,74	490,94	13,00
PP/Limon-7,5	186,14	343,44	375,29	441,75	448,86	489,63	12,40
PP/Limon-10,0	186,13	342,00	377,59	442,46	447,76	483,41	11,04
PP/Limon-5,0/SBS	241,61	310,42	334,78	397,07	485,16	455,04	10,64
PP/Limon-5,0/SEBS	209,48	350,99	375,50	442,46	445,53	483,14	11,65

Şekil 5.5, PP matrisine ait TGA ve DTG eğrileri incelendiğinde, tek basamaklı bir termal bozunma davranışı sergilendiği görülmektedir. 250 °C'ye kadar belirgin bir kütle kaybının gözlenmemesi, düşük moleküler ağırlıklı uçucu bileşenlerin bulunmadığını ve matris yapısının bu sıcaklık aralığında termal olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Bozunma başlangıç sıcaklığı (T_{onset}) 380,27°C, maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık (T_{maks}) ise 463,09°C olarak belirlenmiştir. Ana zincir bozunmasının 380–500 °C aralığında gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Bu davranış, PP zincirlerinin yüksek sıcaklıkta rastgele zincir kopması mekanizması ile parçalanmasına karşılık gelmektedir [115]. 900 °C'de ölçülen %10,29'luk kül miktarı, matris formülasyonunda yer alan %12,0 oranındaki inorganik talk dolgusuna karşılık gelmekte olup, bu durum TGA sonuçlarının kompozisyon ile uyumlu olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.5 PP Matrisine ait TGA-DTG Termogramları

Şekil 5.6'da limon kabuğu atığına ait TGA eğrisi verilmiştir. Eğri incelendiğinde, limon kabuğunun lignoselülozik yapıya özgü çok aşamalı bir termal bozunma davranışı sergilediği görülmektedir. İlk aşamada 109,00°C'de gözlenen sınırlı kütle kaybı, numune bünyesindeki nemin uzaklaşması ile ilişkilendirilmektedir. 200–300°C sıcaklık aralığındaki kütle kayıpları, hemiselüloz ve selüloz bileşenlerinin termal bozunmasına karşılık gelmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda, 416,89°C'de belirlenen bozunma bölgesi ise lignin fraksiyonunun daha geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşen parçalanması ile ilişkilendirilmektedir. Bu çok aşamalı bozunma profili, literatürde rapor edilen lignoselülozik tarımsal atıkların termal davranışları ile uyum göstermektedir [116-117]. 900°C'de ölçülen %9,35 kül miktarı, limon kabuğu atığının doğal mineral içeriğinin yanı sıra piroliz sonrası oluşan karbonlaşmış kalıntının katkısını yansıtmaktadır.



Şekil 5.6 Limon Kabuğuna ait TGA Termogramı

Şekil 5.7'de farklı oranlarda limon kabuğu atığı içeren PP kompozitlere ait TGA ve DTG eğrileri sunulmuştur. Limon kabuğu ilavesi ile birlikte kompozit sistemlerde ana bozunma mekanizması tek basamaklı karakterini korumakla birlikte, özellikle düşük sıcaklık bölgesinde kütle kayıpları ortaya çıkmıştır. Bu durum, lignoselülozik dolgunun daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlayan fraksiyonlarının kompozit sistemde erken kütle kaybına neden olması ile açıklanmaktadır [117].

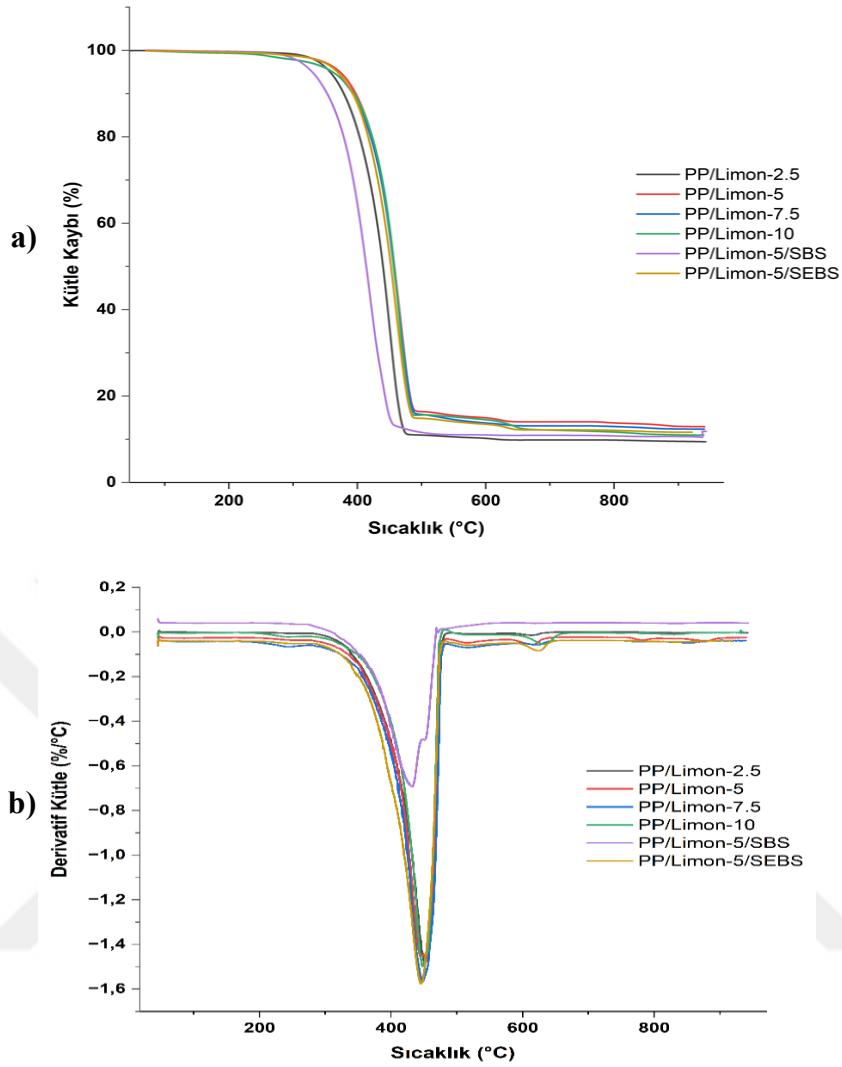
Dolgu oranının artmasıyla birlikte bozunma başlangıç sıcaklığının (T_{onset}) PP matrisine kıyasla kademeli olarak daha düşük sıcaklıklara kaydığı belirlenmiştir.

Bu düşüş, lignoselülozik yapıda bulunan hemiselüloz ve pektin gibi düşük termal kararlılığa sahip bileşenlerin sistemde erken bozunma başlatıcı rol oynaması ile ilişkilendirilmektedir [117]. Dolgu oranı %7,5 ve %10,0'a ulaştığında Tonset değerinin 186°C'ye kadar gerilemesi, lignoselülozik fazın sistemde erken bozunma merkezleri oluşturarak başlangıç termal kararlılığı düşürdüğünü ortaya koymaktadır.

Buna karşılık maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık (T_{maks}) değerlerinin büyük ölçüde PP matrisi ile benzer aralıkta kalması, lignoselülozik dolgunun PP'nin ana zincir bozunma mekanizmasını temelden değiştirmediğini göstermektedir. Bu durum, dolgu fazın erken bozunma davranışı sergilemesine rağmen yüksek sıcaklık bölgesindeki ana polimer bozunma kinetiğinin büyük ölçüde korunduğunu ortaya koymaktadır. Ancak %10,0 dolgu oranında Tmaks değerinin 447.76°C'ye gerilemesi, yüksek dolgu içeriğinde arayüzey heterojenliğinin artması ve ısıl iletimin lokal olarak değişmesi nedeniyle PP zincir bozunmasının daha erken tetiklenebileceğine işaret etmektedir.

Ağırlıkça %5,0 limon kabuğu içeren kompozitlere elastomer esaslı darbe iyileştirici ilavesi ile birlikte termal bozunma davranışında ilave değişimler gözlenmiştir. SBS katkılı kompozitte T_{onset} değeri 241,61 °C olarak belirlenmiş olup, bu düşüş SBS yapısındaki doymamış bütadien segmentlerinin nispeten düşük termal stabilitesine bağlanmaktadır. Bu segmentler sistem içerisinde erken bozunma merkezleri oluşturabilmektedir [118].

SEBS katkılı kompozitte ise T_{onset} değeri 209,48 °C'ye kadar gerilemiştir. SEBS hidrojenlenmiş yapıya sahip olmakla birlikte daha esnek moleküler segmentler içermesi nedeniyle sistemde farklı bir bozunma kinetiği ortaya çıkarmaktadır. DTG eğrilerinde piklerin daha geniş sıcaklık aralığına yayılması, elastomer fazın PP zincirleri ile etkileşimi sonucunda çok fazlı ve daha kompleks bir bozunma karakterinin geliştiğini göstermektedir [118].



Şekil 5.7 Limon Kabuğu Atıklı Kompozitlere ait a) TGA ve b) DTG Termogramları

Genel olarak değerlendirildiğinde, limon kabuğu ilavesi PP esaslı kompozitlerde erken bozunma eğilimini artırmakta ve özellikle bozunma başlangıç sıcaklığının (T_{onset}) düşmesine neden olmaktadır. Bu durum, lignoselülozik dolgunun daha düşük termal kararlılığa sahip fraksiyonlarının sistemde erken bozunma merkezleri oluşturması ile ilişkilidir. Bununla birlikte, maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık (T_{maks}) değerlerinin büyük ölçüde korunması, yüksek sıcaklık bölgesindeki ana PP zincir bozunma mekanizmasının temel karakterini sürdürdüğünü göstermektedir.

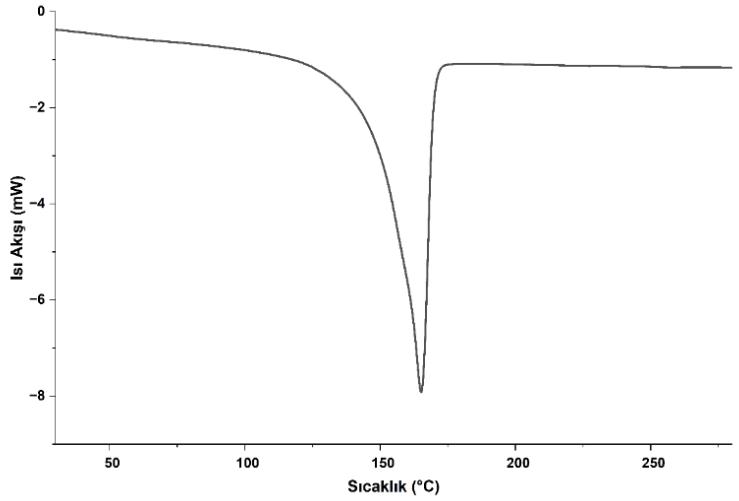
Elastomer katkısı ise sistemin termal davranışını modifiye ederek DTG eğrilerinde daha geniş sıcaklık aralığına yayılmış, çok fazlı bir bozunma karakteri oluşturmakta ve bozunma kinetiğini farklı bir mekanizma doğrultusunda etkilemektedir. Bu

sonuçlar, lignoselülozik dolgu ve elastomer fazın PP matrisi üzerindeki termal etkilerinin birbirinden farklı ve bağımsız mekanizmalar ile gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

5.1.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

PP esaslı kompozitlerin erime başlangıç sıcaklıkları (T_o), erime pik sıcaklıkları (T_m) ve erime entalpileri (ΔH_m) DSC analizi ile saptanmıştır. Tablo 5.3, kompozit malzemelerin DSC analizinden elde edilen verileri ve hesaplanan yüzde kristallik oranlarını (X_c) göstermektedir.

Şekil 5.8'de verilen PP matrisine ait DSC termogramı incelendiğinde, pik maksimum değeri 165,10 °C olan belirgin bir erime piki gözlenmiştir. PP matrisinin erime entalpisi 77,82 J/g olarak ölçülmüş ve kristallik derecesi %37,20 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, PP matrisinin tipik erime davranışı ve yarı kristalin yapısı ile uyumludur [75],[115].



Şekil 5.8 PP Matrisine ait DSC Termogramı

Şekil 5.9'da farklı oranlarda limon kabuğu atığı içeren PP kompozitlere ait DSC termogramları incelendiğinde, limon kabuğu ilavesi ile birlikte erime başlangıç sıcaklığı (T_o) değerlerinde sınırlı ancak sistematik bir artış eğilimi gözlenmiştir. PP matrisinde 112,35 °C olan T_o değeri, limon kabuğu oranının %2,5–%10,0 aralığında artmasıyla birlikte 114,43–118,68°C aralığına yükselmiştir. Buna karşılık, erime pik sıcaklıklarının (T_m) 163,83–165,86 °C aralığında kalarak PP matrisi ile benzer değerler sergilemesi, limon kabuğu atığı ilavesinin PP matrisinin temel erime mekanizmasını değiştirmediğini göstermektedir. Gözlenen T_o artışı, lignoselülozik dolgu partiküllerinin PP zincirlerinin hareketliliğini kısmen sınırlandırması ve

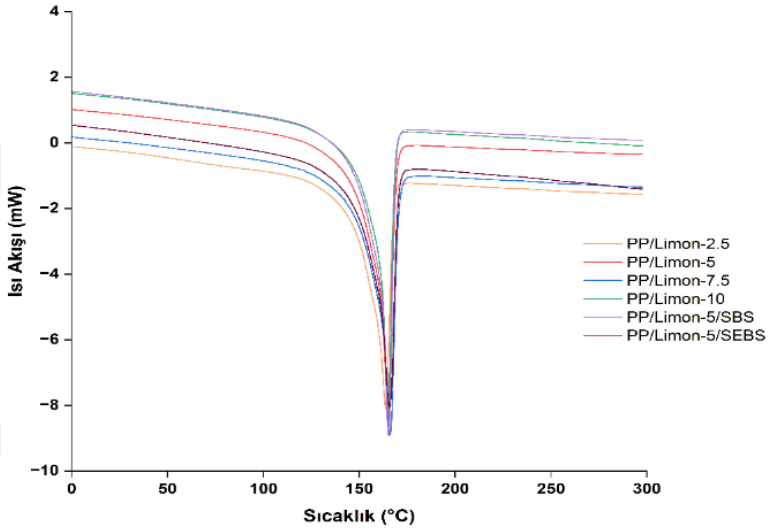
kristal fazın çözünmeye başlaması için daha yüksek enerji gerektirmesi ile ilişkilendirilmektedir. Dolgu faz zincir hareketliliğini sınırlandırarak erime başlangıcını (T_o) geciktirmekte, ancak erime pik sıcaklığında (T_m) belirgin bir değişime yol açmamaktadır [117].

Erime entalpisi (ΔH_m) değerleri incelendiğinde, PP matrisi için 77,82 J/g olarak ölçülen değerin, limon kabuğu atığı içeren kompozitlerde 64,49–67,10 J/g aralığına düştüğü görülmektedir. ΔH_m değerlerindeki bu azalma, kompozit yapıda PP oranının düşmesi ve lignoselülozik dolgunun kristal faza katılmayan amorf bir bileşen olarak sistemde yer alması ile ilişkilendirilmektedir. Ayrıca limon kabuğu atığının lignoselülozik yapısına bağlı olarak PP zincirlerinin düzenli kristal yapı oluşturma kabiliyetini kısmen sınırlaması, kristal bölgelerin gelişimini baskılayıcı bir etki oluşturabilmektedir.

Buna karşın, hesaplanan kristallik derecelerinin (X_c) %36,9–%39,6 aralığında değiştiği görülmektedir. Ağırlıkça %2,5 oranında limon kabuğu atığı içeren kompozit numunenin X_c değeri PP matrisine kıyasla sınırlı düzeyde azalması, düşük limon kabuğu atığı oranlarında partiküllerin zincir düzenlenmesini kısmen engelleyici etkisi ile açıklanabilir. Ancak dolgu oranının %5,0 ve %7,5'a çıkarılması ile kristallik derecelerinde artış eğilimi gözlenmesi, lignoselülozik partiküllerin bu oranlarda heterojen çekirdeklenme merkezleri olarak davranarak kristal oluşumunu teşvik ettiğini düşündürmektedir [112].

Dolgu oranının %10,0'a ulaşmasıyla kristallik derecesinin %39,6'ya yükselmesi, çekirdeklenme etkisinin bu kompozisyon aralığında baskın hâle geldiğini göstermektedir. Bununla birlikte artışın doğrusal olmaması ve sınırlı bir aralıkta kalması, dolgu fazın kristallenme davranışı üzerindeki etkisinin iki yönlü olduğunu ortaya koymaktadır: bir yandan heterojen çekirdeklenme yoluyla kristal oluşumunu desteklerken, diğer yandan artan dolgu–matris arayüz etkileşimleri ve olası partikül aglomerasyonları zincir hareketliliğini kısıtlayarak kristal büyümesini sınırlayabilmektedir [106]. Bu bağlamda, limon kabuğu atığı ilavesinin PP matrisinde kristallik derecesini doğrudan ve sürekli olarak artıran ya da azaltan bir parametre olmadığı; kristallenme davranışının dolgu oranı, dolgu dağılımı ve arayüz etkileşimlerinin birlikte etkisiyle şekillendiği söylenebilir. Dolgu fazın PP matrisinde esas olarak kristal morfolojisini ve çekirdeklenme davranışını etkilediği, toplam kristalin faz oranı üzerindeki etkinin ise sınırlı kaldığı anlaşılmaktadır.

Ağırlıkça %5,0 oranında sabit limon kabuğu atığı içeren elastomer katkılı kompozitlerde kristallenme davranışının elastomer tipine bağlı olarak farklılaştığı görülmektedir. SBS ilavesiyle kristallik derecesi %39,4'e yükselirken, SEBS ilavesiyle bu değer %31,9'a düşmüştür. SBS katkısının PP zincirlerinin yeniden düzenlenmesini kısmen kolaylaştırarak kristal oluşumunu desteklediği; buna karşılık SEBS katkısının daha belirgin amorf karakteri ve faz ayrımı eğilimi nedeniyle kristallenmeyi daha etkin biçimde baskıladığı değerlendirilmektedir. Bu sonuçlar, elastomer türünün PP matrisinin kristallenme davranışı üzerinde seçici ve yönlendirici bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır [115].



Şekil 5.9 Limon Atığı Katkılı Kompozitlerin DSC Termogramları

Tablo 5.3 DSC Analizinden Elde Edilen Veriler

Numune	**T_o (°C)**	**T_m (°C)**	**ΔH_m (J/g)**	**X_c (%)**
PP Matrisi	112,35	165,10	77,82	37,20
PP/Limon-2,5	114.43	163,83	66,05	36,90
PP/Limon-5,0	118,58	164,99	67,10	38,70
PP/Limon-7,5	118,68	165,86	64,49	38,30
PP/Limon-10,0	118,49	163,90	64,53	39,60
PP/Limon-5,0/SBS	118,55	164,35	68,39	39,40
PP/Limon-5,0/SEBS	116,28	165,22	55,27	31,90

Genel olarak DSC sonuçları, limon kabuğu atığı ilavesinin PP matrisinin ana erime pik davranışını ve kristal fazın erime sıcaklığını (T_m) değiştirmediğini; ancak zincir hareketliliğini, kristal gelişimini ve kristal morfolojisini etkileyerek erime başlangıcı (T_o) ve erime entalpisi (ΔH_m) üzerinde sınırlı fakat anlamlı değişimlere neden olduğunu göstermektedir. Katkı oranının artmasıyla gözlenen bu etkilerin doğrusal bir kristallik değişimine yol açmaması, kristallenme davranışının yalnızca dolgu miktarına bağlı olmadığını; dolgu dağılımı, arayüz etkileşimleri ve elastomer fazın varlığı gibi birden fazla parametrenin birlikte etkisiyle şekillendiğini ortaya koymaktadır [110]. Bu durum, sistemde kristal oluşumu ve kristal büyüme süreçlerinin rekabetçi mekanizmalarla kontrol edildiğini göstermektedir.

5.1.6 Eriyik Akış İndeksi (MFI)

PP esaslı kompozitlere ait eriyik akış davranışları, 200 °C sıcaklıkta ve 5 kg yük altında gerçekleştirilen MFI ölçümleri ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.4'te sunulmuştur. MFI testi, polimer eriyik viskozitesinin dolaylı bir göstergesi olup zincir hareketliliği ve moleküler ağırlık ile yakından ilişkilidir [119].

Tablo 5.4 Limon Kabuğu Atığı Katkılı PP Kompozitlere Ait MFI Değerleri

Numune	**MFI (g/10dk)**
PP Matrisi	3,22 ± 0.12
PP/Limon-2,5	3,74 ± 0.08
PP/Limon-5,0	3,85 ± 0.11
PP/Limon-7,5	3,80 ± 0.09
PP/Limon-10,0	3,79 ± 0.13
PP/Limon-5,0/SBS	3,89 ± 0.07
PP/Limon-5,0/SEBS	3,81 ± 0.10

Tablo 5.4 incelendiğinde, PP matrisinin 3,22 ± 0,12 g/10 dk olarak ölçülen MFI değerinin, limon kabuğu atığı ilavesi ile birlikte 3,74–3,85 g/10 dk aralığına yükseldiği görülmektedir. Bu artış yaklaşık %16–20 seviyesindedir. MFI değerindeki yükselme, kompozit sistemde eriyik viskozitesinin azaldığını ve zincir hareketliliğinin arttığını göstermektedir [119].

Düşük dolgu oranlarında (%2,5–%5,0) gözlenen MFI artışı, lignoselülozik dolgunun PP zincirleri arasındaki etkileşimleri kısmen zayıflatması ve arayüzeyde

kayma kolaylığı sağlaması ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca lignoselülozik yapının içerdiği düşük moleküler ağırlıklı fraksiyonların (pektin vb.) sistemde sınırlı bir plastikleştirici etki oluşturabileceği değerlendirilmektedir [120]. Bu durum, eriyik halde zincirlerin daha serbest hareket etmesine ve akışın kolaylaşmasına katkı sağlamaktadır.

Dolgu oranının %2,5'ten %10,0'a çıkarılmasıyla birlikte MFI değerlerinin dar bir aralıkta kalması ve belirgin bir doğrusal artış eğilimi göstermemesi, sistemde iki karşıt mekanizmanın eş zamanlı olarak etkili olduğunu düşündürmektedir. Bir tarafta zincir–zincir etkileşimlerinin zayıflaması ve arayüz kaymasının artması akışı kolaylaştırırken; diğer tarafta artan partikül–partikül teması, hidrodinamik hacim etkisi ve mekanik kilitlenme eğilimi akışı sınırlayıcı rol oynamaktadır. Bu karşıt etkilerin dengelenmesi sonucunda MFI değerleri sınırlı bir bantta kalmaktadır. Bu bulgular, DSC analizlerinde gözlenen zincir hareketliliği değişimleri ve TGA sonuçlarında belirlenen erken bozunma eğilimi ile uyumludur. Lignoselülozik dolgu fazının zincirler arası etkileşimleri modifiye etmesi, hem kristallenme davranışını hem de eriyik akış özelliklerini birlikte etkilemektedir [120].

Sabit %5,0 limon kabuğu içeren kompozitlere elastomer ilavesi ile birlikte MFI değerlerinde sınırlı değişimler gözlenmiştir. PP/Limon-5,0/SBS ve PP/Limon-5,0/SEBS numunelerinde MFI değerleri sırasıyla 3,89 ± 0.07 ve 3,81 ± 0.10 g/10 dk olarak ölçülmüştür.

SBS katkılı sistemde MFI değerinin nispeten daha yüksek olması, SBS'nin PP matrisi ile sınırlı faz uyumu göstermesi ve zincirler arası etkileşimleri daha fazla zayıflatması ile ilişkilendirilebilir. Buna karşılık SEBS katkılı sistemde MFI değerinin SBS'ye kıyasla daha düşük kalması, SEBS'in hidrojenlenmiş yapısı ve PP ile daha iyi faz uyumu sayesinde zincir etkileşimlerinin kısmen korunması ile açıklanabilir [121].

Genel olarak limon kabuğu ilavesi PP kompozitlerinde eriyik akış davranışını artırma eğilimi göstermektedir. Ancak artan dolgu oranlarında partikül etkileşimleri ve hidrodinamik hacim etkileri bu artışı sınırlamaktadır. Elastomer katkıları ise temel akış davranışını kökten değiştirmemekte; ancak faz uyumuna bağlı olarak ikincil düzeyde modifikasyon sağlamaktadır.

5.1.7 Çekme Testi

PP matrisi ve farklı oranlarda limon kabuğu içeren PP kompozitlerin mekanik davranışları; elastisite modülü, çekme mukavemeti ve kopma uzaması parametreleri üzerinden değerlendirilmiştir. Elde edilen elastisite modülü, çekme mukavemeti ve kopma uzaması değerleri Tablo 5.5'te sunulmuş; sonuçların grafiksel gösterimleri ise Şekil 5.10–5.12'de verilmiştir.

Tablo 5.5 Limon Kabuğu Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Çekme Testi Sonuçları

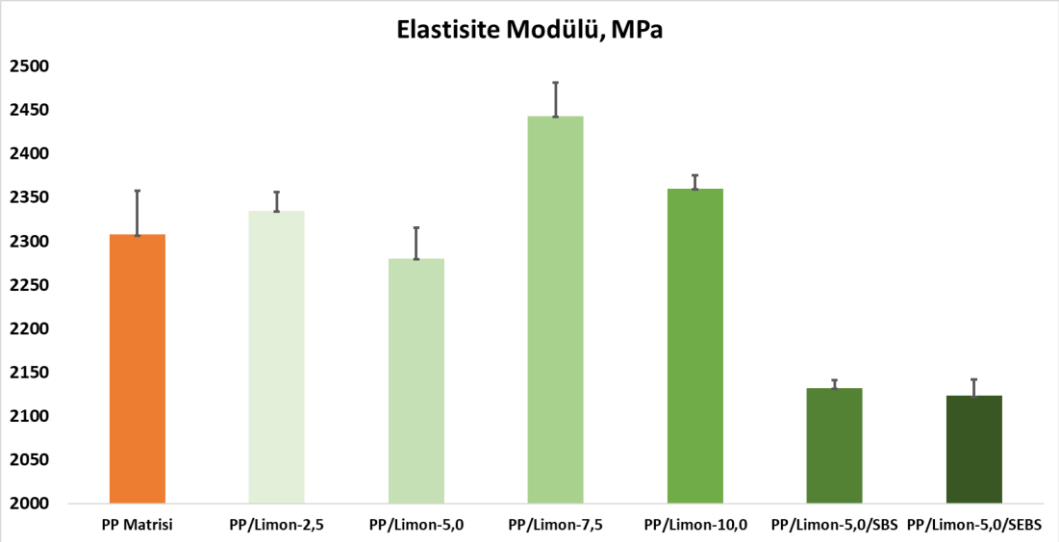
Numune	Elastisite Modül (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)
PP Matrisi	2307,43 ± 49,81	34,04 ± 0,52	18,21 ± 7,08
PP/Limon-2,5	2334,59 ± 21,64	35,18 ± 0,18	7,54 ± 1,11
PP/Limon-5,0	2280,15 ± 35,25	33,91 ± 0,51	5,77 ± 0,55
PP/Limon-7,5	2443,00 ± 38,25	33,40 ± 0,59	4,30 ± 0,12
PP/Limon-10,0	2359,89 ± 14,99	33,20 ± 0,36	4,89 ± 0,67
PP/Limon-5,0/SBS	2132,07 ± 9,17	31,97 ± 0,40	6,53 ± 0,42
PP/Limon-5,0/SEBS	2123,14 ± 18,71	31,41 ± 0,22	9,65 ± 1,63

Tablo 5.5 incelendiğinde PP matrisinin elastisite modülü 2307,43 ± 49,81 MPa olarak ölçülmüştür. %2,5 limon kabuğu ilavesi ile elastisite modül 2334,59 ± 21,64 MPa değerine yükselmiş olup bu artış (~%1,18) düşük dolgu oranında lignoselülozik partiküllerin matriste nispeten homojen dağılması ve yük transferine katkı sağlaması ile ilişkilendirilebilir. Benzer şekilde lignoselülozik dolgu içeren PP kompozitlerde düşük oranlarda modül artışı literatürde de rapor edilmiştir [122-123].

Dolgu oranı %5,0'e çıkarıldığında elastisite modülü 2280,15 ± 35,25 MPa'a düşmüştür. Bu durum, partikül–partikül etkileşimlerinin artması, lokal gerilme yığılmaları ve ara yüzey süreksizlikleri ile açıklanabilir. Ancak %7,5 dolgu oranında modül 2443,00 ± 38,25 MPa'a ulaşarak belirgin bir artış göstermiştir. Bu artış, rijit lignoselülozik fazın zincir segment hareketliliğini kısıtlaması ve kompozitin elastik deformasyona karşı direncini artırması ile ilişkilidir. Oksman ve Clemons ile Essabih ve arkadaşları lignoselülozik takviyenin PP matrisinde rijitlik artışı sağladığını bildirmiştir [103], [117].

%10 dolgu oranında modül 2359,89 ± 14,99 MPa'a gerilemiştir. Yüksek dolgu içeriklerinde heterojen dağılım, aglomerasyon eğilimi ve ara yüzey zayıflıkları etkin yük transferini sınırlayarak modül artışını baskılayabilmektedir [124].

Elastomerik darbe iyileştirici ajan ilavesi ile modül değerleri sırasıyla 2132,07 ± 9,17 MPa ve 2123,14 ± 18,71 MPa olarak ölçülmüştür. Elastomer fazın düşük modüllü ve sünek karakteri, kompozitin toplam rijitliğini düşürmüştür. Benzer şekilde Abreu et al. ve Lou et al., SEBS ve SBS modifikasyonunun PP sistemlerinde elastisite modülünü azalttığını bildirmiştir [125-126].

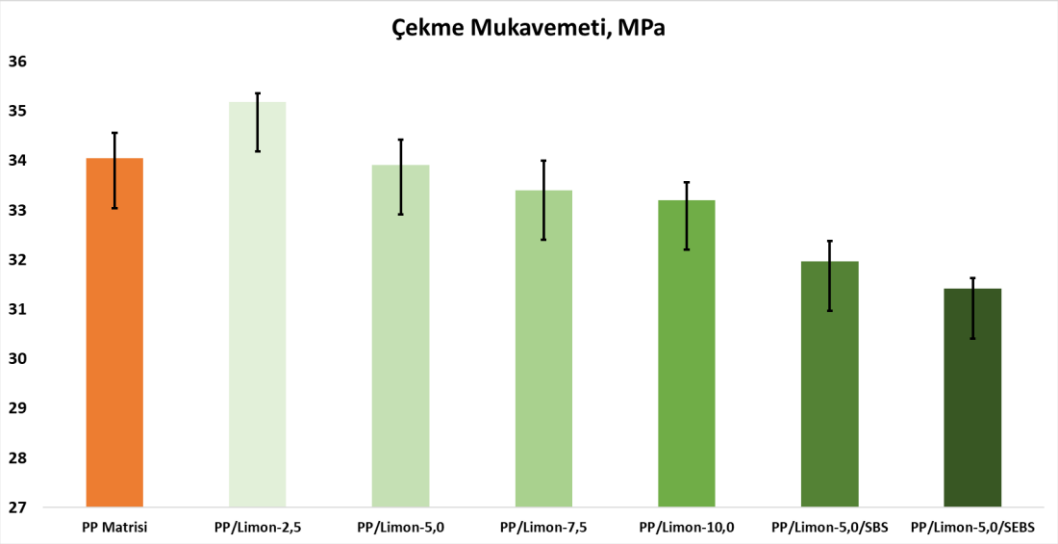


Şekil 5.10 Limon Kabuğu Katkılı PP Kompozitlerin Elastisite Modül Değerleri

PP matrisinin çekme mukavemeti 34,04 ± 0,52 MPa olarak ölçülmüştür. %2,5 dolgu oranında mukavemet 35,18 ± 0,18 MPa değerine yükselmiş (~%3,35 artış) ve düşük dolgu seviyesinde etkin ara yüzey etkileşiminin yük transferine katkı sağlamıştır. Ancak dolgu oranının %5, %7,5 ve %10'a çıkarılmasıyla çekme mukavemetinde sırasıyla 33,91 ± 0,51 MPa, 33,40 ± 0,59 MPa ve 33,20 ± 0,36 MPa değerleri elde edilmiştir. Bu azalma, lignoselülozik partiküllerin PP matrisi ile sınırlı ara yüzey adezyonu, dolgu kaynaklı gerilme yığılmaları ve çatlak başlatıcı bölgelerin artışı ile açıklanabilir. Benzer şekilde Malkapuram et al. ve Faruk et al., doğal lif takviyeli PP kompozitlerde dolgu oranı arttıkça çekme mukavemetinde düşüş gözlenebileceğini rapor etmiştir [37, [47]].

Elastomerik darbe iyileştirici ajan ilavesi ile çekme mukavemeti SBS için 31,97 ± 0,40 MPa, SEBS için 31,41 ± 0,22 MPa olarak belirlenmiştir. Elastomer fazın yumuşak karakteri ve iki fazlı morfolojinin oluşması mukavemet değerlerinde

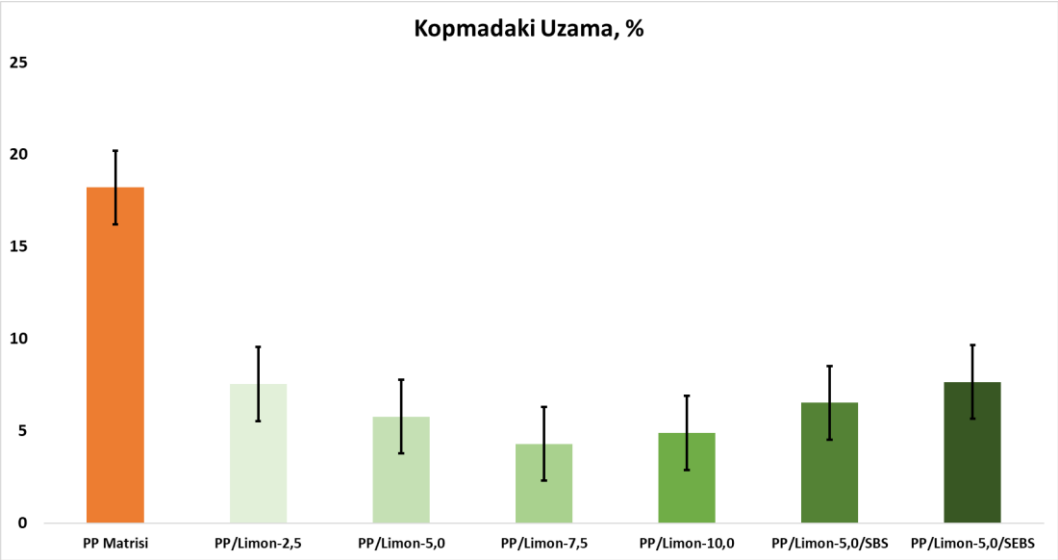
azalmaya yol açmıştır. Liu et al. ve Denac et al. PP/elastomer sistemlerinde benzer mukavemet düşüşleri bildirmiştir [118], [121].



Şekil 5.11 Limon Kabuğu Katkılı PP Kompozitlerin Çekme Mukavemet Değerleri

PP matrisinin kopma uzaması %18,21 ± 7,08 olarak belirlenmiştir. Limon kabuğu ilavesiyle kopma uzamasında belirgin bir azalma gözlenmiş; %2,5, %5, %7,5 ve %10 dolgu oranlarında sırasıyla %7,54, %5,77, %4,30 ve %4,89 değerleri elde edilmiştir. Rijit lignoselülozik fazın zincir hareketliliğini kısıtlaması ve plastik deformasyonu sınırlandırması bu düşüşün temel nedenidir. Bu davranış lignoselülozik dolgulu PP sistemleri için tipiktir [117],

Elastomerik darbe iyileştirici ajan ilavesi ile kopma uzaması SBS için %6,53 ± 0,42, SEBS için %9,65 ± 1,63 olarak belirlenmiştir. SEBS modifikasyonunun kopma uzamasını daha belirgin artırması, SEBS'in PP matrisi ile daha iyi uyum göstermesi ve enerji sönümleme kapasitesinin yüksek olması ile ilişkilendirilebilir. Bu bulgular literatürde rapor edilen PP/SEBS sistemleri ile uyumludur [108], [121].



Şekil 5.12 Limon Kabuğu Katkılı PP Kompozitlerin Kopma Uzama Değerleri

Sonuç olarak, limon kabuğu atığı ilavesi PP matrisinde rijitlik artışı sağlarken süneklik ve çekme mukavemetinde sınırlı düşüşlere neden olmuştur. Elastomer modifikasyonu rijitliği azaltırken süneklik kazandırmış ve mekanik davranışı daha dengeli hale getirmiştir. Elde edilen bulgular literatürde rapor edilen lignoselülozik takviyeli ve elastomer modifiyeli PP kompozit sistemleri ile uyumlu sonuçlar göstermektedir.

5.1.8 Eğme Testi

PP esaslı kompozitlerin eğme yükleri altındaki rijitlik ve dayanım davranışlarını belirlemek amacıyla üç nokta eğme testi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen eğme modülü ve eğme dayanımı sonuçları Tablo 5.6'da sunulmuş, sonuçların grafiksel gösterimleri ise Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'te verilmiştir.

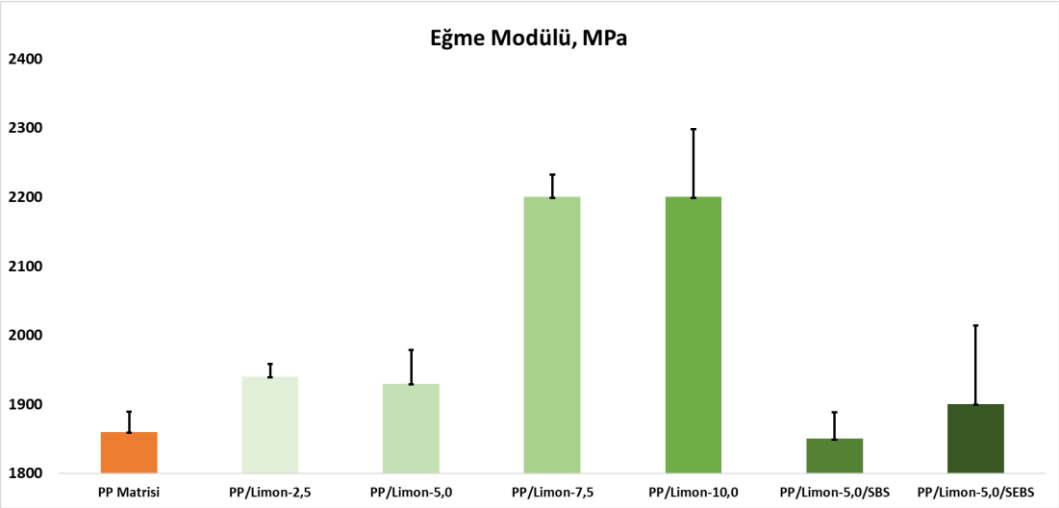
Tablo 5.6 Limon Kabuğu Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Eğme Testi Sonuçları

Numune	Eğme Modülü (MPa)	Eğme Dayanımı (MPa)
PP Matrisi	1860 ± 29,2	47,4 ± 0,79
PP/Limon-2,5	1940 ± 18,2	50,5 ± 0,61
PP/Limon-5,0	1930 ± 48,8	50,5 ± 0,82
PP/Limon-7,5	2200 ± 32,1	52,9 ± 0,34
PP/Limon-10,0	2200 ± 98,1	52,6 ± 0,17
PP/Limon-5,0/SBS	1850 ± 38,0	48,1 ± 0,70
PP/Limon-5,0/SEBS	1900 ± 114,0	48,6 ± 1,67

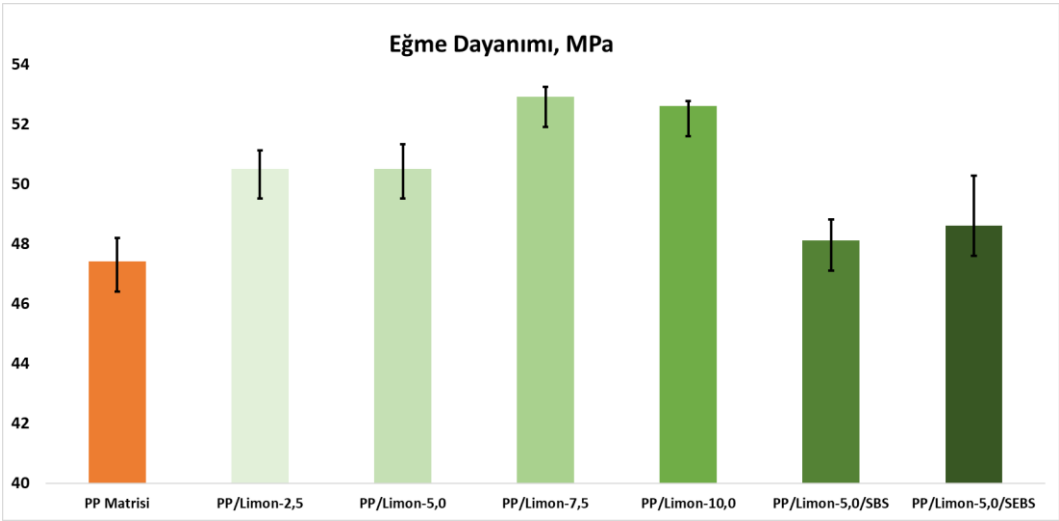
PP matrisinin eğme modülü 1860 ± 29,2 MPa, eğme dayanımı ise 47,4 ± 0,79 MPa olarak ölçülmüştür. Ağırlıkça %2,5 ve %5,0 oranlarında limon kabuğu atığı ilavesi ile eğme modülü sırasıyla 1940 ± 18,2 MPa ve 1930 ± 48,8 MPa değerlerine yükselmiş ve bu artış, matrise kıyasla yaklaşık %3–4 seviyesinde rijitlik kazanımı sağlamıştır. Eğme dayanımı da her iki oranda 50,5 MPa seviyesine çıkarak yaklaşık %6,5 artış göstermiştir. Bu durum, düşük dolgu oranlarında lignoselülozik partiküllerin PP matrisi içerisinde yük transferine katkı sağlayabildiğini ve elastik deformasyon direncini artırdığını göstermektedir [120].

Dolgu oranının %7,5 ve %10,0'a çıkarılmasıyla eğme modülü belirgin şekilde artmış ve her iki formülasyonda da 2200 MPa'a ulaşmıştır. Bu yaklaşık %18,0'lik artış, rijit lignoselülozik dolgu fazının PP matrisi içerisinde taşıyıcı eleman gibi davranarak sistemin elastik modülünü yükseltmesi ile açıklanmaktadır [117]. Eğme dayanımı da %7,5 oranında 52,9 ± 0,34 MPa ile en yüksek değerine ulaşmış, %10,0 oranında ise sınırlı bir düşüşle 52,6 ± 0,17 MPa olarak ölçülmüştür. Bu küçük düşüş, yüksek dolgu oranlarında artan heterojenlik ve olası arayüz süreksizlikleri ile ilişkilendirilebilir. Standart sapma değerlerinin özellikle %10,0 dolgu oranında artması, yapısal dağılımın daha heterojen hâle geldiğini desteklemektedir.

Ağırlıkça %5,0 sabit limon kabuğu içeriğinde elastomer esaslı darbe iyileştirici ajan ilavesinin eğme davranışı üzerindeki etkisi incelendiğinde, PP/Limon-5/SBS ve PP/Limon-5/SEBS kompozit numunelerinde eğme modülü sırasıyla 1850 ± 38,0 MPa ve 1900 ± 114,0 MPa olarak ölçülmüştür. Bu değerler, elastomer esaslı darbe iyileştirici ajan içermeyen %5,0 dolgu oranlı kompozite kıyasla sınırlı bir azalma göstermektedir. Eğme dayanımı ise SBS ve SEBS katkılı numunelerde sırasıyla 48,1 ± 0,70 MPa ve 48,6 ± 1,67 MPa olarak belirlenmiştir. Elastomer fazın matriste daha sünek ve düşük modüllü bir ikinci faz oluşturması, sistemin rijitliğini sınırlı ölçüde azaltmıştır. Ancak buna karşılık enerji sönümleme kapasitesini artırmıştır [115], [121].



Şekil 5.13 Limon Kabuğu Katkılı PP Kompozitlerin Eğme Modülü Değerleri



Şekil 5.14 Limon Kabuğu Katkılı PP Kompozitlerin Eğme Dayanımı Değerleri

Genel olarak değerlendirildiğinde, limon kabuğu atığı ilavesinin eğme modülü üzerinde belirgin bir rijitlik artışı sağladığı ve özellikle yüksek dolgu oranlarında kompozit sistemin daha sert bir karakter kazandığı belirlenmiştir. Bu durum, lignoselülozik dolgu fazının PP matrisi içerisinde yük taşıyıcı bir bileşen gibi davranarak elastik deformasyona karşı direnci artırması ile ilişkilendirilmektedir.

5.1.9 Izod Darbe Mukavemet Testi

PP esaslı kompozitlerin ani yükler altında absorplayabildikleri enerji miktarını belirlemek ve buna bağlı darbe davranışlarını değerlendirmek amacıyla izod çentikli darbe mukavemet testi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen darbe dayanımı sonuçları Tablo 5.7'de, sonuçların karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesine olanak sağlayan grafiksel gösterim ise Şekil 5.15'de sunulmuştur.

Tablo 5.7 Limon Kabuğu Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Darbe Testi Sonuçları

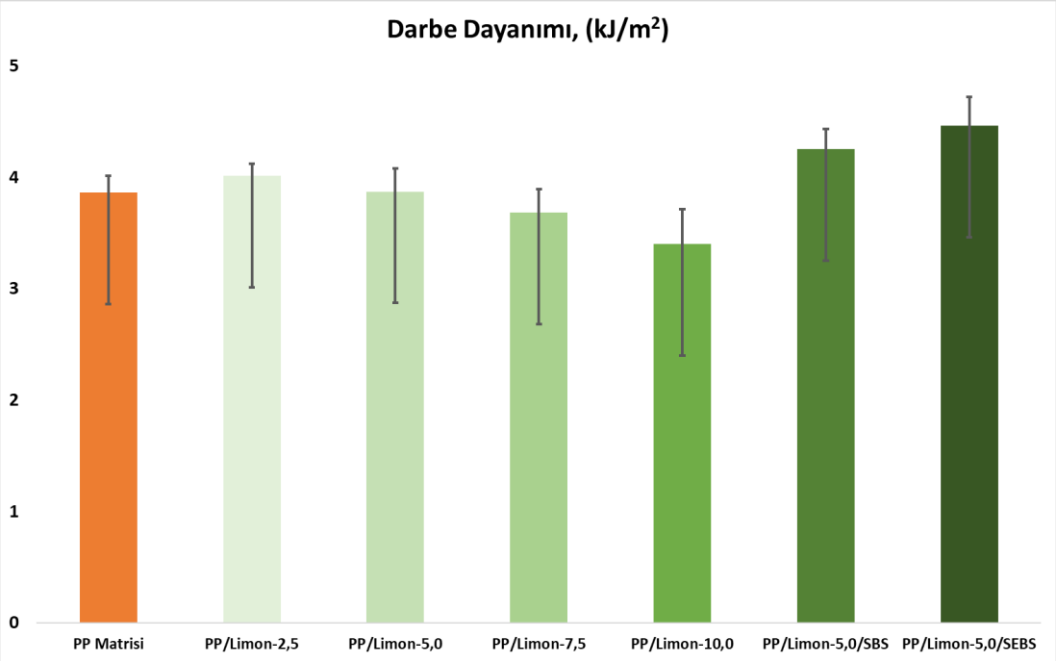
Numune	Darbe Dayanımı (kJ/m^2)
PP Matrisi	3,86 ± 0,15
PP/Limon-2,5	4,01 ± 0,11
PP/Limon-5,0	3,87 ± 0,21
PP/Limon-7,5	3,68 ± 0,21
PP/Limon-10,0	3,40 ± 0,31
PP/Limon-5,0/SBS	4,25 ± 0,28
PP/Limon-5,0/SEBS	4,46 ± 0,26

Tablo 5.7 incelendiğinde, PP matrisinin darbe dayanımı 3,86 ± 0,15 kJ/m² olarak ölçülmüştür. Ağırlıkça %2,5 oranında limon kabuğu atığı ilavesi ile darbe dayanımı 4,01 ± 0,11 kJ/m² değerine ulaşmış ve matrise kıyasla sınırlı bir artış göstermiştir. Bu durum, düşük dolgu oranında partiküllerin PP matrisi içerisinde daha homojen dağılması ve çatlak ilerlemesinin kısmen saptırılması ile ilişkilendirilebilir. Limon kabuğunun lignoselülozik yapısı, düşük oranlarda mikro-mekanik kilitlenme mekanizmasını destekleyerek kırılma sırasında enerji yutulumuna katkı sağlamaktadır [113], [120].

Buna karşılık, dolgu oranının %5,0'dan %10,0'a çıkarılması ile darbe dayanımında kademeli bir azalma gözlenmiştir. %7,5 ve %10,0 oranlarında darbe dayanımı sırasıyla 3,68 ± 0,21 kJ/m² ve 3,40 ± 0,31 kJ/m² değerlerine düşmüştür. Artan dolgu içeriği, polimer zincir hareketliliğini kısıtlamakta ve hidrofobik PP matrisi ile hidrofilik limon kabuğu arasındaki sınırlı arayüzey adhezyonu nedeniyle gerilme yığılmalarına yol açmaktadır. Bu durum çatlak başlatıcı bölgelerin artmasına, kırılma yüzeyinde boşluk oluşumuna ve gevrek kırılma eğiliminin belirginleşmesine neden olmaktadır. Standart sapma değerlerindeki artış da yapısal heterojenliğin yükseldiğini desteklemektedir [37], [117].

Ağırlıkça %5,0 sabit limon kabuğu oranında elastomer esaslı darbe iyileştirici ajan ilavesi ile darbe dayanımında belirgin bir iyileşme elde edilmiştir. SBS katkılı kompozitte darbe dayanımı 4,25 ± 0,28 kJ/m², SEBS katkılı kompozitte ise 4,46 ± 0,26 kJ/m² olarak ölçülmüştür. Elastomer esaslı fazın matriste oluşturduğu enerji sönümleyici yapı, zincir segment hareketliliğini artırarak plastik deformasyon

mekanizmalarını aktive etmiş ve çatlak ilerlemesini sınırlamıştır. SEBS katkılı sistemde gözlenen daha yüksek performans, doymuş orta blok yapısının matrise daha iyi uyum sağlaması ve daha etkin enerji absorpsiyonu ile açıklanabilir [115], [121], [125].



Şekil 5.15 Limon Kabuğu Katkılı PP Kompozitlerin Darbe Dayanımı Grafiği

Genel olarak değerlendirildiğinde, limon kabuğu atığı ilavesinin düşük oranlarda PP matrisinin darbe dayanımını koruyabildiği görülmüştür. Ancak dolgu miktarının artması ile birlikte polimer zincir hareketliliğinin kısıtlanması, hidrofobik PP matrisi ile hidrofilik lignoselülozik faz arasındaki arayüzey aderansının sınırlı kalması ve gerilme yığılmalarının artması nedeniyle kompozit yapının daha gevrek bir kırılma davranışı sergilediği belirlenmiştir. Benzer şekilde, lignoselülozik dolgu içeren PP kompozitlerde dolgu oranının artışı ile darbe dayanımında azalma görüldüğü literatürde de rapor edilmiştir. Doğal lif ve dolgu takviyeli PP kompozit sistemlerinde elastomer esaslı darbe iyileştirici ajan ilavesinin ise darbe performansını iyileştirdiği ve ikinci bir enerji sönümleyici faz oluşturarak çatlak ilerlemesini sınırlandırdığı Oksman ve ark. tarafından bildirilmiştir [117]. Bu çalışmada da elastomer esaslı darbe iyileştirici ajan ilavesiyle benzer bir eğilim gözlenmiştir. Özellikle SEBS katkılı kompozit sistemlerde enerji absorpsiyon kapasitesinin arttığı ve tarımsal atık esaslı kompozit sistemin darbe performansının anlamlı düzeyde iyileştirildiği sonucuna ulaşılmıştır.

5.2 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitler

Lavanta distilasyon atığı, uçucu yağ üretimi sonrasında yüksek miktarlarda ortaya çıkan, yenilenebilir ve lignoselülozik yapıya sahip bir tarımsal yan üründür [85-86]. Yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenleri sayesinde polimer kompozit sistemlerde potansiyel bir takviye malzemesi olarak değerlendirilebilmektedir. Düşük maliyetli ve biyobazlı olması, lavanta atığını sürdürülebilir kompozit geliştirme çalışmaları açısından cazip hale getirmektedir. Literatürde lavanta ve benzeri bitkisel kökenli lignoselülozik atıkların kimyasal ve morfolojik özelliklerinin kompozit performansına etkilerini inceleyen çalışmalar, bu tür atıkların yapısal takviye ve fonksiyonel katkı olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir [86-87].

Lavanta distilasyon atığını diğer lignoselülozik atıklardan ayıran temel özelliklerden biri, distilasyon sonrası kalan bitkisel yapıda bulunabilen aromatik ve fenolik bileşenlerdir. Bu bileşenler dolgu yüzey enerjisini ve polaritesini etkileyerek matris–dolgu arayüz etkileşimlerini modifiye edebilmektedir. Bu yönü ile lavanta atığı yalnızca fiziksel bir dolgu değil, aynı zamanda arayüz davranışını etkileyebilecek potansiyel bir fonksiyonel katkı olarak değerlendirilebilir [90].

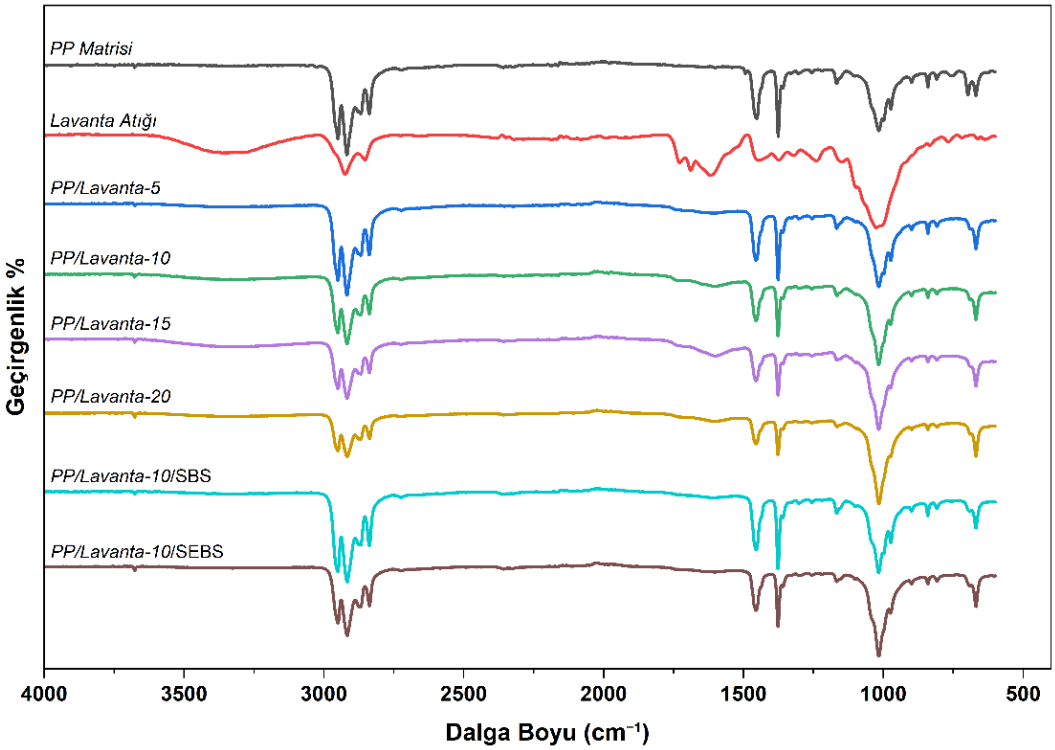
Bununla birlikte, lignoselülozik yapının hidrofilik karakteri ile PP matrisinin hidrofobik doğası arasındaki uyumsuzluk arayüz adezyonunun sınırlı kalmasına neden olabilmektedir. Bu uyumsuzluk özellikle yüksek dolgu oranlarında daha belirgin hale gelerek kompozitlerin mekanik ve termal performansını etkileyebilmektedir [92]. Dolayısıyla lavanta atığının kompozit sistemdeki etkisi, dolgu oranı ve arayüz uyumu birlikte değerlendirilerek analiz edilmelidir.

Bu kapsamda lavanta distilasyon atığı, ağırlıkça %5,0, %10,0, %15,0 ve %20,0 oranlarında ekstrüzyon yöntemi ile PP matrisi içerisine dahil edilmiştir. Seçilen bu oran aralığı, düşük dolgu miktarında olası çekirdeklenme etkilerinin; yüksek dolgu miktarında ise arayüz zayıflığı ve gevrekleşme eğiliminin sistematik olarak incelenmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca artan dolgu oranına bağlı gevrekleşme eğilimini dengelemek amacıyla, lavanta distilasyon atığı oranı %10,0 olarak sabit tutulan kompozitlere ağırlıkça %3,0 oranında elastomer esaslı darbe iyileştirici ajan ilave edilmiştir. Böylece hem dolgu oranının hem de elastomer katkısının kompozit performansı üzerindeki etkileri sistematik biçimde değerlendirilmiştir.

5.2.1 FTIR Analizi

İki farklı MFI değerlerine sahip homopolimer PP ve %12,0 talk içeren PP matrisi, lavanta atığı ve farklı oranlarda lavanta atığı ile %10,0 oranında sabit dolgu oranında darbe iyileştirici ajan içeren kompozitlere ait FTIR spektrumları Şekil 5.16'da sunulmuştur.

PP matrisine özgü karakteristik alifatik ve kristalin faz bantlar, önceki bölümde (Bölüm 5.1.1) ayrıntılı olarak ele alındığından dolayı bu bölümde lavanta atığı ve lavanta atığı katkılı kompozit sistemlere özgü farklılıklar değerlendirilmiştir.



Şekil 5.16 PP Matrisi, Lavanta Atığı ve Lavanta Atıklı PP Kompozitlere ait FTIR Spektrumları

Lavanta atığına ait FTIR spektrumunda, lignoselülozik biyokütle yapısına özgü karakteristik bantlar açık şekilde ayırt edilmektedir. 3300–3400 cm^{-1} aralığında gözlenen geniş bant, hidroksil (–OH) gruplarının gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilmekte olup, selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenlerinin varlığını göstermektedir. 2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} bantları alifatik zincir yapısındaki C–H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1605–1515 cm^{-1} aralığında izlenen zayıf ve geniş bantlar, lavanta atığının lignin içeriğinden kaynaklanan aromatik C=C gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilmiştir. 1260–1230 cm^{-1} bantları fenolik yapılara ait C–O gerilme titreşimlerini, 1008 cm^{-1}'de görülen bant selüloz ve

hemiselüloz yapılarındaki C–O ve C–O–C titreşimlerini temsil etmektedir [103-105].

Farklı oranlarda lavanta atığı içeren PP kompozitlerin FTIR spektrumları incelendiğinde, PP matrisine ait karakteristik bant konumlarının tüm formülasyonlarda korunduğu görülmektedir. Bu kapsamda, 2950 cm^{-1} ve 2838 cm^{-1} (C–H gerilme), 1455 cm^{-1} ve 1375 cm^{-1} (–CH_2– ve –CH_3 eğilme) ile izotaktik PP yapısına özgü 1167 cm^{-1}, 998 cm^{-1} ve 973 cm^{-1} bantları tüm lavanta katkılı kompozitlerde belirgin olarak izlenmiştir. Ayrıca PP matrisi içerisinde mineral dolgu olarak kullanılan talktan kaynaklanan 700 cm^{-1}'deki Si–O titreşimlerine ait bant, lavanta atığı ilavesi ile birlikte spektrumlarda korunmuştur [100-102].

Buna ek olarak, lavanta atığına özgü lignoselülozik bileşenlerden kaynaklanan bantların şiddetlerinde dolgu oranına bağlı olarak kademeli değişimler gözlenmiştir. Özellikle 1605 cm^{-1} ve 1515 cm^{-1}'de lignin yapısına ait aromatik C=C titreşimleri ile 1260 cm^{-1} ve 1230 cm^{-1} aralığında fenolik yapılara ait C–O gerilme titreşimlerinin, düşük dolgu oranlarında (%5,0–10,0) kompozit spektrumlarında zayıf omuzlar şeklinde izlenirken, dolgu oranının %15,0 ve %20,0'ye çıkarılması ile birlikte bu bantların daha belirgin hâle geldiği belirlenmiştir. Benzer şekilde, 1008 cm^{-1}'deki selüloz ve hemiselüloz yapılarından kaynaklanan C–O ve C–O–C titreşimlerine ait bantların şiddetinde dolgu oranının artmasıyla birlikte düzenli bir artış eğilimi gözlenmiştir. Bununla birlikte, söz konusu bantların dalga sayılarında belirgin bir kayma olmaması ve yeni fonksiyonel grup bantlarının oluşmaması, lavanta atığı ile PP matrisi arasındaki etkileşimin dolgu oranı artsa dahi kimyasal bağlanma yerine ağırlıklı olarak fiziksel etkileşimler yoluyla gerçekleştiğini göstermektedir [106].

Ağırlıkça %10,0 oranında sabit lavanta atığı ve elastomer katkısı içeren kompozitlerde FTIR spektrumları incelendiğinde, 1642 cm^{-1}'de zayıf bir bant oluşumu gözlenmiştir. Bu bant SBS katkılı sistemlerde daha belirgin olup, SBS yapısındaki aromatik ve doymamış segmentlere atfedilebilir. Ancak bant şiddetinin düşük olması ve PP'ye ait ana bantlarda kayma gözlenmemesi, elastomer katkısının sisteme kimyasal reaksiyon yoluyla değil, faz uyumu ve fiziksel etkileşim mekanizmaları üzerinden dahil olduğunu göstermektedir [107-108].

Genel olarak değerlendirildiğinde, FTIR sonuçları lavanta atığı ilavesinin PP matrisinde yeni kimyasal bağ oluşumuna neden olmadığını ve kompozit sistemlerde gözlenen değişimlerin dolgu oranına bağlı fiziksel etkileşimler ve arayüz davranışı ile ilişkili olduğunu ortaya koymaktadır.

5.2.2 SEM Analizi

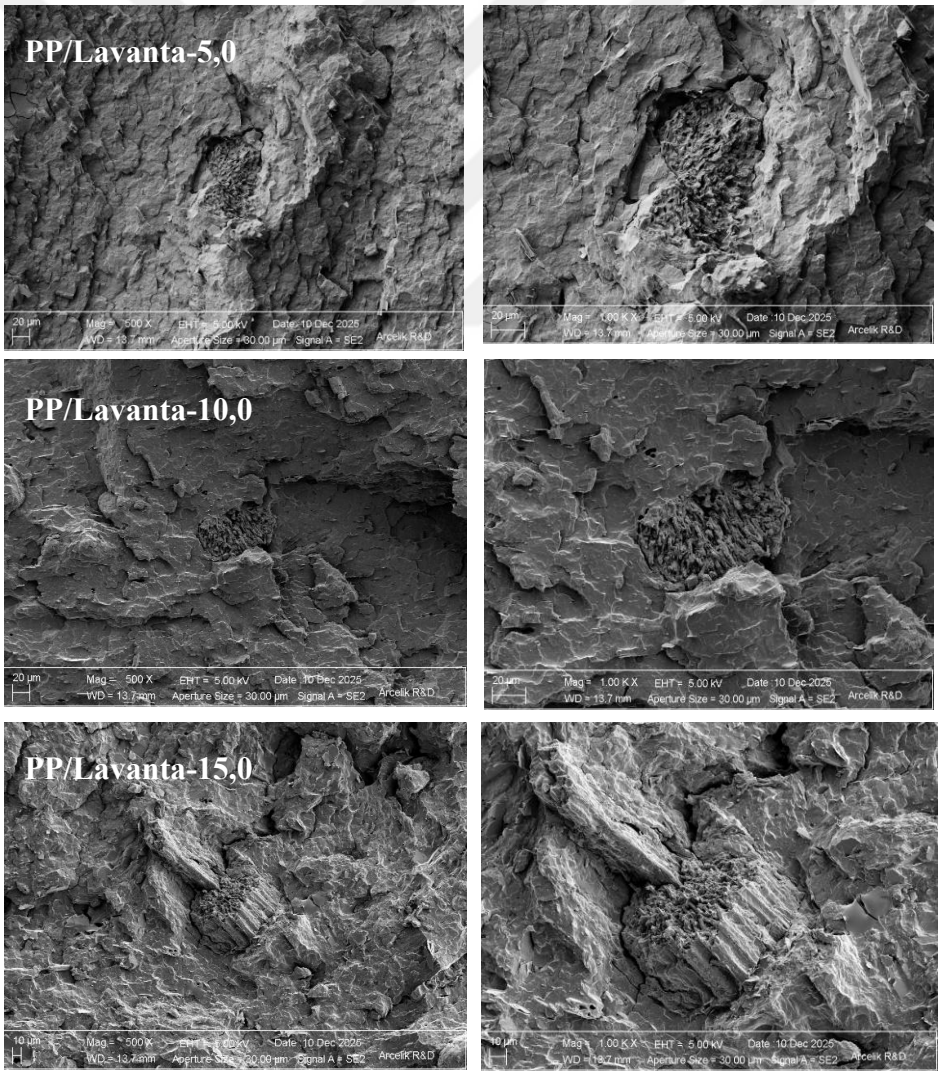
PP esaslı kompozitlere ait 500x ve 1000x büyütmedeki kırılma yüzeyi SEM görüntüleri Şekil 5.16–5.17'de sunulmuştur. Numuneler sıvı azot ortamında kırılarak gevrek kırılma yüzeyi elde edilmiş ve böylece plastik deformasyon etkisi minimize edilerek dolgu–matris arayüz davranışı ile partikül dağılımı daha güvenilir biçimde değerlendirilmiştir.

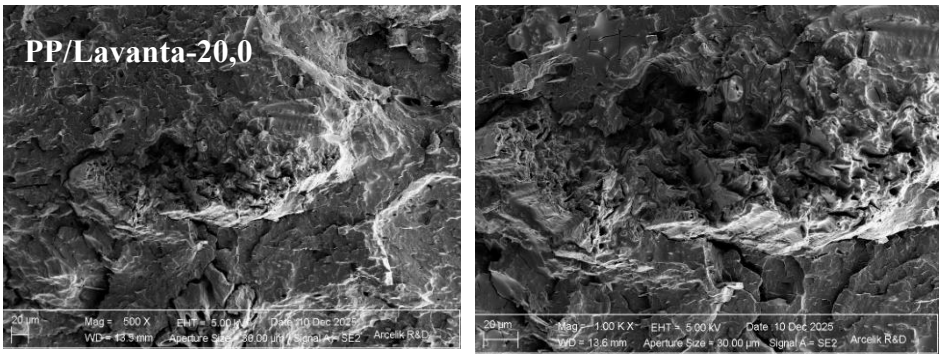
Şekil 5.16'da sunulan lavanta distilasyon atığı katkılı PP kompozitlerin SEM görüntüleri incelendiğinde, PP matrisine ait kırılma yüzeylerinin nispeten daha düzgün ve plastik deformasyon izleri içeren bir morfoloji sergilediği dikkate alındığında, lavanta atığı ilavesiyle birlikte daha pürüzlü ve heterojen bir kırılma yüzeyi yapısının oluştuğu açıkça görülmektedir. Bu durum, dolgu fazının kırılma mekanizması üzerindeki belirgin etkisini ortaya koymaktadır. Lavanta atığının lignoselülozik ve hidrofilik karakteri nedeniyle dolgu partiküllerinin PP matrisi içerisinde homojen bir dağılım sergileyemediği ve kırılma yüzeyinde yer yer aglomera bölgeleri ile arayüz boşluklarının oluştuğu gözlenmiştir. Bu morfolojik yapı, lavanta atığı ile hidrofob PP matrisi arasındaki sınırlı arayüz aderansına işaret etmektedir [111].

Ağırlıkça %5,0 oranında lavanta atığı içeren kompozitlerin kırılma yüzeyi SEM görüntülerinde, dolgu partiküllerinin PP matrisi içerisinde kısmen gömülü ve yer yer matris tarafından sarılmış durumda olduğu gözlenmiştir. Ancak partikül çevresinde lokal arayüz boşluklarının ve sınırlı arayüz ayrılmalarının oluşması, lavanta atığı ile PP matrisi arasında yalnızca yerel bölgelerde kısmi mekanik kilitlenme sağlanabildiğini ve genel arayüz uyumunun ise sınırlı kaldığını göstermektedir. Lavanta distilasyon atığı oranının ağırlıkça %10,0'a çıkarılması ile birlikte kırılma yüzeyinde dolgu partiküllerinin daha belirgin hale geldiği ve partikül–matris arayüzünde kopma izleri ve boşluk oluşumlarının arttığı görülmüştür. Bu durum, dolgu oranının artmasıyla birlikte yük transferinin arayüz zayıflıkları nedeniyle sınırlı kaldığını göstermektedir. Kırılma yüzeyinde gözlenen

bu morfolojik değişimler, artan dolgu oranı ile birlikte arayüz adhezyonunun azaldığını desteklemektedir [112].

Lavanta distilasyon atığı oranının ağırlıkça %15,0 ve %20,0'ye ulaşması ile birlikte kırılma yüzeyinde belirgin morfolojik heterojenlik, yoğun arayüz boşlukları ve lavanta atığına özgü lifsi ve tabakamsı yapıların matris içerisinden çekilerek çıktığı bölgeler daha belirgin hâle gelmiştir. Bu numunelerde dolgu partiküllerinin PP matrisi tarafından yeterince ıslatılamadığı ve yük altında kolaylıkla matristen ayrıldığı gözlenmiş olup, bu durum yüksek dolgu oranlarında mekanik özelliklerde gözlenen düşüşlerle uyumlu bir morfolojik davranış sergilemektedir. Artan dolgu oranı ile birlikte kırılma sürecinin arayüz kontrollü bir mekanizmaya yöneldiği anlaşılmaktadır [112].

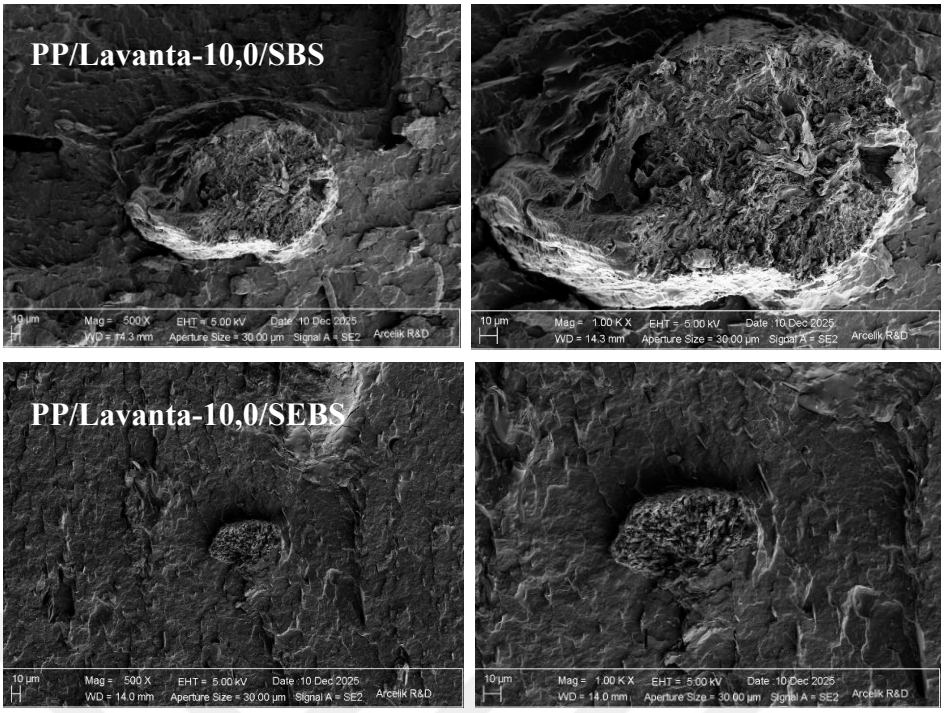




Şekil 5.17 Lavanta Atığı Katkılı Kompozitlere ait Kırılma Yüzeylerine ait a)500x ve b)1000x Büyütmelerdeki SEM Görüntüleri

Ağırlıkça %10,0 oranında sabit lavanta distilasyon atığı içeren ve elastomer esaslı darbe iyileştirici ajanlar ilave edilerek üretilen kompozitlerin kırılma yüzeyi SEM görüntüleri Şekil 5.18'de sunulmuştur. SBS katkılı kompozitlerde, lavanta atığı partikülleri çevresinde daha belirgin plastik deformasyon bölgeleri, lokal yırtılma izleri ve çatlak ilerleme yollarının kısmen saptırıldığı morfolojik yapılar gözlenmiştir. Bu durum, SBS fazının PP matrisi içerisinde enerji sönümleyici bir ara faz oluşturarak kırılma sırasında çatlak ilerlemesini modifiye ettiğini göstermektedir. Bununla birlikte, bazı bölgelerde partikül–matris arayüzünde kopma izleri ve arayüz boşluklarının varlığını sürdürmesi, SBS ilavesine rağmen lavanta atığı–PP arayüzünde etkili etkileşimlerin gerçekleşmediğine işaret etmektedir [107].

SEBS katkılı kompozitlerin kırılma yüzeyleri incelendiğinde ise SBS içeren sistemlere kıyasla daha düzgün ve daha homojen bir morfoloji gözlenmiştir. Lavanta atığı partiküllerinin matris içerisindeki dağılımının daha düzenli olduğu ve plastik deformasyon izlerinin SBS katkılı kompozitlere kıyasla daha sınırlı kaldığı tespit edilmiştir. Bu durum, SEBS fazının PP matrisi ile daha iyi faz uyumu göstermesine karşın, çatlak ilerlemesini saptırma ve enerji sönümleme etkisinin SBS kadar belirgin olmaması ile açıklanabilir [107-108].



Şekil 5.18 Lavanta Atığı Katkılı Kompozitlere ait Kırılma Yüzeylerine ait a)500x ve b)1000x Büyütmelerdeki SEM Görüntüleri

SEM analizleri genel olarak değerlendirildiğinde, lavanta atığı ilavesiyle dolgu oranı arttıkça hidrofobik PP matrisi ile hidrofilik lignoselülozik dolgu arasındaki arayüz uyumsuzluğunun belirginleştiği ve buna bağlı olarak partikül kopma mekanizmasının baskın hale geldiği görülmektedir. Bu durum kırılma yüzeylerinde boşluk oluşumuna neden olarak gevrek kırılma eğilimini artırmaktadır. Elastomer ilavesi ile birlikte ise lignoselülozik dolgu parçacıklarının matriste daha homojen dağıldığı ve elastomer fazının matris–dolgu arayüz etkileşimini kısmen iyileştirerek partikül çevresindeki boşluk oluşumunu azalttığı gözlenmiştir. Özellikle SEBS katkılı kompozitlerde elastomer fazının matriste daha iyi dağılması, tarımsal atık parçacıklarının daha dengeli dağılım olmasına ve daha homojen bir morfolojik yapı oluşmasına katkı sağlamıştır.

5.2.3 Yoğunluk

PP esaslı kompozitlere ait yoğunluk sonuçları Tablo 5.8'de sunulmuştur.

Tablo 5.8 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Yoğunluk Değerleri

Numune	Yoğunluk (g/cm³)
PP Matrisi	0,96 ± 0,004
Lavanta Atığı	0,78 ± 0,020
PP/Lavanta-5,0	0,98 ± 0,004
PP/Lavanta-10,0	0,99 ± 0,005
PP/Lavanta-15,0	1,01 ± 0,006
PP/Lavanta-20,0	1,01 ± 0,005
PP/ Lavanta-10,0/SBS	0,98 ± 0,005
PP/ Lavanta-10,0/SEBS	0,97 ± 0,004

PP matrisinin yoğunluğu 0,96 g/cm³, lavanta distilasyon atığının yoğunluğu ise 0,78 ± 0,020 g/cm³ olarak ölçülmüştür Karışım kuralına göre düşük yoğunluklu bir dolgunun matrise ilavesi teorik olarak sistem yoğunluğunda azalma eğilimi oluşturmalıdır. Ancak bu çalışmada lavanta atığı ilavesi yapılırken formülasyonda PP oranı azaltılmış ve eş zamanlı olarak PP-g-MA ve diğer katkılar sisteme dahil edilmiştir. Bu çok bileşenli yapı dikkate alındığında, yoğunluk değişiminin yalnızca lignoselülozik faz üzerinden değerlendirilmesi yeterli değildir.

Ağırlıkça %5,0 ve %10,0 oranlarında lavanta atığı içeren kompozitlerde yoğunluk değerlerinin sırasıyla 0,98 ve 0,99 g/cm³ seviyelerinde olduğu ve PP matrisine kıyasla sınırlı bir artış sergilediği görülmektedir. Lavanta atığının PP'ye göre daha düşük yoğunluğa sahip olmasına rağmen kompozit yoğunluğunda düşüş gözlenmemesi, formülasyonda PP oranının azaltılması ve uyumlaştırıcı katkıların varlığı ile birlikte dolgu fazın matristeki yerleşim biçimiyle ilişkilendirilebilir [114].

Dolgu oranının %15,0 ve %20,0'ye çıkarılmasıyla birlikte yoğunluk değerlerinin yaklaşık 1,01 g/cm³ seviyesinde sabitlendiği belirlenmiştir. Bu artış eğilimi, lavanta atığının PP matrisine kıyasla nispeten daha yüksek yığın yoğunluğa sahip fraksiyonlarının sistem içerisinde daha etkin yerleşmesi ve partiküller arası boşluk hacminin azalması ile açıklanabilir.

Sabit ağırlıkça %10,0 lavanta atığı ve elastomer esaslı darbe iyileştirici katkı içeren kompozitlerin yoğunluk değerleri 0.98 ± 0.005 ve 0.97 ± 0.004 g/cm³ aralığında

kaldığı görülmektedir. Elastomer fazın düşük yoğunluğu ve sınırlı miktarda kullanılması nedeni ile toplam yoğunluk üzerinde belirgin bir yönlendirici etki oluşturmadığı anlaşılmaktadır. Yoğunluk değişiminin esas olarak dolgu–matris oranı ve partikül yerleşimi tarafından belirlendiği görülmektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, lavanta distilasyon atığı ilavesi PP/talk esaslı sistemde yoğunluk değerlerinde sınırlı bir artışa neden olmuş ve değişim dar bir aralıkta gerçekleşmiştir. Elde edilen sonuçlar, kompozit sistemin PP matrisine oldukça yakın yoğunluk değerleri sergilediğini ve sistemin hafiflik avantajını büyük ölçüde koruduğunu göstermektedir.

5.2.4 Termogravimetrik Analiz (TGA)

PP matrisi ile lavanta distilasyon atığı ve farklı oranlarda lavanta atığı katkılı PP kompozitlerin termal bozunma davranışları TGA analizi ile incelenmiştir. Tüm kompozit numunelere ait sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrileri ve bu eğrilerin türevlerinden elde edilen DTG eğrileri Şekil 5.19–5.20'de sunulmuştur.

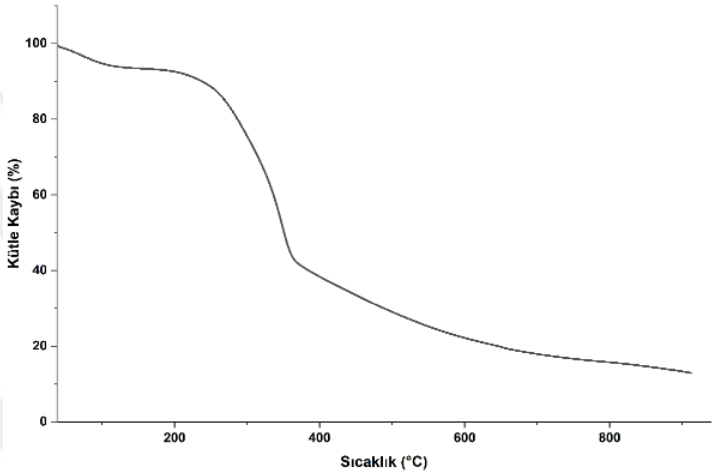
TGA eğrileri üzerinden belirlenen bozunma başlangıç sıcaklığı (T_{onset}), kompozit numunenin %5, %10 ve %50 kütle kayıplarına karşılık gelen sırasıyla $T_{\%5}$, $T_{\%10}$ ve $T_{\%50}$ sıcaklıkları, bozunma bitiş sıcaklığı (T_{endset}), DTG pik maksimumuna karşılık gelen sıcaklık (T_{maks}) ve 900 °C'de kalan kül miktarları Tablo 5.9'da sunulmuştur.

Tablo 5.9 TGA-DTG Analizlerine Ait Özet Veriler

Numune	T_{onset} (°C)	$T_{\%5}$ (°C)	$T_{\%10}$ (°C)	$T_{\%50}$ (°C)	T_{maks} (°C)	T_{endset} (°C)	Kül Miktarı
PP Matrisi	380,27	431,77	440,95	460,88	463,09	493,64	10,29
Lavanta Atığı	154,20	165,72	237,61	350,85	-	485,89	16,81
PP/Lavanta-5,0	260,38	346,37	382,28	424,12	439,23	481,11	8,85
PP/Lavanta-10,0	194,17	336,00	372,67	457,14	465,93	501,96	12,71
PP/Lavanta-15,0	189,35	324,39	360,87	439,08	461,51	488,46	10,38
PP/Lavanta-20,0	183,80	298,64	345,23	442,23	464,52	489,73	12,69
PP/ Lavanta-10,0/SBS	193,21	341,55	381,66	445,28	466,69	491,03	11,36
PP/ Lavanta-10,0/SEBS	263,89	360,16	387,56	403,74	421,12	452,78	11,08

Şekil 5.19'da lavanta distilasyon atığına ait TGA eğrisi incelendiğinde, lignoselülozik yapıya özgü çok aşamalı bir termal bozunma davranışı sergilediği görülmektedir. 154,20 °C'de başlayan ilk kütle kaybı, numune bünyesinde tutulan

nem ve düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenlerin uzaklaşması ile ilişkilendirilmektedir. Daha yüksek sıcaklık aralığında gözlenen ana kütle kaybı basamağı, hemiselüloz ve selüloz fraksiyonlarının termal bozunmasına karşılık gelmektedir. 485,89 °C'de tamamlanan bozunma süreci ise lignin yapısının daha geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşen parçalanma davranışı ile ilişkilendirilebilir [116-117]. 900 °C'de %16,81 oranında kül kalması, lavanta atığının doğal mineral içeriği ve piroliz sonrası oluşan karbonlaşmış kalıntının katkısını yansıtmaktadır. Bu çok basamaklı bozunma profili, lignoselülozik tarımsal atıkların literatürde rapor edilen termal davranışları ile uyum göstermektedir.



Şekil 5.19 Lavanta Distilasyon Atığına ait TGA Termogramı

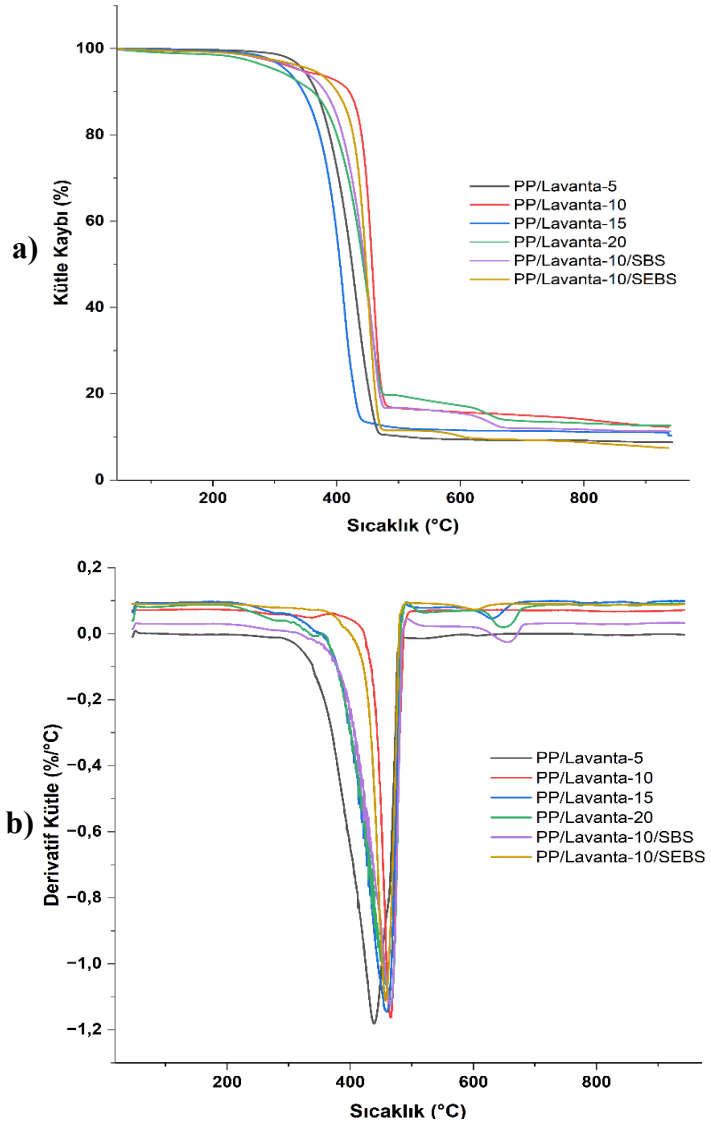
Farklı oranlarda lavanta distilasyon atığı içeren PP kompozitlerin TGA eğrileri incelendiğinde, sistemlerin genel olarak tek baskın ana bozunma basamağı sergilediği; ancak lavanta ilavesiyle birlikte erken sıcaklık bölgesinde kütle kaybının başladığı görülmektedir.

Dolgu oranının artması ile birlikte bozunma başlangıç sıcaklığının (T_{onset}) PP matrisine kıyasla belirgin biçimde daha düşük sıcaklıklara kaydığı belirlenmiştir. Ağırlıkça %5,0 oranında lavanta içeren kompozitte T_{onset} 260,38 °C olarak ölçülürken, bu değer dolgu oranının %10,0, %15,0 ve %20,0'ye çıkarılması ile sırasıyla 194,17 °C, 189,35 °C ve 183,80 °C'ye gerilemiştir. Bu düşüş, lavanta distilasyon atığının yapısında bulunan hemiselüloz ve pektin gibi düşük termal kararlılığa sahip bileşenlerin artan dolgu oranı ile birlikte sistemde erken bozunma merkezleri oluşturması ile ilişkilendirilmektedir [117].

Benzer şekilde $T_{\%5}$ ve $T_{\%10}$ değerlerinde de dolgu oranının artışıyla birlikte kademeli düşüş gözlenmiştir. Bu durum, kompozit sistemlerin erken termal bozunmaya karşı daha hassas hale geldiğini göstermektedir. Dolayısıyla lavanta atığı ilavesinin, kompozit sistemlerin başlangıç termal kararlılığını belirgin biçimde etkilediği anlaşılmaktadır.

Buna karşılık maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık (T_{maks}) değerlerinin tüm lavanta katkılı kompozitlerde 439,23–466,69°C aralığında kalması, PP'nin ana zincir bozunma mekanizmasının büyük ölçüde korunduğunu göstermektedir. Bu durum, lavanta distilasyon atığının PP ana zincirinin yüksek sıcaklıktaki bozunma kinetiğini temelden değiştirmediğini; ancak bozunma sürecinin başlangıç sıcaklığı ve ilerleyişi üzerinde etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Yüksek dolgu oranlarında gözlenen sınırlı T_{maks} değişimleri ise dolgu–matris etkileşimleri ve heterojen dağılımın bozunma süreci üzerinde ikincil etkiler oluşturabileceğini düşündürmektedir. Kül miktarları incelendiğinde, lavanta atığı oranının artışıyla birlikte kompozitlerde kalan kalıntı miktarının genel olarak yükseldiği görülmektedir. Bu artış, lavanta atığının mineral içeriği ve lignin fraksiyonunun karbonlaşma eğilimi ile uyumludur.

Ağırlıkça %10,0 oranında lavanta ve elastomer esaslı darbe iyileştirici katkı içeren kompozitlerde termal bozunma davranışında ilave değişimler gözlenmiştir. SBS katkılı sistemde T_{onset} değeri 193,21 °C olarak belirlenmiş olup, elastomer fazın erken bozunma davranışına katkı sağladığı anlaşılmaktadır. SBS'in doymamış segmentlerinin nispeten daha düşük termal stabiliteye sahip olması, sistemde erken bozunma merkezlerinin oluşmasına neden olabilmektedir [118]. SEBS katkılı kompozitte ise T_{onset} değeri 263,89 °C'ye yükselmiştir. SEBS'in hidrojenlenmiş yapısı sayesinde daha yüksek termal kararlılık sergilemesi, düşük ve orta sıcaklık bölgesindeki bozunma eğilimini sınırlamaktadır. Ancak DTG eğrilerinde maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklığın 421,12 °C'ye düşmesi, elastomer fazın yüksek sıcaklık bölgesindeki bozunma kinetiğini modifiye ettiğini göstermektedir. Bu durum, elastomer katkısının sistemde çok fazlı ve daha karmaşık bir bozunma karakteri oluşturduğunu ortaya koymaktadır [118].



Şekil 5.20 Lavanta Atığı Katkılandırılmış Kompozitlere ait TGA-DTG Termogramları

5.2.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

PP matrisi, lavanta atığı ve farklı oranlarda lavanta atığı katkılı PP kompozitlerin erime başlangıç sıcaklıkları (T_o), erime pik sıcaklıkları (T_m) ve erime entalpileri (ΔH_m) DSC analizi ile saptanmıştır. Tablo 5.10, kompozit malzemelerin DSC analizinden elde edilen verileri ve hesaplanan yüzde kriastalilik oranlarını (X_c) göstermektedir.

Şekil 5.21, PP matrisi ve farklı oranlarda lavanta atığı katkılı PP kompozitlerin 30–300 °C sıcaklık aralığında elde edilen DSC termogramlarını göstermektedir. Eğriler incelendiğinde, lavanta atığı ilavesine rağmen tüm kompozit numunelerde PP'ye özgü tek baskın erime piki korunmuş olup, lavanta atığının PP matrisinin temel

erime mekanizmasını kökten değiştirmediği görülmektedir. Erime pik sıcaklıklarının (T_m) tüm lavanta katkılı kompozitlerde 164,07–165,45 °C aralığında kalması, ana kristalin fazın termodinamik kararlılığının büyük ölçüde korunduğunu göstermektedir [75], [115].

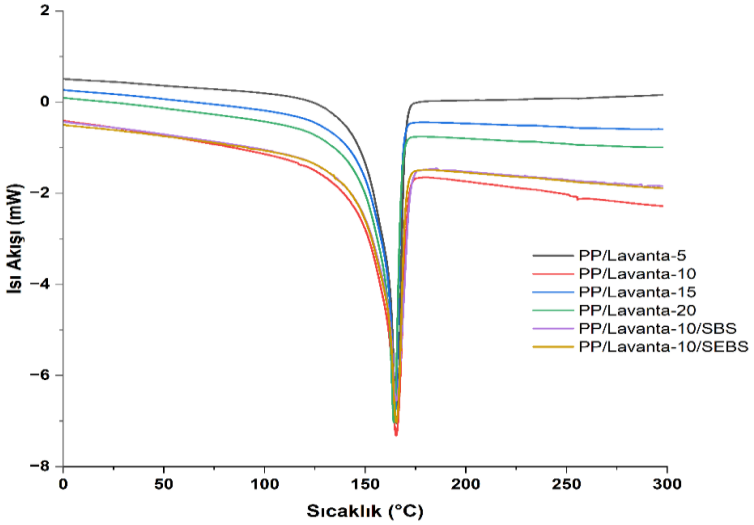
Buna karşılık, lavanta atığı ilavesiyle birlikte erime başlangıç sıcaklıklarında (T_o) sınırlı ancak sistematik bir artış eğilimi gözlenmiştir. PP matrisi için 112,35 °C olan T_o değeri, lavanta atığı içeren kompozitlerde 117,44–118,80 °C aralığına kaymıştır. Bu durum, lavanta distilasyon atığı partiküllerinin PP zincirlerinin erime öncesi segmental hareketliliğini kısmen sınırlandırarak erime sürecinin başlangıcını geciktirmesi ile ilişkilendirilmektedir. Lignoselülozik yapıya sahip dolgu fazının zincir hareketliliğini kısıtlayıcı bu etkisi, limon kabuğu atığı katkılı sistemlerde gözlenen davranış ile benzerlik göstermektedir [117].

Erime entalpisi (ΔH_m) değerleri incelendiğinde, PP matrisi için 77,82 J/g olarak ölçülen değerin lavanta atığı içeren kompozitlerde 48,09–63,39 J/g aralığına düştüğü belirlenmiştir. Bu azalma, lavanta atığı partiküllerinin PP zincirlerinin düzenli kristal yapı oluşturma kabiliyetini kısmen sınırlaması ve kristal bölgelerin gelişimini baskılaması ile ilişkilendirilmektedir. Özellikle dolgu oranının %15,0 ve %20,0 seviyelerine çıkarılmasıyla ΔH_m değerlerindeki düşüşün daha belirgin hâle gelmesi, yüksek dolgu içeriklerinde zincir paketlenmesinin daha fazla kısıtlandığını göstermektedir [113].

Hesaplanan kristallik dereceleri (X_c), lavanta atığı oranına bağlı olarak %28,8–%35,1 aralığında değişim göstermektedir. %5,0–%15,0 lavanta atığı içeren kompozitlerde kristallik derecelerinin %33.7–%35.1 seviyelerinde kalması, lavanta atığı partiküllerinin bu oranlarda heterojen çekirdeklenme merkezleri olarak kısmen rol oynayabildiğini düşündürmektedir. Buna karşılık, dolgu oranının %20.0 seviyesine çıkarılmasıyla kristallik derecesinin %28.8'e düşmesi, yüksek dolgu içeriğinin polimer zincir hareketliliğini sınırlandırması ve kristal faz gelişimini kısmen engellemesi ile ilişkilendirilebilir [117].

Sabit ağırlıkça %10.0 lavanta distilasyon atığı içeren kompozitlere elastomer esaslı darbe iyileştirici ajanların ilavesiyle birlikte kristallenme davranışında elastomer türüne bağlı farklılıklar gözlenmiştir. SBS katkılı kompozitte kristallik derecesinin %34.9'a yükselmesi, SBS fazının PP zincirlerinin yeniden düzenlenmesini kısmen

kolaylaştırarak kristal oluşumunu desteklediğini göstermektedir. Buna karşılık, SEBS katkılı sistemde kristallik derecesinin %31.3'e düşmesi, SEBS'in daha belirgin amorf karakteri nedeniyle kristallenme sürecini daha etkin biçimde baskılaması ile ilişkilendirilmektedir. Buna rağmen, elastomer katkılı sistemlerde erime pik sıcaklıklarının büyük ölçüde korunması, elastomer ilavesinin kristal fazın termodinamik kararlılığını temel düzeyde değiştirmediğini ortaya koymaktadır [115].



Şekil 5.21 Lavanta Atık Katkılı Kompozitlere ait DSC Termogramları

Tablo 5.10 DSC Analizinden Elde Edilen Veriler

Numune	**T_o (°C)**	**T_m (°C)**	**ΔH_m (J/g)**	**X_c (%)**
PP Matrisi	112,35	165,10	77,82	37,20
PP/Lavanta-5,0	118,80	165,07	60,79	30,60
PP/Lavanta-10,0	117,44	164,76	63,39	33,70
PP/Lavanta-15,0	118,26	164,08	62,41	35,10
PP/Lavanta-20,0	118,06	164,07	48,09	28,80
PP/ Lavanta-10,0/SBS	117,66	165,45	65,65	34,90
PP/ Lavanta-10,0/SEBS	117,97	165,21	58,88	31,30

Genel olarak değerlendirildiğinde, lavanta distilasyon atığı ilavesinin dolgu oranına ve kullanılan elastomer türüne bağlı olarak kristal morfolojisi, zincir paketlenmesi ve kristal gelişimini belirgin şekilde modifiye ettiği anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar, lavanta distilasyon atığının PP matrisi içerisinde klasik bir mineral dolgu gibi davranmaktan ziyade, lignoselülozik yapısına bağlı olarak zincir hareketliliğini

sınırlayan ve kristal gelişimini kontrol eden ikincil bir takviye elemanı olarak rol oynadığını göstermektedir.

5.2.6 Eriyik Akış İndeksi (MFI)

PP esaslı kompozitlere ait eriyik akış davranışları, 200 °C sıcaklıkta ve 5 kg yük altında gerçekleştirilen MFI ölçümleri ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.11'da sunulmuştur.

Tablo 5.11 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitlere Ait MFI Değerleri

Numune	MFI (g/10dk)
PP Matrisi	3,22 ± 0,12
PP/Lavanta-5,0	3,20 ± 0,18
PP/Lavanta-10,0	3,12 ± 0,14
PP/Lavanta-15,0	3,04 ± 0,15
PP/Lavanta-20,0	2,28 ± 0,11
PP/ Lavanta-10,0/SBS	3,21 ± 0,13
PP/ Lavanta-10,0/SEBS	3,35 ± 0,16

Tablo 5.11 incelendiğinde, PP matrisinin 3,22 ± 0,12 g/10 dk olarak ölçülen MFI değerinin, ağırlıkça %5,0 lavanta içeren kompozitte 3,20 ± 0,18 g/10 dk ile PP matrisine yakın kaldığı görülmektedir. Bu durum, düşük dolgu oranında lavanta atığının eriyik akış davranışı üzerinde belirgin bir değişime neden olmadığını göstermektedir.

Lavanta oranının %10,0 ve %15,0'e çıkarılmasıyla birlikte MFI değerleri sırasıyla 3,12 ± 0,14 ve 3,04 ± 0,15 g/10 dk olarak ölçülmüştür. Bu kademeli azalma, dolgu oranının artışı ile birlikte eriyik viskozitesinin yükseldiğini ve zincir hareketliliğinin kısıtlandığını göstermektedir. DSC analizlerinde gözlenen zincir hareketliliğindeki sınırlanma ve kristal gelişimi üzerindeki dolgu etkisi bu yorumu desteklemektedir [119].

Dolgu oranının %20'ye çıkarılmasıyla MFI değerinin 2,28 ± 0,11 g/10 dk seviyesine düşmesi, yüksek dolgu içeriklerinde mekanik kilitlenme, partikül–partikül etkileşimleri ve hidrodinamik hacim etkilerinin baskın hale geldiğini göstermektedir. Bu durumda eriyik akış sırasında polimer zincirlerinin hareketi

dolgu faz tarafından daha belirgin biçimde sınırlandırılmakta ve akış direnci artmaktadır. SEM analizlerinde gözlenen aglomerasyon eğilimi ve arayüz düzensizlikleri, yüksek dolgu oranlarında akışın sınırlanmasına katkı sağlayan morfolojik faktörler olarak değerlendirilebilir [120].

Bu sonuçlar, TGA analizlerinde belirlenen erken bozunma eğilimi ile birlikte değerlendirildiğinde, lavanta distilasyon atığının PP zincirleri arasındaki etkileşimleri modifiye ederek hem termal hem de reolojik davranışı etkilediğini göstermektedir. Düşük dolgu oranlarında sınırlı etki gözlenirken, yüksek dolgu oranlarında zincir hareketliliği üzerindeki kısıtlayıcı etki belirginleşmektedir.

Ağırlıkça %10,0 oranında sabit lavanta atığı içeren kompozitlere elastomer katkısı ilavesiyle MFI değerlerinin 3,21 ± 0,13 g/10 dk (SBS) ve 3,35 ± 0,16 g/10 dk (SEBS) olduğu belirlenmiştir. Bu değerlerin, elastomer içermeyen PP/Lavanta-10,0 numunesine kıyasla daha yüksek olması, elastomer fazın polimer zincir hareketliliğini kısmen artırdığını göstermektedir.

SBS katkılı sistemde MFI değerinin SEBS'e kıyasla daha düşük olması ise SBS'nin PP matrisi ile daha sınırlı faz uyumu göstermesi ve bu nedenle zincirler arası etkileşimlerin nispeten daha fazla kısıtlanması ile ilişkilendirilebilir. Buna karşılık SEBS'in hidrojenlenmiş yapısı ve PP matrisi ile daha iyi faz uyumu, eriyik halde zincir mobilitesinin daha dengeli korunmasına olanak sağlamaktadır [121].

Genel olarak değerlendirildiğinde, lavanta distilasyon atığı PP kompozitlerinde eriyik akış davranışı dolgu oranına güçlü biçimde bağlıdır. Düşük dolgu oranlarında MFI üzerinde sınırlı değişim gözlenirken, yüksek dolgu oranlarında zincir hareketliliğinin azalması, partikül–partikül etkileşimleri ve mekanik kilitlenme etkileri nedeniyle eriyik viskozitesi artmakta ve MFI değeri düşmektedir. Elastomer katkısı ise sistemin temel akış mekanizmasını değiştirmemekte; ancak faz yapısına bağlı olarak zincir hareketliliği ve arayüz etkileşimleri üzerinden MFI değerlerini dengeleyici yönde etkilemektedir.

5.2.7 Çekme Testi

PP matrisi ve farklı oranlarda lavanta distilasyon atığı içeren PP kompozitlerin mekanik davranışları; elastisite modülü, çekme mukavemeti ve kopma uzaması parametreleri üzerinden değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.12'de, grafiksel gösterimler ise Şekil 5.22–5.24'te sunulmuştur.

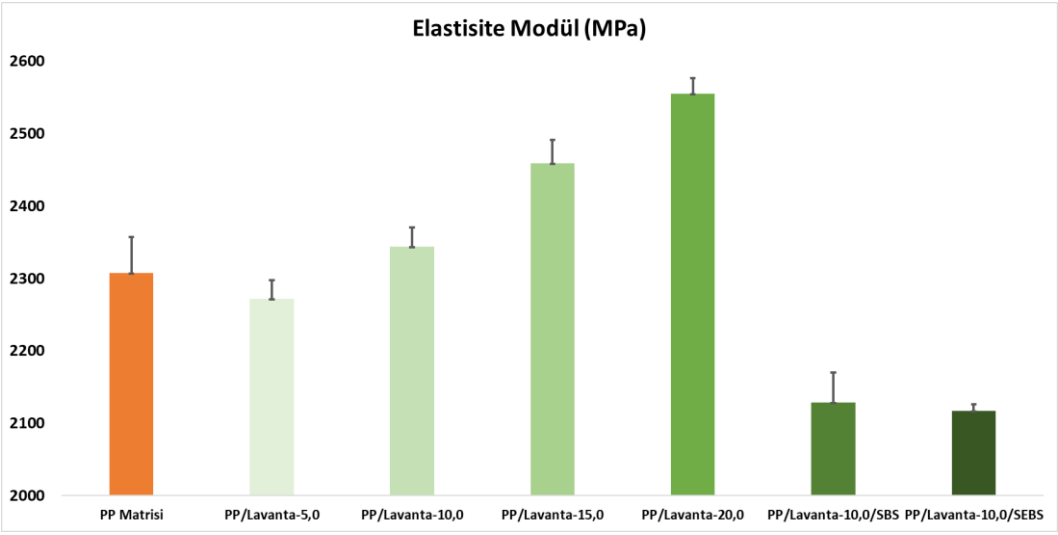
Tablo 5.12 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Çekme Testi Sonuçları

Numune	Elastisite Modül (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)
PP Matrisi	2307,43 ± 49,81	34,04 ± 0,52	18,21 ± 7,08
PP/Lavanta-5,0	2271,99 ± 25,34	34,66 ± 0,26	5,90 ± 0,51
PP/Lavanta-10,0	2343,82 ± 26,90	32,68 ± 0,26	3,78 ± 0,28
PP/Lavanta-15,0	2459,03 ± 32,48	31,75 ± 0,15	3,39 ± 0,21
PP/Lavanta-20,0	2555,04 ± 21,26	30,88 ± 0,46	3,18 ± 0,14
PP/Lavanta-10,0/SBS	2128,35 ± 41,36	30,04 ± 0,13	4,75 ± 0,62
PP/Lavanta-10,0/SEBS	2116,84 ± 8,87	30,77 ± 0,31	6,23 ± 1,17

Tablo 5.12 incelendiğinde, elastisite modülü sonuçları incelendiğinde, lavanta distilasyon atığı ilavesinin PP kompozitlerde rijitlik üzerinde dolgu oranına bağlı olarak belirgin bir artış eğilimi oluşturduğu görülmektedir. PP matrisi için 2307,43 ± 49,81 MPa olarak ölçülen elastisite modülü, %5,0 lavanta içeren kompozitte 2271,99 ± 25,34 MPa olarak ölçülmüş ve bu seviyede rijitlikte sınırlı bir değişim gözlenmiştir.

Dolgu oranının %10,0, %15,0 ve %20,0'ye çıkarılmasıyla elastisite modülü sırasıyla 2343,82 ± 26,90 MPa, 2459,03 ± 32,48 MPa ve 2555,04 ± 21,26 MPa değerlerine yükselmiştir. Bu artış, lignoselülozik lavanta partiküllerinin rijit yapısı nedeniyle kompozit sistemde yük taşıyıcı faz olarak daha baskın hâle gelmesi ve zincir hareketliliğini kısıtlaması ile ilişkilendirilmektedir. Özellikle yüksek dolgu oranlarında partikül hacim fraksiyonunun artması ve elastik deformasyona karşı direnci artırarak modül yükselmesine katkı sağlamaktadır [103], [113].

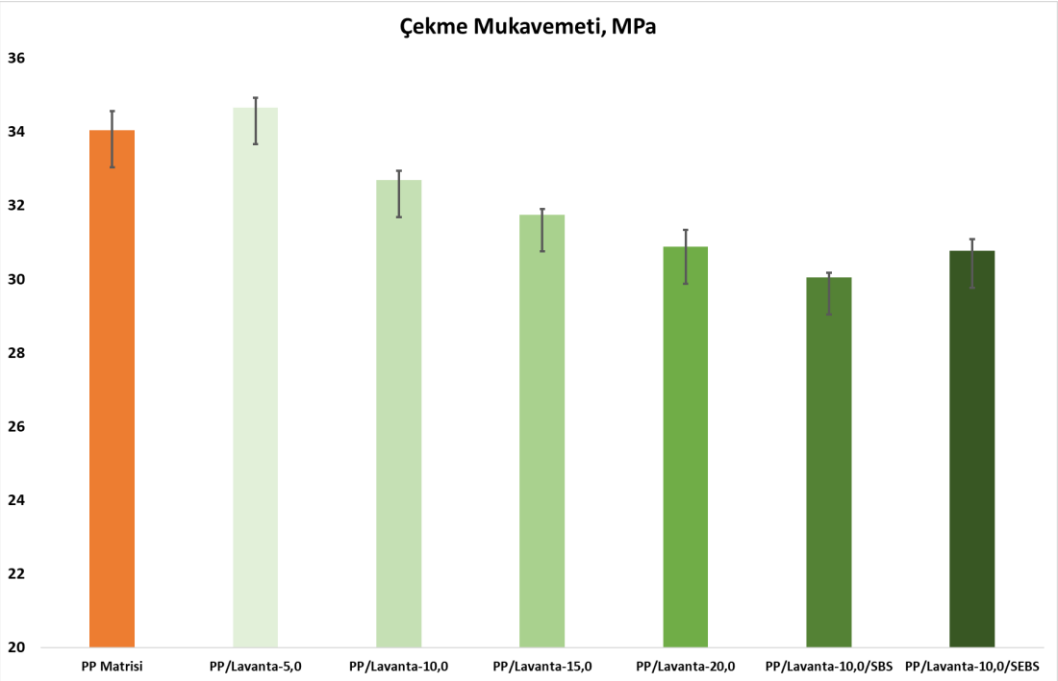
Ağırlıkça %10,0 lavanta içeren sistemlere elastomer katkı ilavesiyle elastisite modülünün 2128,35 ± 41,36 MPa (SBS) ve 2116,84 ± 8,87 MPa (SEBS) değerlerine gerilediği görülmektedir. Bu düşüş, elastomer fazın PP matrisi içerisinde düşük modüllü ikinci bir faz olarak yer alması ve rijit dolgu–matris yük aktarımını kısmen kesintiye uğratması ile ilişkilidir. Elastomerin daha esnek yapısı, sistemin elastik deformasyona karşı direncini azaltarak toplam rijitliği düşürmektedir [125-126].



Şekil 5.22 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Elastisite Modül Değerleri

Çekme mukavemeti sonuçları değerlendirildiğinde, %5,0 lavanta içeren kompozitte 34,66 ± 0,26 MPa değeri ile PP matrisine (34,04 ± 0,52 MPa) kıyasla hafif bir artış gözlenmiştir. Bu artış, düşük dolgu oranında partiküllerin daha homojen dağılması ve gerilme transferinin nispeten etkin gerçekleşmesi ile ilişkilendirilebilir. Ancak dolgu oranının %10,0'a çıkarılmasıyla çekme mukavemeti 32,68 ± 0,26 MPa'a düşmüştür. Daha yüksek dolgu oranlarında (%15,0 ve %20,0) ise çekme mukavemeti sırasıyla 31,75 ± 0,15 MPa ve 30,88 ± 0,46 MPa olarak ölçülmüş olup, bu değerler PP matrisi seviyesinin altında kalmıştır. Bu davranış, artan dolgu oranı ile birlikte partikül aglomerasyonu, lavanta atığı–PP arayüzünde sınırlı adhezyon ve gerilme yığılmalarına bağlı çatlak başlatıcı bölgelerin oluşması ile açıklanabilir. SEM analizlerinde gözlenen arayüz boşlukları ve partikül–matris ayrılmaları bu yorumu desteklemektedir [37], [47].

Elastomer katkılı sistemlerde ise çekme mukavemeti SBS ve SEBS için sırasıyla 30,04 ± 0,13 MPa ve 30,77 ± 0,31 MPa olarak belirlenmiştir. Elastomer ilavesi plastik deformasyonun daha erken başlamasına neden olmakta ve maksimum çekme gerilmesini düşürmektedir; bu eğilim literatürde elastomer modifikasyonuna ilişkin rapor edilen bulgularla uyumludur [118], [121].

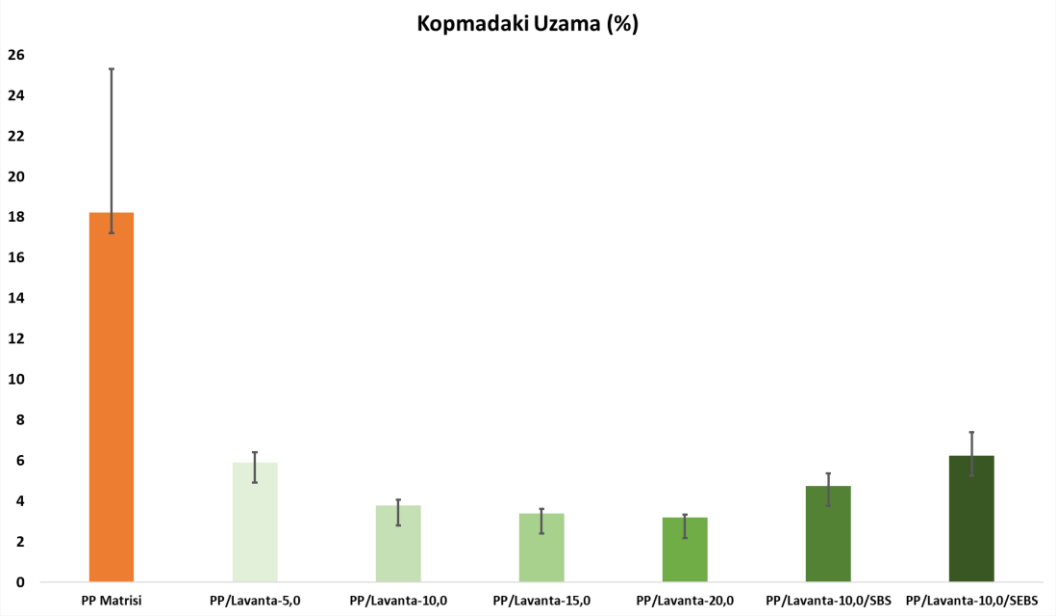


Şekil 5.23 Lavanta Atıklı Katkılı PP Kompozitlerin Çekme Mukavemet Değerleri

Kopma uzaması değerleri incelendiğinde, lavanta atığı ilavesinin PP kompozitlerin sünekliğini belirgin şekilde azalttığı görülmektedir. PP matrisi için %18,21 ± 7,08 olan kopma uzaması, %5,0 lavanta içeren kompozitte %5,90 ± 0,51'e düşmüştür. Dolgu oranının %10,0, %15,0 ve %20,0'ye çıkarılmasıyla kopma uzaması sırasıyla %3,78 ± 0,28, %3,39 ± 0,21 ve %3,18 ± 0,14 seviyelerine gerilemiştir. Bu belirgin düşüş, lignoselülozik dolgu partiküllerinin zincir hareketliliğini kısıtlaması, plastik deformasyonun sınırlandırılması ve arayüz süreksizliklerinin çatlak ilerlemesini kolaylaştırması ile ilişkilendirilmektedir [117].

Elastomer katkısı ile kopma uzamasında artış gözlenmiştir. PP/Lavanta-10/SBS ve PP/Lavanta-10/SEBS numunelerinde kopma uzaması değerleri sırasıyla %4,75 ± 0,62 ve %6,23 ± 1,17 olarak ölçülmüştür. Bu artış, elastomer fazın enerji sönümleme kapasitesi ve plastik deformasyonu destekleyici etkisi ile uyumludur.

Ancak uzama değerlerinin hâlâ saf PP matrisi seviyesinin altında kalması, dolgu fazın sünekliği sınırlayıcı etkisinin devam ettiğini göstermektedir [108], [121].



Şekil 5.24 Lavanta Atıklı Katkılı PP Kompozitlerin Kopma Uzama Değerleri

Genel olarak değerlendirildiğinde, lavanta distilasyon atığı ilavesi PP kompozitlerde elastisite modülünü artırarak rijitliği yükseltmekte ve buna karşılık çekme mukavemeti ve özellikle kopma uzaması üzerinde sınırlayıcı bir etki oluşturmaktadır. Dolgu oranının artmasıyla birlikte arayüz zayıflıkları ve aglomerasyon eğilimi mekanik performans üzerinde belirleyici hâle gelmektedir. Elastomer katkısı ise rijitliği azaltmakla birlikte sünekliği kısmen iyileştirerek sistemin mekanik dengesini modifiye etmektedir.

5.2.8 Eğme Testi

PP esaslı kompozitlerin eğme yükleri altındaki rijitlik ve dayanım davranışlarını belirlemek amacıyla üç nokta eğme testi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen eğme modülü ve eğme dayanımı sonuçları Tablo 5.13'de sunulmuş, karşılaştırmalı değerlendirme Şekil 5.25-5.26'da verilmiştir.

Tablo 5.13 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Eğme Testi Sonuçları

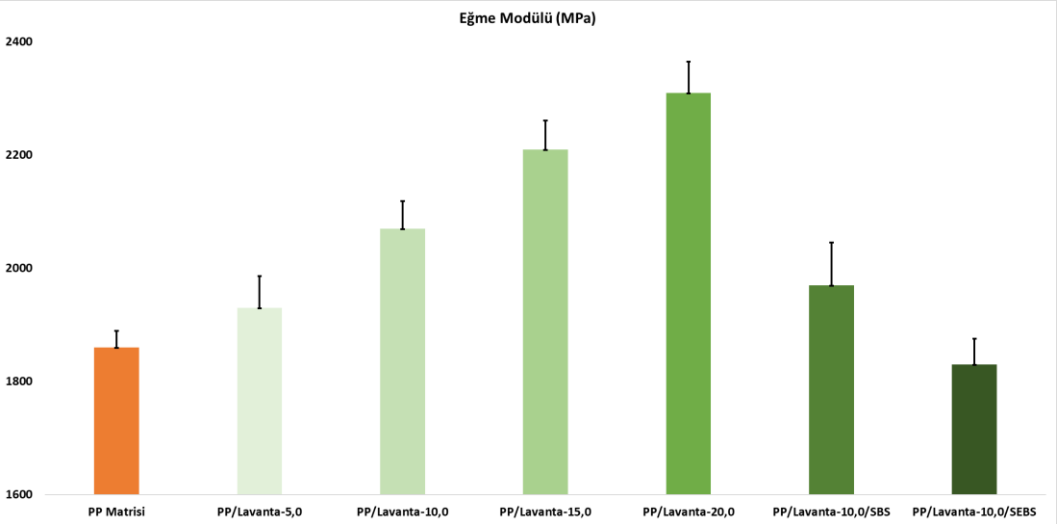
Numune	Eğme Modülü (MPa)	Eğme Dayanımı (MPa)
PP Matrisi	1860 ± 29,2	47,4 ± 0,79
PP/Lavanta-5,0	1930 ± 56,2	50,2 ± 0,74
PP/Lavanta-10,0	2070 ± 48,7	50,9 ± 0,74
PP/Lavanta-15,0	2210 ± 50,8	51,1 ± 0,33
PP/Lavanta-20,0	2310 ± 55,0	50,5 ± 0,36
PP/Lavanta-10,0/SBS	1970 ± 75,4	47,3 ± 0,64
PP/Lavanta-10,0/SEBS	1830 ± 45,8	47,0 ± 0,52

PP matrisinin eğme modülü 1860 ± 29,2 MPa olarak ölçülmüştür. Ağırlıkça %5,0 lavanta atığı ilavesi ile eğme modülü 1930 ± 56,2 MPa değerine yükselmiş ve matrise kıyasla yaklaşık %3–4 oranında bir rijitlik artışı sağlamıştır. Bu artış, düşük dolgu oranında lignoselülozik partiküllerin matriste nispeten homojen dağılması ve eğme yükü altında yük transferine katkı sağlaması ile ilişkilendirilebilir [120].

Dolgu oranının %10,0, %15,0, ve %20,0'ye çıkarılmasıyla eğme modülü sırasıyla 2070 ± 48,7 MPa, 2210 ± 50,8 MPa ve 2310 ± 55,0 MPa değerlerine ulaşmıştır. Bu belirgin artış, rijit lavanta partiküllerinin PP matrisi içerisinde taşıyıcı faz gibi davranması ve zincir hareketliliğini kısıtlaması ile açıklanmaktadır. Özellikle yüksek dolgu oranlarında kompozit sistem daha rijit bir karakter kazanmış ve elastik deformasyona karşı direnç artmıştır [113].

Sabit %10,0 lavanta içeren sistemlere elastomer esaslı darbe iyileştirici ajan ilavesiyle eğme modülünün 1970 ± 75,4 MPa (SBS) ve 1830 ± 45,8 MPa (SEBS) değerlerine gerilediği belirlenmiştir. Bu düşüş, elastomer fazın düşük modüllü ikinci bir faz olarak sistemde yer alması ve rijit dolgu–matris yapısının bütünlüğünü kısmen zayıflatması ile ilişkilendirilmektedir. Sabit %10.0 lavanta atık oranında elastomer esaslı darbe iyileştirici ajan ilavesinin eğme modülü üzerindeki etkisi incelendiğinde, PP/Lavanta-10/SBS ve PP/Lavanta-10/SEBS kompozitlerinde eğme modülü değerlerinin sırasıyla 1970 MPa ve 1830 MPa seviyelerine düştüğü görülmektedir. Elastomer fazın matriste zincir hareketliliğini artırması ve rijitliği azaltıcı etkisi, bu düşüşte belirleyici rol oynamaktadır. Bu durum, elastomer

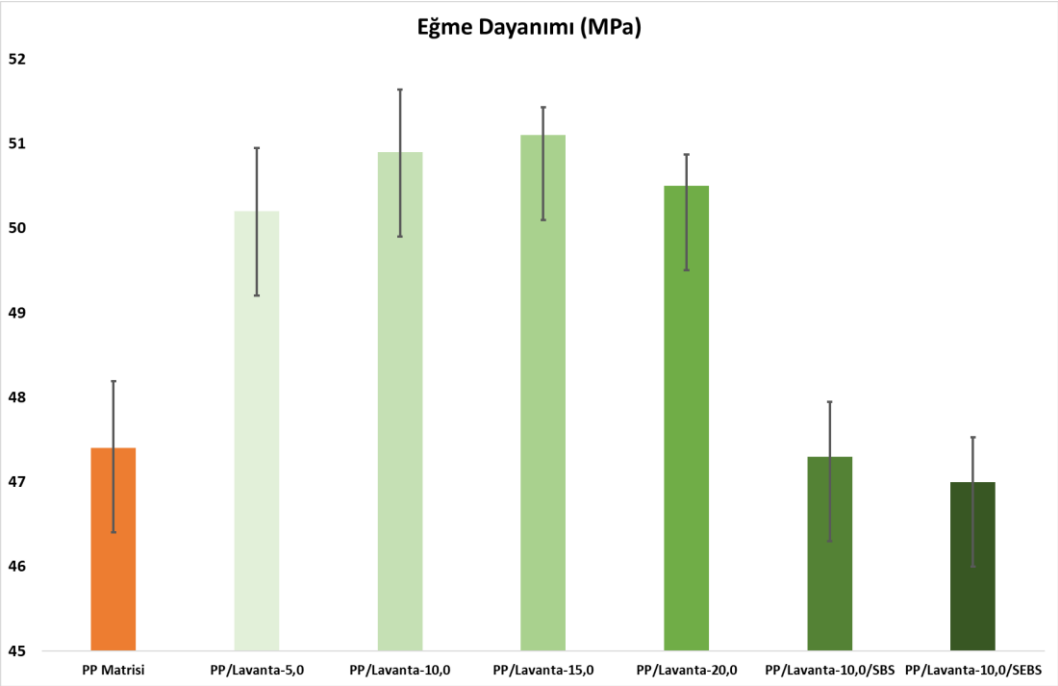
katkının eğme davranışında rijitlikten ziyade süneklik ve enerji sönümleme mekanizmalarını öne çıkardığını göstermektedir [115], [121].



Şekil 5.25 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Eğme Modülü Değerleri

Eğme dayanımı sonuçları incelendiğinde, PP matrisi için 47,4 ± 0,79 MPa olarak ölçülen değer, %5 lavanta içeren kompozitte 50,2 ± 0,74 MPa seviyesine yükselmiştir. Bu artış yaklaşık %5–6 oranında olup, düşük dolgu oranında gerilme transferinin etkinliğini göstermektedir. Dolgu oranının %10 ve %15'e çıkarılmasıyla eğme dayanımı sırasıyla 50,9 ± 0,74 MPa ve 51,1 ± 0,33 MPa değerlerine ulaşmış ve en yüksek değer %15 dolgu oranında elde edilmiştir. Bu durum, lavanta partiküllerinin eğme yükü altında matrise destek sağlayarak deformasyona karşı direnci artırdığını göstermektedir. Ancak %20 dolgu oranında eğme dayanımının 50,5 ± 0,36 MPa seviyesine gerilediği gözlenmiştir. Bu sınırlı düşüş, yüksek dolgu oranlarında artan aglomerasyon eğilimi ve arayüz süreksizlikleri nedeniyle yük transfer etkinliğinin azalması ile açıklanabilir [117].

Elastomer katkılı sistemlerde eğme dayanımı SBS ve SEBS için sırasıyla 47,3 ± 0,64 MPa ve 47,0 ± 0,52 MPa olarak ölçülmüştür. Elastomer fazın sisteme dahil edilmesi, rijitlik ve dayanım yerine süneklik ve enerji sönümleme mekanizmalarını ön plana çıkarmakta; bu nedenle eğme dayanımında düşüş gözlenmektedir [121].



Şekil 5.26 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Eğme Dayanımı Değerleri

Genel olarak değerlendirildiğinde, lavanta distilasyon atığı ilavesi PP kompozitlerde eğme modülünü belirgin şekilde artırarak sistemin rijitliğini yükseltmektedir. Eğme dayanımı düşük ve orta dolgu oranlarında artmakta, ancak yüksek dolgu oranlarında arayüz zayıflıkları nedeniyle sınırlı bir düşüş göstermektedir. Elastomer katkısı ise rijitliği azaltmakla birlikte kompozit sistemin deformasyon kapasitesini artırarak mekanik davranışı dengeleyici bir rol oynamaktadır.

5.2.9 Izod Darbe Mukavemet Testi

PP esaslı kompozitlerin ani yükler altında absorplayabildikleri enerji miktarını belirlemek ve buna bağlı darbe davranışlarını değerlendirmek amacıyla izod çentikli darbe mukavemet testi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen darbe dayanımı sonuçları Tablo 5.14'de, sonuçların karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesine olanak sağlayan grafiksel gösterim ise Şekil 5.27'de sunulmuştur.

Tablo 5.14 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Darbe Testi Sonuçları

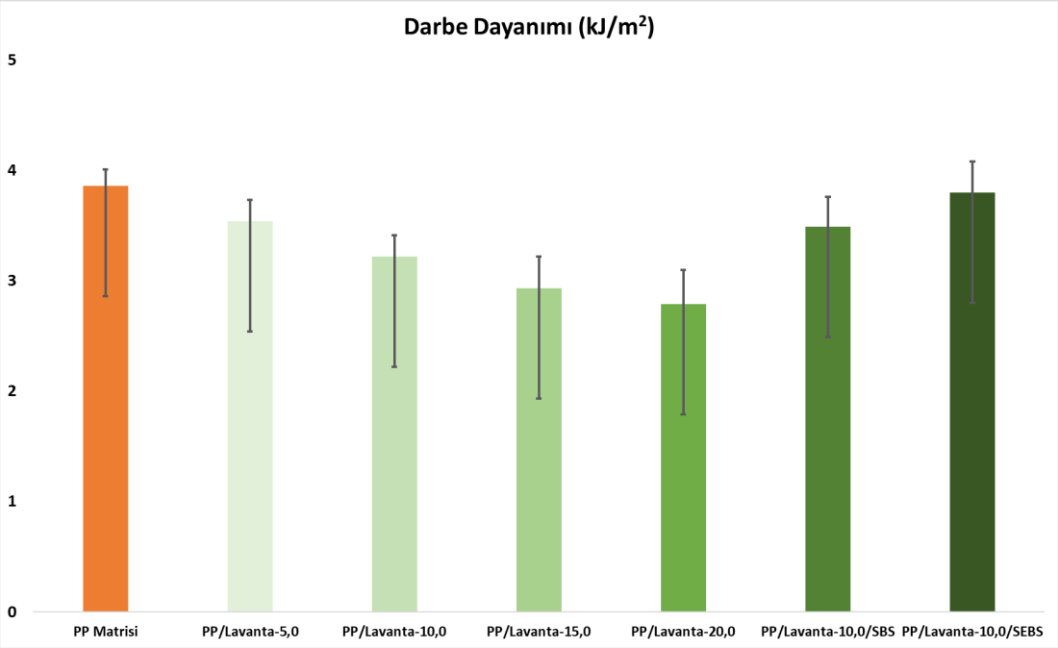
Numune	Darbe Dayanımı (kJ/m^2)
PP Matrisi	3,86 ± 0,15
PP/Lavanta-5,0	3,54 ± 0,19
PP/Lavanta-10,0	3,22 ± 0,19
PP/Lavanta-15,0	2,93 ± 0,29
PP/Lavanta-20,0	2,79 ± 0,31
PP/Lavanta-10,0/SBS	3,49 ± 0,27
PP/Lavanta-10,0/SEBS	3,80 ± 0,28

PP matrisinin darbe dayanımı referans olarak değerlendirilmiş ve lavanta distilasyon atığının PP matrisi içerisine ilavesiyle birlikte darbe dayanımı değerlerinde dolgu oranına bağlı değişimler gözlenmiştir. PP matrisi için 3,86 ± 0,15 kJ/m² olarak ölçülen darbe dayanımı, ağırlıkça %5,0 lavanta atığı içeren kompozitte 3,54 ± 0,19 kJ/m²'ye düşmüş ve yaklaşık %8,3 oranında azalma göstermiştir. Lavanta atık oranının %10,0, %15,0 ve %20,0 seviyelerine çıkarılmasıyla birlikte darbe dayanımı değerleri sırasıyla 3,22 ± 0,19 kJ/m², 2,93 ± 0,29 kJ/m² ve 2,79 ± 0,31 kJ/m² olarak belirlenmiş; PP matrisine kıyasla yaklaşık %16,6, %24,1 ve %27,7 oranlarında azalma meydana gelmiştir.

Bu azalma eğilimi, lignoselülozik dolgu oranının artmasıyla birlikte PP matris sürekliliğinin bozulması ve çatlak ilerlemesine karşı direncin azalması ile ilişkilendirilmektedir. SEM analizlerinde de gözlendiği üzere (Bölüm 5.2.2), artan lavanta atık oranlarıyla birlikte kırılma yüzeylerinde aglomera bölgeleri, dolgu partiküllerine ait kopma izleri ve arayüz boşluklarının daha belirgin hâle geldiği görülmektedir. Bu morfolojik özellikler, darbe yükleri altında gerilme yığılmalarını artırarak çatlak başlatıcı noktaların sayısını yükseltmektedir. Lavanta distilasyon atığının lifsi ve düzensiz morfolojisi ile hidrofilik karakteri, hidrofob PP matrisi ile sınırlı arayüz aderansı sergilemekte; bu durum darbe enerjisinin etkin biçimde sönümlenmesini kısıtlayarak daha gevrek bir kırılma davranışının ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Elde edilen bulgular, lignoselülozik dolgu içeren PP kompozitlerde dolgu oranının artmasıyla darbe dayanımının azaldığını rapor eden literatür verileri ile uyumludur [113]

Sabit ağırlıkça %10,0 lavanta atık oranında elastomer esaslı darbe iyileştirici ajan ilavesiyle üretilen kompozitlerde ise darbe dayanımında belirgin iyileşmeler elde edilmiştir. PP/Lavanta-10 kompozitinde 3,22 ± 0,19 kJ/m² olarak ölçülen darbe dayanımı, SBS katkısı ile 3,49 ± 0,27 kJ/m²'ye yükselerek yaklaşık %8,4 oranında artış göstermiştir. SEBS katkılı kompozitte ise darbe dayanımı 3,80 ± 0,28 kJ/m² seviyesine ulaşmış ve yaklaşık %18,0 oranında artış sağlamıştır. SEBS katkılı sistemin darbe dayanımının referans PP seviyesine oldukça yaklaşması, elastomer fazın darbe sırasında enerji sönümleyici bir mekanizma oluşturduğunu göstermektedir [115].

Elastomer esaslı darbe iyileştirici ajanların bu etkisi, elastomer fazın çatlak ilerlemesini geciktirmesi, lokal plastik deformasyonu teşvik etmesi ve darbe enerjisinin daha geniş bir hacme yayılmasını sağlaması ile açıklanmaktadır. SEBS katkısının SBS'ye kıyasla daha dengeli bir darbe iyileştirme performansı sergilemesi, PP matrisi ile daha iyi faz uyumu göstermesi ve elastomer fazın daha homojen dağılması ile ilişkilendirilebilir. Literatürde elastomer modifikasyonunun lignoselülozik dolgu içeren PP kompozitlerde çatlak ilerlemesini sınırlandırarak darbe dayanımını artırdığı yönündeki bulgular, elde edilen sonuçlarla uyum göstermektedir [121].



Şekil 5.27 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitlerin Darbe Dayanımı Grafiği

Genel olarak değerlendirildiğinde, lavanta distilasyon atığı katkılı PP kompozitlerde dolgu oranının artması darbe dayanımını azaltmakta; buna karşılık

elastomer esaslı darbe iyileştirici ajanların ilavesi bu olumsuz etkinin kısmen dengelenmesini sağlamaktadır. Bu sonuçlar, lavanta atığı–PP–elastomer sisteminde darbe davranışının arayüz morfolojisi, faz uyumu ile doğrudan ilişkili olduğunu ortaya koymaktadır.

6
SONUÇ

Bu tez çalışmasında, limon kabuğu ve lavanta distilasyon atıklarının PP matrisli kompozitlerde sürdürülebilir takviye elemanı olarak kullanılabilirliği kapsamlı şekilde incelenmiştir. Elde edilen temel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

6.1 Limon Kabuğu Katkılı PP Kompozitler

Bu çalışma kapsamında, ağırlıkça %2,5 ile %10,0 aralığında değişen oranlarda limon kabuğu atığı içeren PP matrisli kompozitler, ekstrüzyon yöntemiyle başarılı bir şekilde üretilmiş ve tarımsal atıkların polimer kompozit sistemlerinde sürdürülebilir ikincil takviye malzemesi olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- FTIR sonuçları, limon kabuğu atığının PP matrisi içerisinde başarılı şekilde dağıldığını ve kompozit yapıya dahil olduğunu göstermektedir.
- Morfolojik incelemeler, en iyi arayüzey uyumunun %5 limon kabuğu + %3 SEBS kombinasyonunda yakalandığını kanıtlamıştır. Bu durum SEBS'in atık parçacıklarını çevreleyerek matrisle olan faz ayrımını minimize etmesinden kaynaklanmaktadır.
- Termal analiz sonuçları, limon kabuğu atığı oranı arttıkça termal bozunma başlangıç sıcaklıklarında sınırlı bir düşüş gözlense de, elastomer esaslı darbe iyileştirici ajanların ilavesi ile tüm formülasyonların endüstriyel işleme sıcaklıkları için gerekli termal kararlılığı koruduğunu ortaya koymuştur.
- DSC analizi ile limon kabuğu atığının kompozit içerisinde çekirdeklenme mekanizmasını tetiklediğini, elastomerlerin ise yapıyı daha tokluk odaklı hale getirdiğini kanıtlamaktadır.
- Limon kabuğu, yapısındaki doğal yağlar sayesinde "dahili yağlayıcı" etkisi yaratarak MFI değerini PP matrisine kıyasla %16-20 oranında artırmıştır.

Bu durum, atığın polimer zincirleri arasındaki sürtünmeyi azaltarak işlenebilirliği kolaylaştırdığını kanıtlamaktadır.

- PP matrisinin 3,86 kJ/m² olan darbe dayanımı, %10 limon kabuğu ilavesiyle 3,40 kJ/m² değerine gerileyerek yaklaşık %12 oranında bir azalma göstermiştir. Bu düşüş, atık oranının artmasıyla polimer matrisinde oluşan gerilme yığılmalarından kaynaklanmaktadır.
- Limon kabuğu atığı ilavesi ile oluşan bu performans kaybı, SEBS elastomeri ile tamamen telafi edilmiştir. %5,0 limon kabuğu içeren karışıma %3 SEBS eklendiğinde darbe dayanımı 4,41 kJ/m² değerine ulaşmıştır.

PP/Limon-5,0/SEBS formülasyonu serinin en dengeli sonucu olarak belirlenmiştir. SEBS ilavesi gevrekliği azaltarak darbe dayanımını saf PP seviyelerine (4,41 kJ/m²) yaklaştırmış; aynı zamanda %5,0 dolgunun sağladığı hafif yağlayıcı etki sayesinde işlenebilirlik korunmuştur. Bu hibrit sistem, talk dolgulu ticari polimerlere yakın rijitlik değerleri sergileyerek endüstriyel uygulamalar için güçlü bir alternatif oluşturmuştur.

6.2 Lavanta Atığı Katkılı PP Kompozitler

Bu çalışma kapsamında, ağırlıkça %5,0 ile %20,0 aralığında değişen oranlarda limon kabuğu atığı içeren PP matrisli kompozitler, ekstrüzyon yöntemiyle başarılı bir şekilde üretilmiş ve tarımsal atıkların polimer kompozit sistemlerinde sürdürülebilir ikincil takviye malzemesi olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir

- FTIR sonuçları, lavanta atığının PP matrisi içerisinde başarılı şekilde dağıldığını ve matris ile kimyasal bir bağ kurmasa da yapıya fiziksel olarak dahil olduğunu göstermektedir.
- Morfolojik incelemeler, en iyi arayüzey uyumunun %10 lavanta + %3 SBS kombinasyonunda yakalandığını kanıtlamıştır. Bu durum, SBS elastomerinin lavanta parçacıkları ile matris arasındaki faz ayrımını minimize ederek arayüzey yapışmasını güçlendirmesinden kaynaklanmaktadır.
- Termal analiz sonuçları, lavanta atığı oranı arttıkça başlangıç bozunma sıcaklıklarında (T_{onset}) düşüş gözlense de, bu düşüşün limon kabuğuna göre daha sınırlı kaldığını ortaya koymuştur. Lavantanın daha stabil

lignoselülozik yapısı ve elastomer ilavesi, tüm formülasyonların endüstriyel işleme sıcaklıkları için gerekli termal kararlılığı korumasını sağlamıştır.

- DSC analizi, lavanta atığının matris içerisinde heterojen çekirdekleyici görevi görerek kristallenme mekanizmasını tetiklediğini; eklenen elastomerlerin ise yapıyı amorf karakterle destekleyerek daha tokluk odaklı hale getirdiğini kanıtlamaktadır.
- Lavanta atığı, lifli yapısının yarattığı mekanik kilitlenme nedeniyle akışkanlığı düşürmüş ve viskoziteyi artırmıştır.
- PP matrisinin 3,86 kJ/m² olan darbe dayanımı, %10 lavanta ilavesiyle 3,22 kJ/m² değerine gerileyerek yaklaşık %16,6 oranında bir azalma göstermiştir. Bu düşüş, lifli atıkların polimer matrisinde oluşturduğu gerilme yığılmalarından kaynaklanmaktadır.
- Lavanta ilavesi ile oluşan bu performans kaybı, SBS elastomeri ile kompanse edilmiştir. Özellikle %10 lavanta içeren karışıma %3 SBS eklendiğinde darbe dayanımı yeniden saf PP seviyelerine yaklaşarak sistemin tokluğu stabilize edilmiştir.

PP/Lavanta-10,0/SEBS formülasyonu serinin en dengeli sistemi olarak belirlenmiştir. Bu kompozitte rijitlik artışı ile elastomerin darbe sönümleme etkisi optimize edilmiş; talk dolgulu ticari ürünlere en yakın mekanik denge sağlanmıştır. Bu durum malzemenin beyaz eşya ve otomotiv sektörleri için sürdürülebilir ve hafif bir alternatif olduğunu göstermektedir.

Tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, limon kabuğu ve lavanta distilasyon atıklarının PP matrisinde PP oranını kısmen ikame eden, rijitliği artıran ve sürdürülebilirlik avantajı sağlayan takviye elemanları olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Bununla birlikte, bu tarımsal atıkların performansının dolgu oranına ve elastomer katkı tipine duyarlı olduğu; optimum mekanik, termal ve reolojik özelliklerin elde edilebilmesi için dolgu miktarı ile darbe iyileştirici katkıların birlikte optimize edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

Bu çalışma, Türkiye'nin narenciye ve tıbbi aromatik bitki üretiminden kaynaklanan yüksek biyokütle potansiyelinin polimer sektörüne entegre edilmesine yönelik bilimsel bir çerçeve sunmakta; geliştirilen hibrit kompozitlerin otomotiv ve beyaz eşya gibi sektörlerde mineral dolgulu sistemlere kıyasla daha hafif ve çevresel açıdan avantajlı alternatifler oluşturabileceğini ortaya koymaktadır. Gelecek

çalışmalarda, tarımsal atıkların mineral dolgulara kıyasla kompozitlere kazandırabileceği antibakteriyel özellikler, koku davranışı ve fonksiyonel yüzey etkileri gibi ilave katma değerli özelliklerin araştırılması, bu malzemelerin endüstriyel ve ticari potansiyelini daha da artıracaktır.

KAYNAKÇA

[1] Department of Economic and Social Affairs, "World Population Prospects 2024: Summary of Results," Stylus Publishing, Hoboken, NJ, USA, 2024.

[2] W. Steffen, W. Broadgate, L. Deutsch, O. Gaffney, and C. Ludwig, "The trajectory of the Anthropocene: The great acceleration," Anthropocene Rev., vol. 2, no. 1, pp. 81–98, 2015.

[3] World Commission on Environment and Development, Our Common Future, Oxford, UK: Oxford Univ. Press, 1987.

[4] Y. Zhu, C. Romain, and C. K. Williams, "Sustainable polymers from renewable resources," Nature, vol. 540, no. 7633, pp. 354–362, 2016.

[5] M. Palaniappan, S. Palanisamy, B. Louhichi, and N. Ayrilmis, "Environmentally friendly composites from agricultural residue biomass for lightweight applications in new generation structures: A review," BioResources, vol. 20, no. 4, 2025.

[6] M. Duque-Acevedo, L. J. Belmonte-Ureña, F. J. Cortés-García, and F. Camacho-Ferre, "Agricultural waste: Review of the evolution, approaches and perspectives on alternative uses," Global Ecol. Conserv., vol. 22, p. e00902, 2020.

[7] T. Selvam et al., "Agricultural waste-derived biopolymers for sustainable food packaging: Challenges and future prospects," Polymers, vol. 17, no. 14, p. 1897, 2025.

[8] A. L. Andrady and M. A. Neal, "Applications and societal benefits of plastics," Philos. Trans. R. Soc. B, vol. 364, no. 1526, pp. 1977–1984, 2009.

[9] R. Jebe and S. Park, "The UN Global Plastics Treaty: How narrative shapes global environmental policy," NCJ Int'l Law, vol. 50, pp. 1–35, 2024.

[10] E. MacArthur, "The New Plastics Economy: Rethinking the future of plastics and catalysing action," Ellen MacArthur Foundation, Cowes, U.K., 2017.

[11] A. Chamas et al., "Degradation rates of plastics in the environment," ACS Sustainable Chem. Eng., vol. 8, no. 9, pp. 3494–3511, 2020.

[12] H. Yan, M. Cordier, and T. Uehara, "Future projections of global plastic pollution: Scenario analyses and policy implications," Sustainability, vol. 16, no. 2, p. 643, 2024.

[13] R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, "Production, use, and fate of all plastics ever made," Sci. Adv., vol. 3, no. 7, p. e1700782, 2017.

[14] J. Zheng and S. Suh, "Strategies to reduce the global carbon footprint of plastics," Nat. Clim. Change, vol. 9, no. 5, pp. 374–378, 2019.

[15] E. MacArthur, "Towards the circular economy," J. Ind. Ecol., vol. 2, no. 1, pp. 23–44, 2013.

[16] A. K. Mohanty, S. Vivekanandhan, J. M. Pin, and M. Misra, "Composites from renewable and sustainable resources: Challenges and innovations," Science, vol. 362, no. 6414, pp. 536–542, 2018.

[17] R. Naghdi, "Advanced natural fibre-based fully biodegradable and renewable composites and nanocomposites: A comprehensive review," Int. Wood Prod. J., vol. 12, no. 3, pp. 178–193, 2021.
[18] G. P. Muthukutti et al., "Sustainable polymer composites from agro and municipal green wastes," J. Mater. Cycles Waste Manag., vol. 27, no. 5, pp. 3121–3142, 2025.
[19] K. B. Mekha et al., "Development of sustainable polymer-based dielectric composites from agricultural waste," Heliyon, vol. 10, no. 21, 2024.
[20] E. Gürpınar, C. Y. Kovancı, and C. H. Ünlü, "Compatibilizer-induced performance changes in apricot kernel shell reinforced polypropylene biocomposites," Chem. Papers, pp. 1–12, 2025.
[21] O. E. Ezenkwa, "Mechanical, thermal and flammability properties of hybrid rice husk/nanofillers filled polypropylene nanocomposites," Ph.D. dissertation, Univ. Teknologi Malaysia, 2022.
[22] N. A. Gurbanov et al., "Production of polypropylene matrix composites with hazelnut shell fillings," Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, vol. 16, no. 3, pp. 559–565, 2018.
[23] A. Kumar, J. P. Supale, D. Grover, and B. Dahiya, "Fabrication and mechanical characterization of composite fiberboard utilizing dry lemon peel powder and epoxy resin," Journal Name, 2024.
[24] S. Członka et al., "Polyurethane hybrid composites reinforced with lavender residue," Materials, vol. 14, no. 2, p. 415, 2021.
[25] J. Elkington, Cannibals with Forks: The Triple Bottom Line of 21st Century Business. Oxford, U.K.: Capstone, 1998.
[26] myclimate, "What is sustainability?" [Çevrimiçi]. Erişim adresi: https://www.myclimate.org/en/information/faq/faq-detail/what-is-sustainability/. Erişim tarihi: 24 Kasım 2025.
[27] M. F. Ashby, Materials and the Environment: Eco-Informed Material Choice. Oxford, U.K.: Elsevier, 2012.
[28] M. Geissdoerfer, P. Savaget, N. M. P. Bocken and E. J. Hultink, "The circular economy – A new sustainability paradigm?" Journal of Cleaner Production, vol. 143, pp. 757–768, 2017.
[29] M. Hong and E. Y. X. Chen, "Future directions for sustainable polymers," Trends in Chemistry, vol. 1, no. 2, pp. 148–151, 2019, doi: 10.1016/j.trechm.2019.03.004.
[30] Denta, S. M. (2022). End Plastic Pollution and Plastic Waste-Regulations and Collaboration. Copenhagen Business School, CBS LAW Research Paper, (22-12).
[31] United Nations Environment Programme (UNEP), Climate Risks in the Power Generation Sector. Nairobi, Kenya: United Nations Environment Programme, 2024.
[32] Fortune Business Insights, Plastics Market Size, Share & Industry Analysis, By Type, By End-use Industry, and Regional Forecast, 2026-2034, 2026. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: https://www.fortunebusinessinsights.com/plastics-market-102176. Erişim tarihi: 3 Ocak 2026.
[33] R. C. Hale, M. E. Seeley, M. J. La Guardia, L. Mai, and E. Y. Zeng, "A global perspective on microplastics," Journal of Geophysical Research: Oceans, vol. 125, no. 1, Art. no. e2018JC014719, 2020.

[34] J. Kirchherr, D. Reike, and M. Hekkert, “Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions,” Resources, Conservation and Recycling, vol. 127, pp. 221–232, 2017.
[35] D. Balaji, P. S. Kumar, V. Bhuvaneshwari, L. Rajeshkumar, M. K. Singh, M. R. Sanjay, and S. Siengchin, “A review on effect of nanoparticle addition on thermal behavior of natural fiber–reinforced composites,” Heliyon, vol. 11, no. 1, 2025.
[36] M. J. John and S. Thomas, “Biofibres and biocomposites,” Carbohydrate Polymers, 2008.
[37] O. Faruk, A. K. Bledzki, H. P. Fink, and M. Sain, “Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010,” Progress in Polymer Science, vol. 37, no. 11, pp. 1552–1596, 2012.
[38] Polimer Teknik, “Biyopolimerler,” Polimer Teknik. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: https://polimerteknik.com/polimer/biyopolimerler/. [Erişim tarihi: 3 Ocak 2026].
[39] R. A. Gross and B. Kalra, “Biodegradable polymers for the environment,” Science, vol. 297, no. 5582, pp. 803–807, 2002.
[40] M. Niaounakis, Biopolymers: Processing and Products. Oxford, U.K.: William Andrew, 2014.
[41] M. R. Sanjay, P. Madhu, M. Jawaid, P. Senthamaraikannan, S. Senthil, and S. Pradeep, “Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review,” Journal of Cleaner Production, vol. 172, pp. 566–581, 2018.
[42] K. L. Pickering, M. A. Efendy, and T. M. Le, “A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance,” Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 83, pp. 98–112, 2016.
[43] A. K. Bledzki, A. A. Mamun, and J. Volk, “Physical, chemical and surface properties of wheat husk, rye husk and soft wood and their polypropylene composites,” Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 41, no. 4, pp. 480–488, 2010.
[44] S. V. Joshi, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, and S. Arora, “Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?,” Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 35, no. 3, pp. 371–376, 2004.
[45] A. A. Klyosov, Wood-Plastic Composites. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2007.
[46] A. Ashori, “Wood–plastic composites as promising green-composites for automotive industries!,” Bioresource Technology, vol. 99, no. 11, pp. 4661–4667, 2008.
[47] R. Malkapuram, V. Kumar, and Y. S. Negi, “Recent development in natural fiber reinforced polypropylene composites,” Journal of Reinforced Plastics and Composites, vol. 28, no. 10, pp. 1169–1189, 2009.
[48] M. D. H. Beg and K. L. Pickering, “Mechanical performance of Kraft fibre reinforced polypropylene composites: Influence of fibre length, fibre beating and hygrothermal ageing,” Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 39, no. 11, pp. 1748–1755, 2008.
[49] Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 39, no. 11, pp. 1748–1755, 2008.

[50] H. Karian, Ed., Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded. New York, NY, USA: CRC Press, 2003.
[51] C. Maier and T. Calafut, Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook. Norwich, NY, USA: William Andrew, 1998.
[52] Thought3D (Magigoo), "3D Printing PP (Polypropylene) – Why and how?," Magigoo Blog. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: https://magigoo.com/blog/3d-printing-polypropylene-why-and-how/. [Erişim tarihi: 3 Ocak 2026]
[53] H. A. Maddah, "Polypropylene as a promising plastic: A review," American Journal of Polymer Science, vol. 6, no. 1, pp. 1–11, 2016.
[54] A. Amash and P. Zugenmaier, "Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre–polypropylene composites," Polymer, vol. 41, no. 4, pp. 1589–1596, 2000.
[55] A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, "Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world," Journal of Polymers and the Environment, vol. 10, no. 1, pp. 19–26, 2002.
[56] R. M. Rowell, A. R. Sanadi, D. F. Caulfield, and R. E. Jacobson, "Utilization of natural fibers in plastic composites: Problems and opportunities," in Lignocellulosic-Plastic Composites, R. M. Rowell, R. A. Young, and J. K. Rowell, Eds. Madison, WI, USA: Forest Products Society, 1997, pp. 23–51.
[57] D. Keleş, D. Balcı, M. Taşdemir, and E. Ulutaş, "Polipropilen + %20 kenevir takviyeli/çörek otu/maleik anhidrit aşılı polipropilen polimer kompozitinin fiziksel özelliklerinin incelenmesi," Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji, vol. 12, no. 3, pp. 464–474, 2024.
[58] S. Kalia, B. S. Kaith, and I. Kaur, "Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—A review," Polymer Engineering & Science, vol. 49, no. 7, pp. 1253–1272, 2009.
[59] S. Taj, M. A. Munawar, and S. Khan, "Natural fiber-reinforced polymer composites," Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences, vol. 44, no. 2, pp. 129–144, 2007.
[60] P. K. Sadh, S. Duhan, and J. S. Duhan, "Agro-industrial wastes and their utilization using solid state fermentation: A review," Bioresources and Bioprocessing, vol. 5, no. 1, pp. 1–15, 2018.
[61] L. Mwaikambo, "Review of the history, properties and application of plant fibres," African Journal of Science and Technology, vol. 7, no. 2, pp. 120–133, 2006.
[62] C. Spedale, S. Frazzini, L. Rossi, M. Dell'Anno, and V. Chiofalo, "Functional characterization of antimicrobial and antioxidant properties of whole lemon pulp and depectinized lemon pulp as circular by-products in animal nutrition," Journal of Agriculture and Food Research, vol. 21, Art. no. 101998, 2025.
[63] L. Lesage-Meessen, M. Bou, J. C. Sigoillot, C. B. Faulds, and A. Lomascolo, "Essential oils and distilled straws of lavender and lavandin: A review of current use and potential application in white biotechnology," Applied Microbiology and Biotechnology, vol. 99, no. 8, pp. 3375–3385, 2015.
[64] T. G. Yashas Gowda, M. R. Sanjay, K. Subrahmanya Bhat, P. Madhu, P. Senthamaraikannan, and B. Yogesha, "Polymer matrix-natural fiber

composites: An overview," *Cogent Engineering*, vol. 5, no. 1, Art. no. 1446667, 2018.
[65] C. Russo, A. Maugeri, G. E. Lombardo, L. Musumeci, D. Barreca, A. Rapisarda, and M. Navarra, "The second life of citrus fruit waste: A valuable source of bioactive compounds," *Molecules*, vol. 26, no. 19, Art. no. 5991, 2021.
[66] Z. Maqbool, W. Khalid, H. T. Atiq, H. Koraqi, Z. Javaid, S. K. Alhag, and A. Al-Farga, "Citrus waste as source of bioactive compounds: Extraction and utilization in health and food industry," *Molecules*, vol. 28, no. 4, Art. no. 1636, 2023.
[67] K. Mruthunjaya, S. N. Manjula, H. Sharma, A. Anand, and M. Kenchegowda, "Valorization of citrus waste for the synthesis of value-added products," in *Valorization of Citrus Food Waste*. Cham, Switzerland: Springer Nature Switzerland, 2025, pp. 179–213.
[68] P. Chavan, A. K. Singh, and G. Kaur, "Recent progress in the utilization of industrial waste and by-products of citrus fruits: A review," Journal of Food Process Engineering, vol. 41, no. 8, Art. no. e12895, 2018.
[69] S. Suri, A. Singh, and P. K. Nema, "Current applications of citrus fruit processing waste: A scientific outlook," Applied Food Research, vol. 2, no. 1, Art. no. 100050, 2022.
[70] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), World Food and Agriculture—Statistical Yearbook 2020. Rome, Italy: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2020.
[71] A. R. S. Mateus, S. Barros, A. Pena, and A. Sanches-Silva, "The potential of citrus by-products in the development of functional food and active packaging," in Advances in Food and Nutrition Research, vol. 107. Cambridge, MA, USA: Academic Press, 2023, pp. 41–90.
[72] F. R. Marín, C. Soler-Rivas, O. Benavente-García, J. Castillo, and J. A. Pérez-Alvarez, "By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres," Food Chemistry, vol. 100, no. 2, pp. 736–741, 2007.
[73] K. Sharma, N. Mahato, M. H. Cho, and Y. R. Lee, "Converting citrus wastes into value-added products: Economic and environmentally friendly approaches," Nutrition, vol. 34, pp. 29–46, 2017.
[74] G. Chinnici, C. Zarbà, M. Hamam, B. Pecorino, and M. D'Amico, "A model of circular economy of citrus industry," in International Multidisciplinary Scientific GeoConference (SGEM), vol. 19, no. 4.2, pp. 19–26, 2019.
[75] R. J. Braddock, Handbook of Citrus By-Products and Processing Technology. New York, NY, USA: Wiley, 1999.
[76] G. Nieto, J. Fernández-López, J. A. Pérez-Álvarez, R. Peñalver, G. Ros, and M. Viuda-Martos, "Valorization of citrus co-products: Recovery of bioactive compounds and application in meat and meat products," Plants, vol. 10, no. 6, Art. no. 1069, 2021.
[77] I. John, K. Muthukumar, and A. Arunagiri, "A review on the potential of citrus waste for D-limonene, pectin, and bioethanol production," International Journal of Green Energy, vol. 14, no. 7, pp. 599–612, 2017.
[78] S. Rawat, T. Pavithra, and C. K. Sunil, "Citrus byproduct valorization: Pectin extraction, characterization, and research advances in biomaterial derivation for applications in active film packaging," Discover Food, vol. 4, no. 1, Art. no. 149, 2024.

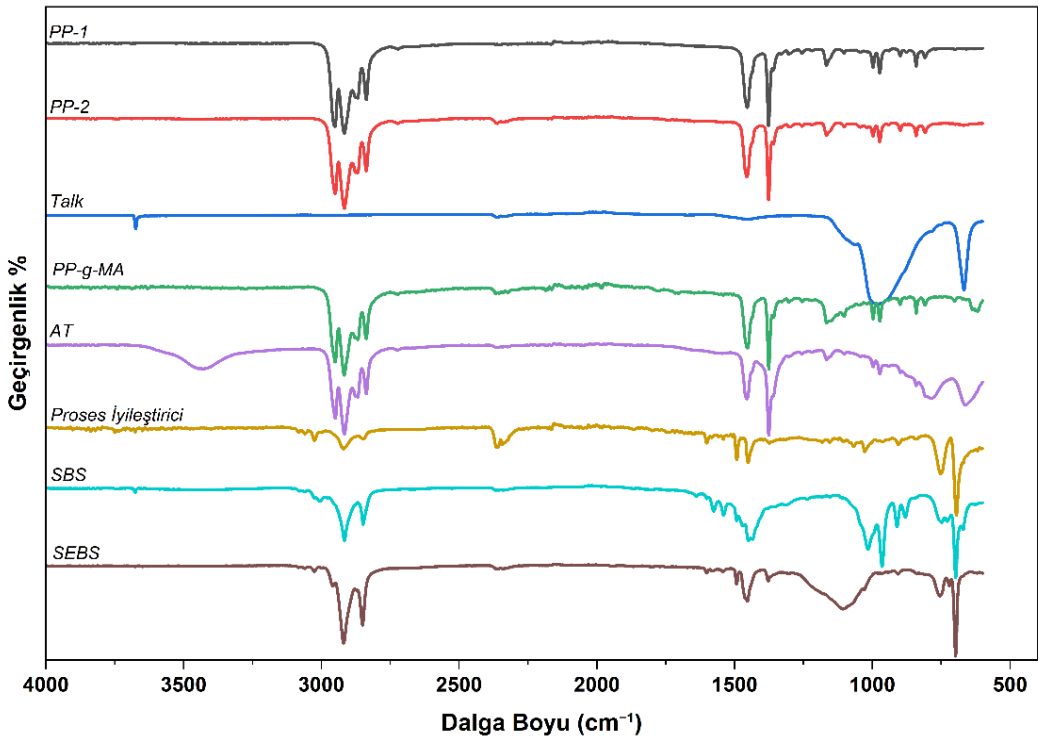
[79] V. Paganini, E. Pulidori, C. Pelosi, A. Corti, A. Ceccarini, and G. Totaro, "Exploring lignocellulosic citrus waste as a potential accelerator for the biodegradation of PLA bioplastic in environmental conditions," Thermal Advances, Art. no. 100084, 2025.
[80] A. S. Koutoulis, A. E. Giannakas, D. G. Lazaridis, A. P. Kitsios, V. K. Karabagias, and I. K. Karabagias, "Preparation and characterization of PLA-based films fabricated with different citrus species peel powder," Coatings, vol. 14, no. 10, Art. no. 1311, 2024.
[81] S. Sahoo and A. A. Rout, "Polylactic acid (PLA) film with the incorporation of fruit peel waste: A short review," Journal of Macromolecular Science, Part B, vol. 63, no. 2, pp. 61–74, 2024.
[82] A. Bassani, S. Montes, E. Jubete, J. Palenzuela, A. P. Sanjuán, and G. Spigno, "Incorporation of waste orange peels extracts into PLA films," Chemical Engineering Transactions, vol. 74, 2019.
[83] J. J. Joglekar, Y. S. Munde, A. L. Jadhav, D. S. Bhutada, S. Radhakrishnan, and M. B. Kulkarni, "Mechanical and morphological properties of Citrus maxima waste powder filled low-density polyethylene composites," Materials Today: Proceedings, vol. 47, pp. 5640–5645, 2021.
[84] G. S. Vijaya, R. I. Gounder, and S. S. Natarajan, "Suitability evaluation of Citrus limetta peel powder as a filler in fiber-reinforced plastics," Biomass Conversion and Biorefinery, vol. 14, no. 23, pp. 29643–29657, 2024.
[85] H. Sharma, I. Singh, and J. P. Misra, "An initial investigation to explore the feasibility of fruit waste fillers for developing sustainable thermoplastic composites," Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications, vol. 237, no. 9, pp. 2009–2018, 2023.
[86] E. Truzzi, M. A. Chaouch, G. Rossi, L. Tagliazucchi, D. Bertelli, and S. Benvenuti, "Characterization and valorization of the agricultural waste obtained from Lavandula steam distillation for its reuse in the food and pharmaceutical fields," Molecules, vol. 27, no. 5, Art. no. 1613, 2022.
[87] L. Lesage-Meessen, M. Bou, C. Ginies, D. Chevret, D. Navarro, E. Drula, et al., "Lavender- and lavandin-distilled straws: An untapped feedstock with great potential for the production of high-added value compounds and fungal enzymes," Biotechnology for Biofuels, vol. 11, no. 1, Art. no. 217, 2018.
[88] Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK), Bitkisel Üretim İstatistikleri, 2023. Ankara, Türkiye: TÜİK, 2023. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: https://www.tuik.gov.tr/. [Erişim tarihi: 3 Ocak 2026].
[89] G. I. Marovska, I. Hambarliyska, N. Petkova, I. Ivanov, V. Georgiev, M. Topuzova, and A. Slavov, "General characteristics of lavender biomass (Lavandula angustifolia Mill.) before and after industrial distillation," Food Science and Applied Biotechnology, vol. 7, no. 1, pp. 133–144, 2024.
[90] Andy Brunning, "Why can lavender be used to repel moths? – The chemistry of lavender," Compound Interest. [Çevrimiçi]. Yayın tarihi: 10 Temmuz Erişim adresi: https://www.compoundchem.com/2017/07/10/lavender/. [Erişim tarihi: 3 Ocak 2026].
[91] S. Eyupoglu and N. Merdan, "Physicochemical properties of new plant based fiber from lavender stem," Journal of Natural Fibers, vol. 19, no. 14, pp. 9248–9258, 2022.

[92] A. M. Slavov, K. B. Karneva, I. N. Vasileva, P. N. Denev, R. S. Denkova, V. T. Shikov, et al., “Valorization of lavender waste–obtaining and characteristics of polyphenol rich extracts,” Food Science and Applied Biotechnology, vol. 1, no. 1, pp. 11–18, 2018.
[93] G. Angelova, M. Brazkova, P. Stefanova, D. Blazheva, V. Vladev, N. Petkova, et al., “Waste rose flower and lavender straw biomass—An innovative lignocellulose feedstock for mycelium bio-materials development using newly isolated Ganoderma resinaceum GA1M,” Journal of Fungi, vol. 7, no. 10, Art. no. 866, 2021.
[94] H. L. Kim, S. Y. Park, J. W. Rhim, H. J. Lee, and J. Y. Her, “Fabrication and characterization of PLA-based composite films incorporated with copper oxide nanoparticles and lavender essential oil,” International Journal of Polymer Science, vol. 2025, no. 1, Art. no. 5572473, 2025.
[95] L. D. S. M. Pinheiro, G. G. Sangoi, N. C. Righi, B. S. Vizzotto, Y. P. M. Ruiz, A. Galembeck, et al., “PLA/PCL polymer nanocomposite with silver and copper nanoparticles and lavender essential oil: Synthesis, characterization and application in tissue engineering,” Surfaces and Interfaces, vol. 55, Art. no. 105391, 2024.
[96] D. Ismaili, F. N. Parın, Y. Sıcak, M. Öztürk, and P. Terzioğlu, “Electrospun lavender essential oil-loaded polylactic acid nanofibrous mats for antioxidant applications,” Polymer Bulletin, vol. 81, no. 15, pp. 13975–13992, 2024.
[97] M. K. M. Akanda and S. Mehjabin, “Citrus peel waste management of lemon,” in Valorization of Citrus Food Waste. Cham, Switzerland: Springer Nature Switzerland, 2025, pp. 257–285.
[98] H. Sharma, S. Gairola, J. P. Misra, and I. Singh, “Preliminary studies into polypropylene composites reinforced with fruit waste biomass: A choice towards sustainability,” Physica Scripta, vol. 100, no. 1, Art. no. 015007, 2024.
[99] D. Kun, Z. Kárpáti, E. Fekete, and J. Móczó, “The role of interfacial adhesion in polymer composites engineered from lignocellulosic agricultural waste,” Polymers, vol. 13, no. 18, Art. no. 3099, 2021.
[100] R. A. Ozzetti and A. P. de Oliveira Filho, “Determination of tacticity in polypropylene by FTIR with multivariate calibration,” Journal of Applied Polymer Science, vol. 85, no. 4, pp. 734–745, 2002.
[101] J. P. Luongo, “FT-IR study of polypropylene crystallization,” Journal of Applied Polymer Science, vol. 9, no. 1, pp. 302–309, 1960.
[102] S. Petit, F. Martin, A. Wiewiora, D. De Parseval, and B. Decarreau, “Crystal-chemistry of talc: A near infrared (NIR) spectroscopy study,” American Mineralogist, vol. 89, no. 2–3, pp. 319–326, 2004.
[103] H. Essabih, E. Hilali, A. Elgharad, H. El Minor, A. Imad, A. Elamraoui, and O. Al Gaoudi, “Mechanical and thermal properties of bio-composites based on polypropylene reinforced with apricot shell waste,” Composites Part B: Engineering, vol. 55, pp. 1–7, 2013.
[104] Z. Deng, H. Zhang, and L. Cai, “Mechanical performance of apricot-shell reinforced bio-composite materials,” Materials Today: Proceedings, vol. 29, pp. 1000–1007, 2020.
[105] M. Gürü and S. Tekeli, “Production of composite materials using apricot shell as reinforcement,” Scientific Research and Essays, vol. 7, no. 30, pp. 2693–2701, 2012.

[106] M. G. A. Vieira, M. A. da Silva, L. O. dos Santos, and M. M. Beppu, “Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review,” European Polymer Journal, vol. 47, no. 3, pp. 254–263, 2011.
[107] F. O. M. S. Abreu, M. M. C. Forte, and S. A. Liberman, “SBS and SEBS block copolymers as impact modifiers for polypropylene compounds,” Journal of Applied Polymer Science, vol. 95, no. 2, pp. 254–263, 2005.
[108] L. Song, F. Cong, W. Wang, J. Ren, W. Chi, B. Yang, et al., “The effect of functionalized SEBS on the properties of PP/SEBS blends,” Polymers, vol. 15, no. 18, Art. no. 3696, 2023.
[109] J. C. Miguez-Suarez, A. P. Arguelles-Monal, J. Cervantes-Uc, and F. J. Rodriguez-Fernandez, “Analysis of the fracture behavior of polypropylene–sawdust composites,” Polymer Engineering & Science, vol. 45, no. 11, pp. 1427–1434, 2005.
[110] I. Naghmouchi, F. X. Espinach, P. Mutjé, and S. Boufi, “Polypropylene composites based on lignocellulosic fillers: How the filler morphology affects the composite properties,” Materials & Design, vol. 65, pp. 454–461, 2015.
[111] S. Kumar and S. Bhowmik, “Extraction of bio-fillers from natural solid wastes (Citrus limetta peel) and characterization of the physical, mechanical, and tribological performance of sustainable biocomposites,” Journal of Material Cycles and Waste Management, vol. 25, no. 6, pp. 3508–3521, 2023.
[112] Naghmouchi, I., Espinach, F. X., Mutjé, P., & Boufi, S. (2015). Polypropylene composites based on lignocellulosic fillers: how the filler morphology affects the composite properties. Materials & Design (1980-2015), 65, 454-461.
[113] K. Oksman and C. Clemons, “Mechanical properties and morphology of impact modified polypropylene–wood flour composites,” Journal of Applied Polymer Science, vol. 67, no. 9, pp. 1503–1513, 1998.
[114] P. B. Yadav and V. N. Mate, “Physical and textural properties of lemon (Citrus limon),” The Pharma Innovation Journal, vol. 12, no. 6, pp. 2634–2637, 2023.
[115] J. Karger-Kocsis, Polypropylene: Structure, Blends and Composites, London, U.K.: Chapman & Hall, 1995.
[116] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, “Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis,” Fuel, vol. 86, no. 12–13, pp. 1781–1788, 2007.
[117] K. Oksman and C. Clemons, “Mechanical properties and morphology of impact modified polypropylene–wood flour composites,” Journal of Applied Polymer Science, vol. 67, no. 9, pp. 1503–1513, 1998.
[118] Y. Liu, X. Zhang, J. Gao, F. Huang, B. Tan, G. Wei, and J. Qiao, “Toughening of polypropylene by combined rubber system of ultrafine full-vulcanized powdered rubber and SBS,” Polymer, vol. 45, no. 1, pp. 275–286, 2004.
[119] A. Shenoy, Thermoplastic Melt Rheology and Processing. New York, NY, USA: CRC Press, 1996.
[120] M. J. Zaini, M. A. Fuad, Z. Ismail, M. S. Mansor, and J. Mustafah, “The effect of filler content and size on the mechanical properties of polypropylene/oil palm wood flour composites,” Polymer International, vol. 40, no. 1, pp. 51–55, 1996.

[121] M. Denac, V. Musil, and I. Šmit, “Polypropylene/talc/SEBS (SEBS-g-MA) composites. Part 2. Mechanical properties,” Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 36, no. 9, pp. 1282–1290, 2005.
[122] G. Cantero, A. Arbelaiz, F. Mugika, A. Valea, and I. Mondragon, “Mechanical behavior of wood/polypropylene composites: Effects of fibre treatments and ageing processes,” Journal of Reinforced Plastics and Composites, vol. 22, no. 1, pp. 37–50, 2003.
[123] E. Părpăriţă, R. N. Darie, C. M. Popescu, M. A. Uddin, and C. Vasile, “Structure–morphology–mechanical properties relationship of some polypropylene/lignocellulosic composites,” Materials & Design, vol. 56, pp. 763–772, 2014.
[124] R. Kun, T. Czigány, and L. Pukánszky, “Effect of filler content and dispersion on mechanical properties of natural fiber reinforced PP composites,” Polymer Composites, vol. 42, no. 7, pp. 3412–3421, 2021.
[125] F. O. M. S. Abreu, M. M. C. Forte, and S. A. Liberman, “SBS and SEBS block copolymers as impact modifiers for polypropylene compounds,” Journal of Applied Polymer Science, vol. 95, no. 2, pp. 254–263, 2005.
[126] C. W. Lou, C. L. Huang, Y. J. Pan, Z. I. Lin, X. M. Song, and J. H. Lin, “Crystallization, mechanical, and electromagnetic properties of conductive polypropylene/SEBS composites,” Journal of Polymer Research, vol. 23, no. 5, Art. no. 84, 2016.

A
EK



Şekil E.1 Çalışmada Kullanılan 2 Farklı MFI Değerine Sahip Homopolimer PP, Dolgu ve Katkı Maddelerine Ait FTIR Spektrumları

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Z. Kaya, H. Berber ve Ş. Bayseç Gemci, “Extrusion Processing and Thermo-Mechanical Characterization of Polypropylene Composites Reinforced with Agricultural Waste,” 4. Uluslararası Malzeme Teknolojileri ve Metalurji Konferansı (MTM 2025), İstanbul, Türkiye, 2–3 Ekim 2025, Sözlü Sunum. Erişim adresi: https://www.imtmc.tr/uploads/mtm2025-book.pdf