

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞAL LİF İLE GÜÇLENDİRİLMİŞ POLİLAKTİK ASİT/POLİPROPİLEN
KOMPOZİTLERİN MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Baran ÇETİN

Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı

EYLÜL 2019

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞAL LİF İLE GÜÇLENDİRİLMİŞ POLİLAKTİK ASİT/POLİPROPİLEN
KOMPOZİTLERİN MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Baran ÇETİN
(161081902)**

Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Murat ERTAŞ

EYLÜL 2019

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 161081902 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Baran ÇETİN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "DOĞAL LİF İLE GÜÇLENDİRİLMİŞ POLİ LAKTİK ASİT /POLİPROPİLEN KOMPOZİTLERİN MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. M. Said FİDAN**
Bursa Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi H. İbrahim AKYILDIZ
Bursa Uludağ Üniversitesi

Savunma Tarihi : 21/08/2019

FBE Müdürü : **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi /...../.....

İNTİHAL BEYANI

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

Öğrencinin Adı Soyadı: Baran ÇETİN

İmza:

X X X X X



Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana yol gösteren Tez Danışmanım Sayın Doç. Dr. Murat ERTAŞ, laboratuvar ve imkanlarını kullandığım Bursa Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi personeline ve tüm eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

Eylül 2019

Baran ÇETİN



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR	viii
SEMBOLLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ...	1
1.1 Tezin Amacı	2
1.2 Polilaktik Asit (PLA)	3
1.2.1 PLA'nın mekanik ve termal özellikleri.....	3
1.2.2 PLA'nın bozunması	3
1.3 Polipropilen (PP)	4
1.4 Doğal Lif	4
1.5 Odun Plastik Kompozitler	6
1.5.1 Odun plastik kompozitlerin kullanım alanları	6
1.5.2 Odun plastik kompozitlerin üretim yöntemleri.....	7
1.5.2.1 Ekstrüzyon	7
1.5.2.2 Enjeksiyon.....	8
1.5.2.3 Sıkıştırarak kalıplama	8
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	10
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	13
3.1 Materyal	13
3.1.1 Polilaktik asit (PLA)	13
3.1.2 Polipropilen (PP).....	13
3.1.3 Dolgu ve katkı malzemeleri	14
3.1.3.1 Maleik anhidrit aşılı polipropilen (MAPP)	14
3.1.3.2 Pirinç sapı.....	14
3.2 Yöntem	14
3.2.1 Malzemelerin boyutlandırılması ve mekanik karıştıma.....	14
3.2.2 Biyokompozitlerin üretilmesi	16
3.3 Biyokompozitlere Uygulanan Testler	18
3.3.1 Mekanik testler.....	18
3.3.2 Termogravimetrik analiz (TGA).....	19
3.3.3 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR).....	20
3.3.4 Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi	21
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	22
4.1 Mekanik Özellikler.....	22
4.2 Termal özellikler	24

4.3 SEM analizi	26
4.4 FTIR analizi.....	28
4.5 Maliyet analizi.....	30
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	31
KAYNAKLAR	33
ÖZGEÇMİŞ.....	37



KISALTMALAR

ASTM	: Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
DTG	: Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FTIR	: Fourier Dönüşümlü kızılötesi Spektroskopisi
ISO	: Uluslararası Standartlar Ofisi
MAPP	: Maleik Anhidrit Aşılanmış Polipropilen
MFI	: Eriyik Akış İndeksi
MPa	: Mega Paskal
OPK	: Odun Plastik Kompozit
PLA	: Polilaktik Asit
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
PE	: Polietilen
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu analizi
TGA	: Termogravimetrik Analiz

SEMBOLLER

L/D	: Boy/Çap Oranı
T_g	: Camı Geçiş Sıcaklığı
T_m	: Erime Sıcaklığı
°C	: Santigrat derece
%	: Yüzde



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 : Bazı Doğal Liflerin Kimyasal Bileşenleri	1
Çizelge 1.2: Odun ana bileşenleri	5
Çizelge 3.1: PLA termal ve mekanik değerleri	13
Çizelge 3.2: Polipropilen termel ve mekanik özellikleri	13
Çizelge 3.3: MAPP özellikleri	14
Çizelge 3.4: Deneysel değişkenler	14
Çizelge 3.5: Biyokompozit üretiminde ekstrüzyon parametreleri	16
Çizelge 4.1: Çekme testi sonuçları	22
Çizelge 4.2: Eğilme testi sonuçları	24
Çizelge 4.3: Numunelerin bozunma sıcaklıkları	24
Çizelge 4.4: Maliyet analiz çizelgesi	30

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Selülozun kimyasal yapısı	5
Şekil 1.2: Hemiselüloz kimyasal yapısı	5
Şekil 1.3: Lignin kimyasal yapısı	6
Şekil 1.4: OPK kullanım örnekleri	7
Şekil 1.5: Ekstrüzyon makinesi	7
Şekil 1.6: Enjeksiyon makinesi	8
Şekil 1.7: Sıkıştırarak kalıplama işlemi	9
Şekil 3.1: Öğütücü makine	15
Şekil 3.2: Mekanik karıştırıcı	15
Şekil 3.3: Çift vidalı ekstrüder	16
Şekil 3.4: Sıcak pres öncesi malzemelerin kurutulması	17
Şekil 3.5: Presleme işlemi	17
Şekil 3.6: Biyokompozit levhalar	18
Şekil 3.7: Lazer kesim cihazı	18
Şekil 3.8: Shimadzu universal test cihazı	19
Şekil 3.9: Mekanik test numuneleri	19
Şekil 3.10: TGA cihazı	20
Şekil 3.11: FTIR spektroskopik analiz cihazı	20
Şekil 4.1: Numunelerin çekme direnci	23
Şekil 4.2: Numunelerin eğilme direnci	23
Şekil 4.3: Numunelerin TGA eğrisi	25
Şekil 4.4: Numunelerin DTG eğrisi	25
Şekil 4.5: PP matris sem görüntüleri (a)1000x, (b)500x, (c)100x büyütme	26
Şekil 4.6: PLA matris sem görüntüleri (a)1000x, (b)500x, (c)100x büyütme	26
Şekil 4.7: PLA25 sem görüntüleri (a)1000x, (b)500x, (c)100x büyütme	27
Şekil 4.8: PLA50 sem görüntüleri (a)1000x, (b)500x, (c)100x büyütme	27
Şekil 4.9: PLA75 sem görüntüleri (a)1000x, (b)500x, (c)100x büyütme	28
Şekil 4.10: PLA,PP ve PLA/PP kompozitlerin FTIR spektrumları	29
Şekil 4.11: Hammaddelerin FTIR spektrumları	29

DOĞAL LİF İLE GÜÇLENDİRİLMİŞ POLİLAKTİK ASİT/POLİPROPİLEN KOMPOZİTLERİN MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİ

ÖZET

Günümüzde odun-plastik kompozit ürünler dış cephe kaplamaları, sandalye, masa, bank, mobilya, otomotiv, inşaat gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Odun-plastik kompozitlerin bu alanlarda kullanılabilmesi için kompozitlerin dayanıklı ve ekonomik olması gerekmektedir. Ülkemizde her yıl ciddi miktarda tarımsal atık oluşmaktadır. Bu atıklar odun plastik kompozitlerde kullanılarak ekonomiye geri kazandırılabilir. Bu tez çalışmasında polilaktik asit (PLA) /polipropilen (PP)/pirinç sapından oluşan biyokompozit malzemeler üretilmiştir. PLA özellikleri sayesinde petrol bazlı polimerlere alternatif olarak kullanılmaya başlanmıştır. Pirinç sapları Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Maleik anhidrit aşılınmış polipropilen (MAPP) kullanılarak doğal lifler ile polipropilen arasındaki bağı güçlendirmek amaçlanmıştır. PLA/PP karışımı %4 MAPP ve %30 pirinç sapı ile takviye edilmiştir. PLA/PP aralarında % 75-25, 50-50 ve 25-75 oranlarında 3 farklı varyasyon hazırlanmıştır. Değişen PLA/PP oranlarının biyokompozit malzemenin termal ve mekanik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Kontrol numuneleri olarak takviyesiz PLA ve PP plakalar üretilmiştir. Malzemeler homojen karışım elde edilebilmesi için öğütücü kullanılarak toz haline getirilmiştir. Mekanik karıştırmanın ardından karışımlar çift vidalı ekstrüder ile granül haline getirilmiştir. Böylece ilk biyokompozit ara ürünler elde edilmiştir. Granül halindeki biyokompozit karışıma sıcak presle 200x200x3.5 mm kalıpla plaka şekli verilmiştir. Son olarak plakalardan lazer kesim cihazı ile test numuneleri elde edilmiştir. Hazırlanan test numuneleri mekanik özellikleri çekme-eğilme, termal özellikleri TGA ve kimyasal yapısı FTIR ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar katkısız PP ve PLA'nın özelliklerine karşı ve kendi aralarında değerlendirilmiştir. Termal testler sonucu biyokompozit malzemelerde kalıntı miktarının arttığı, ilk bozunma sıcaklıklarının düştüğü görülmüştür. Mekanik analizler ile birlikte kompozit malzemelerin kontrol örneklerine kıyasla daha düşük performans gösterdikleri görülmüştür. PLA25 çekme direnci 18,74 MPa ve eğilme direnci 42,92 MPa ile en yüksek mekanik özelliklere sahiptir. PLA75 en düşük performansı sergilemiştir. Çalışma göz önüne alındığında biyokompozit malzemeler maliyet ve performans açısından tercih edilebilir birer alternatif olabilirler.

Anahtar kelimeler: TGA, FTIR, PLA, PP, Odun-Plastik Kompozit, MAPP.

MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF POLYLACTIC ACID/ POLYPROPYLENE COMPOSITES REINFORCED WITH NATURAL FIBER

SUMMARY

Wood-plastic based composite products are being commonly used in many areas in the industry nowadays such as sidings, chairs, tables, banks, items of furniture, automotive, construction, etc. Wood-plastic based composites need to meet the high strength and low production cost. Turkey produces a significance amount of agricultural wastes each year. Agricultural wastes should be used in wood-plastic composites in order to contribute to the country's economy. In this thesis study, our aim is to produce Polylactic Acid (PLA)/Polypropylene (PP)/Rice stem based biocomposite materials. With the help of its certain features, PLA is being used as a substitute for petroleum-based polymers. Rice stems which supplied from Trakya Agricultural Research Institute were used as natural fiber. Maleic anhydrit infused Polypropylene (MAPP) was used in order to strengthen the bond between wood flour and Polypropylene. PLA / PP mixture was consolidated with 4% MAPP and 30% rice stem. PLA/PP was prepared with 3 different variations in the following rates: 75%-25%, 50%-50%, 25%, 75%. Neat PLA and PP specimens were produced as control samples. The effects of a variety of PLA/PP rates on thermal and mechanical features of biocomposite materials was investigated. The materials were pulverized using a grinder to obtain a homogeneous mixture. After mechanical stirring, the mixtures were granulated with a twin screw extruder. With doing so, first biocomposite midproducts was obtained. Granular shaped biocomposite transformed into 200x200x3,5 mm plates by hot press. Finally control samples obtained with laser cut machine from those plates. The mechanical properties of the test samples were determined by tensile-bending, thermal properties by TGA and chemical structures by FTIR. Results compared with and between non-reinforced PP and PLA. As a result of thermal tests, it was observed that residual amount increased and initial decomposition temperatures decreased in biocomposite materials. Along with mechanical analysis, composite materials showed lower performance than pure samples. PLA25 has the highest mechanical properties with tensile strength of 18.74 MPa and flexural strength of 42.92 MPa. PLA75 shows the lowest performance. The produced biocomposite materials can be a preferable alternative in terms of cost and performance.

Keywords: TGA, FTIR, PLA, PP, Wood-Plastic Composites, MAPP.

1. GİRİŞ

Son yıllarda geri dönüştürülebilir ve sürdürülebilir gibi kavramların öne çıkmasıyla doğal liflerin kompozit malzemelerde kullanımı hızlı bir şekilde artmıştır. Takviye materyali olarak kullanılan doğal liflerin biyo bozunma ve geri dönüştürülebilir özellikleri, düşük yoğunluk, yüksek özgül mukavemet özelliklerinin yanı sıra bitkisel kökenli doğal kaynakların yenilenebilir olması nedeniyle ekolojik materyaller gelişim göstermektedir. Çizelge 1.1'de kompozitlerde kullanılan bazı liflerin kimyasal içerikleri verilmiştir. Her bitki kaynağının içeriklerindeki değişken oranlar karakteristik özellikleri belirlemektedir [1].

Çizelge 1.1 : Bazı Doğal Liflerin Kimyasal Bileşenleri [1]

Lif	Selüloz (%)	Lignin (%)	Hemiselüloz (%)	Petkin (%)
Jüt	61–71,5	12–13	13,6–20,4	0,2
Keten	71	2,2	18,6–20,6	2,3
Kenevir	70,2–74,4	3,7–5,7	17,9–22,4	0,9
Rami	68,6–76,2	0,6–0,7	13,1–16,7	1,9
Kenaf	31–39	15–19	21,5	2
Sisal	67–78	8–11	10,0–14,2	10
Hindistan cevizi	36–43	41–45	0,15–0,25	3-4
Pamuk	82–96	0,5–1	2-6	5-7
Abaca	61–64	12	21	0,8
Ananas yaprağı	80–81	4,6–12	16-19	2-3
Muz lifi	60–65	5-10	6-19	3-5

Polimerler üzerinde yapılan en yaygın modifikasyon işlemi kompozit üretimidir. Mekanik ve termal özellikleri iyileştirmek için değişik bitkisel ve mineral esesli dolgu ve takviye maddeleri polimer kompozitlerde uygulanır. Bunlar sentetik ve doğal olarak elde edilebilir [2].

Plastiklerin çeşitli lignoselülozik liflerle ya da odun unu ile değişik oranlarda karıştırılarak elde edilen ürünlere odun-plastik kompozitler (OPK) denir. Termoplastik esaslı odun kompozitlerin üretiminde polietilen (PE), polivinil klorür (PVC), polipropilen (PP) gibi polimerler yaygın olarak kullanılır [3].

Kompozitler üretilirken kendilerini meydana getiren bileşenlerinden daha üstün özelliklere sahip olması amaçlanır. OPK malzemeler üretilirken odun unu, lifli yapıda olan yıllık bitkiler, tarımsal atıklar vb. gibi odunsu materyalleri içerir. Bu materyaller toz halinde ya da lif olarak OPK üretiminde kullanılır [4].

Ülkemizde her yıl yaklaşık 37 milyon ton tarımsal atık açığa çıkmakta olup bunun 18 milyon ton kadarı buğday sapı, 8 milyon tonu arpa sapı, 3,5 milyon ton pamuk sapı, 2,5 milyon ton mısır sapı, 3 milyon ton ayçiçeği sapı, 200 bin ton pirinç sapı, 240 bin ton çavdar sapı, 300 bin ton tütün sapı, 200 bin ton göl kamışı oluşturmaktadır [5].

Biyokompozitlerin halihazırda yaygın olan kullanım alanları inşaat, otomotiv, mobilya ve ambalajdır [6]. İnşaat, mobilya ve ambalaj sanayilerindeki uygulamalarda daha çok odun unu, odun yongası vs. gibi oldukça ucuz dolgular tercih edilir. Fakat özellikle otomotiv başta olmak üzere diğer benzer uygulamalarda, yeşil kompozitlerden yüksek özellikler beklenmektedir. İşte bu tür kompozit tasarımlarında, gerekli özelliklere ulaşmak için hemp, jüt, muz, bambu, kenaf vb. lifler kullanılır [7].

1.1 Tezin Amacı

Son yıllarda petrol kaynaklarının azalması ve çevreye verdiği zararlardan dolayı biyolojik kaynaklara ilgi artmıştır. Bunun sonucu olarak petrol bazlı malzemelerin yerini dolduracak biyo bazlı ham madde kaynakları kullanılmaya başlanmıştır. Böylece çevreye duyarlı, ucuz, sürdürülebilir, yenilenebilir, hafif malzemeler elde edilmiştir. Ülkemizde her yıl yıllık bitkilerin hasadı yapılması sonucu tarımsal atıkların potansiyeli oldukça yüksektir. Pamuk sapı, mısır sapı, ayçiçeği sapı, fındık zürufu, yer fıstığı kabukları, pirinç sapı, kendir-kenevir gibi kaynaklar kullanılarak bu potansiyel değerlendirilebilir.

Tez kapsamında doğal lif olarak Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü'nden temin edilen pirinç sapları sabit miktarda kullanılarak, PLA/PP arasındaki oransal değişimlerin, üretilen biyokompozit malzemenin mekanik ve termal özelliklerinin araştırılması hedeflenmiştir. Doğal lif ve polimer matris arasındaki bağı kuvvetlendirmek için Maleik anhidrit aşılı polipropilen (MAPP) kullanılmıştır.

1.2 Polilaktik Asit (PLA)

Polilaktik asit (PLA) bazı geleneksel petrol bazlı plastiklerin yerine kullanılabilir biyo bazlı plastiktir. PLA, 65-70 °C aralığında camsı geçiş sıcaklığına ve 160-170 °C civarında erime sıcaklığına sahip olan yarı kristalin bir polimerdir. Genel olarak poliglikolik asit veya polimandelik asit içeren, biyolojik olarak parçalanabilir ve kompostlanabilir alifatik poliester ailesine ait bir termoplastiktir. Laktik asit karbonhidrat fermantasyonun yanı sıra kimyasal sentez ile de üretilebilir [8]. Laktik asidin fermantasyon ile üretimi süt, mısır, melas, peynir altı suyu, şeker gibi %100 yenilenebilir kaynaklardan yapılmasını sağlar [9]. Polistiren (PS) ve polietilen (PE) gibi petrol bazlı plastikler doğada 500 ile 1000 yıl arasında bozunurken PLA doğada 2 ay içerisinde bozunabilir [10]. PLA petrol bazlı termoplastiklerle rekabet edebilecek düzeyde mekanik ve bariyer özelliklere sahiptir. Ham PLA yüksek gerilme direncine ve modüle sahiptir ancak kırılğan bir yapısı vardır. Ekstrüzyon, enjeksiyon, fiber eğirme yollarıyla çeşitli ürünler üretmek için kullanılabilir.

1.2.1 PLA'nın mekanik ve termal özellikleri

PLA kırılğanlık dışında PE ve PP gibi yaygın kullanılan termoplastiklere göre çok iyi mekanik özelliklere sahiptir. PLA, PE ve PP sırasıyla 53MPa, 10.3MPa ve 35.5MPa gerilme dirençlerine ve 3450 MPa, 800-1400 MPa ve 1380 MPa gerilme modüllerine sahiptir [11]. Buna karşın eğilme modülü, uzama ve izod değerleri PE ve PP'ye kıyasla daha kötüdür. Kırılğanlığı gidermek için polietilen oksit, polietilen glikol, poli kaprolakton, polihidroksi bütirat gibi çeşitli polimerler PLA ile birlikte kullanılabilir [12].

Birçok araştırmacı PLA'nın termal özelliklerini öğrenmek için Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) kullanmışlardır. PLA da çoğu yarı kristalin polimerler gibi camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_m) gösterir. PLA'nın T_g değeri molaküler ağırlığa ve optik saflığa bağlıdır. PLA, 65-70 ° C aralığında bir camsı geçiş sıcaklığına ve 160-170 °C civarında bir erime sıcaklığına sahiptir [13,47].

1.2.2 PLA'nın bozunması

PLA doğal ortamda karbondioksit, su ve humusta bozunabilen bir polimerdir [14]. PLA kompostlanabilir ve yenilenebilir kaynaklardan üretildiği için katı atık bertaraf

sorunlarını azaltmak ve ambalaj malzemeleri için petrol bazlı plastıklere bağımlılığı azaltmak için çözüm olabilir. Biyobozunma iki adımdan oluşur [15]. İlk olarak, ortamdaki nem polimere nüfuz eder ve ester bağlarını hidroliz yoluyla koparır. PLA ester bağlarının hidrolizi ile indirgenir ve ester bağlarının bölünmesiyle hidroksil grubu ve karboksil grubu oluşur. Otokatalitik bozunmaya dayanarak, yeni karboksil uç grupları diğer ester bağlarının hidrolizini katalize eder [16].

Hemen hemen bütün biyolojik bozunma deneyleri kompost, fosfat tamponu, proteinaz K, lipaz PS gibi solventler kullanılarak 20 ile 60 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir. PLA bazlı materyallerin biyotik ortamlarda parçalanması birkaç ay sürer ve sonra çöp depolama alanlarında bertaraf edilmeye uygundur [17].

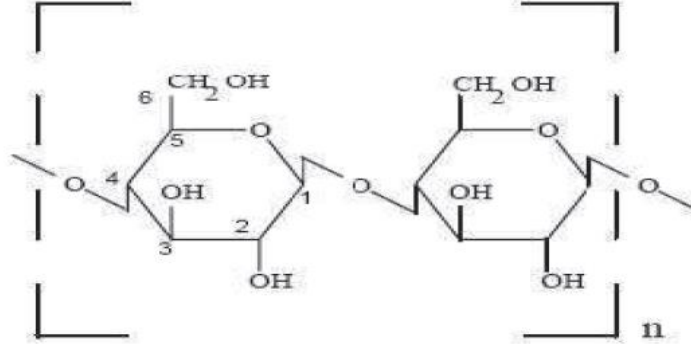
1.3 Polipropilen (PP)

Polipropilenler homopolimerler ve kopolimerler olmak üzere 2'ye bölünmüştür. Homopolimerler daha kristalindir, 161 - 165 ° C'de bir erime sıcaklığına, -20 ° C'de camsı geçiş sıcaklığına sahiptir, yaklaşık 155 ° C'de yumuşar ve oldukça dar bir moleküler ağırlık dağılımına sahiptir. Kopolimerler ise bir miktar etilen komonomeri içerir ve sırayla rastgele ve blok kopolimerlere bölünür. Erime noktaları 140 – 155°C aralığındadır. Polipropilenlerin yoğunluğu 0.90-0.91 g / cm³tür. PP homopolimerleri, kopolimerlerine göre daha serttir, eğilme modülleri sırasıyla 165.000-290.000 psi ve 130.000-175.000 psi'dir. OPK üretimi için kullanılan tipik polipropilenler, 2-5 g / 10 dakikalık erime akış indeksine (MFI) sahiptir [18].

1.4 Doğal Lif

Odun geri dönüştürülebilir, biyolojik olarak parçalanabilir, yenilenebilir, bükülebilir gibi kullanışlı özelliklere sahip bir malzemedir. Bunlara ek olarak odun karbon tutmasında önemli rolü vardır, büyüyen ağaçlar kayda değer miktarlarda karbondioksit alır ve depolar [19]. Odun anatomik olarak iğne yapraklı ağaçlar ve yapraklı ağaçlar olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. Odunun ana bileşenleri selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktlardır (Çizelge 1.2).

Selüloz odun liflerinin karakterini belirleyen ana bileşendir. Bitkiye eğilme ve çekmeye karşı mukavemet veren maddedir. Şekil 1.1’de selülozun kimyasal yapısı verilmiştir [20].

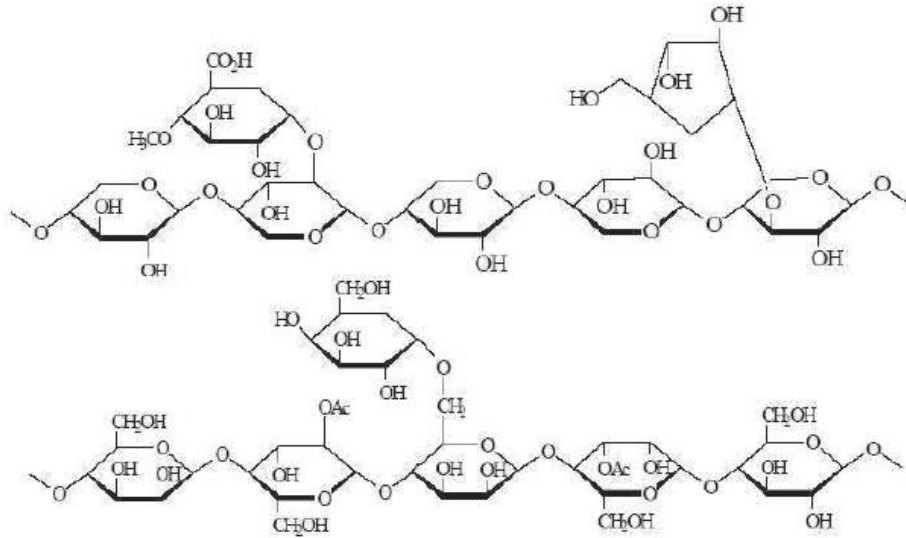


Şekil 1.1: Selülozun kimyasal yapısı [37]

Çizelge 1.2: Odun ana bileşenleri [36]

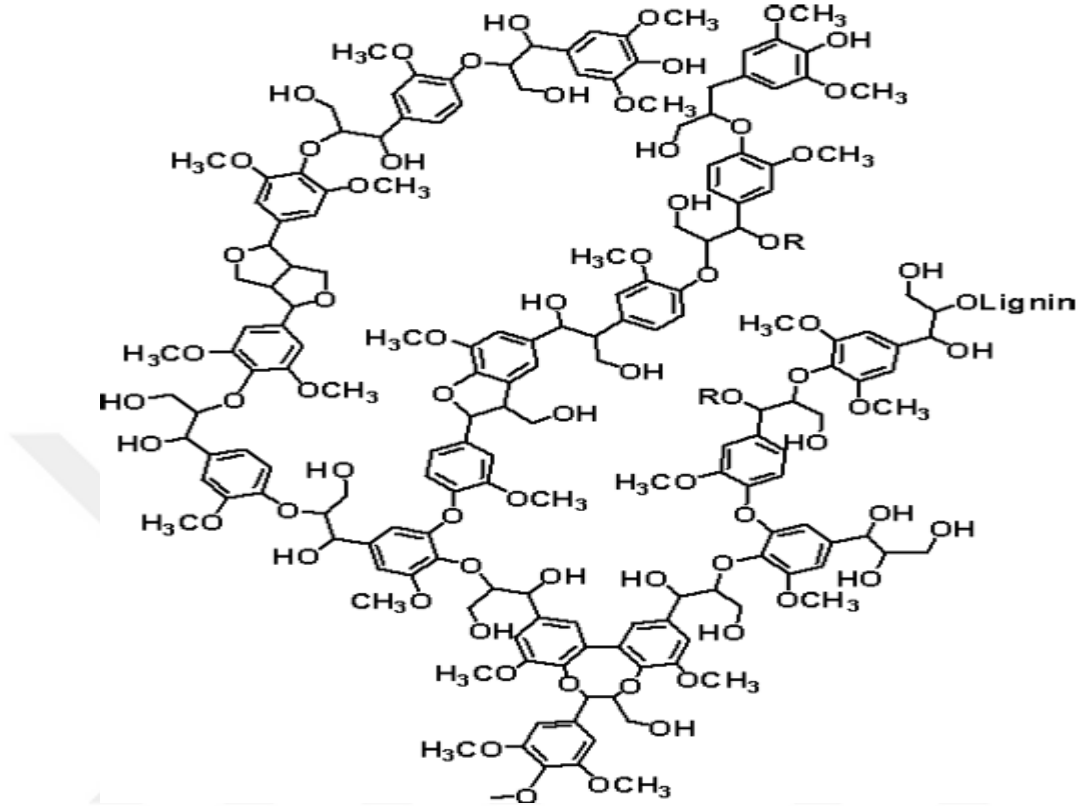
Bileşim	İğne Yapraklı Ağaç	Yapraklı Ağaç
Selüloz	42 ± 2 %	45 ± 2 %
Hemiselüloz	27 ± 2 %	30 ± 5 %
Lignin	28 ± 2 %	20 ± 4 %
Ekstrakt	3 ± 2 %	5 ± 3 %

Hemiselüloz pentoz ve heksoz şekerlerinin kısa zincirli polimerleridir. Hücre duvarını güçlendirir, depo madde görevi yapar, su emicidir. Şekil 1.2’de kimyasal yapısı verilmiştir [20].



Şekil 1.2: Hemiselüloz kimyasal yapısı [37]

Lignin 3 boyutlu yüksek dallı bir polimerdir. Lignin odun hücre çeperi ve orta lamel içinde bağlayıcı ve sertleştirici madde olarak görev yapar. Lignin aromatik alkollerden oluşan kompleks, amorf ve çapraz bağlı bir yapıya sahiptir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3: Lignin kimyasal yapısı [38]

1.5 Odun Plastik Kompozitler

Odun plastik kompozitler (OPK) odun bileşenlerin ve polimerlerin karıştırılmasıyla üretilen lif takviyeli kompozitlerdir. OPK'larda polimerler odun bileşenleri çevreleyen matris kısmı oluşturur. Düşük fiyat ve yüksek mekanik direnç odunu plastikler için önemli bir takviye malzemesi haline getirir. OPK'ların işleme yöntemleri plastiklerinkine benzer. Enjeksiyon, ekstrüzyon, preslemeye uygundur [21].

1.5.1 Odun plastik kompozitlerin kullanım alanları

Odun plastik kompozitlerin kullanımı her geçen yıl artmaktadır. Ortalama %15 büyümekte olan bir sektördür. Çevresel ve maliyet kaygıları odun plastik kompozitlere ilginin artmasında temel sebeplerdir. Plastik ve odun atıklar birleştirilerek fonksiyonel ürünler üretilmektedir. Genel olarak OPK'lar; otomotiv,

dış cepe kaplaması, yer döşemesi, pencere, izolasyon malzemesi, masa, sandalye, çatı kaplaması gibi alanlarda kullanılır, bazı opk kullanım örnekleri şekil 1.4'te verilmiştir.



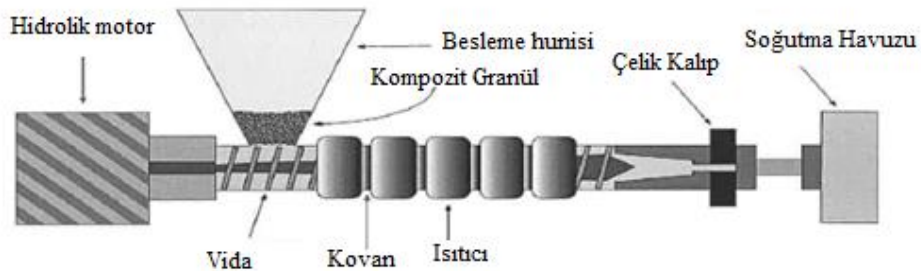
Şekil 1.4: OPK kullanım örnekleri [37]

1.5.2 Odun plastik kompozitlerin üretim yöntemleri

OPK üretimi için çeşitli alternatif yöntemler vardır. Genel olarak OPK malzemelerin üretimi iki aşamadan meydana gelir. İlk olarak ham maddeler karıştırıcı ile homojen olarak karıştırılır. Elde edilen karışım enjeksiyon, ekstrüzyon, basınç kalıplama teknikleriyle şekil verilerek kompozit malzemeler üretilir.

1.5.2.1 Ekstrüzyon

Ekstrüzyon, erimiş OPK karışımını vida yardımı ile basınçla iterek kalıptan çıkmasını sağlar. OPK üretiminde değişik tiplerde ekstrüderler kullanılır. Bazı üreticiler çift vidalı ekstrüder kullanarak tek seferde üretirken, bazıları ise tandem halinde birkaç ekstrüder kullanarak üretir [22]. Tipik vidalı ekstrüzyon makinesi besleyici, modüler kovan, vida, şanzıman, ısıtıcı ve soğutucu ünitesinden oluşur (Şekil 1.5) [23].

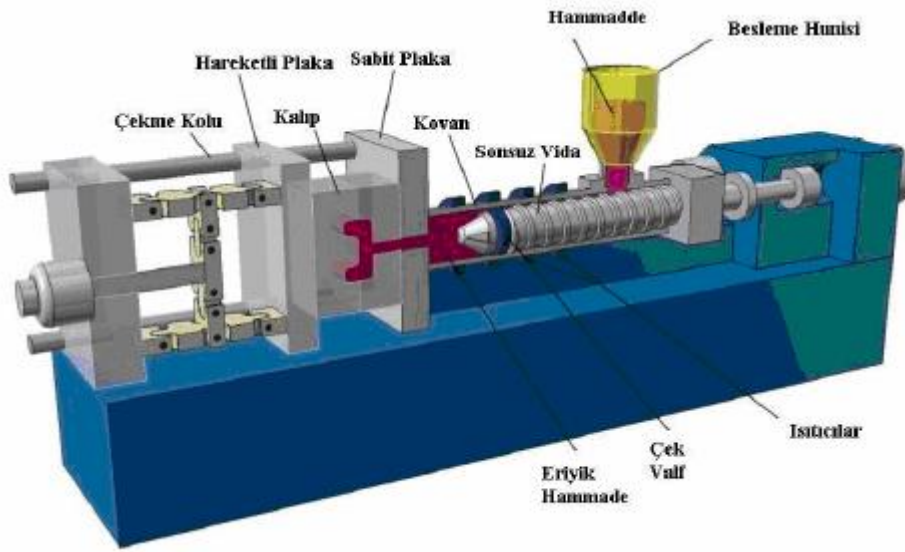


Şekil 1.5: Ekstrüzyon makinesi [36]

Vida yardımı ile kovan içerisinde homojen karışım oluşturulur. Vida genelde üç bölgeden oluşur: besleme, eritme ve pompalama (ölçme) bölgesi. Besleme bölgesinde OPK hammadeler genelde katıdır, erime bölgesinde polimer kısım erir ve pompalama bölgesinde lif polimer harmanı oluşur [24]. Tek vidalı ekstrüderler kovan uzunluk çap oranı (L/D) 20 ile 30 arasında değişir. Tek vidalı sistemler çift vidalı olanlara göre daha ucuzdur fakat karıştırma ve temizlenme kabiliyetleri sınırlıdır. Çift vidalı ekstrüderler kompond yapma, karıştıma için daha uygundur.

1.5.2.2 Enjeksiyon

Enjeksiyon yüksek miktarda ve kompleks tasarıma sahip OPK üretimleri için idealdir. İlk olarak granül halindeki ham madde huniden beslenir. Enjeksiyon makinelerinin çoğu tek vidalıdır, artan sıcaklık ile birlikte malzemenin viskozitesi azalır ve vidanın malzemeyi ileri itmesi sağlanır. Eriyik malzeme vidanın önünde toplanır ve daha sonra kalıba yüksek basınç ile enjekte edilir (Şekil 1.6).

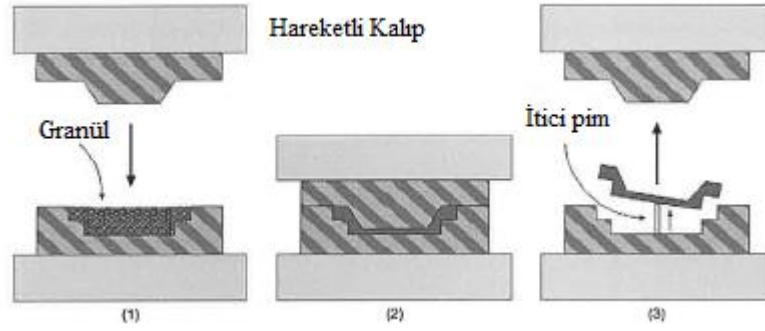


Şekil 1.6: Enjeksiyon makinesi [25]

1.5.2.3 Sıkıştırarak kalıplama

Sıkıştırarak kalıplama büyük ve karmaşık parçaları üretebilmesinden dolayı otomotiv endüstrisinde kullanılmaktadır. Ayrıca ham madde fire miktarı düşük olduğu için çokça tercih edilir. Bununla birlikte ürün kalitesi tutarlı değildir, kalıpların arasındaki sızıntıyı kontrol etmek problemlidir [24].

Sıkıştırarak kalıplama işlemi OPK peletleri veya granülleri önceden ısıtılmış kalıba yerleştirilerek başlar. Kalıplama çevrim süresini düşürmek için ön ısıtma yapılır. Malzeme ısıyla yumuşatılır ve kalıbın üst yarısı aşağı doğru hareket ederek sıkıştırma sağlanır. Kalıp açıldıktan sonra parça itici pimleri tarafından itilir ve çıkartılır (Şekil 1.7) [24].



Şekil 1.7: Sıkıştırarak kalıplama işlemi [36]

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Rajan ve ark.'na göre karışmayan polimerlerin harmanlanması ve bunların uyumlaştırılması, çok çeşitli uygulamalar için uygun özelliklere sahip malzemeler üretilmesini sağlamaktadır. Polipropilen (PP) ve polilaktik asit (PLA), farklı ağırlık oranlarında harmanlanıp, ağırlıkça % 0 ile 5 arasında değişen miktarlarda maleik anhidrit aşılınmış PP (MAPP) ile uyumlu hale getirilmiştir. Kılcal reometre kullanılarak gerçekleştirilen reolojik çalışmalar, karışımların plastik davranışını ve kayma viskozite verilerinden yola çıkarak, uyumlaştırıcının ağırlıkça % 3'ünün seçilen karışımı etkili bir şekilde uyumlu hale getirdiği görülmüştür. Mekanik özellikler de bu bulguyu doğrulamıştır. Termogravimetrik analiz, karışım sistemindeki her bir bileşene karşılık gelen iki aşamalı bir bozunma mekanizması ortaya çıkarmıştır. Karışımın PLA bileşeni için aktivasyon enerjisi değerleri, ağırlıkça % 3'e kadar uyumlaştırıcı ilavesindeki artışla artar ve ardından azalır, oysa PP için ağırlıkça % 3'lük bir uyumlaştırıcı seviyesine kadar azalır ve sonra artar [26].

Dalvag ve ark. PP/doğal lif kompozitinde MAPP'nin uyumlaştırıcı olarak kullanılması ile kopmada uzama, çekme gerilimi ve Charpy darbe özelliklerinin geliştiği gözlemlenmiştir. Lignoselülözik dolgu ile termoplastik polimerden oluşan kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla EVA, CPE, PIB, TPO VE NBR gibi elastomer katkıları denenmiştir. PP/Doğal lif (%30) kompozitine %10 oranında NBR katılmasıyla darbe dayabımı 27 kJ/m^2 'den 41 kJ/m^2 'ye, %10 PIB eklendiğinde 30 kJ/m^2 'ye, %10 TPO ilavesiyle de 29 kJ/m^2 'ye çıktığı görülmüştür [27].

Bledzki ve ark. Selüloz fiberleri takviye, PP ve PLA matris olarak kullanarak, cam elyaf/PP kompozitlere alternatif hibrit kompozitleri araştırmıştır. Üretilen kompozitler içerik olarak ağırlıkça %60 matris %40 dolgu şeklinde üretilmiştir. Selüloz fiberler ile güçlendirilen PP kompozitlerin maksimum gerilme mukavemeti 72 MPa 'dır, bu da ağırlıkça %40 cam elyaf ile güçlendirilmiş PP'nin sadece %17

altındadır. Ahşap unu ile güçlendirilen versiyon ise 49 MPa'dır. Üretilen hibrit kompozitler olağanüstü bir performansa sahiptir, bu nedenle bazı teknik uygulamalarda standart enjeksiyonlu kısa cam elyaf polipropilen kompozitlere alternatif olabilirler. Üretilen hibrit kompozitler olağanüstü bir performansa sahiptir, bu nedenle bazı teknik uygulamalarda standart enjeksiyonlu kısa cam elyaf polipropilen kompozitlere alternatif olabilirler [28].

Bai ve Dou, Poli (laktik asit) (PLA) / polipropilen (PP) harmanlarının ve PLA / PP / maleik anhidrid aşılı polipropilen (MAPP) harmanlarının reolojileri, morfolojileri, kristalleşme davranışları, mekanik ve termal özellikleri incelemiştir. Sonuçlar, PLA / PP harmanlarının kompleks viskozitelerinin saf PLA ve PP olanların arasında olduğunu ve MAPP'nin harmanlar üzerinde inceltici bir etkisi olduğunu göstermiştir. PLA / PP harmanları bileşenlerinin kısmen karışmasından dolayı farklı faz ayırma morfolojilerini sergilemiştir. MAPP, PLA ve PP arasındaki karışabilirliği biraz arttırmıştır [29].

Zhang, Odun lifleri/Polipropilen (PP) kompozitlerinin mekanik özellikleri üzerine Maleik anhidrit polipropilen (MAPP) ve Alkil Keten Dimer'in (AKD) etkisi araştırmıştır. Odun lifleri olarak kavak ağacı lifleri kullanılmıştır. Kavak ağacı lif içeriği arttıkça kompozitlerin çekme ve darbe dirençleri azalmıştır. Odun liflerinin içeriğinin ağırlıkça % 70'e kadar katılmasıyla kompozitlerin gerilme modülü artmış, ancak odun liflerinde daha fazla artış olması gerilme modülünü azaltmıştır. Ağırlıkça %70 kavak ağacı lifi içeriğinde %5 AKD kullanılan kompozitlerde gerilme direnci %41, gerilme modulu %45, darbe direnci ise %38 arttığı gözlemlenmiştir. Bu da AKD' nin odun polimer kompozitler üzerine etkisinin kanıtıdır [30].

Gkartzou ve ark. PLA ve kraft lignin ile karışım oluşturarak üç boyutlu yazıcılar için filament üretimini araştırmıştır. Farklı oranlarda kraft lignin – PLA karışımları önce çift vidalı mikser kullanılarak hazırlanmış daha sonra tek vidalı ekstrüder ile ekstrüzyon işlemi yapılarak filament elde edilmiştir. Üç boyutlu yazıcıdan çıkan numunelere çekme testleri ve SEM analizleri yapılarak mekanik özellikleri belirlenmiştir. Moleküller arası çekim kuvvetlerinin zayıf olması ve matris ile takviye malzemesinin arasındaki faz farkları nedeniyle malzemenin kırılğan bir yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Karışımlara plastikleştirici, uyumlaştırıcı, kimyasal muamele yapılmasıyla mekanik ve termal özelliklerin iyileştirilebileceği önerilmiştir [31].

Jacobsen ve ark. PLA üzerine araştırmalar yapmıştır. Polilaktid (PLA), biyomedikal alandaki uygulamalardan yaygın bilinen bir polimerdir. 20 yıldan fazla süredir cerrahi cihazlar, makaslar veya klipsler için kullanılmaktadır. Son zamanlarda, bu biyomedikal uygulamalar, kontrollü ilaç aktarım sistemlerine ve kırık tedavisi için vidalar gibi daha büyük parçalarda kullanılmaya başlanmıştır. PLA üretimi için temel malzemeler olarak, şeker veya mısır gibi tarımsal malzemeler ve tarımsal üretimden kaynaklanan atık maddeler de kullanılabilir. Bu temel maddeler, PLA üretimi için gerekli olan temel kimyasal olan bakteriyel fermantasyon işlemi ile intolaktik asit vasıtasıyla aktarılmaktadır. Bu alifatik polyesterlerin gelecekteki uygulama alanlarını bulmak ve tanımlamak gereklidir. Malç film üretimi gibi tarımsal uygulamalarda da kullanılmaktadır. Dokuma kumaşlardan giysilere, ipliğe ve dokunmamış kumaşlara kadar geniş bir yelpazede kullanılabilirler [32].

PLA, 65-70 ° C aralığında bir cam geçiş sıcaklığına (T_g) ve 160-170 ° C civarında bir erime sıcaklığına (T_m) sahip olan kristalin polimerdir. PLA, sırasıyla 3.2-3.7 GPa ve 55-60 MPa aralığında elastik modül ve gerilme mukavemetli, iyi mekanik özelliklere sahiptir [33].

Polipropilen / polilaktik asit bazlı biyo-kompozitler ve biyono-kompozitler, istenen kombine özelliklere sahip, teknolojik açıdan en umut verici malzemelerden biridir. Halihazırda, PP / PLA kompozitlerinin çoğu, uygun ve ekonomik avantajları nedeniyle eriyik harmanlama tekniği ile hazırlanmaktadır [34].

Rajan ve ark. çalışmalarında Polipropilen ve Polilaktik asit, ağırlıkça % 80:20 oranında harmanlamış ve ağırlıkça % 3 oranında maleik anhidrid aşılı-PP ile uyumlu hale getirmiştir. Matris olarak kullanılan harman, ağırlıkça %0-%10 arsında değişen holosit nanotüplerle (HNT) takviye edilmiştir. Kompozitlerin dielektrik özellikleri, 1 ila 1 kHz arasında değişen çeşitli frekanslarda 30 ila 120 ° C sıcaklıkta ölçülmüştür. HNT içeriği ağırlıkça % 0'dan 2'ye yükseldikçe geçirgenlik değerleri hafifçe düşmüştür. Ağırlıkça % 4 HNT'de artış ve yine ağırlıkça % 6 HNT'de hafifçe azalış gözlemlenmiştir [35].

Çavdar ve ark., yangın geciktiriciler ve mikrokristalin selüloz ile doldurulmuş termoplastik kompozitlerin mekanik, ısıl, yangın ve morfolojik özelliklerini incelemiştir. Kompozitlerin, poliolefin bazlı plastik kereste döşeme tahtaları için ASTM D 6662 standardına uygun performansa sahip sonuçlara ulaşılmıştır [48].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Polilaktik asit (PLA)

Tez çalışmasında PLA olarak ekstrüzyona uygun Luminy marka PLA kullanılmış olup özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1: PLA termal ve mekanik değerleri [39]

Özellikler	Değer	Birim	Test metodu
Yoğunluk	1.24	g/cm ³	
MFI	8	g/10 min	ISO 1133-A
Erime sıcaklığı (T _m)	175	°C	
Camsı geçiş sıcaklığı (T _g)	55-60	°C	
Çekme modulu	3500	MPa	ISO 527-1
Çekme direnci	50	MPa	ISO 527-1
Kopmada uzama	5	%	ISO 527-1

3.1.2 Polipropilen (PP)

Tez çalışmasında PETOPLLEN MH418 kodlu Petkim’den alınan homopolimer yapıda çok amaçlı kullanıma uygun polipropilen kullanılmış olup özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2: Polipropilen termel ve mekanik özellikleri [40]

Özellikler	Değer	Birim	Test metodu
Yoğunluk	0.905	g/cm ³	ASTM D1505
MFI	4.7	g/10 min	ASTM D1238
Erime sıcaklığı (T _m)	163	°C	ASTM D3418
Gerilme direnci	34	MPa	ASTM D638
Deformasyon Sıcaklığı	110	°C	ASTM D648

3.1.3 Dolgu ve katkı malzemeleri

3.1.3.1 Maleik anhidrit aşılı polipropilen (MAPP)

Tez çalışmasında matris ile doğal lif arasındaki uyumu arttırmak amacıyla maleik anhidrit aşılı polipropilen kullanılmıştır. MAPP Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş olup özellikleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3: MAPP özellikleri [41]

Özellikler	Değer	Birim
Mol wt	$M_n \sim 3,900$ $M_w \sim 9,100$	
Birleşim	8-10 wt.	%
Erime sıcaklığı T_m	156	°C
Viskozite	4.0	poise
Yoğunluk	0.93	g/mL

3.1.3.2 Pirinç sapı

Karışımında doğal lif olarak kullanılan pirinç sapı Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü'nden temin edilmiş olup Wiley öğütücüde öğütülerek kullanılmıştır. Öğütme işlemi sırasında 0,5 mm elek kullanılmıştır. Üretim öncesinde %14 nem içeren pirinç sapsarı etüvde kurutulmuştur.

3.2 Yöntem

3.2.1 Malzemelerin boyutlandırılması ve mekanik karıştırma

Granül halindeki PP, PLA, MAPP ve sap halindeki pirinç sapı Şekil 3.1'de gösterilen Bursa Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan FRITSCH marka öğütücü kullanılarak öğütülmüştür. Öğütme sonrasında 0,5 mm elek kullanılarak boyutlandırılmıştır.

Çizelge 3.4: Deneysel değişkenler

Karışım	PLA (%)	PP (%)	Doğal lif (%)	MAPP (%)
PLA	100	0	0	0
PP	0	100	0	0
PLA25	16.5	49.5	30	4
PLA50	33	33	30	4
PLA75	49.5	16.5	30	4



Şekil 3.1: Öğütücü makine

Öğütülen materyaller Şekil 3.2’de gösterilen mekanik karıştırıcı kullanılarak homojen olarak karıştırılmıştır. Karışım oranları Çizelge 3.4’te verilmiştir. Karışım işlemi tamamlanan malzemeler ekstrüzyondan önce kurutmak için 24 saat 103 ± 2 °C sıcaklıkta etüvde bekletilmiştir.



Şekil 3.2: Mekanik karıştırıcı

3.2.2 Biyokompozitlerin üretilmesi

Doğal lif (pirinç sapı unu) takviyeli PLA/PP kompozitleri Gülnar makine marka (Şekil 3.3), 16 mm çaplı, 40 L/D çift vidalı ekstrüder ile üretilmiştir.



Şekil 3.3: Çift vidalı ekstrüder

Ekstrüder çalışma parametreleri Çizelge 3.5’te verilmiştir.

Çizelge 3.5: Biyokompozit üretiminde ekstrüzyon parametreleri

Parametreler	PLA25	PLA50	PLA75
Besleme (°C)	25	25	25
1.Bölge (°C)	165	165	165
2.Bölge (°C)	175	175	175
3.Bölge (°C)	180	180	180
4.Bölge (°C)	180	180	180
5.Bölge (°C)	190	190	190
6.Bölge (°C)	190	190	190
7.Bölge (°C)	180	180	180
Kafa sıcaklığı	175	175	175
Vida dev/dak	35	35	35

Ekstrüzyon işlemi sonrası elde edilen biyokompozit karışımlar, sıcak pres işleminden önce kurutulması için 24 saat 103 ± 2 °C’ de etüvde bekletilmiştir (Şekil 3.4)



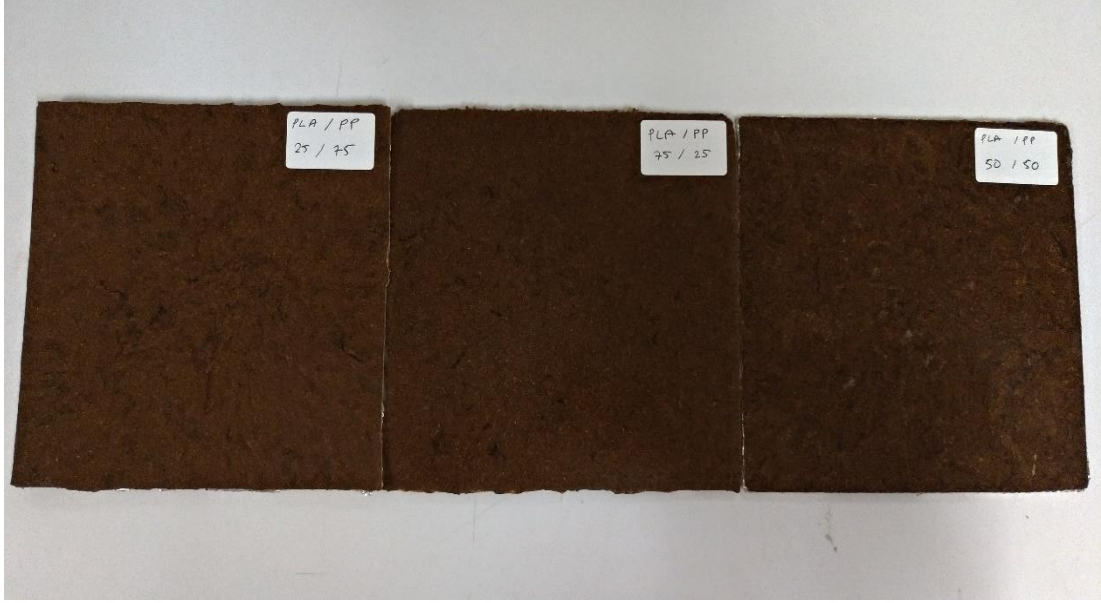
Şekil 3.4: Sıcak pres öncesi malzemelerin kurutulması

Etüvde kurutulmuş malzemeler 20x20x3,5 mm boyutundaki kalıba koyularak 190 °C sıcaklık 0,24 MPa basınç altında 5 dk preslendi. Presleme işlemi için Bursa Teknik Üniversitesi bünyesindeki Carver marka soğutmalı sıcak pres kullanılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5: Presleme işlemi

Üretilen biyokompozit levhalardan (Şekil 3.6) lazer kesim cihazı (Şekil 3.7) ile çekme testi (ASTM-D638), eğilme testi (ASTM-D790) için standartlarına uygun numuneler kesildi.



Şekil 3.6: Biyokompozit levhalar



Şekil 3.7: Lazer kesim cihazı

3.3 Biyokompozitlere Uygulanan Testler

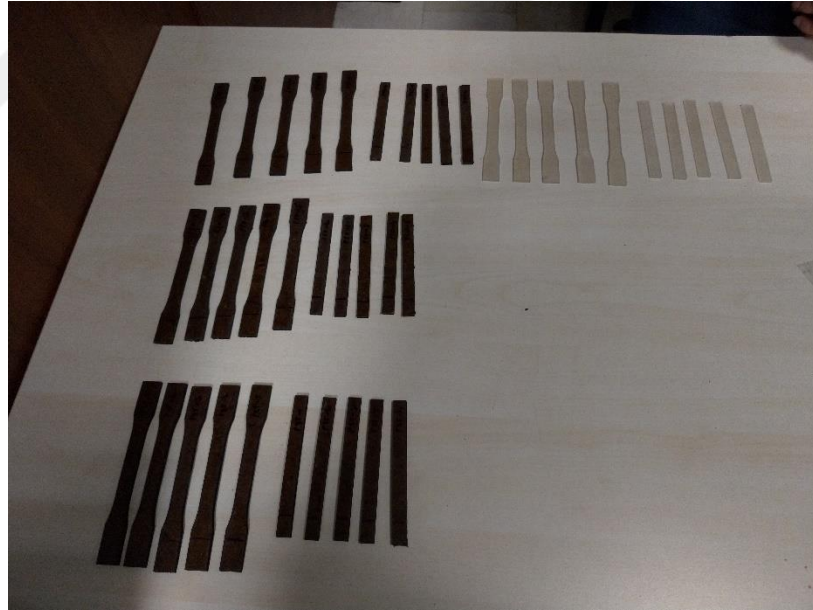
3.3.1 Mekanik testler

Mekanik testler kapsamında çekme ve eğilme testleri sırasıyla ASTM-D638 ve ASTM-D790 standartlarına uygun olarak Şekil 3.8’de gösterilen Shimadzu universal marka test cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8: Shimadzu universal test cihazı

Şekil 3.9’da gösterilen çekme ve eğilme testi numuneleri 20 °C ve %65 nem ortamında bir hafta bekletilmiştir. Çekme testi 3 mm/dak, eğilme testi 10 mm/dak olarak standartlara göre yapılmıştır.



Şekil 3.9: Mekanik test numuneleri

3.3.2 Termogravimetrik analiz (TGA)

Doğal lif takviyeli PLA/PP kompozitlerin TGA analizinde Şekil 3.10’da gösterilen Bursa Teknik Üniversitesi bünyesindeki HITACHI STA7200 marka cihaz kullanılmıştır. Analizler 200 ml/dak azot ajkış hızı altında 10 °C/dak sıcaklık artışı ie 30 °C’den 800 °C’ye kadar ısıtılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.10: TGA cihazı

3.3.3 Fourier dönüştümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Doğal lif takviyeli PLA/PP kompozitlerin FTIR spektroskopik analizinde Şekil 3.11’de gösterilen Bursa Teknik Üniversitesi’nde bulunan Bruker marka cihaz kullanılmıştır. Analizler $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasında 4 cm^{-1} çözünürlükte yapılmıştır.



Şekil 3.11: FTIR spektroskopik analiz cihazı

3.3.4 Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi

Doğal lif takviyeli PLA/PP kompozitlerin morfolojik özelliklerinin incelenmesi Bursa Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Carl Zeiss marka Gemini 300 model sem cihazı ile gerçekleştirildi.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Mekanik Özellikler

Elde edilen çekme direnci, çekmede elastikiyet modülü ve gerinim değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.1’ de çekme direnci grafiği verilmiştir, buna göre üretilen kompozit malzemeler içerisinde en yüksek çekme direncini PLA 25 (18,74 MPa) göstermiştir. PLA oranı arttıkça çekme direncinin düştüğü gözlemlenmiştir. En yüksek gerinim değeri % 2,05 olarak gerçekleşmiştir.

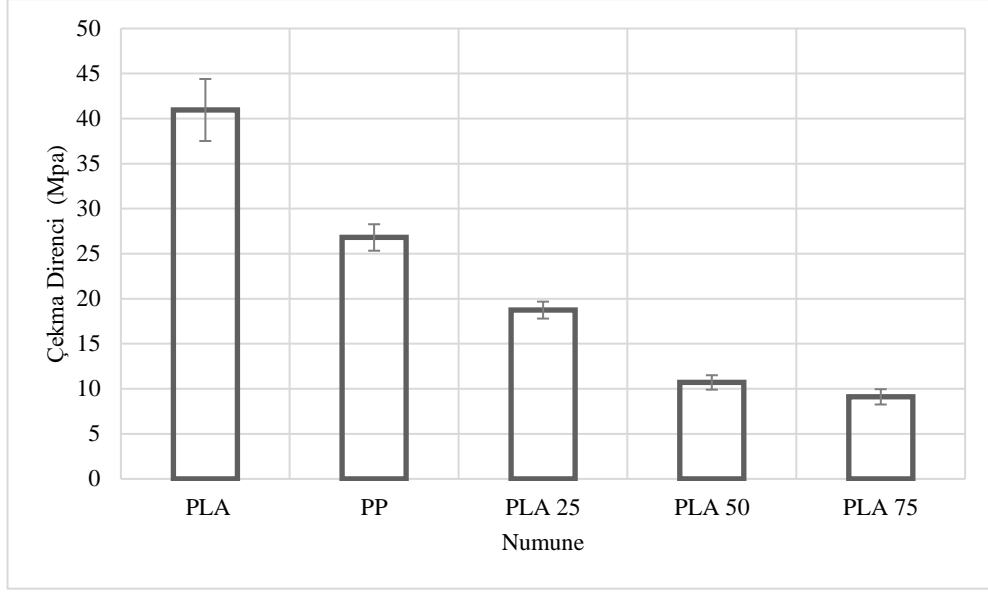
Çizelge 4.1: Çekme testi sonuçları

Numune	Çekme Direnci MPa	Çekmede Elastikiyet Modülü MPa	Gerinim %
PLA	40,95 ± 3,44	2133,06 ± 134,55	2.53 ± 0,15
PP	26,80 ± 1,47	1026,18 ± 91,97	5,80 ± 0,72
PLA 25	18,74 ± 0,94	1345,4 ± 34,60	2,05 ± 0,04
PLA 50	10,71 ± 0,80	1476,8 ± 62,07	1,18 ± 0,04
PLA 75	9,11 ± 0,85	1638,71 ± 162,92	1,04 ± 0,07

Yapılan literatür araştırmalarında katkısız PP ve PLA’nın çekme dirençleri sırasıyla 26,57 ile 33 MPa arasında ve 58,79 ile 47 MPa arasında değerler görülmüştür [26,42]. Elde edilen sonuçların daha düşük olmasının nedeni malzemelerin boyutlandırma, ekstrüzyon, sıcak pres ve lazer kesim gibi fazla işleme maruz kalmasından dolayı polimer zincirlerinin kırılıp, kısalması sonucu molekül ağırlıklarının düştüğü ve mekanik özelliklerin negatif etkilendiği düşünülmektedir.

PLA oranı arttıkça çekme direncinin azalmasının diğer bir nedeni bağlayıcı olarak MAPP kullanılması olabilir. MAPP’ın, PP ile pirinç sapı unu arasındaki bağı güçlendirdiği düşünülmektedir. Hazırlanan kompozitlerde kütlece PP içeriği düştükçe matris ile doğal lif arasında bağı güçlendiren MAPP’ın verimi azalmıştır.

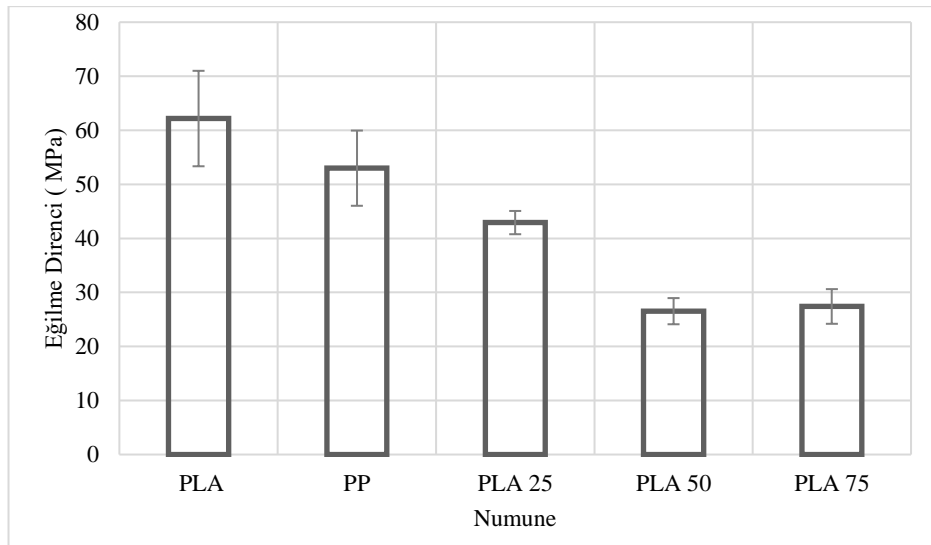
Doğal lif takviyeli PLA/PP kompozit üzerine çalışmada çekme direnci 20,3 MPa elde edilmiştir. Bu sonuç PLA 25 ile kıyaslandığında az bir farkla daha iyidir. Bunun nedeni formülasyonlarda doğal lif oranı (%15) farkının çok olmasına bağlanabilir [43].



Şekil 4.1: Numunelerin çekme direnci

Elde edilen eğilme testi sonuçları Çizelge 4.2 ve Şekil 4.2’de incelenmiştir. Eğilme direnci en yüksek PLA 25 karışımında 42,92 MPa olarak gözlemlenmiştir. PLA 50 ve PLA 75 numunelerinde yakın değerler elde edilmiştir.

Kim ve Kim, doğal lif takviyeli PLA/PP kompozit malzemeler üzerine çalışmalar yapmıştır. Doğal lif içeriği %30 ve bağlayıcı ajan içeriği %5 sabit olup PLA/PP oranı değişmiştir. PLA/PP oranı 30/70 iken elde edilen eğilme direnci 42 MPa olarak ölçülmüştür. MAPP takviyesi olmadığı zaman eğilme direnci 32 MPa seviyesine düşmüştür. Bu değerler göz önüne alındığında PLA25 ile literatüre yakın sonuçlar elde edilmiştir [49].



Şekil 4.2: Numunelerin eğilme direnci

Çizelge 4.2: Eğilme testi sonuçları

Numune	Eğilme Direnci MPa	Eğilmede Elastikiyet Modülü MPa
PLA	62,17 ± 8,83	3782,4 ± 418,20
PP	52,99 ± 6,96	1557,21 ± 313,87
PLA 25	42,92 ± 2,15	3161,52 ± 114,94
PLA 50	26,53 ± 2,42	2677,3 ± 413,96
PLA 75	27,40 ± 3,21	3806,6 ± 178,74

4.2 Termal özellikler

Kontrollü ısıtma programı uygulanarak örneklerin ağırlığının sıcaklıkla değişiminin ölçüldüğü bir teknik olarak bu ısıtma esnasında kompozit bünyesinde meydana gelen ağırlık kaybının analizi yapılmıştır. Örneklerin TGA analizleri sonucu elde edilen veriler Şekil 4.3 ve Çizelge 4.3'te gösterilmiştir.

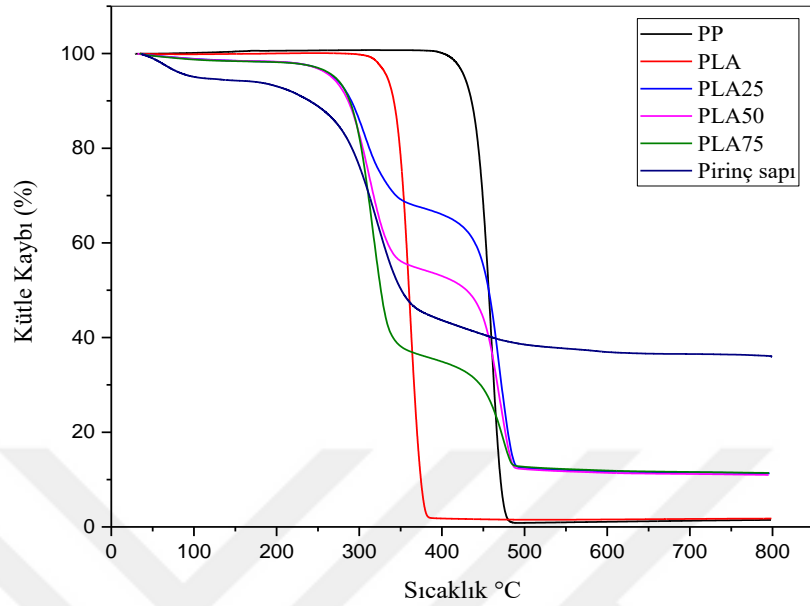
Çizelge 4.3: Numunelerin bozunma sıcaklıkları

Numune	T _{%10} °C	T _{%50} °C	T _{max1} °C	T _{max2} °C	800 °C'de kalan miktar (%)
PLA	348,4	365,0	368,9	-	1,8
PP	433,1	457,3	461,5	-	1,5
PLA 25	290,2	455,9	307,7	468,5	11,3
PLA 50	285,9	429,5	312,8	468,6	10,9
PLA 75	288,5	325,5	316,6	474,7	11,4
Pirinç Sapı	239,8	350,6	325,1	-	35,9

Hemiselülozlar 150-350 °C sıcaklık aralığında, selülozlar 248-350 °C sıcaklık aralığında ve lignin ise 200-700 °C sıcaklık aralığında bozunmaktadırlar [44]. İlk olarak 100-150 °C'ye kadar olan kısımda meydana gelen ağırlık kaybı OPK'nın ısıya bağlı su kaybından olabilir. 270 °C'den sonra meydana gelen kütle kaybı kompozitlerin bünyesindeki doğal lif bileşenlerinin bozunması ile oluşabilir.

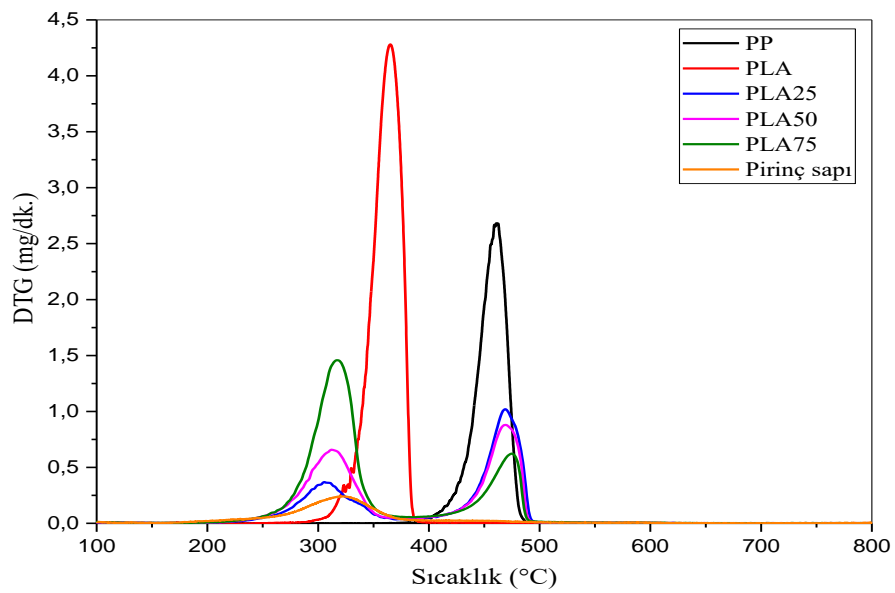
Polimer matrisi içerisinde odun veya odunsu materyal oranının artmasıyla bozunma saf polimere göre daha düşük sıcaklıklarda başlar. Malzemelerin artan sıcaklıkla birlikte odun kısmın ısıl bozunmaya başlamasıyla oluşan serbest radikaller ısıl bozunumu hızlandırır ve polimer kısmın da daha düşük sıcaklıklarda bozunmasına sebebiyet

verir [44]. Kompozit numunelerin saf örneklere oranla %10 kütle kaybına ($T_{%10}$) ve %50 kütle kaybına ($T_{%50}$) daha düşük sıcaklıkta eriştikleri görülmüştür.



Şekil 4.3: Numunelerin TGA eğrisi

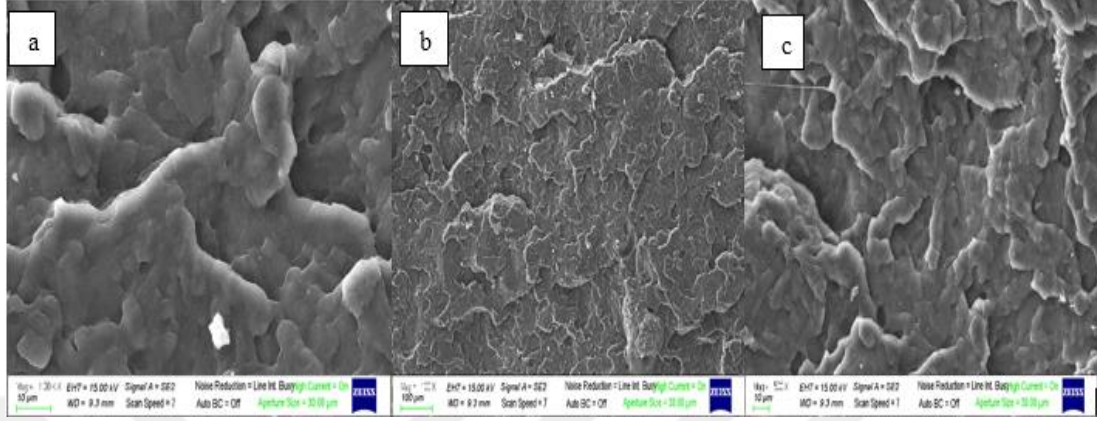
Polimer matrisi içerisinde odun veya lignoselülozik madde dolgu oranının artması ısıl bozunma sonunda kalıntı miktarını yükselttiği bilinmektedir [44]. TGA sonuçlarını incelediğimiz zaman kompozit malzemelerin kalıntı miktarlarının %10-12 arasında değiştiği gözlemlenmiştir. DTG piklerinde ki azalma kütle kaybı hızının yavaşladığını göstermektedir (Şekil 4.4).



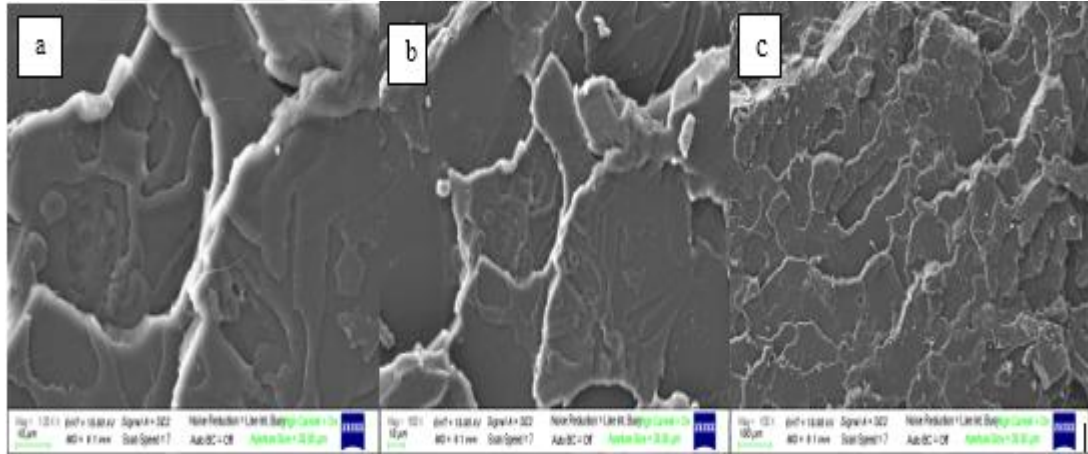
Şekil 4.4: Numunelerin DTG eğrisi

4.3 SEM analizi

Şekil 4.5 ve 4.6’da sırasıyla saf PP ve PLA polimer kompozitlerin sem görüntüleri verilmiştir.

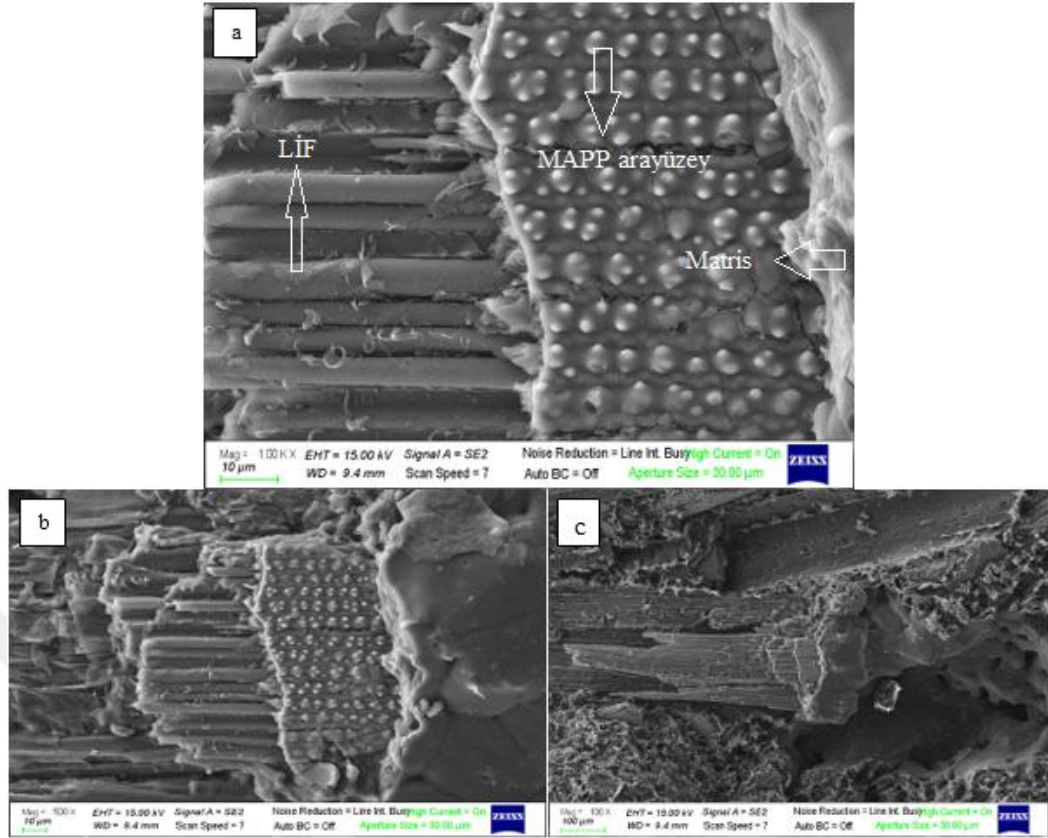


Şekil 4.5: PP matris sem görüntüleri (a)1000x, (b)500x, (c)100x büyütme

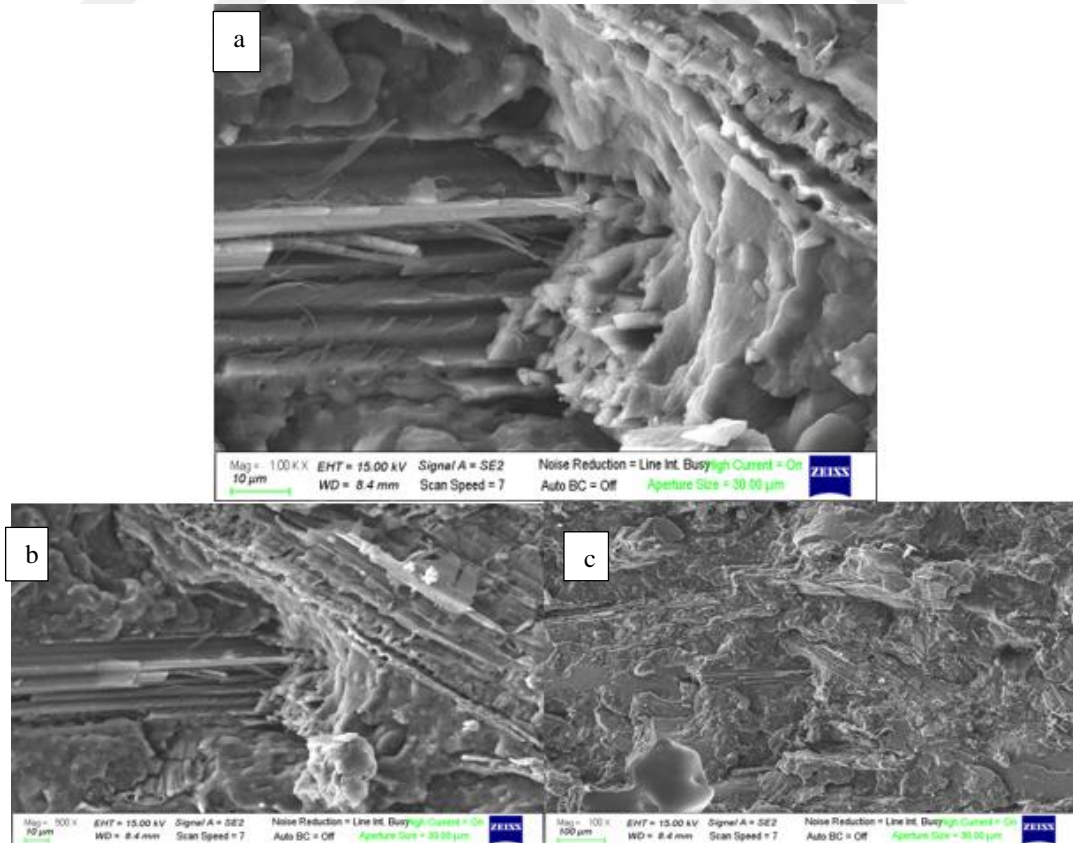


Şekil 4.6: PLA matris sem görüntüleri (a)1000x, (b)500x, (c)100x büyütme

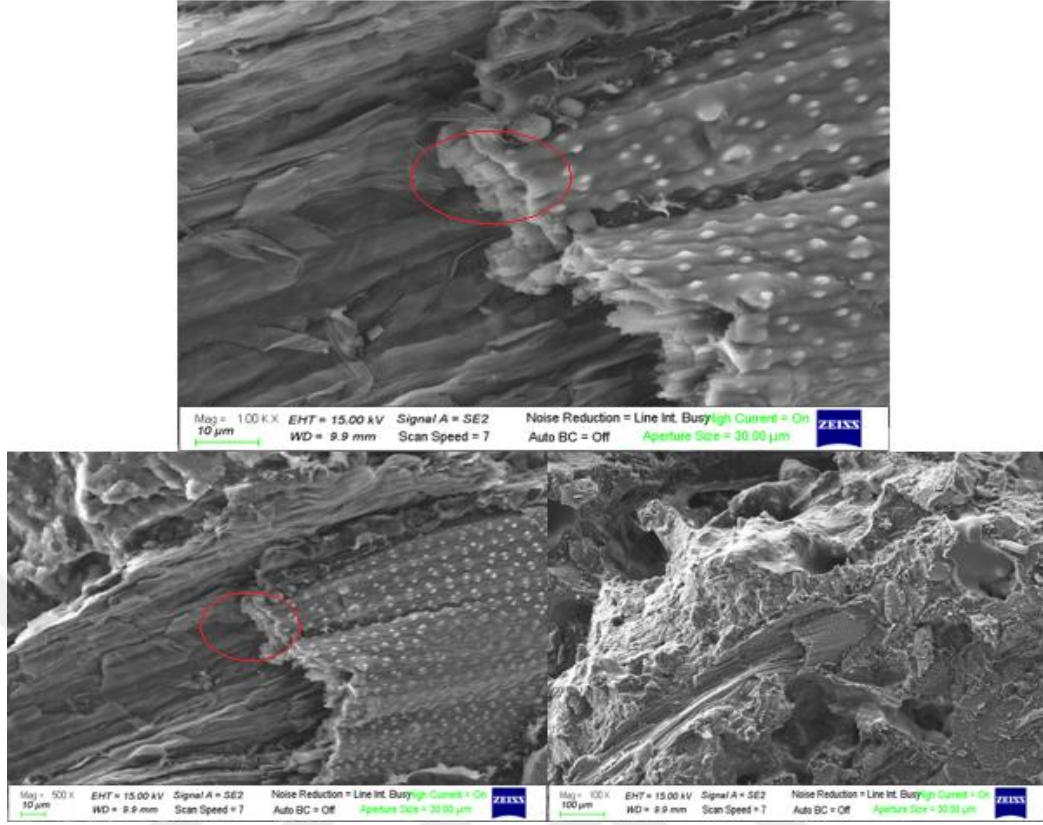
Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9’da sırasıyla PLA25, PLA50 ve PLA75 kompozitlerin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, PLA25 numunesinde doğal lif ile matris arasında oluşan arayüzey ve lifelerin dağılımı diğer numunelere göre daha homojen ve kararlı olduğu söylenebilir. PLA25’de PP oranının yüksek olması sebebiyle MAPP’ın daha verimli olduğu söylenebilir. Özellikle PLA75 numunesinde doğal lifler matrise tutunamamıştır, bu da mekanik özelliklerin daha düşük olmasına sebebiyet vermiş olabilir.



Şekil 4.7: PLA25 sem görüntüleri (a)1000x, (b)500x, (c)100x büyütme



Şekil 4.8: PLA50 sem görüntüleri (a)1000x, (b)500x, (c)100x büyütme



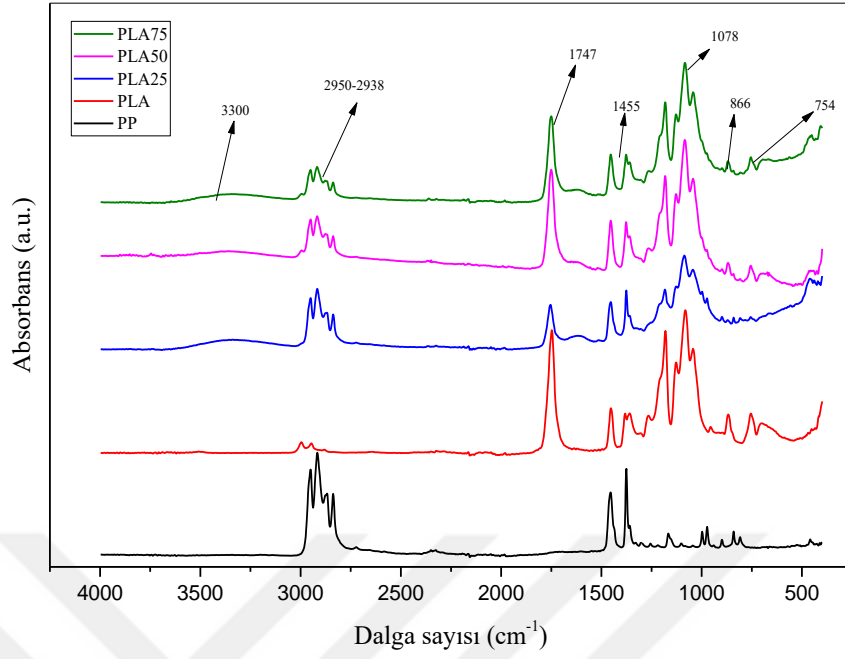
Şekil 4.9: PLA75 sem görüntüleri (a)1000x, (b)500x, (c)100x büyütme

4.4 FTIR analizi

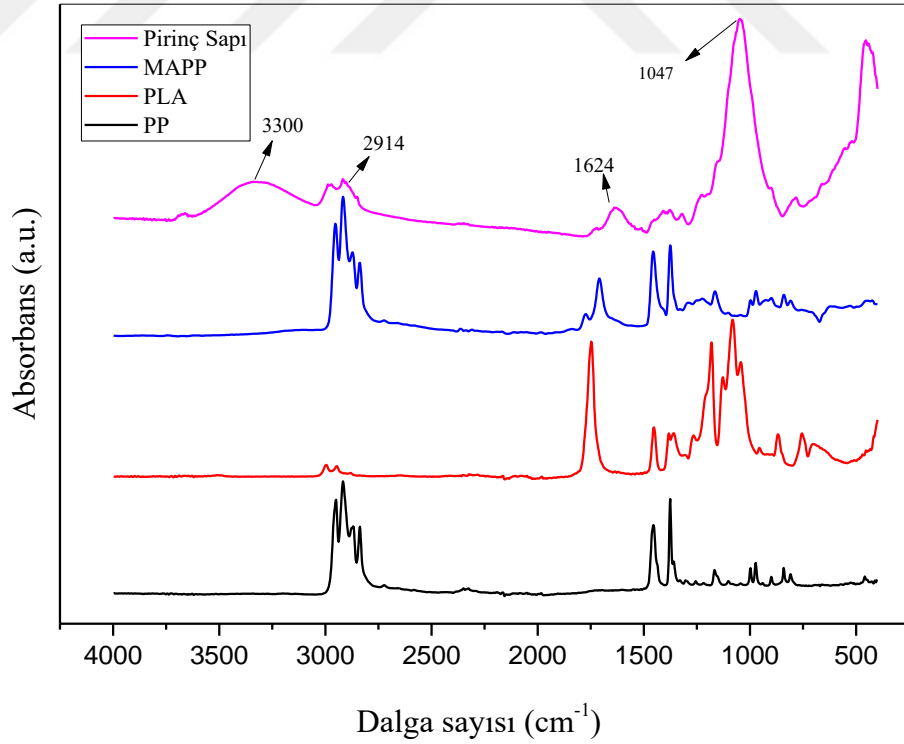
Odun lifleri, PLA ve PP arasındaki kimyasal bağın yapısı FTIR spektroskopisi ile incelenmiştir. FTIR spektrumları Şekil 4.10 ve 4.11’de verilmiştir.

2950-2838, 1455-1453 ve 1376 cm^{-1} deki geçirgenlik bantları sırasıyla PP’nin C-H gerilme, $-\text{CH}_3$ eğilme ve C-H eğilme bağları olduğu görülmektedir. PLA spektrumundaki 1080-1078 cm^{-1} geçirgenlik bantları asimetrik CH_3 ’ü göstermektedir [45].

PLA spektrumundaki 1747 cm^{-1} deki kuvvetli pik, karbonil grubunun C=O gerilmesinden kaynaklandığı, bu grubun bükülme titreşimi 1265 cm^{-1} de olduğu görülmektedir. 866 ve 754 cm^{-1} deki pikler, sırasıyla PLA’nın amorf ve kristal fazlarını temsil eder. 3300-3500 cm^{-1} aralığında odundan OH gruplarının varlığı görülür [46].



Şekil 4.10: PLA,PP ve PLA/PP kompozitlerin FTIR spektrumları



Şekil 4.11: Hammaddelerin FTIR spektrumları

4.5 Maliyet analizi

Oluşturulan kompozit malzemeler için maliyetler Çizelge 4.4’de gösterilmiştir. Her karışım 1 kg olarak hesaplanmıştır. Kompozitlerin maliyetinin yüksek çıkmasının ana sebebi kullanılan uyumlaştırıcının pahalı olmasından kaynaklanmıştır. Kullanılan uyumlaştırıcı daha çok akademik çalışmalarda kullanılmaya uygun yüksek safsızlıktadır, endüstriyel çalışmalar için daha ucuz uyumlaştırıcılar denenebilir.

1 kg PLA=5\$

1 kg PP=2,1\$

1 kg MAPP=122,9\$

Çizelge 4.4: Maliyet analiz çizelgesi

Karışım	PLA (\$)	PP (\$)	Doğal lif (\$)	MAPP (\$)	Toplam (\$)
PLA	5	0	0	0	5
PP	0	2,1	0	0	2,1
PLA25	0,82	1,05	0	4,91	6,78
PLA50	1,65	0,7	0	4,91	7,26
PLA75	2,47	0,35	0	4,91	7,73

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Oluşturulan PP, PLA, PLA25, PLA50 ve PLA75 deney gruplarının mekanik testleri sonuçlarına bakıldığında PLA25 çekme direnci 18,74 MPa ve eğilme direnci 42,92 MPa ile en yüksek mekanik özelliklere sahiptir. PLA 50 çekme direnci 10,71 MPa ve eğilme direnci 26,53 MPa, PLA75 ise çekme direnci 9,11 MPa ve eğilme direnci 27,40 MPa'a sahiptir.

Termal analiz sonuçlarını incelediğimizde %10 kütle kaybına PLA ve PP sırasıyla 348,4 ve 433,1 °C'de meydana gelmiştir. Kompozit malzemelerin ise %10 kütle kaybına 285-290 °C aralığında ulaştığı gözlemlenmiştir. 800 °C'de PLA'nın %1,8'i ve PP'nin %1,5'i bozunmuşken, odun içeriğinin artmasıyla kalan kütle miktarı %10'un üstüne çıkmıştır. DTG grafiğinde ise piklerin kısılması kütle kaybı hızının yavaşladığını göstermektedir.

FTIR analizinde 2950-2838, 1455-1453 ve 1376 cm^{-1} 'deki geçirgenlik bantları sırasıyla PP'nin C-H gerilme, $-\text{CH}_3$ eğilme ve C-H eğilme bağları olduğu görülmektedir. 3300-3500 cm^{-1} bandında odunun -OH grupları görülmüştür. 1747 cm^{-1} 'deki pik PLA'nın C=O gerilmesinden kaynaklanmaktadır.

Üretilen kompozit malzemeler boyutlandırma, ekstrüzyon, sıcak pres, lazer kesim gibi birçok ısıl ve mekanik işleme maruz kalmıştır. Bunun sonucu olarak malzemelerin özelliklerinin negatif etkilendiği düşünülmektedir. İleride yapılacak çalışmalarda polimer malzemeler toz şeklinde temin edilip boyutlandırma işlemi atlanabilir. Pres için kullanılan kalıp test numuneleri şeklinde olursa lazer kesim işlemine gerek kalmayabilir, böylece ürünler daha az işleme maruz kalarak daha iyi sonuçlar elde edilebilir.

PLA'nın zayıf özelliklerini güçlendirmek amacıyla PP yerine başka polimerler tercih edilip yeni araştırmalar yapılabilir. Formülasyonda MAPP, PP ve pirinç sapı arasındaki bağı kuvvetlendirdiği düşünülmektedir. Dolayısıyla PLA için etkisi sınırlı olmuştur. PLA için farklı bir uyumlaştırıcı kullanılarak etkisi araştırılabilir.

Kompozitlerin maliyetlerinin saf malzemelere kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. Maliyetlerin yükselmesinin sebebi uyumlaştırıcı kimyasal malzemenin pahalı olmasıdır. Daha ucuz uyumlaştırıcılar kullanılarak maliyet düşürülebilir.



KAYNAKLAR

- [1] **Bulut, Y., Erdoğan Ü.** (2011) Selüloz Esaslı Doğal Liflerin Kompozit Üretiminde Takviye Materyali Olarak Kullanımı, *The Journal of Textiles and Engineers*, 82, 26-35.
- [2] **Yıldırım A.**(2007) Öğütülmü_ Fındık Kabuğunun Polipropilen Matrisli Kompozitlerde Kullanılabilirliği. *Yüksek Lisans Tezi. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
- [3] **Simonsen, J.** (1995). The mechanical properties of wood fiber plastic composites: theoretical vs. experimental. In: Proceedings of wood fiber plastic composites, *Forest Products Society*, Proceedings No. 7293, 47-55.
- [4] **Karaku, K.** (2008): Üniversitemizdeki Polietilen ve Polipropilen atıkların Polimer Kompozit Üretiminde De_erlendirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü imam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Kahramanmaraş.*
- [5] **Özen, R., Kalaycıoğlu H., Güler C.** (2002). Yongalevha üretiminde alternatif hammaddelerin kullanılması ve genel bir değerlendirme. *II. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi, Bildiriler Kitabı 15-17 , Cilt III., s. 858-867.*
- [6] **Ashori, A.** (2008) Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries, *Bioresource Technology* 99 4661-4667
- [7] **Anil, N. Netravali, Shitij Chabba,** (2003). *Composites get greener, Materials Today*, 22-29
- [8] **Benninnga, H.** (1990). A History of Lactic Acid Making, Kluwer Academic Publishing, Boston.
- [9] **Hartmann, M. H.** (1998) in D. L. Kaplan (Ed.), *Biopolymers from Renewable Resources*, Springer-Verlag, Berlin, pp. 367-411.
- [10] **Sinclair, R. G** (1996). The Case for Polylactic Acid as a Commodity Packaging Plastic. *Journal of Macromolecular Science—Pure and Applied Chemistry*.33(5), 585-597.
- [11]. **Brandrup, J., Immergut, E.H. and Grulke, E. A.** (1999). *Polymer Handbook*. John Wiley and Sons INC., New York.
- [12] **Nakafuku, C. ve Takehisa, S.Y.** (2004). Glass transition and mechanical properties of PLLA PDLLA-PGA copolymer blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 2164-2173
- [13] **Baiardo, M., Frisoni, G., Scandola, M., Rimelen, M., Lips, D., Ruffieux, K., Wintermantel, E.** (2003). Thermal and Mechanical Properties of Plasticized Poly(L-lactic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90, 1731–1738.
- [14] **Narayan, R.** (1993). Degredation of polymeric materials, *Oardc*.

- [15] **Drumright ,E. Gruber, R., Henton E.,** (2000). Polylactic acid technology, *Advanced Materials*, 12, 1841-1846
- [16] **Huffman, R. ve Casey, J.**(1985). Effect of carboxyl end groups on hydrolysis of polyglycolic acid, *Journal of Polymer Science, Polymer chemistry Edition*, 23, 1939-1954.
- [17] **Li, Y.** (2011). Wood-polymer composites. Advances in composite materials – Analysis of natural and Man-made Materials. *In tech*, pp . 229-284.
- [18] **Klyosov, A. A.** (2007). Wood-Plastic Composites, *John Wiley and Sons INC.*
- [19] **Hill,S.** (2006). The use of timber in the twenty-first century. Wood Modification: chemical, thermal and other processes. *John Wiley & Sons, 1-18.*
- [20] **Mengelöglu, F. ve Alma M.H.,** 2002: Bugday Saplarının Kompozit levha üretiminde kullanılması, *Kahramanmaraş Sütçü imam Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi* 5, 37-48.
- [21] **Godavarti, S.** (2005). Thermoplastics wood fiber composites, Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites, *CRC Press*, 348-386.
- [22] **Clemons, C.** (2008). Raw materials for wood-polymer composites. Wood-Polymer Composites. *CRC Press.*
- [23] **Schwendemann, D.** (2008). Manufacturing Technologies for wood-polymer composites. Wood polymer composites. *CRC Press*, 72-100.
- [24] **Stokke, D. Wu, Q. Han, G.** (2014). Introduction to wood and natural fiber composites. *John Wiley & Sons.*
- [25] **Demirci, A.** 2010, Plastik Ekstruderlerinde Isıtma-Soğutma Proseslerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi
- [26] **Rajan, K.P , Thomas, S.P, Gopanna, A , Al-Ghamdi, A. and Chavali, M.** (2018) Rheology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of polypropylene (PP) and polylactic acid (PLA) blends
- [27] **Dalvag, H. Klason, C. ve Stromvall, H. E.** 1985: Intern. J. Polym. Mater.,119.
- [28] **Bledzki, A.K., Franciszczak, P., Meljon, A.** (2015),, High performance hybrid PP and PLA biocomposites reinforced with short man-made cellulose fibres and softwood flour, *Composites: Part A*
- [29] **Bai Z. , Dou Q.** (2017) Rheology, Morphology, Crystallization Behaviors, Mechanical and Thermal Properties of Poly(lactic acid)/Polypropylene/MaleicAnhydride-Grafted Polypropylene Blends
- [30] **Zhang H.** (2013) “Effect of a novel coupling agent, alkyl ketene dimer, on the mechanical properties of wood–plastic composites, *Elsevier*
- [31] **Gkartzou, E., Koumoulos, E.P., Charitidis, C.A.** (2017): Production and 3D printing processing of bio-based thermoplastic filament. *Manuf. Rev.* 4(1), 14
- [32] **Jacobsen, S., Degee, PH., Fritz, H.G., Dubois, PH., Jerome, R.** (1999). Polylactide (PLA)-A New Way of Production, *Polymer engineering and science*, 39, No.7.

- [33] **Baiardo, M., Frisoni, G., Scandola, M., Rimelen, M., Lips, D., Ruffieux, K., Wintermantel, E.** (2003). Thermal and Mechanical Properties of Plasticized Poly(L-lactic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 1731–1738.
- [34] **Wang, X.** (2018). Polypropylene-Based Biocomposites and Bionanocomposites, (85–112)
- [35] **Rajan, K., Ghamdi, A., Thomas, S., Gopanna, A. and Chavali, M.** (2017). Dielectric analysis of polypropylene (PP) and polylactic acid (PLA) blends reinforced with halloysite nanotubes. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*
- [36] **Dalu, M.** 2017, *Investigation n properties of wood plastic composite made of treated wood flour with tanalith and polylactic acid (PLA)* (Yüksek Lisans Tezi) Karadeniz Teknik Üniversitesi
- [37] **Baş, A.** 2017, *Plastik katkı maddelerinin izotaktik polipropilen ahşap kompozitlerin yapı ve özelliklerine etkisi*, (Yüksek Lisans Tezi) Yalova Üniversitesi
- [38] **What is lignin?** Erişim: 26 Temmuz 2019
<http://www.icfar.ca/lignoworks/content/what-lignin.html>
- [39] **Product Data**, Erişim adresi: <https://www.corbion.com/media/442284/pds-luminy-1175.pdf>
- [40] **Ürün Teknik özellikleri**, Erişim: 26 Temmuz 2019,
<https://app.petkim.com.tr/web/urun/File.ashx?fn=UR.17-BF-U1762&l=tr&fl=urunler>
- [41] **Product data**, Erişim : 26 Temmuz 2019,
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/427845?lang=en®ion=TR>
- [42] **Savaş, S. ve Üvez, H.**, (2018). Structure and resultant mechanical and tribological performance of PP/PLA/carbon fiber/ethylene-butylacrylate composites, *Journal of Composite materials*.
- [43] **Darie, R. N., Bodirlau, R., Teaca, C.A., Macyszyn, J., Kozłowski, M., Spiridon, L.**, (2013). Influence of Accelerated Weathering on the Properties of Polypropylene/ Polylactic Acid/Eucalyptus Wood Composites, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*
- [44] **Çavdar, A. D.**, (2011). *Farklı Lignoselülozik ve Termoplastik Maddelerle Üretilen Odun- Plastik Kompozitlerin Özelliklerinin İncelenmesi*, (Doktora Tezi) Karadeniz Teknik Üniversitesi
- [45] **Art, S. P., Ard, J. K., Art, W. P., Wongpajan, R., Cjaroen, N., Pavasupree, S., Hamada, H.**, (2016). Effect of Compatibilizer on PLA/PP Blend fot Injection Molding, *Elsevier*
- [46] **Shah, B., L., Selke, S., E., Walters, M., B., Heiden, P., A.**, (2008), Effects of Wood Flour and Chitosan on Mechanical, Chemical, and Thermal Properties of Polylactide, *Wiley Interscience*
- [47] **Ertas, M., Altuntas, E., Cavdar, A.D.**, (2019), Effects of halloysite nanotube on the performance of natural fiber filled poly(lactic acid) composites, *Wiley Polymer Composites*

[48] **Çavdar, A. D., Boran, S., Ertas, M., Mengeluglu, F.,** (2019), Ammonium zeolite and ammonium phosphate applied as fire retardants for microcrystalline cellulose filled thermoplastic composites. *Fire Safety Journal*, 107, 202-209

[49] **Kim, H. S. Ve Kim, H. J.,** (2013). Miscibility and Performance Evaluation of Natural-Flour-Filled PP/PBS and PP/PLA Bio-Composites. *Fibers and Polymers*, 14, No:5



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Baran ÇETİN
Doğum Tarihi ve Yeri : 24/12/1990
E-posta : bbarancetin@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : 2019, Bursa Teknik Üniversitesi, Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı