T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SELÜLOZ ESASLI TAKVİYELENDİRİCİ İÇEREN YEŞİL KOMPOZİT ÜRETİMİ

EBRU AYDIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
MALZEME PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. AFİFE BİNNAZ HAZAR YORUÇ

İSTANBUL, 2018

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SELÜLOZ ESASLI TAKVİYELENDİRİCİ İÇEREN YEŞİL KOMPOZİT ÜRETİMİ

Ebru AYDIN tarafından hazırlanan tez çalışması 27.06.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Ergün KELEŞOĞLU

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Reza NOFAR

İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün FYL-2017-3184 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca tecrübeleri doğrultusunda verdiği tavsiyeler, bana kazandırdığı farklı bakış açıları ve kattığı tüm değerlerden dolayı tez danışmanım Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hem lisans hem de yüksek lisans eğitimimi aldığım Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nün çok değerli öğretim üyelerine bana bu yolda kattıkları değerlerden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca laboratuvarlarını çalışmalarıma açan ve desteklerini esirgemeyen başta PAGDER Başkanı Sayın Reha GÜR, Ar-ge yöneticisi Seçil Pamuk Yılancıoğlu, Operatör Yılmaz Çakır ve desteği olan diğer tüm EUROTEC Mühendislik Plastikleri A.Ş. çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Biyoteknoloji Laboratuvarı'nda üç yıl deneyimim süresince, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, her daim desteklerini esirgemeyen Yüksek Kimyager Abdullah Toraman, Yüksek Metalurji ve Malzeme Mühendisi Murat Mert Uz ve beraber çalıştığımız, her birinden destek gördüğüm tüm laboratuvar arkadaşlarıma tek tek teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak ise tüm başarılarımın gerçek sahibi, gösterdikleri sevgi, sabır ve desteği sürekli hissettiğim, her zaman olduğu gibi tez çalışmam sırasında da benimle her an aynı heyecanı paylaşan sevgili aileme teşekkür ederim.

Haziran, 2018

Ebru AYDIN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ....viii

KISALTMA LİSTESİ....ix

ŞEKİL LİSTESİ.... x

ÇİZELGE LİSTESİ....xii

ÖZET....xiii

ABSTRACT....xvi

BÖLÜM 1

GİRİŞ.... 1

1.1 Literatür Özeti.... 1
1.2 Tezin Amacı.... 5
1.3 Orijinal Katkı.... 5

BÖLÜM 2

YEŞİL KOMPOZİTLER.... 7

2.1 Biyopolimer Matrisler.... 8
2.1.1 Polilaktik Asit (PLA).... 10
2.2 Takviyelendiriciler.... 13
2.2.1 Selüloz.... 15
2.2.1.1 Nanokristalin Selülozun Yapısı ve Özellikleri.... 17
2.3 Kompozitlerin Üretim Yöntemleri.... 19
2.3.1 Çözücü Döküm Yöntemi.... 19
2.3.2 Ekstrüzyon Yöntemi.... 20
2.3.3 Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi.... 21
2.3.4 Basınçla Kalıplama Yöntemi.... 22
2.4 Yeşil Kompozitlerin Uygulama Alanları.... 23

BÖLÜM 3

SELÜLOZ TAKVİYELİ POLİLAKTİK ASİT KOMPOZİTLER 25

3.1 PLA Esaslı Kompozitlerin Mekanik Özellikleri 26
3.2 PLA Esaslı Kompozitlerin Termal Özellikleri 26
3.3 PLA/NCC Arayüzey Etkileşimlerini Geliştirmek için Yapılan Çalışmalar 27
3.3.1 Fiziksel Modifikasyonlar 28
3.3.2 Kimyasal Modifikasyonlar 28
3.3.3 Uyumlaştırıcı Kullanımı 31
3.4 PLA Esaslı Kompozitlerin İşlenebilirlikleri 31
3.5 PLA Esaslı Kompozitlerin Yaşam Döngüsü 32
3.5.1 Geri dönüşebilirlik 33
3.5.2 Bozunabilirlik 33

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR 35

4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzeme ve Cihazlar 35
4.2 Kompozitlerin Hazırlanması 38
4.2.1 PLA/NCC Kompozitlerin Hazırlanması 38
4.2.2 PLA-g-MA/NCC Kompozitlerin Hazırlanması 40
4.3 Kompozitlerin Karakterizasyonu 43
4.3.1 Yapısal Özellikler 43
4.3.1.1 FTIR Analizi 43
4.3.1.2 XRD Analizi 44
4.3.2 Morfolojik Özellikler 44
4.3.2.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 44
4.3.3 Fiziksel Özellikler 44
4.3.3.1 Eriyik Akış İndeksi (MFI) 44
4.3.3.2 Yoğunluk Tayini 44
4.3.3.3 Nem Tayini 45
4.3.4 Mekanik Özellikler 45
4.3.4.1 Çekme Testi 45
4.3.4.2 Eğme Testi 45
4.3.4.3 Darbe Testi 46
4.3.5 Termal Özellikler 47
4.3.5.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 47
4.3.5.2 Termogravimetrik Analiz (TGA) 47
4.3.5.3 Yük Altında Eğilme Sıcaklığı Tayini (HDT) 47
4.3.5.4 Vicat Yumuşama Sıcaklığı Tayini 47

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER 48

5.1 Yapısal Özellikler 48
5.1.1 FTIR 49
5.1.2 XRD Analizi 50

5.2 Morfolojik Özellikler 51
5.2.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 51
5.3 Fiziksel Özellikler 53
5.3.1 Eriyik Akış İndeksi (MFI) 53
5.3.2 Yoğunluk Tayini 54
5.3.3 Nem Tayini 55
5.4 Mekanik Özellikler 56
5.4.1 Çekme Testi 57
5.4.2 Eğme Testi 59
5.4.3 Darbe Testi 61
5.5 Termal Özellikler 62
5.5.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 62
5.5.2 Termogravimetrik Analiz (TGA) 67
5.5.3 Yük Altında Eğilme Sıcaklığı Tayini (HDT) 73
5.5.4 Vicat Yumuşama Sıcaklığı Tayini 73
5.6 Genel Sonuçlar 74
5.6.1 NCC İçeriğinin Kompozitlerin Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi 75
5.6.2 MA Uyumlaştırıcısının Kullanılmasının Kompozitlerin Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi 76
KAYNAKLAR 79
ÖZGEÇMİŞ 90

SİMGE LİSTESİ

°C	Santigrat Derece
2θ	XRD Difraksiyon Açısı
E	Elastiklik Modülü
nm	Nanometre
T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
T_m	Ergime Sıcaklığı
Xc	Kristalleşme Derecesi
ΔH_m	Erime Entalpisi
mm	Milimetre
g/cm^3	Yoğunluk

KISALTMA LİSTESİ

ABS	Akrilonitril Bütadien Stiren
ASTM	American Society for Testing and Materials
DCP	Dikümil Peroksit
DMAc	Dimetil Asetamid
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EN	European Norm
FTIR	Fourier Kızılötesi Spektroskopisi
HDT	Yük Altında Eğilme Sıcaklığı
MA	Maleik Anhidrit
MCC	Mikrokristalin Selüloz
MFC	Mikrofibril Selüloz
MFI	Eriyik Akış İndeksi
NCC	Nanokrsitalin Selüloz
NFC	Nanofibril Selüloz
NF	Association Francaise de Normalisation
PA	Poliamid
PCL	Poli-ε-Kaprolakton
PE	Polietilen
PEG	Polietilen Glikol
PET	Polietilen Terafitalat
PGA	Poliglikolik Asit
PHB	Polihidroksi Bütirat
PLA	Polilaktik Asit
PLA-g-MA	Maleik Anhidrit ile Graftlanmış Polilaktik Asit
PLLA	Poli L-Laktik Asit
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVC	Polivinilklorür
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X-Işınları Kırınımı

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Yeşil kompozitlerin sınıflandırılması 8
Şekil 2.2 Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması 10
Şekil 2.3 PLA molekül yapısı 11
Şekil 2.4 Laktidlere ait steroizomer yapılar 12
Şekil 2.5 Doğal takviyelendiricilerin sınıflandırılması 13
Şekil 2.6 Selülozun hiyerarşik yapısı 16
Şekil 2.7 Selüloz I ve selüloz II'nin moleküler yapıları 17
Şekil 2.8 Farklı kaynaklardan elde edilmiş NCC süspansiyonlarının TEM görüntüleri (a) tunikin, (b) bakteri, (c) rami, (d) okaliptüs 18
Şekil 2.9 Çözücü döküm yönteminin şematik görüntüsü 20
Şekil 2.10 Ekstrüzyon yönteminin şematik görüntüsü 21
Şekil 2.11 Enjeksiyon kalıplama yönteminin şematik görüntüsü 22
Şekil 2.12 PLA/kenaf kompozitin basınçla kalıplama yöntemi ile üretiminin şematik görüntüsü 22
Şekil 2.13 Yeşil kompozit uygulamaları 24
Şekil 3.1 Nanokristalin selülozun modifikasyon yöntemleri 28
Şekil 3.2 Fiber-alkali işlem reaksiyonu 29
Şekil 3.3 Asetik anhidrit ile fiber reaksiyonu 30
Şekil 3.4 İzosiyanatlar ile modifikasyon. 30
Şekil 3.5 PLA'nın yaşam döngüsü 32
Şekil 4.1 PLA/NCC granül kompozitler 39
Şekil 4.2 NCC katkılı PLA kompozitlerin üretim şeması 39
Şekil 4.3 NCC takviyeli PLA kompozitlerine ait çekme ve darbe numuneleri 40
Şekil 4.4 PLA-g-MA/NCC granül kompozitler 41
Şekil 4.5 PLA-g-MA/NCC kompozitlerinin üretiminde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar (a) Başlatıcı ile radikal oluşturulması (b) PLA-g-MA eldesi (c) PLA-g-MA/NCC kompozit eldesi 41
Şekil 4.6 NCC katkılı PLA-g-MA kompozitlerin üretim şeması 42
Şekil 4.7 NCC takviyeli PLA-g-MA kompozitlerine ait çekme ve darbe numuneleri 42
Şekil 4.8 Çekme testi uygulamasına ait görüntü 45
Şekil 4.9 Eğme testi uygulamasına ait görüntü 46
Şekil 4.10 NCC takviyeli PLA kompozit darbe numuneleri (solda), NCC takviyeli PLA-g-MA kompozit darbe numuneleri (sağda) 46
Şekil 5.1 Kompozitlere ve kullanılan hammaddelere ait FTIR spektrumları 50

Şekil 5.2 Kompozitlere ait X-ray kırınım desenleri 51
Şekil 5.3 PLA ve PLA/NCC numunelerine ait SEM görüntüleri 52
Şekil 5.4 PLA-g-MA ve PLA-g-MA/NCC numunelerine ait SEM görüntüleri 53
Şekil 5.5 Çekme testi verilerinden elde edilen gerilim-gerinim grafiği 57
Şekil 5.6 Kompozitlerin çekme modülü ve çekme dayanımları 58
Şekil 5.7 Eğme testi verilerinden elde edilen gerilim-gerinim grafiği 59
Şekil 5.8 Kompozitlerin eğme modülü ve eğme dayanımları 60
Şekil 5.9 Kompozitlerin farklı sıcaklıklardaki darbe dayanımları 62
Şekil 5.10 PLA numunesine ait DSC eğrisi 63
Şekil 5.11 PLA/NCC1 numunesine ait DSC eğrisi 64
Şekil 5.12 PLA/NCC3 numunesine ait DSC eğrisi 64
Şekil 5.13 PLA/NCC5 numunesine ait DSC eğrisi 65
Şekil 5.14 PLA-g-MA numunesine ait DSC eğrisi 65
Şekil 5.15 PLA-g-MA/NCC1 numunesine ait DSC eğrisi 66
Şekil 5.16 PLA-g-MA/NCC3 numunesine ait DSC eğrisi 66
Şekil 5.17 PLA-g-MA/NCC5 numunesine ait DSC eğrisi 67
Şekil 5.18 PLA numunesine ait TGA eğrisi 69
Şekil 5.19 PLA/NCC1 numunesine ait TGA eğrisi 69
Şekil 5.20 PLA/NCC3 numunesine ait TGA eğrisi 70
Şekil 5.21 PLA/NCC5 numunesine ait TGA eğrisi 70
Şekil 5.22 PLA-g-MA numunesine ait TGA eğrisi 71
Şekil 5.23 PLA-g-MA/NCC1 numunesine ait TGA eğrisi 71
Şekil 5.24 PLA-g-MA/NCC3 numunesine ait TGA eğrisi 72
Şekil 5.25 PLA-g-MA/NCC5 numunesine ait TGA eğrisi 72

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Bazı biyopolimerlerin özelliklerinin karşılaştırılması (TPS: Termoplastik nişasta, PLA: Polilaktik asit, PHB: Polihidroksi bütirat, PHBV: Polihdroksi 3-bütirat ko-3-valerat) 9
Çizelge 2.2 Bitkisel takviyelendiricilerin sınıflandırılması 14
Çizelge 2.3 Çeşitli sentetik takviyelendirici malzemeler ile NCC özelliklerinin karşılaştırılması 19
Çizelge 3.1 Biyobozunma standartları 34
Çizelge 4.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler 36
Çizelge 4.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan makine ve cihazlar 36
Çizelge 4.3 PLA'ya ait özellikler 36
Çizelge 4.4 NCC'ye ait özellikler 37
Çizelge 4.5 MA'ya ait özellikler 37
Çizelge 4.6 DCP'ye ait özellikler 37
Çizelge 4.7 Proses koşulları 38
Çizelge 4.8 Üretilen kompozitlerin isim kodlaması ve kimyasal bileşimleri 43
Çizelge 5.1 Literatürdeki PLA, NCC ve MA'ya ait ayırt edici FTIR pikleri 49
Çizelge 5.2 Kompozitlere ait MFI değerleri 54
Çizelge 5.3 Kompozitlere ait yoğunluk tayini sonuçları 55
Çizelge 5.4 Kompozitlere ait nem tayini sonuçları 55
Çizelge 5.5 Kompozitlere ait çekme testi sonuçları 58
Çizelge 5.6 Kompozitlere ait eğme testi sonuçları 60
Çizelge 5.7 Kompozitlere ait darbe testi sonuçları 61
Çizelge 5.8 DSC analizi ile elde edilen erime sıcaklıkları (T_e) 62
Çizelge 5.9 Kompozitlere ait TGA grafiklerinden elde edilen bozunma sıcaklıkları 68
Çizelge 5.10 Kompozitlere ait HDT testi sonuçları 73
Çizelge 5.11 Kompozitlere ait Vicat yumuşama sıcaklıkları 74

ÖZET

SELÜLOZ TAKVİYELENDİRİCİ İÇEREN YEŞİL KOMPOZİT ÜRETİMİ

Ebru AYDIN

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Polimer matrisli kompozitler otomotiv, uzay, havacılık, biyomedikal, deniz ve spor eşyaları, elektronik ve ambalaj uygulamaları gibi alanlarda hızla metal malzemelerin yerini almaya başlamışlardır. Hafiflik, iyi mekanik ve termal özellikler bu malzemelerin uygulama alanlarını gün geçtikçe genişletmektedir.

Polimer kompozit malzemeler artan kullanım alanına rağmen, üretimi ve kullanım ömrü sonunda geri dönüşebilirlik problemlerinden dolayı dezavantajlara sahiptir. Son yıllarda artan üretim faaliyetleri sonucunda yenilenebilir ve geri dönüşebilir olmayan kompozit malzeme bileşenleri, kontrolsüz kirliliğe sebep olmaktadır. Kirliliğe bağlı olarak artan çevresel kaygılar, petrol rezervlerinin kısıtlı ve petrol kökenli polimerlerin geri dönüşümünün zor olması bu malzemelerin yerini alabilecek özellikte yeni malzemelerin üretimine yönelme ihtiyacı doğurmuştur. Yeşil polimerler ve kompozitler gibi malzemeler doğal çevreye uyumu, minimumum enerji tüketimi ve yüksek verimle üretilebilme özellikleri dolayısıyla ve oluşan çevre sorunlarına çözüm üretmesi amacıyla doğal döngüye girecek biçimde tasarlanmaya başlanmıştır. Tamamen doğal kaynaklardan elde edilen matris ve takviyelerden oluşan biyobozunur özellikteki yeşil kompozitler, ekonomik ve hafif olmaları yanında istenilen mekanik, termal vb. özellikleri de yerine getirebilmektedir.

Polilaktik asit (PLA) yüksek molekül ağırlığına ve farklı yapısal özellikler (yarıkristalin ve amorf gibi) göstermesi nedeniyle birçok temel endüstriyel uygulamada (ambalaj,

medikal vb.) kullanılmaktadır. Ayrıca geri dönüşebilme ve kompostlanabilme özelliklerinin yanı sıra yüksek dayanım ve sertliğe sahip, geleneksel petrol esaslı polimerlere alternatif olan en popüler biyopolimer olan PLA, otomotiv uygulamalarını da içeren dayanıklı ürünlerde kullanılmaya başlanmıştır. PLA'nın zayıf olan darbe ve termal dayanım özelliklerini tolere edebilmek için nanokristalin selüloz (NCC) takviyelendirici olarak kullanılmaktadır. Yüksek kristallik ve spesifik yüzey alanı gibi özelliklerinden dolayı polimer matrislerde kullanılabilen NCC çeşitli ilkel ve yüksek organizasyonlu bitkiler ve bakterilerden elde edilmektedir. Sürdürülebilir ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilir, hafif ve mukavim olması sebebiyle ''yeni nesil yeşil kompozit'' malzemeler için eşsiz bir takviyelendirici seçeneğidir.

Sunulan tez çalışmasında; matris olarak polilaktik asit ve takviyelendirici olarak NCC kullanılarak mekanik ve termal özellikleri geliştirilmiş endüstriyel kullanıma uygun tamamen yeşil polimer kompozit malzeme üretilmesi hedeflenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında PLA içerisine takviye edilecek NCC miktarının, ikinci aşamasında ise maleik anhidrit yüzey uyumlaştırıcısının PLA-NCC arayüzey etkileşimine etkisi incelenmiştir. Kompozit granüller üretilirken çift vidalı ekstrüder ile ergiyik karıştırma yöntemi, test numunelerinin şekillendirmesi için ise enjeksiyon kalıplama yöntemi kullanılmıştır. Kompozitlerin yapısal özelliklerini karakterize etmek amacıyla Fourier Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını Kırınım Analizi (XRD) yapılmıştır. Kompozitlerin morfolojik özellikleri ve matris- takviye etkileşimleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile termal özellikler; çekme, eğme ve darbe testleri ile de mekanik özellikler karakterize edilmiştir.

Deneysel çalışmalar NCC katkısı arttıkça çekme dayanımı ve kopmadaki uzama değerlerinde düşüş, çekme modülünde artış olduğunu göstermiştir. Maleik anhidrit (MA) uyumlaştırıcı, kompozit yapının çekme modülünü arttırırken çekme mukavemeti ve kopmadaki uzama değerlerini düşürdüğü belirlenmiştir. Eğme testi sonuçlarından en yüksek eğme modülü ve dayanımı PLA-g-MA/NCC5'de gözlemlenmiştir. NCC katkısı eğme modülünü genellikle arttırmıştır. En yüksek eğme dayanımı ise PLA-g-MA (102 MPa) ve PLA-g-MA/NCC5 numunesinde (100 MPa) kompozitlerinde görülmüştür. -30°C'de yapılan İzod darbe testi sonucunda en yüksek darbe dayanımının PLA/NCC3 (5,10 kJ/m^2) ve PLA-g-MA/NCC3 (5,10 kJ/m^2) kompozitlerine ait olduğu belirlenmiştir. +23°C'de yapılan İzod darbe testi sonucunda da en yüksek darbe dayanımına (4,71 kJ/m^2) sahip kompozitin PLA-g-MA/NCC3 olduğu belirlenmiştir.

MFI değerleri saf PLA'ya göre tüm kompozitlerde azalmıştır. Bu azalmanın da malzemenin proses edilebilirlik özelliklerini değiştirdiği söylenebilir. Nem tayini analizleri ağırlıkça %5 NCC içeren kompozitlerin nem içeriklerinin diğerlerine göre daha yüksek olduğunu ortaya çıkarmıştır. Ayrıca, DSC analizi NCC kullanımının PLA'nın ısıl dönüşüm sıcaklıklarında dikkate değer değişimlere neden olmadığını göstermiştir. TGA analizleri sonucunda ise termal stabilitede azalma olduğu belirlenmiştir. Yük altında bozunma ve Vicat yumuşama sıcaklığında dikkate değer bir artış olmamakla birlikte özellikle MA, Vicat yumuşama sıcaklıklarını genellikle olumsuz yönde etkilemiştir.

SEM analizi sonuçlarından ağırlıkça %3 NCC kompozitlerde üniform dağılım olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %5 NCC içeren kompozitlerde ise MA etkisi gözetmeksizin topaklaşma gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yeşil kompozit, biyopolimer, selüloz takviyelendiriciler, mekanik ve termal özellikler

ABSTRACT

PRODUCTION OF CELLULOSE BASED REINFORCED GREEN COMPOSITE

Ebru AYDIN

Department of Metallurgical and Materials Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR YORUÇ

Polymer matrix composites have begun to replace metals in areas such as automotive, aerospace, biomedical, marine and sporting goods, electronics and packaging applications quickly. Lightness, good mechanical and thermal properties widen the application areas of these materials day by day.

Polymer composite materials have disadvantages due to recyclability problems at their production and end of service life despite their increasing use. As a result of increased production activities in recent years, non-renewable and non-recylable composite material components cause uncontrolled pollution. Increasing environmental concerns due to pollution, limited petroleum reserves and the difficulty of recycling petroleum derived polymers, led to the need to move towards the production of new materials with the potential to replace these materials.

Materials such as green polymers and composites have been designed to join the natural cycle, to be able to produce with minimum energy consumption and high efficiency in order to provide solutions to the environmental problems. Biodegradable green composites consisting of matrix and reinforcements obtained from fully natural sources are economical and light, as well as having mechanical, thermal etc. properties.

Polylactic acid (PLA) is used in many basic industrial applications (packaging, medical, etc.) due to its high molecular weight and different structural properties (such as semi-crystalline and amorphous). PLA, which is the most popular biopolymer alternative to traditional petroleum based polymers with high strength and hardness, as well as having recyclability and compostability, has begun to be used in durable products, including automotive applications. Nanocrystalline cellulose (NCC) is used to tolarate weak impact and thermal properties of PLA. NCC, which can be used as a reinforcement in polymer matrix due to its high crystallinity and specific surface area, is obtained from various primitive and highly organized plants and bacteria. Because it is available from sustainable and renewable sources, due to its light weight and strength it is a unique reinforcement option for ''new generation green composite'' materials.

In this thesis study, it is aimed to produce completely green polymer composite material suitable for industrial applications with improved mechanical and thermal properties by using PLA as matrix and NCC as reinforcement. First stage of the study, the effect of NCC content to be added into PLA and at the second stage, effect of maleic anhydride compatibilzer on PLA-NCC interface interaction were investigated. In the production of composite granules, melt mixing method with a twin screw extruder is used and injection molding method is used for forming of test samples. Fourier Transform İnfrared Spectroscopy (FTIR) and X-Ray Diffraction Analysis (XRD) were performed to characterize the structural properties of the composites. Morphological properties of the composites and matrix-reinforcement interactions were studied by Scanning Electron Microscopy (SEM). Thermal properties are characterized with thermogravimetric analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC), mechanical properties are also characterized by tensile, bend and impact tests.

Experimental results show that the increases in NCC content, decreases in tensile strength and elongation at break, increases in tensile modulus. It has been determined that the maleic anhydride (MA) compatibilizer, increases the tensile modulus and decreases tensile strength and elongation at break. From the results of the bending test, highest flexural modulus and strength were observed in PLA-g-MA/NCC5. NCC content was increased the flexural modulus usually. The highest flexural strength was found in PLA-g-MA (102 MPa) and PLA-g-MA/NCC5 (100 MPa) composites. It was determined that the highest impact strength of the Izod impact test made at -30°C belongs to PLA/NCC3 (5,10 kJ/m^2) and PLA-g-MA/NCC3 (5,10 kJ/m^2) composites. It was determined that the PLA-g-MA/NCC3 with the highest impact strength (4,71 kJ/m^2) was also obtained as a result from the Izod impact test made at + 23°C.

MFI values are reduced in all composites compared to pure PLA. It can be said that this reduction also changed the processability properties of the material. Moisture determination analyzes revealed that moisture content of 5 wt% NCC composites were higher than the others. In addition, DSC analysis has shown that the use of NCC does not cause significant changes in PLA's thermal conversion temperatures. As a result of TGA analysis, it was determined that the thermal stability was decreased. While there is no notable increase in the heat deflection and Vicat softening temperature, especially MA affects the Vicat softening temperatures negatively.

From the results of SEM analysis, it was seen that the uniform dispersion was in 3 wt% NCC composites. Agglomeration was observed in 5 wt% NCC composites without MA effect.

Keywords: Green composite, biopolymer, cellulose reinforcements, mechanical and thermal properties

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Polimer matrisli kompozitler otomotiv, uzay, havacılık, biyomedikal, deniz ve spor eşyaları, elektronik gibi alanlarda hızla metal malzemelerin yerini almaya başlamışlardır. Hafif olmaları, iyi mekanik özellikleri ve kolay işlenebilirlikleri bu malzemelerin uygulama alanlarını gün geçtikçe genişletmektedir [1].

Kompozit malzemelerde organik, inorganik, metalik ve/veya seramik takviyelendiriciler; fiber, partikül veya tabaka şeklinde kullanılabilmektedir [2]. Grafit, aramid, cam gibi takviyelendiriciler petrol esaslı polimer matrisler içine katkılandırılarak yüksek dayanımlı kompozitler üretmek için kullanılmaktadır. Düşük yoğunluk, yüksek mekanik özelliklerin vermiş olduğu yüksek spesifik dayanım ve sertliğe sahip olmaları nedeniyle birçok uygulama alanında metallerin yerini alabilen ileri kompozitler, özellikle ağırlık azaltma, havacılık ve taşımacılıkta yakıt tüketimini azalttığından büyük önem taşımaktadır [3].

Son yıllarda artan kontrolsüz çevre kirliliği tüm dünyada kaygıları arttırmıştır. Petrol rezervlerinin kısıtlı ve petrol esaslı polimerlerin geri dönüşümünün zor olması, bu malzemelerin yerini alabilecek özellikte yeni polimerlerin üretimine yönelme ihtiyacı doğurmuştur. Hızla artan çevre sorunlarına çözüm üretmek için yeşil polimerler ve yeşil kompozitler birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Tamamen doğal kaynaklardan elde edilen matris ve takviyelendiricilerden oluşan biyobozunur özellikteki **yeşil kompozit** olarak adlandırılan malzemeler, hafif olmaları yanında istenilen mekanik, termal vb. özellikleri de yerine getirebilmektedirler [4], [5].

Yeşil kompozitler; çeşitli polimer matrislere çeşitli biyokaynaklardan elde edilen farklı şekillerde takviyelendiricilerin (fiber, partikül, kristal vb.) makro, mikro veya nano boyutlarda katkılanmasıyla elde edilebilmektedir. Bu kompozitlerin özelliklerini en çok etkileyen parametre matris ve takviye bileşenleri arasındaki etkileşimdir [6].

Literatürde yapılan çalışmalarda PHB (polihidroksi-bütirat), PLA (polilaktik asit), nişasta gibi biyopolmerlerin zayıf özelliklerini tolere edilebilmek için çeşitli kaynaklardan elde edilen nano ve mikro boyutta fiberler ve partiküller biyopolimere takviye malzemesi olarak eklenmiştir. Yüksek en/boy oranlarına sahip nano boyuttaki takviyelendiriciler bu özelliklerinden dolayı kompozit malzemelerin özelliklerini iyileştirmektedirler [2].

Literatür çalışmaları incelendiğinde; PLA polimeri ile çeşitli doğal fiberler kullanılarak bazı mekanik ve termal özelliklerinde artışlar elde edildiği görülmüştür. Yapılan bir çalışmada jüt, kenaf, rami keten gibi doğal fiberlerle takviye edilen PLA'nın çekme dayanımı ve modülü değerleri sırasıyla, 21-100.5 MPa ve 0.137-32 GPa aralıklarında bulunmuştur. Geleneksel fiberlerin (lignoselülozik fiberler) kullanıldığı bu çalışmalarda polimer/matris oranı genellikle 70/30 olarak çalışılmıştır. Çalışmalarda sıcak presleme, basınçla kalıplama, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama ve çözücü döküm gibi çeşitli üretim yöntemleri kullanılmaktadır. Lignoselülozik fiberlerin hidrofilik ve higrokospik doğalarından dolayı biyokompozitler zayıf termal özellikler gösterebilmektedir. Ayrıca bu fiberler termal dayanımları düşük olduğundan yüksek sıcaklıklarda proses edilebilen polimerlere takviyelendirici olarak kullanıma uygun olmamaktadır [7].

Lignoselülozik fiberler çeşitli petrol esaslı polimerlerde takviyelendirici olarak kullanılmıştır. Keten/kenaf karışımın kullanıldığı bir çalışmada PA (poliamid) depolama modülünün %68 oranında arttığı fakat termal özelliklerde ise küçük bir düşüş olduğu belirlenmiştir [8]. Polyester matrisli polimere rami ve koton fiberlerinin ayrı ayrı takviye edildiği bir diğer çalışmada ise rami fiberlerinin ağırlıkça %45 oranında matrise katılması durumunda çekme dayanımının %338 arttığı, koton fiberlerinin ise hidrofilik doğası nedeniyle matris arayüzeyinde zayıf etkileşim oluşturduğu bildirilmiştir [9]. Keten, jüt, rami, odun unu gibi doğal fiberler kullanılarak takviyelendirilmiş PP (polipropilen) esaslı kompozitlerde mekanik özellikler geliştirilmiştir [10]. Wambua ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise sisal, kenaf, hemp, jüt gibi doğal fiberlerin PP

matrisinde cam fiber yerine kullanılabileceği gösterilmiştir [11]. Yapılan bu çalışmalara bakıldığında lignoselülozik fiberlerin polimer matrislerde takviyelendirici olarak kullanılabildiği görülmektedir.

Keten takviyesinin mekanik özellikler üzerine etkisini araştıran bir çalışmada ise PLA/keten kompozitlerinin çekme dayanımı ve çekme modülünün saf PLA'dan daha iyi olduğu sonucuna ulaşılmıştır [12]. PLA matrisi içine cam fiberler ve geri dönüştürülmüş gazetelerin takviye olarak kullanıldığı bir çalışmada ise ekstrüzyon yöntemi ile üretilen kompozitlerin çekme dayanımının 62,9 MPa'dan 67,9 MPa'a çıktığı belirlenmiştir [13].

Matris-fiber adezyonunu arttırmaya yönelik PLA/jüt kompozit üreten bir çalışmada ise, jüt fiberler alkali ve silan işlemleriyle yüzey modifikasyonuna tabi tutuldaktan sonra matris içine eklenmiş, çekme ve esneklik modülünün %45 oranında arttığı ve aşınmaya karşı performansın da geliştiği görülmüştür [14].

Literatürdeki diğer bir çalışmada ise; PLA/kenaf, PLA/rami kompozitlerinde kullanılan doğal fiberlere alkali ve silan işlemi birlikte uygulandığında mekanik özelliklerin arttığı belirlenmiştir. Aynı zamanda geliştirilen PLA/kenaf kompozitinden ise otomotiv tavan malzemesi için bir prototip üretilmiştir [15].

2010 yılında yapılan başka bir çalışmada PLA, PHB ve PP matrislerine abaka, jüt ve modifiye edilmiş selüloz fiberler takviye edilerek sonuçlar karşılaştırılmış, PLA matrisli kompozitlerin daha yüksek çekme dayanım ve modül değerleri gösterdiği görülmüştür. PLA/modifiye edilmiş selüloz kompozitlerinin diğerlerine göre en iyi mekanik özellikleri gösterdiği ve petrol esaslı PP kompozitlerine karşı bir alternatif olduğu sonucuna varılmıştır [16]. PLA, PA ve PP matrislerine abaka takviyesi yapıldığı bir çalışmada ise PLA ve PA kompozitlerinin Young modülü ve çekme dayanımının birbirine çok yakın olduğu rapor edilmiştir [17].

Lignoselülozik fiberlerin zayıf özelliklerinden ve doğal fiberlerin yapısında bulunan selülozun güçlü ve eşsiz özelliklerinden dolayı polimer matris içerisinde katkılandırıcı olarak nanoselüloz yapılar kullanılmaya başlanmıştır [7]. 2015 yılında Khoo tarafından yapılan bir çalışmada PLA matrisine çeşitli oranlarda (%1,2,5) NCC katılmasıyla dekompozisyon sıcaklığının arttırıldığı görülmüştür [18].

Oksman ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada MCC (mikrokristalin selüloz) başlangıç hammaddesinden elde edilen selüloz kristalit takviyesi ve farklı uyumlaştırıcıların PLA'ya etkisi rapor edilmiştir. Dimetil asetamid (DMAc) solüsyonunda dağıtılan selüloz kristalitlerin başarılı bir şekilde çift vidalı ekstrüder kullanılarak PLA matrisinde dağıtılabileceği gözlemlenmiştir [19]. Yine Oksman ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada 3 farklı modifikasyon ajanının uygulandığı nanoselüloz kristalitlerin PLA matris içerisine solüsyonda dağıtılarak ekstrüzyon yöntemi ile takviye edilmesi rapor edilmiştir. Çalışma ile modifikasyon ajanı kullanımının dispersiyonu arttırdığı dolayısıyla çekme dayanımını da arttırdığı fakat PLA zincirlerinde bozunmaya sebep olduğu sonucuna varılmıştır [20].

PLA'nın diğer doğal polimerle karıştırılması sırasında yüzey uyumu, adezyonu ve mekanik özelliklerini geliştirmek için MA (maleik anhidrit) ile reaktif ekstrüzyon yönteminin [21] kullanıldığı çalışmalar mevcuttur [22], [23], [24]. İyi karışma derecesi, çözücü kullanmama, kısa üretim süresi ve büyük ölçekli üretime uygun olması gibi sebeplerden dolayı MA graftlama işleminde en etkili yöntemin serbest radikal eriyik graftlama yöntemi olduğu belirtilmektedir [25]. Bu çalışmaların yanı sıra 2013 yılında lignoselülozik kısa rami fiberlerinin PLA matrisinde takviye olarak kullanıldığı bir çalışmada da MA ile graftlama işleminin saf PLA'nın çekme dayanımı ve çekme modülünü arttırdığı, maksimum bozunma sıcaklığını da 381°C'den 498°C'e yükselttiği ortaya konulmuştur [26]. Başka bir çalışmada doku mühendisliğinde uygulanmak üzere MA ile graftlanmış PLA matrise selüloz nanokristaller takviyelendirilmiş ve elde edilen kompozitin uygulama için yeterli mekanik özellikler gösterebildiği belirlenmiştir [27].

Polimer matrisli nanokompozit hazırlamak için en çok kullanılan üretim yöntemleri çözücü döküm, ergiyik karıştırma ve yerinde polimerizasyondur. Çözücü döküm yönteminde polimer bir çözücüde takviyelendiriciler ile birlikte çözülmekte, ardından çözücünün buharlaştırılması veya çöktürme işlemi takip edilmektedir. Ergiyik karıştırma; polimer ve takviyenin doğrudan eritilerek karıştırılması prensibine dayanmaktadır. Polimer ve nanotakviye arasındaki birlikteliğe ve hazırlama yöntemine bağlı olarak aralarındaki etkileşim, zincir mobilitesi, zincir konformasyonu, zincirin düzen veya kristalinite derecesi gibi özelliklerin hepsi takviye/matris arayüzünü değiştirebilmektedir [28]. Kullanılan bileşenlerin hidrofilik ve higroskopik yapıya sahip

olmaları, kompozitin nem almasına ve arayüzey etkileşiminin azalmasına neden olmaktadır. Özellikle enjeksiyon kalıplama prosesi sırasında eğer vakum veya kurutma sistemi yoksa yapıdaki nem, kompozitte boşluk ve kabarcıklara sebep olmaktadır. Bu sebeple malzemenin mekanik özellikleri azalabilmektedir [7].

Litaratürdeki verilerden yola çıkılarak PLA polimerin yeşil kompozitlerde matris olarak kullanılmasının en iyi mekanik ve termal özellikleri vereceği öngörüldüğünden matris malzemesi olarak seçilmiştir. Ancak kırılgan olan PLA'nın özelliklerini geliştirmek amacıyla takviyelendirici kullanımı için lignoselülozik fiberlerin yetersiz olduğu literatür verilerinden elde edilmiştir. Bu sebeple tez çalışması kapsamında nano boyutlarda takviyelendiricilerin kullanımı üzerine araştırmalar yapılmış ve deneysel çalışmalar tasarlanmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Tez çalışması kapsamında; matris olarak polilaktik asit ve takviyelendirici olarak nanokristalin selüloz kullanarak petrol esaslı polimer kompozit malzemelere alternatif, mekanik ve termal özellikleri geliştirilmiş hafif ve biyobozunur yeşil kompozit üretilmesi hedeflenmiştir. Tezin nihai hedefi ise üretilen kompozitlerin yapısal, morfolojik, fiziksel, mekanik ve termal özelliklerinin incelenmesidir.

Yukarıda verilen literatür bilgisi ışığında, proje kapsamında yapılması hedeflenen çalışmada; polimer matrisi ve destekleyici fazı doğal kaynaklardan üretilmiş temel bileşenler ile modifiye edici maleik anhidrit kullanılarak, endüstriyel kompozitlerden beklenen özellikleri sağlayan yeşil kompozit üretiminin gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir.

1.3 Orijinal Katkı

Yapılan tez çalışmasında,

- Nanokristalin selüloz içeren PLA esaslı yeşil kompozit üretilmesi
- Nanokristalin selülozun PLA içerisinde homojen dağılımının sağlanması
- Matris/takviye arayüzey uyumunu arttırmak amacıyla PLA'ya MA ile yüzey modifikasyonu uygulanması

- Üretilen biyokompozitlerin yapısal, morfolojik, fiziksel, mekanik ve termal özelliklerinin incelenmesi ve geliştirilmesi amaçlanmıştır.

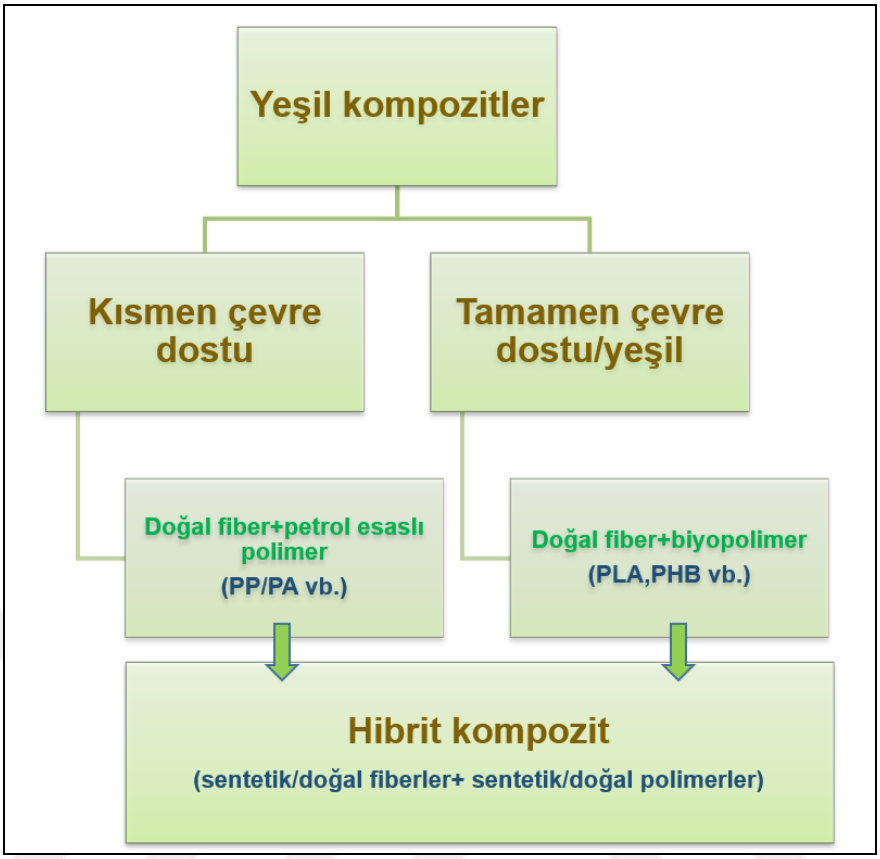
Üretilen biyokompozitlerin sürdürülebilir, yenilenebilir, hafif, düşük karbon ayak izine sahip olması gibi özelliklerinin yanı sıra yüksek termal ve mekanik özelliklere sahip olmasıyla da endüstriyel uygulamalarda petrol esaslı polimer kompozitlere alternatif olması hedeflenmiştir. Tamamen sürdürülebilir kaynaklardan elde edilmiş hammaddeler ile farklı bileşimler kullanılarak yenilikçi, sürdürülebilir özellikte polimer kompozit malzemeler üretilmiştir.

BÖLÜM 2

YEŞİL KOMPOZİTLER

Polimer kompozitler; bir polimer matris ve bir veya birden fazla takviye malzemesinden meydana gelmektedir. Takviye ve katkı olarak genellikle kalsiyum karbonat, cam fiber, talk, mika, kaolin, kalsiyum silikat, silika, grafit, sentetik takviye, yüksek performanslı fiberler, matris olarak ise petrol esaslı termoplastik ve termoset gibi malzemeler kullanılmaktadır.

Polimer kompozitler gelişmiş mekanik özellikler göstermesine rağmen bazı kısıtlamalara sahiptir. Polimer kompozitlerin sahip oldukları birden fazla bileşenin geri dönüşümü ve yeniden kullanılabilirliği zorlaştırması, sentetik takviyelerin ve polimerlerin üretiminin fazla enerji tüketimi gerektirmesi ve dönüştürülemeyen bileşenlerin çevre kirliliğine neden olması polimer kompozitlerin dezavantajları arasına girmektedir [29]. Bu problemleri çözmeye yönelik yapılan bilimsel çalışmalar sonucunda daha az çevresel etkiye sahip ‘’ekokompozit’’ veya ‘’yeşil kompozit’’ olarak adlandırılan malzemeler geliştirilmiştir. Bu kompozitlerde kullanılan bileşenler; doğada ulaşılabilirliği kolay, sürdürülebilir, yenilenebilir, endüstriyel üretim sırasında işçiler için daha az tehlikeli, teneffüs edilmesi halinde zararsız, düşük özgül ağırlığa sahip olmak gibi birçok ilgi çekici özelliğe sahip olmaktadırlar [30].



Şekil 2.1 Yeşil kompozitlerin sınıflandırılması [31]

Monthany ve ark.'nın yaptığı sınıflandırmaya göre yeşil kompozitler kısmen veya tamamen çevre dostu olarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.1). Kısmen çevre dostu olan yeşil kompozitlerde matris kaynağı olarak petrol esaslı polimerler kullanılabilirken, tamamen çevre dostu olan yeşil kompozitlerde tüm bileşenler sürdürülebilir kaynaklardan elde edilmektedir. Hem sentetik hem de doğal kaynaklardan elde edilen matris ve takviye malzemelerinin bir arada kullanıldığı kompozitler ise hibrit kompozitler olarak adlandırılmıştır [31]. Yeşil kompozitlerde matris ve takviye elemanı olarak kullanılan biyopolimer ve takviyelendiriciler 2.1 ve 2.2 numaralı başlıklar altında anlatılmıştır.

2.1 Biyopolimer Matrisler

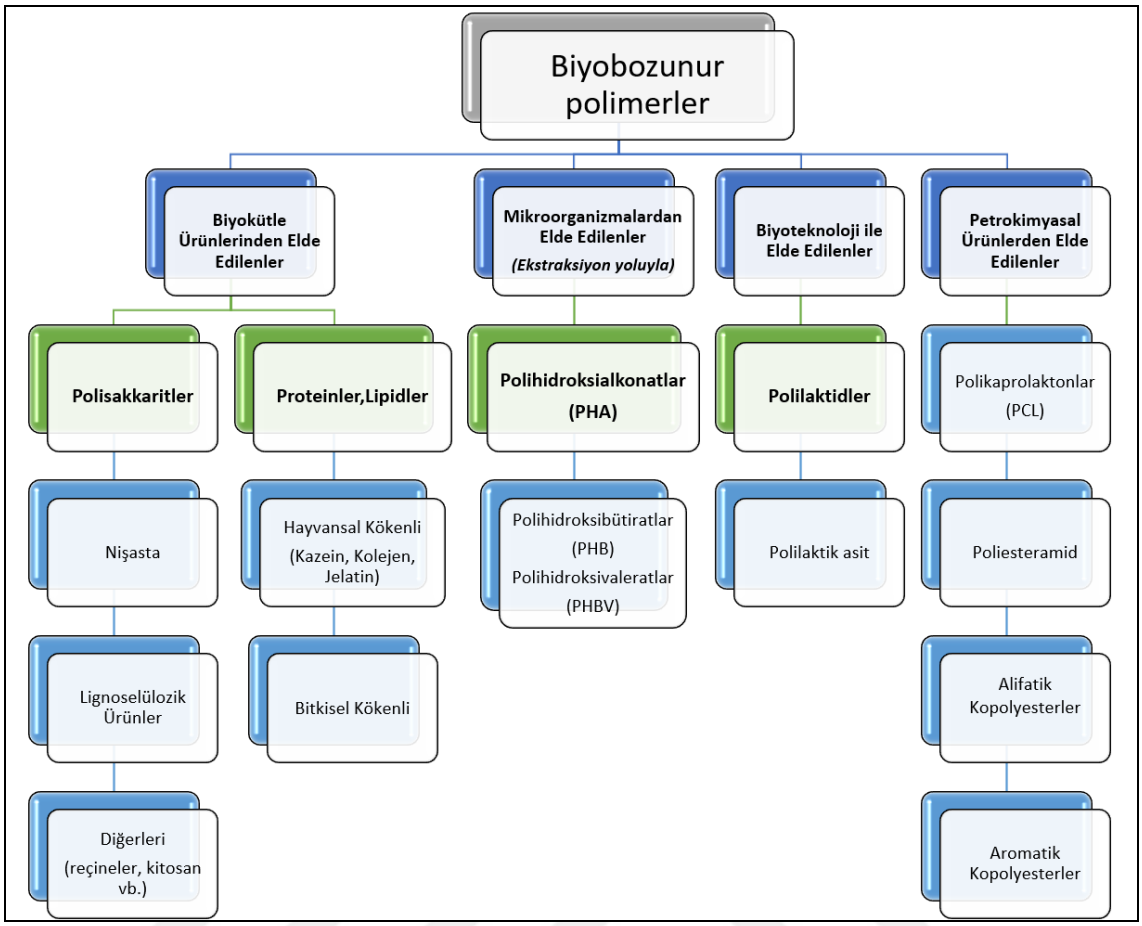
İlk doğal kaynaklı biyopolimer 1860'da üretilmiş olan "selüloid'' dir. Bu tarihten sonra çok sayıda biyo esaslı plastiğin keşfine yönelik çalışmalar yapılmıştır. 1940'lı yıllarda

biyokökenli etil alkolden etilen üretilmiş; 1950'li yıllarda ham petrol kullanılarak çok ucuza sentetik polimer üretimi yapılmış fakat ticari kullanım alanı bulamamıştır. Ancak, günümüzün en önemli sorunlarından olan iklim değişikliği, fosil yakıt kaynaklarının azalması ile çevre duyarlılığının gelişmesi sonucunda biyopolimerler önem kazanmaya başlamıştır [32]. Söz konusu polimerler düşük toksik özellikleri ve geliştirilebilmeye uygun yapısal özellikleri nedeniyle de petrol esaslı polimerlerin yerini alabilecek özellikte malzemelerdir [33].

Çizelge 2.1 Bazı biyopolimerlerin özelliklerinin karşılaştırılması (TPS: Termoplastik nişasta, PLA: Polilaktik asit, PHB: Polihidroksi bütirat, PHBV: Polihdroksi 3- bütirat ko-3-valerat) [34]

Polimer	Yoğunluk (g/cm^3)	Erime sıcaklığı (°C)	Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modulü (GPa)	Kopma Uzaması (%)
TPS	1,00-1,39	110-115	5-6	0,125-0,85	31-44
PLA	1,21-1,25	150-162	21-60	0,35-3,5	2,5-6
PHB	1,18-1,26	168-182	24-40	3,5-4	5,0-8
PHBV	1,23-1,25	144-172	20-25	0,5-1,5	17,5-25

Doğal kaynaklardan elde edilen biyopolimerler, biyobozunur özellik gösterebilmektedir. Biyobozunur polimerler, doğada bulunan mikroorganizmalar, ısı, ışık, nem etkisi ile bozunabilen polimerlere verilen isimdir [35]. Biyobozunma; aerobik ve anaerobik mekanizmalar, ışıl bozunum, oksidasyon ve hidroliz gibi kimyasal reaksiyonların etkisiyle toplam kütlenin karbondioksit, su ve diğer düşük molekül ağırlıklı biyokütleye dönüşmesi ile gerçekleşmektedir [36]. Biyobozunur polimerler doğal olarak canlı organizma (hayvan, bitki, bakteri gibi) tarafından üretilen selüloz, nişasta, deri, kitin, kitosan, bakteriyel polimerler yanında biyobozunurluğu kanıtlanmış polilaktik asit (PLA), poli-ε-kaprolakton (PCL), poliglikolik asit (PGA) gibi malzemelerdir [35]. Biyobozunur polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.1 Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması [37]

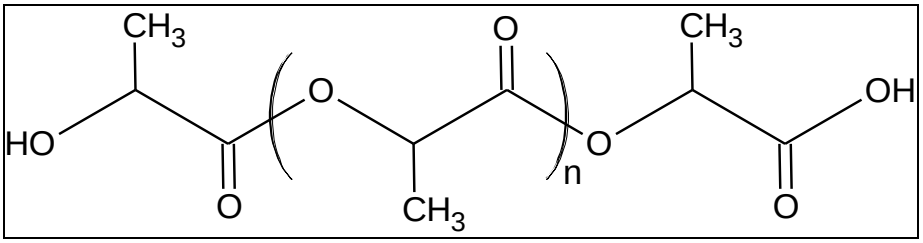
Biyobozunur polimerlerin tümü biyopolimer sınıfına dahil değildir. Biyopolimerler;

- Biyokütle kaynaklarından doğrudan (polisakkaritler, proteinler, lipidler vb.)
- Biyo esaslı monomerlerlerin biyoteknoloji yöntemi ile kimyasal olarak sentezlenmesi ile (PLA vb.),
- Mikroorganizmaların aktiviteleri sonucunda doğrudan (PHB, PHBV vb.) elde edilebilmektedirler [38].

2.1.1 Polilaktik Asit (PLA)

PLA için temel yapı bloğu, ilk olarak 1780 yılında İsveçli kimyager Scheele tarafından ekşi sütünden izole edilen ve ilk olarak 1881'de ticari olarak üretilen laktik asittir. Polilaktik asit (PLA), yaygın olarak α-hidroksi asitlerden oluşan laktik asitten elde edilmiş ve alifatik polyester ailesine ait olup, biyolojik olarak parçalanabilir ve kompostlanabilir bir biyopolimerdir [39]. PLA, ester bağının hidroliziyle parçalanır ve bu

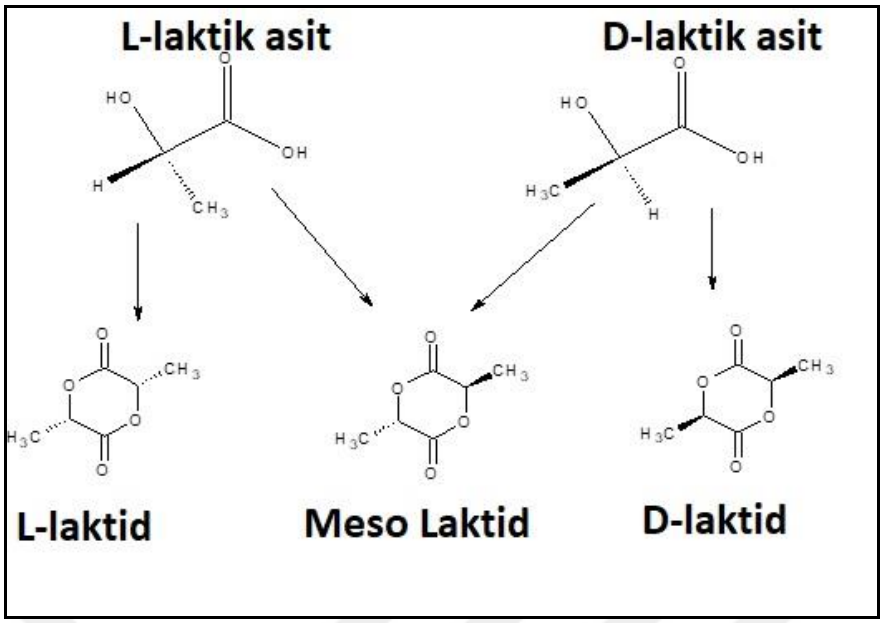
hidrolizi katalize etmek için enzimlerin mevcudiyetini gerektirmez. Bozunma oranı, nesnenin boyutuna ve şekline, izomer oranına ve hidroliz sıcaklığına bağlıdır. PLA molekül yapısı Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2 PLA molekül yapısı

Nişastadan elde edilen PLA, otomotiv uygulamalarında geleneksel petrol esaslı plastiklere alternatif olan en popüler biyopolimerdir [40]. Mısır nişastasından elde edildiği gibi pirinç, patates, şeker kamışı ve çeşitli tarımsal atıkladan elde edilebilmektedir. PLA sentezinde ilk olarak hammadde dekstroza dönüştürülmesinin ardından bir katalizör eşliğinde fermantasyon prosesi ile laktid veya laktik asite dönüştürülmektedir. Elde edilen laktid, saf monomerlere dönüştürüldükten sonra uygun bir katalizör eşliğinde polimerizasyon ile PLA elde edilmektedir. PLA enjeksiyon kalıplama, şişirme kalıplama, ekstrüzyon ve film oluşturma gibi geleneksel yöntemlerle proses edilebilmektedir. Erime sıcaklığı yaklaşık 150-175°C, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ise 55-60°C arasındadır [41].

Laktidlerin yüksek kontollü halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen PLA yüksek molekül ağırlıklarına sahip olabilmektedir. L,L-PLA, D,D-PLA ve D,L-PLA olarak 3 farklı stereoizomere sahiptir. Ayrıca L,L ve D,L izomerlerinden 50/50 oranında karışım yapılarak rasemik laktik elde edilmektedir. PLA'nın farklı yapılarda elde edilebilmesini sağlayan laktidlere ait yapılar Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3 Laktidlere ait steroizomer yapılar [42]

PLA yapısına göre farklı özelliklere sahip olabilmektedir. Örneğin; PLLA (poli L-laktik asit) yarı kristalin polimerken, PDLA (poli D-laktik asit) amorf polimerdir. Bu özelliği sayesinde çok geniş uygulama alanlarında kullanımı mümkün olmaktadır. PLA film ambalajlar, şişeler, içecek kutuları, tekstil ürünleri gibi kısa ömürlü ürün uygulamalarında kullanılmaktadır. Ayrıca PLA'nın işleme kolaylığı, transparan oluşu, sert ve/veya elastik oluşu nedeniyle ziraat uygulamalarında kullanılan film örtüleri, ambalaj malzemeleri, plastik torbalar, ofis ürünleri, tek kullanımlık çatal, tabak, bardak malzemeleri gibi birçok ürünün hammaddesi olarak kullanımı mevcuttur [40].

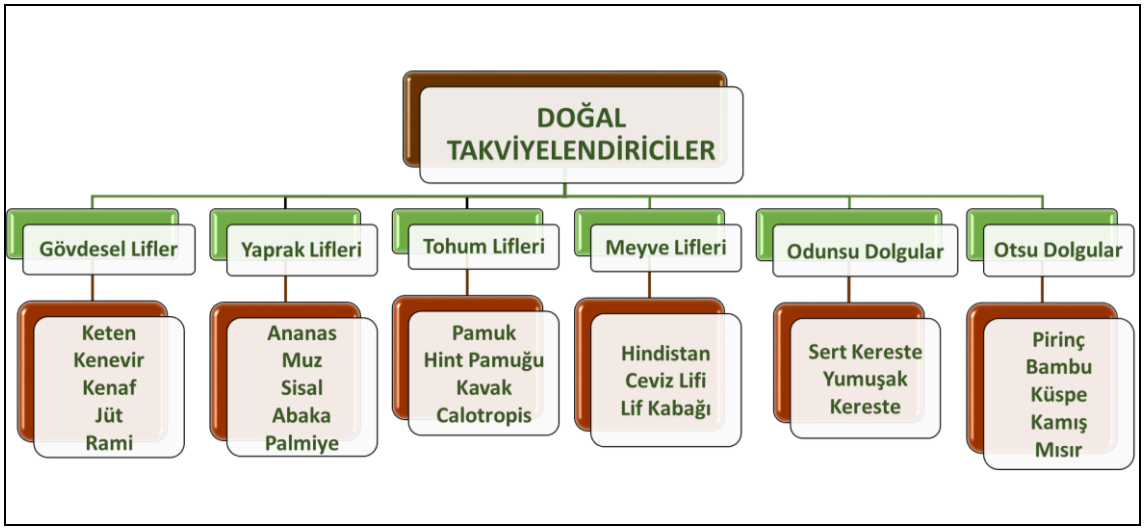
PLA hidroliz prosesi ile laktik asit monomerine dönüştürülebildiği gibi, sonrasında yeniden orijinal PLA haline de dönüştürülebilmektedir [40]. Geri dönüşebilme ve kompostlanabilme özelliklerinin yanısıra yüksek dayanım ve sertliğe sahip olan PLA, otomotiv uygulamalarını da içeren dayanıklı ürünlerde kullanılmaya başlanmıştır. Otomotiv endüstrisinde sıkça kullanılan akrilonitrilbütadienstiren (ABS), poliamid (PA), polietilen (PE), polikarbonat (PC) gibi polimerlere kıyasla Young modülü değeri daha yüksektir (>3,5 GPa) [43].

PLA üretimi sırasında polimer esaslı polimerden %25 -55 arasında daha az enerji tüketimine ihtiyaç duyulmaktadır. Gelecekte bunun %10 daha da azalacağı öngörülmektedir [44]. PLA'nın teknolojik kalitesini artırmak ve üretim maliyetlerini

azaltmak için, laktik asit diğer monomerler veya polimerler ile karıştırılarak kullanılmaktadır. PLA, biyobozunurluğunu arttırmak ve üretim maliyetini azaltmak amacıyla en çok nişastayla harmanlanmakta ve bu işlem fiziksel/mekanik özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Harmandaki nişasta oranı arttıkça çekme dayanımı ve yüzde uzaması değiştirilebilmektedir. Nişasta-PLA harmanının düşen mekanik özelliklerini arttırmak için gliserol, sorbitol ve trietil sitrat gibi düşük molekül ağırlığına sahip plastikleştiriciler ilave edilmektedir. Ayrıca son zamanlarda polietilen glikol (PEG) gibi plastikleştiriciler, glikoz monoesterleri ve kısmi yağ asidi esterleri PLA'nın esnekliği ve darbe direncini arttırmak için kullanılmaktadır [45].

PET (polietilen terafitalat), polivinilklorür (PVC), polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS) ve poliamid (PA) gibi yenilenebilir olmayan petrokimyasal kaynaklardan elde edilen mevcut polimer malzemelerin büyük çoğunluğunun kaynakları tükeneceği öngörülmektedir. PLA ise yenilenebilir bir tarım kaynağından elde edilebilen monomerden hazırlanması, sera gazı salımımını etkileyen CO_2 tüketiminin az olması, depolama sahası hacimlerini azaltılması ve tarımsal atıkların kullanılmasında rol oynayarak biyotemelli ekonomi öncülüğü yapması gibi özellikleri sayesinde kullanımı gün geçtikçe artan bir biyopolimer olmaktadır [46].

2.2 Takviyelendiriciler



Şekil 2.4 Doğal takviyelendiricilerin sınıflandırılması

Doğal fiberler; bitki, hayvan veya mineral kaynaklı olabilmektedir. Plastiklerde takviye olarak genellikle bitki veya meyve fiberleri kullanılmaktadır [47]. 2014-2016 Küresel Doğal Fiber Takviyeli Kompozitler Raporuna göre; önümüzdeki yıllar içinde doğal fiber kompozit pazarının %11 büyüyerek 531,2 milyon dolara ulaşacağı öngörülmektedir. Günümüzde doğal takviyelendiricilerin kullanımı %14 civarındadır. Ancak son gelişmeler bu oranın %28'e artacağını ve 2020 yılında 830,000 ton üretim kapasitesine ulaşacağını göstermektedir [48]. Doğal fiber takviyeli kompozitlerin bu artan kullanım alanlarından en büyük payı otomotiv endüstrisi almaktadır. Birçok otomotiv firması doğal fiberleri kompozitlerde takviyelendirici olarak kullanmaktadır [49].

Kökenlerine göre bitkisel doğal fiberler, Şekil 2.4'de görüldüğü gibi altı başlık altında sınıflandırılmaktadır. Biyolojik olarak parçalanabilmesi, düşük ağırlık, bol bulunabilme, ucuz, yenilenebilme, kendine özgü ve iyi mekanik özellikler doğal liflerin başlıca avantajlarıdır. Doğal liflerin nem emilim, düşük ısıl kararlılık ve polimer matris ile zayıf uyumluluk göstermesi gibi dezavantajları da söz konusudur [50].

Çizelge 2.2 Bitkisel takviyelendiricilerin sınıflandırılması [51]

Fiber	Yoğunluk (g/cm^3)	Boy (mm)	Kopma Uzaması (%)	Çekme Dayanımı (MPa)	Young modulü (GPa)	Spesifik çekme dayanımı ($MPa/g\ cm^{-3}$)	Spesifik Young modülü ($GPa/g\ cm^{-3}$)
Rami	1,5	900-1200	2,0-3,8	400-938	44-128	270-620	29-85
Keten	1,5	5-900	1,2-3,2	345-1830	27-80	230-1220	18-53
Kenevir	1,5	5-55	1,6	550-1110	58-70	370-740	39-47
Jüt	1,3-1,5	1,5-120	1,5-1,8	393-800	10-55	300-610	7,1-39
Sisal	1,3-1,5	900	2,0-2,5	507-855	9,4-28	362-610	6,7-20
Pamuk	1,5-1,6	10-60	3,0-10	287-800	5,5-13	190-530	3,7-8,4
Hindistan cevizi	1,2	20-150	15-30	131-220	4-6	110-180	3,3-5
İpek	1,3	Sürekli	15-60	100-1500	5-25	100-1500	4-20
Deri	0,9	10-30	6,9	100-203	3-10	112-226	3,3-11
Yün	1,3	38-152	13,2-35	50-315	2,3-5	38-242	1,8-3,8
Cam fiber	2,5	Sürekli	2,5	2000-3000	70	800-1400	29

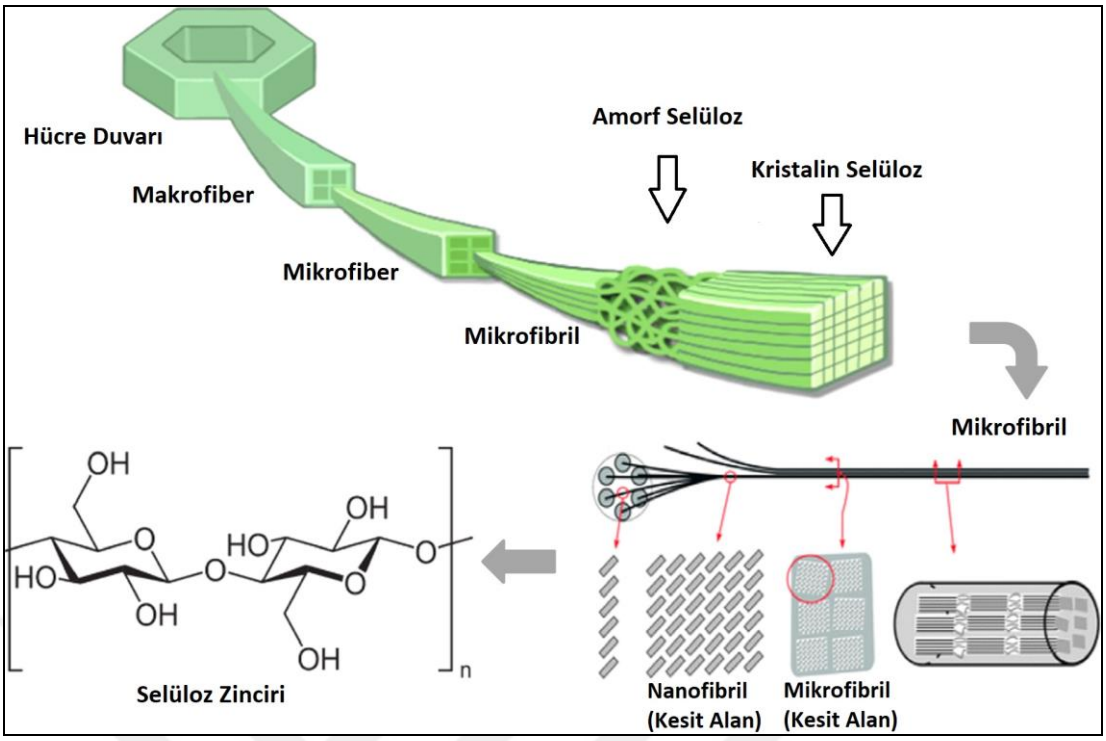
Kompozitler içerisinde takviyelendirici kaynağı olarak kullanılan doğal fiberler ve cam fiberin yoğunluk, boyut ve mekanik özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir. Veriler

incelendiğinde doğal fiberlerin, cam fibere yakın mekanik özellikler gösterdiği yoğunluklarının da cam fibere göre daha düşük olduğu görülmektedir [51] .

2.2.1 Selüloz

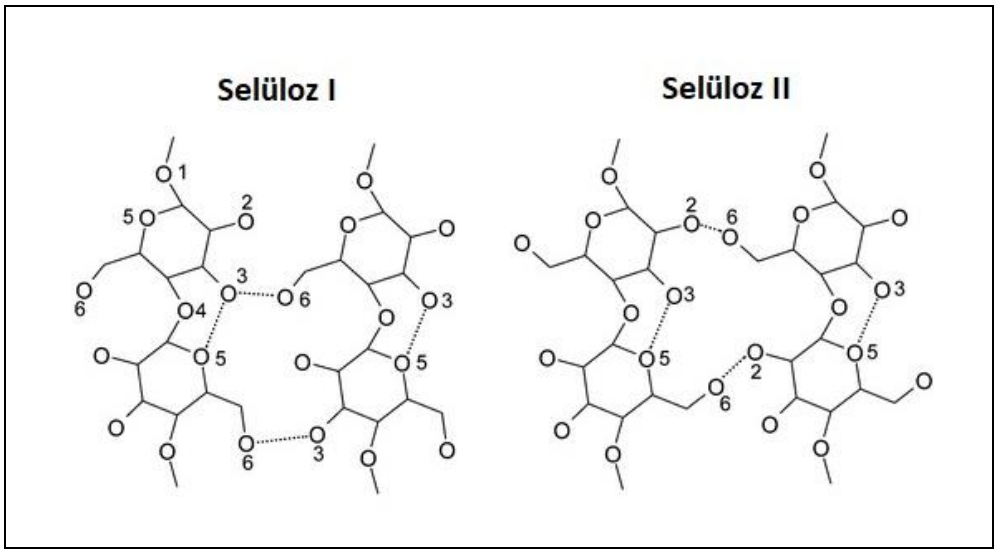
Selüloz, yeryüzünde en fazla bulunan doğal polimer olup, ilkel bitkiler (algler, yosun, eğrelti otu vb.), yüksek organizasyonlu bitkiler (odunlar) ile bazı bakterilerin yapısında yer almaktadır. Selüloz en fazla ve saf halde (>%95) pamuk bitkisinde bulunmaktadır. Yapı taşı anhidroglikoz olan selüloz, hidroliz edildiğinde D-glikoza dönüşmektedir. Zincirlerinin tekrarlanma sayısı 600-1000 arasındadır ve değer pamuk ipliklerinde 3500'e kadar ulaşmaktadır. Bu yüzden bitki tohumlarından elde edilen liflerden en çok kullanılanı pamuktur [52].

Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile hemiselüloz, lignin ve amorf bölgelerin uzaklaştırılması ile yüksek kristalinite özelliği kazanan mikro ve nano boyutlu selüloz yapılar, makro boyuttaki doğal selüloza göre daha yüksek dayanıma sahip olduğundan tercih edilmektedir. Selüloz yapısında bulunan hidroksil gruplarının varlığı, moleküller arasında ve molekül içinde çok sayıda hidrojen bağı oluşmasını sağlayarak selüloz zincirlerinin bu kuvvetler etkisiyle birbirine sıkıca tutunmasına yardımcı olmaktadır. Bu etkileşmler sebebiyle de güçlü bir yapı ortaya çıkmaktadır [53]. Şekil 2.5'de selülozun hiyerarşik yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.5 Selülozun hiyerarşik yapısı [54]

Selüloz, 4 farklı polimorf yapı (selüloz I, II, III, IV) göstermektedir. Selüloz I, doğal kaynaklardan elde edilip, doğal selüloz olarak adlandırılmaktadır. Termodinamik olarak yarı kararlı olan selüloz I, selüloz II ve selüloz III'e dönüştürülebilmektedir. Selüloz II daha kararlı bir yapıya sahiptir [55]. Selüloz I, II ve III kimyasal yöntemlerle elde edilebilirken selüloz IV ise selüloz III 'ün termal işleminden sonra elde edilebilmektedir [56]. Şekil 2.6'da selüloz I ve selüloz II'ye ait moleküler yapılar gösterilmiştir. Selüloz II'nin daha kararlı yapıya sahip olmasının moleküller arası bağlardan kaynaklandığı görülmektedir.



Şekil 2.6 Selüloz I ve selüloz II'nin moleküler yapıları [57]

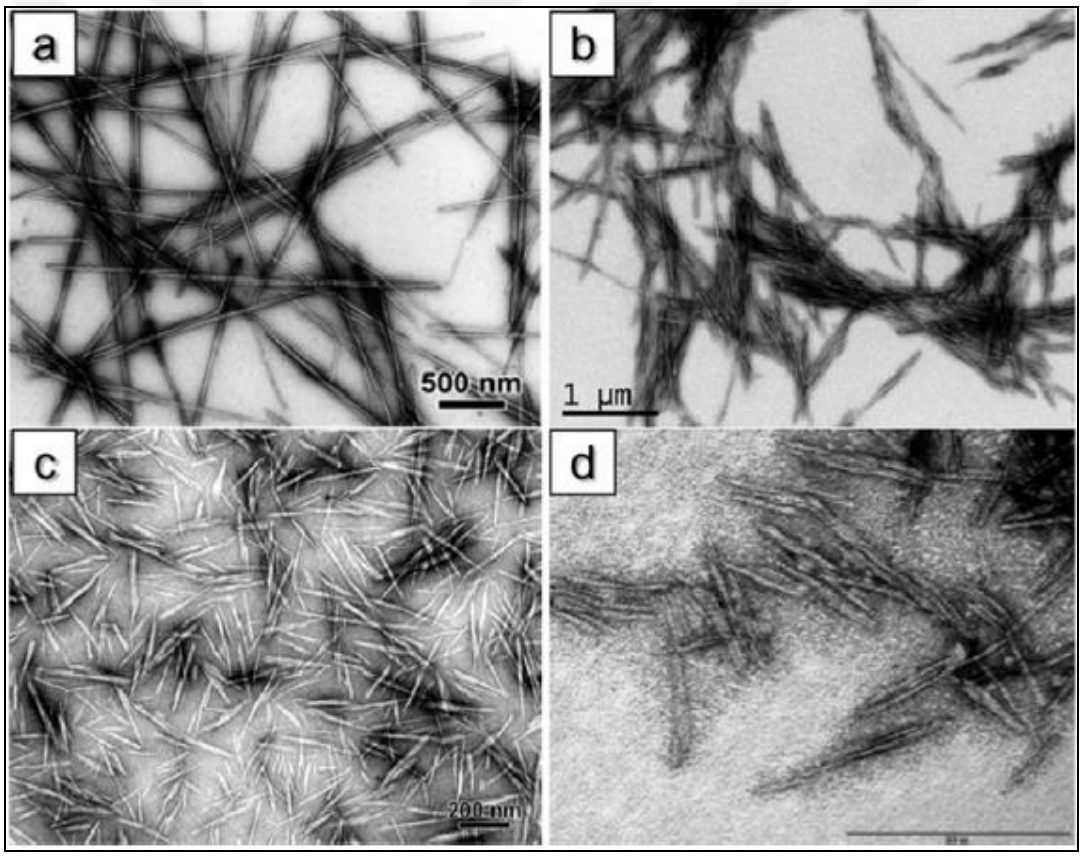
Doğal kaynaklardan elde edilen selüloz; fiberlerin en/boy oranı, morfolojisi, boyutları, kristallik derecesi gibi özelliklerine göre farklı şekillerde isimlendirilmektedir. Bitkisel kaynaklardan elde edilen selüloz boyut ve morfolojilerine göre; mikrofibril selüloz (MFC), mikrokristalin selüloz (MCC), nanofibril selüloz (NFC) ve nanokristalin selüloz (NCC) olarak sınıflandırılabilmektedir [56]. MFC, yüksek basınçlı homojenizatör gibi mekanik işlemler ile elde edilmektedir. Bu işlemle fiberler delamine edilerek mikrofibril (yaklaşık 20 nm çapta) yapıları oluşturulmaktadır. Yüksek en/boy oranına sahip mikrobriller su içerisinde jel karakteri göstermekle birlikte tiksotropik ve psödoplastik özelliklere de sahiptirler [58]. MCC ise selüloz liflerinin asit hidrolizi ile amorf bölgelerinin çözündürülmesi sonucunda kristalin bölgelerin elde edildiği yapıdır. Doğal selülozdan kristalin yapısı itibariyle daha güçlü ve serttir. Yaklaşık olarak 5-10 nm çapa sahip olmakla birlikte boyu birkaç mikrometreye ulaşabilmektedir. Polimerler için güçlü bir takviye malzemesi olarak tercih edilmektedir [59].

2.2.1.1 Nanokristalin Selülozun Yapısı ve Özellikleri

Nanokristalin selüloz (NCC), genellikle makroskobik selülozik esaslı fiberlerin temel bileşenidir ve selülozik malzemenin (bakteri, pamuk, odun pulpu vb.) asit hidrolizi ile kolloidal süspansiyondan ayrıştırılmasıyla elde edilmektedir. Nanokristalin selüloz üretiminde, selüloz içeriği açısından linter; sisal (%67–78), muz kabuğu (%54–64.4), şeker kamışı (%44.9–45), bambu (%41.8–54.0) gibi sık kullanılan diğer doğal fiberlerden

daha ilgi çekici özelliklere sahiptir [60]. NCC elde edildiği biyolojik kaynağa göre farklı geometriler gösterebilmektedir. Farklı kaynaklardan elde edilen NCC'lere ait geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü örnekleri Şekil 2.7'de gösterilmiştir.

NCC, nanokompozitlerde geniş ölçüde takviyelendirici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca elektronik, optik, biyotaşıyıcı gibi malzemelerde de kullanılmaya başlamıştır. Düşük ağırlık, sürdürülebilirlik, nano ölçekli olması ve farklı morfolojik yapılar sunmasından dolayı tercih edilmektedir. NCC'nin rijit çubuk genişliği 5-70 nm olup, partiküller %100 selüloz yapısındadır. Ayrıca yüksek kristallik ve yüzey alanına sahiptir [61]. Boyut, morfoloji ve kristallik derecesinin değişkenliği selülozik malzemenin kaynağına ve kullanılan deneysel tekniklere bağlı olmaktadır [62].



Şekil 2.7 Farklı kaynaklardan elde edilmiş NCC süspansiyonlarının TEM görüntüleri (a) tunikin, (b) bakteri, (c) rami, (d) okaliptüs [63]

Kompozitlerde kullanılan diğer sentetik takviyelendiricilerle kıyaslandığında düşük yoğunluğa sahip olmasına karşın yüksek çekme dayanımı ve çekme modülü değerlerine sahiptir (Çizelge 2.3). En az karbon fiber ve çelik kadar güçlü bir yapıya sahip olmasından dolayı geleceğin umut vaat eden takviye malzemesidir [64].

Çizelge 2.3 Çeşitli sentetik takviyelendirici malzemeler ile NCC özelliklerinin karşılaştırılması [64]

Malzeme	Yoğunluk (g/cm^3)	Çekme Dayanımı (GPa)	Eksenel Modül (GPa)	Enine Modül (GPa)
Kevlar- 49 fiber	1,1-1,4	3,5	124-130	2,5
Karbon fiber	≈2,5	≈3,5-4,5	72	-
Çelik çubuk	7,8	4,1	207	-
Kil nanoplaletler	-	-	170	-
Karbon nanotüpler	2,1	11-73	270-970	-
Cam fiber	2,6	4,8	86	-
NCC	1,6	7,5-7,7	110-220	10-50

2.3 Kompozitlerin Üretim Yöntemleri

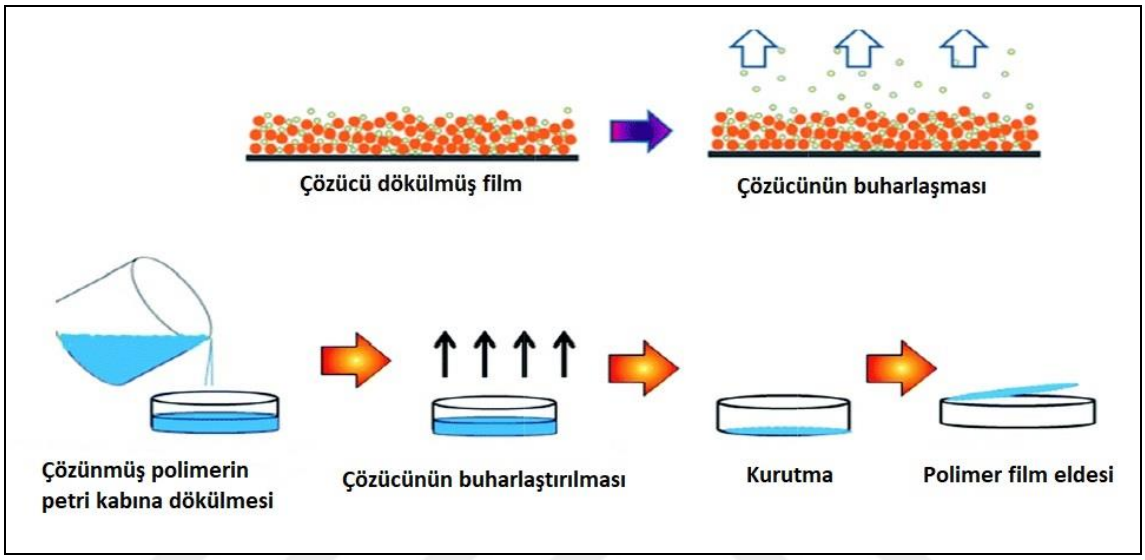
Biyo esaslı polimer ve takviyelendiricilerin kullanıldığı yeşil kompozitlerde çözücü döküm, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, basıçla kalıplama, termoşekillendirme ve sıcak presleme gibi üretim yöntemleri kullanılmaktadır. Genellikle lignoselülozik fiberlerin kullanıldığı çalışmalarda sıcak presleme ve basınçla kalıplama gibi yöntemler kullanılırken, partikül formunda takviyelendiricilerin (mikro veya nano boyutta) polimer içerisinde takviyelendirici olarak kullanıldığı çalışmalarda ise çözücü döküm, ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama yöntemleri sıklıkla tercih edilmektedir [65].

Başlık 2.3 altında çözücü döküm, ekstrüzyon, enjeksiyon ve basınçla kalıplama yöntemlerinden bahsedilmektedir.

2.3.1 Çözücü Döküm Yöntemi

Çözücü döküm yöntemi; nanoselüloz esaslı kompozit üretiminde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. İlk olarak nanoselüloz takviyeli polistiren-ko-bütil akrilat esaslı nanokompozit malzeme üretiminde kullanıldığı raporlanmıştır. Selülozik nanokompozitin özellikleri nanoselülozun karakterine, türüne ve polimerik matrisin doğal veya sentetik olmasına bağlıdır. Nanoselüloz fiberlerin matris ile karıştırılması (organik bir çözücü içerisinde) ve daha sonra selüloz fiberlerin homojen dağılımının sağlanması "çözücü döküm" yönteminin mekanizmasıdır. Literatürdeki çalışmalarda PLA/NFC nanokompozit malzemenin çözücü döküm yöntemiyle üretildiğinde, nanoselülozun homojen bir şekilde matriste dağıtılabildiği ve bu yöntemle üretilen

kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin arttığı belirtilmektedir [66]. Polariteye sahip olmayan veya düşük polariteye sahip olan polimerler için çözücü döküm yöntemi uygun olmaktadır. İnce membranlar ve filmler bu yöntemle rahatlıkla üretilebildiği ancak endüstriyel açıdan bakıldığında kalın kesitli nanokompozitlerin üretiminde çevreci ve ekonomik olmayan bir yöntem olduğu raporlanmıştır [67]. Çözücü döküm yöntemine ait şematik görüntü Şekil 2.8'de verilmiştir.

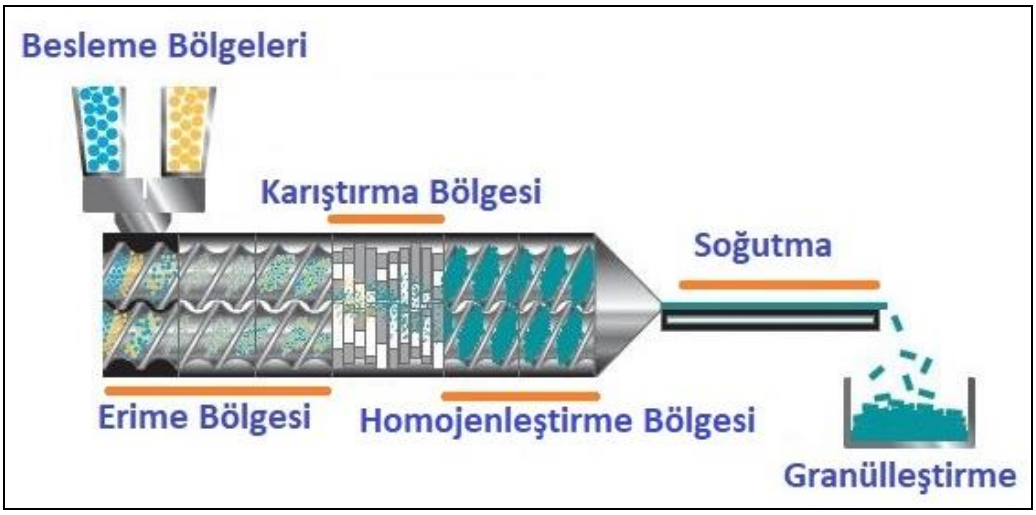


Şekil 2.8 Çözücü döküm yönteminin şematik görüntüsü

Çözücü seçimi; matrisin kristallik derecesini, iç yapısını, homejenliğini, şişme ve deformasyonu etkilediğinden, çözücü seçiminin dikkatli yapılması gerekmektedir. Ayrıca kompozit bünyesinde kalan çözücü daha sonra toksik özellik yaratabiliceğinden, yapıdan tamamen ayrıldığından emin olunmalıdır [68].

2.3.2 Ekstrüzyon Yöntemi

Literatürde birçok farklı polimer matrisler ve katkılandırıcılar içeren kompozit malzemenin üretiminde kullanılan yöntemdir. Endüstride yaygın olarak, çift vidalı ve piston tipli ekstrüderler kullanılmaktadır. Vida tipi ekstrüderde plastik forma getirilmiş malzeme, vidanın dönme hareketiyle kalıptan geçirilerek üretim gerçekleştirilir [69]. Şekil 2.9'da ekstrüzyon prosesine ait şematik görüntü verilmiştir.

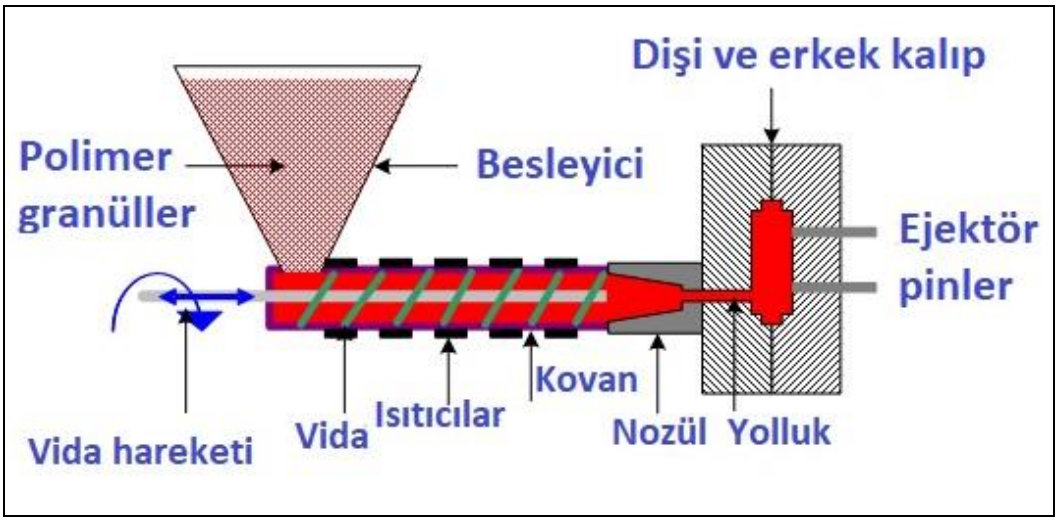


Şekil 2.9 Ekstrüzyon metodunun şematik görüntüsü

Ekstrüzyon prosesinde selülozik takviyelendiricilerin polimer matriste kullanılması durumunda prosesin yüksek sıcaklık gerektirmesi ve yüksek kayma kuvvetlerinin uygulanması selülozda termal bozunmalara sebep olabilmektedir. Bu sebeple yüksek erime sıcaklığına sahip polimerlerin içerisinde lignoselülozik takviyelendiricilerin kullanılması sorun teşkil edebilmektedir [70]. Ancak yüksek termal dayanıma sahip nano boyuttaki selüloz takviyelendiriciler proses sırasında bozunmaya uğramamaktadır [71]. Jonoobi ve ark, eriyik karıştırma yöntemiyle NCC'yi polimer matris içerisinde dağıtmayı başarmışlardır. Bu yöntem daha ekonomik, çevreci ve seri üretime uygun olduğundan biyopolimer matrisli kompozitlerin üretiminde tercih edilmesi yaygınlaşmaktadır [72].

2.3.3 Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi

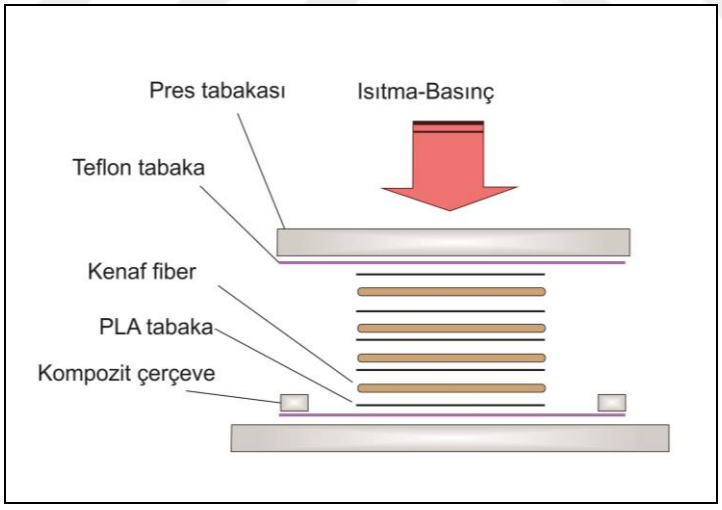
Enjeksiyon kalıplama, kalıplanabilirlik kabiliyetine sahip polimerler ve polimer kompozitlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Enjeksiyon kalıplamanın avantajları; minimum enerji ve işçilik maliyeti ile sürekli proses kabiliyetidir. Yöntemin bu avantajlara sahip olması, büyük ölçekli seri üretimler için ekonomiklik sağlamaktadır. Enjeksiyon kalıplama yönteminde malzeme şekillendirilebilirliği, kalıplama makinesinin özellikleri, kalıp tasarımı ve proses koşulları son parça üzerinde büyük bir etkiye sahiptir [73], [74]. Literatürde PLA esaslı yeşil kompozitlerin üretiminde birçok çalışmada enjeksiyon kalıplama yöntemi kullanılmıştır [75]. Şekil 2.10'da enjeksiyon kalıplama metodunun şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.10 Enjeksiyon kalıplama metodunun şematik görüntüsü [76]

2.3.4 Basınçla Kalıplama Yöntemi

Basınçla kalıplama yönteminde kompoziti üretmek için tabaka, prepreg ve granül formda yarı mamul şeklindeki ürünler kullanılmaktadır. Kalıp boşluğunda yer alan basınç ve sıcaklık altında eriyen polimerler soğuyup katılaştıktan sonra kalıptan çıkarılmaktadır [77].



Şekil 2.11 PLA/kenaf kompozitin basınçla kalıplama metodu ile üretiminin şematik görüntüsü [78]

PLA esaslı yeşil kompozitlerin bu yöntemle üretimi için, kalıpta tutma süresi, sıcaklık, basınç, emdirme süresi gibi proses parametreleri optimize edilmelidir. Ben ve Kihara tarafından yapılan bir çalışmada bu parametreler optimize edilerek yeşil kompozit üretilmiştir [79]. PLA ve kenafın kullanıldığı çalışmaya ait basınçla kalıplama

metodunun şematik görüntüsü Şekil 2.11'de verilmiştir. PLA ve selülozun kullanıldığı başka bir çalışmada ise ön pres de uygulanarak basınçla kalıplama metodunun başarıyla uygulandığı raporlanmıştır [80].

2.4 Yeşil Kompozitlerin Uygulama Alanları

PLA, çok yönlü çevre dostu bir polimerdir. Yenilenebilirliği, biyobozunabilirliği, şeffaflığı, işlenebilirliği ve mekanik özellikleri nedeniyle ve geri kazanım, yeniden kullanım ve ürünün geri kazanımının mümkün olmadığı durumlarda uygulama alanları bulmaktadır. Günümüzde PLA üretim süreçleri için üretim maliyetleri azaldığından, geniş bir ürün yelpazesi için farklı uygulamalarda kullanım alanı bulabilmektedir [46].

PLA, PLLA, PLGA, PEG, kitosan ve kompozitleri biyomedikal uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bu kompozit malzemelerin biyouyumlu ve biyobozunabilir özellikte olmaları doku mühendisliği uygulamalarında kullanımlarını yaygınlaştırmıştır. Zarar gören dokuların rejenerasyonu ve onarımında kullanılan implantların enzimatik veya hidrolitik olarak bozunabilir olması günümüz medikal sektöründe gittikçe daha tercih edilebilir olmaktadır [34]. Medikal sektörde sıklıkla kullanılmasının yanı sıra ambalajlar, şişeler, içecek kutuları, tekstil ürünleri gibi kısa ömürlü tek kullanımlık ürün uygulamalarında da yeşil polimer ve kompozitler çok tercih edilmektedir [40]. Medikal ve ambalaj sektörünün dışında otomotiv sektörünün sürdürülebilirlikle ilgili regülasyonlara sahip olması, bu sektörü de yenilenebilir malzemeler kullanmaya teşvik etmektedir. Yeşil kompozitlerin otomotiv sektöründe kullanılmaya başlanması 1940 yılında Henry Ford soya özü ile ilk yeşil otomotiv parçasını üretmesiyle gerçekleşmiştir. Ancak o dönemlerde petrol esaslı polimerlerin daha ucuz üretilebilmesi, biyopolimer esaslı malzemeler olan ilgiyi azaltmış fakat daha sonra araç ağırlığını azaltma ve sürdürülebilir malzemeler kullanma ihtiyacı yeşil malzemelere olan ilgi arttırmaya başlamıştır [81].

Şekil 2.13'de literatürde yapılan çalışmalar ve ticari ürünlere ait yeşil kompozit uygulamalarına örnekler (biyo esaslı çatı [82], kenevir takviyeli güneş gözlüğü [83], PLA esaslı golf topu tutacağı [84], PLA/kenaf kompozitten üretilmiş prototip otomobil tavanı [15], kapı paneli (Kestrel Hemp Car) [85], Biomobile araç [86]) verilmiştir.



a. Biyo esaslı çatı, b. Kenevir takviyeli güneş gözlüğü, c. PLA esaslı golf topu tutacağı, d.PLA/kenaf kompozitten üretilmiş prototip otomobil tavanı, e. Kapı paneli (Kestrel Hemp Car), f. Biomobile araç

Şekil 2.12 Yeşil kompozit uygulamaları

BÖLÜM 3

SELÜLOZ TAKVİYELİ POLİLAKTİK ASİT KOMPOZİTLER

Kompozitler, iki veya daha fazla malzemenin bir araya gelerek özelliklerini tek bir malzemede gösterebildiği malzeme kombinasyonlarıdır. İlk selüloz kompozit doğada canlılarda görülebilmektedir. Örneğin odun, bir lignin matrisi ile bir arada tutulan selüloz liflerinden meydana gelen bir kompozittir. Doğada var olan ve özellikleri araştırılan kompozit yapısı, terim olarak ilk kez 1940'larda plastik endüstrisinde kullanılmaya başlanmıştır [87], [88].

Bir matriste disperse olmuş parçacıklardan en az birinin, en az bir boyutunun 100 nm veya daha az olması durumunda bu malzeme, nanokompozit olarak adlandırılmaktadır. Matris, tek veya çok bileşenli olabilmekle birlikte matrise bağlı olarak nanokompozitler; metalik, seramik veya polimerik olarak sınıflandırılabilmektedir. Birçok önemli kimyasal ve fiziksel etkileşim yüzey özelliklerine göre düzenlendiğinden, nanoyapılı bir malzeme aynı bileşimin büyük boyutlu malzemelerinden büyük ölçüde farklı özelliklere sahip olabilmektedir [89].

Doğal selüloz fiberlerin kullanıldığı polimer kompozitlerin son özelliklerini belirleyen ana etmenler aşağıdaki gibidir:

1. Termal kararlılık

2. Nem içeriği

3. Proses edebilirlik

4. Polimer matrisinde fiber dağılımı

5. Fiber matris adezyonu

6. Doğal fiberlerin yüzey modifikasyonu

7. Fiber en/boy oranı [41].

Bahsi geçen ana etmenlere bağlı olarak değişen özellikler, takip eden alt başlıklarda bahsedilmektedir.

3.1 PLA Esaslı Kompozitlerin Mekanik Özellikleri

2006 yılında Oksman ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada mikrokristalin selüloz kaynağından elde edilen nanowhisker selüloz (CNW), PLA içerisinde katkı olarak kullanılmıştır. Kompozitler, DMAc solüsyonu içerisinde dağıtılan CNW ve PLA'nın çift vidalı ekstrüdere beslenmesiyle üretilmiştir. Prosesi kolaylaştırmak için PEG, takviye matris uyumunu arttırmak için ise maleik anhidrit kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada 77,9 MPa ile en yüksek çekme dayanımı PLA/PLA-MA/CNW bileşimi ile elde edilmiştir. MA uygulanmamış kompozit ise 40,9 MPa çekme dayanımına sahiptir. PEG katılması ile çekme dayanımı 48,4 MPa değerine düşerken kopma uzaması %800 artmıştır. Çalışmada kullanılan PEG, PLA'nın plastikleştirmesine yardımcı olurken mekanik özelliklerini zayıflatmıştır. PEG kullanımı ile elastiklik modülü %10 azalırken, PEG kullanılmayan PLA/PLA-MA/CNW bileşimine sahip kompozitte Elastiklik modülü %35 artmıştır [19]. 2006 yılında yapılan başka bir çalışmada PLA ve PP'ne odun tozu farklı oranlarda (%0, 20, 30, 40) mini ekstrüder kullanılarak takviye edilmiştir. Yapılan işlem sonucunda PLA/Odun tozu (60/40) numunesinin saf PLA'ya göre eğme modülünde %209 artış olurken, PLA/Odun tozu (60/40) ve PP/Odun tozu (60/40) bileşimleri karşılaştırıldığında eğme modülünün 10,2 GPa ve 4,6 GPa olarak bulunduğu görülmüştür. MAPP (maleiklenmiş polipropilen) ile graftlama işlemi uygulanan PLA/Odun tozu ve PP/Odun tozu eğme modülü sırasıyla 8,6 GPa ve 3,9 GPa bulunmuştur [90].

3.2 PLA Esaslı Kompozitlerin Termal Özellikleri

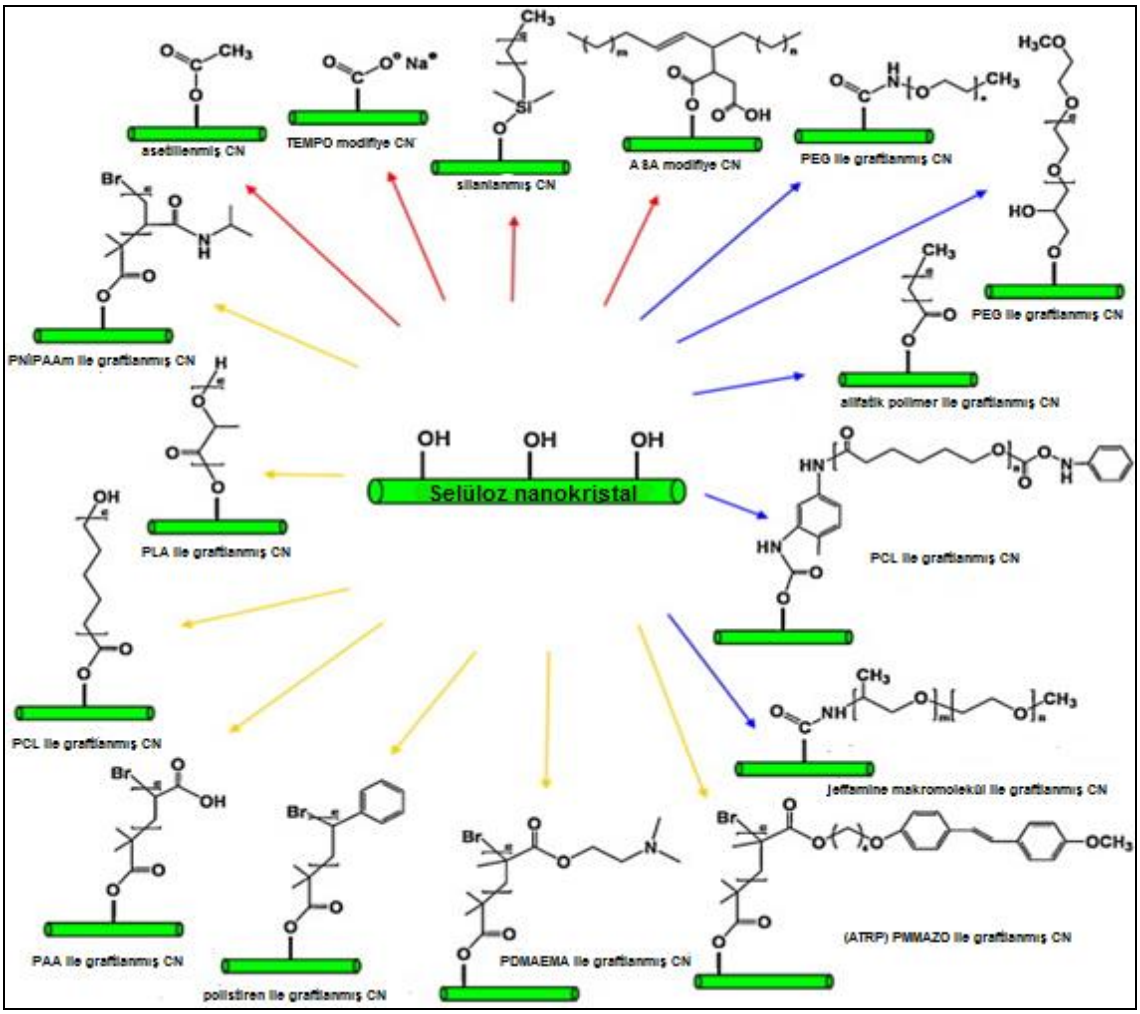
PLA biyokompozitlerinin mekanik ve termal özellikleri, liflerin ve dolgu maddelerinin matrise katılmasıyla geliştirilebilmektedir [91]. T_g sıcaklığı, selüloz kristal takviyeli

polimerlerde mekanik davranış, matris zincirinin dinamiği ve şişme davranışı gibi birçok özelliği etkileyen önemli bir parametredir. T_g değeri matris ile selüloz nanopartiküller arasındaki etkileşimle doğrudan ilişkilidir. Yarı kristalin polimerlerde selüloz nanopartiküllerin etkisiyle kristalin bölgelerde değişim gözlenebilmektedir. Bu değişim T_g sıcaklığını da etkileyebilmektedir [92]. Ketabchi ve ark. yaptıkları çalışma ile termal stabilitenin matris-takviye arayüzey etkleşimi ile artabileceğini bildirmişlerdir [93]. Bir başka çalışmada PLA matrise selüloz nanofibril katılarak elde edilen kompozitin termal özelliklerinin fibrilin en boy oranıyla değişebildiği sonucuna varılmıştır [94].

3.3 PLA/NCC Arayüzey Etkileşimlerini Geliştirmek için Yapılan Çalışmalar

Takviye ve matris arasındaki kimyasal uyum, takviyenin matris içerinde dağılımında ve iki faz arasındaki yeterli adezyonun sağlanmasında kritik önem taşımaktadır. Selülozik takviyeler birçok polimerle uyumsuzluk problemi ortaya çıkarmaktadır. Bunun temel sebebi ise selüloz fiberlerinin nem absorblamaya karşı olan eğilimidir. Çeşitli çalışmalarda, özellikle makro boyutlarda selüloz fiberlerin hidrofilik doğasının birtakım kimyasal modifikasyonlarla azaltıldığı raporlanmıştır [95]. Selülozik yüzeylerde bulunan hidroksil grupların çeşitli yöntemlerle (silanlama, asetilasyon, akrilasyon, maleatlama, esterifikasyon, sülfonlama, karboksilleme, aşılama gibi) modifiye edilmesi sonucunda hidrofilik olan yüzey karakteristiği değiştirilebilmektedir [70]. Pamuk linterinden elde edilen nanokristallere asetik asit [96], bütirik asit [97], vinil asetat [98], asetik anhidrit [99] gibi ajanlarla yüzey işlemi yapılarak çeşitli çözücülerde homojen dağılımı sağlanmıştır. Yine pamuk [100], rami [101] ve tunikin [102] ile elde edilen nanokristallere PLA gibi hidrofobik matrislerle uyumu arttırmak amacıyla çeşitli silan ajanlarıyla modifikasyon işlemleri uygulanmıştır. Maleatlama ve silanlama literatürde en sık kullanılan yüzey modifikasyon yöntemleridir [103].

Selüloz esaslı fiberleri modifiye etmek için çeşitli kimyasal, fiziksel ve fizikokimyasal yöntemler bulunmaktadır [104], [105]. Bu yöntemlerden en etkili ve sık kullanılan yöntemler Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Nanokristalin selülozun modifikasyon yöntemleri

3.3.1 Fiziksel Modifikasyonlar

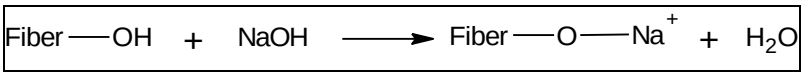
Fiziksel yöntemler; yüzey fibrilleşmesi, elektrik şarjı (korona, soğuk plazma) gibi yöntemleri içermektedir. Soğuk plazma doğal polimerin yüzeyini modifiye etmek için en etkili yöntemdir. Bu yöntem, iki malzeme arasındaki uyumu ve adezyonu arttırmaktadır. Fiziksel modifikasyon, fiberin yapı ve yüzey özelliklerini değiştirmekte ve matris ile mekanik bağlanmayı sağlamaktadır [92].

3.3.2 Kimyasal Modifikasyonlar

Merserizasyon ve sıvı amonyak uygulamaları, kısmen fiziksel kısmen de kimyasal işlemleri içeren yöntemlerdir [92]. Aşağıda matris takviye etkileşimini arttırmak amacıyla doğal fiber yüzeylerine uygulanan kimyasal modifikasyon yöntemlerinden bahsedilmiştir.

Alkali Uygulama

Alkali işlem veya merserizasyon, polimer matrislerde doğal fiberleri takviyelendirici olarak kullanmak için yapılan bir modifikasyon işlemidir. Bu modifikasyon tipinde ağsı yapıdaki hidrojen bağları uzaklaştırılmaktadır [92].



Şekil 3.2 Fiber-alkali işlem reaksiyonu [92]

Sodyum hidroksitin kristalin bölgeye penetrasyonu sonucunda alkali selüloz oluşmaktadır (Şekil 3.2). Yapılan çalışmalarda alkali modifikasyonun, yüzey pürüzlülüğünü arttırarak daha iyi mekanik dayanım sağladığı belirtilmektedir [92]. Yüzey pürüzlülüğü arttırılarak fiber yüzeyinde daha iyi mekanik kilitlenme sağlanmaktadır [106].

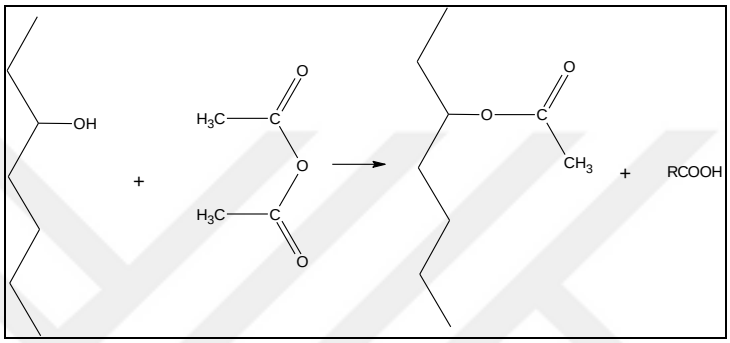
Sıvı Amonyak Uygulaması

Bu yöntem çoğunlukla pamuk fiberlerine uygulanmaktadır. Sıvı amonyak, düşük viskozite ve yüksek yüzey gerilimine rağmen, selüloz fiberlerine hızla penetre olabilmektedir. Hidrojen bağlarını kopardıktan sonra kompleks yapılar oluşturabilmektedir [92].

Esterifikasyon

Selülozik fiberlerdeki hidroksil grupların esterifikasyonu en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Esterifikasyon; organik asit veya anhidritlerle reaksiyonları içermektedir. 1-4 karbon atomlarını içeren asetat, propiyonat, bütirat; 12 karbon atomu içeren laurat; 18 karbon atomu içeren ise stearat esterleridir. Maleat ve fumerat, karbon zincirinde çift bağlar içeren dikarboksilik asit esterleridir. Uzun zincirli ve çift bağ içeren esterler, selülozun termoplastikleşmesine olanak sağlamaktadır. En çok kullanılan yöntem ise asetilasyondur. Şekil 3.3'de asetik anhidritle fiberin reaksiyonu gösterilmektedir. Selülozdaki hidroksil gruplarının, hidrofobik radikallerle yer değiştirmesi sonucunda fiber özellikleri değişmektedir. Bu yöntemle, özellikle hidrofobik matrislerle uyum arttırılabilmektedir [92]. Doğal fiberin nem

absorbsiyonunu azaltmak için yapılan bir yöntemdir. Selülozun asetilasyonu en iyi bilinen esterifikasyon yöntemlerinden biridir. Biyobozunurluğu etkilemez ve fibere boyutsal stabilite sağlar. Asetik anhidrit ile modifiye edilmiş fiberler, hidrofobik özellik kazanırlar. Nanoselülozun homojen asetilasyonu, asetik anhidrit ve asetik asit ile mümkün olmaktadır. Koşullar uygun olduğunda selüloz zincirinde reaksiyon gerçekleşebilmektedir. Ifuku ve arkadaşları akrilik reçine/bakteriyel selüloz kompozitlerde nem çekme oranının azaldığını bildirmişlerdir. Başka bir çalışmada da asetilasyonun termal bozunma sıcaklığını arttırdığı bildirilmiştir [107].



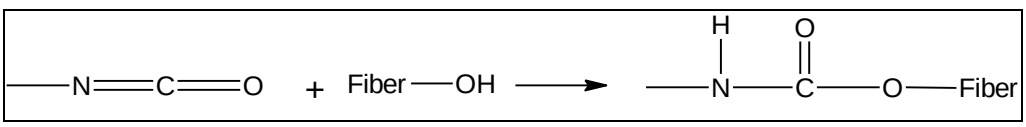
Şekil 3.3 Asetik anhidrit ile fiber reaksiyonu [92]

Silanlama

Silanlama işlemi; kompozitin özelliklerini zayıflatan nem absorblama etkisini azaltırken, polimer ve fiber arasındaki adezyonu arttırmaktadır. Modifikasyonun etkisi; silanın tipi, çözelti içindeki konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresine göre değişmektedir [92]. Nanokristalin selüloz ve PLA uyumunu arttırmak amacıyla n-propil metoksisilan, aminopropiltrietoksi-silan gibi modifiye ajanlar kullanılmaktadır [101].

İzosiyanatlar ile Modifikasyon

-N=C=O fonksiyonel grubuna sahip olan izosiyanatlar, hidroksil gruplarıyla reaksiyona girmeye çok yatkındırlar (Şekil 3.4). Yapılan bir çalışmada, ananas yaprağı fiberi ile polimetil-polifenil-izosiyanat çözeltisinde gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda fiber matris arayüzey adezyonunun arttırıldığı bildirilmiştir [92].



Şekil 3.4 İzosiyanatlar ile modifikasyon [92].

3.3.3 Uyumlaştırıcı Kullanımı

Doğal fiberin yüzeyi, kopolimerizasyon aşılama (graftlama) yöntemi ile de modifiye edilebilmektedir. Polimer matris ile selüloz fiberin uyum seviyesini; graft işleminin etkinliği, aşılama oranı ve graftlama frekansı belirlemektedir [92]. Polimer graftlama işleminde iki ayrı yaklaşım kullanılmaktadır. Yaklaşımlardan birisinde polimer ve uyumlaştırıcı kullanılırken, diğerinde ise başlatıcı ve monomerler başlangıç maddeleri olarak kullanılmaktadır [108].

Maleik Anhidrit Uygulaması

Selüloz fiberlerin PP-MA (Maleik anhidrit ile graftlanmış polipropilen) kopolimeleri, arayüzeyde kovalent bağ oluşmasını sağlamaktadır. Bu yöntem ile yeşil kompozit üretmenin iki yolu vardır. İlk yöntem; maleatlanmış polimerle ön işlem görmüş fiberler polimer matrisiyle takviyelendirilebilmektedir. Bir diğer yöntem ise peroksit başlatıcısı ile polimer ve maleik anhidrit modifiye edildikten sonra fiberler eklenerek karışım oluşturulur, daha sonra enjeksiyon kalıplama yöntemi ile kompozit elde edilir [92].

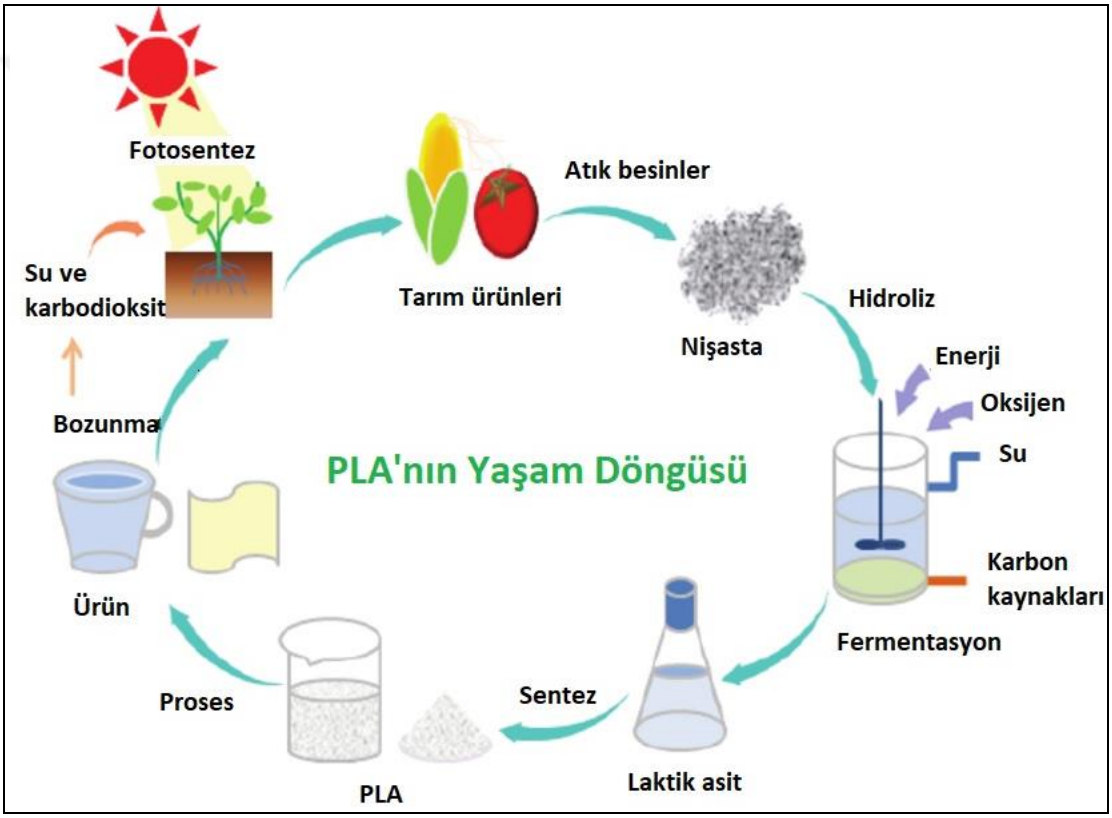
Maleat ile uyumlaştırma, doğal elyaf takviyeli kompozitleri güçlendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer kimyasal uygulamalardan temel fark, maleik anhidritin sadece lif yüzeyini modifiye etmek için kullanılması değil, aynı zamanda fiber ve matris arasında daha iyi ara yüzey bağlanma sağlaması ve dolayısıyla kompozitlerde gelişmiş mekanik özellikler elde edilmesidir [77]. Doğal liflerin mekanik özellikleri üzerine maleik anhidrit graftlama etkisinin araştırıldığı çok sayıda yayınlanmış çalışma bulunmaktadır. [109], [110].

3.4 PLA Esaslı Kompozitlerin İşlenebilirlikleri

PLA'nın endüstriyel ortamda şekillendirilmesinde ergiyik karıştırma metodu çok sık kullanılmaktadır. Ticari kalitesi yüksek PLA çoğunlukla çift vidalı ekstrüder kullanılarak 10-50 s^{-1} kayma hızı ve 500-1000 Pa.s viskozite değeri ile üretilebilmektedir [111]. Doğal takviyelendiricilerin kullanıldığı çalışmalarda lignoselülozik fiberin termal dayanımının düşük olmasından dolayı proses sıcaklığının yaklaşık 200°C'yi geçmemesi gerektiğinden bahsedilmiştir. Ayrıca proses öncesi takviyelendiricilerin kurutulması da gerekmektedir [112].

3.5 PLA Esaslı Kompozitlerin Yaşam Döngüsü

Yaşam döngüsü değelendirmesi (Life Cycle Assesment) ürün veya proseslerin çevre üzerinde bıraktıkları etkilerin değerlendirildiği bilimsel bir yaklaşımdır. Bu yaklaşımda ürünün hammaddeden ekstrakte edilmesi dahil üretim, dağıtım, kullanım, atık ve sonrası süreci kapsayan, tüm girdi ve çıktıları dikkate alan hesaplamalar yapılmaktadır. Yeşil kompozitlerin yaşam döngüsü değerlendirmesinde; sera gazı emisyonları, ozon tükenmesi, karasal ekotoksisite, deniz ekotoksisitesi, asitleşme, ötrofikasyon, insan toksisitesi, arazide kullanılan iş gücü, su kullanımı, mineral tükenmesi, fosil yakıt kullanımı ve enerji tüketimi gibi indikatörler dikkate alınmaktadır [113].



Şekil 3.5 PLA'nın yaşam döngüsü [97]

PLA'ya ait yaşam döngüsü Şekil 3.5'te verilmiştir. PLA'nın matris olarak kullanıldığı bir çalışmada keten, kenevir, odun tozu, cam fiber ve talk takviyelendiricileri kullanmanın ekonomik ve çevresel açıdan etkileri incelenmiştir. Çalışmada kompozitin üretiminden kullanım süresi sonundaki geri dönüşüm prosesine kadar yaşam döngüsü analizi yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalara göre, PLA matrisinde organik katkı kullanmanın daha az ekonomik ve çevresel etki oluşturduğu kanısına varılmıştır [114].

3.5.1 Geri dönüşebilirlik

Biyopolimer ve biyokompozitlerin geri dönüşümü mekanik, kimyasal ve biyolojik olarak üç farklı şekilde gerçekleştirilebilmektedir [115]. PLA yakma, kompostlaştırma ve anaerobik ayrıştırma şeklinde doğaya zararsız olarak yaşam döngüsüne katılabildiği gibi mekanik olarak da geri dönüşüme girebilmektedir. PLA, oksijen ve nem varlığında bozunabildiğinden çevreye etkisi petrol esaslı polimerlere göre daha azdır [116]. Ayrıca mekanik olarak parçalandıktan sonra kendi başına veya diğer polimerler ile karıştırılarak yeniden kullanıma dönebilmektedir. PLA biyokompozitin geri dönüşebilirliğinin araştırıldığı bir çalışmada, kompozitin ekstrüzyon prosesinden on kez geçmesine rağmen çekme ve darbe dayanımında düşüşün az olduğu, MFI değerinde ise artışın olduğu bildirilmiştir [117]. Mekanik özelliklerde düşüş az olurken, MFI değerindeki yükselmeden dolayı ekstrüzyon prosesinde işlenebilirliğin azaldığı yorumu yapılmıştır.

3.5.2 Bozunabilirlik

PLA sentetik bir polimer olmasına rağmen, biyolojik olarak tamamen kompostlanabilir ve bozunabilmektedir. PLA, herhangi bir enzim olmaksızın veya kontrollü koşullar altında çeşitli mikroorganizmalar tarafından ester bağının hidrolizi ile bozunabilir. Degradasyon oranı; moleküler yapı (kristallik), molekül ağırlığı, yüzey alanı, hidrofilik ve hidrofobik özellikler gibi faktörlerden etkilenmektedir. Yüksek oranda kristal yapıya sahip polimerlerde, amorf olanlara göre degradasyona daha fazla dirençli olma ve düşük bozunma oranına sahipolma özellikleri görülmektedir. Buna ek olarak, PLA'nın bozunması sıcaklık ve nem gibi ortam parametrelerine göre değişebilmektedir. Doğal çevre koşullarında, PLA altı aydan iki yıla kadar bir bozunma süresine sahipken, petrol esaslı bir polimer olan PE, 500-1000 yıl arasında bozunabilmektedir. Ayrıca PLA, uygun şartlarda mikroorganizmalar varlığında kompost edildiğinde bozunma süresi 3-4 haftaya kadar kısalabilmektedir [118].

PLA matrislerinin bozulması iki aşamada gerçekleşebilir. İlk olarak, rastgele hidrolitik ester bağları, amorf bölgelere suyun difüzyonu ile ilerler. Bozunma ilerledikçe, kristallik derecesi de artma eğilimi gösterir. Bir sonraki aşamada, kenardan kristalin alanların

merkezi, amorf alanın da ana kısımlarının degradasyonu ile hidrolitik saldırı meydana gelir. Hidrolitik hız, oligomerin molekül ağırlığına ve ortamın sıcaklığına bağlıdır [119].

Çizelge 3.1 Biyobozunma standartları [120]

Standart	Ülke	Test metodu	Geçme/Kalma Kriteri	Ortam	Biyotik Bozunma Testi	Disintegrasyon	Ekotoksisite
EN 13432/ 14995	Avrupa	EN 14885 metodu	Var	Endüstriyel Kompost	-Aerobik: 6 ayda %90 -Anaerobik: 2 ayda %50	-Aerobik: 3 ay sonunda 2mm elekten %90 oranında geçmeli -Anaerobik: 5 hafta sonunda 2mm elekten %90 geçmeli	Kontrolle karşılaştırıldığında %90 oranında bitki filizlenmesi (OECD 208 metodu) Ağır metal limitleri
Vincotter OK Home	Avrupa	Yok	Var	Ev Kompostu	-EN 13432 ile aynı fakat 20- 30C'de 1 yıl sürede	EN 13432 ile aynı Test sonrası kompostta görünür malzeme olmamalı	-EN 13432 ile aynı
ASTM D7081	ABD	Var	Var	Deniz Suyu	-6 ayda %30 - ASTM D6400 endüstriyel kompostlama kriterlerini de geçmeli	- 3 ay sonunda 2mm elekten %70 oranında geçmeli	-Balık ve alglere toksisite testi -Ağır metal limitleri
EN 14897	Avrupa	EN 14851 ve 14852 metodları	Var	Atıksu	56 gün sonunda %90	Yok	Yok
Vincotte OK Home	Avrupa	Yok	Var	Toprak	2 yıl sonunda %90	Yok	Yok
NF U52-001	Fransa	Var	Var	-Su -Toprak -Kompost	-6 ayda %90 -12 ayda %60 -6 ayda %90	Yok	-Solucan toksisite testleri -Ağır metal limitleri

Biyopolimer ve kompozitlere ait farklı ülkelerde kullanılan biyobozunma standartları Çizelge 3.1'de verildiği gibidir.

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışması kapsamında; endüstriyel uygulamalarda petrol esaslı polimerlere alternatif olarak kullanılması düşünülen NCC esaslı takviyelendirici içeren PLA kompozitlerin eriyik karıştırma yöntemi ile üretilmesi üzerinde çalışılmıştır. Bu doğrultuda literatürden edinilen bilgiler de kullanılarak, kırılgan PLA polimerinin zayıf olan bazı mekanik ve termal özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. NCC miktarı ve MA kullanımının kompozitin son özelliklerine etkisinin araştırıldığı çalışmalar sonucunda 8 farklı bileşime sahip kompozit numune üretilmiştir. Granül kompozitler çift vidalı ekstrüder, test numuneleri ise enjeksiyon kalıplama cihazı kullanılarak üretilmiştir. Numunelerin üretimine ait detaylı anlatım 4.2 numaralı başlık altında verilmiştir.

Nihai olarak üretilen kompozitlerin, yapısal, morfolojik, fiziksel, mekanik ve termal özellikleri incelenmiş, elde edilen sonuçlar Bölüm 5'de verilmiştir.

4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Deneysel çalışmalar, çift vidalı ekstrüder ile granül kompozitlerin ve enjeksiyon kalıplama cihazı ile test numunelerinin üretimi, üretilen kompozitlerin karakterizasyonunu içermekte olup; kullanılan malzemeler Çizelge 4.1, makine ve cihazlar ise Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

Malzeme	Marka	Kullanım Amacı
Matris		
Polilaktik Asit	Corbion	Polimer matrisi olarak kullanılmıştır.
Takviyelendirici		
Nanokristalin Selüloz	Celluforce	Kompozitte takviyelendirici olarak kullanılmıştır.
Başlatıcı		
Dikümil Peroksit	Aldrich	Polimer matris graftlama işleminde başlatıcı olarak kullanılmıştır.
Uyumlaştırıcı		
Maleik anhidrit	Aldrich	Uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır.

Çizelge 4.2 Deneysel çalışmalarda kullanılan makine ve cihazlar

Makine/Cihaz Adı	Marka ve Model	Kullanım Amacı
Çift Vidalı Ekstrüder	Coperion/ZSK18	Kompozit granülleri üretmek amacıyla kullanılmıştır.
Enjeksiyon Cihazı	Arburg/320K Allrounder 700-100	Test numunelerini elde etmek için kullanılmıştır.
Etüv	Selecta- Digitronic	Numunelerin kurutulması amacıyla kullanılmıştır.
Vakum Etüvü	Memmert/V0200	Numunelerin kurutulması amacıyla kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında kompozit malzeme matrisi olarak PLA kullanılmıştır. Corbion firmasından temin edilen L175 grade PLA kullanılmış olup, ürüne ait bilgiler Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 PLA'ya ait özellikler

Özellikler	Birim	Standart	Değer
Yoğunluk	g/cm^3	-	1,24
Ergiyik Akış İndeksi	g/10 dk	ISO 1133-A 210°C/2,16 kg	8
Ergiyik Akış İndeksi	g/10 dk	ISO 1133-A 190°C/2,16 kg	3
Erime Sıcaklığı (T_e)	°C	-	175
Camsı Geçiş Sıcaklığı (T_g)	°C	-	55-60
Çekme Modülü	MPa	ISO 527-1	3500
Çekme Dayanımı	MPa	ISO 527-1	50
Isıl Bozunma Sıcaklığı, Amorf	°C	ISO 75-1	55-60
Isıl Bozunma Sıcaklığı, Kristalin	°C	ISO 75-1	100-110

Çalışmada takviyelendirici olarak nanokristalin selüloz kullanılmıştır. Özellikleri Çizelge 4.4'de verilen NCV100 kodlu ürün Celluforce firmasından temin edilmiştir.

Çizelge 4.4 NCC'ye ait özellikleri

Özellik	Birim	Değer
Bulk Yoğunluk	g/cm^3	0,7
Spesifik Yüzey Alanı	m^2/g	400
Moleküler Ağırlık	g/mol	14,700-27,850
Nem İçeriği	%(ağ.)	4-6
Partikül Boyutu (Toz)	µm	1-5
Partikül Çapı (Kristalit)	nm	2,3-4,5
Partikül Boyu (Kristalit)	nm	44-108 nm
Kristalit Yoğunluğu	g/cm^3	1,5
Sülfür İçeriği	%(ağ.)	0,86-0,89
Sülfat İçeriği	mmol/kg	246-261
Ph (Suda Dağılmış Hali)	-	6-7
Hidrodinamik Çap	nm	70
İyonik Dayanım	mmol/kg	230-270
Zeta Potansiyel	mV	-37

Deneysel çalışmalarda PLA ve NCC yüzey uyumunu arttırmak amacıyla kullanılan maleik anhidrit (MA) ve dikümil peroksit (DCP) kimyasallarının özellikleri de sırasıyla Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5 MA'ya ait özellikler

Özellik	Birim	Değer
Buhar Basıncı	mmHg (20°C)	0,16
Saflık	%	99
Form	-	Pelet
Tutuşma Sıcaklığı	°F	870
Patlama Limiti	%	7,1
Kaynama Noktası	°C	200
Erime Noktası	°C	51-56

Çizelge 4.6 DCP'ye ait özellikler

Özellik	Birim	Değer
Buhar Basıncı	mmHg (38°C)	15,4
Saflık	%	98
Erime Noktası	°C	39-41
Yoğunluk	g/mL, 25°C	1,56
Depolama Sıcaklığı	°C	2-8

4.2 Kompozitlerin Hazırlanması

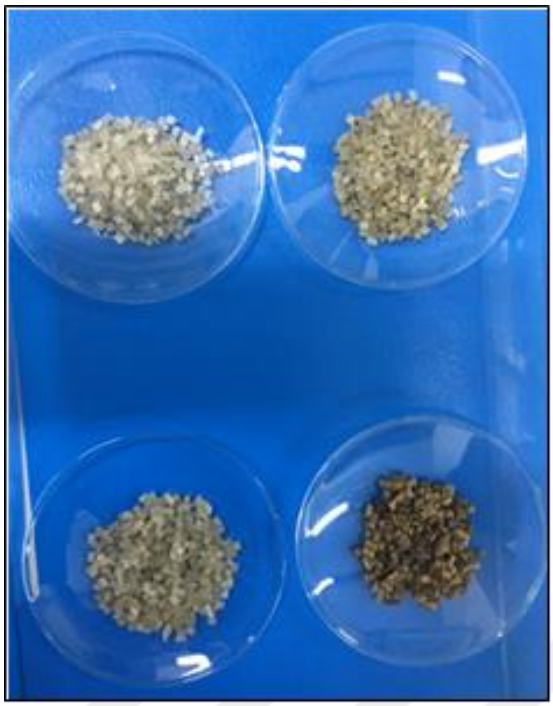
Çalışma kapsamında matris malzemesi olarak PLA; takviye malzemesi olarak ise hafif ve yüksek mekanik özelliklere sahip nanokristalin selüloz kullanılması hedeflenmiştir. Matris ve takviye ara yüzey uyumunu artırmak için ise literatürdeki verilere dayanarak PLA yüzeyinin maleik anhidrit ile graftlama yöntemi seçilmiştir. Endüstriyel üretime uygun olması ve proses koşullarının kolay kontrol edilebilir olması açısından kompozit granüller üretilirken 18 mm çapa sahip Cooperion marka ZSK18 model çift vidalı ekstrüder kullanılmıştır. Üretilen kompozit granüllerden (granül çapı: yaklaşık 3 mm) çekme, eğme, darbe test numuneleri Arburg marka 30 mm çapa sahip 320K Allrounder 700-100 model enjeksiyon kalıplama cihazı ile elde edilmiştir. Ekstrüzyon ve enjeksiyon proseslerinin çalışma koşulları Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Proses koşulları

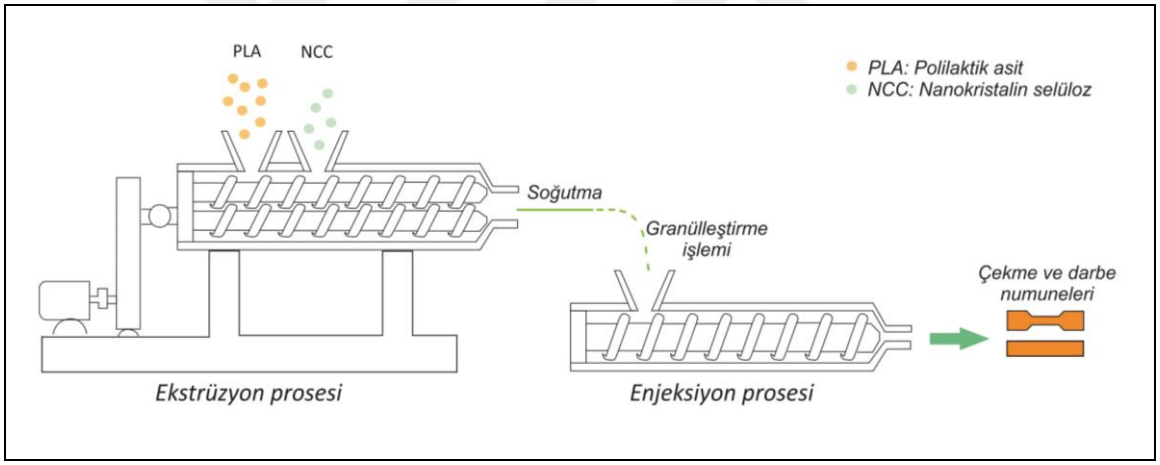
<table>
<tr><th colspan="2">Ekstrüzyon Proses Koşulları</th><th colspan="2">Enjeksiyon Proses Koşulları</th></tr>
<tr><td>Sıcaklık Profili (°C)</td><td>190-180-170-160-150-150-140-140-190</td><td>Sıcaklık Profili (°C)</td><td>180-185-190-195-200</td></tr>
<tr><td>Vida Dönüş Hızı (rpm)</td><td>600</td><td>Kalıp Sıcaklığı (°C)</td><td>30</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Besleme Hızı (kg/sa)</td><td rowspan="4">12</td><td>Geri Basınç (bar)</td><td>240</td></tr>
<tr><td>Mal Alma Miktarı (cm^3)</td><td>36,000</td></tr>
<tr><td>Vida Dönüş Hızı (m/dk)</td><td>8</td></tr>
<tr><td>Basınç Profilleri</td><td>1 s 700 bar
4 s 600 bar
3 s 500 bar
2 s 25 bar</td></tr>
</table>

4.2.1 PLA/NCC Kompozitlerin Hazırlanması

Ekstrüzyon yöntemi ile kompozit granüller üretilmeden önce içerisinde kalan nemi gidermek amacıyla PLA ve NCC sırasıyla 100°C'de 6 saat, 80°C'de 3 saat kurutulmuştur. PLA ve NCC farklı besleme noktalarından çift vidalı ekstrüdere beslenmiştir. Ekstrüdere beslenen NCC oranı %1, 3 ve 5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Takviyelendirici oranlarının kompozitin son özellikleriyle kıyaslanabilmesi için NCC takviye edilmemiş PLA ile de granül üretimi gerçekleştirilmiştir. Granüllere ait görüntü Şekil 4.1'de verilmiştir.

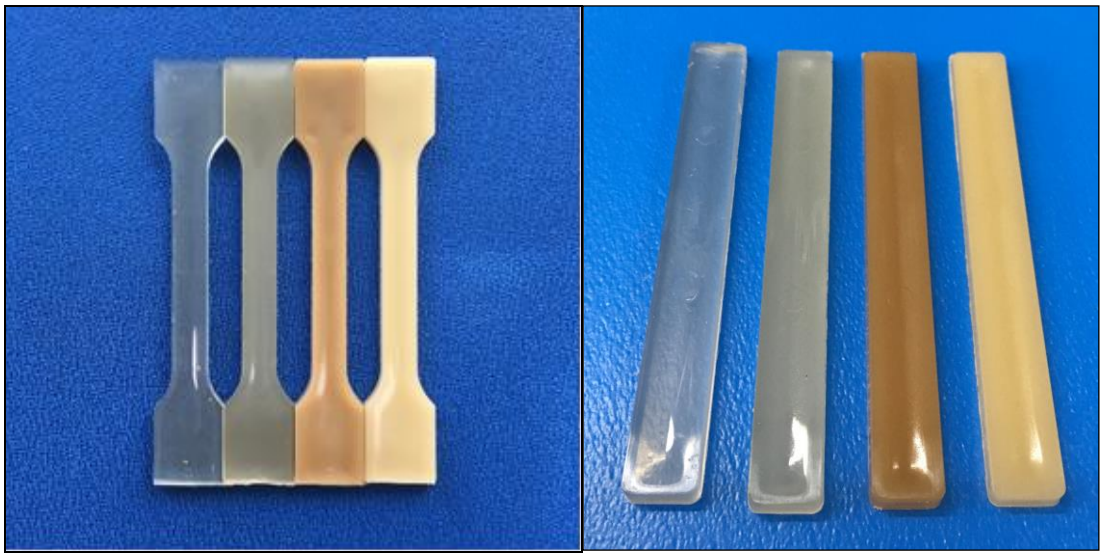


Şekil 4.1 PLA/NCC granül kompozitler



Şekil 4.2 NCC katkılı PLA kompozitlerin üretim şeması

Hammaddenin içerisinde nem olması ektrüzyon prosesi sırasında çok önem teşkil etmemektedir. Ancak enjeksiyon prosesi sırasında hammadde içerisinde %0,25'den daha fazla nem olması sonuç ürün içerisinde hava kabarcıkları yaratıp, son üründe şekil bozukluklarına sebep olmaktadır. Dolayısıyla üretilen kompozit granüller 8 saat 60°C'de vakumlu etüvde kurutulduktan sonra enjeksiyon kalıplama cihazı ile test numuneleri üretilmiştir. Üretim şeması ve üretilen numuneler sırasıyla Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmiştir.

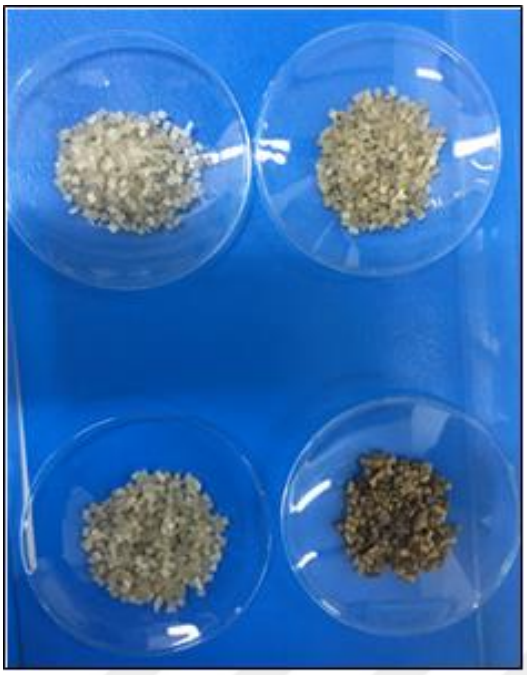


Şekil 4.2 NCC takviyeli PLA kompozitlerine ait çekme ve darbe numuneleri

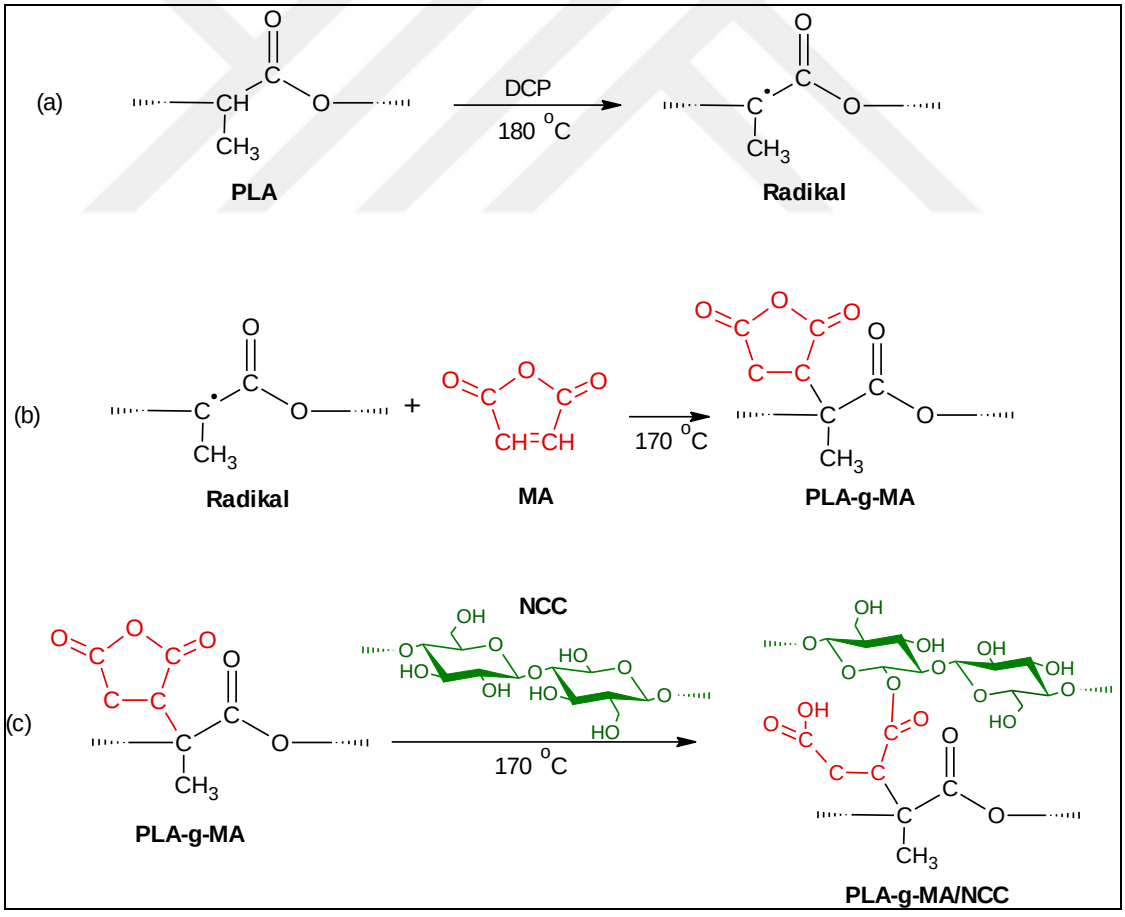
4.2.2 PLA-g-MA/NCC Kompozitlerin Hazırlanması

Ekstrüzyon ile kompozit granüller üretilmeden önce PLA ve NCC sırasıyla 100°C'de 6 saat, 80°C'de 3 saat kurutulmuştur. NCC ve ağırlıkça %1,5 MA yan besleme haznesinden, ağırlıkça %0,5 DCP ve PLA ise ana besleme haznesinden ekstrüdere verilmiştir. PLA-g-MA/NCC kompozitlerin üretimine ait şematik görüntü Şekil 4.6Şekil 'da, ekstrüzyon prosesinde gerçekleşmesi beklenen kimyasal mekanizma ise

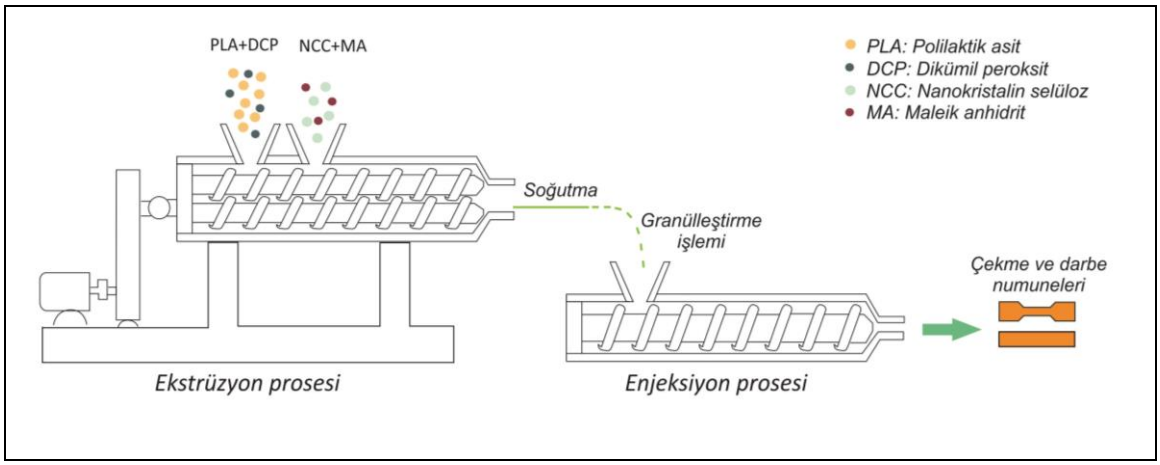
Şekil 4.4'de sunulmuştur. Ekstrüzyon prosesi ile üretilen granül kompozitlerin görüntüleri Şekil 4.3, enjeksiyon prosesi ile üretilen çekme ve darbe numunelerinin görüntüleri ise Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.3 PLA-g-MA/NCC granül kompozitler



Şekil 4.4 PLA-g-MA/NCC kompozitlerinin üretiminde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar (a) Başlatıcı ile radikal oluşturulması (b) PLA-g-MA eldesi (c) PLA-g-MA/NCC kompozit eldesi



Şekil 4.6 NCC katkılı PLA-g-MA kompozitlerin üretim şeması



Şekil 4.5 NCC takviyeli PLA-g-MA kompozitlerine ait çekme ve darbe numuneleri

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen kompozitlerin isim kodlamaları, bileşen içerikleri (%ağ.) ve oranları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Üretilen kompozitlerin isim kodlaması ve kimyasal bileşimleri

Deneme No	Malzeme	PLA (%ağ.)	MA (%ağ.)	DCP (%ağ.)	NCC (%ağ.)
1	PLA	100	-	-	-
2	PLA/NCC1	99	-	-	1
3	PLA/NCC3	97	-	-	3
4	PLA/NCC5	95	-	-	5
5	PLA-g-MA	98	1,5	0,5	-
6	PLA-g-MA/NCC1	97	1,5	0,5	1
7	PLA-g-MA/NCC3	95	1,5	0,5	3
8	PLA-g-MA/NCC5	93	1,5	0,5	5

4.3 Kompozitlerin Karakterizasyonu

Üretilen kompozitlerin, yapısal, morfolojik, fiziksel, mekanik ve termal özellikleri incelenmiş ve karakterizasyon çalışmalarına ait detaylı bilgiler 4.3 numaralı başlıklar altında verilmiştir.

4.3.1 Yapısal Özellikler

Kompozitlerin yapısal özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için FTIR ve XRD analizleri yapılmıştır.

4.3.1.1 FTIR Analizi

Elde edilen kompozitlerin kimyasal yapısının tayini için FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. 400-4000 cm^{-1} dalga boyu değerleri arasında ve 4 cm^{-1} çözünürlük değeri ile yapılan analiz, NICOLET ISO model ATR başlıklı cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

4.3.1.2 XRD Analizi

Kompozitlerin kristal yapılarının belirlenmesi için Rigaku marka Ultima-IV model XRD cihazı ile analiz gerçekleştirilmiştir. Sırasıyla voltaj ve elektrik akımı 40 kV ve 30 mA olup, tarama aralığı 5-60°, tarama hızı ise 1°/dk olarak ayarlanmıştır.

4.3.2 Morfolojik Özellikler

Kompozitlerin morfolojik özelliklerini inceleyebilmek için taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

4.3.2.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Morfoloji çalışmaları için Thermo Fisher Scientific marka QUANTA 400F model SEM kullanılmıştır. SEM ile incelenmek üzere darbe test numunelerinin kırılmış yüzeylerinden inceleme yapılmıştır. Elektron akışının sağlanabilmesi için incelenecek yüzeyler altın ile kaplanmıştır.

4.3.3 Fiziksel Özellikler

Kompozitlerin fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için MFI, yoğunluk ve nem tayini yapılmıştır.

4.3.3.1 Eriyik Akış İndeksi (MFI)

CEAST marka 7024.000 Melt Flow Moduler Line model MFI cihazında ölçümler gerçekleştirilmiştir. 210°C sıcaklıkta ve 2,16 kg yük altında ISO 1133 standartlarına göre gerçekleştirilen testler sonucunda numunelerin proses edilebilme özelliklerini belirleyen MFI değerleri elde edilmiştir.

4.3.3.2 Yoğunluk Tayini

AND marka GR200 model yoğunluk ölçme terazisinde ISO 1183 standartlarına uygun olarak yoğunluk ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

4.3.3.3 Nem Tayini

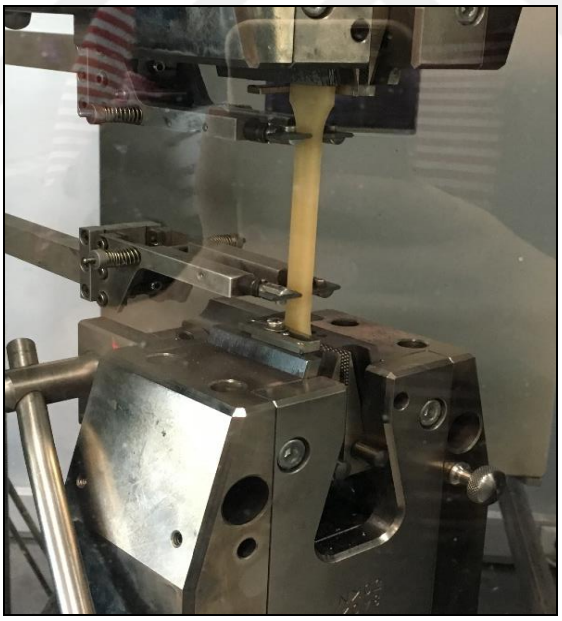
ISO 62 standartlarına uygun olarak Brabender marka AQUATRAC-3E model nem ölçme cihazı ile numunelerin nem tayini yapılmıştır. Referans malzeme olarak ABS alınmıştır.

4.3.4 Mekanik Özellikler

Kompozitlerin mekanik özelliklerinin belirlenebilmesi için çekme, eğme ve darbe testleri ilgili standartlara uygun olarak yapılmıştır.

4.3.4.1 Çekme Testi

Numunenin çekme özelliklerini belirleyebilmek için Zwick Z050 Allround marka çekme cihazı ile DIN EN ISO 527-1 standartlarına göre testler yapılmıştır. 60 N ön yük uygulanarak 5 mm/dk hızında oda sıcaklığında çekme testi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.6). Bu test sonucunda numunelerin kopma uzaması, çekme modülü ve çekme mukavemeti değerleri bulunmuştur. Her bir numune için 3'er adet deneme yapılmıştır.

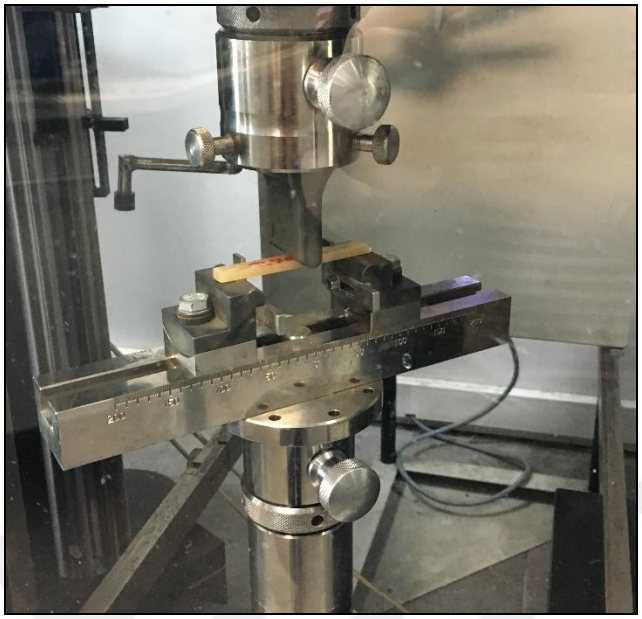


Şekil 4.6 Çekme testi uygulamasına ait görüntü

4.3.4.2 Eğme Testi

Numunelerin eğme özelliklerini belirleyebilmek için Zwick Z050 Allround marka çekme cihazı ile testler yapılmıştır. DIN ISO 178 standartlarına göre 0,5 MPa ön yük uygulanarak 2 mm/dk hızla eğme testi uygulanmıştır (Şekil 4.7). Bu test sonucunda

numunelerin eğme dayanımı, eğme modülü ve eğme uzaması değerleri bulunmuştur. Her bir numune için 3’er adet deneme yapılmıştır.



Şekil 4.7 Eğme testi uygulamasına ait görüntü

4.3.4.3 Darbe Testi

Darbe testleri CEAST marka 6957000 model darbe cihazı ile yapılmıştır. İzod darbe testi (çentikli) -30°C ve +25°C sıcaklıklarında ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. ISO 180 standardına uygun olarak gerçekleştirilen testten her bir numune için 3’er adet deneme yapılmıştır. Enjeksiyon kalıplama yöntemi ile şekillendirilen darbe numuneleri Şekil 4.8’da gösterilmiştir.



Şekil 4.8 NCC takviyeli PLA kompozit darbe numuneleri (solda), NCC takviyeli PLA-g-MA kompozit darbe numuneleri (sağda)

4.3.5 Termal Özellikler

Kompozitlerin termal davranışlarının belirlenebilmesi amacıyla DSC, TGA, HDT analizleri ve Vicat Yumuşama Sıcaklığı tayini yapılmıştır.

4.3.5.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

TA Instruments marka Q2000 MDSC model DSC cihazı ile analizler yapılmıştır. T_{ilk}: 40°C, T_{son}: 300°C, ısıtma hızı: 20°C/dk, soğutma hızı: 5°C/dk olacak şekilde analiz gerçekleştirilmiştir. Camsı geçiş, erime ve kristallenme sıcaklıkları ile entalpi tayinleri yapılmıştır.

4.3.5.2 Termogravimetrik Analiz (TGA)

TA Instruments marka Q500 HI-RES TGA model cihazı ile analizler yapılmıştır T ilk: 50°C T son: 900°C Isıtma hızı: 4°C/dk olacak şekilde analiz gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak kütle kaybı, zamana bağlı kütle kaybı, sıcaklığa ve zamana bağlı enerji geçişleri belirlenmiştir.

4.3.5.3 Yük Altında Eğilme Sıcaklığı Tayini (HDT)

CEAST marka 6911.000 HDT 6 model cihazda ISO 75-1 standardına uygun olarak 1,80 MPa kuvvet altında malzemenin eğilme sıcaklığı bulunmuştur. Tayin için darbe numuneleri kullanılmıştır.

4.3.5.4 Vicat Yumuşama Sıcaklığı Tayini

CEAST marka 6911.000 HDT 6 model cihazda ISO 306 standardına uygun olarak 50 N kuvvet altında 120°C/sa hızla ısıtma uygulanan darbe numunelerinin vicat yumuşak sıcaklığı tayin edilmiştir. Tayin için darbe numuneleri kullanılmıştır.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Sunulan tez çalışmasının amacı; nanokristalin selüloz katkıları ile PLA polimerinin mekanik ve termal özelliklerini geliştirip, petrol esaslı polimer kompozitlere alternatif malzemeler üretmektir. Bu hedef doğrultusunda matris-takviye arayüzey etkileşimini arttırmak amacıyla maleik anhidrit uyumlaştırıcısı kullanılmış ve nihai özellikleri geliştirilebilme potansiyeli incelenmiştir. Sunulan tez çalışması kapsamında, takviyelendirici olarak NCC ve uyumlaştırıcı olarak MA'nın PLA kompozitleri üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla çeşitli karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Üretilen kompozitlerin karakterizasyon yöntemlerine ait bilgiler 4.3 numaralı başlıkta sunulmuştur.

Tez çalışması sonucunda üretilmesi hedeflenen kompozitlerin karakterizasyon çalışmaları; yapısal, morfolojik, fiziksel, mekanik ve termal analizler başlıkları altında verilmiştir. Üretilen kompozitlerin kimyasal yapıları FTIR, kristalin yapıları XRD, morfolojik özellikleri ise SEM analizi ile ortaya konulmuştur. Numunelerin MFI, yoğunluk ve nem miktarı gibi fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Kompozitlerin mekanik özellikleri çekme, eğme ve darbe testleri; termal özellikleri ise DSC, TGA, HDT ve vicat sıcaklık tayini ile belirlenmiştir. Bahsi geçen analiz ve testlere ait sonuç ve yorumlar Bölüm 5'de detaylı olarak verilmektedir.

5.1 Yapısal Özellikler

Üretilen kompozitlerin yapısal özellikleri FTIR ve XRD analizleri ile aydınlatılmış ve elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

5.1.1 FTIR

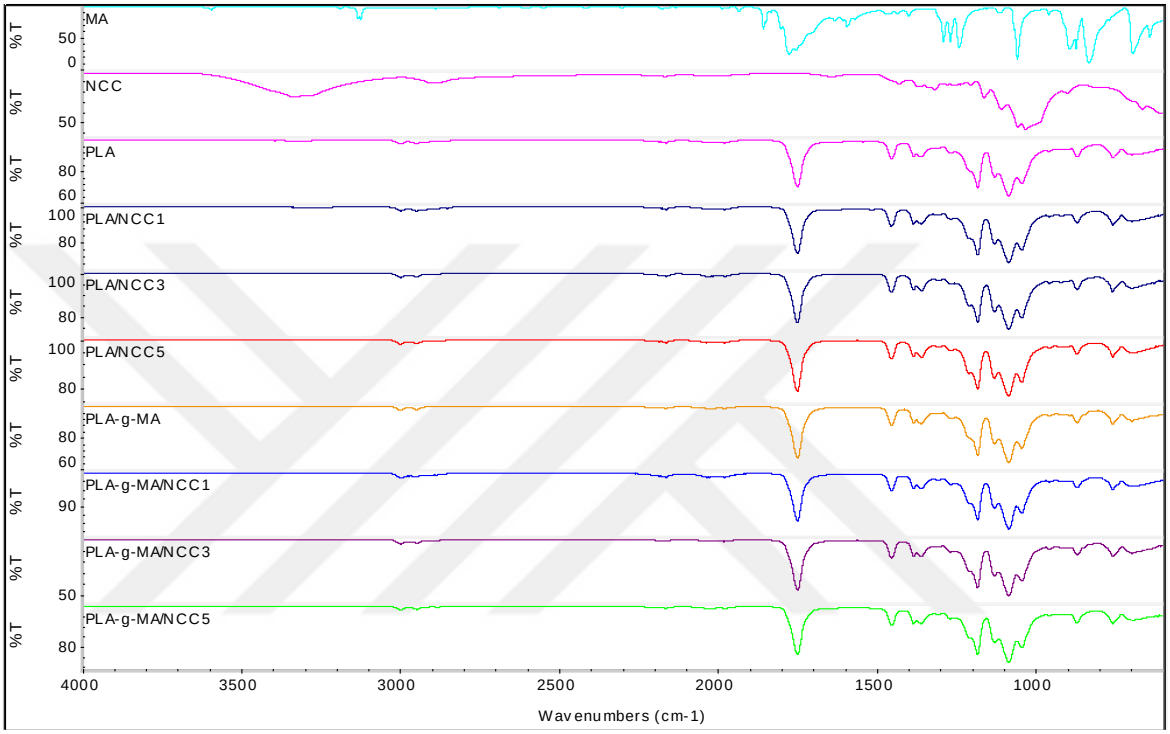
PLA, NCC ve MA'nın kimyasal bağ yapılarından yararlanılarak numunelerin moleküler doğası hakkında bilgi edinmek amacıyla FTIR analizleri yapılmıştır. FTIR analizlerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1'de verilen literatür verileri ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.1 Literatürdeki PLA, NCC ve MA'ya ait ayırt edici FTIR pikleri

Malzeme	Dalga Boyu (cm^{-1})	Bağlar	Referans
PLA	1190-1090	C-C(O)-O gerilme	[121]
	1300	CH3 eğilme	
	1385	C-H deformasyon	
	1760	Simetrik C=O gerilme	
MA	3000-2940	CH3 gerilme	[121]
	1590	C=C gerilme	
	1774	Asimetrik C=O gerilme	
	1850	Simertik C=O gerilme	
NCC	1429	CH_2 eğilme	[122], [123]
	1315	CH_2 bükülme	
	1035	C-O gerilme	
	896	C-H eğilme	
	3200-3500	O-H gerilme	
	1366	C-H ve C-O eğilme	
PLA-g-MA	1791	Simetrik C=O gerilme	[26]
	1868	Asimetrik C=O eğilme	

FTIR sonuçlarına bakıldığında PLA'nın 1747,57 cm^{-1}'de C=O gerilme, 1180,72 cm^{-1}'de C-O-C ve 1382,03 cm^{-1}'de C-H deformasyon piklerine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. FTIR sonuçlarından NCC'ye ait karakteristik pikler ise 3331 cm^{-1}'de O-H, 1030,70 cm^{-1}'de C-O ve 1428 cm^{-1}'de CH_2 eğilme olarak belirlenmiştir. PLA ve NCC'ye ait piklerin literatür verileriyle uyumlu olduğu görülmüştür. PLA ve PLA-g-MA numunesine ait IR spektrumları incelendiğinde; her iki numunenin de benzer pikler gösterdiği belirlenmiş ve ayrıca bu numunelere NCC katkısı yapıldığında da IR spekturumlarında değişim gözlenmemiştir. Şekil 5.1'de sunulan numunelere ait IR spektrumlarının benzer özellik göstermesinin; nanokristalin selüloz ve PLA matrisin yüzey etkileşiminin zayıf olmasından kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır. Katkı miktarlarının çok düşük oranlarda olması ve selüloz ve PLA'nın da benzer IR spektrumları göstermeleri dolayısıyla değişiklik görülmemiş olabileceği yorumu yapılmıştır. PLA ve NCC arasında sadece fiziksel bağlanma olabileceği sebebiyle de yeni

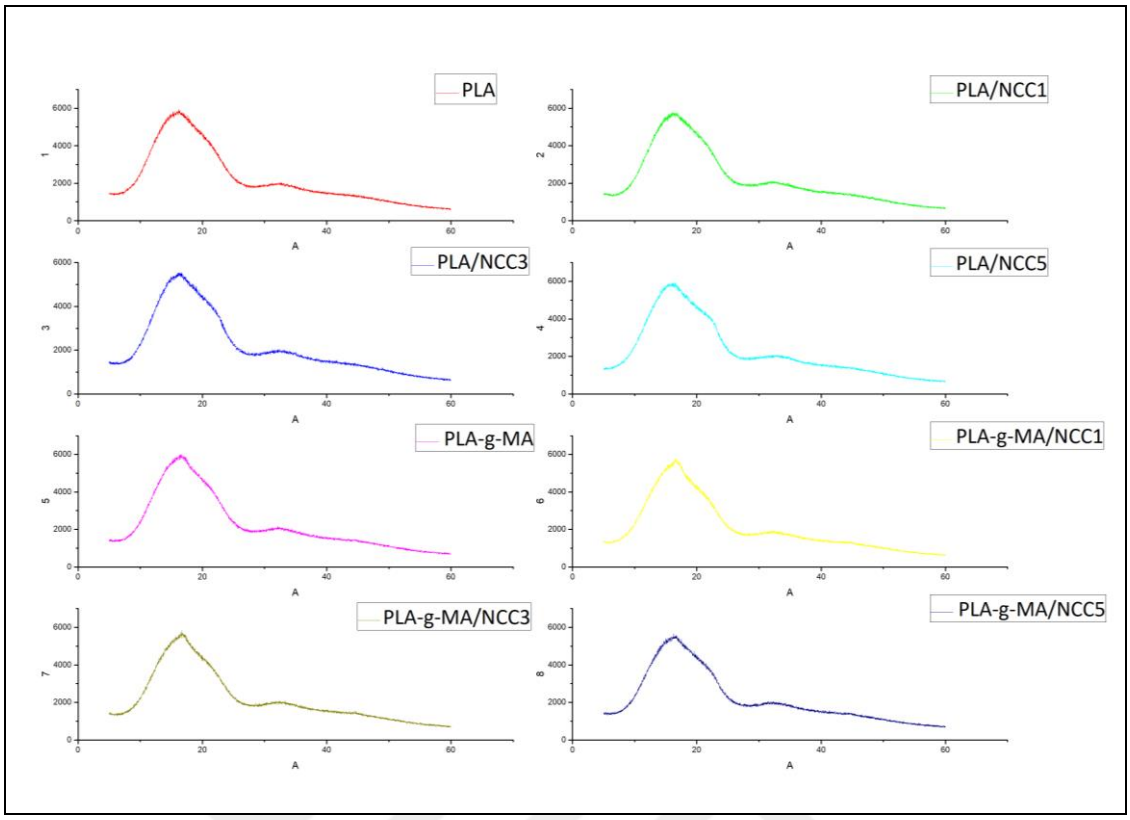
bir pik ortaya çıkmamış olduğu düşünülmüştür. Bu durumun, karışım ve nanokompozitler içinde yeni bir bağın veya güçlü kimyasal etkileşimin olmadığı anlamına gelebileceği ileri sürülmüştür. MA uyumlaştırıcısı kullanıldığında da spektrumda değişiklik görülmemiştir. Bunun sebebinin ise hem saf PLA'da görülen hem de uyumlaştırma sonrası yapıda oluşan C-C(O)-O gerilme bağlarının varlığından kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.1 Kompozitlere ve kullanılan hammaddelere ait FTIR spektrumları

5.1.2 XRD Analizi

XRD analizi sonucunda saf PLA numunesinin 2θ=14.697°, 20.73° ve 32.49° de pik verdiği görülmüştür. Literatürde saf PLA'ya ait karakteristik pikler ise 16.4°(010) ve 18.8°(110)'de görülmektedir [124]. NCC'nin ise 22,5° ve 18,5°'de pik verdiği litaretür verilerinden elde edilmiştir. Şekil 5.2'de tüm numunelere ait XRD sonuçları sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde saf PLA ile karşılaştırılan kompozitlerin benzer kırınım açısında pikler verildiği görülmüştür. Benzer kırınım açısında pikler veren kompozitlerin kristalliklerinde dikkate değer değişim olmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.2 Kompozitlere ait X-ray kırınım desenleri

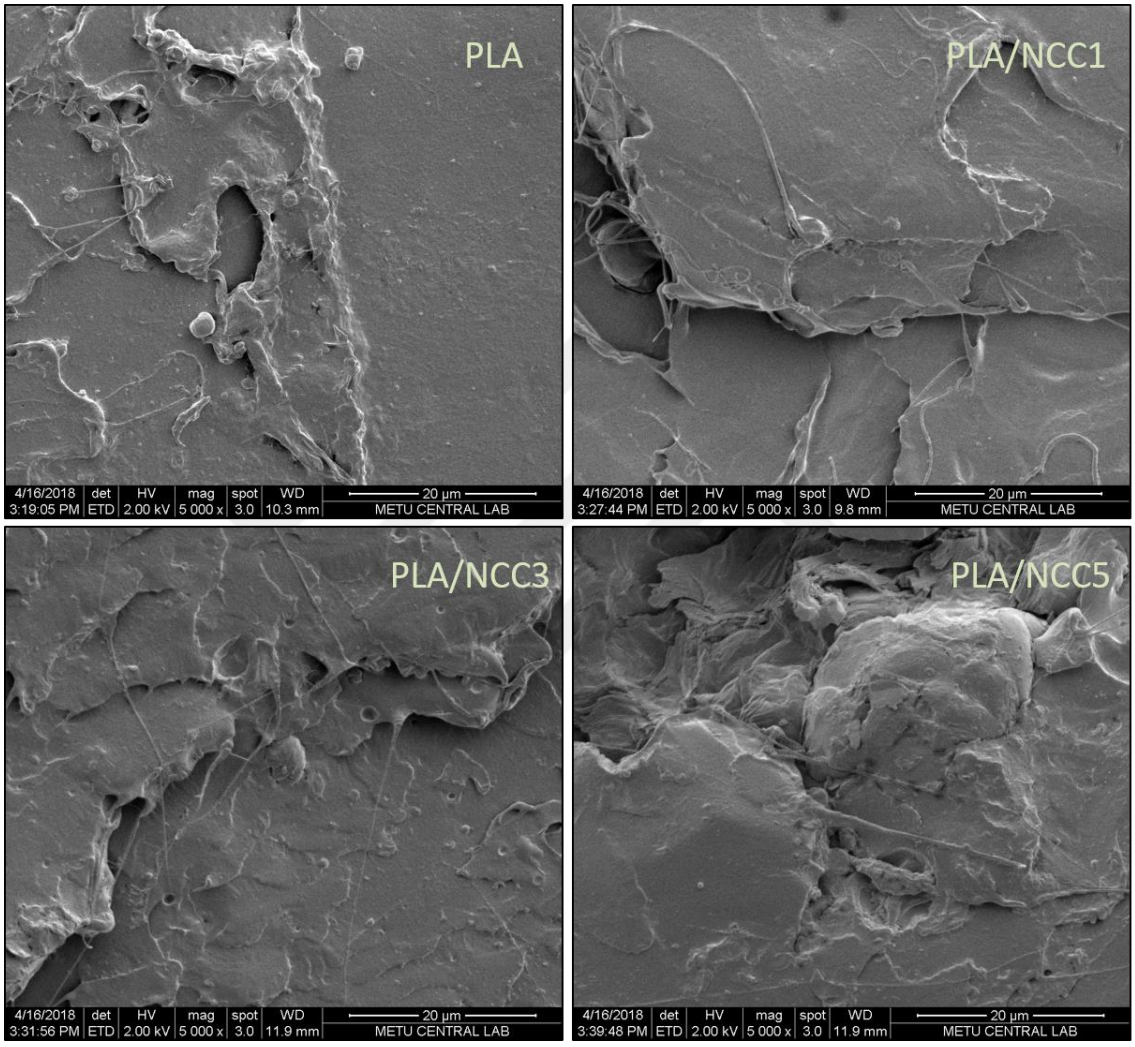
5.2 Morfolojik Özellikler

Deneysel çalışmalar sonucunda üretilen kompozitlerin morfolojik özellikleri SEM ile incelenmiş ve 5.2.1 numaralı başlık altında sonuçlar değerlendirilmiştir.

5.2.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Enjeksiyon kalıplama ile üretilen darbe numunelerinin kırılmış yüzeyleri SEM ile incelenmiş ve numunelerin morfolojik özellikleri hakkında yorumlar yapılmıştır. Kompozitlerin özellikleri büyük oranda takviyelendiricilerin matris içerisindeki dağılımına bağlıdır. Bu yüzden PLA-NCC ve PLA-g-MA-NCC etkileşimleri SEM analizi ile gözlenmiş, NCC içeriğinin ve MA etkisinin morfolojik yapıdaki etkileri yorumlanmıştır. Şekil 5.3'de verilen SEM görünteleri incelendiğinde NCC katkı oranı arttıkça matriste aglomerasyonun ortaya çıktığı kanısına varılmıştır. Yapı içerisinde homojen dağılamayan NCC, PLA matrisinde boşluklara ve topaklaşmalara sebep olup, homojen dispersiyonu sağlamadığı sonucu elde edilmiştir. Arayüzey etkileşiminin zayıf olması nedeniyle %5 katkılı kompozitlerde bazı mekanik özelliklerin zayıfladığı da

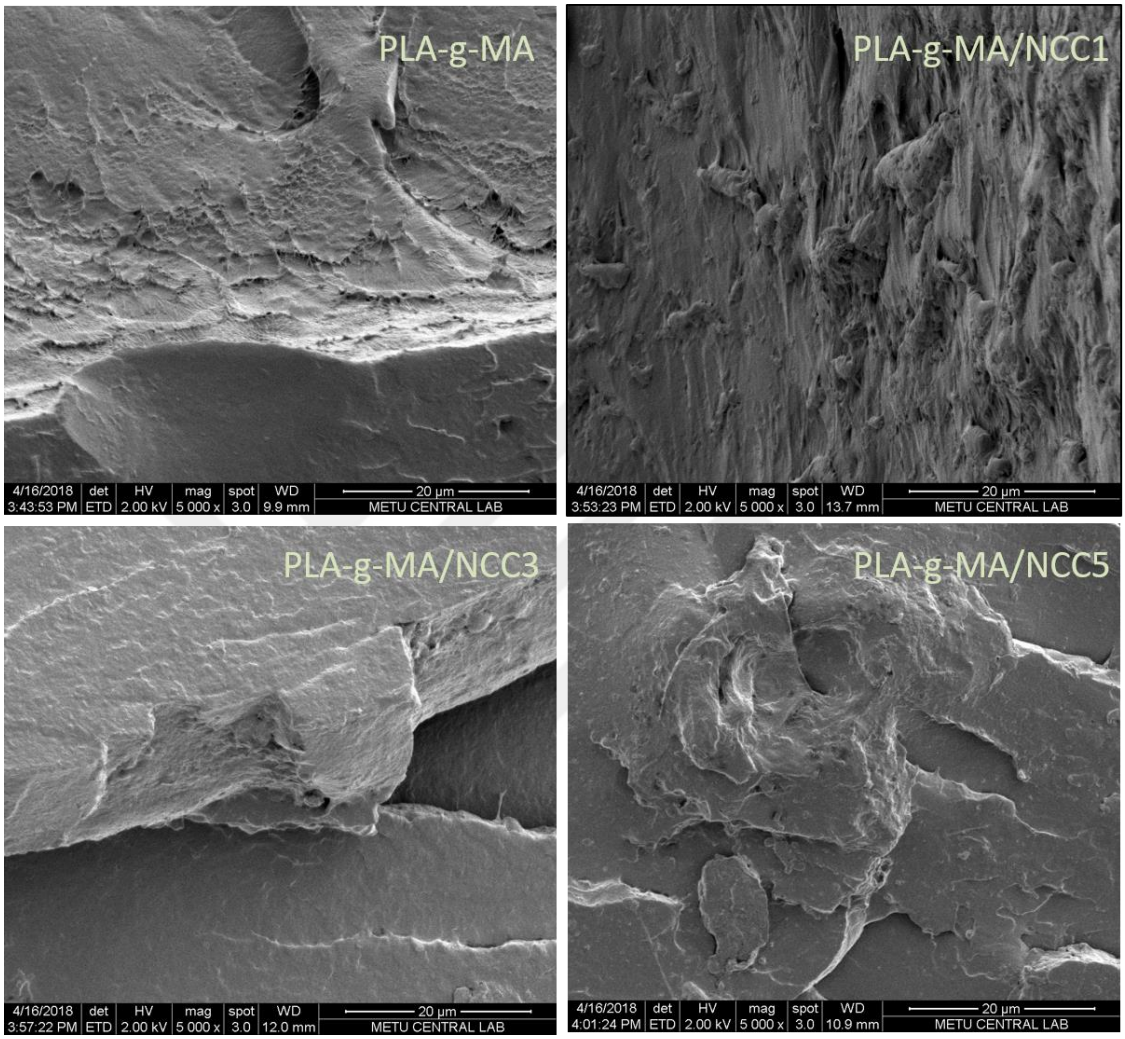
belirlenmiştir. Luyt ve ark.'nın yaptığı bir çalışmada SEM analizi sonucunda selüloz fiber ve PLA etkileşimin PP'ye göre daha iyi olduğu raporlanmıştır [125]. NCC'nin başka bir polimer matrise katıldığı bir çalışmada ise NCC içeriği arttıkça çekme modülü ve çekme dayanımında artış olduğu sonucuna varılmış ve bu artışın matris-takviye etkileşiminin artmasından kaynaklandığı belirlenmiştir [126].



Şekil 5.3 PLA ve PLA/NCC numunelerine ait SEM görüntüleri

Şekil 5.4'de NCC içeren PLA kompozitlerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde ise; MA ile uyumlaştırılan PLA kırılma yüzeylerinin pürüzsüzlüğünden yola çıkılarak NCC ile PLA etkileşiminin arttığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca mekanik testlerin sonucuyla ilişkili olarak da etkileşimin arttığı kanısına varılmıştır. Kırılmış yüzeylerde %5 NCC katkısıyla aglomerasyonun oluştuğu, %3 katkılı PLA-g-MA/NCC3 numunesinin ise homojen bir yüzeye sahip olduğu anlaşılmıştır. Ghasemi ve ark. da yaptıkları çalışmada MA

uyumunun PLA ve NCC arayüzeyindeki etkileşimi arttırdığını rapor etmişlerdir. Bu uyumun nanoselülozun yüzeyindeki hidroksil gruplarıyla PLA-g-MA'nın anhidrit gruplarının bağlanmasından kaynaklandığını belirlemişlerdir. Buradan yola çıkarak çekme ve eğme özelliklerini geliştirdiği kanısına varmışlardır [127].



Şekil 5.4 PLA-g-MA ve PLA-g-MA/NCC numunelerine ait SEM görüntüleri

5.3 Fiziksel Özellikler

Numunelerin fiziksel özelliklerine ait sonuçlar takip eden alt başlıklarda sunulmuştur.

5.3.1 Eriyik Akış İndeksi (MFI)

190°C sıcaklık ve 2,16 kg yük altında gerçekleşen test sonucunda numunelerin ergiyik akış indeksi (MFI) değerleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Kompozitlere ait MFI değerleri

Numune	MFI (g/10dk)
PLA	4,67
PLA/NCC1	3,10
PLA/NCC3	5,12
PLA/NCC5	0,127
PLA-g-MA	0,57
PLA-g-MA/NCC1	0,69
PLA-g-MA/NCC3	0,61
PLA-g-MA/NCC5	2,60

MFI test sonuçları incelendiğinde %3 NCC katkılı PLA/NCC3 (5,12 g/10 dk) numunesinin en yüksek, %5 katkılı PLA/NCC5 (0,57 g/10 dk) numunesinin ise en düşük MFI değerine sahip olduğu görülmüştür. NCC katkısıyla azalan MFI değeri PLA/NCC3 numunesinde en yüksek değere sahip olmuştur. Bunun sebebi %3'lük katkının PLA'nın reolojik özelliklerini olumlu yönde değiştirmesi olabilir. MA uyumlaştırıcısı kullanılan PLA-g-MA numunesinde ise MFI değeri 0,57 g/10 dk ölçülürken, NCC katkısı ile birlikte MFI değerlerinde genellikle artış görülmüş ve PLA-g-MA/NCC5 numunesinde MFI değeri 2,60 g/10 dk olarak ölçülmüştür. Oevera ve ark. da selüloz takviyeleri PLA matrise kattıklarında MFI değerlerinde düşüş olduğu sonucuna varmışlardır [128]. Polimer kompozitlerin ekstrüder (≈16/10 dk) ve enjeksiyon (≈6 g/10 dk) yöntemi ile proses edilebilmesi için uygun MFI değerlerine sahip olmaları gerekmektedir [129]. Uygun akışa sahip polimer kompozitler kolayca proses edilmeye daha elverişlidir. MFI, viskozitedeki azalma ile doğrudan ilişkilidir. Literatüre [130] bakıldığında proses sırasında moleküler yapıda bozunma olması sonucunda viskozite, dolayısıyla MFI değerlerini düşürdüğü yorumu yapılabilir.

5.3.2 Yoğunluk Tayini

Yoğunluk tayini sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 5.3'de verilmiştir. Kompozitlerin yoğunluklarına paralel olarak mekanik özelliklerinin birçoğu değişebilmektedir. Bu sebeple üretilen kompozitlerin yoğunlukları belirlenip, diğer özelliklerle ilişkilendirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde; %5 NCC katkılı PLA-g-MA/NCC5 (1,257 g/cm^3) numunesinin en yüksek, PLA/NCC1 (1,243 g/cm^3) numunesinin ise en düşük yoğunluğa sahip olduğu belirlenmiştir. PLA-g-MA/NCC5'in aynı zamanda en

yüksek eğme dayanımı (100 MPa) ve modülüne (4110 MPa) sahip olduğu da eğme testi sonuçlarından elde edilmiştir. MA uyumlaştırıcısının kompozitlerin yoğunluklarını arttırdığı görülmüştür.

Çizelge 5.3 Kompozitlere ait yoğunluk tayini sonuçları

Numune	Yoğunluk (g/cm^3)
PLA	1,244
PLA/NCC1	1,243
PLA/NCC3	1,251
PLA/NCC5	1,254
PLA-g-MA	1,249
PLA-g-MA/NCC1	1,256
PLA-g-MA/NCC3	1,249
PLA-g-MA/NCC5	1,257

5.3.3 Nem Tayini

Enjeksiyon kalıplama prosesinde nemden dolayı hidrolize bağlı olarak PLA yapısında bozulmalar görülebilmektedir. Enjeksiyon sırasında bozulma problemleri ve su (nem) kabarcıkları sebebiyle şekil bozuklukları oluşmaması için bu nemin yapıdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Deneysel çalışmalar sırasında nem miktarının NCC ve MA ile nasıl değiştiğini gözlemleyebilmek için numunelere nem tayini yapılmıştır. Yapılan nem tayini sonuçları Çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.4 Kompozitlere ait nem tayini sonuçları

Numune	Nem (%ağ.)
PLA	0,098
PLA/NCC1	0,0743
PLA/NCC3	0,0851
PLA/NCC5	0,127
PLA-g-MA	0,0603
PLA-g-MA/NCC1	0,1403
PLA-g-MA/NCC3	0,0867
PLA-g-MA/NCC5	0,143

Sonuçlar incelendiğinde %5 NCC içeren PLA-g-MA/NCC5 (%0,143) numunesinin en yüksek nem içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Sadece NCC etkisinin gözlemlendiği numunelerde ise %5 NCC içeren PLA/NCC5 (%0,127) numunenin en yüksek, PLA/NCC1

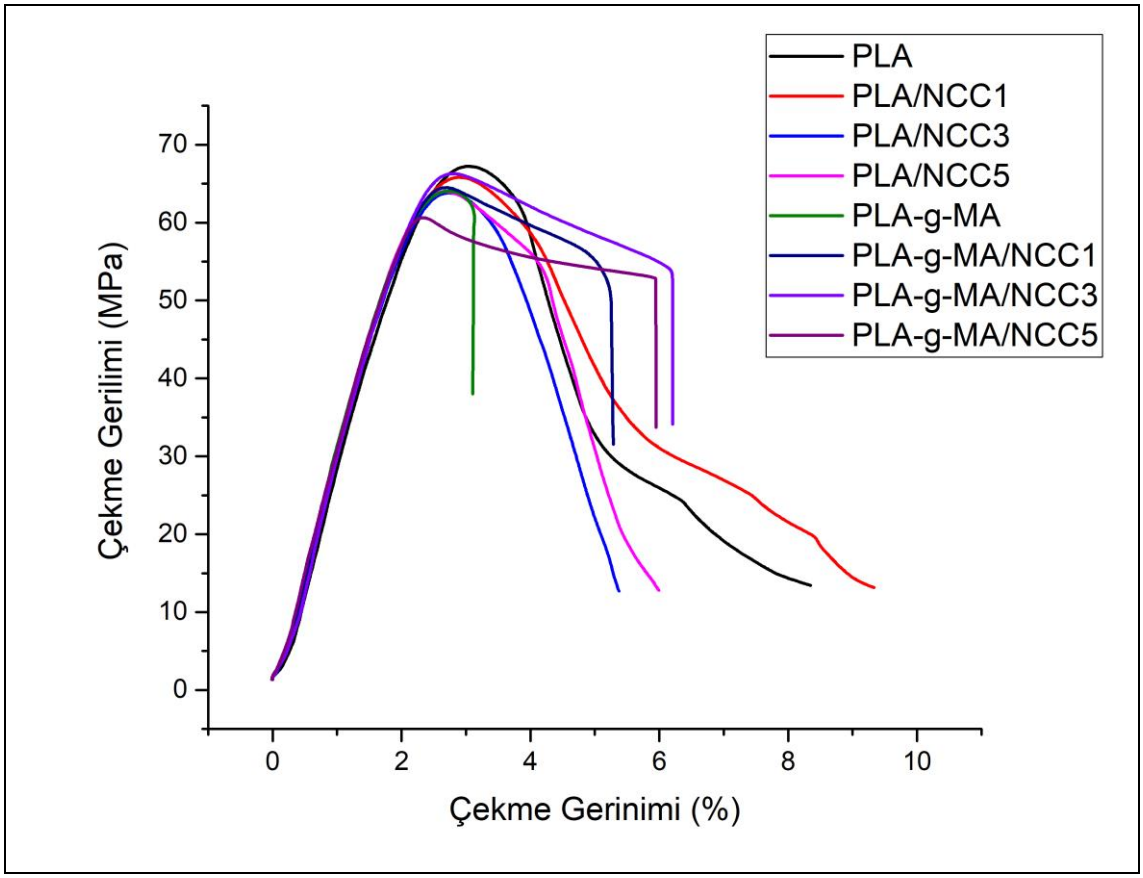
(%0,0743) numunesinin ise en düşük nem içeriğine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Diğer numunelerde nem miktarlarının birbirlerine yakın olduğu görülse de NCC, MA ile nem miktarının arasında ciddi bir korelasyon olmadığı görülmüştür. Nem seven yapısı dolayısıyla ağırlıkça NCC'nin fazla olduğu kompozitlerde nem miktarının da fazla olduğu gözlemlenmiştir. Kompozitlerin nem miktarının fazla olması zayıf mekanik özellikler ve düşük boyutsal stabiliteye yol açmaktadır. Moleküller içi ve moleküller arası formdaki hidroksil gruplar selüloz esaslı fiberlerin hidrofilik olmasına sebep olmaktadır. Fiberlerin bu özelliği de kompozitin son özelliklerine etki etmektedir. Fiberlerin nemden dolayı şişmesini önlemek için fiber veya polimer matrislere bazı yüzey modifikasyonları uygulanarak yüzey enerjileri ve özellikleri değiştirilebilmektedir [92]. Liflerin hidrofilik doğası, bir hidrofobik matrise yapışmayı olumsuz bir şekilde etkilemekte ve bu durum zayıf mekanik özelliklere neden olmaktadır. Araştırmacılar kompozitlerin nem çekmesini önlemek aamcıyla kullanılan silanlar, maleik anhidrit, titanatlar, zirkonatlar, triazin bileşikleri gibi bağlayıcı ajanların takviye-matris yapışmasını arttırabildiğini bildirmişlerdir [131].

5.4 Mekanik Özellikler

NCC ve MA'nın, PLA'nın dayanım ve modülü üzerindeki etkileri çekme, üç noktadan eğme ve darbe testleri ile incelenmiştir. Numunelerin çekme dayanımı, çekme modülü ve çekme uzaması değerleri çekme testi; eğme dayanımı ve eğme modülü ise eğme testi ile belirlenmiştir. Numunelere ait darbe dayanımları ise hem +23°C hem -30°C'de gerçekleştirilen İzod darbe (çentikli) testleri ile elde edilmiştir. Kompozitlerin mekanik özelliklerinin temel olarak; polimer matrisin makromoleküler zincir yapısının mobilitesi, matristen sert ve güçlü olan takviyelendiriciye yük transferinin derecesi, takviyelendirici oranı, takviyelendiricinin en/boy oranı ve matrisin kristallik oranına bağlıdır. Ayrıca takviyelendirici matris arasındaki arayüzey etkileşiminin yeterli seviyede olması da kompozitin son özelliklerini etkilediği bilinmektedir [59]. Bu nedenle bu tez çalışmasında farklı yüzey özelliklerine sahip olan PLA ve NCC; MA ile uyumlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Mekanik özelliklerdeki değişimler takip eden alt başlıklarda irdelenmiştir.

5.4.1 Çekme Testi

Şekil 5.5'te PLA/NCC ve PLA-g-MA/NCC kompozitlerine ait gerilim-gerinim grafiği verilmiştir.



Şekil 5.5 Çekme testi verilerinden elde edilen gerilim-gerinim grafiği

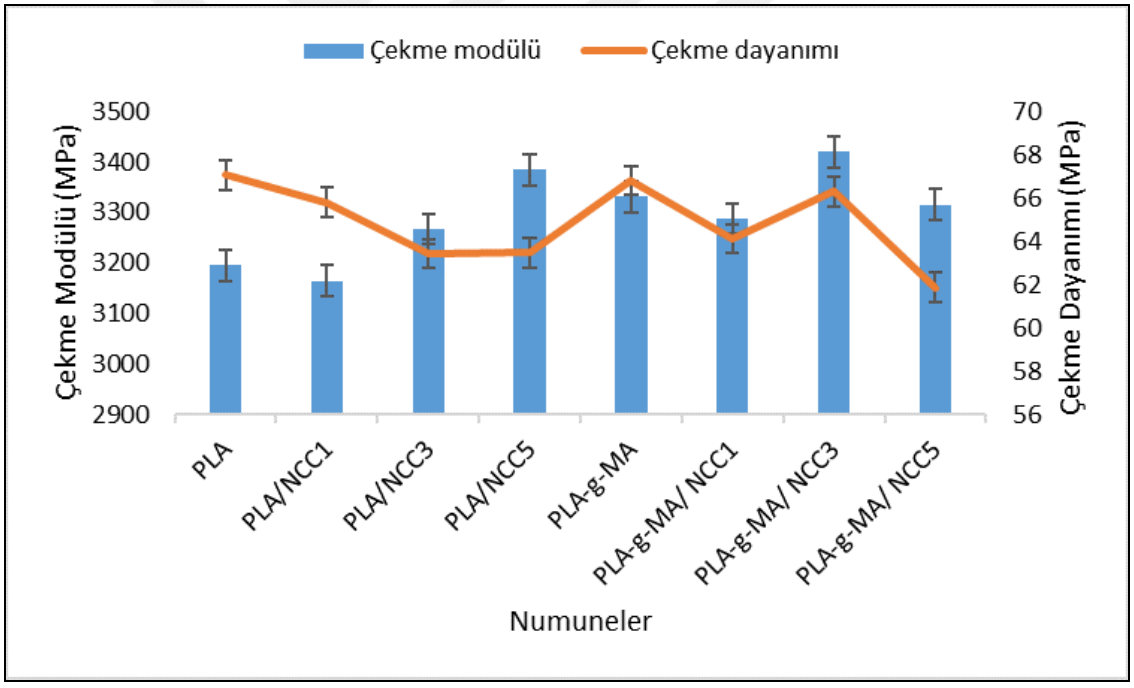
NCC takviyeli PLA kompozitlerin çekme testi sonuçları incelendiğinde; takviye oranı arrtıkça çekme modülü değerinin genellikle arttığı görülmüştür. %1 NCC katkılı kompozitte çekme modülünde düşüş görülürken, %3 ve %5 katkılı kompozitte çekme modülü değerlerinde sırasıyla %2,25 ve %5,94 artış görülmüştür. NCC katkısı arttıkça çekme mukavemeti ve kopmadaki uzama değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Jonoobi ve ark. PLA matrisine nanofibril selüloz katkılandırdıkları çalışmalarında, çekme dayanımı ve modülünde artış, kopma uzamasında azalma olduğunu raporlamışlardır [132]. John ve ark. yaptığı bir çalışmada ise PLA'nın çekme modülü değerlerinin NCC katkısı ile arttığı sonucuna varmışlardır [133]. Söz konusu tez çalışmasında NCC katkısı ile çekme mukavemetinde düşüş gözlenmesinin sebebi; dispersiyonun homojen olmaması, polimer-takviye etkileşiminin zayıf olması veya kompozit içerisinde nem

bulunması şeklinde yorumlanmıştır [56]. Çizelge 5.5'te tüm kompozit numunelere ait çekme mukavemeti, çekme modülü ve kopma uzaması değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.5 Kompozitlere ait çekme testi sonuçları

Numune	Çekme Mukavemeti (MPa)	Çekme Modülü (MPa)	Kopma Uzaması (%)
PLA	67,07	3195	28,21
PLA/NCC1	65,80	3164	31,01
PLA/NCC3	63,42	3267	6,88
PLA/NCC5	63,47	3385	5,61
PLA-g-MA	66,80	3331	12,18
PLA-g-MA/NCC1	64,10	3288	7,59
PLA-g-MA/NCC3	66,31	3420	7,03
PLA-g-MA/NCC5	61,86	3315	7,44

Çekme dayanımı ve modülü arasındaki ilişkiyi belirleyebilmek amacıyla Şekil 5.6'da verilen grafik hazırlanmış ve değerlerin karşılaştırmaları yapılmıştır.



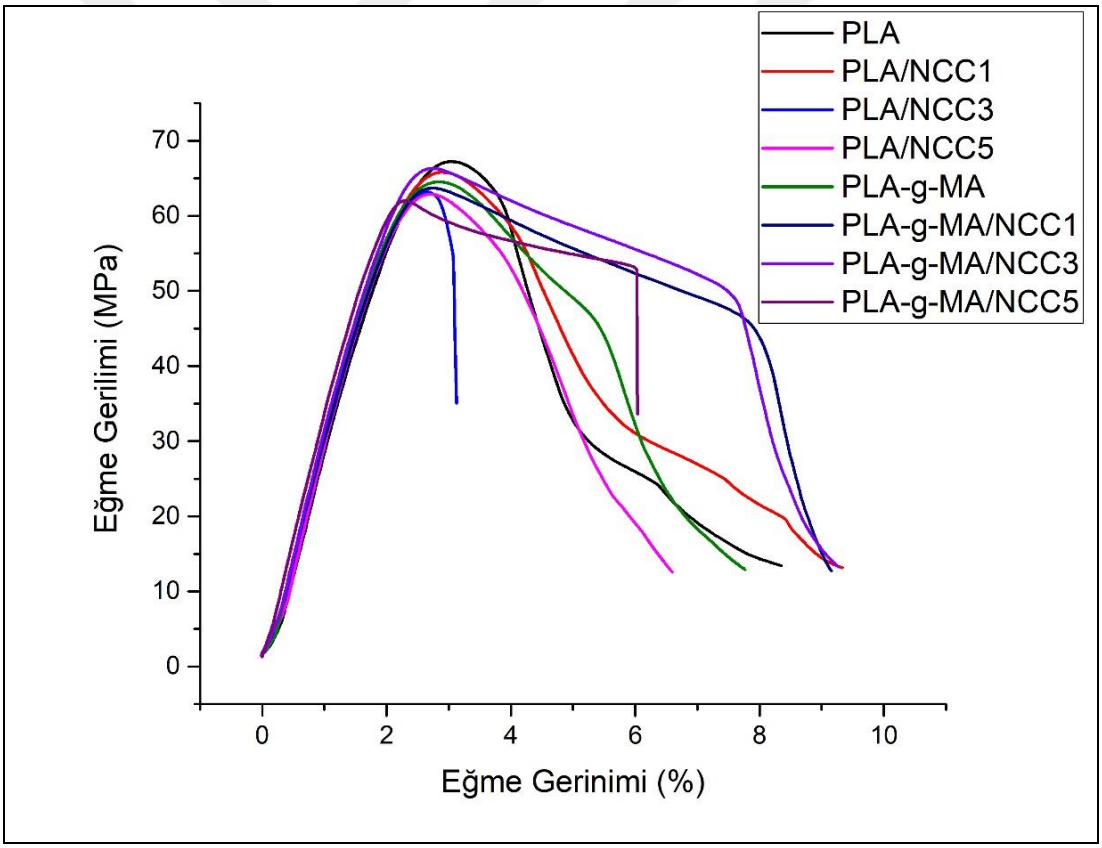
Şekil 5.6 Kompozitlerin çekme modülü ve çekme dayanımları

MA uyumlaştırıcısı kullanılan PLA kompozitlerin çekme testi sonuçları incelendiğinde; kopma uzaması ve çekme dayanımı değerlerinde saf PLA'ya göre azalma olduğu görülmüştür. Ayrıca çekme modülü değerlerinin MA graftlama işlemi görmeyen kompozitlerden daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. PLA-g-MA (3331 MPa) ve PLA-g-MA/NCC3 (3420 MPa) karşılaştırıldığında NCC katkısının çekme modülünü %2,67

arttırdığı görülmüştür. Yan Li ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada MA graftlanmış PLA'ya rami fiberleri takviye edilmiş, çekme dayanımının artmasının yük trasferini sağlayan fiberin MA ile arayüzey etkileşimini arttırmasından kaynaklandığı rapor edilmiştir [13], [26]. Literatür bilgileri de NCC ve MA kullanımının PLA polimerinin mekanik özelliklerini iyileştirdiğini söylemektedir. PLA-g-MA/NCC3 (3420 MPa) ve PLA/NCC3 (3267 MPa) kompozitlerinde uyumlaştırıcının çekme modülü üzerindeki etkisine bakıldığında ise %4,68 artış gözlemlenmiştir. Birçok araştırmacı mekanik özellikleri iyileştirdiğinden maleik anhidritin biyopolimerlerin matris-takviye veya matris-matris uyumlaştırmasında en etkili uyumlaştırıcı olduğunu belirtmektedir [134].

5.4.2 Eğme Testi

Eğme testi verilerinden elde edilen gerilim-gerinim grafiği Şekil 5.7'de sunulmuştur.



Şekil 5.7 Eğme testi verilerinden elde edilen gerilim-gerinim grafiği

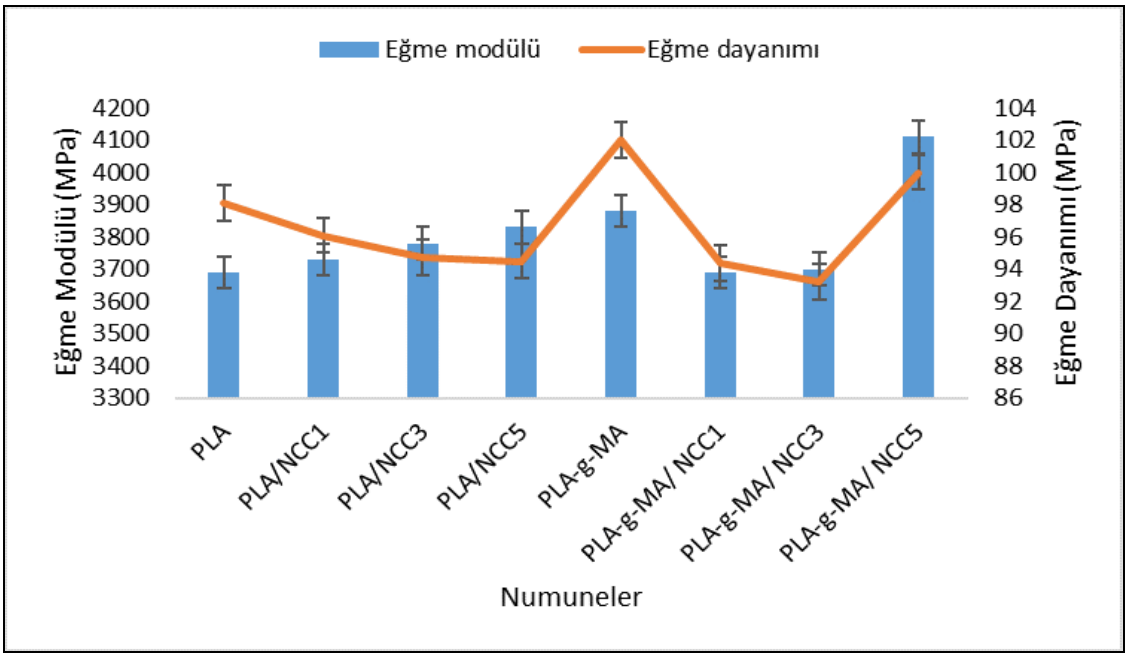
Çizelge 5.6'de verilen eğme testi sonuçları incelendiğinde MA uyumlaştırıcı bulunmayan kompozitlerde eğme dayanımında azalma görülürken, eğme modülünde

değişim görülmüştür. Üretilen kompozitlerde en yüksek eğme modülü (4110 MPa) ve eğme dayanımına (100 MPa) sahip kompozit PLA-g-MA/NCC5 olmuştur.

Çizelge 5.6 Kompozitlere ait eğme testi sonuçları

Numune	Eğme Dayanımı (MPa)	Eğme Modülü (MPa)
PLA	98,1	3690
PLA/NCC1	96,1	3730
PLA/NCC3	94,7	3780
PLA/NCC5	94,5	3830
PLA-g-MA	102	3880
PLA-g-MA/NCC1	94,4	3690
PLA-g-MA/NCC3	93,2	3700
PLA-g-MA/NCC5	100	4110

Kompozitlerin eğme modülü ve eğme dayanımı sonuçlarının karşılaştırılması Şekil 5.7'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde genellikle NCC ve MA katkısının eğme modülüne olumlu yönde etki gösterdiği söylenebilir. Bunun sebebi ise eğme kuvvetleri altında bulunan kompozitlerin NCC ile olan etkileşimin artması olabilir. Eğme dayanımının azalması ile eğme modülündeki artış grafikten rahatlıkla görülebilmektedir. Fiber ve selüloz esaslı takviyelendirici arasındaki zayıf adezyondan dolayı PLA kompozitlerin eğme dayanımının azaldığı literatürde de bildirilmiştir [90].



Şekil 5.7 Kompozitlerin eğme modülü ve eğme dayanımları

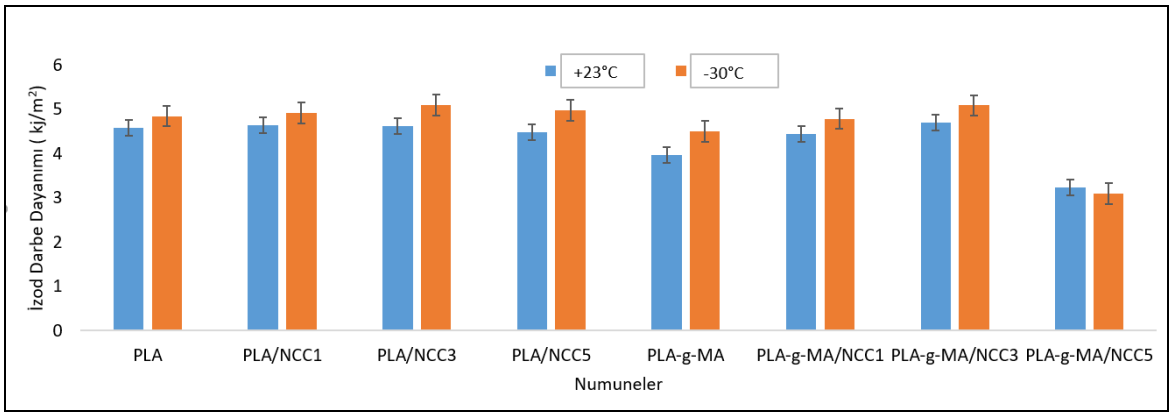
5.4.3 Darbe Testi

Darbe testleri +23°C ve -30°C'de gerçekleştirilmiştir. İzod darbe testi sonuçları Çizelge 5.7'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde +23°C'de en yüksek darbe dayanımına sahip kompozitin PLA-g-MA/NCC3 (4,71 kJ/m^2), en düşük darbe dayanımına sahip kompozitin ise PLA-g-MA/NCC5 (3,23 kJ/m^2) olduğu görülmüştür. -30°C'de yapılan darbe testleri sonucunda da PLA/NCC3 (5,10 kJ/m^2) en yüksek, PLA-g-MA/NCC5 (3,10 kJ/m^2) en düşük darbe dayanımı göstermiştir. Test sonuçlarına göre bakıldığında MA'nın darbe dayanımını iyileştirdiği söylenebilmektedir.

Çizelge 5.7 Kompozitlere ait darbe testi sonuçları

Numune	**İzod Darbe Mukavemeti, Çentikli (kJ/m^2)**	**İzod Darbe Mukavemeti, Çentikli (kJ/m^2)**
Şartlar	**(+23°C'de)**	**(-30°C'de)**
PLA	4,59	4,85
PLA/NCC1	4,64	4,92
PLA/NCC3	4,63	5,10
PLA/NCC5	4,49	4,98
PLA-g-MA	3,96	4,51
PLA-g-MA/NCC1	4,44	4,79
PLA-g-MA/NCC3	4,71	5,09
PLA-g-MA/NCC5	3,23	3,10

Litertür çalışmalarına göre takviye ve matris adezyonu ile aglomerasyon davranışı darbe dayanımı için kritiktir. Takviyelendiricilerin aglomerasyonu sonucu oluşan bölgesel gerilimler, darbe karşısında çatlakların ilerlemesi için daha az enerji gerektirir [13]. Dolayısıyla kompozitin darbe dayanımı düşer. Shojaeiarani ve ark. yaptıkları çalışmada yüzey modifikasyonu uygulanmış ve uygulanmamış NCC katkılı PLA kompozitler üretmişler ve darbe dayanımlarının yüzey işlemi ile arttığını raporlamışlardır [135]. Gao ve Qiang benzer çalışmalarında selüloz ile PLA'nın darbe dayanımını arttırdığını bildirmişlerdir [136]. Farklı sıcaklıklarda elde edilen darbe sonuçlarının karşılaştırılması Şekil 5.8'da verilmiştir.



Şekil 5.8 Kompozitlerin farklı sıcaklıklardaki darbe dayanımları

5.5 Termal Özellikler

Numunelere ait termal özellikler; DSC, TGA, HDT ve Vicat Yumuşama Sıcaklığı tayini ile belirlenmiştir. Takip eden alt konu başlıklarında analiz sonuçları değerlendirilmiştir.

5.5.1 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

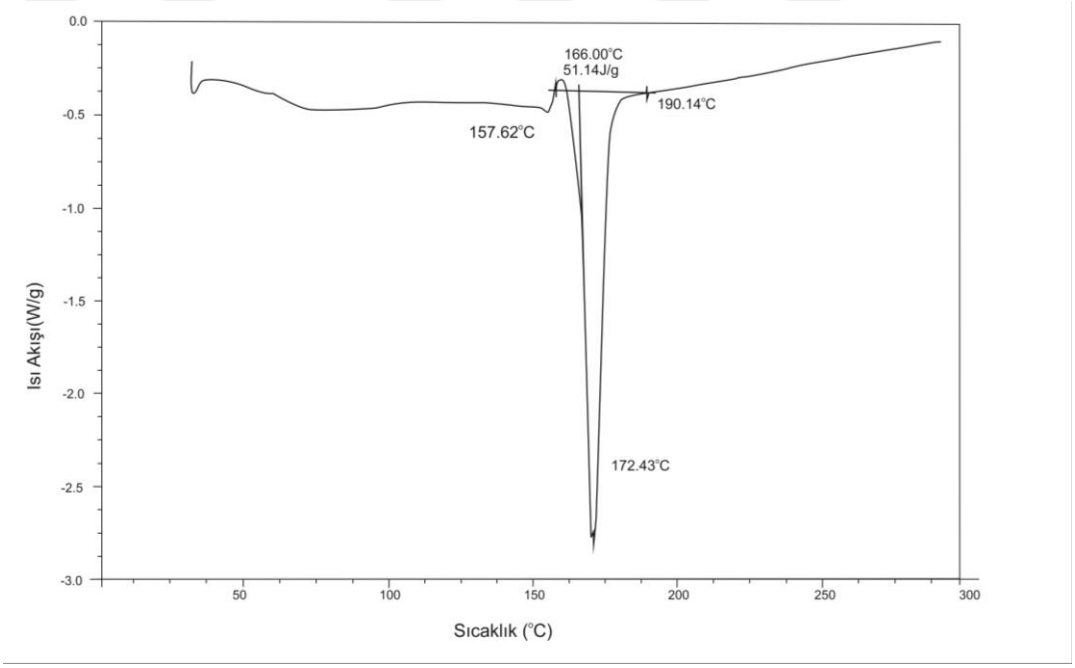
NCC içeriğinin ve uyumlaştırıcının termal özelliklere etkisinin görülebilmesi için yapılan DSC analizinden elde edilen erime sıcaklığı değerleri Çizelge 5.8'de sunulmuştur.

Çizelge 5.8 DSC analizi ile elde edilen erime sıcaklıkları (T_e)

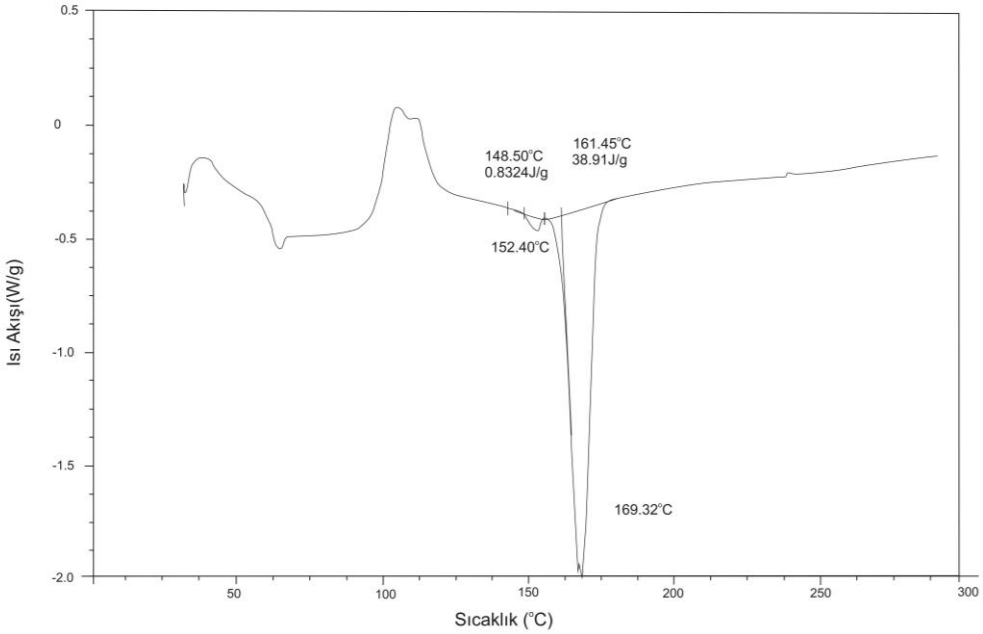
Numune	Tm (°C)
PLA	172.43
PLA/NCC1	169.32
PLA/NCC3	170.53
PLA/NCC5	169.41
PLA-g-MA	166.46
PLA-g-MA/NCC1	168.70
PLA-g-MA/NCC3	169.40
PLA-g-MA/NCC5	168.78

İlk ısıtma taramasından erime sıcaklığı (T_e) ve entalpisi (ΔH_m) elde edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında; NCC katkısıyla birlikte T_e sıcaklığında sürekli bir düşüş görülmüştür. Ayrıca kompozitlerin erime entalpilerinin MA ilavesiyle de azaldığı sonucuna varılmıştır. MA uyumlaştırıcısının kullanıldığı kompozitlerde, NCC içeriğinin artması ile beraber erime entalpilerinde ise genellikle artış görülmüştür. Sadece NCC katkısının etkisinin

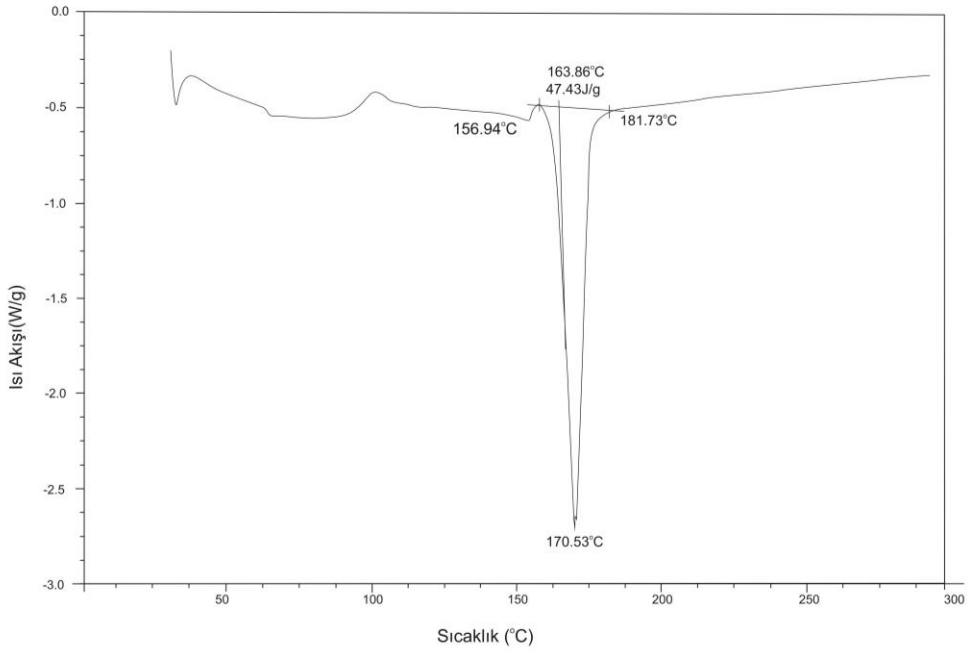
incelendiği numunelerde, NCC katkısı ile beraber erime entalpisinde düşüş olduğu belirlenmiştir. Han ve ark. nanoselüloz kristaller içeren PLA film üretimi çalışmalarında da erime entalpisi değerinin artmasını selülozun PLA'nın kristalinitesini arttırmasına bağlamışlardır [72]. Sanchez-Garcia ve Lagaron yaptıkları çalışmalarda da saf PLA'ya göre Tg sıcaklığında azalma olduğu sonucuna varmışlardır [137]. Tüm bu termal davranışların nano selüloz kristalitin PLA'ya katılması ile kristalleşmeyi arttırması ile ilgili olduğu önerisinde bulunmuşlardır. Şekil 5.10, Şekil 5.11, Şekil 5.12'e bakıldığında Şekil 5.9'da verilmiş PLA numunesine ait DSC eğrisinde görülmeyen bir pike rastlanılmaktadır. Yaklaşık 100-110°C civarında görülen bu pik NCC varlığıyla oluşan kristalleşme pikidir. Camsı geçiş sıcaklıklarında dikkate değer bir değişiklik görülmemiştir.



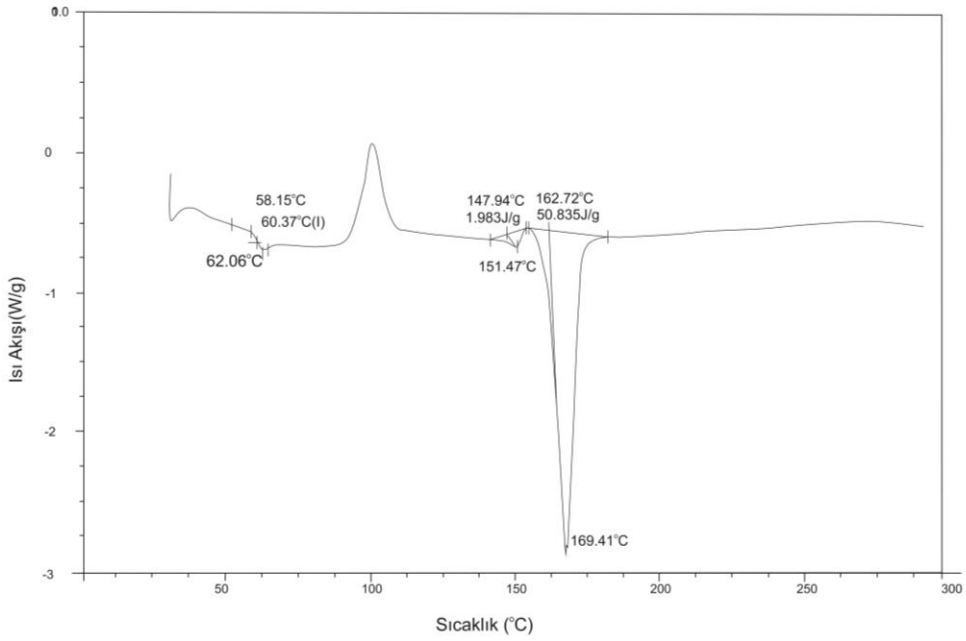
Şekil 5.9 PLA numunesine ait DSC eğrisi



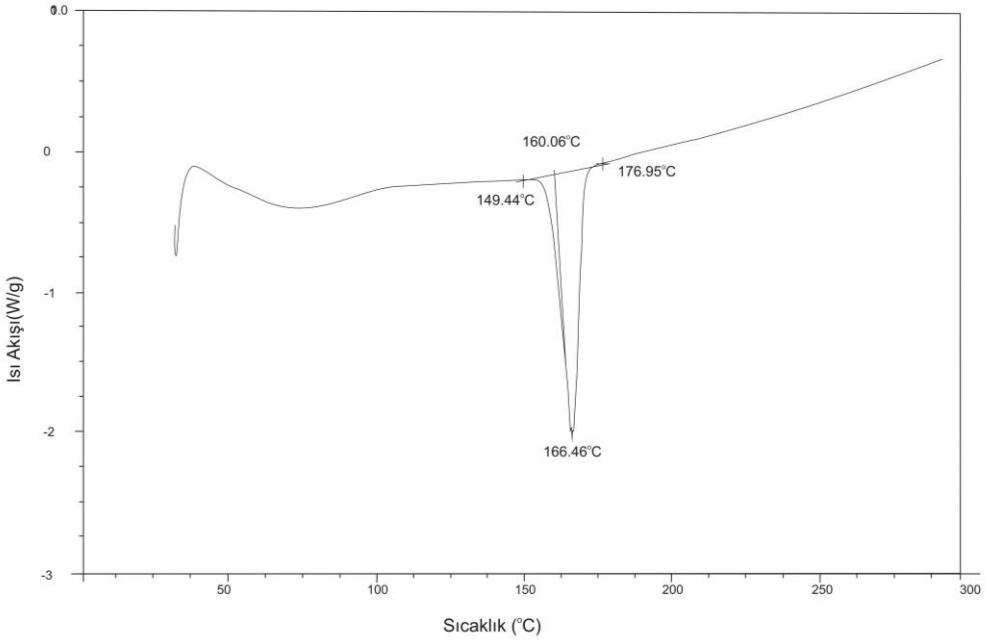
Şekil 5.10 PLA/NCC1 numunesine ait DSC eğrisi



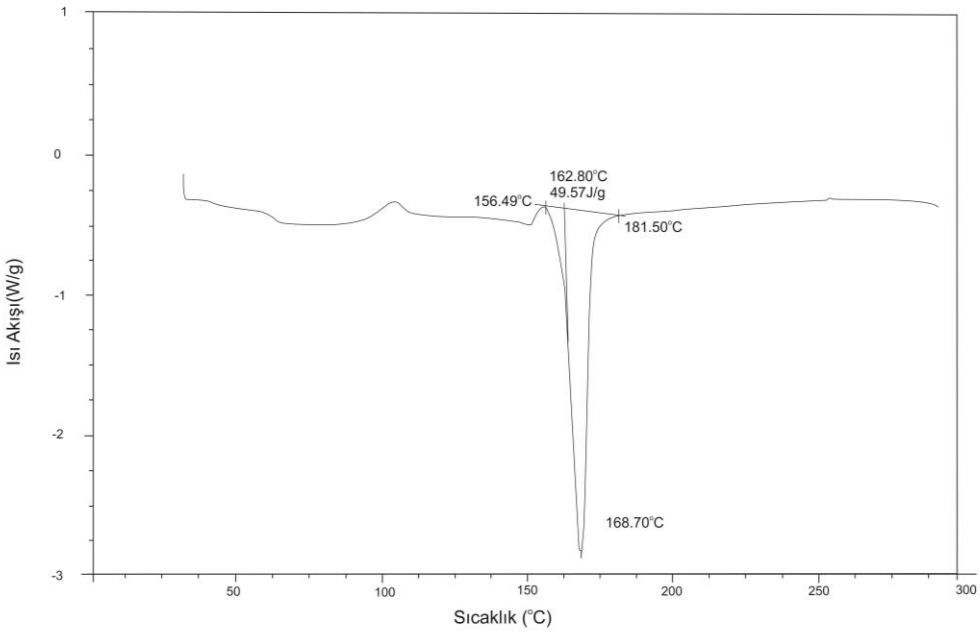
Şekil 5.11 PLA/NCC3 numunesine ait DSC eğrisi



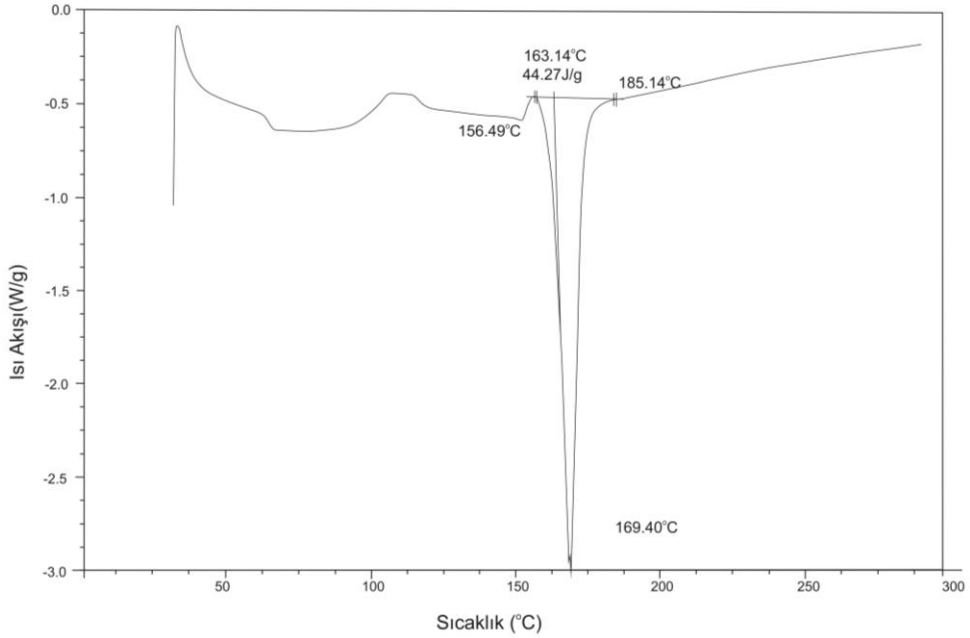
Şekil 5.12 PLA/NCC5 numunesine ait DSC eğrisi



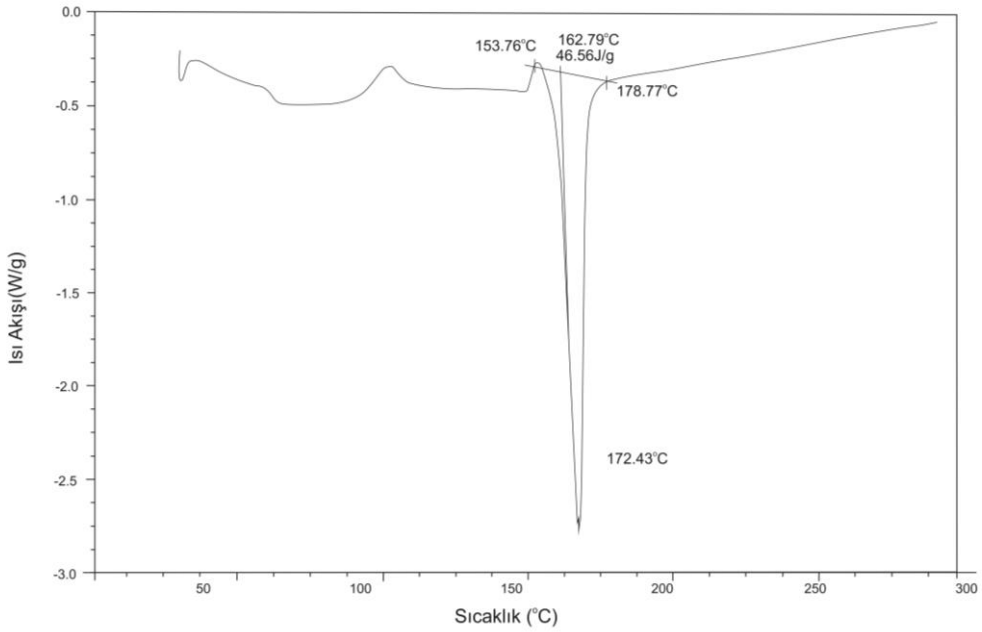
Şekil 5.13 PLA-g-MA numunesine ait DSC eğrisi



Şekil 5.14 PLA-g-MA/NCC1 numunesine ait DSC eğrisi



Şekil 5.15 PLA-g-MA/NCC3 numunesine ait DSC eğrisi



Şekil 5.16 PLA-g-MA/NCC5 numunesine ait DSC eğrisi

Şekil 5.14, Şekil 5.15 ve Şekil 5.16'deki grafikler incelendiğinde ise Şekil 5.13'ten farklı olarak 100-110°C civarında kristalleşme pikine rastlanmıştır. NCC katkılı PLA-g-MA numunelerinin T_g sıcaklıklarında değişiklik olmamıştır.

5.5.2 Termogravimetrik Analiz (TGA)

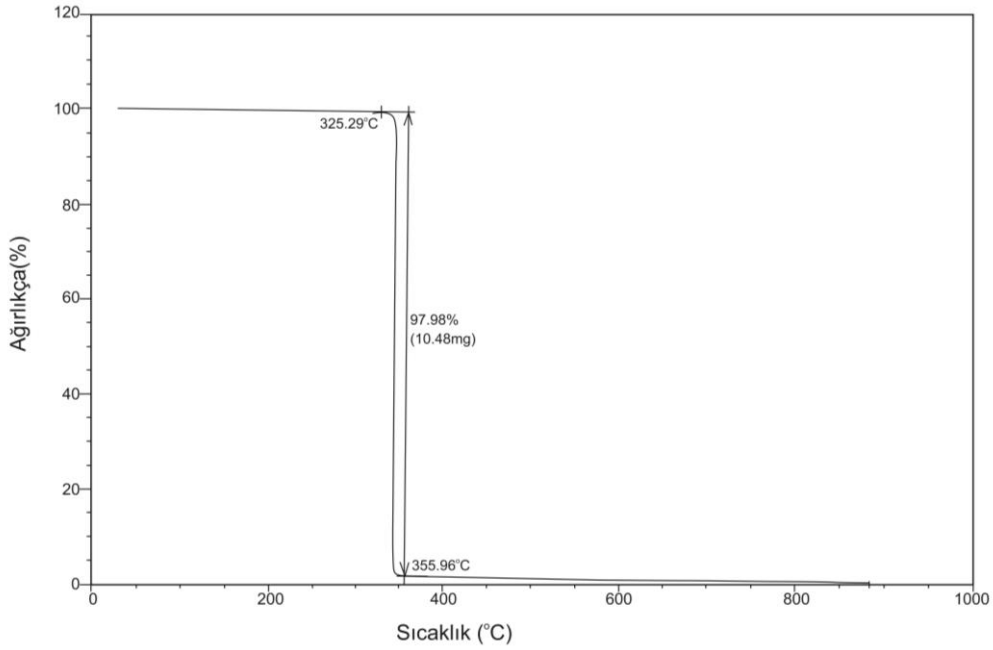
TGA, polimerik malzemelerin termal bozunmasını incelemek için kullanılan önemli bir analizdir. Bozulma sonrası uçucu ürünün oluşumu nedeniyle kütle kaybı, sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak izlenebilir [18]. Üretilen kompozitlerin zamana ve sıcaklığa bağlı olarak kütlesindeki azalma TGA ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.9 Kompozitlere ait TGA grafiklerinden elde edilen bozunma sıcaklıkları

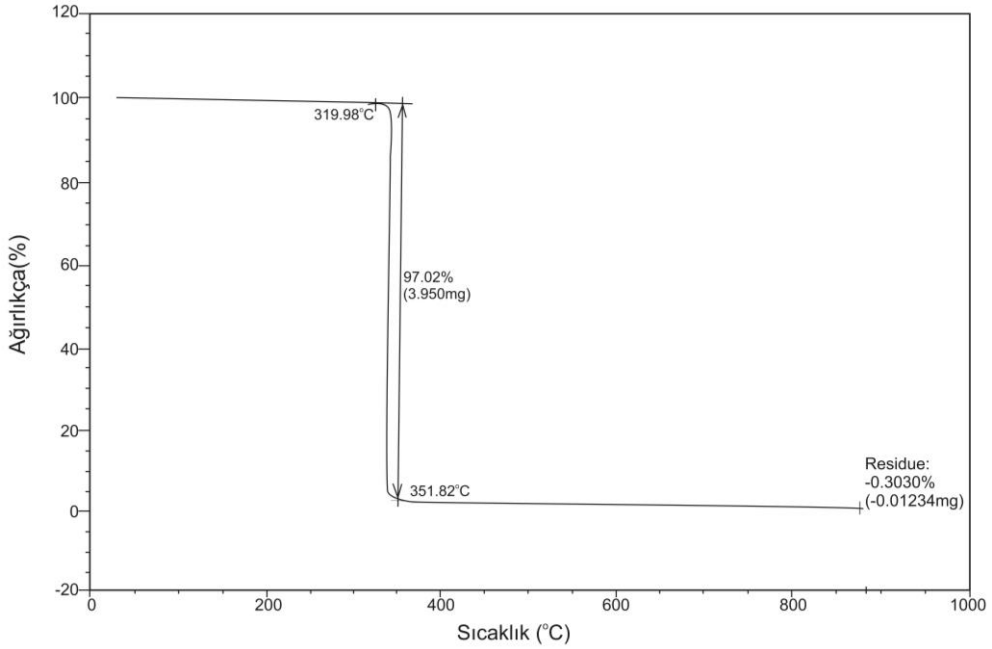
Numune	T_{ilk} (°C)	T_{Son} (°C)
PLA	325,29	355,96
PLA/NCC1	319,98	351,82
PLA/NCC3	272,84	385,82
PLA/NCC5	279,05	372,29
PLA-g-MA	155,83	370,77
PLA-g-MA/NCC1	309,15	362,41
PLA-g-MA/NCC3	321,50	360,16
PLA-g-MA/NCC5	241,47	372,29

Sonuçlar incelendiğinde kompozitlerin ilk bozunma sıcaklıkları (T_{ilk}) saf PLA'ya göre azalmıştır. MA etkisiyle bozunma sıcaklığında saf PLA'ya göre çok fazla düşüş olmasına rağmen, ağırlıkça %1 ve %3 katkılı PLA-g-MA kompozitlerde T_{ilk} sıcaklığında az bir düşüş görülmüştür. Literatüre bakıldığında PLA bir bozunma aşamasına sahiptir. Nanokompozit yapılarda iki veya üç bozunma aşaması görülebilmektedir. Chang ve ark.'nın yaptığı bir çalışmada önemli bir kimyasal bağ yoksa, saf PLA ve selüloz takviyeli PLA'nın aynı sıcaklıklarda bozunabildiği raporlanmıştır [138]. Başka bir çalışmada ise polimer matrise MCC katıldığında, MCC'nin yapısında bulunan yüksek kristaliniteye sahip selüloz I'den dolayı termal bozunma sıcaklığını yükselttiği belirtilmiştir [139].

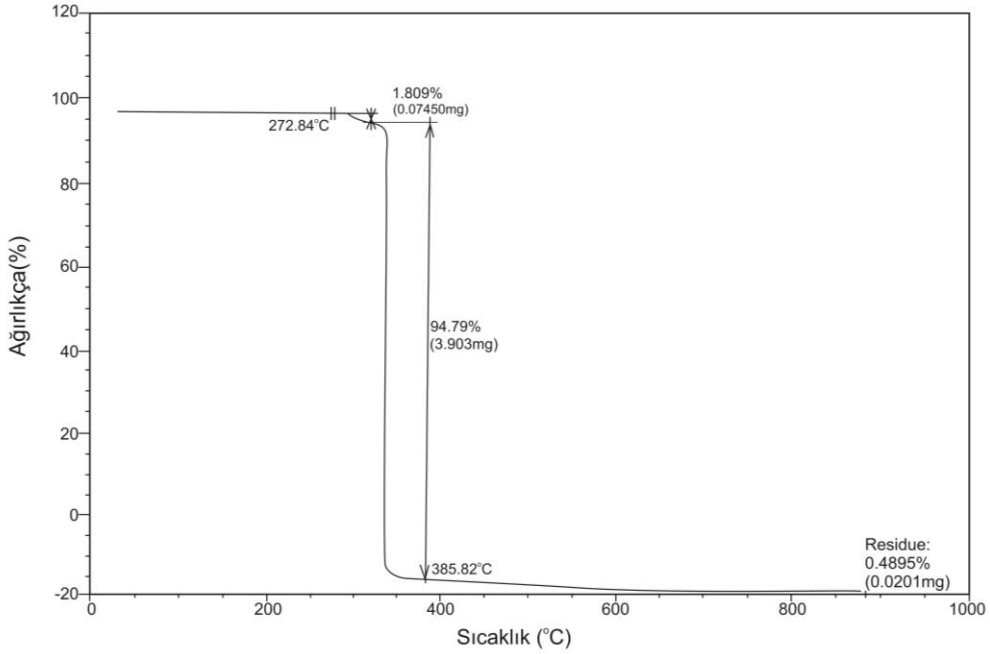
PLA, PLA/NCC1, PLA/NCC3 ve PLA/NCC5 numunelerine ait TGA eğrileri sırasıyla Şekil 5.17, Şekil 5.18, Şekil 5.19 ve Şekil 5.20'de verilmiştir.



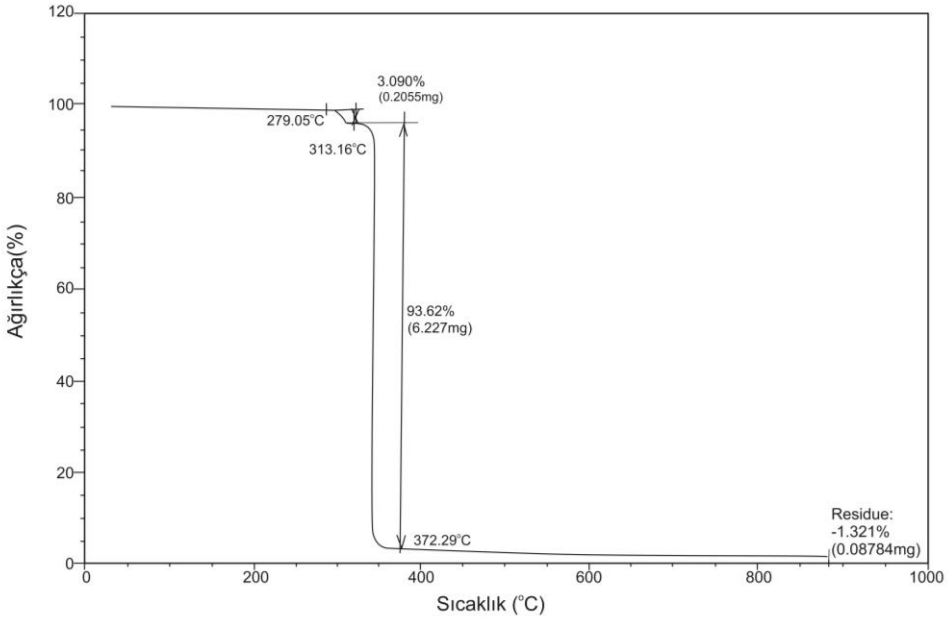
Şekil 5.17 PLA numunesine ait TGA eğrisi



Şekil 5.18 PLA/NCC1 numunesine ait TGA eğrisi



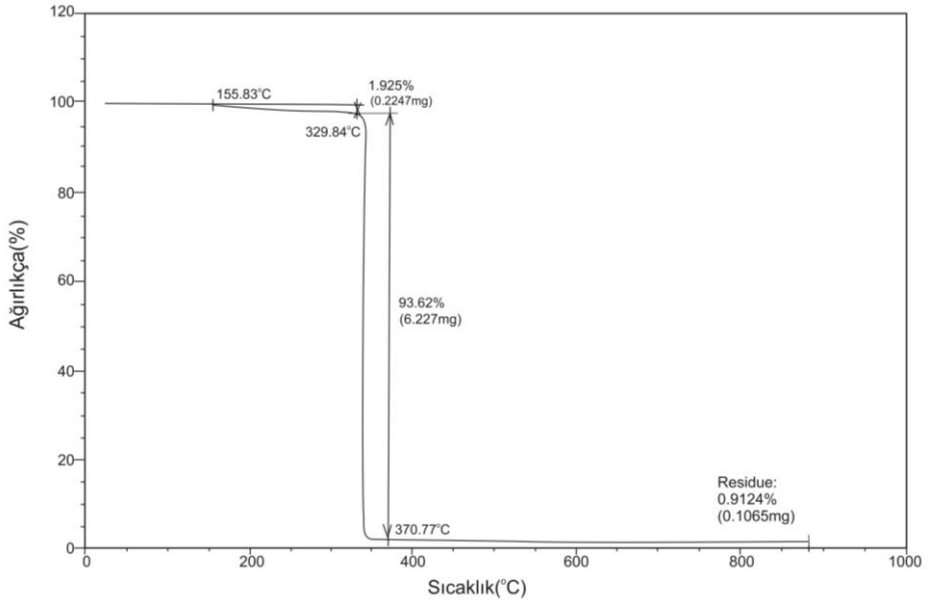
Şekil 5.19 PLA/NCC3 numunesine ait TGA eğrisi



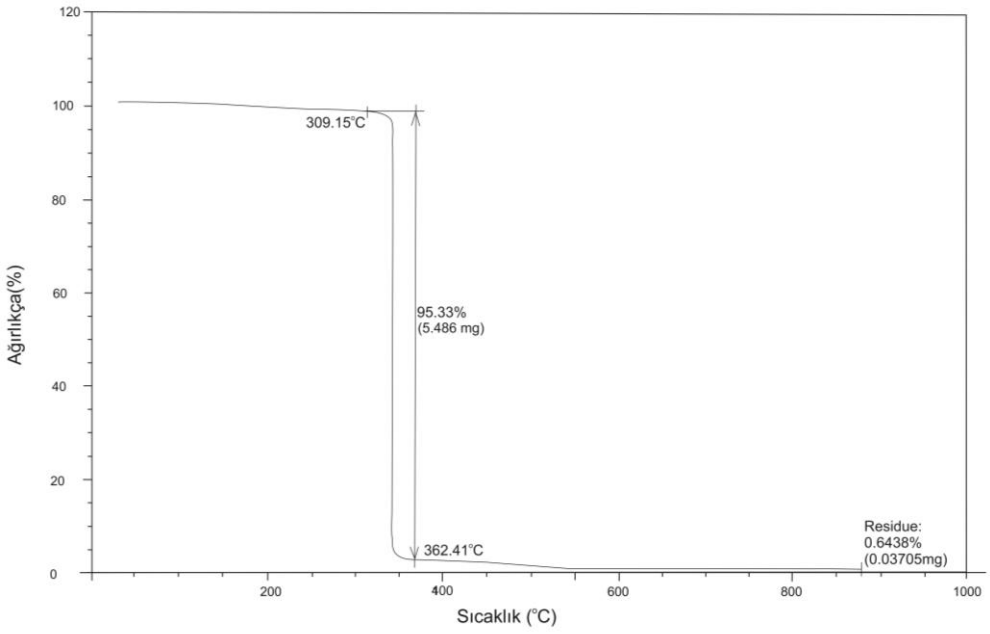
Şekil 5.20 PLA/NCC5 numunesine ait TGA eğrisi

PLA/NCC3 ve PLA/NCC5 numunelerinde NCC içeriğinin etkisiyle ikinci kademede de bozunma görülmüştür. Kompozitlerin NCC ilavesiyle birlikte ilk bozunma sıcaklıklarında (T_{ilk}) düşüş belirlenmiştir. Son bozunma sıcaklıklarına ait verilere göre son bozunma sıcaklıkları (T_{son}) PLA numunesinde 355,96°C, PLA/NCC3 numunesi 385,82°C olarak belirlenmiştir. PLA-g-MA, PLA-g-MA/NCC1, PLA-g-MA/NCC3 ve PLA-g-MA/NCC5

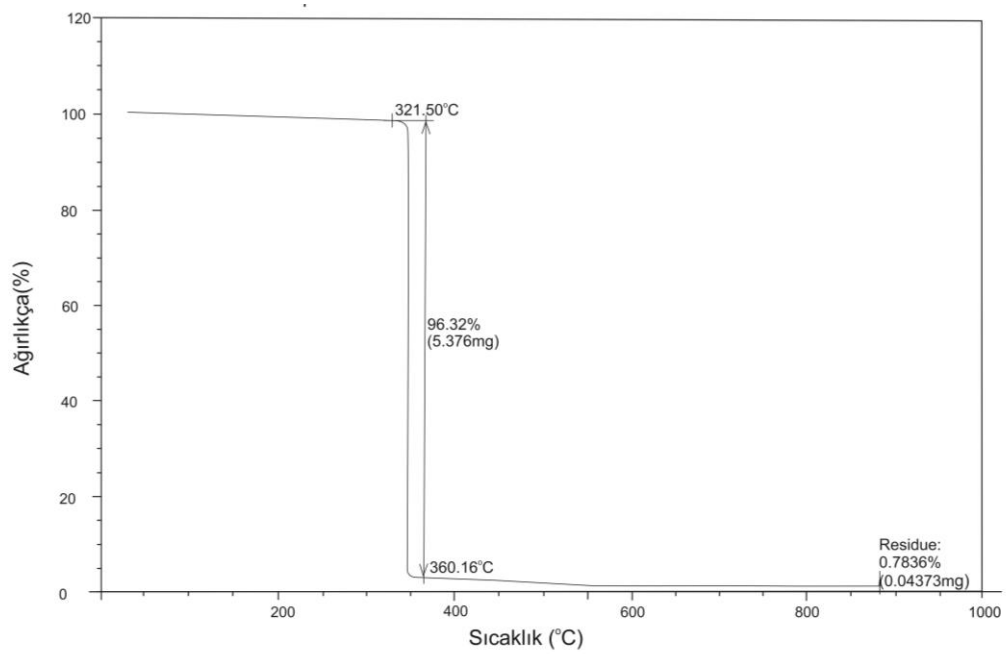
numunelerine ait TGA eğrileri sırasıyla, Şekil 5.22, Şekil 5.23, Şekil 5.24 ve Şekil 5.26'da verilmiştir.



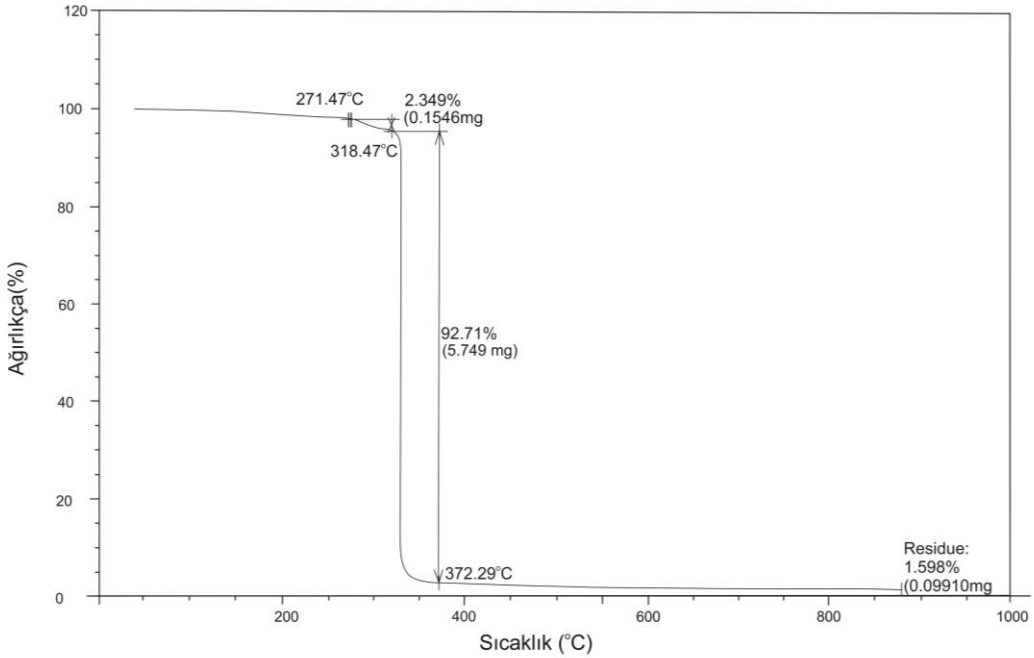
Şekil 5.21 PLA-g-MA numunesine ait TGA eğrisi



Şekil 5.22 PLA-g-MA/NCC1 numunesine ait TGA eğrisi



Şekil 5.23 PLA-g-MA/NCC3 numunesine ait TGA eğrisi



Şekil 5.24 PLA-g-MA/NCC5 numunesine ait TGA eğrisi

MA uyumlaştırıcısının kullanıldığı numuneler incelendiğinde; PLA-g-MA bileşimli kompozitin 155,83°C, PLA-g-MA/NCC3 bileşimine sahip kompozitin ise 321,50°C'de bozunmaya başladıkları görülmüştür. Kompozitlerin T_{son} değerlerine bakıldığında PLA-g-MA ve PLA-g-MA/NCC5 numuneleri için sırasıyla 370,77°C ve 372,29°C değerlerinin elde edildiği görülmüştür.

5.5.3 Yük Altında Eğilme Sıcaklığı Tayini (HDT)

Yük altında yüksek sıcaklıklarda çalışan yapısal parçalara uygulanması önem teşkil eden HDT testi eğme numuneleri ile yapılmaktadır. 1,80 MPa altında yapılan HDT test sonuçları Çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.10 Kompozit numunelerin HDT testi sonuçları

Numune	Yük Altında Bozunma Sıcaklığı (HDT) (°C)
PLA	49,3
PLA/NCC1	49,2
PLA/NCC3	48,6
PLA/NCC5	49,4
PLA-g-MA	43,0
PLA-g-MA/NCC1	47,3
PLA-g-MA/NCC3	48,4
PLA-g-MA/NCC5	42,4

Test verilerine göre PLA numunesine ait HDT değeri 49,3°C olarak bulunmuştur. PLA/NCC5 numunesinde NCC katkısı ile düşük de olsa artış görülmüş ve HDT değeri 49,4°C'ye yükselmiştir. MA uyumlaştırıcısı ile PLA'nın HDT değeri düşse de, %1 ve %3 NCC ilavesi ile birlikte HDT değerleri sırasıyla 47,3°C ve 48,4°C çıkarken, %5 NCC katkılı PLA-g-MA/NCC5 numunesinde 42,4°C'ye düşmüştür. Litatürde yapılan çalışmalara göre HDT değerinin artması takviyelendiricinin matriste iyi dağılması, arayüzey etkileşimi, kalıp sıcaklığı, uyumlaştırıcı kullanımı veya takviyelendiriciye modifikasyon yapılmasıyla ilişkilendirilmiştir [127], [140], [141]. Tg sıcaklığı ile kristaliniteyi arttırmak veya takviyelendirici kullanmak HDT sıcaklığını arttırmak için önemli yöntemlerdir [13].

5.5.4 Vicat Yumuşama Sıcaklığı Tayini

Vicat yumuşama sıcaklığı (VST), belirli bir sıcaklıkta kullanılan ve normal durumdan yumuşamaya dönüştürülen bir malzemenin dönüşüm noktasını yansıtmaktadır. Test edilen numunenin seçilen bir sıcaklık rampası kullanılarak belirli bir yük altında 1 mm derinliğe kadar düz bir iğne ile girildiği sıcaklık ''vicat yumuşama sıcaklığı'' olarak tanımlanmaktadır [26]. Üretilen kompozitlerin bu dönüşüm sıcaklıkları belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.11'de verilmiştir.

Çizelge 5.11 Kompozitlere ait Vicat Yumuşama Sıcaklıkları

Numune	Vicat Yumuşama Sıcaklığı (°C)
PLA	60,8
PLA/NCC1	58,4
PLA/NCC3	58,3
PLA/NCC5	58,9
PLA-g-MA	56,3
PLA-g-MA/NCC1	59,1
PLA-g-MA/NCC3	60,4
PLA-g-MA/NCC5	54,5

NCC takviyeli numunelerde VST değerinde azalma olduğu belirlenmiştir. MA ilavesiyle birlikte VST değeri azalmıştır. MA uyumlaştırıcısının kullanıldığı numunelerde VST değerinde ağırlıkça %3 NCC katkısına kadar artış, bu değerin üzerinde ise azalma görülmüştür.

5.6 Genel Sonuçlar

Takviyelendirici olarak NCC, matris olarak PLA, uyumlaştırıcı olarak ise PLA'nın kullanıldığı deneysel çalışmalarda kompozitler, eriyik karıştırma yöntemi kullanılarak çift vidalı ekstrüzyon ile üretilmiştir. Ekstrüzyon prosesi ile üretilen granüller gerekli şartlarda kurutma işleminden geçtikten sonra enjeksiyon kalıplama cihazı ile çekme ve darbe numuneleri üretilmiştir. Deneysel çalışmalar kapsamında üretilen kompozitlere, endüstriyel uygulamalarda uygulanabilirliğini belirleyebilmek için bazı analizler uygulanmıştır. Yapılan bu analizler kapsamında ilk aşamada yapısal özellikleri anlayabilmek amacıyla FTIR ve XRD analizleri yapılmıştır. Bu sayede kompozitlerin iç yapıları aydınlatılmış, matris ve takviye arasındaki etkileşimler ile kristal yapı hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Ardından NCC'nin PLA içerisindeki dağılımı ve MA'nın PLA-NCC arayüzey etkileşimine etkisinin anlaşılabilmesi için SEM ile iç yapı incelenmiş, dispersiyon ve arayüzey uyumunu etkileyen faktörler hakkında yorumlar yapılmıştır. NCC ve MA kullanımının eriyik akış indeksi, nem içeriği ve yoğunluk değerlerine etkisi belirlenmiştir. Çekme ve eğme yükleri ile darbe kuvveti karşısında malzemede meydana gelen değişimler gözlemlenmiş ve yorumlanmıştır. Elde edilen sonuçlar iki başlık altında aşağıda özetlenmiştir.

5.6.1 NCC İçeriğinin Kompozitlerin Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi

- FTIR analizleri verileri incelendiğinde saf PLA ve PLA/NCC kompozitlerde benzer pikler görülmüş, literatürde buna sebep olarak NCC içeriğinin az olması veya matris- takviye arayüzey etkileşiminin zayıf olması gösterilmiştir.

- XRD sonuçları incelendiğinde tüm numunelerin saf PLA ile benzer kırınım açısında pikler verildiği görülmüştür. Dolayısıyla yüksek ısıda prosesten geçen kompozitlerde istenmeyen bir kristallenme olmadığı sonucuna varılmıştır.

- Morfolojik analiz için kullanılan SEM görüntülerinden ağırlıkça %1 ve %3 NCC katkılı kompozitlerde dispersiyonun daha homojen olduğu, NCC içeriği arttıkça homojen dağılımdan uzaklaşıldığı ve aglomerasyon oluşumu başladığı gözlenmiştirr.

- PLA/NCC3 (5,12 g/10 dk) numunesi en yüksek MFI değerine sahip olurken, PLA/NCC5 (0,127 g/10 dk) numunesinin MFI değerinde çok fazla düşüş görülmüştür. Bunun sebebinin; NCC'nin PLA matrisi ile etkileşiminin viskozite değerlerini düşürmesiyle ilgili olduğu yorumu yapılmıştır. Kompozitlerin yoğunluk değerlerine çok büyük fark görülmemekle birlikte PLA/NCC1 (11,243 g/cm^3) numunesi en düşük yoğunluk değeri göstermiştir. Nem ölçümleri sonuçları ise %5 NCC içeren PLA/NCC5 (%0,127) bileşimli numunenin en yüksek, PLA/NCC1 (%0,0743) numunenin ise en düşük nem içeriğine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Selüloz esaslı fiberlerin hidrofilik doğasından dolayı kompozitin nem miktarını arttırdığı, bu durumun kompozitlerin zayıf mekanik özellikler ve düşük boyutsal stabilite göstermesine yol açtığı belirlenmiştir. Tüm hammaddelerin proses öncesinde dikkatli bir şekilde kurutulması gerektiği belirlenmiştir.

- Mekanik testlerin sonuçları; NCC ilavesi ile PLA/NCC1 numunesi hariç diğer PLA kompozitlerin çekme dayanımları ve çekme modüllerinde artış olduğunu fakat, kopma uzamalarında azalma meydan geldiğini göstermiştir. PLA/NCC5 (3385 MPa) bileşimli numunenin en yüksek çekme modülüne, PLA (67,7 MPa) bileşimli numunenin ise en yüksek çekme dayanımına sahip olduğu belirlenmiştir. En düşük kopma uzaması diğeri ise %5,61 ile PLA/NCC5

numunesine ait olmuştur. NCC ilavesinin artışı ile birlikte eğme dayanımında artış, eğme modülünde azalma olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin ise eğme kuvvetleri altında matris-takviyelendirici arayüzey etkileşiminin artması olduğu düşünülmektedir. Eğme testleri sonucunda PLA/NCC5 (3830 MPa) numunesi en yüksek eğme modülü, PLA (98,1 MPa) numunesi ise en yüksek eğme dayanımını göstermiştir. Darbe tesleri sonuçları incelendiğinde +23°C'de en yüksek darbe dayanımına sahip kompozitin PLA-g-MA/NCC3 (4,71 kJ/m^2), en düşük darbe dayanımı gösteren kompozitin ise PLA-g-MA/NCC5 (3,23 kJ/m^2) olduğu görülmüştür. -30°C'de yapılan darbe testleri sonucuna göre PLA/NCC3 (5,10 kJ/m^2) bileşimli kompozit en yüksek, PLA-g-MA/NCC5 (3,10 kJ/m^2) bileşimli kompozit ise en düşük darbe dayanımı göstermiştir.

- DSC ve TGA analizlerinden elde edilen verilere göre termal davranışlarda iyileşme gözlemlenememiştir. Kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıklarında değişim görülmezken, erime sıcaklıkları ve entalpilerinde azalma olduğu belirlenmiştir. HDT ve Vicat yumuşama sıcaklığı tayini sonuçlarına bakıldığında NCC ilavesinin HDT ve VST değerine etkisinin düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

5.6.2 MA Uyumlaştırıcısının Kullanılmasının Kompozitlerin Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi

- MA uyumlaştırıcısı kullanılan numuneler ile kullanılmayan numunelerin IR spektrumları benzerdir. Bunun sebebinin hem saf PLA'da hem de uyumlaştırma sonrası yapıda oluşan C-C(O)-O gerilme bağlarının varlığı olabileceği değerlendirmesi yapılmıştır. XRD sonuçları tüm numunelerin saf PLA ile benzer kırınım açısına sahip pikler verdiği belirlenmiştir.

- SEM görüntülerinden yola çıkılarak MA ile uyumlaştırılan PLA yüzeylerinin NCC ile etkileşiminin arttığı sonucuna varılmıştır. Kırılmış yüzeylerde PLA-g-MA/NCC5 bileşiminde aglomerasyonun olduğu, PLA-g-MA/NCC3 numunesinin ise homojen ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu anlaşılmıştır. NCC'nin yüzeyindeki hidroksil grupları ile PLA-g-MA'nın anhidrit gruplarının bağlanması ile arayüzey etkileşiminin arttığı kanısına varılmıştır.

- MA uyumlaştırıcısı ile MFI değerlerinde azalma meydana gelmiştir. PLA-g-MA bileşiminde 0,57 g/10 dk, PLA-g-MA bileşiminde ise 2,60 g/10 dk MFI değerleri ölçülmüştür. MA katkısı PLA matrisle uyumlaştırmayı arttırırken, ısıyla şekillendirilmesini belirleyen MFI değerlerini düşürmüştür. Yoğunluk ölçüm sonuçları incelendiğinde ise MA ile uyumlaştırılmış numunelerin benzer yoğunluk değerleri gösterdiği sonucuna varılmıştır. Nem içerikleri NCC oranına bağlı olarak değişkenlik gösterirken, MA nem içeriğini dikkate değer bir şekilde etkilememiştir.
- PLA-g-MA (66,80 MPa) numunesinin en yüksek çekme dayanımı, PLA-g-MA/NCC3 numunesinin ise en yüksek çekme modülü (3420 MPa) ve en düşük kopma uzaması (%7,03) değerlerini gösterdiği belirlenmiştir. SEM analizi sonuçları dikkate alınarak yapılan değerlendirmeye göre MA'nın arayüzey etkileşimini arttırarak çekme özelliklerini iyileştirdiği sonucuna varılmıştır. MA uyumlaştırıcısının eğme modülünü pozitif yönde değiştirdiği söylenebilir. Bunun sebebi ise eğme testi sırasında eğme kuvvetleri altında bulunan kompozitlerin NCC ile olan fiziksel etkileşiminin artması olabileceği düşünülmüştür. +23°C ve -30°C sıcaklıklarda PLA-g-MA/NCC3 numunesinin sırasıyla 4,71 kJ/m^2 ve 5,09 kJ/m^2 ile en yüksek darbe dayanımına sahip olduğu ortaya çıkarılmıştır.
- DSC ve TGA analizlerinden elde edilen verilere göre MA kullanılmış kompozitlerde erime sıcaklığı ve entalpi değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıklarında değişim görülmezken, erime sıcaklıkları ve entalpileri, artan NCC oranıyla birlikte artmıştır. HDT ve Vicat Yumuşama sıcaklığı tayini sonuçlarına bakıldığında MA ile düşen HDT ve VST değerleri NCC katkısı ile artıp PLA-g-MA/NCC3 numunesinde en yüksek değerleri almıştır.

Tez çalışması kapsamında eriyik karıştırma yöntemi kullanılarak çift vidalı ekstrüder ile kompozit granüller, enjeksiyon kalıplama yöntemi ile de test numunelerin üretilmesi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla selüloz esaslı takviyelendirici içeren PLA kompozitlerin endüstriyel ölçekli cihazlarla üretilebileceği kanısına varılmıştır. %3 NCC içeriğine sahip kompozitlerde homojen dispersiyon, dolayısıyla özellikle darbe özelliklerinde gelişme görülmüş, çok küçük miktarlarda NCC ilavesi ile bile PLA'nın

mekanik ve termal özelliklerini önemli derecede iyileştirilebileceği ortaya konulmuştur. Ancak PLA matrisinde NCC içeriği arttıkça aglomerasyon problemlerinin oluştuğu ve bu durumun malzemenin mekanik ve termal özelliklerini zayıflatabileceği sonucuna varılmıştır. PLA-NCC arayüzey uyumunun sağlanması amacıyla MA kullanımının da arayüzey etkileşimlerini arttırdığı ve mekanik özellikleri geliştirilebildiği görülmüştür.

Sonuç olarak deneysel çalışmalar ile, NCC'nin PLA matrisinde kullanılabilmesi için NCC veya PLA matrisine modifikasyon işlemi uygulanması ve proses öncesinde hammaddelerin nemlerinin giderilmesi gerektiği belirlenilmiştir. Ayrıca ağırlıkça %5'in üzerinde NCC içeriğine sahip PLA kompozit üretiminde oluşacak aglomerasyonların çeşitli modifikasyon ajanlarının kullanımıyla elimine edebileceği düşünülmektedir.

Azalan petrol kaynakları ve artan çevre kirliğiyle birlikte oluşan kaygılardan dolayı yeşil kompozitlerin öneminin her geçen gün artacağı ve petrol esaslı polimer kompozitlere en yakın mekanik ve termal özellikleri gösterebilen PLA kompozitlerin de petrol esaslı polimer kompozitlere alternatif umut vadedici olacağı öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Schuh, T. ve Gayer, U., (1997). Lignocellulosic-Plastics Composites, Automotive applications of natural fiber composites. Benefits for the environment and competitiveness with man-made materials, First edition, São Paulo.

[2] Satyanarayana, K., (2015). "Recent Developments in'Green'Composites based on Plant Fibers-Preparation, Structure Property Studies", Journal of Bioprocessing & Biotechniques, 5: 1.

[3] Lubin, G., (2013). Handbook of composites, Springer Science & Business Media.

[4] La Mantia, F.P. ve Morreale, M., (2011). "Green composites: A brief review", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 42: 579-588.

[5] Gurunathan, T. Mohanty, S. ve Nayak, S.K., (2015). "A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 77: 1-25.

[6] Kowalczyk, M. Piorkowska, E. Kulpinski, P. ve Pracella, M., (2011). "Mechanical and thermal properties of PLA composites with cellulose nanofibers and standard size fibers", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 42: 1509-1514.

[7] Jawaid, M. Salit, M.S. ve Alothman, O.Y., (2017). Green Biocomposites, Design and Applications, Springer.

[8] Kiziltas, E.E. Yang, H.-S. Kiziltas, A. Boran, S. Ozen, E. ve Gardner, D.J., (2016). "Thermal Analysis of Polyamide 6 Composites Filled by Natural Fiber Blend", BioResources, 11: 4758-4769.

[9] Júnior, C.P. De Carvalho, L. Fonseca, V. Monteiro, S. ve d'Almeida, J., (2004). "Analysis of the tensile strength of polyester/hybrid ramie–cotton fabric composites", Polymer Testing, 23: 131-135.

[10] Puglia, D. Biagiotti, J. ve Kenny, J., (2005). "A review on natural fibre-based composites—Part II: Application of natural reinforcements in composite materials for automotive industry", Journal of Natural Fibers, 1: 23-65.

[11] Wambua, P. Ivens, J. ve Verpoest, I., (2003). "Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?", Composites Science and Technology, 63: 1259-1264.

[12] Oksman, K. Skrifvars, M. ve Selin, J.-F., (2003). "Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites", Composites Science and Technology, 63: 1317-1324.

[13] Huda, M.S. Drzal, L.T. Mohanty, A.K. ve Misra, M., (2006). "Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly (lactic acid)(PLA) composites: a comparative study", Composites Science and Technology, 66: 1813-1824.

[14] Goriparthi, B.K. Suman, K. ve Rao, N.M., (2012). "Effect of fiber surface treatments on mechanical and abrasive wear performance of polylactide/jute composites", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 43: 1800-1808.

[15] Lee, B.-H. Kim, H.-S. Lee, S. Kim, H.-J. ve Dorgan, J.R., (2009). "Bio-composites of kenaf fibers in polylactide: Role of improved interfacial adhesion in the carding process", Composites Science and Technology, 69: 2573-2579.

[16] Bledzki, A. ve Jaszkiewicz, A., (2010). "Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres–A comparative study to PP", Composites Science and Technology, 70: 1687-1696.

[17] Kim, K.-W. Lee, B.-H. Kim, S. Kim, H.-J. Yun, J.-H. Yoo, S.-E. ve Sohn, J.R., (2011). "Reduction of VOC emission from natural flours filled biodegradable bio-composites for automobile interior", Journal of hazardous materials, 187: 37-43.

[18] Khoo, R. Ismail, H. ve Chow, W., (2016). "Thermal and morphological properties of poly (lactic acid)/nanocellulose nanocomposites", Procedia Chemistry, 19: 788-794.

[19] Oksman, K. Mathew, A.P. Bondeson, D. ve Kvien, I., (2006). "Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites", Composites Science and Technology, 66: 2776-2784.

[20] Bondeson, D. ve Oksman, K., (2007). "Dispersion and characteristics of surfactant modified cellulose whiskers nanocomposites", Composite Interfaces, 14: 617-630.

[21] Carlson, D. Nie, L. Narayan, R. ve Dubois, P., (1999). "Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion", Journal of Applied Polymer Science, 72: 477-485.

[22] Zhang, J.-F. ve Sun, X., (2004). "Mechanical properties of poly (lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride", Biomacromolecules, 5: 1446-1451.

[23] Chapleau, N. Huneault, M. ve Li, H., (2007). "Biaxial orientation of polylactide/thermoplastic starch blends", International Polymer Processing, 22: 402-409.

[24] Huneault, M.A. ve Li, H., (2007). "Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends", Polymer, 48: 270-280.

[25] Detyothin, S. Selke, S.E. Narayan, R. Rubino, M. ve Auras, R., (2013). "Reactive functionalization of poly (lactic acid), PLA: Effects of the reactive modifier, initiator and processing conditions on the final grafted maleic anhydride content and molecular weight of PLA", Polymer degradation and stability, 98: 2697-2708.

[26] Yu, T. Jiang, N. ve Li, Y., (2014). "Study on short ramie fiber/poly (lactic acid) composites compatibilized by maleic anhydride", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 64: 139-146.

[27] Zhou, C. Shi, Q. Guo, W. Terrell, L. Qureshi, A.T. Hayes, D.J. ve Wu, Q., (2013). "Electrospun bio-nanocomposite scaffolds for bone tissue engineering by cellulose nanocrystals reinforcing maleic anhydride grafted PLA", ACS applied materials & interfaces, 5: 3847-3854.

[28] Raquez, J.-M. Habibi, Y. Murariu, M. ve Dubois, P., (2013). "Polylactide (PLA)-based nanocomposites", Progress in Polymer Science, 38: 1504-1542.

[29] La Mantia, F. ve Morreale, M., (2011). "Green composites: A brief review", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 42: 579-588.

[30] Netravali, A.N. ve Chabba, S., (2003). "Composites get greener", Materials Today, 6: 22-29.

[31] Mohanty, A.K. Misra, M. ve Drzal, L.T., (2005). Natural fibers, biopolymers, and biocomposites, CRC press.

[32] Menon, V. ve Rao, M., (2012). "Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals & biorefinery concept", Progress in Energy and Combustion Science, 38: 522-550.

[33] Siracusa, V. Rocculi, P. Romani, S. ve Dalla Rosa, M., (2008). "Biodegradable polymers for food packaging: a review", Trends in Food Science & Technology, 19: 634-643.

[34] Georgios, K. Silva, A. ve Furtado, S., (2016). Biodegradable Green Composites, Applications of green composite materials, First edition, John Wilwey Sons, Inc.

[35] Ching, C. Kaplan, D. ve Thomas, E.L., (1993). Biodegradable polymers and packaging, Technomic publishing company.

[36] Yang, K.-K. Wang, X.-L. Wang, Y.-Z. Wu, B. Jin, Y.-D. ve Yang, B., (2003). "Kinetics of thermal degradation and thermal oxidative degradation of poly (p-dioxanone)", European Polymer Journal, 39: 1567-1574.

[37] John, M.J. ve Thomas, S., (2008). "Biofibres and biocomposites", Carbohydrate Polymers, 71: 343-364.

[38] Thangavelu, K. ve Subramani, K.B., (2016). Sustainable Fibres for Fashion Industry, Sustainable Biopolymer Fibers—Production, Properties and Applications, First edition, Springer.

[39] Garlotta, D., (2001). "A Literature Review of Poly(Lactic Acid)", Journal of Polymers and the Environment, 9: 63-84.

[40] Fraschini, C. Plesu, R. Sarasua, J.R. ve Prud'Homme, R.E., (2005). "Cracking in polylactide spherulites", Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 43: 3308-3315.

[41] Petinakis, E. Yu, L. Simon, G. ve Dean, K., (2013). Fiber reinforced polymers-The technology applied for concrete repair, Natural fibre bio-composites incorporating poly (lactic acid), First edition, InTech.

[42] Nampoothiri, K.M. Nair, N.R. ve John, R.P., (2010). "An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research", Bioresource Technology, 101: 8493-8501.

[43] Bouzouita, A., (2016). Elaboration of polylactide-based materials for automotive application: study of structure-process-properties interactions, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis.

[44] Rasal, R.M. Janorkar, A.V. ve Hirt, D.E., (2010). "Poly (lactic acid) modifications", Progress in Polymer Science, 35: 338-356.

[45] Nijenhuis, A. Colstee, E. Grijpma, D. ve Pennings, A., (1996). "High molecular weight poly (L-lactide) and poly (ethylene oxide) blends: Thermal characterization and physical properties", Polymer, 37: 5849-5857.

[46] Pang, X. Zhuang, X. Tang, Z. ve Chen, X., (2010). "Polylactic acid (PLA): research, development and industrialization", Biotechnology journal, 5: 1125-1136.

[47] Bledzki, A. ve Gassan, J., (1999). "Composites reinforced with cellulose based fibres", Progress in Polymer Science, 24: 221-274.

[48] Rwawiire, S. Tomkova, B. Militky, J. Jabbar, A. ve Kale, B.M., (2015). "Development of a biocomposite based on green epoxy polymer and natural cellulose fabric (bark cloth) for automotive instrument panel applications", Composites Part B: Engineering, 81: 149-157.

[49] Çavdar, A.D. ve Boran, S., (2016). "Doğal Liflerin Otomotiv Sanayinde Kullanımı", Kastamonu University Journal of Forestry Faculty, 16:253-263.

[50] Kalia, S. Kaith, B.S. Kaur, I. ve Njuguna, J., (2014). Polymer Composites, Biofiber-reinforced thermoplastic composites, First edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

[51] Kozlowski, R. ve Wladyka-Przybylak, M., (2004). Natural fibers, plastics and composites, Uses of natural fiber reinforced plastics, First edition, Springer.

[52] Kim, I.-Y. Seo, S.-J. Moon, H.-S. Yoo, M.-K. Park, I.-Y. Kim, B.-C. ve Cho, C.-S., (2008). "Chitosan and its derivatives for tissue engineering applications", Biotechnology advances, 26: 1-21.

[53] Miao, C. ve Hamad, W.Y., (2013). "Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review", Cellulose, 20: 2221-2262.

[54] Kim, H.C. Mun, S. Ko, H.-U. Zhai, L. Kafy, A. ve Kim, J., (2016). "Renewable smart materials", Smart Materials and Structures, 25: 073001.

[55] Klemm, D. Heublein, B. Fink, H.P. ve Bohn, A., (2005). "Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material", Angewandte Chemie International Edition, 44: 3358-3393.

[56] Moon, R.J. Martini, A. Nairn, J. Simonsen, J. ve Youngblood, J., (2011). "Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites", Chemical Society Reviews, 40: 3941-3994.

[57] Kontturi, E. Tammelin, T. ve Österberg, M., (2006). "Cellulose—model films and the fundamental approach", Chemical Society Reviews, 35: 1287-1304.

[58] Klemm, D. Kramer, F. Moritz, S. Lindström, T. Ankerfors, M. Gray, D. ve Dorris, A., (2011). "Nanocelluloses: A new family of nature-based materials", Angewandte Chemie International Edition, 50: 5438-5466.

[59] Mathew, A.P. Oksman, K. ve Sain, M., (2005). "Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC)", Journal of Applied Polymer Science, 97: 2014-2025.

[60] Morais, J.P.S. de Freitas Rosa, M. Nascimento, L.D. do Nascimento, D.M. ve Cassales, A.R., (2013). "Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter", Carbohydrate Polymers, 91: 229-235.

[61] Bai, W. Holbery, J. ve Li, K., (2009). "A technique for production of nanocrystalline cellulose with a narrow size distribution", Cellulose, 16: 455-465.

[62] Brinchi, L. Cotana, F. Fortunati, E. ve Kenny, J., (2013). "Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications", Carbohydrate polymers, 94: 154-169.

[63] Habibi, Y., (2014). "Key advances in the chemical modification of nanocelluloses", Chemical Society Reviews, 43: 1519-1542.

[64] Peresin, M.S., (2013). "A mini-review on properties of nanocrystalline cellulose and its potential applications", Revista Investigaciones Aplicadas, 7: 58-73.

[65] Zini, E. ve Scandola, M., (2011). "Green composites: an overview", Polymer Composites, 32: 1905-1915.

[66] Kalia, S. Boufi, S. Celli, A. ve Kango, S., (2014). "Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications", Colloid and Polymer Science, 292: 5-31.

[67] Marras, S.I. Zuburtikudis, I. ve Panayiotou, C., (2010). "Solution casting versus melt compounding: effect of fabrication route on the structure and thermal behavior of poly (l-lactic acid) clay nanocomposites", Journal of materials science, 45: 6474-6480.

[68] Das, R. ve Karumbaiah, K.M., (2015). Biodegradable Polyesters, Biodegradable Polyester-Based Blends and Composites: Manufacturing, Properties, and Applications, First edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

[69] Turaçlı, H., (1999). "Ekstrüzyon Teknolojisi", Pagev Yayınları, İstanbul.

[70] Hubbe, M.A. Rojas, O.J. Lucia, L.A. ve Sain, M., (2008). "Cellulosic nanocomposites: a review", BioResources, 3: 929-980.

[71] Bondeson, D. ve Oksman, K., (2007). "Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 38: 2486-2492.

[72] Sung, S.H. Chang, Y. ve Han, J., (2017). "Development of polylactic acid nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals derived from coffee silverskin", Carbohydrate polymers, 169: 495-503.

[73] Min, B., (2003). "A study on quality monitoring of injection-molded parts", Journal of Materials Processing Technology, 136: 1-6.

[74] Spina, R., (2004). "Injection moulding of automotive components: comparison between hot runner systems for a case study", Journal of Materials Processing Technology, 155: 1497-1504.

[75] Bledzki, A.K. Jaszkiewicz, A. ve Scherzer, D., (2009). "Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 40: 404-412.

[76] Kopeliovich, D.D., Closed mold fabrication of Polymer Matrix Composites, http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=closed_mold_fabrication_of_polymer_matrix_compositesi, 14 Mayıs 2018.

[77] Faruk, O. Bledzki, A.K. Fink, H.-P. ve Sain, M., (2012). "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010", Progress in Polymer Science, 37: 1552-1596.

[78] Birat, K. Pervaiz, M. Faruk, O. Tjong, J. ve Sain, M., (2015). Manufacturing of Natural Fibre Reinforced Polymer Composites, Green Composite Manufacturing via Compression Molding and Thermoforming, First edition, Springer.

[79] Ben, G. ve Kihara, Y., (2007). Advances in Composite Materials and Structures, Development and evaluation of mechanical properties for kenaf fibers/PLA composites, First edition, Trans Tech Publ.

[80] Frone, A. Berlioz, S. Chailan, J.F. Panaitescu, D. ve Donescu, D., (2011). "Cellulose fiber-reinforced polylactic acid", Polymer Composites, 32: 976-985.

[81] Drzal, L.T. Mohanty, A. ve Misra, M., (2001). "Bio-composite materials as alternatives to petroleum-based composites for automotive applications", Magnesium, 40: 1.3-2.

[82] Dweib, M. Hu, B. Shenton, H. ve Wool, R., (2006). "Bio-based composite roof structure: manufacturing and processing issues", Composite structures, 74: 379-388.

[83] The world's first hemp fibre eyewear, https://hempeyewear.com/, 14 Mayıs 2018.

[84] PLMS6040 Compostable Polymer, http://archive.cooperhewitt.org/why-design-now/exhibitions.cooperhewitt.org/Why-Design-Now/project/plms6040-compostable-polymer.html, 14 Mayıs 2018.

[85] Composite Interior Panels, http://www.compositesinnovation.ca/projects/?doing_wp_cron=1529640812.7565500736236572265625, 14 Mayıs 2018.

[86] Huntsman Develop Bio Composite Materials for BioMobile Project, https://www.compositestoday.com/2013/05/huntsman-develop-bio-composite-materials-for-biomobile-project/, 14 Mayıs 2018.

[87] Donald, V.R. Dominick, V. ve John, M., (1994). Reinforced plastics handbook, Elsevier Advanced Technology, Oxford.

[88] Al-Mulla, E.A.J. ve Ibrahim, N.A.B., (2012). Products and Applications of Biopolymers, Poly (lactic acid) as a biopolymer-based nano-composite, First edition, InTech.

[89] Hussain, F. Chen, J. ve Hojjati, M., (2007). "Epoxy-silicate nanocomposites: Cure monitoring and characterization", Materials Science and Engineering: A, 445: 467-476.

[90] Huda, M. Drzal, L. Misra, M. ve Mohanty, A., (2006). "Wood-fiber-reinforced poly (lactic acid) composites: evaluation of the physicomechanical and morphological properties", Journal of Applied Polymer Science, 102: 4856-4869.

[91] Awal, A. Rana, M. ve Sain, M., (2015). "Thermorheological and mechanical properties of cellulose reinforced PLA bio-composites", Mechanics of materials, 80: 87-95.

[92] Kalia, S. Kaith, B. ve Kaur, I., (2011). Green chemistry and technology, Cellulose fibers: bio-and nano-polymer composites, Springer Science & Business Media.

[93] Ketabchi, M.R. Khalid, M. Ratnam, C.T. ve Walvekar, R., (2016). "Mechanical and thermal properties of polylactic acid composites reinforced with cellulose nanoparticles extracted from kenaf fibre", Materials Research Express, 3: 125301.

[94] Li, J. Li, J. Feng, D. Zhao, J. Sun, J. ve Li, D., (2017). "Comparative Study on Properties of Polylactic Acid Nanocomposites with Cellulose and Chitin Nanofibers Extracted from Different Raw Materials", Journal of Nanomaterials, 2107:1-11.

[95] Bledzki, A. Reihmane, S. ve Gassan, J., (1998). "Thermoplastics reinforced with wood fillers: a literature review", Polym.-Plast. Technol. Eng., 37: 451-468.

[96] Braun, B. ve Dorgan, J.R., (2008). "Single-step method for the isolation and surface functionalization of cellulosic nanowhiskers", Biomacromolecules, 10: 334-341.

[97] Sobkowicz, M.J. Braun, B. ve Dorgan, J.R., (2009). "Decorating in green: surface esterification of carbon and cellulosic nanoparticles", Green Chemistry, 11: 680-682.

[98] Cetin, N.S. Tingaut, P. Özmen, N. Henry, N. Harper, D. Dadmun, M. ve Sebe, G., (2009). "Acetylation of cellulose nanowhiskers with vinyl acetate under moderate conditions", Macromolecular bioscience, 9: 997-1003.

[99] Lin, N. Huang, J. Chang, P.R. Feng, J. ve Yu, J., (2011). "Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly (lactic acid)", Carbohydrate Polymers, 83: 1834-1842.

[100] Lu, J. Askeland, P. ve Drzal, L.T., (2008). "Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications", Polymer, 49: 1285-1296.

[101] Raquez, J.-M. Murena, Y. Goffin, A.-L. Habibi, Y. Ruelle, B. DeBuyl, F. ve Dubois, P., (2012). "Surface-modification of cellulose nanowhiskers and their use as nanoreinforcers into polylactide: a sustainably-integrated approach", Composites Science and Technology, 72: 544-549.

[102] Goussé, C. Chanzy, H. Excoffier, G. Soubeyrand, L. ve Fleury, E., (2002). "Stable suspensions of partially silylated cellulose whiskers dispersed in organic solvents", Polymer, 43: 2645-2651.

[103] Faruk, O. Bledzki, A.K. Fink, H.P. ve Sain, M., (2014). "Progress report on natural fiber reinforced composites", Macromolecular Materials and Engineering, 299: 9-26.

[104] Peng, B.L. Dhar, N. Liu, H. ve Tam, K., (2011). "Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 89: 1191-1206.

[105] Lin, N. Huang, J. ve Dufresne, A., (2012). "Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review", Nanoscale, 4: 3274-3294.

[106] Bogoeva-Gaceva, G. Avella, M. Malinconico, M. Buzarovska, A. Grozdanov, A. Gentile, G. ve Errico, M., (2007). "Natural fiber eco-composites", Polymer Composites, 28: 98-107.

[107] Islam, M.T. Alam, M.M. ve Zoccola, M., (2013). "Review on modification of nanocellulose for application in composites", Int J Innov Res Sci Eng Technol, 2: 5444-5451.

[108] Dufresne, A., (2010). "Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals", Molecules, 15: 4111-4128.

[109] Chow, W. Tham, W. ve Seow, P., (2013). "Effects of maleated-PLA compatibilizer on the properties of poly (lactic acid)/halloysite clay composites", Journal of Thermoplastic Composite Materials, 26: 1349-1363.

[110] Clasen, S.H. Müller, C.M. ve Pires, A.T., (2015). "Maleic anhydride as a compatibilizer and plasticizer in TPS/PLA blends", Journal of the Brazilian Chemical Society, 26: 1583-1590.

[111] Armentano, I. Bitinis, N. Fortunati, E. Mattioli, S. Rescignano, N. Verdejo, R. Lopez-Manchado, M. ve Kenny, J., (2013). "Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering", Progress in Polymer Science, 38: 1720-1747.

[112] Fragassa, C. Santulli, C. Pavlović, A. ve Šljivić, M., (2015). "Improving performance and applicability of green composite materials by hybridization", contemporary materials, 1: 35-43.

[113] Skinner, C., (2015), Life Cycle Assessment at the BioComposites Centre, Bangor University.

[114] Haylock, R. ve Rosentrater, K.A., (2018). "Cradle-to-Grave Life Cycle Assessment and Techno-Economic Analysis of Polylactic Acid Composites with Traditional and Bio-Based Fillers", Journal of Polymers and the Environment, 26: 1484-1503.

[115] Soroudi, A. ve Jakubowicz, I., (2013). "Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review", European Polymer Journal, 49: 2839-2858.

[116] Pillin, I. Montrelay, N. Bourmaud, A. ve Grohens, Y., (2008). "Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly (lactic acid)", Polymer degradation and stability, 93: 321-328.

[117] Żenkiewicz, M. Richert, J. Rytlewski, P. Moraczewski, K. Stepczyńska, M. ve Karasiewicz, T., (2009). "Characterisation of multi-extruded poly (lactic acid)", Polymer Testing, 28: 412-418.

[118] Jia, W. Gong, R.H. ve Hogg, P.J., (2014). "Poly (lactic acid) fibre reinforced biodegradable composites", Composites Part B: Engineering, 62: 104-112.

[119] Elsawy, M.A. Kim, K.-H. Park, J.-W. ve Deep, A., (2017). "Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 79: 1346-1352.

[120] Kumru Kimya, (2017). Biyobozunur Plastikler 2017 Raporu, İstanbul.

[121] Kaynak, C. ve Meyva, Y., (2014). "Use of maleic anhydride compatibilization to improve toughness and other properties of polylactide blended with thermoplastic elastomers", Polymers for Advanced Technologies, 25: 1622-1632.

[122] Chieng, B.W. Lee, S.H. Ibrahim, N.A. Then, Y.Y. ve Loo, Y.Y., (2017). "Isolation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Oil Palm Mesocarp Fiber", Polymers, 9: 355.

[123] Sofla, M.R.K. Brown, R.J. Tsuzuki, T. ve Rainey, T.J., (2016). "A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibres extracted from bagasse using acid and ball milling methods", Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 7: 035004.

[124] Dhar, P. Tarafder, D. Kumar, A. ve Katiyar, V., (2016). "Thermally recyclable polylactic acid/cellulose nanocrystal films through reactive extrusion process", Polymer, 87: 268-282.

[125] Mofokeng, J.P. Luyt, A. Tábi, T. ve Kovács, J., (2012). "Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices", Journal of Thermoplastic Composite Materials, 25: 927-948.

[126] Xu, X. Liu, F. Jiang, L. Zhu, J. Haagenson, D. ve Wiesenborn, D.P., (2013). "Cellulose nanocrystals vs. cellulose nanofibrils: a comparative study on their microstructures and effects as polymer reinforcing agents", ACS applied materials & interfaces, 5: 2999-3009.

[127] Ghasemi, S. Behrooz, R. Ghasemi, I. Yassar, R.S. ve Long, F., (2017). "Development of nanocellulose-reinforced PLA nanocomposite by using maleated PLA (PLA-g-MA)", Journal of Thermoplastic Composite Materials, 20:1-12.

[128] Van den Oever, M. Beck, B. ve Müssig, J., (2010). "Agrofibre reinforced poly (lactic acid) composites: Effect of moisture on degradation and mechanical properties", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 41: 1628-1635.

[129] Corbion, (2017), PLA neat resin, Netherlands.

[130] Carrasco, F. Pagès, P. Gámez-Pérez, J. Santana, O. ve Maspoch, M.L., (2010). "Processing of poly (lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties", Polymer Degradation and stability, 95: 116-125.

[131] Awal, A. Ghosh, S. ve Sain, M., (2009). "Development and morphological characterization of wood pulp reinforced biocomposite fibers", Journal of materials science, 44: 2876-2881.

[132] Jonoobi, M. Mathew, A.P. Abdi, M.M. Makinejad, M.D. ve Oksman, K., (2012). "A comparison of modified and unmodified cellulose nanofiber reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion", Journal of Polymers and the Environment, 20: 991-997.

[133] John, M.J. Anandjiwala, R. Oksman, K. ve Mathew, A.P., (2013). "Melt-spun polylactic acid fibers: Effect of cellulose nanowhiskers on processing and properties", Journal of Applied Polymer Science, 127: 274-281.

[134] Imre, B. ve Pukánszky, B., (2013). "Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends", European Polymer Journal, 49: 1215-1233.

[135] Shojaeiarani, J. Bajwa, D.S. ve Stark, N.M., (2018). "Green esterification: A new approach to improve thermal and mechanical properties of poly (lactic acid) composites reinforced by cellulose nanocrystals", Journal of Applied Polymer Science, 135: (27), 46468.

[136] Gao, H. ve Qiang, T., (2017). "Fracture surface morphology and impact strength of cellulose/PLA composites", Materials, 10: 624.

[137] Sanchez-Garcia, M.D. ve Lagaron, J.M., (2010). "On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid", Cellulose, 17: 987-1004.

[138] Chang, C.-P. Wang, I.-C. ve Perng, Y.-S., (2013). "Enhanced thermal behavior, mechanical properties and UV shielding of polylactic acid (PLA) composites reinforced with nanocrystalline cellulose and filled with nanosericite", Cellulose Chem. Technol, 47: 111-123.

[139] Haafiz, M.M. Hassan, A. Zakaria, Z. Inuwa, I.M. Islam, M.S. ve Jawaid, M., (2013). "Properties of polylactic acid composites reinforced with oil palm biomass microcrystalline cellulose", Carbohydrate polymers, 98: 139-145.

[140] Johari, A.P. Kurmvanshi, S. Mohanty, S. ve Nayak, S., (2016). "Influence of surface modified cellulose microfibrils on the improved mechanical properties of poly (lactic acid)", International journal of biological macromolecules, 84: 329-339.

[141] Spinella, S. Re, G.L. Liu, B. Dorgan, J. Habibi, Y. Leclere, P. Raquez, J.-M. Dubois, P. ve Gross, R.A., (2015). "Polylactide/cellulose nanocrystal nanocomposites: Efficient routes for nanofiber modification and effects of nanofiber chemistry on PLA reinforcement", Polymer, 65: 9-17.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ebru Aydın

Doğum Tarihi ve Yeri : 30.04.1993, İstanbul

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : ebruaydinb@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Y. Lisans	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2018
Lisans	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2016
Lise	Fen Bilimleri	İstanbul Atatürk Anadolu Lisesi	2011

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2018-Halen	Safa İthalat ve İhracat	Arge Uzmanı

2016-Halen	Biyoteknoloji Laboratuvarı/YTÜ	Proje Asistanı
2016	Çanakkale Seramik	Stajyer Mühendis
2014	Termocam	Stajyer Mühendis

YAYINLARI

Bildiri

1. Aydın E., Uğraşkan V., (2017). "Selüloz Nanofiber Katkılı Biyokompozit Film Üretimi", 8. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, 16-18 Mayıs 2017, İstanbul.

2. Aydın E., Hazar A.B., (2018). "Investigation of Mechanical and Thermal Properties of Cellulose Reinforced Polylactic Acid Composites", International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, 26-27 April 2018, Ankara.

3. Uğraşkan V., Aydın E., Hazar A.B., (2018). "Effects of Different Mineral Acids on Thermal Properties of Nanofibrillated Cellulose", International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, 26-27 April 2018, Ankara.

Kitap

1. Aydın E., Hazar A.B., (2018). Natural Fibre Reinforced Biopolymer Composites, Thermo-mechanical Properties of Polymer Composites, Trans Tech Pub., (Değerlendirmede).

Proje

1. Selüloz Esaslı Takviyelendirici İçeren Yeşil Kompozit Üretimi

Destekleyen Kuruluş: Yıldız Teknik Üniversitesi-Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü

Proje Kodu: FYL-2017-3184

Projedeki Rolü: Araştırmacı Öğrenci

ÖDÜLLERİ

1. Biyobozunur ve Çevreye Duyarlı Kompozit Geliştirilmesi, 2015-2016 Güz Dönemi Tasarım Uygulamaları Poster Sunumu İkincilik Ödülü