

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OTOMOTİV SEKTÖRÜNDE KULLANILMAK ÜZERE ÇEVRE  
DOSTU YENİ NESİL DOĞAL LİF TAKVİYELİ KOMPOZİT  
MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ

Ali AVCI

DOKTORA TEZİ

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı  
İmal Usulleri Programı

Danışman

Prof. Dr. Ayşegül AKDOĞAN EKER

Eş Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Safa BODUR

Ocak, 2022

T.C.  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OTOMOTİV SEKTÖRÜNDE KULLANILMAK ÜZERE ÇEVRE DOSTU  
YENİ NESİL DOĞAL LİF TAKVİYELİ KOMPOZİT MALZEMELERİN  
GELİŞTİRİLMESİ**

Ali AVCI tarafından hazırlanan tez çalışması 17.01.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, İmal Usulleri Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ayşegül AKDOĞAN EKER

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Safa BODUR

Yeditepe Üniversitesi

Eş-Danışman

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Ayşegül AKDOĞAN EKER, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mustafa BAKKAL, Üye

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mihrişül ALTAN, Üye

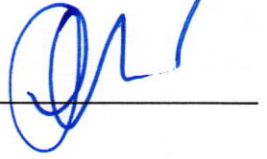
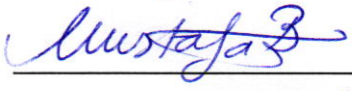
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Bedri Onur KÜÇÜKYILDIRIM, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

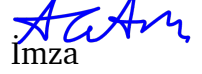
Doç. Dr. Zeki CANDAN, Üye

İstanbul Üniversitesi


Danışmanım Prof. Dr. Ayşegül AKDOĞAN EKER sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Otomotiv Sektöründe Kullanılmak Üzere Çevre Dostu Yeni Nesil Doğal Lif Takviyeli Kompozit Malzemelerin Geliştirilmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ali AVCI

  
İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FDK-2018-3401 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

*Aileme*

*ve*

*biricik eşime*

## TEŞEKKÜR

---

Tez çalışmamda, akademik danışmanlığımı yapan, bu süreçte her türlü desteği sağlayan Prof.Dr. Ayşegül AKDOĞAN EKER'e, Üniversitesinin laboratuvar imkanlarını ve kendi bilgi birikimi ile desteklerini sunan eş danışmanım Dr. Öğretim Üyesi Mehmet Safa BODUR'a, tez sürem boyunca her türlü yönlendirme ve laboratuvar desteklerini esirgemeyen Doç. Dr. Bedri Onur KÜÇÜKYILDIRIM, Prof. Dr. Mustafa BAKKAL'a, Doç. Dr. Zeki CANDAN'a ve Maryam AMIRPOOR'a teşekkürlerimi borç bilirim.

Ayrıca, deneysel çalışmalarım kapsamında, olanaklarını paylaşan HDOPLAST (Tekirdağ) ve ARSKON (Bursa) firmalarına teşekkürü borç bilirim. Tez çalışması kapsamında, bedelsiz ham madde desteği sağlayan Ravago Petro Kimya, Ela Kimya, DuPont ve Eti Maden firmalarına teşekkür ederim.

Ali AVCI

# İÇİNDEKİLER

|                                                                        |              |
|------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>SİMGE LİSTESİ</b>                                                   | <b>x</b>     |
| <b>KISALTMA LİSTESİ</b>                                                | <b>xi</b>    |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ</b>                                                   | <b>xiv</b>   |
| <b>TABLO LİSTESİ</b>                                                   | <b>xviii</b> |
| <b>ÖZET</b>                                                            | <b>xx</b>    |
| <b>ABSTRACT</b>                                                        | <b>xxii</b>  |
| <b>1 GİRİŞ</b>                                                         | <b>1</b>     |
| 1.1 Literatür Özeti.....                                               | 1            |
| 1.2 Tezin Amacı .....                                                  | 18           |
| 1.3 Hipotez .....                                                      | 19           |
| <b>2 KOMPOZİT MALZEMELER</b>                                           | <b>20</b>    |
| 2.1 Biyopolimerler .....                                               | 20           |
| 2.1.1 Polilaktik Asit .....                                            | 23           |
| 2.1.2 Termoplastik Üretan .....                                        | 26           |
| 2.1.3 Polihidroksialkanoatlar (PHA) Ve Polihidroksibütirat (PHB) ..... | 27           |
| 2.2 Doğal Lifler .....                                                 | 28           |
| 2.2.1 Keten Lifi .....                                                 | 35           |
| 2.2.2 Kenevir Lifi .....                                               | 37           |
| 2.2.3 Hint Keneviri Lifi .....                                         | 38           |
| 2.2.4 Kenaf Lifi .....                                                 | 39           |
| 2.2.5 Rami Lifi.....                                                   | 40           |
| 2.3 Kompozit Malzemelerin Tarihçesi .....                              | 41           |
| 2.4 Biyokompozitler .....                                              | 42           |
| 2.4.1 Yeşil Kompozitler.....                                           | 44           |
| 2.4.2 Doğal Lif Takviyeli Kompozitler.....                             | 45           |
| 2.5 Doğal Liflere Uygulanan Muamele Yöntemleri .....                   | 47           |
| 2.5.1 Kimyasal Yöntemler.....                                          | 49           |
| 2.5.2 Fiziksel Yöntemler .....                                         | 50           |
| 2.6 Biyokompozitlerin Üretim Yöntemleri .....                          | 50           |
| 2.6.1 Ekstrüzyon Yöntemi.....                                          | 54           |
| 2.6.2 Enjeksiyon Yöntemi .....                                         | 55           |

|          |                                                                                                         |           |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.7      | Biyokompozitlerin Otomotiv Sektöründe Kullanımı .....                                                   | 56        |
| 2.8      | Biyokompozitlerin Piyasası.....                                                                         | 60        |
| 2.9      | Yanmazlık .....                                                                                         | 61        |
| <b>3</b> | <b>MALZEME VE YÖNTEM</b>                                                                                | <b>70</b> |
| 3.1      | Malzeme .....                                                                                           | 70        |
| 3.2      | Kompozitlerin Üretimi.....                                                                              | 71        |
| 3.2.1    | Keten Liflerinin Hazırlanması .....                                                                     | 71        |
| 3.2.2    | Keten Liflerinin Mekanik Özellikleri .....                                                              | 71        |
| 3.2.3    | Alkali Muamelesi (NaOH) .....                                                                           | 72        |
| 3.2.4    | Maleik Muamelesi .....                                                                                  | 73        |
| 3.2.5    | Ekstrüzyon Ve Enjeksiyon Yöntemleri.....                                                                | 74        |
| 3.3      | DeneySEL Çalışmalar .....                                                                               | 76        |
| 3.3.1    | Çekme Deneyi .....                                                                                      | 76        |
| 3.3.2    | Üç Nokta Eğme Deneyi .....                                                                              | 77        |
| 3.3.3    | Darbe Deneyi.....                                                                                       | 78        |
| 3.3.4    | Shore D Sertlik Deneyi .....                                                                            | 78        |
| 3.3.5    | Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi (FTIR) .....                                            | 78        |
| 3.3.6    | Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) .....                                                           | 79        |
| 3.3.7    | Dinamik Mekanik Analiz (DMA).....                                                                       | 79        |
| 3.3.8    | Isıl Bozunma Analizi (TGA) .....                                                                        | 80        |
| 3.3.9    | UL-94 Dikey Yanma Deneyi .....                                                                          | 80        |
| 3.3.10   | Su Tutma.....                                                                                           | 82        |
| 3.3.11   | Erime Akış İndeksi (MFI) .....                                                                          | 82        |
| 3.3.12   | Taramalı Elektron Mikroskobu ile Morfolojik Analizler.....                                              | 83        |
| 3.3.13   | Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) Ve Yüzey Pürüzlülüğü .....                                          | 83        |
| 3.3.14   | Arşimet Yoğunluk Tayini .....                                                                           | 84        |
| <b>4</b> | <b>ALKALİ VE MALEİK İLAVESİNİN ETKİLERİ</b>                                                             | <b>85</b> |
| 4.1      | Alkali Muamelesi.....                                                                                   | 85        |
| 4.1.1    | Alkali Muamelesinin Keten Lifine Etkisi.....                                                            | 85        |
| 4.2      | Yeşil Kompozitlerin Hazırlanması.....                                                                   | 88        |
| 4.3      | Alkali Muamelesi ve Maleik Anhidrit İlavesinin Kompozitlerin Fiziksel Özelliklerine Etkisi .....        | 89        |
| 4.3.1    | Kompozitlerin Morfolojisinin İncelenmesi.....                                                           | 89        |
| 4.3.2    | Alkali Muamelesi ve Maleik Anhidritin Kompozitlerin Yoğunluklarına ve Eriyik Akış İndeksine Etkisi..... | 91        |

|                                                                                                                        |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3.3 Alkali Muamelesi ve Maleik Anhidritin Kompozitlerin Su Tutma Özelliklerine Etkisi .....                          | 93         |
| 4.4 Alkali Muamelesi ve Maleik Anhidritin Kompozitlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi .....                             | 99         |
| 4.5 Alkali Muamelesi Ve Maleik Anhidritin Kompozitlerin Isıl, Kimyasal Ve Termo-Mekanik Özelliklerine Etkisi .....     | 105        |
| 4.5.1 Alkali Muamelesi Ve Maleik Anhidritin Kompozitlerin Isıl Geçiş Sıcaklıklarına Ve Kristalitesine Etkisi.....      | 105        |
| 4.5.2 Alkali Muamelesi ve Maleik Anhidritin Kompozitlerin Isıl Kararlılığına Etkisi.....                               | 107        |
| 4.5.3 Alkali Muamelesi ve Maleik Anhidritin Kompozitlerin Termo-Mekanik Özelliklerine Etkisi.....                      | 109        |
| 4.5.4 Alkali Muamelesinin Keten Lifi Ve Kompozitlerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometri Özelliğine Etkisi..... | 111        |
| <b>5 MATRİS GELİŞTİRME ÇALIŞMASI</b>                                                                                   | <b>114</b> |
| 5.1 TPU/PLA Kompozitlerin Hazırlanması .....                                                                           | 114        |
| 5.2 TPU, Maleik Anhidrit Ve İç Kaydırıcının PLA'nın Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometri Özelliğine Etkisi.....   | 116        |
| 5.3 TPU, Maleik Anhidrit Ve İç Kaydırıcının PLA'nın Fiziksel Özelliklerine Etkisi .....                                | 118        |
| 5.3.1 PLA ve TPU Bileşiklerin Morfolojisinin İncelenmesi .....                                                         | 118        |
| 5.3.2 TPU, Maleik Anhidrit Ve İç Kaydırıcının Kompozitlerin Eriyik Akış İndeksine Etkisi.....                          | 119        |
| 5.4 TPU, Maleik Anhidritin ve İç Kaydırıcının PLA'nın Mekanik Özelliklerine Etkisi .....                               | 120        |
| 5.5 TPU, Maleik Anhidritin ve İç Kaydırıcının PLA'nın Isıl Ve Termo-Mekanik Özelliklerine Etkisi .....                 | 124        |
| <b>6 BOR BİLEŞİKLERİNİN YEŞİL KOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ</b>                                                 | <b>132</b> |
| 6.1 Bor/PLA Kompozitlerin Hazırlanması.....                                                                            | 132        |
| 6.2 Bor Bileşiklerinin Kompozitlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi .....                                                | 133        |
| 6.3 Bor Bileşiklerinin Kompozitlerin Fiziksel Özelliklerine Etkisi.....                                                | 139        |
| 6.3.1 Bor PLA Kompozitlerin Morfolojisinin İncelenmesi .....                                                           | 139        |
| 6.3.2 Bor PLA Kompozitlerin Yoğunluğu .....                                                                            | 140        |
| 6.4 Bor Bileşiklerinin PLA'nın Isıl Ve Kimyasal Özelliklerine Etkisi .....                                             | 140        |
| 6.4.1 Bor Bileşiklerinin PLA'nın Geçiş Sıcaklıklarına Etkisi .....                                                     | 141        |
| 6.4.2 Bor Bileşiklerinin PLA'nın Isıl Kararlılığına Etkisi.....                                                        | 143        |
| 6.4.3 Bor Bileşiklerinin PLA'nın Yanma Dayanımına Etkisi .....                                                         | 148        |
| 6.5 Bor/Keten Kompozitlerin Hazırlanması.....                                                                          | 150        |

|                                                                                              |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.6 Bor Bileşiklerinin Kompozitlerin Fiziksel Özelliklerine Etkisi.....                      | 152        |
| 6.6.1 SEM Ve EDS İncelemeleri .....                                                          | 152        |
| 6.6.2 Bor Bileşiklerinin Kompozitlerin Su Tutma Özelliklerine Etkisi..                       | 154        |
| 6.6.3 Bor/Keten Kompozitlerin Su Tutma Sonrasında Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi.....    | 155        |
| 6.6.4 Bor Bileşiklerinin Keten Kompozitin Yoğunluğuna Etkisi .....                           | 164        |
| 6.7 Bor Bileşiklerinin Kompozitlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi.....                       | 165        |
| 6.8 Bor Bileşiklerinin Kompozitlerin Isıl Ve Kimyasal Özelliklerine Etkisi...                | 170        |
| 6.8.1 Bor Bileşiklerinin Kompozitlerin Geçiş Sıcaklıklarına Ve Kristalitelerine Etkisi ..... | 170        |
| 6.8.2 Bor Bileşiklerinin Kompozitlerin Isıl Kararlılığına Etkisi.....                        | 173        |
| 6.8.3 Bor Bileşiklerinin Kompozitlerin Yanma Dayanımına Etkisi .....                         | 176        |
| 6.8.4 Bor Bileşiklerinin Kompozitlerin Termo-Mekanik Özelliklerine Etkisi .....              | 177        |
| <b>7 SONUÇ VE ÖNERİLER</b>                                                                   | <b>181</b> |
| <b>KAYNAKÇA</b>                                                                              | <b>186</b> |
| <b>A YEŞİL KOMPOZİTLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ</b>                                             | <b>205</b> |
| <b>TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR</b>                                                             | <b>216</b> |

## SİMGE LİSTESİ

---

|               |            |
|---------------|------------|
| $\varepsilon$ | Epsilon    |
| $\delta$      | Delta      |
| \$            | Dolar      |
| $\mu\text{m}$ | Mikrometre |
| $\sim$        | Yaklaşık   |
| %             | Yüzde      |

## KISALTMA LİSTESİ

---

|                 |                                  |
|-----------------|----------------------------------|
| AB              | Avrupa Birliği                   |
| ABD             | Amerika Bileşik Devletleri       |
| ABS             | Akrilonitril Bütadien            |
| Ağ.             | Ağırlıkça                        |
| ATH             | Alüminyum Trihidroksit           |
| Bc              | Borik Asit                       |
| Bx              | Boraks                           |
| CO <sub>2</sub> | Karbondioksit                    |
| dev             | Devir                            |
| dk              | Dakika                           |
| DSC             | Difrensiyel Taramalı Kalorimetri |
| Gj              | Giga Joule                       |
| GPa             | Giga Pascal                      |
| Kj              | Kilo Joule                       |
| Hz              | Hertz                            |
| l               | Litre                            |
| LDPE            | Düşük Yoğunluklu Polietilen      |
| LOI             | Oksijen Sınır İndeksi            |
| m               | Metre                            |
| MAH             | Maleik Anhidrit                  |
| MFI             | Eriyik Akış İndeksi              |
| mm              | Milimetre                        |
| MPa             | Mega Paskal                      |
| Mt              | Milyon Ton                       |

|                |                                               |
|----------------|-----------------------------------------------|
| N              | Newton                                        |
| OPEC           | Petrol İhraç Eden Ülkeler Örgütü              |
| PA             | Poliamid                                      |
| PC             | Polikarbonat                                  |
| PCL            | Poli(ε-caprolactone)                          |
| PDLA           | Poli (D-laktik asit)                          |
| PE             | Poliyeten                                     |
| PET            | Poliyeten Tereftalat                          |
| pH             | Bir Çözeltinin Asitlik Veya Bazlık Derecesi   |
| PHA            | Polihidroksialkanoatlar                       |
| PHB            | Poli Hidroksibütirat                          |
| PLA            | Polilaktik Asit                               |
| PLLA           | Poli (L-laktik asit)                          |
| PP             | Polipropilen                                  |
| PS             | Polistiren                                    |
| PVC            | Polivinil Klorür                              |
| rLDPE          | Geri Dönüştürülmüş Düşük Yoğunluklu Poliyeten |
| s              | Saniye                                        |
| SEM            | Taramalı Elektron Mikroskopu                  |
| T <sub>g</sub> | Camsı Geçiş Sıcaklığı                         |
| TGA            | Termal Gravimetrik Analiz                     |
| T <sub>m</sub> | Ergime Sıcaklığı                              |
| TPU            | Termoplastik poliüretan                       |
| TÜİK           | Türkiye İstatistik Kurumu                     |
| UL-94          | Underwriters Laboratories                     |
| UV             | Ultra Viyole                                  |
| vb.            | Ve Benzer                                     |

|       |                                 |
|-------|---------------------------------|
| VBRTM | Vakum Reçine Transfer Kalıplama |
| W     | Watt                            |
| XRD   | X Işınları Kırınım              |
| YY PE | Yüksek Yoğunluklu Polietilen    |
| ZB    | Çinko Borat                     |

## ŞEKİL LİSTESİ

|                                                                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1 Farklı kimyasal işlemlerin yeşil kompozitin gerilme-gerinim özelliklerine etkisi [54] .....                                                                    | 10 |
| Şekil 1.2 Lif oranının ve lif boyutunun kompozitin; a) çekme dayanımı, b) elastiklik modülü, c) eğme dayanımı, d) eğme modülü ve e) darbe dayanımına etkileri [35] ..... | 11 |
| Şekil 1.3 Farklı açılarda dokunmuş keten lifinin kompozitin çekme dayanımına ve elastiklik modülüne etkileri [59].....                                                   | 12 |
| Şekil 2.1 Biyopolimerlerin sınıflandırılması [84] .....                                                                                                                  | 21 |
| Şekil 2.2 2018–2019 Yılları dünyadaki küresel biyoplastik üretim kapasitesi [86] .....                                                                                   | 22 |
| Şekil 2.3 PLA'nın iki farklı optik izomeri .....                                                                                                                         | 25 |
| Şekil 2.4 İki farklı PLA sentezi [101] .....                                                                                                                             | 25 |
| Şekil 2.5 Doğal liflerin sınıflandırılması [113] .....                                                                                                                   | 29 |
| Şekil 2.6 Doğal lifin yapısal görünümü [116] .....                                                                                                                       | 30 |
| Şekil 2.7 Doğal lifler ve sentetik lifler arasında ağırlık başına maliyet karşılaştırması referans [115]'ten uyarlandı .....                                             | 34 |
| Şekil 2.8 Farklı liflere ait bir kilodaki karbon ayak izi verileri [120] .....                                                                                           | 34 |
| Şekil 2.9 Keten lifinin şematik gösterimi [127] .....                                                                                                                    | 36 |
| Şekil 2.10 Kenevir bitkisi görünümü .....                                                                                                                                | 37 |
| Şekil 2.11 Hint keneviri gövdesi görünümü [119] .....                                                                                                                    | 38 |
| Şekil 2.12 Kenaf bitkisi genel görünümü [119] .....                                                                                                                      | 39 |
| Şekil 2.13 Rami bitkisi genel görünümü [131] .....                                                                                                                       | 40 |
| Şekil 2.14 Kompozit malzemelerin sınıflandırılması [132] .....                                                                                                           | 42 |
| Şekil 2.15 Biyokompozitlerin ömür çevrimi [136] .....                                                                                                                    | 44 |
| Şekil 2.16 Ekstrüzyon makinesinin şematik gösterimi [98] .....                                                                                                           | 54 |
| Şekil 2.17 Enjeksiyon makinesinin şematik gösterimi .....                                                                                                                | 55 |
| Şekil 2.18 Yeşil kompozittten üretilmiş otomobil parçaları [115] .....                                                                                                   | 57 |
| Şekil 2.19 Doğal lif takviyeli kompozitler kullanılarak üretilen parçaların şematik gösterimi [152].....                                                                 | 58 |
| Şekil 2.20 Biyokompozitlerin küresel piyasası [155].....                                                                                                                 | 61 |
| Şekil 2.21 Polimer kompozitlerin ısı ayrışması [157] .....                                                                                                               | 63 |
| Şekil 2.22 2019 Yılı Avrupa ülkeleri endüstriyel ölçekte alev geciktirici kullanımı [181] .....                                                                          | 69 |
| Şekil 3.1 Kompozit bileşenleri; a) keten lifi, b) polilaktik asit (PLA) .....                                                                                            | 70 |

|                                                                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 3.2 Keten lifinin hazırlanması .....                                                                                                    | 71  |
| Şekil 3.3 Keten lifi çekme test cihazı ve SEM resimleri .....                                                                                 | 72  |
| Şekil 3.4 SEM resimleri; a) herhangi bir işlem uygulanmamış, b) maleik işlemi uygulanmış jüt/PP kompozitler [52].....                         | 74  |
| Şekil 3.5 Enjeksiyon kalıbı; a) teknik resmi, b) gerçek resmi .....                                                                           | 75  |
| Şekil 3.6 Biyokompozitlerin üretim adımları.....                                                                                              | 76  |
| Şekil 3.7 Üç nokta eğme deneyi düzeneği.....                                                                                                  | 77  |
| Şekil 3.8 UL-94 Yanma Test Cihazı .....                                                                                                       | 80  |
| Şekil 3.9 a) MFI ölçüm cihazı, b) mfi deney numuneleri .....                                                                                  | 83  |
| Şekil 3.10 Arşiment yoğunluk ölçüm cihazı .....                                                                                               | 84  |
| Şekil 4.1 a) Alkali işlemi görmüş, b) alkali işlemi görmemiş keten lifi .....                                                                 | 85  |
| Şekil 4.2 Alkali işlemine tabi tutulmuş keten lifinin EDS analizi sonuçları .....                                                             | 86  |
| Şekil 4.3 Enjeksiyon işlemi sonrasında numunelerin gerçek resimleri; a) çekme numuneleri, b) eğme numuneleri .....                            | 88  |
| Şekil 4.4 Keten lifi takviyeli PLA kompozitlerin SEM görüntüleri; a) PFL15MAH, b) PFL25MAH, c) PFL35MAH, d) PFL15, e) PFL25, f) PFL15MAH..... | 90  |
| Şekil 4.5 PLA ve kompozitlerin yoğunluk değerleri.....                                                                                        | 92  |
| Şekil 4.6 PLA ve kompozitlerin MFI değerleri .....                                                                                            | 92  |
| Şekil 4.7 Su tutumunun kompozitin mekanik özelliklerine etkileri [198] .....                                                                  | 94  |
| Şekil 4.8 PLA ve kompozitlerin su tutma miktarları .....                                                                                      | 95  |
| Şekil 4.9 Yeşil kompozitlerin suda bekleme sonrası darbe dayanımı.....                                                                        | 96  |
| Şekil 4.10 Kompozitlerin SEM resimleri; a),b) ve e) su yutumu öncesi, c) ve d) su yutumu sonrası .....                                        | 97  |
| Şekil 4.11 Kompozitlerin eğme dayanımı ve eğme uzaması .....                                                                                  | 98  |
| Şekil 4.12 Kompozitlerin 1850 saat su tutma sonrasında eğme dayanımı ve eğme uzaması .....                                                    | 98  |
| Şekil 4.13 Yeşil kompozitlerin; a) eğme modülü, b) eğme dayanımı, c) elastiklik modülü ve d) çekme dayanımı.....                              | 100 |
| Şekil 4.14 a) Çekme gafiği, b) eğme grafiği .....                                                                                             | 101 |
| Şekil 4.15 Numunelerin darbe dayanımı ve kopma uzaması.....                                                                                   | 103 |
| Şekil 4.16 PLA ve kompozitlerin DSC grafikleri .....                                                                                          | 106 |
| Şekil 4.17 a) PLA ve yeşil kompozitlerin termogravimetrik eğrileri; b) PLA ve kompozitlerin DTG eğrileri .....                                | 108 |
| Şekil 4.18 a) PLA ve kompozitlerinin depolama modülü değerleri, b) saf PLA ve kompozitlerinin kayıp faktörü (tan $\delta$ ) değerleri.....    | 110 |
| Şekil 4.19 a) İşlenmemiş ve alkali ile işlenmiş keten liflerinin FTIR spektrumları; (b) PLA ve kompozitlerin FTIR-ATR spektrumları.....       | 112 |

|                                                                                                                                      |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>Şekil 5.1</b> a) PLA granülleri, b) maleik anhidrit, c) termoplastik poliüretan granürleri.....                                   | 114  |
| <b>Şekil 5.2</b> PLA ve PLA TPU bileşiklerinin FTIR-ATR spektrumları.....                                                            | 116  |
| <b>Şekil 5.3</b> MAH'nın PLA üzerine 180°C'de aşılınması için reaksiyon şeması .....                                                 | 117  |
| <b>Şekil 5.4</b> Bileşiklerin SEM resimleri; a) PLA, b) PLA/TPU, c) PLA/MAH/TPU Ve d) PLA/MAH/TPU/L .....                            | 118  |
| <b>Şekil 5.5</b> PLA'nın ve bileşiklerin MFI değerleri.....                                                                          | 120  |
| <b>Şekil 5.6</b> Saf PLA ve bileşiklerin; a) gerilme- gerinim, b) eğme dayanım ve eğme uzaması grafikleri .....                      | 121  |
| <b>Şekil 5.7</b> PLA ve PLA/TPU, PLA/MAH/TPU, PLA/MAH/TPU/L bileşiklerinin darbe dayanımı ve çekme-eğme yüzde uzaması.....           | 1233 |
| <b>Şekil 5.8</b> PLA/TPU kompozitlerin DSC grafikleri .....                                                                          | 125  |
| <b>Şekil 5.9</b> a) PLA ve bileşiklerin kayıp modülü; b) PLA ve bileşiklerin depolama modülü ve (tan $\delta$ ) değerleri.....       | 127  |
| <b>Şekil 5.10</b> a) PLA ve bileşiklerin termogravimetrik eğrileri; b) PLA ve bileşiklerin türetilmiş termogravimetrik eğrileri..... | 129  |
| <b>Şekil 6.1</b> Çekme deneyi uygulanan bor/PLA kompozitlerin resimleri.....                                                         | 133  |
| <b>Şekil 6.2</b> Bor/PLA kompozitlerin a) çekme dayanımı, b) elastiklik modülü .....                                                 | 134  |
| <b>Şekil 6.3</b> Bor/PLA kompozitlerin çekme uzaması.....                                                                            | 135  |
| <b>Şekil 6.4</b> Bor/PLA kompozitlerin eğme deneyi sonuçları ve sertlik değerleri....                                                | 137  |
| <b>Şekil 6.5</b> Bor/PLA kompozitlerin SEM resimleri.....                                                                            | 139  |
| <b>Şekil 6.6</b> Bor/PLA kompozitlerin yoğunluk değerleri .....                                                                      | 140  |
| <b>Şekil 6.7</b> Boraks ve borik asit takviyeli kompozitlerin DSC grafikleri .....                                                   | 141  |
| <b>Şekil 6.8</b> Çinko borat takviyeli kompozitlerin DSC grafikleri .....                                                            | 142  |
| <b>Şekil 6.9</b> Üleksit takviyeli kompozitlerin DSC grafikleri .....                                                                | 142  |
| <b>Şekil 6.10</b> Üleksit takviyeli kompozitlerin; a) TGA ve b) DTGA grafikleri .....                                                | 145  |
| <b>Şekil 6.11</b> Çinko borat takviyeli kompozitlerin; a) TGA grafikleri ve b) DTGA grafikleri .....                                 | 146  |
| <b>Şekil 6.12</b> Borik asit/boraks takviyeli kompozitlerin; a) TGA grafikleri, b) DTGA grafikleri .....                             | 147  |
| <b>Şekil 6.13</b> Bor/keten kompozitlerin resimleri .....                                                                            | 151  |
| <b>Şekil 6.14</b> Bor/keten kompozitlerin SEM resimleri; a) 5BxBck, b) ZBk, c) kontrol numunesi, d) 5Uk .....                        | 152  |
| <b>Şekil 6.15</b> Bor/keten kompozitlerin EDS sonuçları; a) 3BxBc, b) ZBk ve c) 5U155                                                |      |
| <b>Şekil 6.16</b> Bor takviyeli kompozitlerin zamana bağlı su tutma değerleri.....                                                   | 155  |
| <b>Şekil 6.17</b> Bor takviyeli kompozitlerin farklı su tutma zamanlarındaki çekme dayanımı değerleri.....                           | 156  |

|                   |                                                                                                |     |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 6.18</b> | Bor takviyeli kompozitlerin farklı su tutma zamanlarındaki elastiklik modülü değerleri .....   | 160 |
| <b>Şekil 6.19</b> | Bor takviyeli kompozitlerin farklı su tutma zamanlarındaki eğme dayanımı değerleri.....        | 161 |
| <b>Şekil 6.20</b> | Bor takviyeli kompozitlerin farklı su tutma zamanlarındaki eğme uzamaları.....                 | 163 |
| <b>Şekil 6.21</b> | Su tutması sonrası kompozitlerin SEM resimleri .....                                           | 164 |
| <b>Şekil 6.22</b> | PLA ve kompozitlerin yoğunluk değerleri.....                                                   | 165 |
| <b>Şekil 6.23</b> | Bor/keten kompozitlerin çekme ve eğme dayanımları.....                                         | 166 |
| <b>Şekil 6.24</b> | Bor/keten kompozitlerin elastiklik ve eğme modülleri .....                                     | 167 |
| <b>Şekil 6.25</b> | Bor/keten kompozitlerin darbe dayanımı, eğme ve çekme uzaması sonuçları .....                  | 168 |
| <b>Şekil 6.26</b> | Bor/keten kompozitlerin DSC grafikleri .....                                                   | 171 |
| <b>Şekil 6.27</b> | Bor/keten kompozitlerin TGA grafikleri .....                                                   | 175 |
| <b>Şekil 6.28</b> | Bor/keten kompozitlerin DMA sonuçları sönümlleme modülü ve b) kayıp $\tan \delta$ modülü ..... | 178 |

## TABLO LİSTESİ

|                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tablo 2.1</b> Bazı polimer matrislere ait mekanik özellikler [2], [87]–[92].....                                                       | 23  |
| <b>Tablo 2.2</b> Doğal ve sentetik liflerin mekanik özellikleri [85], [113], [114], [117], [118] .....                                    | 31  |
| <b>Tablo 2.3</b> Doğal bitkisel liflerin kimyasal bileşimleri [7], [39], [89], [116], [119] .....                                         | 33  |
| <b>Tablo 2.4</b> Doğal lif takviyeli kompozitlerin üstünlükleri ve kısıtları [117], [1] ..                                                | 46  |
| <b>Tablo 2.5</b> Kimyasal muamele yapılmış biyokompozitler.....                                                                           | 48  |
| <b>Tablo 2.6</b> Farklı üretim yöntemlerinin öncelikleri, kısıtları ve uygulama alanları [87], [89] .....                                 | 51  |
| <b>Tablo 2.7</b> Doğal liflerin uygulama alanları [4], [87], [153].....                                                                   | 59  |
| <b>Tablo 2.8</b> Doğal liflerin ve cam lifinin ısıl bozunma sıcaklıkları [168]–[172] ....                                                 | 65  |
| <b>Tablo 2.9</b> Polimerlerin oksijen sınır endeksleri (LOI) ve geçiş sıcaklıkları [37], [62], [89], [116], [159]–[161], [174]–[178]..... | 67  |
| <b>Tablo. 3.1</b> UL-94 testi tutuşabilirlik oranları .....                                                                               | 81  |
| <b>Tablo 4.1</b> Keten lifine ait mekanik özellikler.....                                                                                 | 87  |
| <b>Tablo 4.2</b> Üretilen kompozitlerin karışım oranları .....                                                                            | 89  |
| <b>Tablo 4.3</b> Kompozitlerin çekme, eğme ve sertlik deneyi sonuçları .....                                                              | 102 |
| <b>Tablo 4.4</b> Kompozitlerin darbe dayanımı ve yüzde uzama sonuçları.....                                                               | 105 |
| <b>Tablo 4.5</b> PLA ve kompozitlerinin DSC sonuçları .....                                                                               | 106 |
| <b>Tablo 4.6</b> PLA ve kompozitlerinin ısıl bozunma sıcaklıkları .....                                                                   | 108 |
| <b>Tablo 5.1</b> Üretilen PLA/TPU bileşiklerinin formülasyonu (PLA/MAH/ iç kaydırıcı/dış kaydırıcı).....                                  | 115 |
| <b>Tablo 5.2</b> PLA ve bileşiklerin mekanik özellikleri.....                                                                             | 122 |
| <b>Tablo 5.3</b> PLA ve bileşiklerin DSC sonuçları.....                                                                                   | 126 |
| <b>Tablo 5.4</b> PLA ve bileşiklerin 30 °C ve 60 °C'deki sönümlenme modülü ve camsı geçiş sıcaklıkları.....                               | 128 |
| <b>Tablo 5.5</b> PLA ve bileşiklerin ısıl bozunma sıcaklıkları.....                                                                       | 130 |
| <b>Tablo 6.1</b> Üretilen bor/PLA kompozitlerin formülasyonu .....                                                                        | 132 |
| <b>Tablo 6.2</b> Bor kompozitlerin çekme deneyi sonuçları.....                                                                            | 136 |
| <b>Tablo 6.3</b> Bor kompozitlerin eğme deneyi sonuçları .....                                                                            | 138 |
| <b>Tablo 6.4</b> Bor/PLA kompozitleri geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ , $T_c$ , $T_m$ ) .....                                                  | 143 |
| <b>Tablo 6.5</b> Bor/PLA kompozitlerin TGA analiz sonuçları.....                                                                          | 144 |
| <b>Tablo 6.6</b> Bor/PLA kompozitlerin UL-94 yanma deney sonuçları.....                                                                   | 149 |

|                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tablo 6.7</b> Üretilen bor/keten kompozitlerin formülasyonu .....                                               | 150 |
| <b>Tablo 6.8</b> Bor/keten kompozitlerin su tutma öncesi ve sonrası çekme dayanımı değerleri .....                 | 156 |
| <b>Tablo 6.9</b> Bor/keten kompozitlerin su tutma öncesi ve sonrası süneklik değerleri .....                       | 158 |
| <b>Tablo 6.10</b> Bor kompozitlerin su tutma öncesi ve sonrası elastiklik modülleri .                              | 159 |
| <b>Tablo 6.11</b> Bor kompozitlerin su tutma öncesi ve sonrası eğme modülleri ve eğme dayanımları .....            | 162 |
| <b>Tablo 6.12</b> Bor/keten kompozitlerin mekanik deney sonuçları .....                                            | 170 |
| <b>Tablo 6.13</b> Bor/keten kompozitlerin geçiş sıcaklıkları ( $T_g, T_c, T_m$ ) ve yüzde kristalite oranları..... | 172 |
| <b>Tablo 6.14</b> Bor/keten kompozitlerin ısıl bozunma sıcaklıkları .....                                          | 174 |
| <b>Tablo 6.15</b> Bor/keten kompozitlerin UL-94 dikey yanma test sonuçları .....                                   | 176 |

## **Otomotiv Sektöründe Kullanılmak Üzere Çevre Dostu Yeni Nesil Doğal Lif Takviyeli Kompozit Malzemelerin Geliştirilmesi**

Ali AVCI

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Ayşegül AKDOĞAN EKER

Eş-Danışman: Dr. Öğretim Üyesi Mehmet Safa BODUR

Son zamanlarda, küresel ısınma, çevre kirliliği ve petrolün tükenme olasılığı gibi nedenlerden dolayı yenilenebilir kaynaklardan elde edilen malzemelerin kullanımı hakkında ciddi bir farkındalık oluştu. Kompozit malzemelerin doğal malzemelerden üretilmesi ile kompozitlerin üretiminden kullanım ömrünün sonuna kadarki süreçte karbon ayak izinde ve sera gazı salınımında önemli bir azalma oldu. Ayrıca otomotiv sektöründe doğal kaynaklardan üretilen yeşil kompozitlerin kullanımı maliyetlerde azalma, araçta hafiflik ve yakıt tasarrufu sağladı. Matris malzemesi olarak PLA, takviye malzemesi olarak keten lifi, imalat yöntemi olarak ise ekstrüzyon ve enjeksiyon yöntemleri kullanılmıştır. Tez kapsamında üretilen kompozitler, otobüs üst konsol parçası olarak kullanılması hedeflendiğinden konsolun halihazırda kullanıldığı PVC özellikleri sınır şartı olarak ele alınıp çalışmalar yapılmıştır. Aynı zamanda, otomotiv sektöründe hafiflik, CO<sub>2</sub> ayak izinin düşürülmesi, geri dönüşebilirlik ve ekonomiklik hususları da sınır şartı olarak ele alınmıştır. Bu nedenle, üretilen nihai kompozitler olan %5

borik asit/boraks, %5 çinko borat ve %5 üleksit takviyeli PLA/keten kompozitlerin karbon ayak izi muadili olacak PVC'den ve otomotiv sektöründe sıklıkla kullanılan polipropilen/cam kompozitlerden en az %70' daha azdır. Üretilen kompozitler PVC'ye göre yaklaşık %10 daha hafiftir ve %95'i biyobozunur ve sürdürülebilir kaynaklardan üretilmiştir. Ekonomiklik olarak, üretilen kompozitlerin matris malzemesi PVC'den daha pahalıdır ancak, keten lifi otomotiv sektöründe takviye elamanı olarak kullanılan cam ve karbona göre çok daha ucuzdur. Kompozitler mekanik özellikleri açısından PVC ve polipropilen/cam kompozit ile rekabet edebilecek niteliktedir.

Tez çalışmasında, üretilen kompozitlerin otobüs iç konsol malzemesi olarak sınır şartlarını sağlayıp sağlamadığını araştırmak için; mekanik, ısı, kimyasal ve fiziksel testler uygulanmıştır. Kompozitlerin mekanik özelliklerini belirlemek için çekme, eğme ve darbe deneyleri uygulanmıştır. Isıl özelliklerinin belirlenmesi için termogravimetrik analiz ve UL-94 yanma test uygulanmıştır. Kompozitlerin termomekanik özellikleri dinamik mekanik analiz yöntemi ile belirlenmiştir. Kimyasal özellikleri ve bağ yapısının belirlenmesi için FTIR analizi, ara yüzey bağının irdelenmesi için taramalı elektron mikroskobu incelemeleri yapılmıştır. Doğal lif takviyeli kompozitlerin başlıca kısıtlarından olan su tutma özelliklerinin incelenmesi için farklı su tutma zamanlarında kompozitlerin su tutma oranları ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Doğal lif takviyeli kompozitlerin yanma dayanımının iyileştirilmesi için çinko borat, üleksit ve borik asit/boraks karışımı olmak üzere üç farklı bor bileşiği keten kompozitlere ilave edilmiş ve ısı, mekanik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, üretilen tüm kompozitlerin Arşimet yoğunlukları, sertlik değerleri ve takviye elemanlarının geçiş sıcaklıklarına ve kristallik derecesine etkileri incelenmiştir. Sonuçta, üretilen %5 borik asit/boraks, %5 çinko borat ve %5 üleksit takviyeli PLA/keten kompozitlerin otobüs iç konsol malzemesi olarak kullanılabilecek mekanik ve ısı özelliklere sahip oldukları bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Yeşil kompozitler, otomotiv sektörü, PLA

# **Development of Environmentally, Ecofriendly and New Generation Natural Fiber Reinforced Green Composite Materials for the Automotive Industry**

Ali AVCI

Department of Mechanical Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Aysegul AKDOGAN EKER

Co- supervisor: Assist. Prof. Dr. Mehmet Safa BODUR

Recently, there has been a serious awareness about the use of materials derived from renewable resources due to reasons such as global warming, environmental pollution and the possibility of running out of oil. With the production of composite materials from natural sources, there has been a significant reduction in carbon footprint and greenhouse gas emissions from the production of composites to the end of their useful life. In addition, the use of environmentally friendly composites produced from natural resources in the automotive industry has reduced costs, lightened the vehicle, and reduced fuel consumption. In the thesis study, polylactic acid (PLA) was used as matrix material, flax fiber was used as reinforcement material, extrusion and injection processes were used as manufacturing methods. Since the composites produced within the purpose of the thesis are aimed to be used as part of the bus upper console, the properties of the polyvinyl chloride (PVC), in which the console is currently used, were considered as limitation conditions. At the same time, lightness, reduction of CO<sub>2</sub> footprint,

recyclability, and economy are considered as limitation conditions for the automotive industry. For this reason, 5% boric acid/borax, 5% zinc borate, and 5% ulexite reinforced PLA/flax composites which have at least 70% lower carbon footprint equivalent than PVC were manufactured. The composites are approximately 10% lighter than PVC and 95% are produced from sustainable sources. In terms of economy, the matrix material of the composites produced is more expensive than PVC, but flax fiber is much cheaper than glass and carbon fiber which are frequently used as reinforcement material in the automotive industry. Composites can compete with PVC and polypropylene/glass composite which is frequently used in the automotive industry in terms of the properties.

In the thesis study, to investigate whether the fabricated composites meet the limiting conditions as bus interior console material; mechanical, thermal, chemical, and physical tests were applied. In order to determine the mechanical properties of the composites' tensile, three-point bending and impact tests were applied. Thermogravimetric analysis and UL-94 combustion test were applied to determine composites' thermal properties such as thermal stability and flammability. Thermo-mechanical properties of composites were determined by the dynamic mechanical analysis method. FTIR analysis was performed to determine the chemical properties, bond structure, and scanning electron microscopy studies were carried out to examine the interfacial interaction between matrix-fiber. To examine the water uptake properties, which is one of the most important limitations of natural fiber-reinforced composites, the water uptake rates and mechanical properties of the composites after different water sorption times were also investigated. To improve the fire resistance, which is another limitation of natural fiber-reinforced composites, three different boron compounds which are zinc borate, ulexite, and boric acid/borax mixture, were added into the PLA/flax composites. The addition of the boron compounds on the thermal and mechanical properties of the composites was also investigated. In addition, Archimedean densities, Shore D hardness test, and the effects of reinforcement elements on transition temperatures and crystallinity degree of the composites were investigated. As a result, it was found that 5% boric acid/borax, 5% zinc

borate, and 5% ulexite reinforced PLA/flax composites produced have mechanical and thermal properties that can be used as bus interior console material.

**Keywords:** Green composites, automotive industry, PLA

### 1.1 Literatür Özeti

Son yıllarda, plastiğin çevreye verdiği zarar, petrol kaynaklarının tükenme olasılığı ve çöp depolama alanlarının kontrol edilemez artışı gibi nedenlerden dolayı çevre dostu polimer ve kompozitlerin endüstriyel uygulamalarda kullanımı artmaktadır. Çevre felaketlerinin artması ve küresel ısınma, hükümetleri yeşil, doğa dostu malzemelerin kullanılması için rol almaya zorlamaktadır. Bu nedenle, biyobozunur malzemelerin geliştirilmesi ve endüstriyel olarak kullanımı hem araştırmacıların hem de sanayi kuruluşlarının ilgisini tekrardan çekmeye başlamıştır. Doğal lif takviyeli polimer matrisli kompozit malzemeler ve biyopolimerler; sürdürülebilir kaynaklardan elde edilen ve çevre dostu malzemelerdir. Keten, kenevir, hint keneviri, harakeke ve sabır ağacı gibi doğal lifler tamamen biyobozunur olmaları, kolayca geri dönüşebilmeleri ve sentetik liflere nazaran karbon salınımlarının çok düşük olmasından dolayı artık, sentetik liflerin yerine tercih edilmektedirler. Dahası bu liflerin, düşük sera ve zehirli gaz salınımları, kazanım maliyetlerinin düşük olması ve petrole bağımlılığı azaltma gibi önemli yararları vardır. Maliyet açısından bakıldığında, doğal liflerin kazanımı oldukça ucuz olup tonu yaklaşık olarak 200 dolardır. Cam ve karbon liflerin kazanım maliyeti ise sırasıyla, 1200-1800 dolar/ton, 12500 dolar/ton civarındadır. Doğal liflerin üretimi için gerekli olan enerji sarfiyatı da oldukça düşük olup, yaklaşık 4 Gigajoule (GJ)'dür. Bu değer cam lifler için yaklaşık 30 GJ, karbon lifler için ise 130 GJ'dir [1]. Yeşil kompozitler sürdürülebilir olmaları, kendini yenileyebilen kaynaklardan gelmeleri ve düşük yoğunluk ve yüksek özgül dayanım özelliklerinden dolayı otomobil sektöründe birçok parçada petrol türevli malzemelere ve parçalara alternatif olarak kullanılmaktadırlar [2][3]. Doğal lifler hayvansal, mineral ve bitkisel türevli olmak üzere temelde üç farklı kaynaktan elde edilmektedirler. Bitkisel türevli lifler genellikle dayanıklı kompozit malzeme üretiminde polimer matris içerisine takviye elemanı olarak kullanılmaktadır.

Hayvansal türevli lifler, başlıca proteinden meydana geldiği için mineral ve bitkisel türevli liflere nazaran daha düşük dayanıma sahiptirler. Selüloz esaslı lifler; keten, hint keneviri, rami, kenevir gibi bast lifler, pamuk ve hindistan cevizi gibi tohum esaslı lifler, sabır ağacı, ananas, abaka gibi yaprak esaslı lifler ve çeltik, mısır, buğday gibi kamış esaslı lifler olmak üzere kendi aralarında farklı sınıflara ayrılabilirler [4].

Matris malzemesi olarak kullanılan biyopolimerler çevresel etkileri, düşük sera gazı yayınımları, doğa da kendi kendine tükenebilmeleri, sağlık riski taşımamaları ve atık problemlerinin olmamalarından dolayı petrol türevli polimerlerin yerine tercih edilmektedirler. Ancak biyopolimerlerin su-nem tutmaları, ani sıcaklık değişimlerinden etkilenmeleri ve ultraviyole (UV) ışınım dayanımlarının düşük olması uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen Polilaktik asit (PLA), petrol türevli polimerlere alternatif olarak sıklıkla kullanılan termoplastik alifatik polyester esaslı bir polimerdir. PLA, özellikle polipropilen yerine alternatif olarak endüstriyel ölçekte kullanılmaya başlanmıştır. Aynı zamanda PLA'nın biyobozunur [5], [6] olmasından dolayı son yıllarda biyomedikal, paketlenme ve otomotiv sektörü gibi birçok alanda kullanımı artmıştır. PLA çevresel bir zarara neden olmaksızın mekanik özellikleri bakımından birçok petrol türevli polimer ile yarışabilmektedir. PLA'nın yüksek dayanım, rijitlik, sertlik, düşük zehirlilik etkisi, şeffaflık, biyouyumluluk ve biyobozunurluk gibi üstün özellikleri başlıca tercih edilme nedenleridir. Ancak, PLA'nın doğasından gelen kırılkan yapısı tek başına ticari uygulamalarda kullanımı sınırlamaktadır. Aynı zamanda PLA petrol türevli polimerlere nazaran hala pahalı olması da ayrıca bir kısıttır. Biyokompozit malzemeler; matris malzemesi olarak doğal reçineler veya biyopolimerler, takviye malzemesi olarak ise doğal lifler kullanılarak oluşturulmaktadır.

Günümüzde, kompozit yapıyı desteklemek ve güçlendirmek amacıyla kullanılan takviye lifleri çoğunlukla cam, boron, karbon, aramid gibi sentetik malzemelerdir ve düşük yoğunlukta sağladıkları yüksek performans ile oldukça avantaj sağlamaktadırlar. Ancak, geçtiğimiz son yirmi yıl içerisinde doğal ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen liflerin, petrol türevli polimer matrise ilave edilerek üretilen kompozit malzemelere yönelik çalışmaların arttığı görülmektedir. Aslında

doğal lif takviyeli kompozitlerin endüstriyel olarak kullanımı eskilere dayanmaktadır. İlk olarak 1940'larda Henry Ford tarafından doğal kenevir takviyeli otomotiv parçaları üretilmiştir [7]. Ancak, ekonomik nedenlerden dolayı üretilen prototip seri üretime geçememiştir. Doğal lif takviyeli kompozitlerin otomotiv sektöründe seri üretime geçmesi ise, ilk olarak 1950 yılında olmuştur. Doğu Almanya otomobil firması "Trabant" adındaki aracın gövdesini pamuk takviyeli polyester matrisli kompozitten üretmiştir. Ayrıca havacılığın gelişmesiyle cam takviyeli kompozitler geniş bir endüstriyel uygulama alanı bulmuştur. 1970 ve 1980'lerde otomobil iç parçalarında doğal liflerin yerini, üretimleri hızlı ve dayanımlarının yüksek olmasından dolayı akrilonitril bütadien stiren (ABS) gibi petrol türevli lifler almıştır [8]. 1980'lerin ortasına gelindiğinde, Avrupa birliği ülkelerinde, doğal liflerin ekolojik ve ekonomik etkilerinden dolayı teknik ve mekanik özelliklerinin tekrardan araştırılması teşvik edilmiştir. 1990'ların ortasında Mercedes E-Class ve Audi A2 modellerinde hint keneviri takviyeli plastik matrisli kapı içi panelleri ve iç konsol parçalarında biyokompozitler kullanılmıştır. 2000 yılında, Avrupa birliği tarafından yayınlanan bir yönergede (2000/53/EG); 2005 yılına kadar araçlarda kullanılan malzemelerin %85'nin geri dönüştürülebilir olması ve 2015 yılına kadar bu oranın %95'e çıkması gerektiği kararı alındı [2]. Ayrıca, 2015'te Paris'te yapılan iklim zirvesinde 2050 yılına kadar endüstriyel karbon salınımını düşürecek ve karbon ayak izini azaltacak yeni üretim teknolojileri ve uygulamaları ile çeşitli kısıtlamalara kadar birçok tedbir tartışılmıştır. Bunu başarmanın önemli yollarından birisi de karbon ayak izi muadillerine göre çok düşük olan yeşil kompozitlerin, yeşil malzemelerin geliştirilerek endüstriyel ölçekte kullanılması olacaktır.

Yapılan literatür taramasında doğal lif takviyeli biyomatrisli kompozitlere yönelik yayın ve proje çalışmalarının son 10 yılda belirgin bir şekilde arttığı görülmüştür. Doğal lifler olarak çoğunlukla bitkisel lifler kullanılmasına rağmen az miktarda da olsa hayvansal lif olan ipek lifi kullanımı da görülmektedir. Çalışmalarda genellikle hint keneviri, keten, kenevir, kenaf, sisal ve ağaç lifleri önemli mekanik özellikleri nedeniyle kompozit malzemelerde kullanılmıştır. Ayrıca bitkisel lif takviyesi olarak; tekstil endüstrisinde en sık kullanılan pamuk ve keten liflerinin yanı sıra araştırmanın yapıldığı bölgeye özgü liflerin ve zirai ürünlerin takviye

elamanı olarak kullanıldığı görülmektedir. Çalışmalarda kullanılan hint keneviri, rami, sisal, bambu, Hindistan cevizi, kapok gibi liflerin; genellikle Güney Amerika, Afrika ve Hindistan'daki araştırmacılar tarafından yapıldığı görülmektedir. Çalışmaların ortak gayesi, biyobozunabilir olmayan yapay lifler yerine biyobozunabilir lifler kullanarak, kullanım sonrası çevreye olumsuz etkileri olmayacak yeni kompozit malzemeler geliştirmek ve yenilenebilir kaynakların kullanımına yönelmektir. Doğal liflerin, özellikle cam liflerine kıyasla solunum ve cilt problemleri gibi sağlık sorunları bakımından zararsız olması da bilim insanlarını bu konu üzerine araştırma yapmaya yöneltmektedir.

Literatürde geçtiğimiz 10 yıl ve öncesinde, polipropilen ve epoksi matrisi içerisine alkali veya silan ile yıkanmış doğal lif takviye edilerek elde edilen kompozitler mekanik ve ısıl açıdan sıklıkla incelenmiştir. Bu kompozitlerin üretiminde, sıcak kalıplama, el yatırma ve enjeksiyon ile basma yöntemleri sıklıkla kullanılmıştır. Son on yılda yapılan çalışmalarda, epoksi ve polipropilen gibi sentetik matrislerin yerini PLA ve biyoepoksi gibi biyopolimerlerin aldığı görülmüştür.

Moe ve arkadaşları [8](2002), polipropilen matris içerisine farklı oranlarda bambu lifi ve cam lif takviyesi yaparak hibrit biyokompozit malzemeyi basınçla kalıplama yöntemi ile üretmişlerdir. Matris takviye ara yüzey bağını iyileştirmek için maleik anhidrit (MA) kullanılmıştır. %20 cam elyaf takviyeli hibrit kompozit malzemenin çekme ve eğme modülü bambu takviyeli polimer kompozit malzemeye göre sırasıyla %12 ve %10 oranında çekme ve eğme dayanımı ise sırasıyla, %7, %25 oranında arttığı görülmüştür. Weyenberg ve arkadaşları [9](2003), alkali işlenmiş keten lifini epoksi matrise ilave ederek mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Alkali işleminin kompozitin eğme dayanımını ve rijitliğini önemli oranda artırdığı ve alkali işlemin uygulanmış kompozitlerden elde edilen sonuçlar cam lif takviyeli kompozitten daha düşük olduğu bulunmuştur. Oksman ve arkadaşları [10] (2003), polipropilen (PP) ve PLA matris içerisine keten lif takviyeli kompozitlerin mekanik özelliklerini karşılaştırmışlardır. PLA/keten kompozitin dayanımının PP/keten kompozitin dayanımından %50 daha iyi olduğunu ve takviye elemanının kompozit içerisindeki oranı arttıkça çekme gerilmesinin azaldığı, sünekliğin ise arttığını rapor etmişlerdir. Espert ve arkadaşları [11] (2004), iki farklı kimyasal bileşime sahip polipropilen matris

içerisine selüloz, sisal, mısır ve kabak olmak üzere dört farklı lif takviye etmişlerdir. Çalışmada, matris ve takviye ara yüzey bağıni iyileştirmek için maleik anhidrit uygulaması yapılmıştır. Kompozit malzemelerin su tutma özelliklerini belirlemek için 23, 50 ve 70 °C’de su tutma testi yapılmıştır. Su tutan numunelerin kuru numunelere göre çekme dayanımlarının önemli ölçüde düştüğü görülmüştür. Abdelmouleh ve arkadaşları [12] (2005), selüloz liflerini silan ile işleme tabi tutarak epoksi matrise takviye etmişlerdir. Silan işlemi sonrasında liflerin su tutma hidrofilik özelliğinde önemli oranda düşüş sağlanmıştır. Arbelaiz ve arkadaşları [13] (2005), polipropilen matris içerisine dört farklı (alkali, maleik anhidrit, silan ve maleik anhidrit polipropilen kopolimer) şeklinde yüzey işlemi uygulanmış keten liflerini takviye etmişlerdir. Yüzey işlemleri uygulanan lif takviyeli kompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinde değişimler gözlemlenmiş olup en iyi sonuç maleik anhidrit polipropilen kopolimer işlemi uygulanan kompozit malzemedede elde edilmiştir. Majid ve arkadaşları [14] (2008), polipropilen matris içerisine alkali işlemi uygulanmış ve maleik anhidrit ilave edilmiş keten liflerini ekstrüzyon ile karıştırmışlar sonrasında sıcak kalıplama yöntemi ile kompozitleri üretmişlerdir. Çalışmada maleik anhidritin ve alkali işleminin biyokompozitin darbe dayanımı, çekme dayanımı ve su tutma dayanımını artırmışken eriyik akış indeksini olumsuz etkilemiştir. Yazarlar eriyik akışının artırılması için yağlayıcı kullanılmasını önermiştir. Andrzej ve arkadaşları [15] (2009), PLA matris içerisine manila keneviri (abaka) ve selüloz ekstrüzyon ile karıştırıp enjeksiyon yöntemi ile kompozit numuneleri üretmişlerdir. Ağırlıkça %30 selüloz ilavesi ile darbe dayanımı normal PLA’ ya nazaran 3 kattan fazla artmıştır. Moyeenuddin ve arkadaşları [16] (2010), PLA matris içerisine kendir otu kısa lif ve sürekli lif olarak hacimce %0-10-20-30-40 arasında takviye etmişlerdir. Kısa lif/PLA kompozitte lif yoğunluğu arttıkça elastiklik modülü, çekme dayanımı ve darbe dayanımı artmıştır. Alkali ve silan iyileştirmeleri sonrasında lif-matris ara yüzey bağı kuvvetlenmesinden dolayı darbe dayanımı ve çekme dayanımı artmıştır. %30 kendir ihtiva eden kompozit malzemenin alkali iyileştirmesi sonucunda çekme dayanımı 75.5 MPa, elastiklik modülü 8.18 GPa ve darbe dayanımı 2.64 kJ m<sup>-2</sup> olarak bulunmuştur. Bakkal ve arkadaşları [17] (2012), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) matris içerisine ağ. %12.5 ve ağ. %25 oranında geri

dönüştürülmüş pamuk atıklarından kompozit malzeme üretmişlerdir. Altı defa ekstrüderden geçilerek işlem parametrelerini mekanik ve reolojik özelliklere etkisi araştırılmıştır. Mekanik dayanımın etkisini bulabilmek için çekme ve vurma deneylerinin yanında taramalı elektron mikroskobu incelemeleri, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi, X-Işınları Kırınım (XRD) analizi ve eriyik akış indeksi (MFI) analizleri yapılmıştır. Test sonuçlarına göre, dördüncü çevrimden sonra darbe dayanımı azalırken lif yoğunluğu etkisinden dolayı çekme dayanımı arttığı saptanmıştır. Libo ve arkadaşları [18](2012), %5 alkali ile muamele edilmiş keten ve bambu liflerini epoksi matrise takviye ederek üretilen biyokompozitin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. %5 alkalın iyileştirilmiş epoksi/ keten kompozitin eğme dayanımı, çekme dayanımı ve çekme-eğme modülleri epoksi/bambu kompozite göre neredeyse 2 kat arttığı bulunmuştur. Sawpan ve arkadaşları [19] (2013), epoksi/ kenevir biyokompoziti ısı mekanik ve ısı iletkenlik özellikleri açısından incelemişlerdir. Gamon ve arkadaşları [20] (2013), PLA içerisine bambu ve fil çimenini ekstrüzyon yöntemi ile takviye edip enjeksiyon yöntemi ile biyokompozit üretmişlerdir. Çalışmada, ekstrüderin dönme ve besleme hızının öncelikle liflerin morfolojisine etkileri sonrasında ise üretilen kompozitlerin mekanik ve ısı özelliklerine etkilerini araştırmışlardır. Ekstrüder vidasının hızı dakikada 100 devirden 300 dev  $dk^{-1}$ 'ya çıktığında besleme hızının arttığı, akışkanlığın azaldığı görülmüştür. Lif boyunun uzun olması kompozitin eğme dayanımını arttırdığını bildirmişlerdir. Kısa liflerin ise kompozitin kristalleşmesini artırarak daha fazla zincir hareketliliğini engellediği böylece, ısı altındaki bozunmanın yavaşladığı beyan edilmiştir. Efendy ve arkadaşları [21] (2014), PLA matris içerisine süreksiz lif şeklinde harekeke ve kenevir lifini sıcak kalıplama yöntemi ile takviye edip plakalar üretmişlerdir. Çalışmada, lif yoğunluğu hacimce %5-40 arasında olup azami çekme dayanımı, %30 lif yoğunluğuna sahip kompozit malzemedeki bulunmuştur. Gamze ve arkadaşları [22] (2014), alkali işlemi uygulanmış kısa keten lifini PLA ve polikarbonat (PC) matrise ilave ederek biyokompozit üretmişlerdir. Keten ilavesi, PLA/PC matrisli kompozitin camsı geçiş ( $T_g$ ) ve ergime ( $T_m$ ) sıcaklıklarında çok önemli değişikliğe neden olmamıştır ancak, malzemenin kristalleşmesi önemli oranda artmıştır. Ayrıca alkali işlemi kompozitin mekanik ve ısı özelliklerini önemli ölçüde

arttırmıştır. Zhu ve arkadaşları [23] (2014), doğal liflere uygulanan alkali ve silan işlemine ek esterifikasyon işlemi de uygulayıp sonuçları birbiri ile karşılaştırmışlardır. Alkali işlemi sonrasında keten lifinin ilk hücre duvarın da bulunan pektin ve linyini söktüğü görülmüştür. Silan ve esterifikasyon işlemi sonrasında kuvvetli çapraz bağların oluştuğu anlaşılmıştır. Yapılan lif yıkama işlemleri sonrasında keten lifinin çekme özelliklerinde belli oranda düşüş olmuştur. Duigou ve arkadaşları [24] (2014) PLA/keten biyokompozitin yat malzemesi olarak deniz suyu dayanımını incelerken, Elias ve Njuguna [25] (2014), otomotiv sektörü için gövde parçası olarak termo-mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Bodur ve arkadaşları [26] (2014), geri dönüştürülmüş düşük yoğunluklu polietilen (r-LDPE) matris malzemesi ile pamuk esaslı tekstil atıklarından kompozit malzeme üretmişlerdir. Çalışma da tekstil atıkları ağırlıkça %10, %20, %30 oranında kompozit malzemeye ilave edilmiştir. Üretilen kompozit malzemeye matris ile takviyenin ara yüzeyini iyileştirmek için maleik anhidrit uygulaması yapılmıştır. Yapılan çekme, darbe, eğme testleri ve karakterizasyon çalışmaları sonrasında ağ. %30 pamuk ilavesinde en iyi çekme ve darbe dayanımına sahip olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacıların diğer bir çalışmasında [27] (2016), pamuk liflerine silan, alkali ve alkali-silan kimyasal işlemleri uygulanarak polietilen (r-LDPE) matrisli kompozitler üretilmiştir. Uygulanan kimyasal işlemlerin ve maleik anhidrit bağlayıcı ajanın kompozitin mekanik özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Çekme, eğme ve darbe deney sonuçları hem kimyasal işlemlerin hem de bağlayıcı ajan olarak maleik anhidrit kullanılmasının mekanik özellikleri arttırdığını göstermiştir. Xia ve arkadaşları [28] (2015), keten lifini alkali, silan, maleik ve korona işlemlerine tabi tutularak PLA matris içerisine takviye etmişlerdir. Alkali işlemi keten lifin yüzeyinde bulunan yarı selülozik yapıyı, kiri, linyin yapısını kaldırdığı, silan ve MA ise kuvvetli hidrojen bağları yaparak ara yüzey bağını iyileştirdiği görülmüştür. Ayrıca MA ve silan işlemleri keten liflerinin hidrofilik özelliğini önemli ölçüde hidrofobik olarak değiştirmiştir. Korona işlemi ise keten lifi için çok iyi sonuçlar vermemiştir. Lopez ve arkadaşları [29] (2015), dört farklı şekilde dokunmuş Hint keneviri, keten, ve pamuk kumaşlarını PLA matris içine sıcak kalıplama yöntemi ile takviye ederek kompozit malzeme üretmişlerdir. Sıcaklık, basınç ve tabaka sayısı gibi

imalat parametreleri ve farklı takviye elamanlarının biyokompozitin çekme dayanımına olan etkileri incelenmiştir. Ayrıca üretim parametrelerini optimize ederek üretim maliyeti ve üretim zamanı önemli oranda düşürülmüştür. 32 MPa basınçta ve 185 °C basma sıcaklığında PLA/keten takviyeli kompozitin azami çekme dayanımı 100 MPa olarak bulunmuştur. Araştırmacıların bir diğer çalışmasında [30] (2017), dokunmuş keten lifleri sıcak kalıplama yöntemi ile PLA matrise takviye edilmiştir. Herhangi bir kimyasal işlem ve katkı ilavesi olmadan üretilen doğal kompozit malzemelerin basma ve darbe dayanımları incelenmiş olup karbon lif takviyeli epoksi matrisli kompozit malzemeye göre daha iyi darbe dayanımı elde edilmiştir. Rana ve arkadaşları [31] (2017), doğal lif polimer kompozit ile cam lif karıştırarak mekanik dayanımı doğal takviyeli polimer kompozitten daha yüksek kompozit malzeme üretmeyi hedeflemişlerdir. Doğal lif takviyesi olarak 5,10,15 ve 20 mm boyutlarında sisal lifi kullanmışlardır. Yapılan, çekme, darbe ve eğme testleri sonrasında hibrit kompozitin doğal lif polimer kompozite göre nem tutma oranının azaldığı, mekanik dayanımının arttığı görülmüştür. Siakeng ve arkadaşları [32] (2018), alkali, silan ve kalsiyum hidroksit yüzey işlemleri uygulanmış ananas ve Hindistan cevizi yapraklarını PLA matrise takviye ederek mekanik ve ısıl özelliklere etkilerini araştırmışlardır. Çalışmada, alkali işleminin matris ve lifler arasındaki tutunmaya önemli ölçüde artırdığı, Hindistan cevizi takviyeli kompozitin ısıl özellikleri iyileştirirken, ananas yapraklı kompozitin ise önemli bir değişikliğe neden olmadığı rapor edilmiştir. Panayiotis ve arkadaşları [33] (2018), silan ile muamele edilen keten liflerini PLA matrise ince film sıkıştırma yöntemi ile ilave ederek biyokompozitler üretmişlerdir. Çalışmada, ağırlıkça %2 silan ile yıkanmış lif takviyeli kompozitlerin hem su tutma dayanımları hem de eğme dayanımları önemli oranda iyileşmiştir. Sepe ve arkadaşları [34] (2018), kenevir lifini %5 ve %1 alkali işlemini ve %1,%5 ve %20 silan işlemine tabi tutarak epoksi reçineye vakum in füzyon yöntemi ile takviye etmişlerdir. Çalışmada %1 silan işlemi uygulanmış kompozitler en iyi sonuç vermiştir. Silan işlemi uygulanmış keten lifi takviyeli kompozitlerin eğme ve çekme dayanımları alkalın işlemi uygulanmış kompozitlere göre daha iyi çıkmıştır. Liang ve arkadaşları [35] (2021), uzun sabır ağacı lifini ve PLA polimer malzemesini ekstrüzyon yöntemi ile karıştırmışlardır. Sonrasında sıcak kalıplama

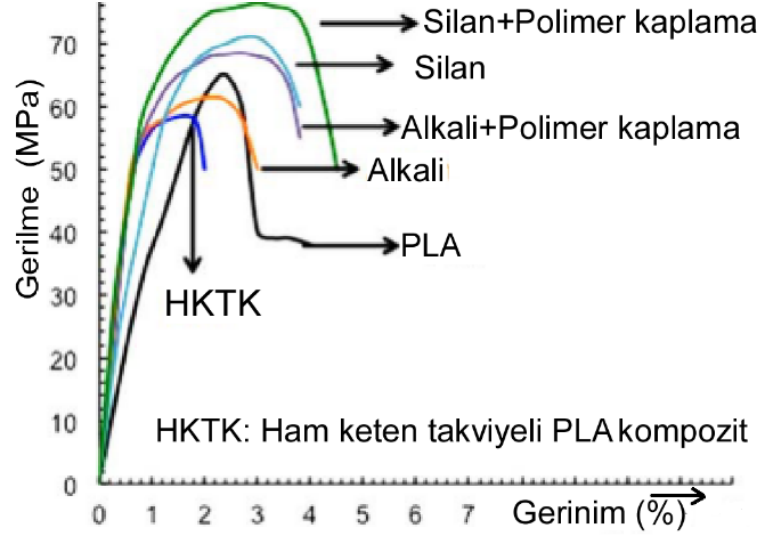
yöntemi ile üretilen kompozit plakalar ile açık kalıplama yöntemi ile üretilen süreksiz sabır ağacı lifi takviyeli PLA kompozitlerin mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır. Sürekli lif takviyeli kompozitin kopana kadar olan uzaması, eğme ve çekme dayanımı değerlerinin yüksek olduğu bildirilmiştir.

PLA, PLLA matris ve keten, rami veya Hint keneviri gibi doğal liflerden yapılan yeşil kompozitlerin geleneksel PP/cam takviyeli kompozitlerin performansına benzediği görülmektedir. Oksman ve arkadaşları [10], PP/cam kompozit ile PLA/keten kompozitlerin mekanik özelliklerini karşılaştırmış olup PLA/keten kompozitin özelliklerinin daha iyi olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, mekanik özellikleri bakımından, birçok doğal lifin PP, PHB ve nişasta esaslı matrislere kıyasla PLA matris ile daha uyumlu olduğu bilinmektedir. Benzer kompozitlerden farklı mekanik ve termo-mekanik sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Çünkü her bir çalışmada, kompozitin üretimi için kullanılan kalıp, yöntem veya fiber iyileştirme işlemi farklıdır. Bu nedenle, her bir üretim yöntemi, üretilen kompozitlerde farklı mekanik, termo-mekanik ve ısı özellikler göstermektedir. Örneğin; Bax ve Müssig [36], ekstrüzyon ile karıştırıp enjeksiyon kalıplama ile ürettikleri %30 ağ. keten takviyeli PLA kompozitin çekme dayanımını 54 MPa olarak bulurken, Avci ve arkadaşları [37], benzer yöntemle ürettikleri %25 ağ. keten takviyeli PLA kompozitin çekme dayanımını 30 MPa olarak bildirmişlerdir.

Genel olarak, biyokompozitlerin mekanik özellikleri, sentetik lif kompozitlere göre daha düşüktür. Ancak, bu özellikler, lifin veya matrisin kimyasal veya fiziksel modifikasyon işlemlerine tabi tutulması suretiyle geliştirilebilmektedir. Yeşil kompozitler; hidrofilik selülozik lifler ve hidrofobik polimer matristen üretildiği için çoğu zaman ara yüzey bağı zayıf olur ve mekanik özellikleri bu durumdan olumsuz etkilenir. Doğal lifin ve/veya polimer matrisin fiziksel ve/veya kimyasal modifikasyonu, ara yüzey bağı artırarak kompozitin mekanik özelliklerini artırır. Literatürde yeşil kompozitlerin mekanik özellikleri alkali,[38]–[41] esterifikasyon [42]–[48], silan [27], [43]–[51] ve maleik anhidrit [14], [27], [37], [52], [53] gibi farklı işlemlere tabi tutularak iyileştirildiği görülmektedir.

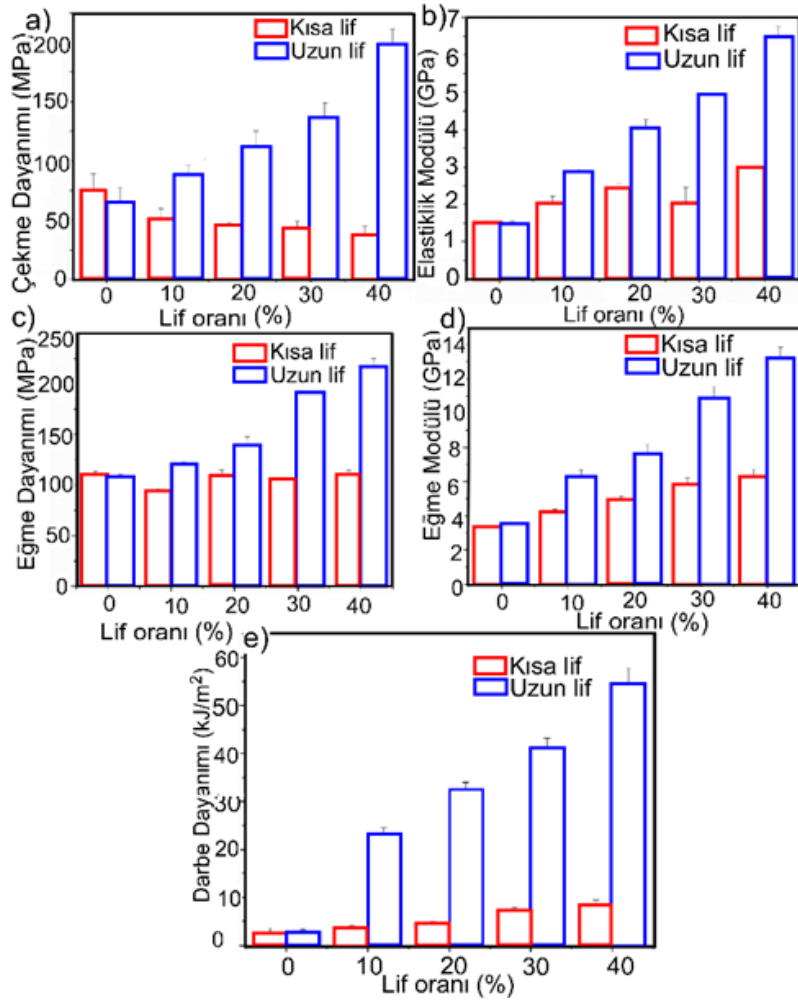
Kodal ve arkadaşları [54], keten lifini alkali, silan ve polimer kaplayarak PLA matrise takviye etmişlerdir. Şekil 1.1’de alkali, silan ve polimer kaplamanın keten

lif takviyeli PLA matrisli kompozitin çekme dayanımına etkisi verilmektedir. Alkali ve silan işlemi kompozitin çekme ve yüzde uzama değerlerini artırdığı görülmektedir.



**Şekil 1.1** Farklı kimyasal işlemlerin yeşil kompozitin gerilme-gerinim özelliklerine etkisi [54]

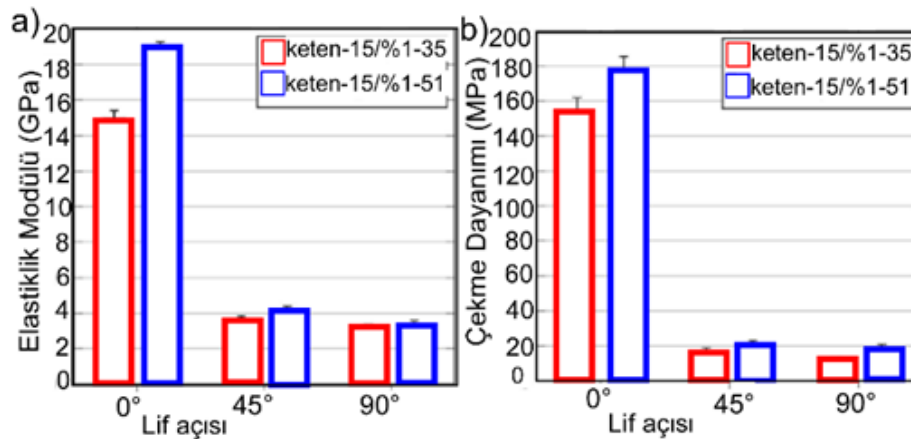
Dhaka ve arkadaşları [55], epoksi matris içerisine çapraz dokunmuş ve tek yönlü olmak üzere iki farklı açılı keten lifini takviye ederek kompozit üretmişlerdir. Yapılan çekme deneyi sonrasında tek yönlü keten takviyeli kompozitin çekme dayanımı çapraz dokulu keten kompozite göre %26 daha yüksek çıkmışken, elastiklik modülünün %10 daha düşük olduğu bulunmuştur. Liang ve arkadaşları [35], farklı lif oranlarında ve sürekli, süreksiz olmak üzere PLA matrise keten lifi takviye etmişlerdir. Lifi sürekli veya süreksiz olması kompozitin mekanik özelliklerini önemli oranda etkilemiştir. Şekil 1.2’de verilen grafiklerde görüldüğü üzere sürekli (uzun) lif takviyeli kompozitin elastiklik modülü ve çekme dayanımı lif oranı arttıkça artmıştır. Süreksiz (kısa) lif takviyeli kompozitler de ise lif oranının artması çekme dayanımını düşürürken elastiklik modülünü artırmıştır. Çalışmada, en yüksek darbe ve eğme dayanımı %40 uzun keten lifi takviyeli kompozitte elde edilmiştir. Byoung ve arkadaşları [56], kenaf ve Hint kenevirli lifi oranının kompozitin mekanik özelliklerine etkilerini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara bakıldığında, kompozit yapıdaki lif oranı arttıkça, elastiklik modülü ve çekme dayanımı belirli bir lif oranına kadar artmış sonrasında ise azalmaya başlamıştır.



**Şekil 1.2** Lif oranının ve lif boyutunun kompozitin; a) çekme dayanımı, b) elastiklik modülü, c) eğme dayanımı, d) eğme modülü ve e) darbe dayanımına etkileri [35]

Literatürde, araştırmacılar farklı sonuçlar bulmuş olsa da genel olarak belirli bir orana kadar matris içerisindeki lif oranı arttıkça kompozitin çekme dayanımı ve elastiklik modülünün arttığı görülmektedir. Lif uzunluğu yeşil kompozitlerin mekanik özelliklerini etkileyen diğer önemli faktörlerden biridir. Kısa lif takviyeli kompozitler de lifin uçundaki gerilme yoğunlaşması nedeniyle, çekme yükü altında bu noktalarda matris çatlağı oluşumu başlar. Numunedeki çatlak kritik bir noktaya ulaştığında lif artık gelen yükleri karşılayamaz ve dayanım düşer. Yeşil kompozitlerde en-boy oranı (veya uzunluk / çap), kompozitin mekanik özelliğini etkileyen farklı bir özelliktir. Ara yüzey bağı kuvvetli ve yük aktarımı verimli olduğunda, gerekli kritik en-boy oranı daha düşük olabilir.

Chaitanya ve arkadaşları [57], doğrudan enjeksiyon ve ekstrüzyon sonrası enjeksiyon olmak üzere iki farklı yöntemle üretilen PLA/sisal kompozite üretim yönteminin etkilerini incelemişlerdir. Doğrudan enjeksiyonla uzun lifli kompozit üretmek çekme dayanımı, eğme dayanımı ve elastiklik modülü ve eğme modülünü düşürmektedir. Kısa lif takviyeli kompozitte ise üretim yönteminin etkisi çok olmadığı bildirilmiştir. Hu ve Kim [58], sıcak pres yöntemi kullanılarak kenendir lifini PLA matrise takviye ederek biyokompozit üretmişlerdir. Çalışmada, hacimce %30, %40 ve %50 oranında alkali muamele edilmiş ve herhangi bir işlem uygulanmamış kenendir lifleri takviye edilerek optimum lif oranı yapılan deney sonuçlarına göre bulunmuştur. Aynı zamanda, alkali işleminin lif yüzey morfolojisine ve kompozitlerin mekanik özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Test sonuçları, alkali ile muamele edilmiş hacimce %40 lif takviyeli biyokompozitin mekanik özelliklerinin en yüksek değerler olduğunu göstermiştir. %40 alkali kenendir/PLA kompozitin çekme dayanımı, elastiklik modülü ve eğilme mukavemeti sırasıyla 54.6 MPa, 8.5 GPa ve 112.7 olarak bulunmuştur. Keck ve Fulland [59], tek yönlü hizalanmış keten lifleri takviye edilen epoksi kompozitlerin mekanik ve kırılma mekaniği davranışlarını deneysel ve sayısal olarak incelemişlerdir. Şekil 1.3'te lif açısının ve keten oranının çekme dayanımı ve elastiklik modülüne etkileri verilmektedir.



**Şekil 1.3** Farklı açılarda dokunmuş keten lifinin kompozitin çekme dayanımına ve elastiklik modülüne etkileri [59]

Çalışmada hem elastiklik modülü hem de çekme dayanımı artan lif oranı ile artmıştır. Ayrıca, lif açısı 0°'den 90°'ye doğru gittikçe her iki dayanım değeri de düşmüştür. Yukarıda verilen literatür taramasında farklı biyokompozitlerin

mekanik, ısı, su-nem tutma ve termo-mekanik özellikleri araştırılmış ve geliştirilmeye çalışılmıştır. Ancak, biyolojik takviye malzemelerinin ve polimer matrisin doğası gereği yanıcı olması gerek otomotiv sektöründe gerekse yapı sektöründe biyokompozitlerin kullanımını sınırlamaktadır. Biyokompozitlerin yanmazlığının artırılmasına yönelik çalışmalar hala devam etmektedir. Zhang ve arkadaşları [60] (2018), keten lifini ilk olarak polidepomin solüsyonu ile sonrasında demir fosfat ile kaplamışlardır. Sıcak kalıplama yöntemi ile PLA matris içerirse takviye edilen keten lifli kompozitin oksijen sınır indeksi (LOI) değeri kontrol grubuna göre %19'dan %26'ya çıkmıştır. Yanmazlık ilaveli doğal kompozitlerin çekme dayanımları da artmıştır. Hogue ve arkadaşları [61] (2018) polipropilen içerisine alkali ile yıkanmış doğal lif takviye ederek kompozit malzeme üretilip mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Tawiah ve arkadaşları [62] (2019), doğal lif takviyeli PLA matrisli kompozit malzemenin yanmazlık dayanımını artırmak için fenil fosforik, fosfor ve her ikisinin karışımını kullanmıştır. Çalışmada, karbondioksit salınımı, yanmazlık ve oksijen sınır indeks değerlerinde önemli ölçüde iyileşme sağlanmıştır. Battezzato ve arkadaşları [63] (2018), polilaktik asit (PLA) , polihidroksi bütirat (PHB) matris içerisine pamuk lifi el yatırma yöntemi ile takviye edilerek tabakalı biyokompozit üretmişler. Yapılan çalışma sonucunda, PLA matrisin içerisine ilave edilen takviye malzemesi ile yüzde uzaması 2.4'ten 6'ya doğru arttığı görülmüştür. PHB matrisli kompozitte ise takviye elemanı çekme dayanımını ve yüzde uzamayı artırmıştır. Araştırmacıların bir diğer çalışmasında [64] (2019), elde edilen doğal kompozitlerin yapı, otomobil ve mobilya sektöründeki muhtemel kullanımına yönelik termo-mekanik ve darbe dayanımı özellikleri belirlenmiştir. PLA matrisli kompozit malzeme eğme dayanımı nemli ortamda ve ağır yükler altında gayet memnun edici sonuçlar verirken, PHB matrisli kompozit sadece nemsiz ortam da ağır yük taşımıştır. PHB matrisli kompozitin darbe dayanımı nispeten PLA matrisli kompozite göre daha iyi olduğunu belirtmişlerdir. Wiwat ve arkadaşları [65] (2020), keten lifini PLA ve PP matrislere ilave ederek biyokompozit üretmişlerdir. Çalışmada dört farklı yanmazlık katkısı kompozit yapıya ilave edilmiş olup yanmazlık değeri önemli oranda iyileştirilerek V-0 seviyesine düşürülmüştür. PLA/keten kompozit için yanmazlık katkısı %0.6 oranında mekanik özellikler

açısından en uygun sonuç alınmıştır. Genel olarak yanmazlık ilavesi mekanik özellikleri dışırmıştır. Kandola ve arkadaşları [66] (2020), çalışmada farklı alev geciktiricilerle n işlemden geçirilmiş keten lif takviyeli polipropilen, ve PLA matrisli kompozitler üretmişlerdir. Çalışmada amonyum sülfamat, amonyum bromür, guanidin dihidrojen fosfat ve guanilre metilfosfonat olmak üzere dört farklı alev geciktirici kullanılmıştır. Yanmazlık işlemlerinin tümü PLA/keten kompozitleri için UL-94 testinde V-0 derecesine indirmişken, PP/keten kompozit malzemede bir organofosfonatta V-0 derecesi elde edilebilmiştir. Bununla birlikte, tüm alev geciktirici işlemler kompozitlerin mekanik özelliklerini dışırmıştır. PLA/keten kompozitlerde, ketenin dehidrasyon-ayrışması sırasında salınan su PLA'yı hidrolize ederek, PLA/keten kompozitlerin alevlenebilirliğini iyileştirdiği bildirilmiştir. Pornwannachai ve arkadaşları [67], polipropilen ve PLA matris içerisine keten lifi takviye ederek biyokompozit üretmişlerdir. Kompozitin yanma özelliklerini iyileştirmek için bira farklı alev geciktirici ile keten lifler işleme tabi tutulmuştur. Kompozitlerin yanma dayanımları artarken alev geciktiricinin pH seviyesine bağlı olarak PLA/keten kompozit başta olmak üzere diğer kompozitlerin mekanik özelliklerinde azalmalar meydana gelmiştir.

Literatürde bor bileşikleri polimer kompozitlerin, yanma ve su tutma dayanımını artırmak için kullanıldığı grlmştir. Baysal ve arkadaşları [68] (2007), odun talaşına %1 borik asit ve boraks karışımı takviye edilmiş biyokompozit üretmişlerdir. Bor takviyeli kompozitlerin elastiklik modülü kontrol kompozitlerden daha yüksek çıkmıştır. Borik asit (BA) ve boraks (BX) karışımı ile ön işleme tabi tutulan biyokompozitlerin eğme ve çekme modülleri azalmasına rağmen, aēřabın yanma dayanımı artmıştır. şimşek ve arkadaşları [69] (2010), evre dostu boratlarla muamele edilmiş aēřabın basma dayanımı, kopma modülü ve çürüme direnci gibi bazı mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla çalışma yapmışlardır. Borat olarak (%0.25, %0.5, %1.5 ve %3) oranlarında sodyum tetrafloroborat, amonyum tetrafloroborat ve amonyum pentaboratlı oktahidrat kullanılmıştır. Sonuçlar, boratlarla muamele edilmiş odun numunelerinin basma mukavemetinin ve kopma modülünün, muamele edilmemiş kontrol numunesine göre daha düşük olduğunu göstermiştir. Sonuçlar genel olarak, boratların yoğunluğu arttıkça aēřabın mekanik özelliklerinin azaldığını göstermiştir. Borat

uygulanmış ahşap, işlem görmemiş kontrol numunesine kıyasla çürüme mantarına karşı önemli ölçüde direnç göstermiştir. Nagieb ve arkadaşları [70] (2011), borik asit ve boraks ilavesinin üre formaldehit testere tozu kompozitlerinin yangın geciktirici ve mekanik özelliklerine etkisi incelemiştir. Sonuçlar, alev geciktirici oranı arttıkça su emme ve eğilme mukavemetinin azaldığını göstermiştir. En yüksek Bc+Bx konsantrasyonu, alev geciktiriciyi düşük olanlardan daha fazla artırmıştır. Ayrılmış ve arkadaşları [71] (2012), polipropilen matrisli odun kompozitlerin yanma dayanımını artırmak için borlu bileşik olarak Bx+Bc ve çinko borat fosfatlı bileşik olarak tek ve çift amonyum fosfat ilave etmişlerdir. İlave edilen yanmazlık elamanları kompozitlerin su dayanımını ve mekanik özelliklerini azaltmıştır. Maleik anhidrit bağlayıcı ajan kullanımı kompozitlerin mekanik özelliklerini ve su direncini artırmıştır. Alev geciktirici ilavesi ısı yayma oranında ve yangın dayanımının artırılmasında az da olsa etkili olmuştur. Koni kalorimetre testlerinden elde edilen sonuçlar, fosfat uygulamalarının bor uygulamalarına göre yangın performansında daha fazla iyileştirme sağladığını göstermiştir. Bu çalışmada, %8'lik yanmazlık ilavesinin PP matrisli odun kompozitler için mekanik ve fiziksel özellikler açısından en uygun oran olduğu bildirilmiştir. Fang ve arkadaşları [72] (2013) PVC matrisli odun kompozitin ısı, yanma ve mekanik özelliklerini incelemiştir. TGA sonuçlarına göre odun talaşı katkısı ve çinko borat ilavesi hem Polivinil klorürün (PVC) hem de biyokompozitin ısı bozunmasını etkilemiştir. Odun talaşı ilavesi PVC matrisin ilk ısı bozunma sıcaklığını düşürmüştür. Çinko borat kompozitin bozunma sıcaklığını artırmış ve bozunma miktarını azaltmıştır. Odun talaşı PVC'nin yanmazlığına olumlu etki yaparken çinko boratın yanmazlığa katkısı çok düşük olup asıl katkıyı duman oluşumunu %50 oranında artırarak yapmıştır. Altuntaş ve arkadaşları [73] (2017), Odun-plastik kompozitlerin ısı ve yanma özellikleri üzerine borlu bileşiklerin etkisini araştırmışlardır. Takviye elemanı olarak, linyoselülozik atıklar, yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) matrise takviye edilmiştir. Kompozitlerin üretimi çift vidalı ekstrüder kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen granül malzeme 175 °C'de preste preslenerek levha haline getirilmiştir. Yapılan deneylerde farklı oranlarda odun plastik kompozitlere eklenen borik asit (Bc) ve boraksın (Bx) (ağ. %2,4,6,8) termogravimetrik analiz (TGA), yatay yanma ve limit oksijen indeks

(LOI) sonuçları üzerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre borlu bileşiklerin miktarı arttıkça kompozit malzemede bulunan linyoselüloziklerin ve plastik malzemenin yanma sıcaklıklarını yükselttiği anlaşılmıştır. Ayrıca kompozitlere eklenen borlu bileşiklerin miktarı arttıkça yatay yanma hızının düştüğü anlaşılmıştır. Özellikle %16 borik asit ve boraks karışımının kompozit malzemeye eklenmesi yanma hızını %30 azalttığı anlaşılmaktadır. Borazan ve Gökdağ [74](2018), polyester matrise çam kozalağı takviye ederek ürettikleri biyokompozitlerin yanma dayanımını iyileştirmek için hacimce %8 bor oksit, %8 boraks pentahidrat ve %8 boraks dekahidrat takviye etmişler. Boron oksit kompozitin LOI değerini %10 oranında iyileştirmiştir. Sonuçlarda, bor bileşikleri kompozitin ara yüzey bağını kuvvetlendirerek eğilme dayanımını artırmaya neden olduğu anlaşılmıştır. İbikcan ve Kaynak [75], alüminyum hidroksit yerine çinko borat, bor oksit ve borik asidin LDPE'nin alev geciktirici özelliklerine etkilerini incelemişler. Özellikle %10 çinko borat, borik asit ve bor oksit ilavesi kompozitlerin yanma dayanımını iyileştirmiştir. Kompozit yapıdaki bor bileşiklerinin oranının artması elastiklik modülünü artırırken çekme dayanımını ve kopma uzamasını düşürmüştür. Soykan [76] (2020), izotaktik polipropilen içerisine 45 ve 75  $\mu\text{m}$  boyutlarında ağ. %5,10,15,20,30 oranlarında üleksit takviye ederek farklı kompozitler üretmişlerdir. Çalışmada, partikül boyutunun ve üleksit oranının kompozitin kristalitesine ve mekanik özelliklerine etkilerine bakılmıştır. 45  $\mu\text{m}$  tane boyutu ve %5 üleksit oranına sahip kompozit malzemenin mekanik ve kristalite özellikleri en iyi sonucu vermiştir. Araştırmacının diğer bir çalışmasında [77] (2020), izotaktik polipropilen içerisine 45  $\mu\text{m}$  boyutunda ve ağ. %5,10,15,20,30 oranlarında kolemanit takviye edilmiş kompozitler üretilmiştir. Mekanik ve kristalite özellikleri açısından en iyi sonucu ağ. %10 kolemanit takviyeli kompozit vermiştir. Sabbagh ve arkadaşları [78] (2015), PP/keten biyokompozitin yanma dayanımını artırmak için inorganik bir hidrat olan alüminyum trihidroksit (ATH) ve çinko borat (ZB) ve amonyum polifosfat Exolit AP-422'nin sinerjik etkisini araştırmışlardır. Polimere %30 ve %50 oranlarında keten takviye edilmiştir. Daha sonra bileşikler, ağırlıkça %30 ila %60 arasında değişen farklı miktarlarda yüklenen %32, %40 ve %60 olmak üzere üç dereceli ATH ile karıştırılmıştır. ATH ve sinerjilerin hem mekanik hem de yanma dayanımı

incelenmiştir. Apyral 60CD'nin ağırlıkça %40'ının, %30 ve %50 keten numuneleri için sırasıyla %12.5 ve %7 gibi çekme mukavemeti kaybı yaşanmışken yanma da V-0 seviyesine ulaşılmıştır. %30 keten takviyeli kompozit malzemede, ZB alev geciktiriciliğini artırmıştır, toplam ısı salınımını ve duman salınımında neredeyse %7'lik bir azalma sağlamıştır. Zhang ve arkadaşları [79] (2020), linyoselüloz lifi poliamid (PA) matrise takviye ederek biyokompozit üretmişlerdir. Linyoselülozik liflere borik asit ile muamele yapılarak yanma dayanımları artırılmıştır. Borik asit selüloz liflerin ısıl bozunma direncini artırırken mekanik özelliklerine olumsuz etkilemiştir. Borik asit hem takviyenin hem de PA matrisin ısıl bozunma sıcaklıklarını etkilemiştir. Ancak borik asit kompozitlerin mekanik dayanımını azaltmıştır. Birnin-Yauri ve arkadaşları [80] (2017), kenaf ve palmye lifleri ağ. %5 boraks ile muamele edilip PLA matrise sıkıştırma kalıplama yöntemi ile takviye edilmiştir. Çalışmada, maleik anhidrit ile iyileştirme yapılmış olup polilaktik asit'in hibrit lif biyokompozitlerin özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Boraks işleminden sonra hibrit kompozitin çekme dayanımı az da olsa artış göstermiştir. Kontrol numuneleri, düşük dehidrasyon sıcaklıklarına sahip borik asit ve sodyum boratlar nedeniyle bor ile muamele edilmiş kompozitler kontrol numunelerine göre daha düşük başlangıç sıcaklığına ve daha yüksek ağırlık kaybı hızına sahip olduğu bulunmuştur.

Sonuç olarak yapılan çalışmalar da saf haldeki matrisin içerisine ilave edilen takviyenin yoğunluğuna bağlı olarak kompozitin çekme ve darbe dayanımının arttığı görülmüştür. Doğal lif takviyeli kompozitler ve yeşil kompozitlerin dayanım değerleri sentetik kompozit malzemeler ile karşılaştırıldığında daha düşüktür. Yeşil kompozitler yüksek mekanik performans gerektiren kritik parçalarda kullanımı yerine, daha basit parçalarda kullanılması önerilmektedir. Bu nedenle, cam, karbon, aramid vb. takviyeli kompozitler yerine alternatif bir malzeme olarak sunulmaktan daha çok, düşük ve orta yükleri taşıyabilecek masa, raf, kapı gibi iç mekân uygulamaları veya çatı, otomobil parçası, drenaj panelleri gibi dış mekân uygulamalarında kullanılabilecekleri ifade edilmiştir.

## 1.2 Tezin Amacı

Günümüzde, farklı amaçlar ile kullanılan birçok malzeme kullanım ömrü bittikten sonra atık olarak doğaya bırakılmakta olup çok büyük bir kısmı doğa da uzun yıllar çözünemez ve canlı yaşamını doğrudan olumsuz etkiler. Hafif, kolay şekillenebilir ve ekonomik olmaları gibi birçok özelliklerinden dolayı polimer esaslı malzemeler günümüzde tercih edilmekte ve üretimi dünya genelinde her geçen yıl artarak devam etmektedir. 2050 yılında denizlerdeki atık polimerlerin sayısı tüm deniz canlılarını geçeceği tahmin edilmektedir. Bu nedenle günümüzde kullanılan her malzemenin ya biyobozunur olması ya da geri dönüşebilir olması giderek önem kazanmaktadır [81], [82].

Genel olarak çalışmanın amacı; yurt içinde daha önce kullanılmamış, doğal keten lif takviyeli ve doğal PLA matrisli kompozit malzemelerin üretilerek otobüs üst konsol parçası olarak geliştirilmesidir. Araçların iç parçaları için mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliği ve yanma dayanımı geliştirilmiş petrol türevli polimerlere ve cam lifine alternatif, çevre dostu yeşil kompozit malzemenin üretilmesi hedeflenmektedir. Çalışma kapsamında, üretilecek yeşil kompozit malzemenin matrisi biyobozunur ve takviye elemanı doğal lif olacağından petrol türevli matris malzemelerinin çevreye verdiği zararın önlenmesi,

Geri dönüşüm imkânı olmayan ve doğa da çözünmesi zor olan cam elyaf takviye elemanı kullanımı araçlarda azaltılması,

Gelecekte petrolün tükenme olasılığından dolayı kompozitlerde sıklıkla kullanılan petrol türevli matrislerin yerine sürdürülebilir kaynaklardan elde edilen biyomatrislerin uygulanması, ilgili bilgi birikiminin ve deneyiminin geliştirilmesi, Avrupa Birliğinin araç üreticilerinden istediği ve ülkemizin de tabi olduğu; üretilecek taşıtların en az %95'i geri dönüştürülebilecek malzemedan yapılması gereksiniminin karşılanması,

Otomotiv, inşaat ve havacılık sanayinde kullanılan malzemelerin genel gereksinimi olan geç tutuşma özelliğinin farklı bor bileşikleri kullanılarak geliştirilmesi hedeflenmektedir.

### 1.3 Hipotez

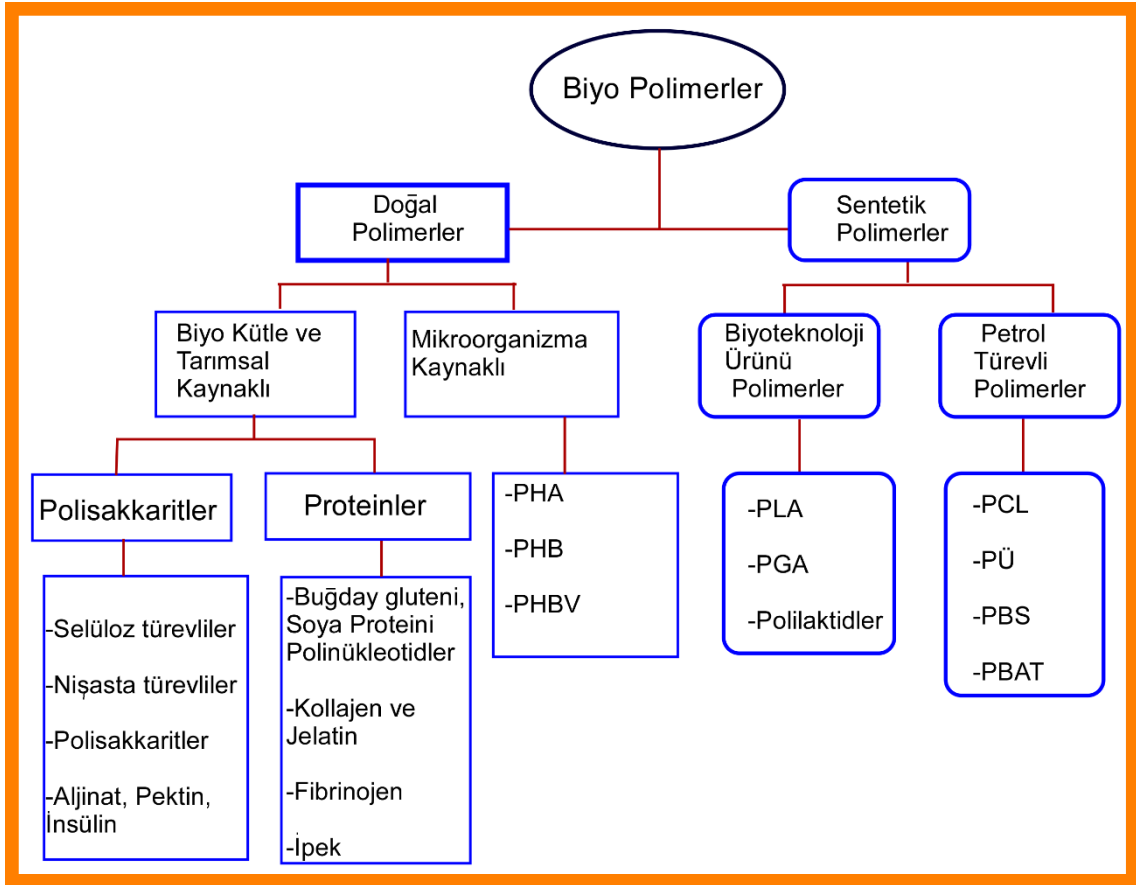
Polilaktik asit (PLA) hafif, yüksek dayanım ve biyobozunur olmasında dolayı yeşil kompozitlerde matris malzemesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak, PLA'nın darbe dayanımının düşük olması ve kullanım yerine göre rijitlik ve yanma dayanımının düşük olması önemli birer kısıttır. PLA'nın darbe dayanımının ve rijitliğinin artırılması kullanım daha geniş kullanım alanı bulmasına katkı sağlayacağı aşikardır. Ayrıca, yeşil kompozitlerin sıklıkla kullanıldığı inşaat, otomotive ve spor malzemeleri gibi sektörlerde kullanılan malzemelerin yanma dayanımının iyi olması veya geç tutuşması önemlidir. Çalışmada, yanma dayanımını artırmak için bor bileşikleri takviye edilmiştir. Bor bileşikleri literatürde polipropilen ve polietilen gibi ticari plastiklerin ve odun talaşı takviyeli/ticari plastik matrisli kompozitlerin yanma dayanımı artırmak için kullanılmıştır. Literatürde, PLA matrisli doğal lif takviyeli kompozitlerin yanma dayanımını artırmak için herhangi bir bor bileşiğinin kullanıldığı çalışmaya rastlanmamıştır. Bor bileşiklerinin PLA/keten takviyeli kompozitin mekanik ve ısı özelliklerine etkileri olmuştur.

Kompozit malzeme, belirli bir amaca yönelik olarak, en az iki farklı malzemenin heterojen olarak bir araya getirilmesiyle oluşturulan özellikleri bileşenlerinden daha üstün olan malzemelerdir. Kompozitler, aralarında kimyasal etkileşim olmayan en az iki farklı malzemenin rijitlik, mukavemet, ağırlık, yüksek sıcaklık performansı, korozyon direnci, sertlik ve ısı/elektrik iletkenliği gibi mekanik ve fiziksel özelliklere ulaşmak amacıyla makro seviyede bir araya getirilmesiyle elde edilen malzemelerdir.

## 2.1 Biyopolimerler

Biyopolimerler, canlı organizmaların hücreleri tarafından üretilen doğal polimerlerdir. Biyopolimerler, daha büyük moleküller oluşturmak üzere kovalent olarak bağlanmış monomerik birimlerden oluşur. Doğal ortamda biyopolimerler, mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilen enzimatik reaksiyon ile karbondioksit ve su gibi basit moleküllere ve enzimatik olmayan hidroliz yoluyla biyolojik olarak parçalanabilirler [64], [83]. Aynı zamanda, doğal kaynaklardan yapay olarak sentezlenmiş veya canlı organizmalar tarafından tamamen biyolojik olarak sentezlenmiş polimerlerdir [63]. Diğer bir ifadeyle biyopolimerler veya yeşil polimerler bakteriler, hayvanlar, yeşil bitkiler ve mantarlar tarafından, doğal yollarla meydana gelen polimerlerdir. Biyopolimerler çok düşük sera gazı salınımları ve çevre dostu olmalarından dolayı petrol türevli polimerlere göre avantajlıdır [65]. Doğrusal veya dallanmış/çapraz bağlı zincir yapısına sahip moleküllerden oluşan biyopolimerler, malzeme dünyasında çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Çoğu biyopolimerin monomerleri genellikle nükleotidlerin nükleik asitlerinin, amino asit proteinlerinin veya şekerlerden türetilen sakkaritlerin tekrarlayan moleküllerinden meydana gelir [66]. Biyopolimerlerin geliştirilmesi ve kullanılması ile fonksiyonel özellikleri ve üretim maliyeti açısından petrol türevli muadilleri ile rekabet edebilirlikleri artmıştır. Biyopolimerin üretimi hala petrol türevli muadillerine göre pahalı olsa da

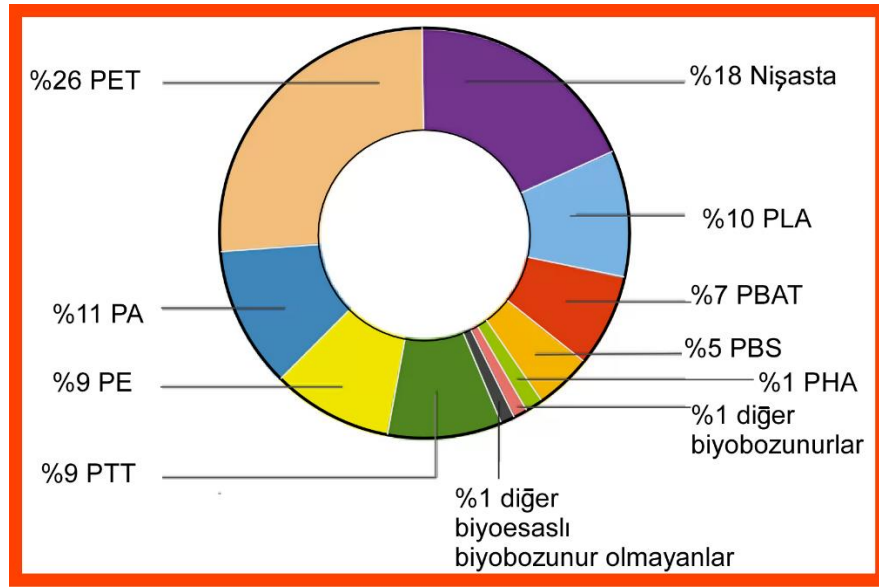
özelliklerini geliştirmek ve maliyetini düşürmek için çalışmalar devam etmektedir. Son zamanlarda, biyopolimerler katkı maddelerinde, kişisel temizlik malzemeleri, yenilebilir ürünlerden, tıbbi malzemelere kadar değişen birçok alanda kullanılmaktadırlar.



**Şekil 2.1** Biyopolimerlerin sınıflandırılması [84]

Biyopolimerler; biyobozunur biyopolimerler ve biyobozunur olmayan biyopolimerler olmak üzere temelde iki kaideye göre ayrılmışlardır. Alternatif olarak biyopolimerleri Şekil 2.1’de görüldüğü üzere, kökenlerine göre doğal, mikro organizma kaynaklı veya sentetik olarak sınıflandırmak da mümkündür. Biyoesaslı biyopolimerler bitkilerden, hayvanlardan veya mikroorganizmalardan üretilir ancak, biyobozunur biyopolimerlerin sayısından daha fazla parçalanamayan biyopolimer vardır [65],[35]. PLA büyük ölçüde nişasta ve şeker kamışı gibi yenilenebilir kaynaklardan fermentasyon yöntemiyle üretilse de sentezlenerek üretimi de mümkündür [85]. Aynı zamanda biyopolimerler ısıya tepkilerine göre elastomerler, termoplastikler ve termosetler olarak da sınıflandırılmaktadırlar [35]. Günümüzde, her yıl üretilen 335 milyon ton

plastığın yaklaşık %1'ini biyopolimerler oluşturmaktadır. Biyopolimer araştırmaları alanında öncü kuruluşlardan olan Avrupa Biyoplastikler ve Nova-Enstitüsü verilerine göre, küresel Biyoplastikler üretim kapasiteleri Şekil 2.2'de görüldüğü üzere 2018'de yaklaşık 2.11 milyon ton iken 2023 yılında yaklaşık 2.62 milyona çıkacağı tahmin edilmiştir. PLA üretim kapasitesi 2023'e kadar ikiye katlanması beklenmektedir. Gelişmiş bir pazar payına ve üretim kapasitesine sahip olan termoplastik poliüretanın (TPU) ise çok yönlülüğü nedeniyle pazar payının daha da artması beklenmektedir.



**Şekil 2.2** 2018–2019 Yılları dünyadaki küresel biyoplastik üretim kapasitesi [86]

Tablo 2.1'de biyokompozit üretimi için sıklıkla kullanılan matris malzemelerinin çeşitli çalışmalardan derlenmiş mekanik özellikleri verilmektedir. Sonuçlara bakıldığında; polimerlerin mekanik özellikleri üretim yöntemi ve üretim parametreleri gibi faktörlerden etkilendiğinden literatürde farklı sonuçlar bulunmuştur. Bu nedenle literatürde elde edilmiş en üst ve en alt değerler derlenip bir aralık şeklinde ekte verilmiştir. Doğal liflerin aksine, biyoesaslı reçineler, endüstriyel kullanımlar için üretildiklerinden dolayı, mekanik özellikleri tekrarlanabilir ve belirli bir aralığa sahiptir.

**Tablo 2.1** Bazı polimer matrislere ait mekanik özellikler [2], [87]–[92]

| Polimer matris   | Yoğunluk<br>$\text{g cm}^{-3}$ | Çekme dayanımı<br>(MPa) | Eğme<br>modülü<br>(GPa) | Elastiklik<br>modülü<br>(GPa) | Uzama<br>(%) |
|------------------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------|--------------|
| PLA              | 1.21-1.25                      | 60-90                   | 4.2                     | 0.3-3.5                       | 2.5-6        |
| PHB              | 1.18-1.26                      | 21                      | 2.7                     | 0.9-4                         | 5-8          |
| PHA              | 1.25                           | 35                      | --                      | 2.95                          | 2            |
| PLLA             | 1.25-1.29                      | 15.5-150                | --                      | 0.3-4.14                      | 2.5-30       |
| TPU              | 1.18                           | 16.3                    | 0.18                    | 0.04-                         | 611          |
| Biyoreçine       | 1.11                           | 6.8                     | --                      | 0.13                          | 32.2         |
| Nişasta reçinesi | 1.0-1.39                       | 12.4-94                 | 4.2                     | 2.5-3.9                       | 35-300       |
| PP               | 0.9-1.6                        | 26-42                   | 1.5                     | 0.95-1.95                     | 15-700       |
| PP-g-MA          | 0.9-1.6                        | 36.7                    | --                      | 1.5                           | 3.9          |

Ekteki tablo yeşil kompozit üretimi için biyoreçineler üzerine yapılan çeşitli çalışmalardan elde edilen bilgileri göstermektedir. Sonuçlar her çalışmada üretim yöntemi, parametre ve benzeri nedenlerden dolayı farklı olduğu için tablo mümkün olduğu kadar sadeleştirilip, elde edilen üst ve alt değerler verilmiştir. Doğal liflerin aksine, biyoesaslı reçineler, endüstriyel kullanımlar için üretildiklerinden dolayı mekanik özellikleri tekrarlanabilir, belirli bir aralığa sahiptir.

### 2.1.1 Polilaktik Asit

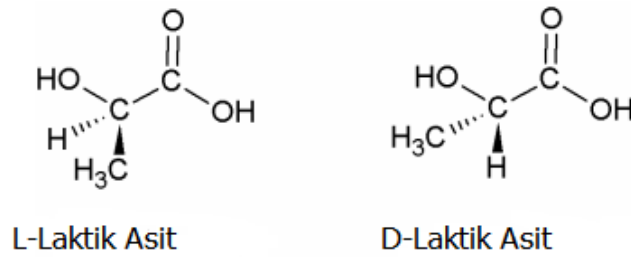
Molekül ağırlığı ve üretim parametreleri PLA'nın mekanik özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Genel olarak bakıldığında PLA'nın çekme dayanımı 50-90 MPa, elastiklik modülü 3-5 GPa, kopana kadar uzaması %3-10 arasında ve darbe

dayanımı seramikler gibi zayıf davranış göstermektedir. Ticari PLA'nın yoğunluğu yaklaşık 1.2-1.24 g cm<sup>-3</sup> [93], [94] camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık 45-62 °C [95]–[97] erime sıcaklığı 175 °C [98] ve bozunma sıcaklık aralığı ise 235-255 °C'dir. PLA'nın zincirleri UV ışını veya nem etkisiyle bölünerek yapıda bozunmaya neden olmaktadır.

Mısır nişastası gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen PLA en çok kullanılan tipik alifatik bir polyesterdir. PLA biyobozunur olmasından dolayı, polipropilen, polietilen gibi sıklıkla kullanılan petrol türevli polimerlere alternatif olarak otomotiv, biyomedikal ve paketlenme gibi endüstrilerde geniş uygulama alanı bulmuştur [2]. PLA yıllık yenilenebilir kaynaklardan üretilen ve çevre dostu bir polimer olmasının yanı sıra petrol türevli polimerlerle rekabet edebilecek yüksek dayanım, sertlik gibi mekanik özelliklere de sahiptir. PLA gibi biyobozunur polimerler, topraktaki zararsız bileşenlere yavaş yavaş ayrışabilir. Bu sayede polimer atıkların depolanması veya yakılması azalarak atık yönetimine de katkı sağlanmış olur. PLA bozunduğunda H<sub>2</sub>O ve CO<sub>2</sub>'ye ayrışarak geride zehirli ve kanserojen olmayan atık bırakır. PLA'nın biyouyumluluğu, biyobozunurluğu, zehirli gaz salınımının olmaması ve şeffaflık gibi özellikleri de kullanım alanını genişletmektedir. Tüm bunların yanı sıra PLA'nın kırılkan yapısı, düşük sünekliği ve petrol türevli muadillerine göre pahalı olması endüstriyel uygulamalar için geliştirilmesi gereken kısıtlardandır. Özellikle otomotiv sektöründe PLA'nın tokluğunun artırılması kullanım yeri için önem taşımaktadır. PLA'nın sünekliğini ve tokluğunu artırmak için plastikleştirici ilave etmek, tok bir elastomer ile karıştırmak en çok tercih edilen yöntemlerdir [99], [100].

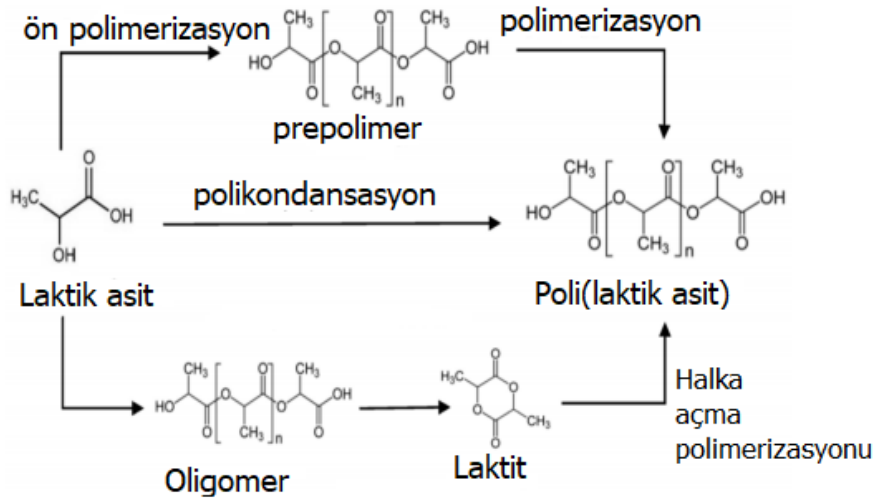
PLA'nın sentezlenmesi, hem laktik asit monomerlerinin yoğunlaşarak polimerize olması hem de laktik asit monomerlerinin katalitik halkalı laktik dimerinin halka açma polimerizasyonu ile olabilmektedir. L- ve D- izomerlerine sahip olan PLA; termoplastik özelliği, yüksek mekanik dayanımı ve biyobozunabilir olması nedeniyle birçok alanda petrol türevli polimerlere alternatif olarak kullanılmaktadır. Monomerinin tipine bağlı olarak PLA, poli (L-laktik asit) PLLA veya poli (D-laktik asit) PDLA veya poli (D, L-laktik asit) PDLLA olarak adlandırılabilir. Böylece farklı ısı ve yapısal özelliklere sahip PLA'lar üretilir. L laktik asit -(2-hidroksi propiyonik asit) doğal ve en çok kullanılan formudur

fakat D laktik ait mikro organizmalardan sentezlenebilen veya polietilen tereftalat (PET) ve polietilen (PE) gibi rasemizasyon yoluyla elde edilebilmektedir [101]. L (-) laktik asit (2-hidroksi propiyonik asit), asidin doğal ve en yaygın şeklidir. Poli L laktik asit, yüksek gerilme mukavemeti, düşük uzama özelliğine sahip yarı kristalli bir polimerdir ve dolayısıyla ortopedik uygulamalarda ve zorlamaya maruz kalan yerlerde kullanılabilecek modüle sahiptirler [102]. Şekil 2.3’de PLA’nın farklı optik izomerlerinin bağ yapısı gösterilmiştir.



**Şekil 2.3** PLA’nın iki farklı optik izomeri

D (-) laktik asit ise mikroorganizmalar tarafından da üretilen ve saf olmayan bir türdür. %1’den daha az D izomeri içeren PLA’nın kullanımı enjeksiyon yöntemi için uygunken, %4-8 D izomeri içeren PLA ise ekstrüzyon, şişirme kalıplama ve sıcak kalıplama yöntemleri için uygundur [103].



**Şekil 2.4** İki farklı PLA sentezi [101]

PLA’nın polimer sentezi, Şekil 2.4’te verilmektedir. PLA, karbonhidratlar (nişasta veya şeker) bitki hücrelerinden çıkarılır ve su ile enzim hidrolizi ile fermente olabilen şekerlere dönüştürülür. Sonra enzim hidrolizi, dekstrozun

fermantasyonunu yapmak için laktik asit meydana getirir. Akabinde, PLA, polikondensasyon veya halka açma polimerizasyonu ile oluşturulabilir. Daha sonra düşük moleküler ağırlıklı PLA ön-polimerini üretmek için sulu laktik asidin sürekli kondenzasyon reaksiyonu takip edilir. Laktik asidin doğrudan polikondensasyonu, monomerlerin esterleşmesine bağlıdır. Suyu gidermek için yüksek sıcaklık ve aşamalı vakum altında çalıştırılır. Ardından düşük moleküler ağırlıklı oligomerler, intramoleküler halka açılma reaksiyonunun hızını ve seçiciliğini arttırmak için bir katalizör kullanılarak laktit stereo izomerlerin bir karışımına dönüştürülür. Erimiş laktit karışımı daha sonra vakumlu damıtma ile artırılır. Fermantasyon reaksiyonlarının yanı sıra PLA, petrokimya yoluyla da üretilir. Ancak ticari olarak üretmek için çok da uygun bir yöntem değildir. Yarı kristalin özelliğe sahip olan PLA diğer termoplastikler gibi cam geçiş sıcaklığına, erime sıcaklığına sahiptir. PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı moleküler ağırlıktan ve optik saflıktan etkilenmektedir. Bunun yanı sıra PLA yapısındaki L laktik asit içeriği arttıkça  $T_g$  değeri artmaktadır.

### **2.1.2 Termoplastik Üretan**

PLA'nın yavaş kristalleşmesi ve düşük ergime dayanımından dolayı üretilir bilirliliği ve şekillendirilmesi zordur bu nedenle, sayılı yerde uygulama alanı bulmaktadır [104]. Otomotiv, medikal ve paketlenme sektörlerinde PLA'nın kullanılabilmesi için darbe dayanımının ve tokluğunun artırılması gerekmektedir. PLA'nın tokluğunu artırmak için içerisine tok bir elastomer ilave etmek sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Ticari bir başarı olan TPU genellikle üç bölümden oluşur; diizosiyanatlar, makroglikoller ve zincir genişleticiler. Diizosiyanatlar, yumuşak segmentlerdeki makroglikoller için ve sert segmentlerdeki zincir genişleticiler için bir birleştirme ajanı olarak hareket edebilen düşük moleküler ağırlıklı gruplardır [103]. Sert segment olan diizosiyanat dayanım sağlarken yumuşak segment olan poliester veya polieter esaslı polyol ise tokluğu sağlamaktadır [105]. Diğer bir ifadeyle, TPU sert segmentinden gelen karbamat, PLA ile hidrojen bağları oluşturabilir. Bu iki malzeme, PLA yüksek gerilme mukavemetine ve sertliğe sahipken TPU yüksek uzama ve tokluğa sahip olduğundan karışımlarda birbirini

çok iyi tamamlayabilir. TPU çok iyi bir biyouyumluluk, yüksek kopana kadar uzama, iyi biyokararlılık ve tokluğu sahiptir [106].

Yapılan literatür çalışmalarında, PLA'nın sert faz olarak dayanımı sağladığı, TPU'nun ise yumuşak faz olarak tokluk ve sünekliği sağlayarak birbirini çok iyi tamamlayan biyoesaslı bir karışımın elde edilerek uygulama alanı bulunduğu görülmektedir [104], [107], [108]. Bu iki malzeme (PLA, TPU), her ikisinin de ana zincirlerinde ester bağlarına sahip oldukları için ve belli oranda birbirleri içerisinde karışabilir olmalarından dolayı sıklıkla karıştırılmaktadırlar. PLA ve TPU birbirleri içerisinde tam karışmaması ve çok iyi bir ara yüzey bağına sahip olmadığından maleik anhidrit kullanılarak ara yüzey bağını kuvvetlendirmek çok fazla tercih edilen bir yöntemdir. Poliüretan genellikle diizosiyanatın alkol veya aminlerle polikondansasyon reaksiyonu sonrası elde edilir. Esneklik ve mekanik mukavemeti ve biyouyumlu olması poliüretanın çok çeşitli tıbbi cihazlarda kullanılmasının nedenidir [109]. Poliüretanlar, çok çeşitli özelliklere sahip geniş bir polimer ailesidir ve organik bir izosiyanatın bir hidroksil grubu içeren bileşiklerle sonucu oluşur. Poliüretanlar termoset veya termoplastik sert ya da yumuşak, esnek yapıda veya katı ya da hücresel yapıda olabilir. Poliüretanlar, doğrudan güneş ışığında veya organik çözücülerin yoğun olduğu yerlerde veya temas halinde bozunurlar. Polyester bazlı ve polieter bazlı olmak üzere iki tür poliüretan yaygın olarak kullanılmaktadır [110].

### **2.1.3 Polihidroksialkanoatlar (PHA) Ve Polihidroksibütirat (PHB)**

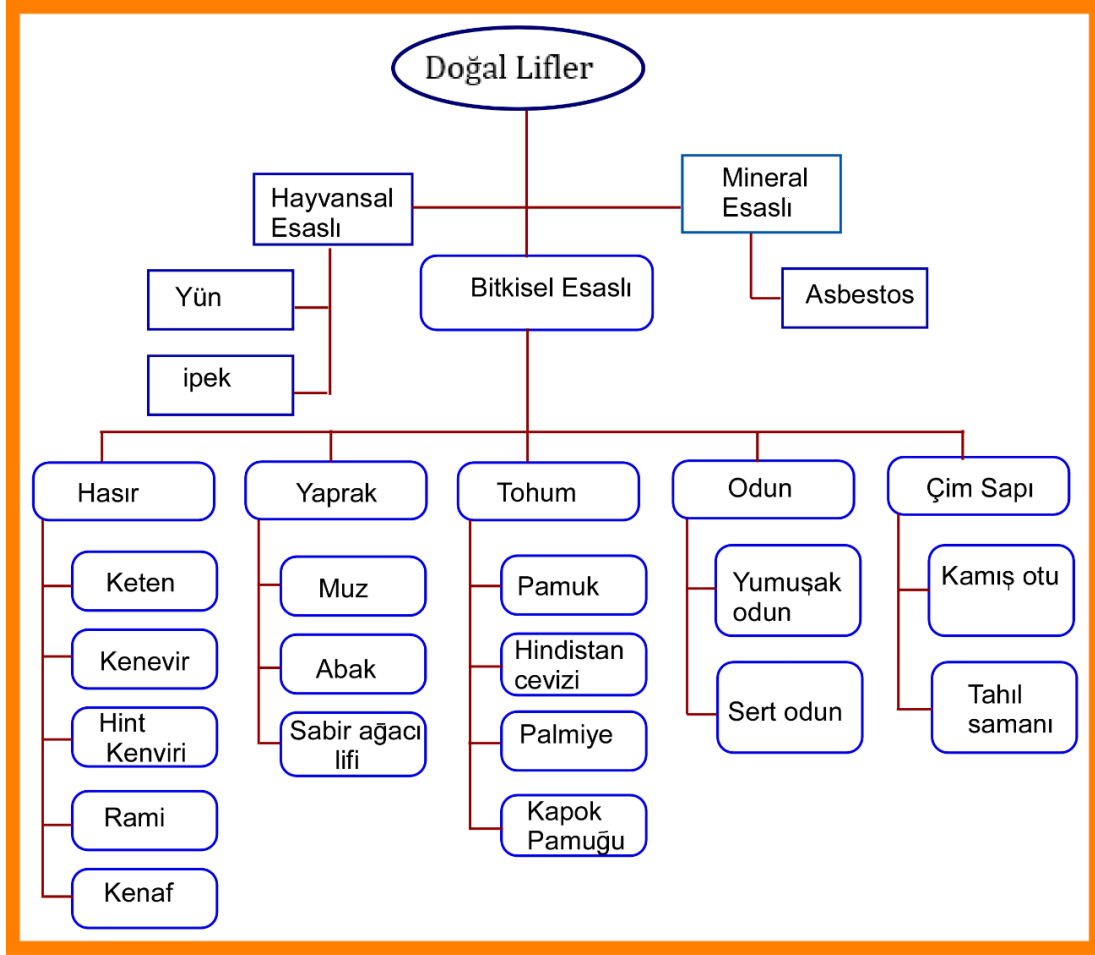
Polihidroksialkanoatlar (PHA) doğada bakterilerin yağ ve şeker moleküllerinin fermentasyonunu gerçekleştirerek ürettikleri polyester polimerdir. Bakteriler tarafından enerji ve karbon depolamak amacıyla oluşturulurlar. Bu polimer ailesi, karbon substratlarına ve polimerleri üreten mikroorganizmaların metabolizmasına bağlı olan geniş bir polimer yelpazesini içerir. Bu nedenle, PHA'lar doğada tamamen mantarlar, bakteriler ve algler tarafından bozunabilirler. PHA'lar, kimyasal bileşime bağlı olarak 120 ila 180 °C arasında değişen erime sıcaklıklarına sahip yarı kristaldir. Enzimle katalize edilen bir süreç olan biyosenteze ek olarak, PHA'lar biyouyumlulukları ve biyolojik olarak parçalanabilirlikleri nedeniyle alternatif biyopolimer olarak kullanım alanı

bulmaktadır. PHB, biyolojik olarak parçalanabilen başka bir polyester polimerdir. Diğer biyopolimerler ile kıyaslandığında yüksek erime noktasına ve yüksek kristal bir yapıya sahiptir. Ancak, PHB 'nin işlenebilme kabiliyeti düşük sitrat ester ile plastikleştirerek işlenebilirliği artırılmalıdır [87], [111].

## 2.2 Doğal Lifler

Doğal lifler günlük hayatımızda birçok uygulamada doğrudan veya dolay olarak kullandığımız malzemelerdir. Doğal liflerin en büyük özelliği, kullanım ömürlerinin sonunda kompostlama veya diğer yöntemlerle bozunabilmeleridir. Doğal lifler genellikle kaynağına göre bitkisel, hayvansal ve mineral olmak üzere sınıflandırılmaktadır [112]. Tüm bitkisel liflerin ana maddesi selülozdan hayvansal lifler ise proteinden meydana gelmektedirler. İpek hariç birçok hayvansal lifin dayanımı bitkisel liflere göre daha düşüktür. Doğal lifler arasında, bitkisel lifler en sık olarak uygulama alanı bulan ve yüksek ticari öneme sahip olan sınıftır. Pamuk dışındaki hemen hemen tüm bitkisel lifler, esas olarak selüloz, hemiselüloz, linyin, reçine ve suda çözünür bileşikten oluşurlar [87]. Belirli bir lifteki selüloz miktarı, yapısındaki hidrojen ve diğer bağları sayesinde lifin sertliğini ve dayanımını belirler. Daha yüksek oranda hidroksil gruplarının ve higroskopik yapının varlığından dolayı, bitkisel liflerin önemli özelliklerinden biri yüksek nem tutma kabiliyetleridir. Bitkilerdeki selüloz, hemiselüloz ve linyin miktarları olgunlukları, büyüme yerleri, çevre ve hatta türler nedeniyle farklılık gösterir. Tüm bitkisel lifleri ortak bir formülü  $(C_6H_{10}O_5)_n$  olan selülozdan yaklaşık %65-70 oranında içerirler ve kristal yapıya sahiptir [114]. Şekil 2.5'te farklı türdeki doğal liflerin kaynağına göre sınıflandırılması verilmiştir. Asbest kanserojen etkisi nedeniyle artık çalışmalarda tercih edilmemektedir. Doğal liflerin hücre yapıları, her biri farklı bir kalınlığa ve kimyasal bileşime sahip dört farklı katmandan oluşan karmaşık katmanlı bir tüp şeklindedir. Liflerin hücre duvarı, bir tane birincil ince duvar, üç tane ikincil hücre duvarı ve lümen adı verilen kalın orta tabakadan oluşur. Lümenin içi boştur ve bu kısımda liflerin ısıyı tutmasını sağlayan hava vardır. Doğal bir lifteki her bir katman, bir hemiselüloz ve linyin matrisine gömülü selüloz içermektedir [112], [115]. Selüloz molekülleri rastgele yönlendirilir ve molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları oluşturma

eğilimindedir. Selülozun paketlenme yoğunluğu oldukça kristalin olduğu için %80'e varan kristalin yapıda olabilir. Kalan kısım daha düşük bir paketlenme yoğunluğuna sahiptir ve genellikle amorf selüloz olarak adlandırılır.



**Şekil 2.5** Doğal liflerin sınıflandırılması [113]

Çoğu bitkinin kuru ağırlığının, yaklaşık %45-50'si selülozdan oluşur [87]. Hemiselüloz, pektinin çıkarılmasından sonra selüloza bağlanan oldukça dallanmış polisakkaritlerden oluşur. Linyin şekilsizdir, hücre duvarlarını sertleştirir ve selüloz için koruyucu bir bariyer görevi görür. Şekil 2.6 'da bir doğal lifin hücresel gösterimi verilmektedir. Genellikle yüksek selüloz oranı ve keten, kenevir, kenaf, jüt ve rami gibi selüloz mikrofibrilleri lif yönünde daha fazla hizalanmış olan liflerde yüksek performans elde edilir. Özellikle keten, kenaf ve kenevir lifleri, diğer sak liflerine kıyasla üstün mekanik özellikleri, yüksek çekme dayanımları nedeniyle kompozit uygulamalarında gelecek vaat eden lifler olarak görülmektedirler [115]. Doğal liflerin özellikleri, kimyasal bileşimi ve yapısının

yanı sıra, lifin yetiştirme koşulları, hasat zamanı, çıkarma yöntemi, işleme ve saklama prosedürleriyle ilgili olan önemli ölçüde değişir.



**Şekil 2.6** Doğal lifin yapısal görünümü [116]

Doğal liflerin mukavemeti ve sertliği genellikle cam liflerden daha düşük olmasına rağmen doğal liflerin sertliği cam lifle karşılaştırılabilir. Doğal liflerin özgül elastik modülleri cam lifden daha yüksek iken özgül dayanımları ise hemen hemen aynıdır. Farklı doğal liflerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin, çeşitli araştırmacıların sonuçları Tablo 2.2’de verilmektedir. Yukarıda belirtildiği üzere doğal liflerin mekanik ve fiziksel özelliklerini toprak kalitesinden, saklama şartlarına kadar birçok faktör vardır. Mühendislik uygulamaları için, doğal liflerin mekanik özelliklerindeki bu değişkenlik, parçaların doğru, güvenli olması ve arızalarının kesin olarak tahmin edilmesini zorlaştırır. Bitki lifleri, doğa tarafından tasarlanmış birer kompozit bir malzeme olup bitki liflerinin kimyasal bileşimi ve yapısı Tablo 2.3’te verilmektedir. Lifler temelde sert, kristalin selüloz mikrofibril ile güçlendirilmiş amorf bir linyin ve hemiselülozdan oluşurlar. Selüloz, bitkisel liflerdeki en önemli yapısal bileşendir ancak, selülozun ısı direnci zayıftır. Bitki liflerinin genel özelliklerini belirleyen diğer önemli faktörler ise; yapıları, kimyasal bileşimleri, mikrofibrillerin açısı, hücre boyutları ve lif kusurlarıdır. Pamuk dışındaki bitki liflerinin çoğu selüloz, hemiselülozlar, linyin, yağ gibi suda çözünür bazı bileşiklerden meydana gelirler. Şekil 2.7’de çoğu doğal lifin sıklıkla kullanılan sentetik liflerin, birim fiyatından çok daha ucuz olduğu görülmektedir.

**Tablo 2.2** Doğal ve sentetik liflerin mekanik özellikleri [85], [113], [114], [117], [118]

| Lif Türü                 | Yoğunluk g cm <sup>-3</sup> | Çekme Dayanımı (MPa) | Elastiklik Modülü (GPa) | Özgül Dayanım (MPa g cm <sup>-3</sup> ) | Özgül Modül (GPa g cm <sup>-3</sup> ) | Uzama (%) | Nem Tutma (%ağ.) |
|--------------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|-----------|------------------|
| Keten                    | 1.4-1.5                     | 345–2000             | 27–103                  | 165-1430                                | 19–73                                 | 1.2-3.3   | 8-12             |
| Kendir Otu               | 1.5                         | 270–1100             | 23.5–90                 | 180–740                                 | 150–495                               | 1-3.5     | 6.2-12           |
| Hint Kenevir             | 1.3–1.5                     | 320–800              | 10–78                   | 245–610                                 | 7.1–60                                | 1-1.8     | 12.5-14          |
| Rami                     | 1.0-1.5                     | 400–1000             | 24.5–128                | 265- 665                                | 16-85                                 | 1.2-3.8   | 7.5-17           |
| Kenevir                  | 1.2-1.4                     | 223-930              | 14.5-53                 | 160-665                                 | 10-475                                | 1.5-6.9   | 9-12             |
| Sabır Ağacı Lifi (Sisal) | 1.3–1.5                     | 363–855              | 9.4–38                  | 240-570                                 | 6-25                                  | 2-7       | 10-22            |
| Hindistan Cevizi         | 1.15-1.45                   | 95-230               | 2.8-6                   | 80-191                                  | 2.3-5                                 | 15-51     | 8                |

**Tablo 2.2** Doğal ve sentetik liflerin mekanik özellikleri [85], [113], [114], [117], [118]

|        |         |               |         |              |         |         |         |
|--------|---------|---------------|---------|--------------|---------|---------|---------|
| Pamuk  | 1.5–1.6 | 190–800       | 5.5–13  | 190–530      | 3.5-8.6 | 3.7–10  | 7.9-8.5 |
| Muz    | 1.35    | 355-500       | 12-33.8 | 260-370      | 9-25    | 1.5-9   | 8.7-12  |
| Bambu  | 0.6-1.1 | 140-850       | 11-32   | 150-950      | 12-35   | 2.5-3.7 | 8.9     |
| İpek   | 1.3     | 100–<br>1500  | 5–25    | 100–<br>1500 | 4–20    | 18-60   | —       |
| Tüy    | 0.9     | 100–203       | 3–10    | 112–226      | 3.3–11  | —       | —       |
| Cam    | 2.5     | 2000–<br>3000 | 72      | 800–<br>1200 | 29      | 2.5-3.4 | —       |
| Karbon | 1.7     | 4000          | 235     | 2350         | 138     | 1.4-1.8 | —       |
| Aramid | 1.4     | 3100          | 63-67   | 2210         | 45-48   | 3.3-3.7 | —       |

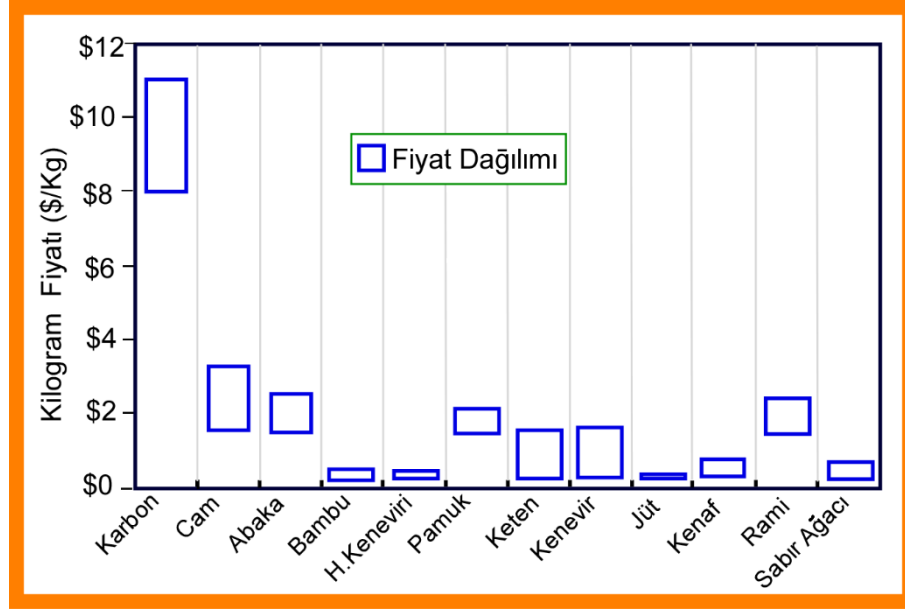
Bu nedenle, çeşitli lif takviyeli kompozitler arasında mekanik performans, maliyet ve çevresel sonuçlar hesaba katıldığında, keten, kenevir ve Hint keneviri takviyeli kompozitlerin, cam ve karbon lif takviyeli kompozitlere alternatif olarak kullanılabileceği görülmektedir. Fiyat açısından bakıldığında, doğal liflerin tonu yaklaşık olarak 200 dolar iken cam liflerin tonu 1200-3000 dolar, karbon liflerin tonu ise 8000-12500 dolar aralığındadır (Şekil 2.7). Keten, kenevir, Hint keneviri veya kenaf gibi doğal liflerin karbon ayak izi, muadilleri cam ve mineral liflere göre çok daha düşüktür. Bir ton cam lifin üretimi için yaklaşık 1.7-2.5 ton CO<sub>2</sub> eşdeğeri salınım hesaplanmışken, bu oran doğal lifler için sadece 0.35-0.55 ton CO<sub>2</sub> eşdeğeridir. Yani doğal lifler cam liflere göre yaklaşık %80 daha düşük karbon ayak izine sahiptirler. Bununla birlikte, doğal lif takviyeli kompozitler, cam lif takviyeli kompozitlere göre yaklaşık %50 daha düşük karbon salınımına sahiptir. Keten, kenevir, Hint kenevir ve kenaf gibi farklı doğal liflerin karbon ayak izleri birbirine yakındır.

**Tablo 2.3** Doğal bitkisel liflerin kimyasal bileşimleri [7], [39], [89], [116], [119]

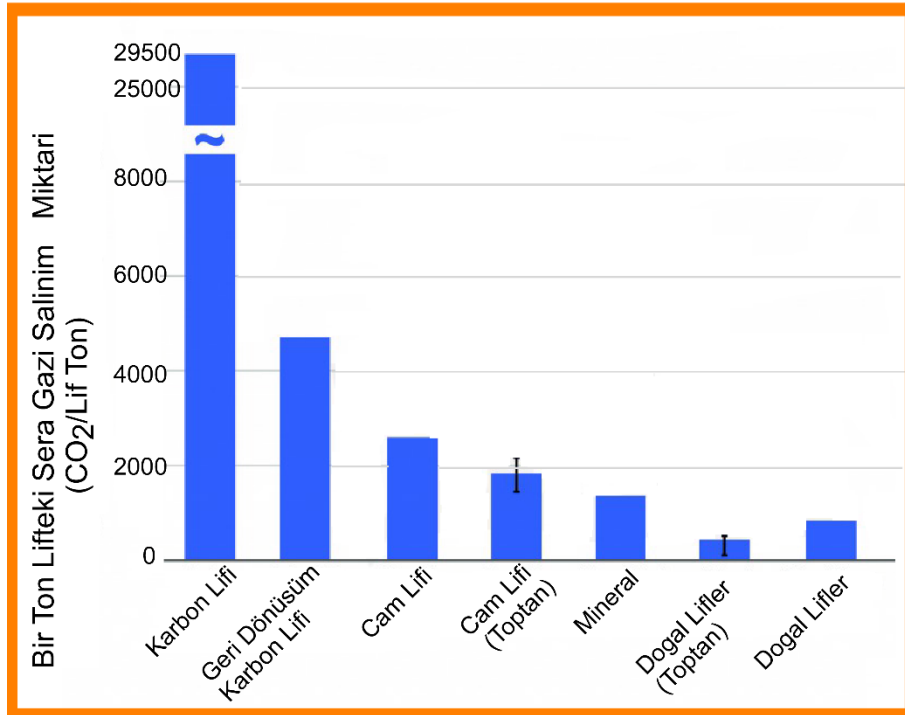
| Lif Türü                    | Selüloz<br>ağ. % | Yarı<br>selüloz ağ.<br>% | Linyin ağ. % | Pektin<br>ağ. % | Yağlar<br>ağ. % |
|-----------------------------|------------------|--------------------------|--------------|-----------------|-----------------|
| Keten                       | 64.1-81          | 16.7-20.6                | 2-2.2        | 2.3             | 1.5-3           |
| Kenevir                     | 68-74            | 15-22.4                  | 3.7-10       | 0.9             | 0.8             |
| Hint Keneviri               | 61-71.5          | 12-20.4                  | 12-13        | 0.2             | 0.5             |
| Rami                        | 68.6-<br>76.2    | 13.1-16.7                | 0.6-0.7      | 1.9             | 0.3             |
| Sabır Ağacı Lifi<br>(Sisal) | 31-78            | 10-21.5                  | 8-19         | 10              | 2               |
| Hindistan Cevizi            | 32-43            | 0.15-0.25                | 40-45        | 3-4             | —               |
| Pamuk                       | 82.7-90          | 5.7                      | —            | 0.1             | 0.6             |
| Muz                         | 60-65            | 10-19                    | 5-10         | —               | —               |
| Bambu                       | 26-43            | 30                       | 21-31        | —               | —               |
| Abaka                       | 56-68            | 20-25                    | 7-13         | 1               | 3               |
| Kenaf                       | 45-72            | 21.5-33.9                | 8-21.2       | 3-5             | —               |

Şekil 2.8’de doğal lifler için ton başına yaklaşık 400 kg CO<sub>2</sub>-eşdeğerdir verilmektedir. Şekilden anlaşılacağı üzere karbon lifinin karbon ayak izi doğal liflerle kıyaslanamayacak kadar yüksektir. Doğal liflerin mahsul olarak

yetiştirilmesinden son kullanımına kadar yapısında karbon tuttuğundan esasında, karbon salınım değerleri daha da düşüktür.



**Şekil 2.7** Doğal lifler ve sentetik lifler arasında ağırlık başına maliyet karşılaştırması referans [115]'ten uyarlandı



**Şekil 2.8** Farklı liflere ait bir kilodaki karbon ayak izi verileri [120]

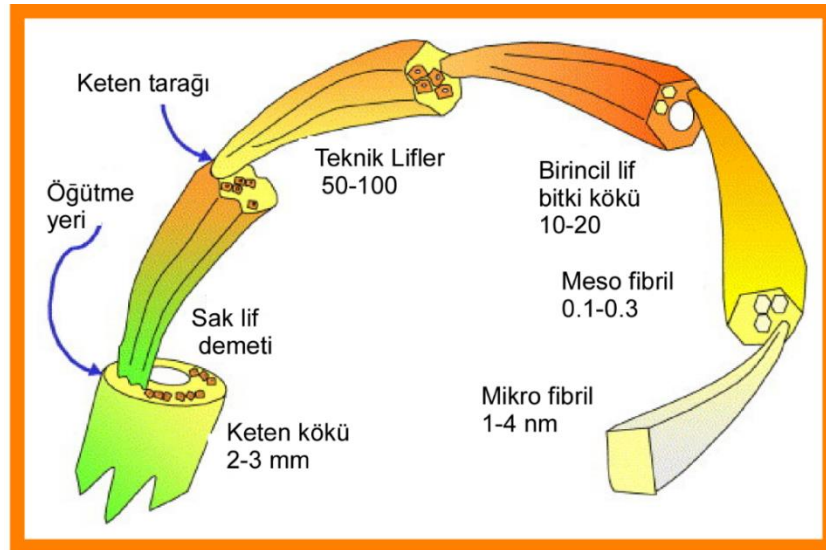
2015'te Paris'te yapılan iklim zirvesinde 2050 yılına kadar endüstriyel karbon salınımını düşürecek ve karbon ayak izini azaltacak yeni üretim teknolojileri ve

uygulamaları ile çeşitli kısıtlamalara kadar birçok tedbir tartışılmıştır. Avrupa Birliği (AB), 1990 karbon salınımı miktarına göre 2030 itibarıyla %40'lık azalma, Amerika Birleşik Devletleri (ABD) 2025 itibarıyla 2005 yılı karbon salınımı miktarına göre %28'lik azalma taahhüt etmişlerdir. Almanya ise 2035 yılına kadar enerji ihtiyacının yüzde 60'ını temiz (yeşil) enerjiden temin etmeyi planladığını da bildirmiştir. Karbon salınımında en büyük pay başta enerji olmak üzere petrolden üretilen her şey diye özetlemek mümkündür. Türkiye geliştirmekte olan bir ülke olarak karbon salınımını 2030 yılına varıldığında yüzde 21'e düşürmeyi taahhüt etmiştir. 2015 yılı Paris iklim zirvesinde 200 ülke sera gazı salınımını azaltacaklarını taahhüt etmişlerdir. Ancak, Dünya nüfusunun %5'inin yaşadığı ABD dünya genelindeki karbon salınımının %30'undan sorumlu olmasına rağmen bu taahhüdünden 2017 yılında çekilmiştir [121]. Ülkemiz de ise son durum, Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) Mart 2021 verilerine göre toplam sera gazı emisyonu bir önceki yıla göre %3.1 azalarak 506.1 milyon ton (Mt) CO<sub>2</sub> eşdeğeri (eşd.) olarak hesaplanmıştır [122]. İnsanlık ve iklim için verilen bu taahhütlerin gerçekleştirmenin önemli yollarından birisi de hiç şüphesiz karbon ayak izi muadillerine göre çok düşük olan yeşil kompozitlerin, yeşil malzemelerin geliştirilerek endüstriyel ölçekte kullanılmasıdır.

### **2.2.1 Keten Lifi**

Keten (*Linum usitatissimum*) dünyadaki en eski lif için kullanılan bitkilerinden biridir. Tekstil alanında kullanımının 7000 yılı aşığı bilinmektedir [123]. Ketenin, Güneybatı Asya ve Akdeniz menşeli olduğu ileri sürülmekle birlikte, Çin, Hindistan, Arjantin, Kanada ve ABD gibi çok çeşitli ülkelerde yetişmektedir [119]. Kanada 2005-2006 yıllarında, yaklaşık 1035 milyon ton keten üretmiştir ve şu anda ihracatının %60'ını Avrupa Birliği'ne, %30'unu ABD'ye ve %4'ünü Japonya'ya göndermektedir [124]. Keten, tek yıllık bir bitkidir ve  $0.5 \pm 1.25$  m boyunda, gövde çapı  $16 \pm 3.2$  mm'dir. Yıllık otsu gövdeli bir bitki olan keten, lif üretimi için yaklaşık 100 gün sonra veya bitkinin tabanı sararınca hasat edilir. Bitki hem lifi hem de keten tohumu yağı yapımında kullanılan tohumları için yetiştirilir. Sak lifleri çürüme yoluyla kabuktan ayrılır. Keten bitkisi yaklaşık %25 tohum, %75 sap ve yapraktan oluşur [119]. Bir sapın ağırlığının yaklaşık  $\frac{1}{4}$ 'ü sak lifidir. Keten

çeşidine göre 80-150 cm boya kadar büyüyebilir [125]. Şekil 2.9'da kökten mikrofibrile kadar bir keten lifinin şematik gösterimi ve boyutları verilmektedir. Nihai lif uzunluğu ortalama 33 mm ( $9 \pm 70$  mm) ve liflerin genişliği ortalama  $19 \mu\text{m}$  ( $5 \pm 38 \mu\text{m}$ )'dir [126]. Kaba sak lif demetleri, mekanik kırma, kesme ile gövdeden ayrılarak teknik lifler elde edilir. Ketenin lifinin kalitesi ve hasat edilen ürünün verimi, yetişmesi ve hasadı sırasındaki hava koşullarındaki değişimlerden önemli ölçüde etkilenmektedir. Örneğin, keten lifi hafif yağmurlu havada ve 18-20 °C sıcaklıkta hasat edilirse en iyi özellikler elde edileceği bildirilmiştir [124]. Şekil 2.9'da görüldüğü üzere birincil lifler; bir birincil hücre duvarı, ikincil bir hücre duvarı ve lifin merkezinde açık bir kanal olan bir lümeninden oluşan tek bitki hücreleridir. İkincil hücre duvarı; lif çapının çoğunu oluşturur ve esas olarak selüloz ve hemiselülozdan oluşur. İkinci hücre duvarındaki selüloz kristaliteleri, amorf hemiselüloz fazlar tarafından birbirine yapıştırılmış, yönlendirilmiş, oldukça kristalin mikro fibriller şeklindedir. Keten liflerinin rengi açık sarıdan griye değişebilir. Lifler çok güçlüdür ama aynı zamanda esnektir. Uzaması çok düşük olup genel olarak özellikleri diğer doğal liflerde olduğu gibi, büyüme koşulları, moleküler yapısı ve uygulanan çürütme işlemlerine bağlıdır.



**Şekil 2.9** Keten lifinin şematik gösterimi [127]

Keten liflerinin elde edilmesi, su ayırma, nem tutma ve enzimatik ayrıştırma gibi farklı çürütme yöntemleriyle yapılabilir. Çürütmenin amacı, teknik lif demetlerinin odunsu dokudan ayrılarak gövdenin çekirdeğine bağlanan pektinin çözülmesidir. Doğal keten hücre duvarını yaklaşık %70-75'i selüloz, %15'i yarı

selüloz ve %10-15'i pektin malzeme, yaklaşık %2'si linyin ve %2'si kadarı bal mumundan oluşur. Keten lifleri 200 °C'nin üzerinde ısı olarak bozunurlar [125]. Keten, seyreltik zayıf asitlere ve alkalın solüsyonlara karşı dirençlidir, ancak sıcak seyreltik asitler veya soğuk yoğunlaştırılmış asitler ve UV ışını yapısını bozar. Keten lifinin bolluğu, yenilenebilirliği ve biyolojik olarak bozunabilirliği gibi özellikleri kullanım alanını genişletmektedir. Keten lifleri halı, havlu, ip, kumaş gibi geleneksel keten lif uygulamalarının yanı sıra, kompozit malzeme yapımında da takviye elemanı olarak kullanılırlar. Otomobiller için dış zemin paneli üretmek için keten lifi takviyeli polipropilen kompozitler kullanılmış olup keten lifi içeren biyokompozit çalışmaları giderek artmaktadır [116], [119].

### 2.2.2 Kenevir Lifi

Kenevir bitkisi (*Cannabis sativa*), Avrupa, Kanada, Çin ve diğer ılıman iklimlerde yetişen tek yıllık bir bitkidir. Keten bitkisi  $4 \pm 20$  mm gövde çapı ile yaklaşık  $140 \pm 145$  günde 4.5 m ( $1.2 \pm 5$  m) yüksekliğe kadar büyür [126]. Kenevir ve kenevir çeşitlerinin yaprakları, esrar gibi afyon içeren reçine salgıladıkları için üretimleri kontrol altındadır. Kenevirin böcek ve mantar ilaçlarına ve gübreye neredeyse hiç ihtiyacı yoktur. Kenevir çeşitleri tekstil, selüloz ve kâğıt endüstrisi tarafından tercih edilmektedir [125]. Kenevir, çürütme ile elde edilen ince, açık renkli, parlak ve güçlü bir sak lifidir. Aynı zamanda, keten lifi gibi benzer otomotiv uygulamalarında da kullanılır [116].



Şekil 2.10 Kenevir bitkisi görünümü

Beyazımsı sarıdan sarıya çalan kenevir lifleri 50 mm uzunluğa kadar olabilir, yüksek derecede suya dayanıklıdır ve iyi bir gerilme mukavemetine sahiptir. Kenevir lifleri keten ile karşılaştırıldığında daha kabadır ve ağartılması zordur. Lifler mükemmel bir nem direncine sahiptir ve suda çok yavaş çürür. Kenevir lifleri yüksek mukavemete (ketenden yaklaşık %20 daha yüksek) ancak kopmada düşük uzamaya sahiptir. Sepe ve arkadaşları [34], alkali işlenmiş kenevir lifini epoksi matrise takviye ederek üretilen kompozitin ara yüzey bağı üzerine incelemelerde bulunmuşlardır. Şekil 2.10'da kenevir bitkisinin yeşil hali verilmektedir.

### 2.2.3 Hint Keneviri Lifi

Hint keneviri, Malvaceae ailesinin Corchorus türüne ait olup neredeyse 100 farklı cinsi vardır. Hint keneviri en ucuz liflerden biri olup pamuktan sonra en çok üretilen ikinci doğal liftir. Hint keneviri 120 ± 150 günde yetişir ve ılık ve nemli iklimlerde ortalama metre kareden 0.17 kg lif elde edilebilir ve bitki boyu 2.5 m ile 4.5 m arasında değişebilir, bitki kalınlığı 2-3 cm olabilir [126]. Hint keneviri liflerinin elde edilmesi, çürütme için en yaygın yöntem olan su ayırma ile yapılabilir.



**Şekil 2.11** Hint keneviri gövdesi görünümü [119]

Ağırlıkça çıkarılan kuru lifler, yeşil mahsulün yaklaşık %4 - %4.5'idir ve lifler 1,5–3 m uzunluğa sahiptir [119]. Hint kenevir lifleri dayanıklıdır ancak kırılgandır ve kopana kadar ki uzamaları düşüktür. Yapısındaki, %20'ye varan linyin içeriği liflerde kırılganlığa neden olur. Asitlere gün ışığına ve neme karşı dayanımları düşüktür. Hint keneviri liflerinin yanmaya ve ısıya karşı dirençlerinin iyi olması moda, seyahat, otomotiv, mobilya, halı ve diğer zemin kaplamaları gibi çeşitli alanlarda kullanım yeri bulmasını sağlamıştır. Ayrıca, Hint keneviri takviyeli,

termoplastik matrisli kompozitler, Alman otomotiv kapı paneli endüstrisinde önemli bir pazar yeri bulmaktadır. Jiang ve arkadaşları [128], PLA matris içerisine kısa jüt lifleri takviye ederek otomobil iç parçası için kompozit üretmişlerdir. Şekil 2.11'de kompozit malzeme yapımında kullanılmak üzere hasat edilmiş Hint keneviri gövdeleri görülmektedir.

#### 2.2.4 Kenaf Lifi

Hibiscus türünden olan Kenaf, Güney Asya, Hindistan, Bangladeş, Tayland ve Afrika'nın bazı bölgelerine ve ılıman iklimlerde yetişen tek yıllık bir bitkidir. Kenaf lifi, üçüncü dünya ülkelerinde yetiştirilen önemli bir bitki olarak ortaya çıkmış ve endüstriyel bir ürün olarak kabul edilmiştir. Cam lifi gibi sentetik elyafın yerini almak için büyük bir potansiyele sahiptir. Kenaf lifi kullanımı, sentetik liflerden daha hafiftir, çevre dostudur ve sentetik lifler ile karşılaştırılabilecek çekme dayanımı gibi mekanik özelliklere sahiptir [129]. Uzun sak elyaf türü, kompozit levhalar, tekstil, kâğıt hamuru ve kâğıt yapmak için kullanılır. Bast kenaf lifi, çekirdek lifinden daha iyi mukavemet özelliklerine sahiptir; dolayısıyla yüksek mukavemet gerektiren yerlerde kullanımı daha uygundur [39]. Elsaid ve arkadaşları [130], yapmış oldukları çalışmada, beton kompozitin özelliklerini düz betonla karşılaştırmak için kenaf bast lifini güçlendirmek için kullandı. Elde ettikleri sonuçlar, beton kompozitin mekanik özelliklerinin düz beton numunesi ile karşılaştırılabilir olduğunu göstermiştir. Dahası, beton kompozit yüksek tokluk göstermiştir. Bu nedenle beton kompozitin inşaat uygulamaları için potansiyel malzeme olduğunu bildirmişlerdir. Bitki odunsu bir kaide ile  $1.5 \pm 3.5$  m boyunda büyür. Bitkinin büyüme süresi  $150 \pm 180$  gündür. Sapları  $1 \pm 2$  cm çapındadır ve genellikle dallıdır. Şekil 2.12'de kenaf bitkisine ait resim verilmektedir.



Şekil 2.12 Kenaf bitkisi genel görünümü [119]

### 2.2.5 Rami Lifi

Rami, Endonezya, Japonya, Hindistan ve Çin'e özgü bir ısırğan otu olan *Boehmerianivea*'nın (Urticaceae) saplarından üretilir. Sıcak ve nemli iklimlerde  $45 \pm 55$  günde olgunlaşan çok yıllık bir bitkidir (Şekil 2.13).  $7 \pm 15$  cm uzunluğunda ve  $6 \pm 12$  cm genişliğinde kalp şeklinde yaprakları olan  $1 \pm 2.5$  m uzunluğa kadar büyüyebilir [126]. Sapın dış kısmından elde edilen lifler en uzun ve en güçlü tekstil liflerindendir. Genelde lifin çapı 10 ila  $25 \mu\text{m}$  arasında değişir. Ham haldeki lifler eğrilmeden önce çıkarılması gereken %25-35 bitki sakızı ve az miktarda parankim hücresi ihtiva eder. Bitki yeşilken kesilir elle yaprakları dökülür ve odunsu gövdeden sak şeritleri çıkarılır. Rami lifleri düz ve düzensizdirler, kalın hücre duvarına sahiptirler. Birincil hücre duvarı genellikle odundandır ve bu durum liflerin düşük higroskopik özellik göstermesine neden olur.



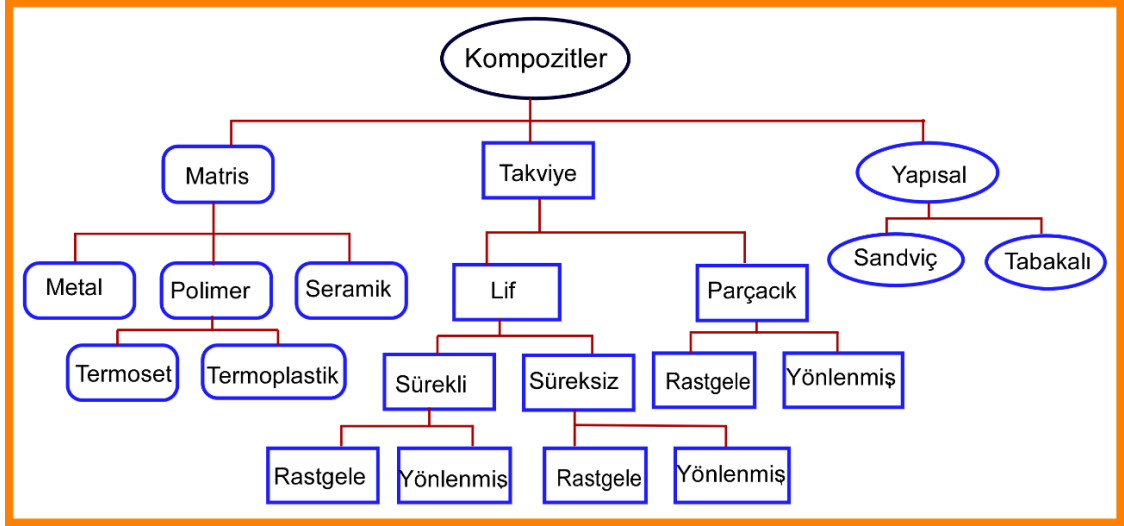
**Şekil 2.13** Rami bitkisi genel görünümü [131]

Rami lifleri çok ince ve ipeğe benzer, doğal olarak beyaz renktedir ve yüksek parlaklığa sahiptir. Rami lifleri, bakteri, küf ve böcek saldırısına karşı iyi dirençtir. Lifler alkali ortamda kararlıdır ve hafif asitlerden zarar görmez. Ancak, büyük ölçüde üretim bölgeleri ve ticari açıdan önemli diğer sak liflerinden gerekenden daha kapsamlı ön işlem gerektirmektedir. Mükemmel lif özellikleri nedeniyle rami lifleri, polimer kompozitler için takviye elamanı olarak kullanılmaktadırlar. TaoYu ve arkadaşları [53], rami lifini PLA matris içerisine takviye ederek kompozit malzeme üretmişlerdir. Kompozit yaparak PLA'nın ısı kararlılığı ve mekanik özelliklerinde artı sağlanmıştır.

### 2.3 Kompozit Malzemelerin Tarihçesi

Kompozit malzemelerin ayrı bir malzeme sınıfı olarak ortaya çıkması 20. Yüzyılın ortalarında cam elyaf takviyeli kompozitlerin mühendislik çalışmaları için üretilmesiyle başlamıştır. Binlerce yıldır kullanılan kerpiç bilinen ilk kompozit malzemedir [98]. I. Dünya savaşı sonrasında dayanıklı malzemelere olan ihtiyaç artmış olup 1930'larda betonarme ve dayanıklı beton üretimi başlamıştır. II. Dünya savaşı sırasında havacılığın gelişmesiyle günümüzde kullandığımız kompozitlerin kullanımı hızlanmıştır.

Havacılık, uzay, taşımacılık ve biyomühendislik gibi yüksek teknoloji uygulamalarında daha yüksek özelliklere ihtiyaç duyulmaktadır. Örneğin havacılıkta düşük yoğunluklu, yüksek mukavemetli, aşınma ve korozyon dayanımı yüksek yapısal malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Tek başına metaller bu özelliklerin bir kısmına sahip olsa da ısı, korozyon ve aşınma dayanımları düşük olması ve yoğunluklarının fazla olması kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Seramiklerin yoğunlukları nispeten düşük, aşınma ve ısı dayanımları yüksek olmasına rağmen toklukları yok denecek kadar az olması nedeniyle tek başlarına teknolojik parçalarda kullanımları neredeyse imkânsızdır. Polimerler yoğunluk, kolay üretilirlik ve korozyon dayanımları bakımından çok üstün özelliklere sahiptirler fakat dayanımları genel olarak teknolojik uygulamalar için yetersizdir. Yukarıda bahsedilen özellikleri elde etmek için mühendisler, kullanım yerine göre istenilen özellikleri sağlamak için yapay olarak polimer, metal ve seramik malzemelere farklı takviyeler ilave ederek çok fazlı, kimyasal olarak birbirinden farklı ve belirgin bir ara yüzeye sahip yeni malzemeler (kompozit malzemeler) geliştirmişlerdir. Çoğu kompozit malzeme matris ve takviye olmak üzere iki farklı fazdan meydana gelir. Bir kompozit yapıda; hacimsel olarak fazla olan matrisin görevi takviyeyi yük altında bir arada tutmak, yükü takviyeye homojen olarak dağıtmak, takviyenin görevi ise gelen yükleri karşılayarak mukavemeti sağlamaktır. Kompozitler, matris türüne göre, metal matrisli, polimer matrisli ve seramik matrisli kompozitler olmak üzere üç sınıfı ayrılmaktadır. Takviye elamanına göre, lif takviyeli, parçacık ve yapısal olmak üzere yine üç sınıfa ayırmak mümkündür. Şekil 2.14'te görüldüğü üzere bunlarında alt grupları vardır.



**Şekil 2.14** Kompozit malzemelerin sınıflandırılması [132]

Kompozitler matris malzemesine göre; polimer esaslı kompozitler, metal esaslı kompozitler ve seramik esaslı kompozitler şeklinde üçe ayrılır. Takviye ediciler açısından sınıflandırıldığında; lif takviyeli kompozitler ve tanecik takviyeli kompozitler olarak ikiye ayrılır. Şekil 2.14'te kompozitlerin sistematik bir şekilde sınıflandırılması görülmektedir.

## 2.4 Biyokompozitler

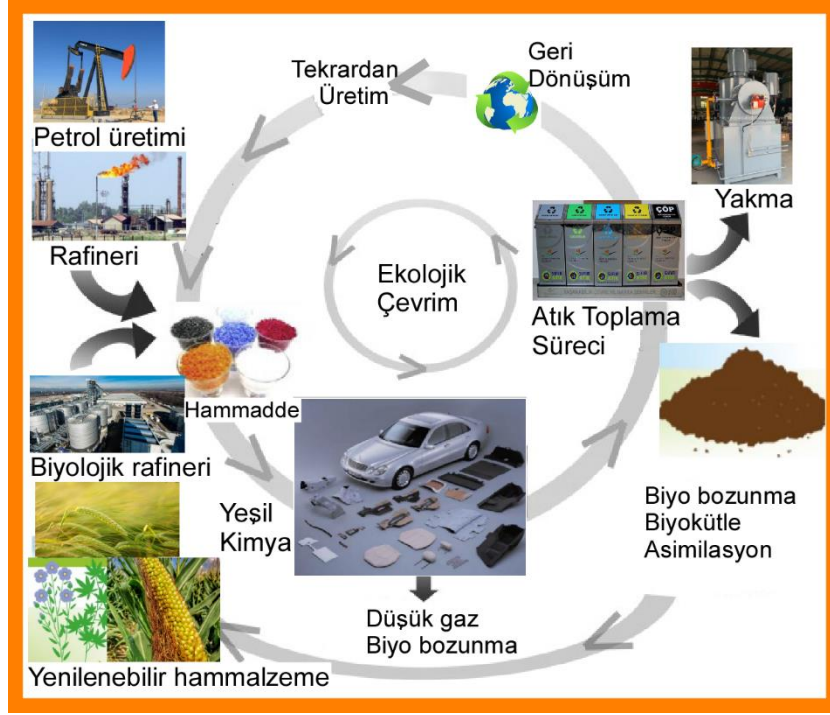
Petrol türevli polimerlerin kullanımı sonrası çevreye verdikleri zararlar ve petrol fiyatlarının artması biyokompozitlere olan ilgiyi ve ihtiyacı artırmıştır. Özellikle, sentetik plastik atıklarının ekolojik sistemdeki bozunmayan doğası, daha çevre dostu malzemelerle ilgili araştırmaların artmasına neden olmuştur. 20. Yüzyılda doğal lifler ve doğal malzemeler yerini üretimi kolay, dayanıklı ve özellikleri kontrol edilebilir başta petrol türevli plastikler olmak üzere cam, karbon ve metal gibi liflere bırakmıştır. Ancak, bu malzemelerin çevreye olan olumsuz etkileri küresel boyutlara ulaşması ve ekolojik yaşamı çok ciddi olarak etkilemesi üzerine yapı, havacılık, otomobil ve spor eşyaları başta olmak üzere farklı alanlarda doğal veya biyobozunur malzemelere dönüşler başlamıştır. PLA ve soya reçinesi gibi biyopolimer matris içerisine sentetik cam veya karbon lifleri takviye edilerek elde edilen kompozitler biyokompozit olarak adlandırılmaktadır. Biyokompozitler eğer hem matris hem de takviye doğal kaynaklardan elde edilmişse, yeşil kompozit olarak adlandırılır. Takviye elamanı olarak sürdürülebilir kaynaklardan gelen

doğal malzemeler veya inorganik malzemeler kullanılabilir [133], [134]. Örneğin poli ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) petrol türevli kaynaklardan gelmesine rağmen karbondioksit, su, metan ve biyolojik süreçler için tamamen biyobozunurdur. Yeşil ve biyo-bazlı terimleri, kompozitin bir veya iki yönünü ele alırken, kompozitin kökeninden atık yönetimine kadar tüm kullanım hayatını kapsayan 'sürdürülebilir' biyokompozitler ile karıştırılmamalıdır [135]. Tüm biyoesaslı polimerler biyobozunurdur dahası bazı petrol türevli polimerler de mikroorganizmalar, foton etkisi veya hidroliz yoluyla bozunabilmektedir. Biyolojik bozunma süreci, malzemenin kaynağından bağımsız olup tamamen polimerin moleküler yapısıyla yakından ilişkilidir [133]. Biyokompozit; kompoziti oluşturan matris veya takviyeden birinin veya her ikisinin de doğal kaynaklardan gelen malzemelerden elde edilmesidir [135]. Genel olarak biyokompozitler geleneksel kompozit malzemelere alternatif ve çok farklı uygulamalarda kullanılmak üzere polimerik bir matris malzemesi ve içeresine takviye edilmiş liflerden oluşmaktadır. Biyokompozitler genellikle doğal lifler ve PP, PE, polivinil klorür (PVC), polyester (PS) gibi petrol türevli yada PLA, PHB polihidroksi alkanatlar (PHA) gibi biyopolimer matrislerden oluşurlar [87].

Biyokompozitten beklenen başlıca özellikler;

- Üretimleri için yenilenebilir ve/veya geri dönüştürülmüş kaynaklar kullanılmalıdır,
- Sentetik, modifikasyon ve işleme operasyonları zararsız ve enerji açısından verimli olmalıdır,
- Kullanım sürelerinin herhangi bir aşamasında hiçbir zararlı çevresel veya zehirli bir etki ortaya çıkmamalıdır,
- Kullanım sonunda atık yönetimi seçenekleri uygulanmalıdır.

Geri dönüşebilen, hafif, doğal ve maliyeti oldukça uygun olan biyokompozitlerin üretimi ve araştırılması ilgi çekmektedir. Biyokompozitler, yenilenebilir doğal kaynaklardan gelen biyoesaslı polimerler ve takviyenin bir araya gelmesiyle oluşan ve yenilenemeyen kaynaklardan üretilmiş petrol türevli kompozitlere alternatifidirler. Biyokompozitler sadece ekolojik hayata değil aynı zamanda insan ve canlıların sağlığına zararsızdırlar [136].



**Şekil 2.15** Biyokompozitlerin ömür çevrimi [136]

Şekil 2.15'te bir biyokompozitin rafineriden uygulama alanına oradan da biyobozunmasına kadar geçen süreç özet olarak verilmektedir. Bugüne kadar biyokompozitler çoğunlukla, biyoetanolden elde edilen polietilen veya yenilenebilir kaynaklardan mısır nişastasından elde edilen PLA matris kullanılarak üretilmiştir. Petrol türevli matris kullanılması durumunda biyoesaslı takviye elemanı kullanılarak kompozitin biyobozunurluğunu artırmakta mümkündür.

#### 2.4.1 Yeşil Kompozitler

Yeşil kompozitler hem takviye elemanının hem de polimerin doğal kaynaklardan olduğu biyokompozitler. Yeşil kompozitler, yeni nesil sürdürülebilir kompozit malzemelerdir ve geri dönüştürülebilir veya biyolojik olarak parçalanabilen hafif ve güçlü kompozitlerdir. Artan çevre sorunları ve diğer yandan çok yönlü polimer esaslı malzemelere olan ihtiyaç, doğal-organik matris malzemeleriyle üretilen kompozitlere, yani yenilenebilir kaynaklardan gelen ve biyolojik olarak parçalanabilen malzemelere olan ilgiyi artırmıştır. Genellikle "yeşil" olarak adlandırılan bu kompozitler, birçok endüstriyel uygulama alanı bulabilir [137]. Yeşil kompozitler, yeni nesil sürdürülebilir kompozit malzemelerdir ve geri

dönüştürülebilir veya biyolojik olarak parçalanabilen hafif ve güçlü kompozitlerdir.

#### 2.4.2 Doğal Lif Takviyeli Kompozitler

Küresel ısınmanın ana nedenlerinden birisi insanoğlunun farklı nedenlerle atmosfere yaymış oldukları sera gazları olduğu bilinmektedir. Atmosfere yayılan CO<sub>2</sub>'in ana kaynaklarına bakıldığında fosil yakıtlar (kömür, petrol ve doğalgaz) karşımıza çıkmaktadır. Avrupa Komisyonu İklim Raporuna göre küresel ısınmanın %63'üne insanoğlunun neden olduğu açıklanmıştır [138]. Avrupa Birliği ülkeleri sera gazı salınımını 2030 yılına kadar en az %55 azaltma kararı almıştır. Bu nedenle, düşük CO<sub>2</sub> salınımı ve doğal kaynakların kullanımına yönelik yenilikçi çalışmalar desteklenmektedir. Endüstriyel cam, aramid ve karbon lifler mekanik özelliklerinin iyi olması ve üretim kolaylığı nedeniyle kompozit malzeme yapımında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ancak cam ve karbon liflerin geri kazanımının olmaması, üretim maliyetlerinin yüksek ve üretimleri esnasında yayılan CO<sub>2</sub> oranının fazla olması nedeniyle artık yerlerini yavaş yavaş doğal liflere bırakmaya başlamışlardır. Doğal lif takviyeli kompozitler çoğunlukla rastgele dağılmış kısa lifli bir yapıya sahiptirler. Süreksiz lif takviyeli olmalarından dolayı sürekli lif takviyeli kompozitlere nazaran elastik modülü ve çekme dayanımları daha düşüktür. Üretim yöntemleri çeşitli olup sıklıkla seri üretime de uygun olan enjeksiyon kalıplama [109], [110], [139] sıkıştırma kalıplama [30], [140] ve ekstrüzyon [20] yöntemleri ile üretilmektedirler. Plastikler için kullanılan birçok üretim yöntemi, doğal lif takviyeli kompozitlerin imalatında da kullanılabilir.

Doğal lif takviyeli kompozitlerin geliştirilmesinin bir başka nedeni de doğal liflerin sentetik liflere göre (örneğin: cam 2.4 g cm<sup>-3</sup>) daha düşük yoğunluğa (genellikle 1.2-1.6 g cm<sup>-3</sup>) sahip olmalarıdır. Ayrıca, doğal lifler cam liflere göre solunum ve cilt problemleri gibi sağlık sorunları bakımından zararsızdırlar. Bitkisel doğal liflerin hidrofilik özelliği hidrofilik olan polimer matrise takviye edildiğinde zayıf ara yüzey bağı oluşmasına neden olmaktadır, bu durumda üretilen kompozitlerin mekanik ve ısı özelliklerinin zayıf olmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, lif ve matris arasındaki tutunmayı geliştirmek için çeşitli lif-polimer ara yüz

modifikasyonları geliştirilmiştir. Doğal lif takviyeli kompozitlerin mekanik özelliklerini etkileyen başlıca faktörler;

- Matris seçimi
- Kompozitin üretim yöntemi ve süreci
- Lif seçimi (lifin tipi, hasat zamanı, çıkarılma yöntemi, en boy oranı ve uygulanan işlemler)
- Ara yüzey bağı
- Lif dağılımı
- Porozitedir

**Tablo 2.4** Doğal lif takviyeli kompozitlerin üstünlükleri ve kısıtları [117], [1]

| Üstünlükleri                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Kısıtları                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Düşük yoğunluk ve yüksek özgül dayanım ve sertlik</li> <li>• Doğal liflerin elde edilmesi sırasında çok az enerji tüketilir hatta yetiştirmeleri esnasında oksijen verip CO<sub>2</sub> emilimi sağlarlar <ul style="list-style-type: none"> <li>• Düşük riskli Sentetik elyaf kompozitlere kıyasla işleme ekipmanında daha az aşındırıcı hasar üretim süreci</li> </ul> </li> <li>• Sentetik liflere göre daha düşük maliyette üretilirler, yaklaşık 4 GJ karbon liften %95 daha ucuz</li> <li>• Kullanım ömrü sonunda yakıldığında düşük zehirli gaz salınımı</li> <li>• Sentetik lifli kompozitlere kıyasla imalat ekipmanlarını daha az aşındırma</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Liflerin yanmasından dolayı matris seçeneğini kısıtlayan daha düşük işlem sıcaklıkları</li> <li>• Sentetik lif takviyeli kompozitlere göre daha düşük dayanım özellikle düşük darbe dayanımı, ancak lif işleme yöntemleri ile dayanım önemli ölçüde artırılabilir</li> <li>• Neme olan ilgi</li> <li>• Özelliklerinin kontrol edilmesinin güçlüğü</li> </ul> |

Tablo 2.4. biyokompozitlerin üstünlükleri ve kısıtları verilmektedir. Doğal lif takviyeli kompozitler yüksek özgül dayanımları, hafiflikleri ve rakiplerine göre ekonomik olmalarından dolayı gelecekte kompozit uygulamaları için çok ümit vermektedirler. Özellikle keten ve jüt takviyeli kompozitler otomotiv ve yapı sektöründe sıklıkla uygulama alanı bulacaktır. Literatürde; [8], [14], [15], [18], [20], [21], [24], [31], [61] yeşil kompozitlerin ve doğal lif takviyeli kompozitlerin

otomotiv parçasından, inşaat malzemesine kadar birçok alan için geliştirildiği görülmektedir. Bambu, keten, kenevir, jüt ve hindistancevizi gibi doğal lifler polimeri güçlendirmek için iyi birer takviye elamanı olarak ortaya çıkan yenilenebilir kaynaklardır. Uçaklarda doğal lif takviyeli kompozitlerin kullanılmaya başlanmış olup eğer bu kompozitler daha da geliştirilebilirse uçağın birçok parçasında kullanılacaktır. Kompozit malzemeler Airbus A380 %25'ini, Boeing 787 Dreamliner'ın %50'sini, A350'nin ise %53'ünü oluşturmaktadır [141].

## **2.5 Doğal Liflere Uygulanan Muamele Yöntemleri**

Kompozitlerin mekanik özellikleri matris ile lif arasındaki kuvvetli ara yüzey bağının oluşmasına bağlıdır. Doğal lifler, doğal olarak yüksek miktarda nem ve daha fazla su emme özelliğine sahiptir. Diğer bir deyişle doğal liflerin hidrofilik doğası ve matrislerin hidrofobik doğası iki farklı faz olarak kabul edilir ve bu da doğal lif kompozitlerinin ara yüzeyinde zayıf bağlanmaya neden olur. Bu, matris ve takviye arasında zayıf bir ara yüzle sonuçlanır. Modifikasyon, kimyasal ve fiziksel tekniklere dayanır ancak sıklıkla takviye ile polimer matris arasındaki ara yüzey etkileşimlerini kimyasal bağ kurarak artıran kimyasal yöntemler tercih edilmektedir [87].

Doğal liflerin kimyasal olarak işlenmesi, liflerin doğal hidrofilik davranışını azaltır ve matris ile lifin yapışma özelliklerini iyileştirir. Yani lifleri hidrofilik yapıdan hidrofobik hale dönüştürmek için, liflerin kimyasal olarak işlenmesi gerekir. Doğal kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için matris ve lifin kimyasal muamelesi ve birleştirici ajan kullanımı yaygındır. Ayrıca lif yüzeyinde artan nem miktarı lifin boyutsal kararlılığını azaltır, mekanik özelliklerinin düşmesine ve biyolojik parçalanmanın hızlanmasına yol açar [141]. Liflerin ve polimer matrisin kimyasal yapıları farklı olduğundan ara yüzey bağının kuvvetli olmaması durumunda matristen takviyeye istenilen miktarda yük aktarılamaz. Lif ve matris arasındaki ara yüzey bağını iyileştirmek için, liflerin hidroksil gruplarının yapılan kimyasal fiziksel işlemlerle veya bağlayıcı ajan yardımıyla ortadan kaldırılması gerekir. Yapılan işlemler, lifin yüzeyinde daha reaktif gruplar ortaya çıkarır ve kuvvetli bir lif-matris ara yüzeyi oluşturur. Sonuç olarak, kimyasal muamele kompozitlerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirmektedir.

**Tablo 2.5** Kimyasal muamele yapılmış biyokompozitler

|   | <b>Matris Malzemesi</b> | <b>Lif</b>                          | <b>Kimyasal Yöntem</b>    | <b>Üretim Yöntemi</b> | <b>Sonuçlar ve Mekanik Özellikleri</b>                                                                                                                                                         | <b>Ref</b> |
|---|-------------------------|-------------------------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 1 | Polipropilen            | Bambu hibrit cam                    | Maleik anhidrit           | Sıcak kalıplama       | Çekme, eğme modülü ve çekme, eğme dayanımını artırır                                                                                                                                           | [8]        |
| 2 | Epoksi                  | Keten                               | Alkali                    | Tabakalama            | Eğme dayanımında ve sertlikte de artış olmuştur                                                                                                                                                | [9]        |
| 3 | PLA                     | Kenevir                             | Alkali ve silan           | Enjeksiyon Kalıplama  | Alkali ve silan işlemi yeşil kompozitin çekme dayanımı, elastiklik modülü ve darbe dayanımında artış sağlamıştır. En iyi mekanik özellikler %30 lif takviyeli yeşil kompozitte elde edilmiştir | [16]       |
| 4 | Epoksi                  | Selüloz                             | Silan                     | Vinil trimetoksi      | Su tutma özellikleri önemli oranda azalmıştır                                                                                                                                                  | [13]       |
| 5 | Polipropilen            | Keten                               | Alkali ve maleik anhidrit | Sıkıştırma kalıplama  | Darbe dayanımı, çekme dayanımı ve su tutma dayanımı artmış, eriyik akış indeksi olumsuz etkilenmiştir                                                                                          | [14]       |
| 6 | Polipropilen            | Selüloz, sisal, mısır ve kabak lifi | Maleik anhidrit           | Sıkıştırma kalıplama  | Su tutma ve çekme dayanımında artış görülmüştür                                                                                                                                                | [11]       |

**Tablo 2.5** Kimyasal muamele yapılmış biyokompozitler (devam)

|   |            |             |                 |  |                                                          |       |
|---|------------|-------------|-----------------|--|----------------------------------------------------------|-------|
| 7 | Poliamid 6 | Ananas lifi | Alkali ve silan |  | Alkali işlemi mekanik ve ısı özellikleri iyileştirmiştir | [142] |
| 8 | PLA        | Sisal       | Alkali          |  | Çekme dayanımı ve Elastiklik modülü artmıştır            | [35]  |

Tablo 2.5'te biyokompozitlere uygulanan kimyasal işlemin mekanik özelliklere etkileri verilmektedir. Doğal liflere uygulanan kimyasal ve fiziksel iyileştirme yöntemleri şu şekilde özetlenebilir; (1) Alkali muamelesi (merserizasyon), (2) Asetilasyon, (3) Stearik asit muamelesi, (4) Benzilasyon, (5) Peroksit muamelesi, (6) Anhidrit muamelesi, (7) Permanganat muamelesi, (8) Silan muamelesi ve (9) Plazma muamelesi olarak özetlenebilir. Uygun bir iyileştirme tekniği seçimi ile doğal kompozitlerin özellikleri geliştirebilir. Bununla birlikte, bazı yöntemlerin yüksek başlangıç maliyeti, endüstriyel uygulamalar için bir dezavantajdır olabilir [123].

### 2.5.1 Kimyasal Yöntemler

Doğal liflere uygulanan kimyasal işlemler, üretilecek kompozitin matris ile takviye arasındaki tutunmayı kimyasal reaksiyonlar yoluyla iyileştirir. Bu kimyasal işlemler, doğal liflerin (örneğin hidroksil grupları) reaktif bileşenleri arasındaki kimyasal reaksiyonlardan ve ikisi arasında kovalent bir bağ oluşturan kimyasal bir reaktiften meydana gelirler. Bu kimyasal işlemlerden bazılarının (örneğin alkali işleminin), hemiselüloz ve linyin gibi zayıf bileşenleri lif yapısından çıkarmasının yanı sıra, kristal yapılarını değiştirerek doğal liflerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirebildiği gözlemlenmiştir. Doğal liflerin kimyasal olarak işlenmesi, liflerin doğal hidrofilik davranışını azaltır ve matris ile lifin yapışma özelliklerini iyileştirir. Sonuç olarak, ıslatılabilirlik ve lif-matris ara yüzey bağlanması

iyileştirilir, bu da kompozit mukavemetini artırır. Aktif yüzey alanı, lif ve matris arasında iyi bir ara yüz etkileşimi sağlayan lif atma işlemi ile genişletilir.

### **2.5.2 Fiziksel Yöntemler**

Doğal lifler üzerindeki fiziksel muamele, lifin kimyasal özelliklerini değiştirmeden ara yüzeyini geliştirerek, lif demetlerini tek tek filamentlere ayırmak ve kompozitler üzerindeki uygulamasını iyileştirmek için yapılır. Doğal liflerin işlevselleştirilmesi için bazı fiziksel yöntem örnekleri, plazma, ultrason ve UV ışığının kullanımı ile ilgilidir.

## **2.6 Biyokompozitlerin Üretim Yöntemleri**

Polimerik malzemelerin şekillendirilmesi için birçok yöntem vardır. Yöntem seçimi, polimerin türü, üretilecek parçanın adedi, boyutu ve şekline bağlıdır. Yöntemlerin birçoğu kompozit malzeme üretiminde de kullanılabilir. Termoplastikler için bu yöntemlerde genel olarak yüksek sıcaklıklar ve basınç yardımıyla şekillendirme yapılmaktadır. Eğer şekillendirilecek parça yarı kristalin bir yapıya sahipse ergime sıcaklığının üzerine, eğer amorf yapıya sahip ise camı geçiş sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta şekillendirme yapılmalıdır. Uygulanacak basıncın üretilecek parçanın et kalınlığını ve geometrisini oluşturacak kadar olması gerekmektedir. Basıncın fazla olması, parçanın son şeklini almamasına ve kalıp ömrünün azalmasına neden olur. Bu nedenle, sıcaklık ve basınç her bir parçaya ve polimere göre tekrar tekrar ayarlanmalıdır. Termoset polimerlerin üretim yöntemleri ise çok farklıdır. Öncelikle düşük yoğunluğa sahip bir ön polimer hazırlanır. Sonrasında, bu ön polimer bir kalıba dökülerek istenilen şekil verilir. Bu aşamada, termoset içerisine takviye elemanı ve katalizör ilave ederek veya ısı yardımıyla kürlenerek sert ve rijit son ürün elde edilebilir. Kürlenme sırasında, çapraz bağlı veya ağ yapısı oluşumu gibi moleküler düzeyde kimyasal ve yapısal değişiklikler meydana gelir [98]. Otomotiv sektöründe termoplastikler genellikle, enjeksiyon ve şişirme kalıplama yöntemi ile şekillendirilmektedir. Böylece, pahalı montaj işlerini en aza indirerek daha iyi ürünler elde edilmektedir. Doğal lifler, mekanik özellikleri olumsuz etkilendiği için genellikle 180-200 °C sıcaklık aralığının üzerinde işlenemezler. Biyopolimerlerin çoğu düşük işleme

sıcaklıklarına sahiptir; örneğin, PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ )  $\sim 58^\circ\text{C}$  ve erime noktası ( $T_m$ )  $130\text{-}230^\circ\text{C}$  arasında olması doğal lifler ile birlikte şekillendirilebilmesi için uygundur. Yoğun ısı gerektirmeyen sentetik kompozit üretim yöntemlerinin çoğu da doğal lif takviyeli kompozitlerin üretimi için uyumludur. Aynı zamanda kompozit üretiminin en kolay yolu olan elle yatırma yöntemi de doğal lif takviyeli kompozitlerin üretimi için uygundur. Satyanarayana ve arkadaşları [143], doğal lif takviyeli kompozitlerin üretiminde sıkıştırılmalı kalıplamanın tercih edilen yöntem olduğu sonucuna varmıştır. Vakum reçine transfer kalıplama (VBRTM), sentetik lif takviyeli kompozitlerin üretiminde özellikle büyük yapıların (örneğin, tekne ve otomotiv parçaları) üretiminde kullanılan ideal bir yöntem olarak bilinmektedir. Oda sıcaklığında, düşük maliyetle, yüksek kalitede, büyük ve küçük boyutlarda kompozitlerin üretilmesi mümkündür. Bu yöntemle rüzgâr enerjisi ve denizcilikte kullanılan yüksek performanslı kompozit parçaları üretilmiştir.

Xia ve arkadaşları [144] kenaf lifini vakum reçine transfer kalıplama yöntemi ile epoksi reçineye takviye ederek kompozit üretmiştir. VBRTM yöntemi doğal lif takviyeli kompozitlerin gözenekli yapısını önemli ölçüde azalttığı için de tercih edilmektedir. Pültrüzyon, sentetik liflerin üretiminde kullanılan yaygın bir üretim yöntemidir ve doğal lif takviyeli kompozitlerin üretiminde de kullanılmaktadır. Wu ve arkadaşları [145], cam lif takviyeli otomotiv parçasını levha kalıplama yöntemi ile doğal lif takviyeli kompozitten üretmiştir. Peng ve arkadaşları [146], pültrüzyon yöntemi ile üretilmiş biyokompozitin mekanik özellikleri, lif / matris yapışmasının zayıf olmasına rağmen umut verici olduğunu belirtmiştir. Yapılan diğer çalışmalarda [11], [15], [16], [24], [147] doğal liflerin, ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama kullanılarak termoplastik matrislere başarılı bir şekilde takviye edilebileceğini göstermişlerdir. Ekstrüzyon veya el yatırma işleminden sonra sıcak kalıplama yöntemiyle de doğal lif takviyeli kompozitlerin üretimi yaygındır. Lascano ve arkadaşları [148] keten takviyeli PLA kompozitten sıcak kalıplama yöntemi ile sandviç yapıli kompozit üretmişlerdir. Ancak bu yöntemle sürekli lif takviyeli kompozitlerin gösterdiği yüksek mekanik özellikleri elde etmek mümkün değildir.

**Tablo 2.6** Farklı üretim yöntemlerinin üstünlükleri, kısıtları, uygulama alanları  
[87],[89]

| Yöntem               | Üstünlükleri                                                                                                                                                                                                                                      | Kısıtları                                                                                                                                                                                                                          | Uygulamalar                                                                                                                                                                                                            |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Enjeksiyon kalıplama | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Düşük işletme maliyeti,</li> <li>-Seri üretimde düşük maliyet,</li> <li>-Yüksek verim karmaşık şekillere parçalar üretebilmek ve</li> <li>- Yüksek hassasiyet</li> </ul>                                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>-İlk kurulum maliyeti yüksek,</li> <li>-Ortalama hassasiyet,</li> <li>-Üretilen parçalarda yer yer çarpılması ve</li> <li>- Kalıp ayım çizgisi hataları</li> </ul>                          | <p>Otomotiv parçaları (gösterge paneli, iç çerçeveler, vites değiştirme düğmeleri ve tertibatları, anahtarsız giriş yuvaları, arka aydınlatma kontrolleri ve düğmeleri, pedler ve minderler, kapı kolu bileşenleri</p> |
| Sıkıştırma kalıplama | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Hızlı kurulum,</li> <li>-Düşük malzeme israfı,</li> <li>-Büyük ve karmaşık kompozitler için düşük maliyet,</li> <li>-İyi yüzey kalitesi ve</li> <li>-Kompozitler üzerinde eşit basınç dağılımı</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Yüksek İşçilik maliyeti,</li> <li>-Büyük parçaların üretimi için tecrübe ve beceri gerekmesi</li> <li>-Düşük üretim hızı</li> <li>-Düz veya orta kavisli kompozit için uygundur</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Ticari tabelalar,</li> <li>-Güneş panelleri,</li> <li>-Banyo muhafazası ve duş kapıları</li> </ul>                                                                             |
| Ekstrüzyon kalıplama | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Hızlı kurulum süresi,</li> <li>-Düşük ilk kurulum maliyetleri ve Düşük üretim maliyeti</li> </ul>                                                                                                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Vasat üretim hızı ve</li> <li>-Tek tip kompozitlerin üretimi için uygundur</li> </ul>                                                                                                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Kompozitlerin homojen karışımı için uygundur,</li> <li>-Yer döşemeleri, park zemin kaplama</li> </ul>                                                                          |

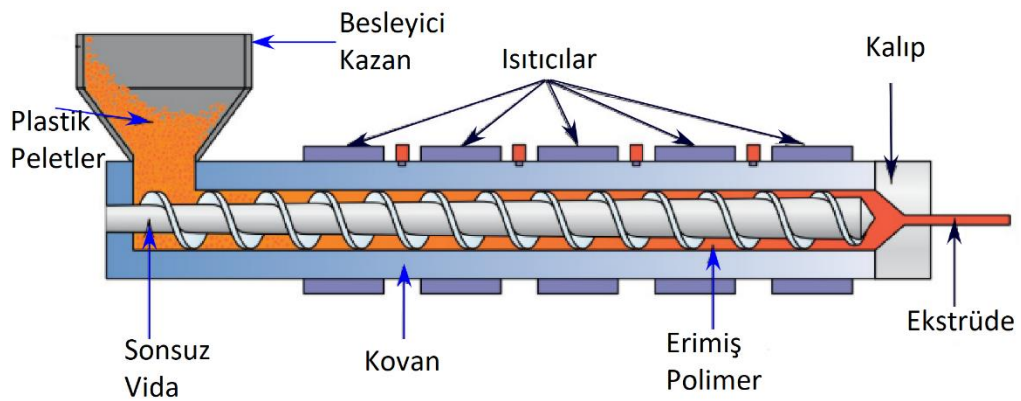
**Tablo 2.6** Farklı üretim yöntemlerinin öncelikleri, kısıtları ve uygulama (devam)

|                           |                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                 |
|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Sıcak pres kalıplama      | <ul style="list-style-type: none"><li>-Kompozitler üzerinde eşit basınç dağılımı,</li><li>-Çok yüksek hacimli üretim kabiliyeti,</li><li>-Üretim düzeyinde düşük iş gücü gereksinimleri ve</li><li>-Mükemmel parça yeniden üretimi</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>- Yalnızca düşük lif hacmine sahip kompozitlerin üretilmesi için uygundur</li></ul>                                                                                              | Otomobil ve havacılık parçaları,                                                                                                                                                                |
| Elle yatırma              | <ul style="list-style-type: none"><li>-Hızlı, Öğrenmesi ve uygulaması kolay,</li><li>-Kullanılan ekipmanlar ucuz ve</li><li>-Karmaşık şekilli kompozitlerin üretimi mümkündür</li></ul>                                                      | <ul style="list-style-type: none"><li>-El işçiliği ve çaba gerekmektedir,</li><li>-Kompozitin kürlenmesi uzun sürmektedir,</li><li>-Kullanılan reçinelerden Stiren salınımı</li></ul>                                  | <ul style="list-style-type: none"><li>-Tekne ve otomobil parçaları,</li><li>-Yolcu uçak parçaları üretimi ve onarımı,</li><li>-Yat parçaları,</li><li>-Çeşitli banyo kompozitleri vb.</li></ul> |
| Reçine transfer kalıplama | <ul style="list-style-type: none"><li>-Enjeksiyon kalıplamaya göre daha hassas boyut kontrolü,</li><li>-Karmaşık parça üretilebilir ve düşük bakım maliyetleri</li><li>-Tüm ek parçaların tek seferde kalıplanabilmesi,</li></ul>            | <ul style="list-style-type: none"><li>-Basınçlı kalıplamaya nazaran daha fazla malzeme israfı,</li><li>-Üretim hızı, enjeksiyon kalıplamadan daha düşüktür ve</li><li>-100-5000 parça arasında üretime uygun</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>-Tekstil ve havacılık malzemeleri,</li><li>-Tekne yat gibi parçaların üretimi</li></ul>                                                                   |

Tablo 2.6 doğal lif takviyeli kompozitlerin başlıca üretim yöntemlerinin, önceliği, kısıtları ve uygulama alanları hakkında genel bilgiler vermektedir.

### 2.6.1 Ekstrüzyon Yöntemi

Ekstrüzyon yöntemi plastik malzemelerin geri kazanımında ve karışımların oluşturulmasında sıklıkla kullanılan etki bir yöntemdir. Ekstrüzyon işlemi, metallerin ekstrüzyonuna benzer şekilde açık uçlu bir kalıp aracılığıyla basınç altında akışkan bir termoplastiğin ya da karışımın kalıplanması veya yarı mamul olarak çıkarılması işlemidir. Ekstrüzyon işlemi sonrasında yarı mamulü kalıp ağzının şekline göre veya filament şeklinde almak mümkündür. Ekstrüzyon Şekil 2.16'da görüldüğü üzere peletlerin yerleştirildiği bir hazne, mekanik vida, vidaya tahrik veren bir hidrolik veya elektro-mekanik bir sistem, ısıtıcılar, kovan ve nozüllden oluşmaktadır. Kullanılan vidaların çapı ve uzunluğu, dönme yönü elde edilecek mamul veya yarı mamulün özelliklerinin doğrudan etkilemektedir. Sonsuz vida pelet haline getirilmiş malzemeyi, ardışık olarak sıkıştırarak ileri yönlü hareket ettirir. Bu esnada ısıtıcılar ve vidanın yardımıyla polimer eriyik hale geçer. Ekstrüzyon, kovan ve vida arasında sıkışmış olan erimiş malzemenin kalıp boşluğuna doğru zorlanması ile gerçekleşir. Ekstrüzyon edilmiş polimer ürün içinde sertleşir, soğutularak, çapraz bağlanarak veya polimerizasyonu yoluyla elde edilir. Aynı zamanda bu yöntem, termoplastik kompozit parçalar için uygun üretim tekniğidir.



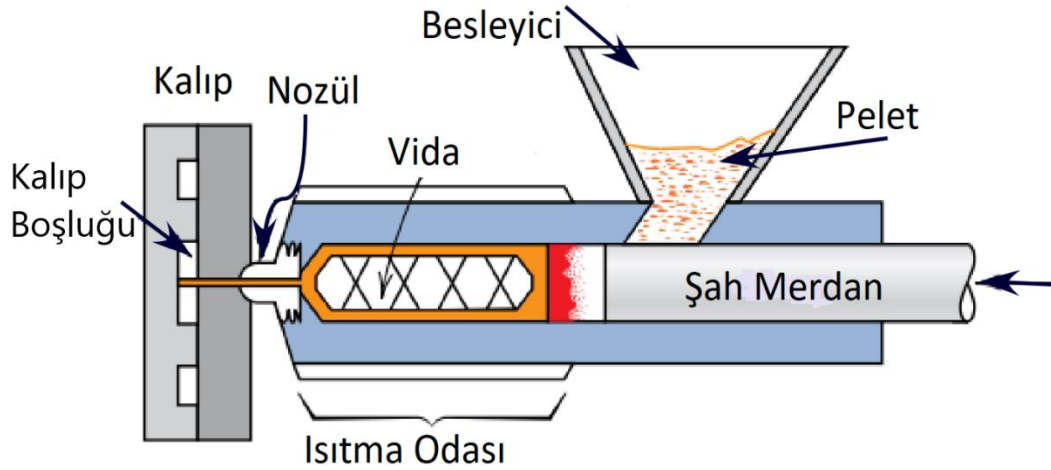
**Şekil 2.16** Ekstrüzyon makinesinin şematik gösterimi [98]

Ekstrüzyon işleminde, polimer ve takviye elamanı ilave edilerek birlikte sonsuz vida ve ısıtıcılar yardımıyla yoğrularak ergimiş polimer ile takviyenin birbirine

homojen bir şekilde karışması sağlanmaktadır [110], [139]. Ekstrüzyon yöntemi ile, sabit kesit geometrilerine sahip borular, hortum kanalları, her türlü profil ve filament gibi sürekli uzunluklara sahip ürünlerin üretimi için uygundur [98].

### 2.6.2 Enjeksiyon Yöntemi

Enjeksiyon yöntemi termoplastiklerin üretiminde çok fazla kullanılan yöntemlerden biridir. Enjeksiyon yöntemi, otomobil parçalarının üretiminde de en yaygın uygulanan yöntemdir. Bu yöntem, ev eşyalarının parçalarından, otomobil parçalarına kadar değişen bitmiş polimerik parça üretimi için kullanılır. Şekil 2.17’de enjeksiyon makinesinin şekilsel gösterimi verilmektedir. Enjeksiyon işlemi öncesinde polimerin neminin alınabilmesi için besleyici içerisindeki ham malzemeler istenilen sıcaklıkta tutulabilmektedir.



**Şekil 2.17** Enjeksiyon makinesinin şematik gösterimi

Doğru miktarda peletlenmiş malzeme, bir piston veya motor hareketiyle bir besleme hunisinden kapılarak silindire beslenir. Kapılan malzeme, ısıtılmış kovan ile daha iyi temas sağlamak için bir yayıcı ile ısıtma odasına doğru itilir. Sonuç olarak, termoplastik malzeme viskoz bir sıvı oluşturmak üzere erir. Polimerlerin enjeksiyonla kalıplanması, gerekli viskoziteye sahip polimerin ısıtma odasından sıcaklığı ayarlı kalıp boşluğuna enjekte edilmesi ve soğuyarak son şeklini alması işlemidir. Çoklu reaksiyon ve / veya çapraz bağlama veya ürünü soğutarak, kalıp parçası kalıptan çıkarma için uygun hale gelir. Son olarak kalıp açılır, parça iticiler vasıtasıyla çıkarılır, kalıp tekrardan kapanır ve tüm döngü yeni parça için tekrarlanır. Bu yöntemin en önemli üstünlüğü karmaşık şekilli parçaların üretimi,

üretim hızının çok yüksek olması ve seri üretime yatkınlığıdır. Ayrıca, elastomerler ve termosetler de enjeksiyonla kalıplanabilir. Elastomerler ve termoplastiklerin enjeksiyon kalıplama kurallarına uygun olarak enjeksiyonla kalıplanır [110].

## 2.7 Biyokompozitlerin Otomotiv Sektöründe Kullanımı

Yeşil kompozitler doğal lifler ve doğal matristen oluşan doğrudan doğadan elde edilen çevre dostu kompozitlerdir. Sentetik lifler ve petrol türevli polimerler mühendislik uygulamalarında çok fazla kullanım alanı bulmuş olsa da ciddi çevresel tehlikeleri vardır. Yenilenemeyen kaynaklardan, üretilen bu tür kompozitler kullanım ömrünün sonunda büyük miktarlarda atık üretir ve tamamen bozulmaları için çok uzun yılların geçmesi gerekir. Son yıllarda, maliyeti, CO<sub>2</sub> yayımı ve petrol bağımlılığını azaltmak için sentetik malzemelerin doğal malzemeler ile değiştirilmesine yönelik çalışmalar artmıştır. Sanayileşmiş ülkelerdeki toplam sera gazı salınımlarının %20 ila %25'inin ulaşım sektöründen geldiği tahmin edilmektedir [87]. Bu nedenle, otomobilleri daha az yakıt tüketen, çevre dostu bir hale getirebilmek için otomotiv endüstrisinde hafif ve dayanıklı, biyokompozitler kullanılmalıdır. Petrol İhraç Eden Ülkeler Örgütü (OPEC), ulaştırma sektöründe dünya petrol talebinin günlük 43.6 milyon varil olarak tahmin etmiştir. 2017 yılında tahmini 1100 milyon olan binek araç sayısının 2040 yılında 1980 milyona yükseleceği öngörülmekte olup, bu da aynı dönemde ticari araç sayısının 230 milyondan 462 milyona çıkması anlamına gelmektedir [149]. Bu nedenle birçok araç üreticisi, kullanılacak malzemeyi değiştirerek aracın ağırlığını azaltmaya çalışmaktadır. Ayrıca Avrupa Birliği'ndeki CO<sub>2</sub> yayımının azaltılmasına yönelik katı yasalar ve bazı Asya ülkelerinin de otomotiv sektöründeki benzer kısıtlamaları hem araçların hafifletilmesini hem de çevresel faktörleri ön plana çıkartmaktadır. Bir aracın toplam ağırlığını yaklaşık %25 azaltmakla dünya genelinde petrol tüketimini yaklaşık olarak 250 milyon varil azaltılabileceği ön görülmüştür. AB'nin toplam karbondioksit (CO<sub>2</sub>) yayımı 1900-2010 yılları arasında yaklaşık %23 arttı. Bu yayımı azaltmak için mevcut ortalamaya kıyasla kilometre başına CO<sub>2</sub> yayımının 2020 yılına kadar %10 azaltılması hedeflenmiştir [150]. Bu nedenle Avrupa Birliği(AB) Komisyonunun yayınlamış olduğu (EC) 443/2009 [151] yönetmeliğinde, yeni otomobiller için

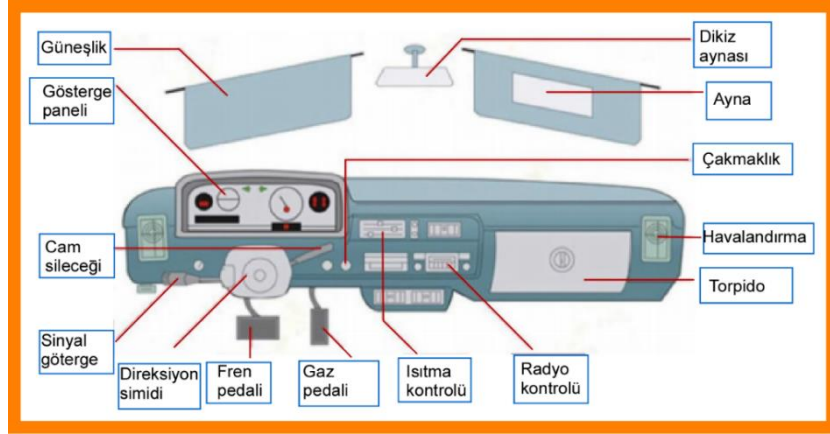
zorunlu salınım azaltma hedefleri belirlenmiştir. İlk hedef 2015'ten itibaren binek araçlar için ortalama gaz emisyonu için kilometre başına 130 gram CO<sub>2</sub> (100 km'de 4.9 l diesel veya 5.6 l benzin tüketimi anlamına gelmektedir) olarak belirlendi ve uygulandı. 2020'den itibaren aşamalı olarak başlayıp 2021'den itibaren geçerli olacak diğer hedef ise, yeni otomobiller için AB genelinde ortalama emisyon hedefi 95 g CO<sub>2</sub> km<sup>-1</sup> olmasıdır. Bu salınım seviyesi ise, yaklaşık olarak 100 km'de 4.1 l benzin veya 3.6 l diesel yakıt tüketimine karşılık gelmektedir. Yeşil kompozitler veya biyokompozitlerin binek ve ticari araç parçalarında kullanımı yukarıda istenilen yakıt tasarrufu, geri dönüşebilme ve CO<sub>2</sub> ayak izinin azaltılmasına yönelik hedeflere ulaşmak için önemlidir. Yeşil kompozit kullanımı ile sentetik veya cam takviyeli kompozitler parçalara nazaran hem ekolojik, geri dönüşebilme hem de ekonomiklik ilkelerini karşılanmış olacaktır. Aynı zamanda yeşil kompozitlerin üretimi boyunca CO<sub>2</sub> ayak izi düşüktür. Sonuç olarak, yeşil kompozitten üretilen bir otomobil parçası imalatından kullanım ömrünün sonuna kadar, cam takviyeli kompozitlere nazaran çevre dostu, hafif, ucuz ve sağlıklı parçalar olacaktır [150].



**Şekil 2.18** Yeşil kompozitten üretilmiş otomobil parçaları [115]

Şekil 2.18'de biyokompozit ve yeşil kompozitten üretilmiş otomobil parçalarına örnekler verilmektedir. Ülkemizde Türkiye Otomobil Girişim Grubu (TOGG) tarafından üretilecek olan yerli otomobil için de Ankara Üniversitesi tarafından biyokompozitlerin kullanılabileceği bunun içinde yerli ekim kenevirin iyi bir takviye elemanı olduğu bildirilmiştir. Bu bağlamda ileriki yıllarda yerli otomobilde yeşil kompozitlerin ve biyokompozitlerin kullanılması ön görülmektedir. Toyota 2019 yılındaki Milano Tasarım Haftası'nda tamamen Japon ahşabı, sedir ve huş

ağacından yapılmış olan, çivisiz ve vidasız aracını tanıtmıştır. Elektrik motoruyla çalışan Toyota Setsuna, bir asırlık kullanıma dayanacak şekilde üretilmiş olup hem çevre dostu hem de yeşil otomobillere en iyi örnektir [115].



**Şekil 2.19** Doğal lif takviyeli kompozitler kullanılarak üretilen parçaların şematik gösterimi [152]

Yeşil kompozitlerin otomotiv parçalarında hali hazırda kullanımına BMW, Ford, Renault ve Volvo gibi tanınmış otomobil markalarının ön kapı konsolu (1.2–1.9 kg), arka kapı konsolu (0.8–1.6 kg) ve bagaj konsolu (1.5–2.5 kg) örnek olarak verilebilir [153]. Şekil 2.19’da doğal lif takviyeli kompozitler ve yeşil kompozitlerden üretilmiş otomobil parçalarına örnekler verilmektedir. Birçok otomotiv parçası halihazırda keten, kenendir ve sabır ağacı gibi liflerden üretilmektedir. Ulaşım sektörünü ilgilendiren bir diğer düzenleme ise ömrünü tamamlamış araçlar ile ilgili araç sökümünü ve parçaların geri dönüşümünü daha çevre dostu hale getirmeyi, yeniden kullanım için net ölçülü hedefler koymaktadır. Bu hedeflere ulaşmak için araçlarda geleneksel malzemelerin yerine yenilikçi malzemelerin kullanılması için çalışmalar sürmektedir. Tablo 2.7’de sentetik lif yerine daha düşük lif yoğunluğa sahip doğal liflerin kullanılması ile aracın ağırlığında %10 ila %30 azalma sağlanmaktadır. Ayrıca doğal lifli kompozit üretimi sentetik veya cam takviyeli kompozitlerin üretimine göre daha ekonomik ve ekolojiktir. Kullanılan üretim ekipmanlarının aşınması ve çıkardıkları gürültüde azdır. Yani hem imalat hem de daha hafif olması nedeniyle araç kullanımı sırasında iyileştirilmiş eko-denge cam lif takviyeli kompozitlere kıyasla imalatından kullanımına kadar zehirli gazlar içermeyen çevre dostu kompozit parçalardır [133], [150].

**Tablo 2.7** Doğal liflerin uygulama alanları [4], [87], [153]

| Üretici Firma | Uygulanan Model                                | Otomobil Parçası                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|---------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Audi          | A2, A3, A4, A6, A8, Roadster, Coupe            | Koltuk sırtları, yan ve arka kapı panelleri, bagaj astarı, şapka rafı, yedek lastik astarı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| BMW           | 3, 5,7 serisi, BMW I serileri ve diğer seriler | Koltuk arkası, tavan döşemesi paneli, bagaj kaplaması, kapı panelleri, ses yalıtım panelleri ve kalıplanmış ayak boşluğu kaplaması, ses yalıtım panelleri                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Citroen       | C5                                             | Kapı iç paneli                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Chrysler      | A, C, E, ve S-class modelleri                  | Kapı panelleri, ön cam, gösterge paneli, iş masası, direk kapak paneli                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Fiat          | Punto, Brava, Marea, Alfa Romeo 146, 156       | Kapı kaplaması, koltuk arkası kaplamaları, kapı panelleri, koltuk altları, koltuk başlıkları, sırt minderleri                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Ford          | Mondeo CD 162, Focus, Freestar                 | Kapı panelleri, bagaj astarı, sürgülü kapı ekleri                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Lotus         | Eco Elise                                      | Gövde panelleri, rüzgarlık, koltuklar, iç halılar                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Mercedes-Benz | Trucks, Mercedes A, C,S sınıfı araçlar         | İç motor ve tavan örtüsü, güneşlik, iç yalıtım, tampon, tekerlek kutusu<br><br>Kapı panelleri (keten / sisal / epoksi reçineli / UP matrisli ahşap lifleri), torpido gözü (pamuk lifleri/ ahşap kalıplı, keten / sisal), gösterge paneli desteği, yalıtım (pamuk lifi), kalıplama çubuğu / açıklıklar, koltuk arkalığı paneli (pamuk lifi), gövde paneli (PP / PET lifli pamuk) ve oturma yüzeyi / sırtlık (Hindistan cevizi lifi / doğal kauçuk)<br><br>İç motor kapağı, motor yalıtımı, güneşlik, yalıtım |

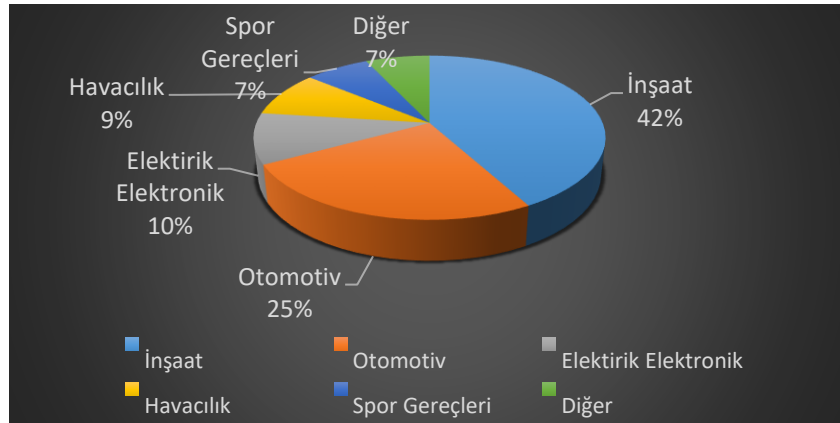
**Tablo 2.7** Doğal liflerin uygulama alanları [4], [87], [153] (devam)

|            |                                |                                                                         |
|------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Peugeot    | 406                            | Koltuk arkalıkları, arka raf                                            |
| Opel       | Vectra                         | Paketleme tepsileri, panel ekleri                                       |
| Renault    | Twingo, clio                   | Arka koli rafı                                                          |
| Rover      | 2000                           | Yalıtım, arka depolama rafı                                             |
| Saab       | 9S                             | Kapı Panelleri                                                          |
| Seat       | —                              | Koltuk sırtlığı, kapı paneli                                            |
| Saturn     | L300s                          | Paketleme tepsileri, kapı paneli kaplamaları kapı                       |
| Toyota     | Brevis, Harrier, Celsior, Raum | Döşeme panelleri, koltuk arkalıkları, yedek lastik kılıfı               |
| Vauxhall   | Corsa, Astra, Vectra, Zafir    | Tavan paneli, iç kapı panelleri, sütun kapak paneli ve gösterge paneli  |
| Volkswagen | Golf, Passat, Bora             | Kapı paneli, koltuk arkılığı, bagaj kapağı kaplama paneli, bagaj astarı |
| Volvo      | C70, V70                       | Koltuk dolgusu, doğal köpükler, kargo zemini                            |

## 2.8 Biyokompozitlerin Piyasası

Son gelişmelere bakıldığında yeşil kompozitlerin Avrupa pazarındaki en büyük yeri otomotiv sanayi, devlet kurumları ve küçük ölçekli çevreci endüstriler olduğu görülmektedir [154]. Şekil 2.20’de görüldüğü üzere biyokompozit pazarı, her yıl ulaşım, inşaat, rüzgâr enerjisi, boru ve tank, denizcilik, tüketim malları, elektrik-elektronik, havacılık ve diğer alanlarda gitgide büyümektedir. Kompozit malzeme pazarının 2024 yılına kadar tahmini olarak 40.2 milyar dolara ulaşması ve 2019’dan 2024’e %3.3’lük bir yıllık artış oranını ile büyümesi bekleniyor. Kompozit nihai ürün pazarının ise 2024 yılına kadar tahmini 114.7 milyar dolara ulaşması

beklenmektedir. Bu pazarın içinde havacılık, savunma sanayi ve otomotiv sanayindeki hafif malzemelere olan talepler ve inşaat sektörü ve diğer birçok alanın ihtiyaçları bulunmaktadır [151]. Dünya genelinde biyokompozitlerin piyasası ise 4.5 milyar dolar değerindedir ve her yıl yaklaşık %11.68 oranında büyümektedir [133]. Biyokompozit piyasasında en büyük pay sahibi yaklaşık %42 ile inşaat sektörü, ikinci olarak %25 ile otomotiv sektörüdür. COVID-19 küresel salgını, inşaat ve otomotive sektörü ile birlikte bunlara bağlı birçok yan sektörün genel ekonomik faaliyetlerini olumsuz yönde etkilemiştir. Bir çok ülkede salgın nedeniyle kapanmaların uygulanması otomobil fabrikalarının, yan sanayinin çalışmaması ve inşaat faaliyetlerinin durdurulması biyokompozitlerin piyasasını olumsuz etkilemiştir [151]. Buna rağmen otomotiv sektöründe biyokompozit kullanımı her yıl yaklaşık olarak %20'den fazla artmaktadır ve 2021 yılı sonuna kadar 6.5 milyar dolara ulaşması beklenmektedir [133].



**Şekil 2.20** Biyokompozitlerin küresel piyasası [155]

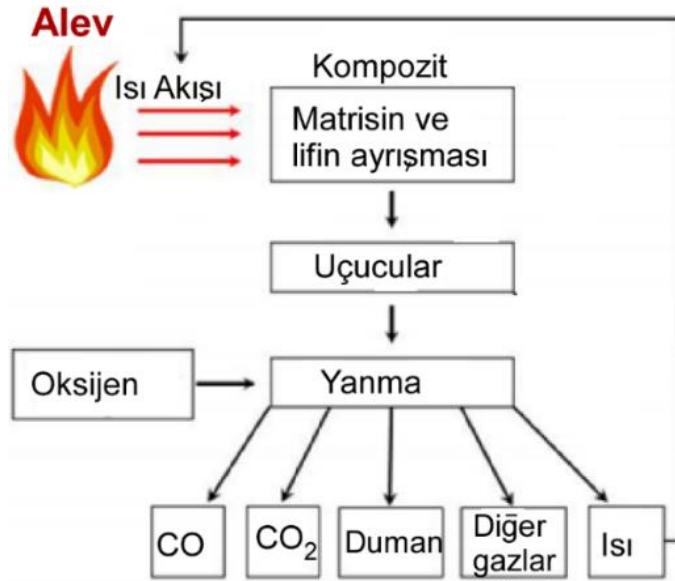
Şekil 2.20'de görüleceği üzere doğal lif takviyeli kompozitlerin kullanımı %42 ile inşaat, %25 ile otomotiv ve geri kalanı elektronik, spor, havacılık alanlarında uygulanmaktadır. Dahası, otomotiv sektöründe kullanımları her yıl yaklaşık olarak %20'den fazla artmaktadır ve 2021 yılı sonuna kadar 6.5 milyar \$ 'a ulaşması beklenmektedir [133].

## 2.9 Yanmazlık

Yeşil kompozitlerin yanma dayanımları düşüktür ve uygulama alanlarına bağlı olarak yanma dayanımlarının artırılması gerekmektedir. Polimer matris genellikle ısıya maruz kaldığında hızla bozunur. Sentetik lif takviyesi, polimerin yüksek sıcaklıklarda ısıl kararlılığını artırabilir, ancak, doğal lifler sentetik liflere

göre daha yanıcı olduğundan bu durum yeşil kompozitlerde geçerli değildir [156], [157]. Şekil 2.21’de polimer matrisli kompozitlerin yanma aşamaları verilmektedir. İlk olarak kompozit malzeme alevden gelen ısıya maruz kalarak ayrışmaya başlar. Sonra uçucu gazların bazıları reaksiyona girerek atmosferik oksijen ve yanma sürecini daha da ileri götürerek duman ve ısı ortaya çıkarır. Mevcut yangın geciktirici yöntemlerin çoğu yanma sırasında kömür katmanları ekleyerek ısı akışının durdurmayı hedefler. Alev geciktiriciler fiziksel seyreltme, kimyasal etkileşim, soy gaz seyreltme, ısıl söndürme ve koruyucu kaplamalar olmak üzere beş özel mekanizma şeklinde etkili olurlar [158]. Biyokompozitlerin tutuşabilirliği alev almaya eğilimi yüksek olmasından dolayı kullanım yerine göre alev geciktirici takviyesi güvenlik açısından son derece önemlidir. Polimerlerin ve yeşil kompozitlerin yanıcılık özellikleri UL 94 yanma, koni kalorimetresi ve sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) gibi çeşitli yanıcılık testleri ile belirlenir [158], [159]. Genel olarak, daha yüksek bir LOI değerine sahip bir malzeme, daha düşük LOI değerine sahip olan malzemeye göre daha düşük bir yanıcılığa sahiptir. Koni kalorimetresi, bir yanma performans testi sırasında malzemenin oksijen tüketimine dayanan bir prensibe dayanır. PLA’nın LOI değeri %20 iken sıklıkla kullanılan ticari polimerlerin LOI değeri ise %18-26, PVC ve PTFE’nin LOI değerleri ise sırasıyla %47 ve %95 civarındadır [160]. Koni Kalorimetresi, birim alandaki ısı yayma hızı, açığa çıkan toplu ısı, etkin yanma ısı, tutuşma süresi, kütle kaybı oranı ve duman karartması gibi temel yangın özelliklerini belirlemek için kullanılır. Diğer önemli tespitleri ise tutuşmanın hızı, alev yayılma hızı, çıkan gazların zehirliliği ve üretilen duman miktarıdır. Genellikle polimerde gaz kinetiğinin hızı bozunma kinetiğinden daha hızlı olduğundan ısı salınım hızı, gaz kinetikleriyle değil, alevle uçucu maddelerin akış hızıyla kontrol edilir [161]. Doğal lif takviyeli kompozitlerinin farklı uygulamalarda kullanılması nedeniyle yanıcılık davranışlarının iyileştirilmesi son yıllarda en önemli konulardan biri haline gelmiştir. Doğal lifler selüloz, hemiselüloz ve linyinden oluştuğu için cam ve karbon lifleriyle karşılaştırıldığında oldukça yanıcıdır. Dahası, poli(vinil klorür) ve politetrafloroetilen gibi önemli miktarda klor veya flor içeren polimerler hariç hem petrol türevli ve hem de biyoesaslı matris malzemelerinin çoğu saf haliyle yanıcıdır. Sıklıkla kullanılan biyopolimer matris olan PLA, mükemmel özelliklere

sahiptir, ancak yüksek yanıcılık ve düşük termo-mekanik özellikleri petrol türevli polimerlere alternatif olmasının önünde bir engeldir. Dolayısıyla, hali hazırda kompozitlerde kullanılan sentetik lifler yerine doğal lifler kullanılacaksa yanma dayanımlarının artırılması şarttır. Özellikle otomotiv, havacılık, inşaat, demiryolları ve denizcilik endüstrilerinde yangın düzenlemelerinin sıkı olduğundan bu alanlarda kullanılacak kompozitlerin yanma dayanımı mutlaka artırılmalıdır [67].



**Şekil 2.21** Polimer kompozitlerin ısı ayrışması [157]

UL-94 (Underwriters Laboratories) testi, plastik malzemelerin tutuşabilirlik oranlarını görsel gözlemlerle belirlemek için laboratuvar ölçekli bir testtir. Testte numune yatay ve dikey olmak üzere iki farklı konumda kola yerleştirilir. Yatay yanma testi esas olarak 30 s boyunca yangın uygulamasından sonra numunenin 100 mm uzunluğundaki yanma oranını ölçer. Dikey yanma testi, dikey konumda tutulan bir numunenin tutuşma ve yanma eğilimi gibi farklı yanma özelliklerini ölçer. Dikey yanma testinde numune 10 s süreyle 20 mm (50 W) alev maruz bırakılır. İlk uygulamadan sonra yangın çıkması durumunda süre kaydedilir ve ardından 10 s daha alev uygulanır. UL-94 testinde numuneler elde edilen süre değerlerine bağlı olarak V0, V1, V2 olarak sınıflandırılırlar. V0 yanma dayanımı iyi V2 yanma dayanımı düşük malzeme olarak sınıflandırılır [161].

Doğal lifler ve polimerler organik malzemelerdir ve kendilerine alev verildiğinde mekanik ve ısı özellikleri düşer. Doğal lifler her biri farklı sıcaklıklarda bozulan,

selüloz, hemiselüloz, pektin, balmumu, linyin gibi yapılardan meydana geldiği için farklı bozunma sıcaklıkları ve ağırlık kaybı gösterirler. Son yıllarda yeşil kompozitlerin farklı otomotiv parçaları [145], [162], yapı malzemelerinde [4], [163] ve havacılık [164], [165] uygulamalarda kullanılması nedeniyle yanma dayanımlarının artırılması en önemli konulardan biri haline gelmiştir. Doğal lifin selüloz içeriğini azaltarak, kristaliteyi artırarak, kompozitlerin polimerizasyonunu azaltarak veya kompozit yapıya alev geciktirici ilavesi ile yeşil kompozitlerin yanma direnci iyileştirilebilir [89]. Sıklıkla kullanılan matris malzemesi olan PLA'nın yanıcılığı diğer liflerin çoğuna kıyasla daha yüksek bir LOI değerine sahiptir, yani daha fazla oksijen gerektirdiğinden tutuşması zordur. Alev geciktiriciler tutuşmayı geciktirmek, yanma sürecini yavaşlatmak, duman oluşumunu azaltmak ve hatta malzemenin kendi kendine sönmesini sağlayarak suretiyle hayati bir işlevi yerine getirirler. Bu nedenle, sadece yangının başlama riskini değil, aynı zamanda yangının yayılma riskini de azalttıklarından olası bir durumda insanların kaçması için zaman tanırırlar. Alev geciktirici seçimi, kullanılan matris malzemesinin türüne ve kompozitin üretim yöntemine bağlıdır. Doğal lifler de yaygın olarak kullanılan, yoğunlaştırılmış fazda işlev gören ve lif yapısını kömüre dönüştüren fosfor ve nitrojen esaslı alev geciktiricilerdir. Termoplastik polimerler için en yaygın olarak kullanılan alev geciktiriciler ise, nanokiller, metal hidroksitlerdir (alüminyum hidroksit/magnezyum hidroksit), grafit, amonyum polifosfattır. Metal hidroksitler, yüksek sıcaklıklarda ekzotermik reaksiyonlara girerek, yangın oluşmasını yavaşlatan buhar salınımı yaparlar. Metal hidroksitlerin yüksek yüklemelerde kullanılması gerekir ve genellikle mekanik özellikler üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir. Fosfat esaslı sistemler, polimerin ayrışmasına müdahale eder ve kömür oluşumunu destekler. Alev geciktirici kaplamalar, bir bariyer kaplama görevi görerek yanmayı yavaşlatırlar. Yanma esnasında şişen kaplamalar, ısı olarak işlev gören karbonlu bir tabaka oluşturur [87]. Katkı maddesi, alev geciktiriciler genellikle ABS plastikler, polikarbonatlar, yüksek etkili polistiren, poliolefinler, poliamidler veya polibütilen tereftalat gibi termoplastiklere uygulanır. Bileşenlerin doğrudan karıştırılmasıyla veya alev geciktirici bir masterbatch ile karıştırılarak eklenirler. Reaktif alev geciktiriciler genellikle bir reçine öncüsü ile kimyasal bir reaksiyonla eklenir. Genellikle epoksi,

poliüretan gibi termoset plastikler için kullanılırlar [166]. Yeşil kompozitlerin ısı özellikleri, polimer malzeme tipine, lif-matris ara yüzey bağının kuvvetine, lifin kompozit yapıdaki ağırlıkça yüzdesine ve lifin şekline bağlıdır [167].

**Tablo 2.8** Doğal liflerin ve cam lifinin ısı bozunma sıcaklıkları [168]–[172]

| Lif              | Başlangıç Bozunma Sıcaklığı (°C) | Isıl Bozunma Sıcaklığı (°C) |
|------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| Keten            | 200                              | 310-323                     |
| Selüloz          | 290                              | 300-367                     |
| Hint keneviri    | 215-262                          | 340-365                     |
| Hindistan cevizi | 228                              | 384                         |
| Kenevir          | 250                              | 390                         |
| Sisal            | 209                              | 345-347                     |
| Rami             | 221                              | 357                         |
| Kenaf            | 229-238                          | 364                         |
| Pamuk            | 232                              | 330                         |
| Ananas           | 128                              | 320-344                     |
| Cam              | 586                              | --                          |

Tablo 2.8’de görüldüğü üzere, doğal liflerin ısı bozunma başlangıç sıcaklıkları yaklaşık olarak 200 °C’den başlar ve 310-390 °C arasında azami ısı bozunma sıcaklığına ulaşırlar. Cam lifinin ısı bozunma sıcaklığı doğal liflere göre çok daha yüksek olup 500 °C’nin üzerindedir. Doğal liflerin ısı bozunması 50–100 °C arasında nemin uzaklaşması, 200–300 °C arasında hemiselülozun ayrışması ve 400–500 °C arasında linyin ve selüloza bağlı kilo kaybının meydana gelmesi şeklindedir. Bazen lif içerisinde çok düşük oranda nem olduğundan ilk aşama görülmeyebilir. Tablo 2.9’da biyokompozitlerde sıklıkla kullanılan polimer

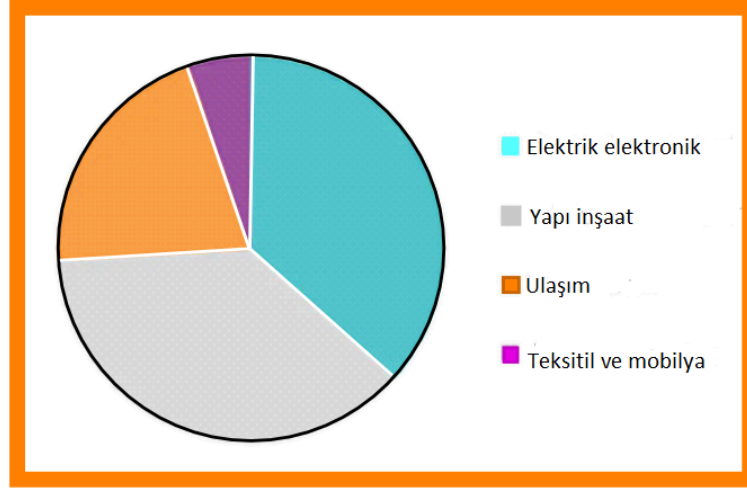
matrislere ait farklı kaynaklardan derlenen camsı geçiř, erime sıcaklıkları ve LOI deęerleri verilmektedir. İlave edilen doęal liflerin ısıl bozunma bařlama sıcaklıęı polimer matrislerden dūřuk olduęundan, biyokompozitlerin içerisindeki doęal lif takviye miktarı arttıka ısıl kararlılıęı azalır ve ısıl bozunması da artar [173]. Netnapa ve arkadaşları [179], PLA/kenaf yeřil kompozite fosfor esaslı halojen içermeyen alev geciktirici (NP-100) ilave etmiřlerdir. NP-100 alev geciktirici ilavesi ile PLA matrisin tutuřabilirlięi iyileřirken kompozitlerin eęme dayanımının ve eęme modūlūnūn azaldıęı belirtilmiřtir. Kandola ve arkadaşları [66], PLA/keten ve PP/keten kompozitler hazırlamadan ōnce doęal liflere amonyum sūlfamat, amonyum bromūr, guanidin dihidrojen fosfat, bir fosfor ve nitrojen içeren organofosfat ve son olarak guanilūre metilfosfonat olmak ūzere 4 farklı alev geciktirici iřlem uygulamıřlar. Yapılan UL-94 testi sonuçlarına gōre tūm alev geciktirici uygulamaları PLA/keten kompozitin yanma dayanımını artırarak V2'den V0'a dūřūrmūřtur. Ancak, PP/keten kompozitte sadece organofosfonat alev geciktirici ile V0 deęeri elde edilebilmiřtir. PLA/keten kompozitte, ketenin dehidrasyon ayrıřması esnasında açıęa çıkan su, PLA'yı hidrolize edip daha az yanıcı malzeme ūretilmesini saęlayarak PLA'nın ayrıřmasını ve alevlenebilirlięini yavařlatmıřtır. Alev geciktirici ilavesi ile PP matrisin ısı yayımı %30 oranında azalmıřtır. Matris malzemelerinin TGA grafiklerinde alev geciktirici ilavesi ile kūtle kaybının ve bozunma sıcaklıęının arttıęı gōrūlmektedir. Genellikle, yanma geciktiriciler, kompozit ūretiminden evvel eriyik termoplastik matrise ilave edilir. Alternatif yōntem ise yanma geciktiricilerin liflere uygulanmasıdır. Tekstil uygulamasında kullanılan geleneksel yōntem, kumařların ped / kuru sertleřtirme teknięi kullanılarak yangın geciktirici solūsyonlar ile iřlenebilir. Bu yōntem, liflere ve kumařlara alev geciktiriciler uygulamak için yaygın olarak kullanılan tekstil terbiye iřlemlerinden biridir. İřlemde, lifler veya kumařlar alev geciktirici ōzeltiye batırılır, ardından fazla ōzeltiyi sıkıřtırmak için silindirlerden geçirilir. Sonrasında, lifler veya kumařlar ōzūcūyū buharlařtırmak için bir fırında kurutulur. Alev geciktirici ile arasında daha yūksek bir etkileřim elde etmek için lifler veya kumařlar 1–3 dakika sūreyle daha yūksek sıcaklıkta (genellikle 160–180 ° C) bařka bir fırında kurutulur. Pamuk gibi selūlozik lifler için yanma geciktiriciler uzun yıllardır kullanılmaktadır [65].

**Tablo 2.9** Polimerlerin oksijen sınır endeksleri (LOI) ve geçiş sıcaklıkları [37], [62], [89], [116], [159]–[161], [174]–[178]

| Polimer<br>Malzeme | Camsı geçiş sıcaklığı (T <sub>g</sub> )<br>(°C) | Erime Noktası (T <sub>m</sub> )<br>(°C) | LOI (%)   |
|--------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------|
| PLA                | 45-60                                           | 150-162                                 | 20-32     |
| PLA+%25<br>keten   | 63.9                                            | 155                                     | 28        |
| PLLA               | 55-65                                           | 170-200                                 |           |
| PHB                | 5-15                                            | 168-182                                 | 31        |
| TPU                | -10-(-50)                                       | 145                                     | Yanıcı    |
| Nişasta            | 60                                              | 110-115                                 | 23        |
| Epoksi             | 70-167                                          | --                                      | 23        |
| ABS                | 122                                             | 190-270                                 | 25        |
| ABS+%30 cam        | 122                                             | 190-270                                 | 28        |
| Naylon 6/6,        | 50                                              | 250-269                                 | 20-29     |
| Polietilen         | 120                                             | 110                                     | 17.4      |
| Polipropilen       | -15                                             | 160-176                                 | 17.4-18.6 |
| Polistiren         | 95                                              | --                                      | 18.3      |
| Polikarbonat       | 150                                             | 100-110                                 | 25-27     |
| PVC                | 87                                              | 100-260                                 | 37-47     |

İnorganik, organofosfor, nitrojen esaslı ve halojen esaslı olmak üzere dört ana alev geciktirici kimyasal vardır. Bununla birlikte, geleneksel alev geciktiricilerin çoğu, üretim, uygulama, yanma sırasında ve imha edildiği esnada çevresel zehirli tehditler oluşturmaktadır. Sonuç olarak, daha çevre dostu alev geciktirici katkıları veya yangına dayanıklı sistemler bulmak için yeni yollar aranmaktadır. Örneğin, yeni inorganik esaslı, nano killer ve zehirli olmayan yeşil kimyasal katkıları üzerine çalışmalar devam etmektedir. Otomotiv sektörü için, Motorlu Araç Güvenliği standardı, numunelerin yatay yanma hızının 102 mm dk<sup>-1</sup>'yi geçmemesini şart koşar. Çoğu durumda, alev geciktirici malzemelerin kullanılması kompozitin mekanik özelliklerini olumsuz etkiler. Bu nedenle, yapılan çalışmalar genelde alev geciktiricinin oranını optimize edilerek ilave edilmesi yönündedir. Alev geciktirici olarak kullanılan borlu bileşikler zehirli gaz salınımı yapmadıkları ve doğal kaynaklardan elde edildikleri için çevre dostudurlar. Borlu bileşikler, yanma sırasında polimer zincirin oksidasyonunu engelleyen camsı bir tabaka oluşturarak, polimerin oksijen ile temasını keserler. Böylece yanmanın oluşmasını engellerler [180]. Bor bileşikleri (çinko borat, amonyum borat, metal boratlar veya boraks) ve silikon (silikalar ve organosilanlar) camsı bir bor veya silikat bariyeri oluşturur [154]. Bor bileşikleri özellikle çinko borat polimerik malzemelerin yanma dayanımının artırılmasında kullanılan inorganik bir katkı maddesidir. Genellikle oksitler ve su, (x)ZnO·(y)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(z)H<sub>2</sub>O'nun bir kombinasyonu olarak tasvir edilirler ve çok farklı bor bileşiği vardır. Ancak, bunların çok azı polimerde alev geciktirme etkinliği ve ısı kararlılık sağlar. Özellikle kömür oluşumunu sağlayan, duman ve parlama önleyici olarak da işlev gören çinko borat alev geciktirici olarak en çok kullanılan bor bileşiklerinden birisidir. Bor bileşikleri sadece alev geciktirici veya duman bastırıcı olarak değil aynı zamanda, korozyon önleyici, aşınmaya karşı dayanım artırıcı, zirai gübre ve temizlik ürünü olarak farklı alanlarda kullanılır [180]. Borik asit ve bor oksit, yanıcı uçucuları da seyrelten bir soğutucu görevi görür. Ayrıca bor oksit (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), alttaki malzemeyi daha da koruyan yüzeysel bir bariyer oluşturur. Ayrıca, polimerlere eklenen ve yangın gazlarının etkisi altında radikal tuzaklar olarak hareket eden serbest bırakan dolgu maddeleri de vardır. Aynı zamanda, yanıcı ve zehirli gaz halindeki yanma ürünlerinin ve ayrıca yanma hızını ve sıcaklığı azaltan oksijenin seyrelmesine neden olan büyük miktarlarda

yanıcı olmayan gazların (örnek; N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> veya CO<sub>2</sub>) salınması da faydalıdır. Bir malzemenin ısı kapasitesini artıran dolgu maddeleri de örneğin, antimon, çinko veya demir oksitler ilavesi yanma dayanımı artırır. Doğal lif takviyeli kompozitlerin yanmazlık özellikleri ve yanma hızları UL 94 koni kalorimetresi ve sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır.



**Şekil 2.22** 2019 Yılı AB endüstriyel ölçekte alev geciktirici uygulamaları [181]

Avrupa Birliğinde inşaat ve otomotiv sektörünün COVID-19 nedeniyle gerçekleşen yaklaşık %25.7'lik küçülme sonucu alev geciktiricilerin tüketimi de azalmıştır. Almanya, Avrupa'daki toplam otomobil üretiminin üçte birine katkıda bulunan 41 montaj ve motor üretim tesisiyle Avrupa otomotiv pazarına liderlik ediyor. Otomotiv sektörünün önde gelen üretim üslerinden biri olan Almanya, ekipman, malzeme ve bileşen, motor parçaları ve diğer tüm sistem bileşenlerinin üretimine ev sahipliği yapmaktadır. Almanya'nın 2019'daki otomotiv üretimi, 2018'e göre %9 düşüş yaşadı, 2019'daki üretim 4.661.328 adet olarak kaydedilmiştir. Ancak, 2020'de otomobil imalat sanayi COVID-19 nedeniyle zorunlu bir duraklama yaşamıştır. Almanya örneği üzerinden tüm dünya genelinde meydana gelen otomotiv, inşaat ve elektronik sektörlerindeki duraksamalar alev geciktirici kimyasalların tüketimini de azalmıştır. Şekil 2.22'de 2019 yılında Avrupa ülkelerinde kullanılan alev geciktiricilerin sektörel dağılımı verilmektedir. Buna göre alev geciktirici kullanım sırasıyla inşaat, elektrik elektronik ve otomotiv sektöründe ağırlıklı kullanılmıştır [181].

# 3

## MALZEME VE YÖNTEM

### 3.1 Malzeme

Tez kapsamında üretilen kompozit malzemelerde, matris olarak polilaktik asit (PLA) takviye malzemesi olarak keten lifi tercih edilmiştir. Ticari PLA (LX175) Total Corbion şirketinden satın alınmıştır. PLA'nın yoğunluğu  $1.24 \text{ g cm}^{-3}$  ve artı monomer oranı ise %0.3'ten daha azdır. Şirket verilerine göre PLA'nın ergime sıcaklığı  $155 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , camsı geçiş sıcaklığı  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  'dır. Keten lifleri iç piyasadan hasır şeklinde tedarik edilmiş olup lif hazırlama işlemleri deneysel çalışmalar kapsamında yapılmıştır. Şekil 3.1.'de hazırlanmış keten lifi ve PLA granülleri görülmektedir.



**Şekil 3.1** Kompozit bileşenleri; a) keten lifi, b) polilaktik asit (PLA)

Ester esaslı termoplastik poliüretan (TPU) Ravago PetroKimya firmasından (Türkiye) hibe olarak alınmıştır. TPU'nun yoğunluğu  $1.18 \text{ g cm}^{-3}$ , çekme dayanımı  $24 \text{ MPa}$  ve kopana kadar olan uzaması %750 olarak verilmiştir. Keten liflerinin kimyasal yıkama işleminde kullanılan sodyum hidroksi (NaOH) yüksek saflıkta olup Merck firmasından tedarik edilmiştir. Maleik anhidrit ara yüzey bağlayıcı ajanı (Fusabond E226) ise DuPont Türkiye'den hibe olarak alınmıştır. Maleik anhidritin ergime sıcaklığı  $102 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ve yoğunluğu  $0.93 \text{ g cm}^{-3}$ 'tür. Bor bileşikleri çinko borat, borik asit, boraks ve üleksit Eti Maden Firmasından (Türkiye) hibe olarak alınmıştır. Boraks penta hidrat  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  formülasyonu ve  $+1.18 \text{ mm}$   $-0.075 \text{ mm}$  partikül boyutuna sahiptir. Kompozit üretiminde kullanılan iç

kaydırıcının akışkanlığı 350 olup Ela Kimya (Türkiye) firmasından tedarik edilmiştir.

## 3.2 Kompozitlerin Üretimi

### 3.2.1 Keten Liflerinin Hazırlanması

Hasır halinde tedarik edilen keten lifleri öncelikle boyutlandırılmıştır. Keten liflerinin mekanik ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi için çekme testleri ve FTIR analizi uygulanmıştır. Şekil 3.2’de görülen keten bitkisi hasır şeklinde alınmıştır. Keten lifleri ilk olarak endüstriyel bir matbaa giyotini ile Şekil 3.2’de görüldüğü üzere 5-10 cm arasında boyutlandırılmıştır. Sonrasında, elde makas yardımıyla 1-3 cm olacak şekilde kesilmiştir.

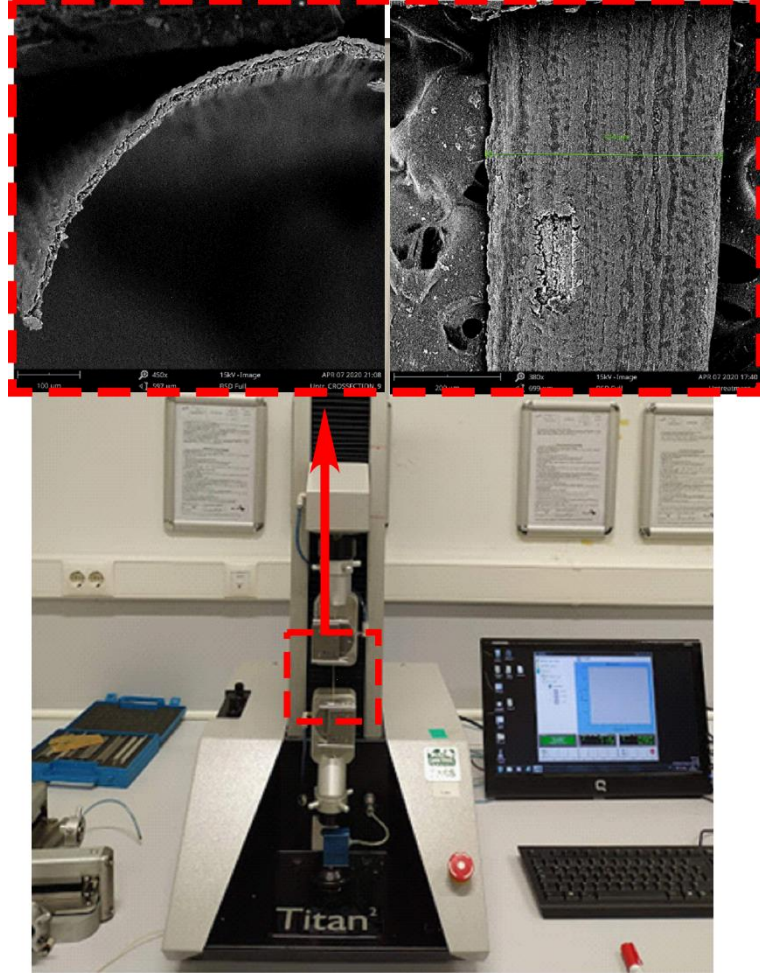


Şekil 3.2 Keten lifinin hazırlanması

### 3.2.2 Keten Liflerinin Mekanik Özellikleri

Keten liflerinin mekanik özellikleri bilinmediğinden alkali işlemi öncesinde ve sonrasında liflere çekme deneyi yapılmıştır. Çekme deneyinde her bir gruptan en az 15 lif kopana kadar çekilerek uzama ve kuvvet değerleri cihazdan alınmıştır. Keten liflerinin dayanımını hesaplayabilmek için çekme testi uygulanmış liflerin koptuğu yerlere en yakın kısmından kesilerek taramalı elektron mikroskobu (SEM) numuneleri hazırlanmıştır. Numuneler incelenmeden önce şarjlanmayı önlemek için altın ile kaplanmıştır. SEM ile kesit ve enlerinden (Şekil 3.3’te) en az

3 fotoğraf alınmıştır. Bu fotoğraflar İmage Pro Plus programı yardımıyla ölçülerek liflerin kesit alanları hesaplanmış olup ortalama çekme dayanımı ve kopana kadar uzama değerleri hesaplanmıştır.



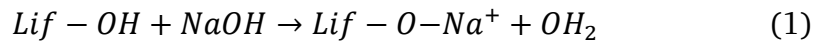
**Şekil 3.3** Keten lifi çekme test cihazı ve SEM resimleri

Keten liflerinin mekanik özelliklerini belirlemek için Şekil 3.3 'de görülen 100 N yük hücreğine sahip iplik çekme cihazı ile çekme testi uygulanmıştır.

### 3.2.3 Alkali Muamelesi (NaOH)

Tez çalışması kapsamında, %1, %5 ve %10 alkali yoğunluğundaki çözeltilerde 1 saat lifler yıkanmıştır. Sonrasında keten liflerinin pH değerinin nötrleştirmek için saf su yardımıyla durulama işlemi yapılmıştır. Daha sonra keten lifleri bir gün süre ile havada kurutulmuştur. Sonrasında liflerin içerisinde bulunan tüm nemin alınabilmesi için fırında 60 °C'de bir gün boyunca kurutulmuştur.

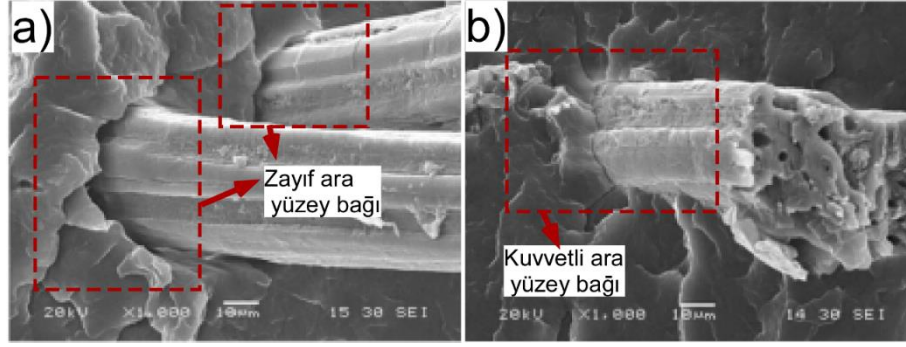
Alkali işlemleri, doğal liflerin matrisle yapışma özelliklerini iyileştirmek için yaygın olarak kullanılan en basit, en ekonomik ve etkili bir yöntemdir. Bu yöntemde, doğal liflerin selülozik moleküler yapısı, sodyum hidroksi (NaOH) kullanılarak etkinleştirilir. Alkali muamelesi, lif parçalanma ve ayrışma hızını artırır. Kısa uzunluktaki kristaller üreterek ve depolimerizasyonu ile doğal selüloz I ve selüloz III'un yapısını değiştirir. Alkali işlemi ile yüzeyden belirli miktarlarda linyin ve hemiselülozun giderilmesi ve pektin, kalıntı, bal mumu ve diğer organik bileşiklerin tamamen sökülmesi sağlanır. Atıkların uzaklaştırmasından sonra, yüzeyde daha fazla selüloz molekülü açığa çıkarılır ve daha fazla sayıda reaksiyon yüzeyi elde edilir ve kristalite artar. Böylece, liflerin polimerik matrisle doğrudan bağ kurabileceği yüzey elde edilmiş olur. Alkali işlemi sonucunda meydana gelen reaksiyon şu şekildedir:



Literatürde [13], [18], [23], [142], [182]–[190], %5 ve %6 alkali işlenmiş biyokompozitlerin yüksek çekme, eğme ve darbe dayanımına sahip oldukları görülmüştür. Asumani ve arkadaşları [187] kenaf lif için %1'den %8'e kadar 8 farklı alkali yoğunluğunda yıkamışlardır. Araştırmacıların sonuçları; %5 yoğunluğa kadar liflerin çekme dayanımının arttığı, %5 ve %6 alkali yoğunlukta en iyi çekme dayanımının elde edildiği yönündedir. Liflerin çekme dayanımı %6 alkali yoğunluğundan sonra düştüğü görülmüştür. Boopathi ve arkadaşları [182] palmye liflerini %5, %10 ve %15 yoğunluğunda alkali ile yıkamışlar %5 alkali işlemi sonucunda biyokompozitlerin dayanımının önemli ölçüde arttığını bildirmişlerdir. Benzer bir çalışmada [184], abaka lifi için yapılmış olup yine en iyi sonuçlar %5 alkali yoğunluğunda bulunmuştur. Yukarıda verilen literatürde alkali işleminin uygulama süresi 30 dakika ile 8 saat arasında farklılık göstermektedir.

### 3.2.4 Maleik Muamelesi

Maleik anhidrit, lif takviyeli kompozitlerin mekanik özelliklerini ve ara yüzey bağını kuvvetlendirmek, lif yüzeyini etkinleştirmek ve polimer matrisle bağlayıcı ajan olarak da kullanılan bir yöntemdir.



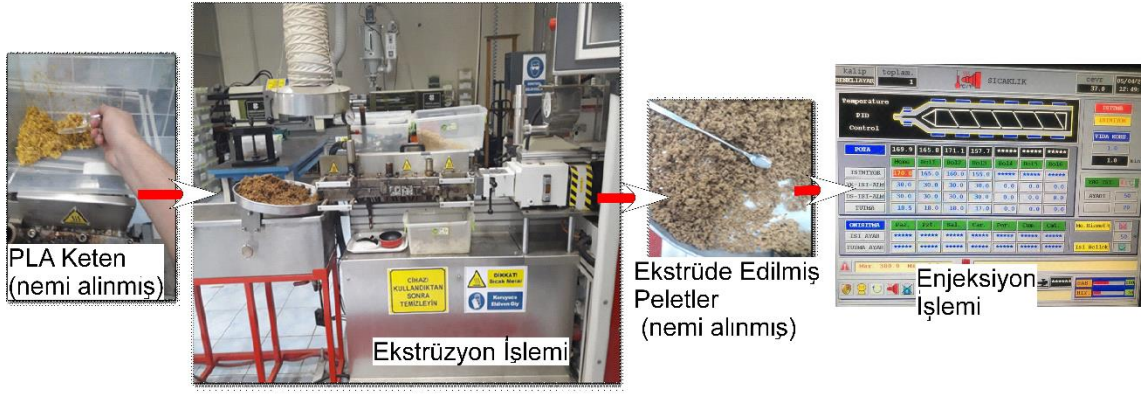
**Şekil 3.4** SEM resimleri; a) herhangi bir işlem uygulanmamış, b) maleik işlemi uygulanmış jüt/PP kompozitler [52]

Diğer kimyasal işlemlerden temel farkı, maleik anhidritin (MA) sadece lif yüzeyini değil, aynı zamanda lif-matris arasında daha iyi ara yüzey oluşmasına katkı sağlamasıdır. Ara yüzey bağının artmasıyla matristen takviyeye daha fazla yük aktarmak mümkün olur. Böylece kompozitin birçok mekanik özelliği artar. Şekil 3.4 a)'da ara yüzey bağının zayıf olduğu ve lif çıkması hataları gözlemlenirken Şekil 3.4 b)'de maleik anhidritin ara yüzey bağını kuvvetlendirdiği, matrisin lifi sardığı ve lif çıkması hatalarının olmadığı görülmektedir. Maleik anhidrit, polimerik matris ile karbon-karbon kovalent bağ oluşturabilir ve ayrıca liflerin hidroksil grupları ile birleşerek bir köprü görevi görür [87].

### 3.2.5 Ekstrüzyon Ve Enjeksiyon Yöntemleri

Çalışma kapsamında üretilen kompozitler çift vidalı ve eş dönüş yönlü ekstrüder ve plastik enjeksiyon kullanılarak üretilmiştir. PLA'nın ve keten liflerinin havadaki nemden etkilenmemeleri için her adım öncesi hammaddelere ve karışımlara nem alma işlemi uygulanmıştır. Ekstrüzyon makinesinin (Mikrosan Türkiye) L/D oranı 30 olup vida boyu 750 mm ve vida çapı 25 mm'dir. Ekstrüzyon sırasında lifler sıcaklığın etkisiyle ısıl oksidasyona uğrayarak kararma yapabilirler bu da daha yüksek sıcaklıklarda mekanik bozulmaya neden olabilir. Ekstrüzyon sıcaklıkları yapılan literatür [10], [20], [191] ve deneme çalışmaları sonunda 165–170–180–190°C olarak belirlenmiştir. Takviye yoğunluğu arttıkça vida hızının düşürülmesi karışımın homojenliği açısından önemlidir. Bu nedenle, vidanın dönme hızı dakikada 75 (rpm) olarak ayarlanmıştır. Ekstrüzyon öncesi karıştırılacak ham malzemeler %1 hassasiyete sahip bir terazi ile tartılmıştır.





Şekil 3.6 Biyokompozitlerin üretim adımları

### 3.3 Deneysel Çalışmalar

Tez çalışması kapsamında üretilen biyokompozitlerin otomotiv sektöründe kullanılabilmesi için mekanik, fiziksel ve kimyasal olmak üzere çeşitli deney ve analizlere başvurulmuştur. Ayrıca, otomotiv sektörü için gerekli olan nem-su tutma ve yanmazlık özellikleri incelenmiştir. Kompozitlerin ve PLA'nın mekanik özelliklerini belirlemek için çekme, eğme, darbe ve sertlik deneyleri yapılmıştır. Kompozitlerin ve matris malzemelerini ısı, kimyasal ve termo-mekanik özelliklerinin belirlenmesi için FTIR, MFI, TGA, DMA ve DSC analizleri yapılmıştır. Kompozitlerin ve PLA'nın fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için su tutma, MFI, Arşimet yoğunluk tayini ve mikroskop incelemeleri yapılmıştır.

#### 3.3.1 Çekme Deneyi

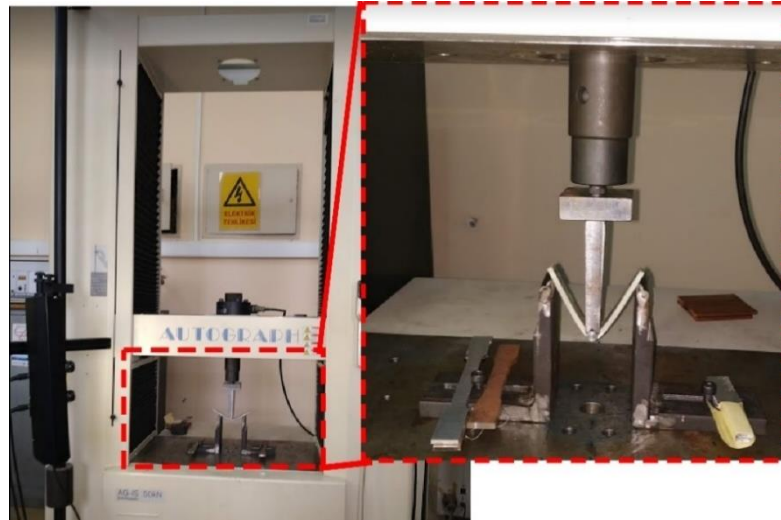
Malzemelerin çekme deneyi ASTM D638-14 standardına uygun olarak Alşa (5KN) çekme cihazı kullanılarak yapılmıştır. Çekme deneyi, üretilen yeşil kompozitlerin çekme dayanımı, elastiklik modülü ve kopana kadarki uzaması gibi önemli mekanik özellikleri belirlemek için uygulanmıştır. Çekme deneyi sonuçlarının güvenilirliği için her bir gruptan en az 5 numune test edilerek ve standart sapmadan faydalanılarak ortalama sonuçlar bulunmuştur. Çekme deneyi oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Biyokompozitler ve polimerler 1mm dk<sup>-1</sup> hızla kopana kadar çekilmiştir.

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (3.1)$$

Formül 3.1’de E elastiklik modülü,  $\sigma$  maksimum gerilme değeri ve  $\varepsilon$  yüzde uzama değerini ifade etmektedir.

### 3.3.2 Üç Nokta Eğme Deneyi

Üç nokta eğilme testleri kompozitlerin ve matris malzemelerinin eğilme dayanımı, eğilme modülü ve esnekliği hakkında bilgi almak için 50 kN yük altında Shimadzu AG-IS çekme test cihazı ile ASTM D790-17 standartlarına uygun bir şekilde yapılmıştır. Şekil 3.7’de görüldüğü üzere iki mesnet arasına yerleştirilen numunelere üstten radüse sahip çene ile bastırılarak deney uygulanmıştır. Mesnetler arası mesafe standartta belirttiği üzere numune kalınlığının 16 katı olacak şekilde ayarlanmıştır. Deney hızı Formül 3.2’den hesaplanarak  $1.78 \text{ mm dk}^{-1}$  olarak ayarlanmıştır. Yük hücresinden alınan kuvvet ve uzama verileri ile numunelerin geometrik şeklinden faydalanılarak; deney hızı formül 3.1’den, eğme deneyi sırasındaki uzama formül 3.3’ten, eğme modülü formül 3.4’ten ve eğme dayanımı formül 3.5’ten hesaplanmıştır. Her bir deney grubu için en az 5 deney yapıp aritmetik ortalaması alınmıştır.



Şekil 3.7 Üç nokta eğme deneyi düzeneği

$$R = \frac{ZL^2}{6d} \quad (3.2)$$

$$\varepsilon_f = \frac{6Dd}{L^2} \quad (3.3)$$

$$E_B = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad (3.4)$$

$$\sigma_f = \frac{3PL^2}{2bd^2} \quad (3.5)$$

Formüllerdeki  $\sigma$  numunenin kaldırabildiği en yüksek gerilim miktarı, D numunenin merkezindeki azami sapma miktarı, P en yüksek yük, d numunenin kalınlığı, b numunenin eni, L iki mesnet arasındaki mesafeyi ifade eder.  $E_B$  numunenin eğme modülü, m yük-şekil değişim eğrisinin eğimi olarak gösterilmektedir, Z standart olup 0,01 değeri alınır, R şekil değişim hızıdır.

### 3.3.3 Darbe Deneyi

Kompozit malzemelerin ve matris malzemesinin darbe dayanımının belirlenebilmesi için izod çentiksiz darbe deneyi BS EN ISO 179-1:2010 standartına göre yapılmıştır. Enjeksiyon kalıbından alınan eğme numuneleri ilgili standartta belirtilen boyutlara göre hazırlanıp Zwick marka darbe deneyi cihazı ile gerçekleştirilmiş olup 15 J'lük ve 6 J'lük çekiç 3.8 m s<sup>-1</sup> hızla vurarak deneyi gerçekleştirmiştir. Numunelere “tip A” geometrisinde ve boyutlarında çentik açılmıştır. Darbe deneyinde numunenin kırılma enerjisi skaladan okunup, formül 3.6 kullanılarak darbe dayanımları hesaplanmıştır.

$$A_c U = \frac{E_c}{hb} 10^3 \quad (3.6)$$

Formülde  $A_c U$  darbe dayanımı (kJ m<sup>-2</sup>),  $E_c$  kırılma enerjisi (J), h numunenin kalınlığı (mm), b numunenin kenarı ile çentik ucu arası mesafeyi ifade etmektedir.

### 3.3.4 Shore D Sertlik Deneyi

Kompozitlerin ve PLA'nın yüzeyinden Shore D cihazı ile en az 6 ölçüm alınarak sertlik değerleri bulunmuştur.

### 3.3.5 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi (FTIR)

Maleik anhidritin kompozit yapıdaki oluşumunu araştırmak ve matris ve lif arasındaki ara yüzey etkileşimleri belirlemek için fourier transform kızılötesi

(FTIR) spektroskopisi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, PLA/MAH yapısının oluşumunu ve TPU ile PLA arasındaki ara yüzey etkileşimlerini incelemek için (FTIR) yapılmıştır. Tüm veriler oda sıcaklığında ve  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  kızılötesi spektrum aralığında  $4 \text{ cm}^{-1}$  sinyal çözünürlüğünde kaydedilmiştir.

### 3.3.6 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Biyokompozitlerin, polimer matrislerin ve saf PLA'nın erime ( $T_m$ ) ve camsı geçiş ( $T_g$ ) gibi önemli geçiş sıcaklıklarını ve kristallik derecesini ( $X_c$ ) belirlemek için DSC analizi uygulanmıştır. DSC analizleri Perkin Elmer, DSC cihazı ile ısıtma soğutma profili kullanılarak yapılmıştır. Nemsiz ortamda tutulan 6 ila 9 mg ağırlığındaki numuneler,  $20 \text{ ml dk}^{-1}$  akışa sahip azot ortamında  $10 \text{ dk}^{-1}$  sıcaklık artış hızında  $-50$  ila  $250^\circ\text{C}$  aralığında ısıtılıp soğutularak analize tabi tutulmuştur. İlk olarak numuneler oda sıcaklığından  $50^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılmış ve sıcaklıkta izotermal olarak 1 dakika tutulmuştur. Sonra,  $-50^\circ\text{C}$ 'ye soğutulup 1 dakika sabit tutulmuştur. Son olarak, numuneler soğutulmadan önce tekrar  $250^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılıp  $30^\circ\text{C}$ 'ye soğutulmuştur. Her numunenin DSC analizi yaklaşık 56 dakika sürmüştür. DSC analizinde alüminyum altlık kullanılmış olup cihazın kalibrasyonu  $10 \text{ dk}^{-1}$  için saf platin malzeme için yapılmıştır. Numunelerin kristalite oranları formül 3.7 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$X_{(\% \text{ crystallinity})} = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_c)}{(W_{PLA} \times \Delta H_m^\circ)} 10^2 \quad (3.7)$$

Formülde burada  $\Delta H_c$  kristalleşme entalpisidir,  $W_{PLA}$  saf PLA'nın ağırlık oranıdır,  $\Delta H_m$  her bir numunenin füzyon ısıdır,  $\%100$  kristal PLA için füzyon ısısı ( $\Delta H_m$ ) olup literatürden [20], [192]  $93.6 \text{ J g}^{-1}$  olarak alınmıştır.

### 3.3.7 Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Dinamik mekanik analiz, polimer matrisin ve biyokompozitlerin termo-mekanik özelliklerini ve takviye elamanlarının etkisini incelemek için uygulanan hassas bir yöntemdir. DMA yöntemi, malzemelerin sertlik, sönümlleme modülü ( $E'$ ) ve sönüm değerleri ( $\tan \delta$ ) gibi viskoelastik özelliklerini ve malzemelerin camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesi için uygulanmaktadır. Gerilme DMA analizi, Perkin Elmer – DMA 8000 cihazı kullanılarak  $-50^\circ\text{C}$  ile  $150^\circ\text{C}$  arasındaki sıcaklıklarda

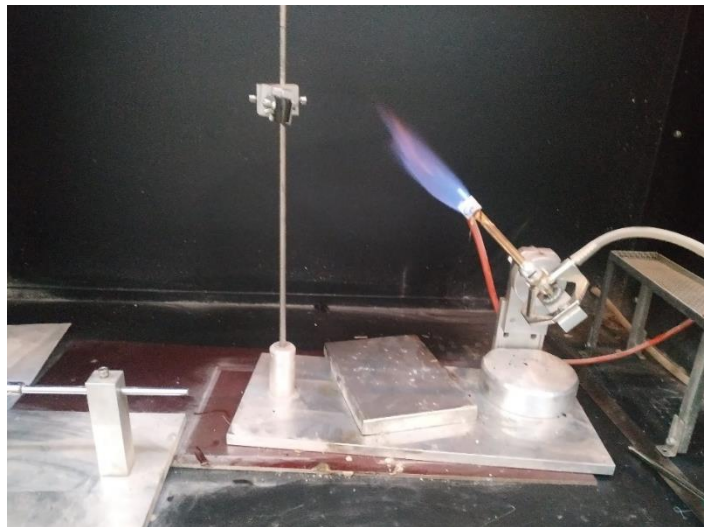
gerçekleştirilmiştir. DMA analizleri azot ortamında  $5\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$  ısıtma hızında ve 1 Hz. frekansta uygulanmıştır. DMA numuneleri, 10 mm x 10 mm x 4.2 mm boyutlarında hassas kesme makinesi ile kesilmiştir.

### 3.3.8 Isıl Bozunma Analizi (TGA)

Numunelerin ısıl bozunma sıcaklığını ve ısıl kararlılığını belirlemek için termogravimetrik analiz SII Nanoteknoloji Exstar TG/DTA 6300 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Matris malzemeleri ve biyokompozit numunelere, nitrojen atmosferinde  $10\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$  ısıtma hızı ile  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ila  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında, nitrojen gazı ortamında 53 dakika süreyle testler uygulanmıştır.

### 3.3.9 UL-94 Dikey Yanma Deneyi

Üretilen kompozitlerin ve matris malzemesinin yanma dayanımlarının tespit edilebilmesi ve kompozit yapıya ilave edilen bor bileşiklerinin yanma dayanımına etkilerini incelemek için UL94 testi yapılmıştır. Şekil 3.8’de UL-94 testi yapılan test cihazı görülmektedir. Üretilen kompozitlerin yanmazlık testleri UL-94 test standartına göre yapılmıştır. Plastik malzemenin yanmazlık sınıfı test laboratuvarında gerçek alev ile yatay ve dikey olarak test edilir. Bununla birlikte elektrik elektronik sektöründe tercih edilen sınıflar dikey yanma sınıflarıdır. Numuneye alttan alev tutulur ve bekin üst kısmı ile kenar arasında 10 mm bir boşluk bırakılır. İlk olarak numuneye alev 10 s uygulanır ve alev en az 30 cm geri çekilir. Alevin sönüp sünmediği, eğer söndüyse sönme süresi not edilir.



Şekil 3.8 UL-94 Yanma Test Cihazı

Numuneye sönme sonrasında ikinci kez 10 s boyunca alev uygulanır ve sönme süresi not edilir. üçüncü kez 10 s alev tutulan numunenin sönmesi ve damla sonrasında alttaki pamuğun tutuşup tutuşmamasında yola çıkarak yanma dayanımı V0, V1 ve V2 olarak sınıflandırılır [193]. UL-94 belirli bir uygulama için yanıcılığa yönelik kabul edilebilirlik kriterlerini açıklamak üzere tasarlanmıştır. Bu standartta yer alan test yöntemleri, standart boyutlu numuneleri içermektedir ve sadece kontrollü laboratuvar koşullarında küçük bir açık alev veya radyant ısı kaynağına karşı cihazlarda kullanılan malzemelerin yanıcılık özelliklerini ölçmek için kullanılmaktadır.

**Tablo. 3.1** UL-94 testi tutuşabilirlik oranları

| Test Kriterleri                                                                                | UL 94 V0    | UL 94 V1     | UL 94 V2     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|--------------|--------------|
| Alev uygulandıktan sonra numunenin kendi kendini söndürme süresi                               | $\leq 10$ s | $\leq 30$ s  | $\leq 30$ s  |
| Ardışık 10 alev uygulamasından sonra numunenin toplamda kendini söndürme süresi                | $\leq 50$ s | $\leq 250$ s | $\leq 250$ s |
| İkinci alev uygulamasından sonra kendini söndürme ve telin kızarma süresi                      | $\leq 30$ s | $\leq 60$ s  | $\leq 60$ s  |
| Numunenin tamamen yanması                                                                      | Hayır       | Hayır        | Hayır        |
| Yanma anında numuneden düşebilecek eriyiklerin alt plaka üzerinde tutuşması istenmeyen malzeme | Pamuk       | Pamuk        | Kağıt        |

Test sonrası alınan bilgiler Tablo 3.1 ‘deki verilere göre tanımlanmaktadır. UL-94 testi, dikey konumda yerleştirilmiş numunenin yanma ve kendi kendine sönme süresini ölçer. Test numunesinin üst kısmı bir mandalla üst çeneye kenetlenir ve brülör doğrudan numunenin altına yerleştirilir. Test hem yanma hem de parlama

sürelerini ve yanan test numunesinin damlamasını değerlendirerek bir sonuca varır.

V-0: Eğer alev 10 s içerisinde sönerse ve damlama olmazsa

V1: Eğer alev 30 s içerisinde sönerse ve damlama olmazsa

V2: Eğer alev 10 s içerisinde sönerse ve damlama olmazsa

### 3.3.10 Su Tutma

Genel olarak doğal liflerin ve polimer matrisin suya ilgileri yüksektir. Bu nedenle, biyokompozitlerin ve polimer matrislerin su tutma oranlarının tespiti ve MAH, bor takviyelerinin biyokompozitlerin su tutma özelliklerine katkılarını belirlemek için su tutma çalışmaları ASTM D-570 standardına göre yapılmıştır. Numuneler ilk olarak 60 °C sıcaklıkta en az 4 saat kurutularak içerilerindeki nem alınmıştır. Sonra fırından alınarak oda sıcaklığına gelir gelmez 1/10000 hassasiyete sahip terazi ile kuru ağırlıkları tartılmıştır. Numunelerde suya atıldıktan sonra belirgin bir boyutsal değişiklik olmadığı için su tutma miktarları sadece ağırlık farkı formülü (3.8) ile hesaplanmıştır. Tartılan numuneler arıtılmış su dolu kaba tamamen batırılmıştır sonrasında istenilen zaman aralığında sudan çıkarılan numunelerin üzerindeki su kuru kumaş parçası veya kâğıt havlu ile silinmiştir. Yüzeyi kurulan numuneler vakit kaybetmeden tartılıp tekrar suya atılmıştır. Su tutma deneyi numunelerin tamamen suya doyması için 30 gün boyunca devam etmiştir.

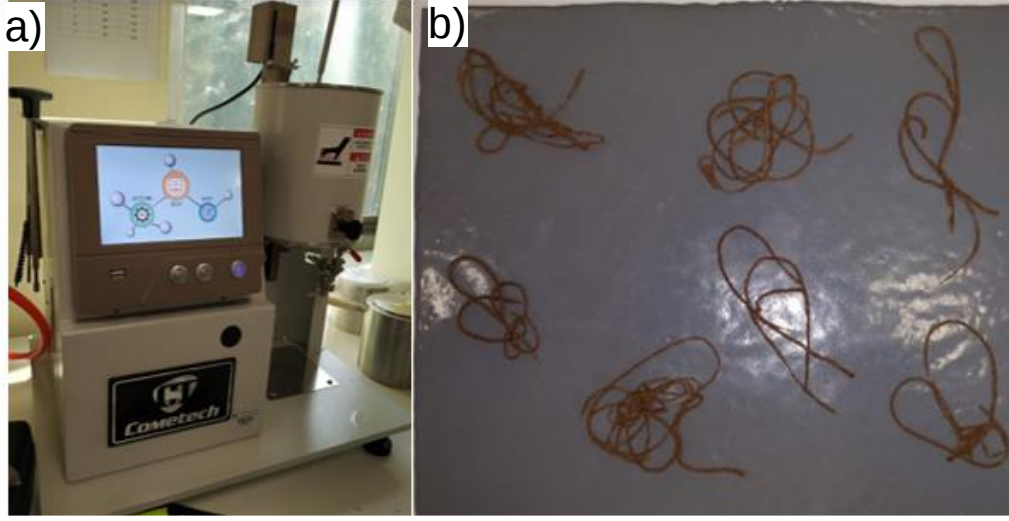
$$\% \Delta W_t = \frac{W_t - W_k}{W_k} 100 \quad (3.8)$$

Formüllerde  $\Delta W(t)$  belirli bir zaman için yüzde su tutma miktarını,  $W_t$  numunelerin belirli bir zaman sonraki ıslak ağırlığını,  $W_k$  ise numunelerin kuru ağırlığını ifade etmektedir.

### 3.3.11 Erime Akış İndeksi (MFI)

Erime akış indeksi (MFI) ölçümleri, saf PLA, PLA TPU bileşikler ve biyokompozitler için ASTM D1238'e göre 2.16 kg yük altında 190 °C'de MFI cihazları (Cometech

Company Tayvan) kullanılarak yapıldı. Şekil 3.9 a)'da MFI test cihazı, Şekil 3.9 b)'de test sonrası numunelerin resimleri görülmektedir.



Şekil 3.9 a) MFI ölçüm cihazı, b) MFI deney numuneleri

### 3.3.12 Taramalı Elektron Mikroskobu ile Morfolojik Analizler

Biyokompozitlerin dağılımını, morfolojisini ve ara yüzey bağıını incelemek için Phenom World XL taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. İzod kırılma yüzeyinden kesilen numuneler SEM incelemesi öncesi elektrostatik yüklenmeyi önlemek ve net resimler elde etmek için püskürtme cihazı (Q 150 Hollanda) kullanılarak 25 s süresince altın kaplandı. Sonrasında kırık yüzeylerden 15 kV elektron bombardımanı ile görüntüler alındı. Ayrıca SEM incelemelerinde PLA matris içerisinde TPU'nun dağılımını görmek içinde yararlanılmıştır. Keten lifine uygulanan alkali işlemi sonrasında lifin yüzey değişimini gözlemlemek ve su tutma deneyi sonrasında kompozit yapıdaki değişimi gözlemlemek için SEM incelemesi yapılmıştır. Bor Bileşiklerinin kompozit yapıdaki dağılımı ve ara yüzey bağı incelenmiştir.

### 3.3.13 Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) Ve Yüzey Pürüzlülüğü

EDS analizi keten lifindeki alkali muamelesinin ispatı ve bor bileşiklerinin kimyasal bileşimlerini görmek için numunelere uygulanmıştır. EDS analizleri 15KV enerji kullanılarak nokta ve haritalama şeklinde uygulanmıştır. EDS analizleri ve yüzey pürüzlülüğü değerleri Phenom World XL taramalı elektron mikroskobundaki (SEM) modüller kullanılarak yapılmıştır. Yüzey pürüzlülüğü

alkali işlemleri öncesi ve sonrasında keten lifinin yüzey pürüzlülüğünün değişimini göstermek için uygulanmıştır. Yüzey pürüzlülüğü numunenin en az 5 farklı yerinden uygulanıp ortalama değer deney sonucu olarak verilmiştir.

### 3.3.14 Arşimet Yoğunluk Tayini

Polimer ve kompozitlerin yoğunlukları Arşimet yoğunluk ölçüm cihazı (Radwag, Polonya) kullanılarak oda sıcaklığında ve %50 bağıl nem ortamında yapıldı. Yoğunluk ölçümleri ağırlığı bilinen numuneler suya atılıp bir dakika beklenip sudaki ağırlıkları ölçülmüştür. Her bir malzeme grubu için en az 3 farklı numune test edilmiştir. Kompozitlerin teorik yoğunlukları formül 3.9 ve 3.10'dan hesaplanmıştır.



Şekil 3.10 Arşimet yoğunluk ölçüm cihazı

$$\rho_c = \rho_f V_f + \rho_m V_m \quad (3.9)$$

$$\frac{1}{\rho_c} = \frac{W_f}{\rho_f} + \frac{W_m}{\rho_m} \quad (3.10)$$

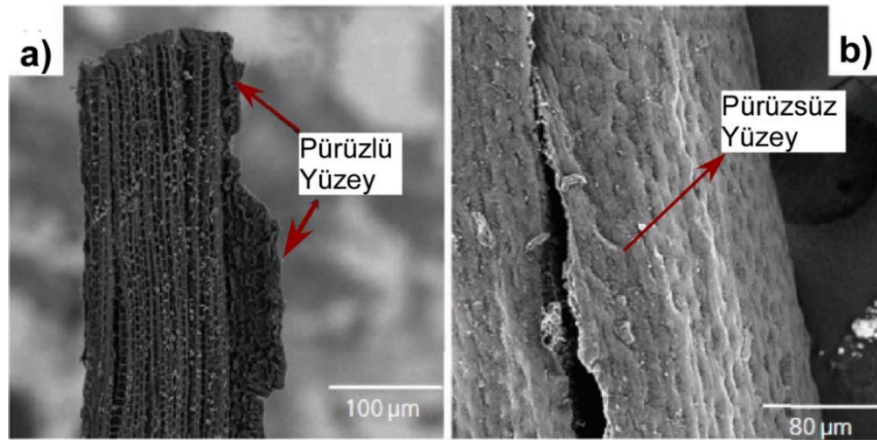
Formül 3.8'de  $\rho_c$  kompozitin yoğunluğunu,  $\rho_f$  lifin yoğunluğunu,  $\rho_m$  matrisin yoğunluğunu ve  $V_f$  lifin hacmi,  $V_m$  matrisin hacmini ifade eder. Formül 3.9'da  $W_f$  ve  $W_m$  sırasıyla lifin ve matrisin kompozit yapıdaki ağırlıklarını ifade etmektedir. Şekil 3.10'da yoğunluk ölçümü yapılan Arşimet cihazının resmi verilmektedir.

#### 4.1 Alkali Muamelesi

Tez kapsamında keten lifi ile matris arasındaki bağı kuvvetlendirmek için sodyum hidroksi (NaOH) ile alkali muamelesi yapılmıştır.

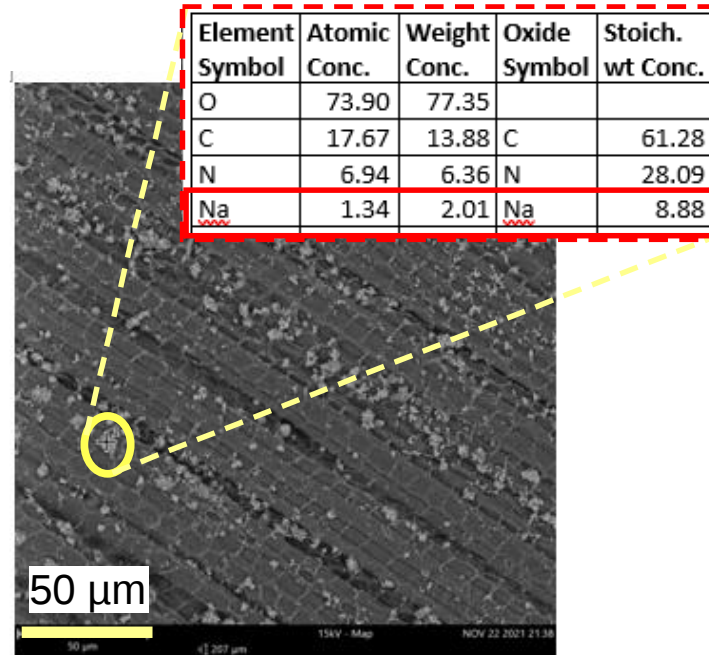
##### 4.1.1 Alkali Muamelesinin Keten Lifine Etkisi

Alkali muamelesi doğal lifte başlıca iki etkiye neden olabilir; ilki selüloz içeriğini ve sayısını artırarak lif yüzeyindeki reaksiyona girecek bölgeleri çoğaltır. İkincisi lifin pürüzlülüğünü artırarak lif-matris arasında şekilsel bağlanma oluşmasını sağlar. Ayrıca, alkali işlemi sonrasında liflerin yüzeylerindeki hidrojen bağları bozulur, bu da yüzey pürüzlülüğünün artmasına ve liflerin hidrofilik yapısının azalmasına neden olur. Dahası artan yüzey pürüzlülüğü matris ile lifi şekilsel olarak birbirine kilitlenerek kuvvetli bir ara yüzey bağı yapmasını sağlar. Şekil 4.1'de alkali işlemi görmüş ve herhangi bir işlem görmemiş keten lifi görülmektedir. Alkali işlemi sonrasında keten lifinin yüzey pürüzlülüğünün arttığı görülmektedir. Alkali işlemi doğal lif takviyeli kompozitlerin mekanik ve ısı özelliklerinde iyileşme sağladığı literatürde verilmektedir [129], [53], [130], [149],[150]. Alkali işlemi sırasında NaOH'ın oranı iyi ayarlanmalıdır aksi takdirde liflerin ayrılmasına ve zarar görmesine neden olabilir.



Şekil 4.1 a) Alkali işlemi görmüş, b) alkali işlemi görmemiş keten lifi

Cordeiroa ve arkadaşları [194] yapmış oldukları araştırmada, alkalın işleminin, liflerin yüzeyindeki hemiselülozu, aromatik kısımları ve kısmi linyin depolimerizasyonundan oluşan polar olmayan molekülleri söktüğünü bildirmişlerdir. Alkali işleminin, odun dışı liflerin kimyasal bileşenleri üzerinde daha güçlü bir etkisi vardır. Ayrıca, liflerin ıslanabilirliğini ve özgül etkileşiminde dikkate değer bir iyileşme sağlamışlardır. Venkateshwaran ve arkadaşları [195], Muz lifi takviyeli epoksi matrisli kompozitin mekanik özellikleri üzerinde çeşitli konsantrasyonlarda (%0.5, %1, %2, %5, %10, %15 ve %20) alkali işlemi (NaOH) işlemi uygulamıştır. Sonuçlar, diğer işlenmiş ve işlenmemiş lif kompozitlerle karşılaştırıldığında, %1 NaOH ile iyileştirilmiş lif takviyeli kompozitlerin daha iyi özelliklere sahip olduğunu bildirmişlerdir. Bununla birlikte, alkali konsantrasyonunun artması, lif yüzey hasarına yol açarak, mekanik özellikleri düşürebilir. Weyenberg ve arkadaşları [9] keten lifini oda sıcaklığında 20 dakika boyunca %1, %2 ve %3 alkali %1 silan işlemine tabi tutmuşlardır. İşlem uygulanmış ve uygulanmamış keten takviyeli epoksi matrisli kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemişler. Kimyasal işlemler kompozitin eğme dayanımında önemli artışa neden olmuştur. Kimyasal işlemler sonrasında kompozit malzemeler enine mukavemette %250'ye kadar ve enine modülde %500'e kadar artış göstermiştir.



**Şekil 4.2** Alkali işlemine tabi tutulmuş keten lifinin EDS analizi sonuçları

Şekil 4.2’de alkali muamele edilmiş keten lifinin EDS sonuçları görülmektedir. EDS analizi sonrasında lif yüzeyinde doğal liflerde bulunması gereken N, C, ve elementlerinin dışında Na’da olduğu görülmektedir. Yapılan nokta analizinde Na atomik yoğunluğu 1.34, ağırlıkça yoğunluğu ise 2 olarak bulunmuştur. Oksijen ile yapmış olduğu kimyasal bağı oranı 8.88 olarak ölçülmüştür. EDS analizi sonrasında liflerin alkali işlemine tabi tutulduğu ispatlanmıştır.

**Tablo 4.1** Keten lifine ait mekanik özellikler

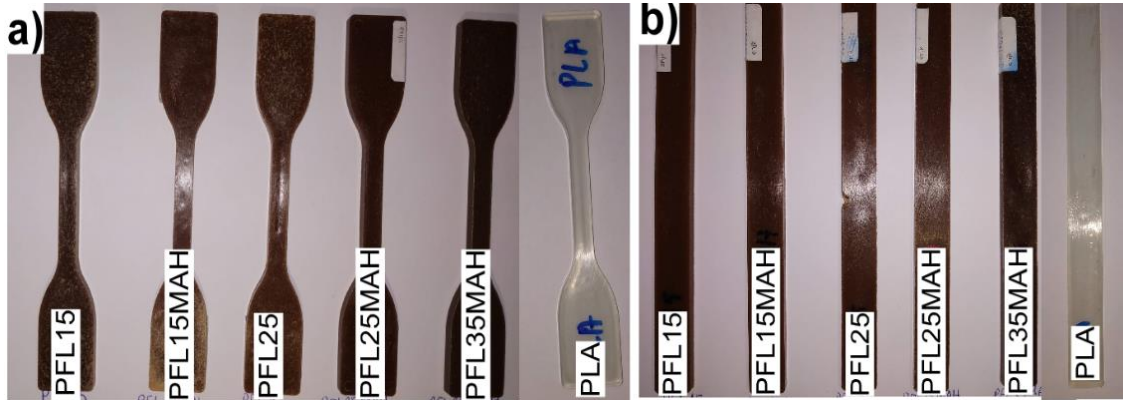
| Numune Adı | Ortalama çekme gerilmesi (MPa) | Kopma uzaması (%) | Deneysel olarak SEM’den alınan kesit alanı (mm <sup>2</sup> ) |
|------------|--------------------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------|
| Keten Lifi | 450±121                        | 3.78±0.25         | 5.01 x10 <sup>2</sup> ± 0.057                                 |
| %1 NaOH    | 510±154                        | 4.4±0.59          | 3.2x10 <sup>2</sup> ±0.23                                     |
| %5 NaOH    | 505±172.5                      | 3.1±0.86          | 2.2x10 <sup>2</sup> ± 0.02                                    |
| %10 NaOH   | 398±191                        | 3.03±0.3          | 3.3x10 <sup>2</sup> ±0.21                                     |

Alkali muamelesi keten lifinin selüloz oranını ve reaksiyona girecek lif alanını artırır. Ham keten lifinin ortalama çekme dayanımı 450 MPa olarak bulunmuştur. Literatürde tek keten lifinin çekme dayanımı 345 ile 1830 MPa [117], [196], yüzde uzaması %1.2 ile 3.5 arasında [13], [117], [188], [197] ve elastiklik modülü 27 ile 80 GPa [117] arasında değiştiği bildirilmiştir. Tablo 4.1’e baktığımızda çekme dayanımı ve yüzde uzama sonuçlarının literatürle benzerlik gösterdiği anlaşılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda elastiklik modülü hesaplanamamış olduğundan keten lifinin elastiklik modülü bilgileri literatürden alınmıştır. Tablo 4.1’de %5 ve %1 alkali işlenmiş liflerin çekme dayanımlarının hemen hemen aynı oldukları görülmektedir. Sawsen ve arkadaşları [186], %6 alkali işlemi uygulanmış keten lifinin çekme dayanımını 982±200 MPa ham keten lifinin çekme dayanımını ise 849±480 MPa olarak bildirmişlerdir. Alkali işlemi sonucunda keten liflerinin ortalama çekme dayanımı artmıştır ancak deney sonuçlarındaki standart sapmanın yüksek olmasından dolayı kesin bir sonucu varmak doğru olmayacaktır. Arbelaiz ve arkadaşları [13] ise ham keten lifinin ortalama çekme dayanımı 802 MPa, %5 alkali işlenmiş keten lifinin ortalama

çekme dayanımını ise 572 MPa olarak bildirmişlerdir. Tablo 4.1'deki deneysel sonuçlarda ise %5, %1 alkali işleminin ortalama çekme dayanımını artırdığı görülmektedir. %10 alkali uygulanmış liflerin ortalama çekme dayanımı değerleri 398 MPa olarak bulunmuş olup tablodaki en düşük değerdir. Her ne kadar %1 NaOH ile muamele edilmiş keten lifinin mekanik özellikleri %5 ve %10 NaOH muamele edilen liflerden biraz iyi çıkmış olsa dahi literatürden anlaşılabacağı üzere kompozit yapıda en iyi sonucu %5 NaOH alkali işlemi göstermiştir. Bu nedenle tez çalışmasında, biyokompozitler %5 alkali ile muamele edilmiştir.

## 4.2 Yeşil Kompozitlerin Hazırlanması

Tablo 4.2'de farklı oranlarda hazırlanmış biyokompozitler verilmektedir. %5 alkali muamelesi uygulanmış keten lifleri ve ham keten lifleri PLA içerisine ağ. %15, ağ. %25 ve ağ. %35 olacak şekilde takviye edilmiştir. Ayrıca lif-matris ara yüzey bağını kuvvetlendirmek için %5 oranında maleik anhidrit ilave edilmiş kompozitlerde üretilip PFL15MAH, PFL25MAH ve PFL35MAH olarak adlandırılmıştır. Enjeksiyon yöntemi ile üretilen çekme ve eğme numuneleri Şekil 4.3'de görülmektedir.



**Şekil 4.3** Enjeksiyon işlemi sonrasında numunelerin gerçek resimleri; a) çekme numuneleri, b) eğme

Hazırlanan kompozitlerin hacimce keten oranları PFL15, PFL25, PFL15MAH, PFL25MAH ve PFL35MAH için sırasıyla, %12.8, %21.5, %12.5, %21.3 ve %30.3 olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 4.2** Üretilen kompozitlerin karışım oranları

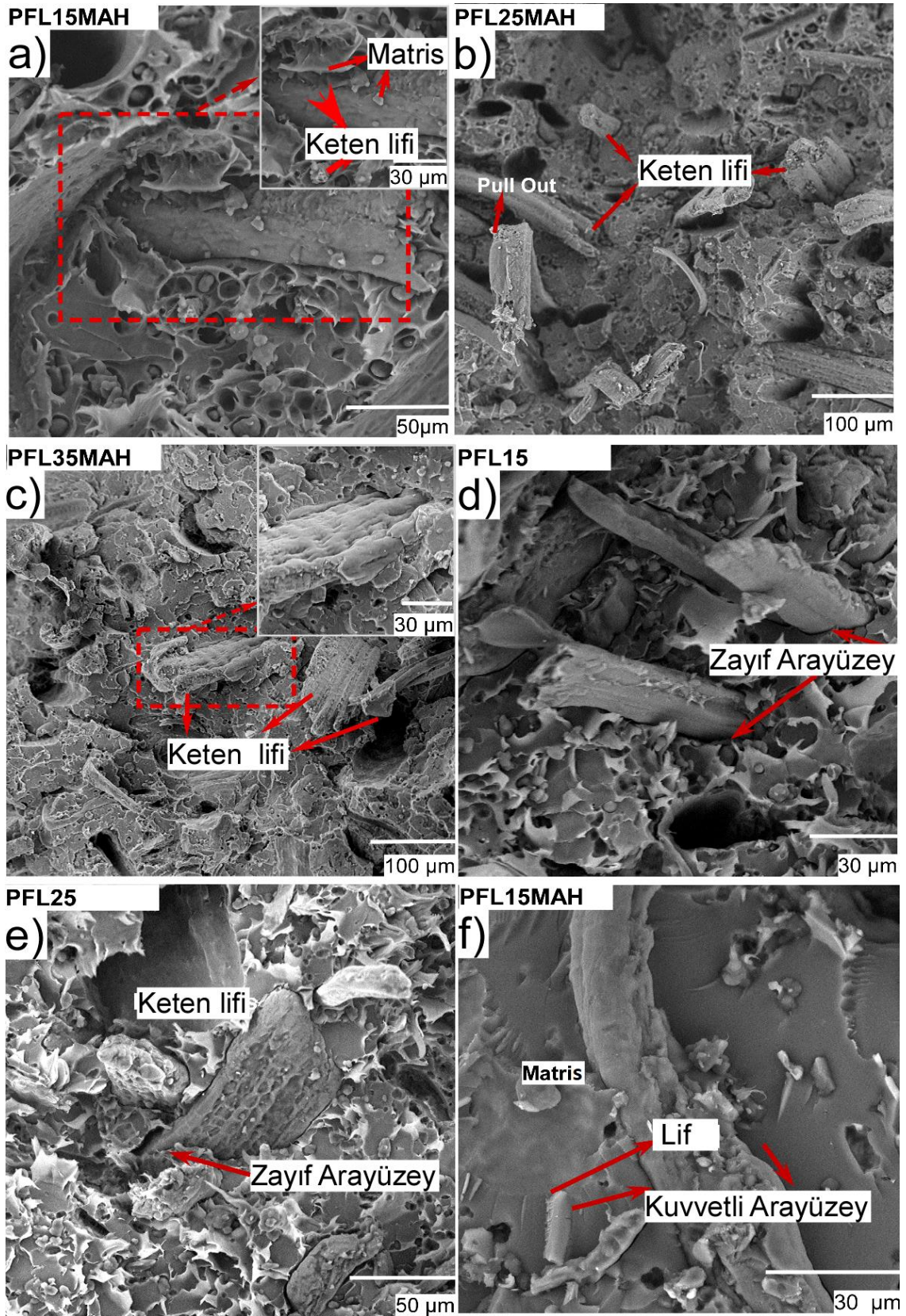
| Numune    | Kompozit; PLA/Keten/MAH |               |
|-----------|-------------------------|---------------|
|           | (% Ağırlıkca)           | (% Hacimce)   |
| PLA       | 100/0/0                 | 100/0/0       |
| PFL15     | 85/15/0                 | 87.2/12.8/0   |
| PFL25     | 75/25/0                 | 78.5/21.5/0   |
| PFL15 MAH | 85/15/5                 | 80.8/12.5/6.7 |
| PFL25MAH  | 75/25/5                 | 71.9/21.3/6.8 |
| PFL35 MAH | 65/35/5                 | 62.8/30.3/6.9 |

### 4.3 Alkali Muamelesi ve Maleik Anhidrit İlavesinin Kompozitlerin Fiziksel Özelliklerine Etkisi

Üretilen kompozitlerin çalışma ortamında beklenen özellikleri karşılayıp karşılamadığını ve genel olarak özelliklerinin belirlenebilmesi için fiziksel, mekanik, ısı ve kimyasal testler yapılmıştır. Isı ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için DSC, TGA, DMA ve FTIR analizleri yapılmıştır. Mekanik özellikleri etkilerini incelemek için çekme, eğme ve darbe deneyleri uygulanmıştır. Alkali ve maleik anhidritin kompozitlerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi için yoğunluk, MFI ve taramalı elektron mikroskobu incelemeleri yapıldı.

#### 4.3.1 Kompozitlerin Morfolojisinin İncelenmesi

Üretilen yeşil kompozitlerin SEM incelemelerinde matris-lif ara yüzey bağı incelenmiştir. MAH ilavesi ile ara yüzey bağının arttığı ve matrisin lifi sardığı görülmüştür. Şekil 4.4 a)- c) ve f)'de görüldüğü üzere matrisin keten lifini tam olarak bağladığı, istenilen bir ara yüzey elde edildiği görülmektedir.

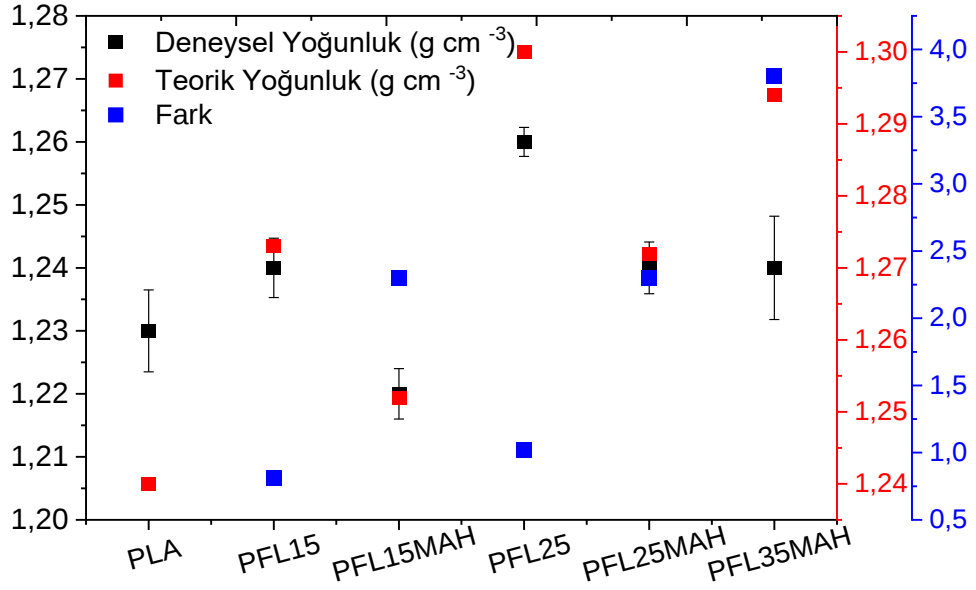


**Şekil 4.4** Keten lifi takviyeli PLA kompozitlerin SEM görüntüleri; a) PFL15MAH, b) PFL25MAH, c) PFL35MAH, d) PFL15, e) PFL25, f) PFL15MAH

Ayrıca alkali işlemi ile keten yüzeyinin pürüzlü hale gelmesi ve reaktif katmanların ortaya çıkarılması da matrisin keten lifi ile iyi bir ara yüzey yapmasını sağlamıştır. Alkali muamelesi keten lifi yüzeyinde bulunan hemiselüloz, linyin, balmumu ve yağlar gibi yüzey bileşenlerini söküp reaksiyona girecek hidroksil gruplarını ortaya çıkartmıştır. Ayrıca elde edilen pürüzlü yüzey sayesinde hem reaksiyona girecek alan artmıştır hem de matris life şekilsel olarak bağlanma imkânı bulmuştur. Böylece, kovalent bağlarına [10] sahip mekanik olarak da bağlanmış kuvvetli kompozitler üretilmiştir. Şekil 4.4 d) ve e)'de ise alkali işlemi uygulanmamış ve MAH bağlayıcı ajan ilave edilmemiş kontrol numunelerine ait SEM resimlerinde ara yüzey bağının zayıf olduğu, lif ile matris arasında boşluklar olduğu görülmektedir. Dahası lif etrafında boşluklar ve çatlaklar görülmektedir. Bu çatlaklar kompozitler su ile buluştuğunda suyun kolayca içlere doğru yayınmasına neden olur. Aynı zamanda, liflerin su tutup şişmesi sonrasında mevcut çatlaklar genişleyerek ara yüzeyin tamamen yok olmasına neden olur.

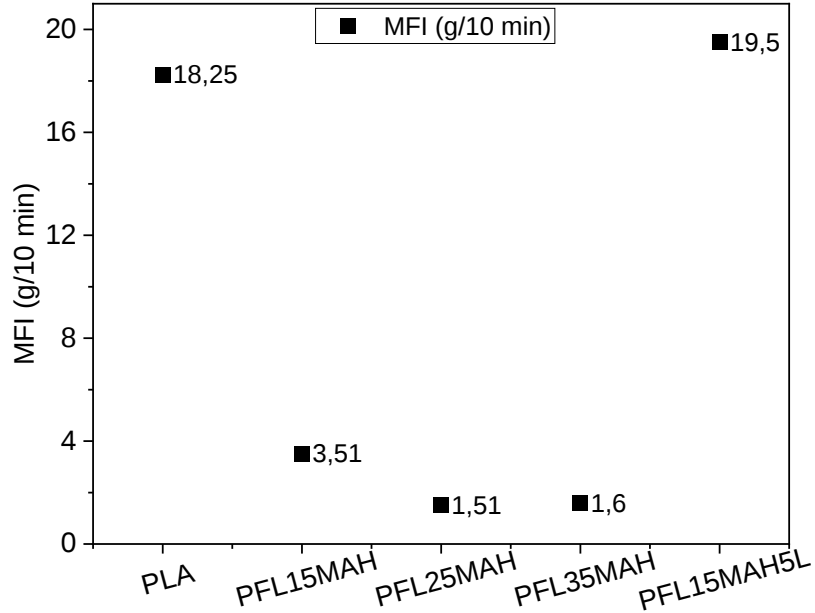
#### **4.3.2 Alkali Muamelesi ve Maleik Anhidritin Kompozitlerin Yoğunluklarına ve Eriyik Akış İndeksine Etkisi**

Üretilen yeşil kompozitlerin sıkışma miktarını anlamak için yoğunluk ölçümü yapıldı. Şekil 4.5'te kompozitlerin deneysel olarak ölçülen ve teorik olarak hesaplanan yoğunluklarının sonuçları verilmektedir. PLA'nın  $1,23 \text{ g cm}^{-3}$  olarak ölçülen yoğunluğu teorik yoğunluğuna ( $1,24 \text{ g cm}^{-3}$ ) çok yakın çıkmıştır. PFL15 (ağ. %15 kütle keten) ve PFL25 (ağ. %25 kütle keten) kompozitler için, teorik yoğunluk sırasıyla  $1,27$  ve  $1,29 \text{ g cm}^{-3}$  hesaplandı. PFL15MAH, PFL25MAH ve PFL35MAH (ağ. %35 keten) kompozitler için teorik yoğunluklar sırasıyla  $1,25$ ,  $1,27$  ve  $1,29 \text{ g cm}^{-3}$  olarak hesaplanmıştır. Teorik hesaplamalarda keten lifinin yoğunluğu  $1,5 \text{ g cm}^{-3}$  ve MAH'ın yoğunluğu  $0,93 \text{ g cm}^{-3}$  olarak alınmıştır. PFL15, PFL15MAH, PFL25, PFL25MAH ve PFL35MAH deneysel yoğunlukları sırasıyla,  $1,24$ ,  $1,22$ ,  $1,26$ ,  $1,24$  ve  $1,24 \text{ g cm}^{-3}$  olarak bulunmuştur. Yeşil kompozitlerin ölçülen yoğunlukları ile teorik yoğunlukları arasında %2.4-%3.8 arasında küçük farklılıklar vardır. Bunun muhtemel nedenleri; kompozitlerin içinde bulunan havanın etkisi ve ketenin sıkışma oranının düşük olması ile açıklanabilir.



Şekil 4.5 PLA ve kompozitlerin yoğunluk değerleri

Kompozitlerin deneysel ve teorik yoğunlukları hesaplanarak özgül dayanım ve özgül modülleri hesaplanabilmektedir. Ayrıca, deneysel olarak elde edilen yoğunluk sonuçları enjeksiyon yöntemi ile üretilen kompozitlerin sıkışma miktarı ve üretim kalitesi hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlamaktadır.



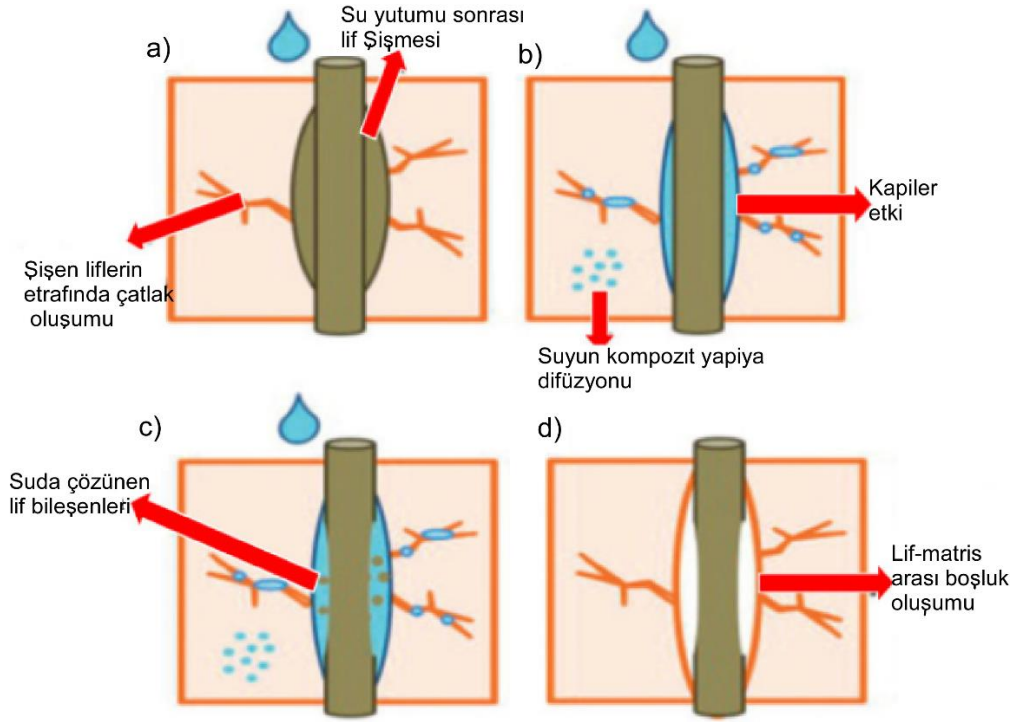
Şekil 4.6 PLA ve kompozitlerin MFI değerleri

Yeşil kompozitler ekstrüzyon ve enjeksiyon esnasında malzemenin akışının zayıf olduğu veya motor dönüş hızını düşürdüğü görülmüştür. İç kaydırıcılar ekstrüzyon aşamasında karışımların daha iyi yoğrulması, ekstrüzyon gücünün

azaltılması ve daha homojen bir karışım elde etmek için kullanılırlar. Şekil 4.6 PLA ve yeşil kompozitlerin 190 °C sıcaklıkta 2.16 kg yük altında yapılan MFI değerleri görülmektedir. PLA'nın akıcılık değeri 18.25 g 10<sup>-1</sup> dk iken sırasıyla, %15, %25 ve %35 keten ilavesi ile akıcılık değerleri düşmüştür. Üretimin kolaylaştırılması ve yoğrulmanın iyileşmesi için PFL15MAH adlı numuneye %5 organik iç kaydırıcı takviye edilerek PFL15MAH5L adlı bir numune daha üretilmiştir. İç kaydırıcı ilavesinin kompozitlerin 1.5 ile 3.6 arasında değişen MFI değerini 19.5'e çıkarttığı görülmüştür.

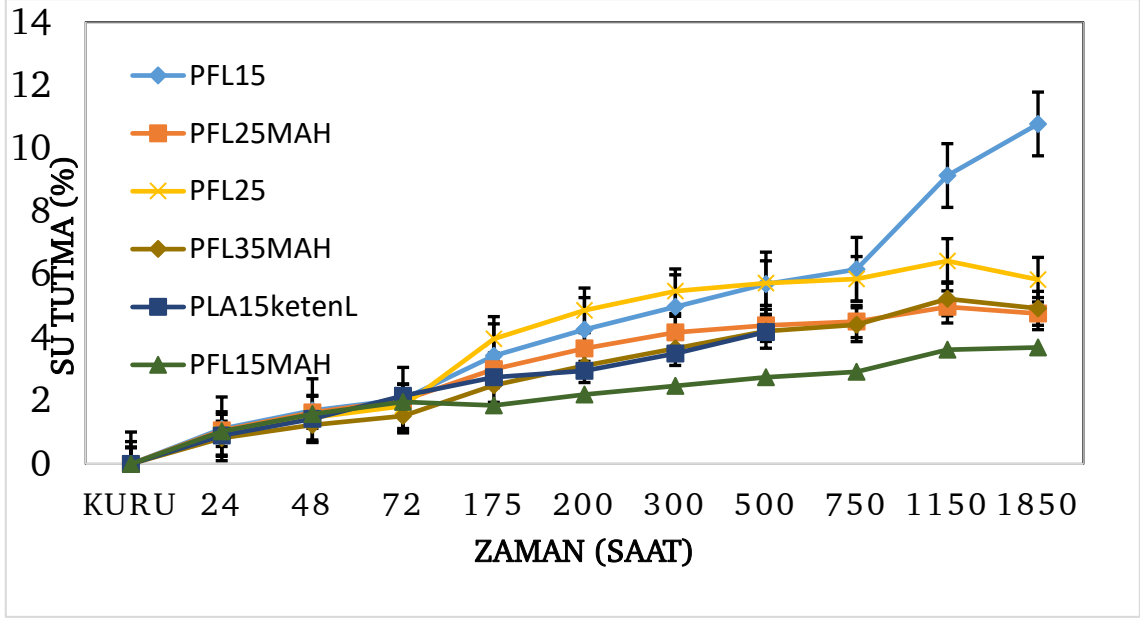
#### **4.3.3 Alkali Muamelesi ve Maleik Anhidritin Kompozitlerin Su Tutma Özelliklerine Etkisi**

Çalışmanın amacı, üretilen yeşil kompozitlerin su tutma miktarının tayini ve maleik anhidrit ve alkali işleminin su tutma özelliklerine etkilerinin incelenmesidir. Bu nedenle üretilen 6 farklı kompozit malzeme su tankına bırakılarak zamana bağlı olarak su tutma oranı hesaplanmıştır. Yeşil kompozitlerin önemli iki kısıtından birisi olan su tutma özelliğinin belirlenmesi ve mekanik özelliklere etkisi tez çalışması kapsamında tüm kompozitlerde araştırılmıştır. Doğal liflerin hidrofilik yapısından dolayı su tutumunun yüksek olması mekanik özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Şekil 4.7'a) da görüldüğü üzere suyun ortamda bulunması öncelikle lifleri şişirerek matris etrafında mikro çatlak oluşturmaktadır. Sonrasında ise mikro çatlaklardan su yayınarak kapiler etki oluşumuna neden olur (Şekil 4.7 b)). Daha sonra, suyun difüzyonu doğal lifleri çözmeye başlar ve Şekil 4.7 c)'de görüldüğü üzere lif kesiti küçülmeye ve lif matris ara yüzeyinde boşluk oluşmaya başlar. Bu aşamadan sonra ortamdan suyu uzaklaştırılmış olsa bile Şekil 4.7 d)'de görüldüğü üzere hem lif matris ara yüzeyi ortadan kalkmış hem de lif kesiti küçüldüğünden kompozitin mekanik özellikleri azalmıştır. Kompozitler 24, 48, 72, 175, 200, 300, 500, 750, 1150 ve 1850 olmak üzere 10 farklı zaman aralığında sudan çıkarılıp standartın belirttiği üzere kumaş ile kurulanıp hassas terazi ile tartılmıştır. Her bir numune grubu için 3 farklı numune suya atılıp tartımı yapılmış ve ortalama sonuçlar Şekil 4.8'de verilmektedir.



**Şekil 4.7** Su tutumunun kompozitin mekanik özelliklerine etkileri [198]

Sonuçlara bakıldığında numunelerin su tutma eğrileri ilk 72 saate kadar hemen hemen aynı iken 72 saatten itibaren eğriler birbirinden uzaklaşmaya başlamıştır. Yaklaşık olarak 100 saatten itibaren ise kompozitlerin su tutma oranları daha hızlı bir artış göstermiştir. Kompozitlerin su tutma miktarları ilerleyen zamanlarda daha yavaş olmuştur. Sonuçlara bakıldığında, kompozitler içerisine ara yüzey bağını iyileştirmek için ilave edilen MAH'ın su yutum miktarını azalttığı görülmektedir. Nitekim en düşük su tutma miktarı PFL15MAH adlı numunede elde edilmişken en yüksek su tutma ise PFL15 adlı numunede ölçülmüştür. MAH ilavesinin kompozitin ara yüzeyini iyileştirerek ve boşluklu yapıyı azaltması ve suyun difüzyonunu yavaşlatmıştır. PFL15 ve PF25 numuneleri en yüksek su tutumu sonuçları vermeleri, ara yüzey bağlarının zayıf olmasından kaynaklıdır. Ayrıca, bu numunelerin SEM resimlerine bakıldığında zayıf ara yüzey bağının yanı sıra yapılarındaki boşluklarda su yutumunu artmasına neden olduğu anlaşılmıştır. Ancak MAH ilave edilmiş olan diğer dört numunenin su yutum oranları daha düşük olduğu görülmüştür. Kompozitlerin su tutma oranları %1 ile %12 arasında değişim göstermiştir. Ayrıca, liflere uygulanan alkali işlemi sonrasında lif yüzeyinin aktifleşmesi ve pürüzlülüğünün artması da lif-matris ara yüzey bağını iyileştirerek suyun difüzyonunu yavaşlatmıştır.

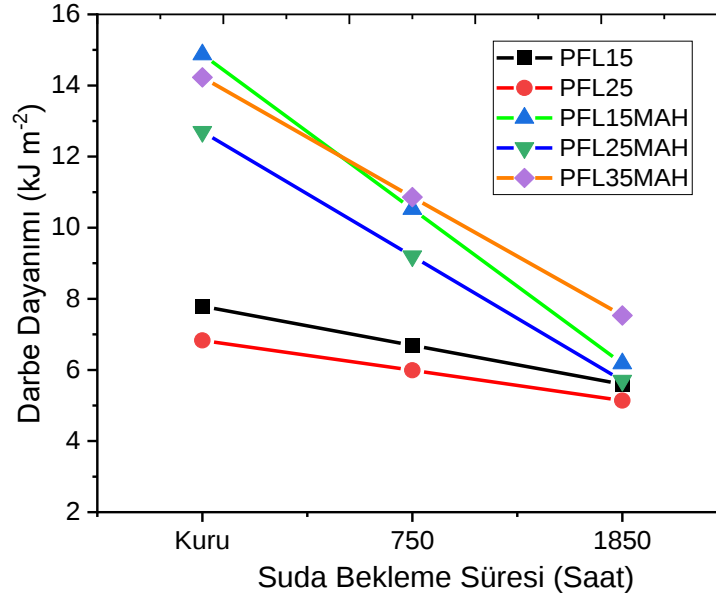


**Şekil 4.8** PLA ve kompozitlerin su tutma miktarları

Chang vd. yapmış oldukları çalışmada bizim sonuçlarımıza benzer şekilde, polikaprolakton matrisli kenaf takviyeli kompozite maleik anhidrit ilavesi sonrası ara yüzey bağının iyileşmesi neticesinde su tutumunun azaldığını bildirmişlerdir [199]. Herhangi bir iyileştirme işlemine tabi tutulmamış %25 atık kumaş ve %75 DYPE matris içeren kompozit malzeme ise zayıf lif matris ara yüzey durumu ve boşluklu yapısından dolayı ikinci en kötü nem yutum özelliğini sergilemiştir. Tüm kompozitlerde olduğu gibi yeşil kompozitlerde de mekanik özellikleri etkileyen en önemli unsur lif-matris ara yüzey bağıdır. Su yutumu sonrasında suyun liflere doğru yayınarak kompozitin mekanik özelliklerini olumsuz etkilediği yapılan mekanik deneyler sonunda anlaşılmıştır.

Şekil 4.9'da yeşil kompozitlerin 750 saat ve 1850 saat suda bekleme sonrası darbe dayanımları ilk darbe dayanımları ile kıyaslanmaktadır. Deney sonuçlarında MAH ilaveli ve alkali işlenmiş kompozitlerin ilk darbe dayanımlarının yaklaşık olarak 13 ile 15 kJ m<sup>-2</sup> olduğu görülmektedir. 750 saat su tutma testinden sonra aynı numunelerin darbe dayanımları yaklaşık %40 oranında azalarak 9 ile 11 kJ m<sup>-2</sup> olarak bulunmuştur. Herhangi bir iyileştirme yapılmamış olan PFL15 ve PFL25 adlı numunelerin darbe dayanımı 7 ile 8 kJ m<sup>-2</sup> iken 750 saat sonrasında darbe dayanımları azalmıştır. 1850 saat sonrasında yapılan darbe testlerinde tüm numunelerin darbe dayanımları yaklaşık aynı değer olarak bulunmuştur. Su

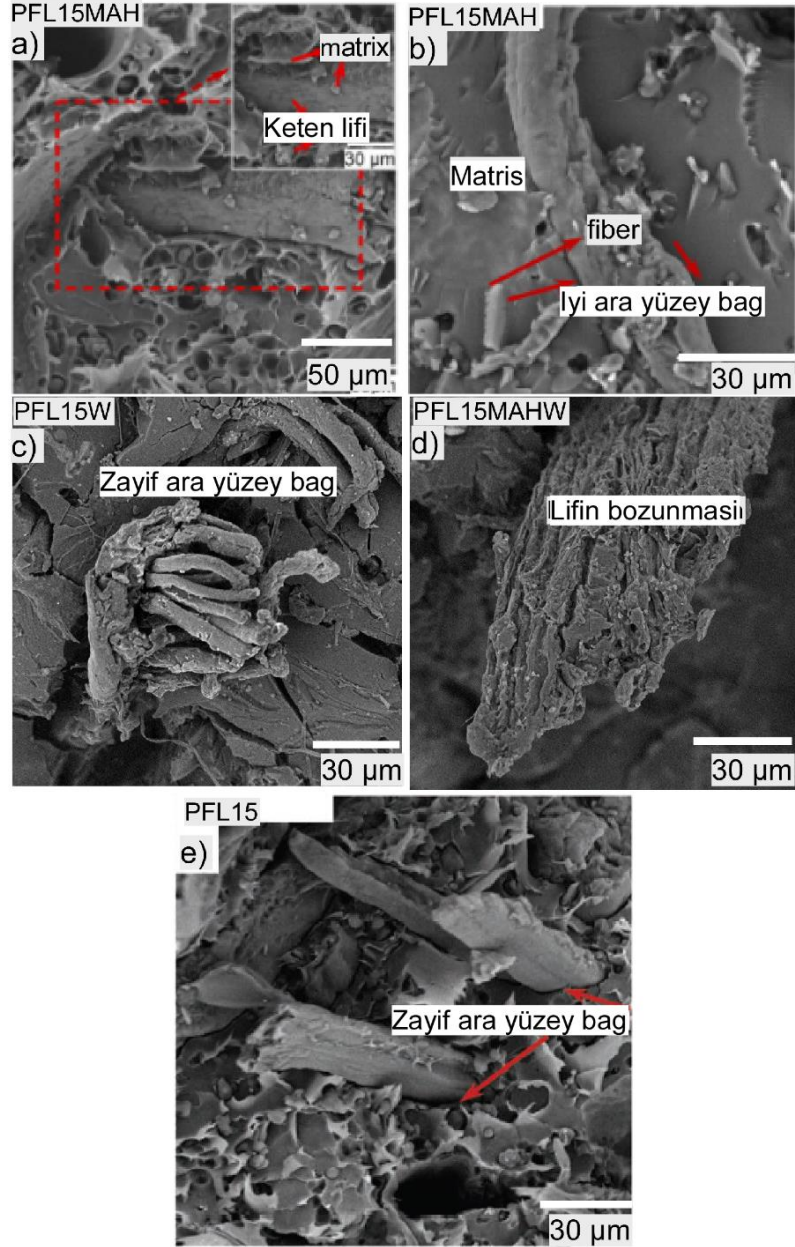
yutumu sonrasında mekanik özelliklerin düşmesini kapiler etki ve şişen liflerin bozunması ile açıklayabiliriz. Dahası lif yüzeyindeki selüloz ve yarı selülozun da suyun difüzyonunu hızlandırdığı bilinmektedir [51].



**Şekil 4.9** Yeşil kompozitlerin suda bekleme sonrası darbe dayanımı

Nitekim Şekil 4.10 su yutumu sonrasında kompozit yapı içerisindeki keten liflerinin şişerek bozunduğu görülmektedir. SEM resimlerinde Şekil 4.10 c) ve d) lif ile matris arasında boşlukların oluştuğu ve lif başlarında kopmalar olduğu görülmektedir. Tüm bu etkenler, yükün matristen takviye akışını engelleyerek mekanik özelliklerin düşmesine neden olmaktadır. Genel olarak bakıldığında PFL15MAH ve PFL35MAH numuneleri hem su yutumu sonrasında hem de ilk durumda en iyi darbe dayanımı değerini sahiptirler. Yeşil kompozitlerin 1850 saat su tutması sonrasında ve ilk hallerinin üç nokta eğme testleri yapılarak su yutumunun eğme dayanımı ve eğme uzamasına etkileri incelenmiştir. Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de yeşil kompozitlerin ilk ve 1850 saat arasındaki eğme deneyi sonuçları verilmektedir. Eğme deneyi sonrasında PFL15MAH ve PFL35MAH numunelerin yaklaşık 50 MPa eğme dayanımı değerine sahip oldukları bulunmuştur. PFL25MAH numunesi ise yaklaşık olarak 38 MPa eğme dayanımına sahiptir. Herhangi bir iyileştirme işlemi yapılmamış kompozitlerin eğme dayanımı ise 20 – 25 MPa arasında olduğu bulunmuştur. 1850 saat su tutma sonrasında yapılan eğme deneyinde PFL15MAH numunesinin eğme dayanımı 50 MPa’dan 30

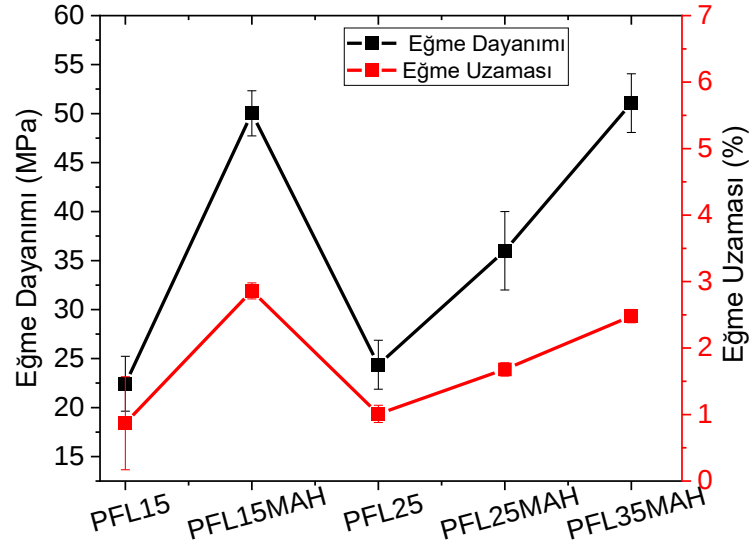
MPa düşmüştür. PFL25MAH'ın eğme dayanımı değeri 38 MPa'dan 12 MPa civarına düşmüştür. Benzer bir sonuçta PFL35MAH numunesi için geçerli olup eğme dayanımı sonucu 50 MPa'dan keskin bir düşüş yaparak 15 MPa civarında bulunmuştur.



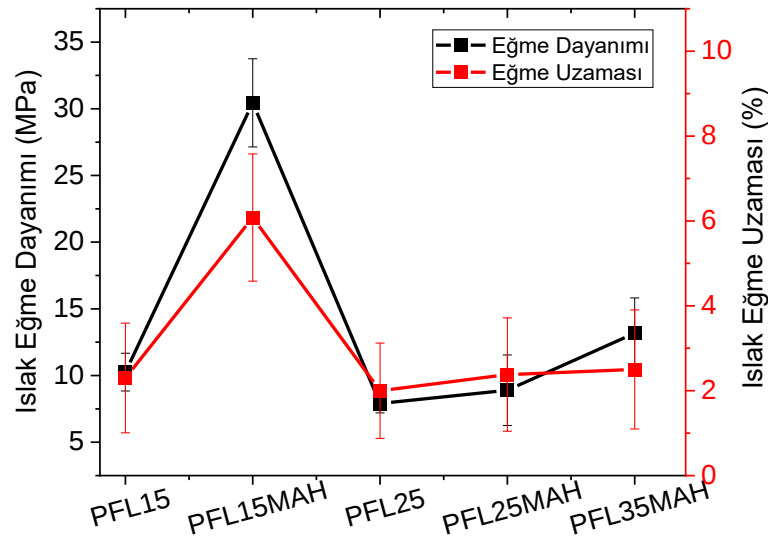
**Şekil 4.10** Kompozitlerin SEM resimleri; a),b) ve e) su yutumu öncesi, c ve d) su yutumu sonrası

Belirli bir zaman suda kaldıktan sonra yapılan iyileştirme işlemlerine rağmen kompozitlerin mekanik dayanımlarının aynı seviyelere düştüğü görülmektedir. Bunun nedeni yukarıdaki paragraflarda da bahsedildiği üzere suyun ortama uzun

sürelı gırmesi ile lif matris ara yüzey bağının ortadan kalkması, liflerin bozunması ve lif kesitinin azalması ile açıklanabilir. PFL15 ve PFL25 adlı numunelerden alınan sonuçlar; alkali işlemini ve maleik anhidritin eğme dayanımını hem normal kuru ortamda hem de uzun süreli su tutma testi sonrasında olumlu etkilediğinin ispatıdır.



**Şekil 4.11** Kompozitlerin eğme dayanımı ve eğme uzaması



**Şekil 4.12** Kompozitlerin 1850 saat su tutma sonrasında eğme dayanımı ve eğme uzaması

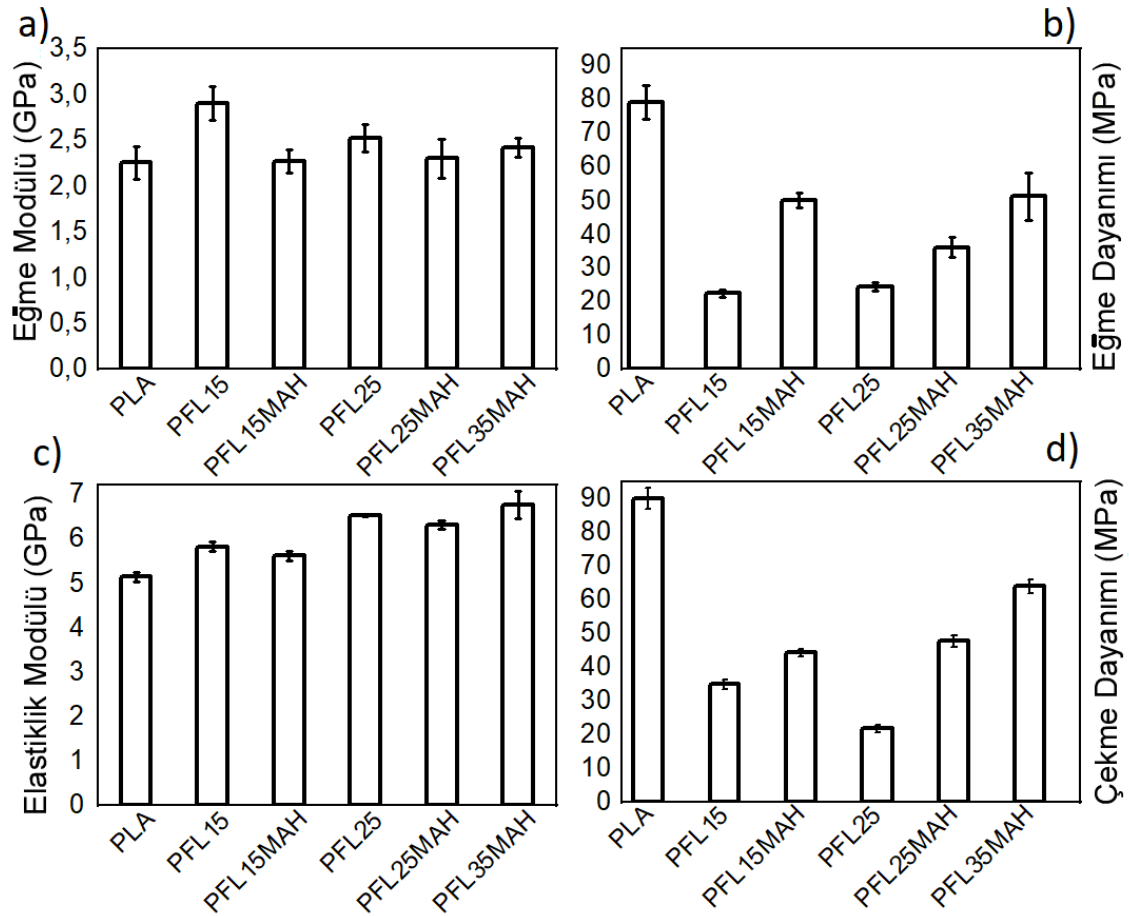
Nitekim, PFL15'in 22 MPa olan eğme dayanımı yapılan işlemler sonrasında 50 MPa olarak bulunmuştur. Herhangi bir işlem görmemiş numunelerin eğme uzamaları yaklaşık olarak %0.9 iken işlem sonrasında değerler %2 ile %3 olarak

ölçülmüştür. Su tutma testi sonrasında tüm kompozitlerin eğme uzamaları belirli oranda artmıştır. En iyi ıslak eğme uzaması %6 ile PFL15MAH numunesinde ölçülmüştür. Muñoz vd. [200] keten takviyeli biyoepoksi matrisli kompozit malzemenin 768 saat su tutma sonrasında eğme uzamasının arttığını bildirmişlerdir. Çalışmada yazarlar bu durumun muhtemel nedenini; selülozik liflerin su yutumu sonrasında daha sünek bir hal aldıkları ve su moleküllerinin selüloz üzerinde plastikleştirici bir etki yapmasına bağlamışlardır.

#### **4.4 Alkali Muamelesi ve Maleik Anhidritin Kompozitlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi**

MAH ilavesi ve alkali muamelesi sonrasında yeşil kompozitlerin lif-matris ara yüzey bağı kuvvetlendiği için çekme dayanımı ve eğme dayanımı kontrol gruplarına göre artmıştır. Şekil 4.13'te görüldüğü üzere MAH ilave edilen alkali kompozitlerin çekme dayanımları kontrol gruplarına göre %50 artış göstermiştir. Dahası, yeşil kompozitlerin çekme ve eğme deneylerinden elde edilen kopana kadar uzamaları ve darbe dayanımları da MAH ilaveli alkali kompozitler de artmıştır. Yeşil kompozitlerin elastiklik modülü ve eğme modülleri sırasıyla Şekil 4.14 a) ve b)'deki grafiklerden ASTM D 638 ve ASTM D790-17 standartlarında belirtildiği şekilde hesaplanmıştır. Saf PLA'nın çekme ve eğme dayanımı kompozitlere göre daha yüksek bulunmuştur. Şekil 4.14 a)'da numunelere ait çekme eğrileri yüzde uzamanın bir fonksiyonu olarak verilmektedir. Yeşil kompozitlerin mekanik özellikleri hem MAH'den hem de kompozit yapıdaki lif oranından etkilendiği görülmüştür. Nitekim, PFL15 (%15 keten) kompozitin çekme dayanımı 34 MPa iken MAH ilavesi ile çekme dayanımı 45 MPa'a çıkmıştır. Benzer şekilde PFL25 (%25 keten) numunesinin çekme dayanımı MAH ilavesi ve alkali işlemi sonrasında 2 kat artmıştır. Alkali muamelesinin ve MAH ilavesi yeşil kompozitlerin çekme dayanımını önemli oranda iyileştirmiştir. Bunun nedeni lif-matris ara yüzey bağının kuvvetlenmesi ile birlikte matrise gelen yükün liflere daha fazla aktarılması ile açıklanabilir [201], [202]. Kompozit yapıdaki lif oranının artması da çekme dayanımında artış sağlamış olup en yüksek çekme dayanımı PFL35MAH (%35 keten) numunesinde elde edilmiştir. Çalışmamıza benzer şekilde, Li ve arkadaşları [203], ağ. %30 alkali keten takviyeli epoksi

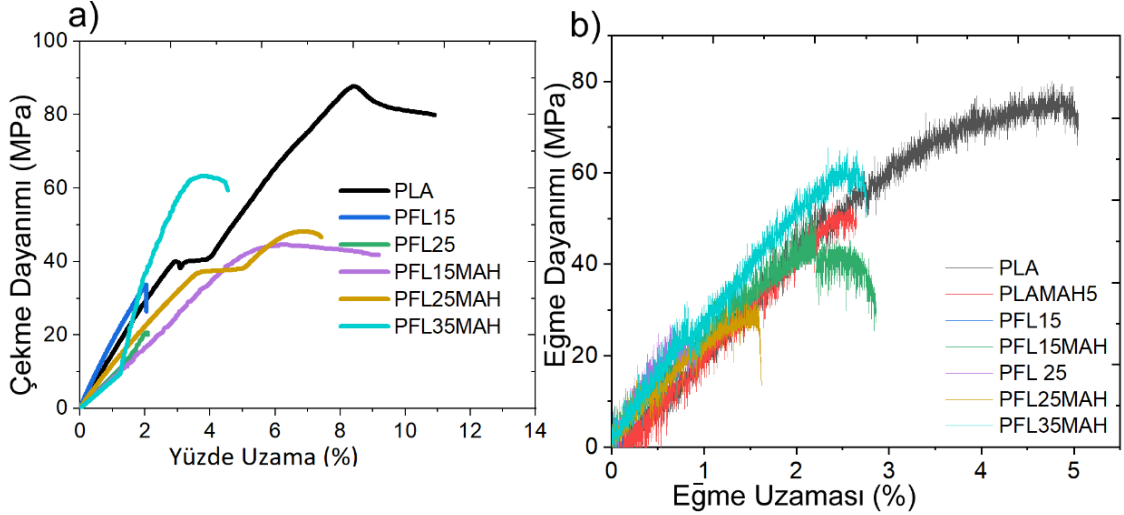
matrisli kompozitte en yüksek çekme dayanımı ve elastiklik modülü bulduklarını bildirmişlerdir. Dahası, MAH içerisindeki anhidrit grupları doğal lif yüzeyinde alkali muamelesi sonrasında ortaya çıkarılmış hidroksi grupları ile reaksiyona girerek kuvvetli bağlar yaparlar. Bu durum, matrisin akma dayanımına bağlı olup, eğer matris düşük akma dayanımına sahipse iyi bir lif-matris ara yüzey bağı elde etmek zordur [204]. Alkali muamelesi, doğal lif yüzeyinden pektin, linyin ve kalıntıları sökerek lifin kristalitesini artırır ve mikrofibrillerin açılarak ekstrüzyon esansında yönlendirilmesine de yardımcı olur. Her iki durumda da lif-matris ara yüzey bağı kuvvetlenerek kompozitin mekanik özellikleri artar [205], [206]. MAH ilavesi olmayan yeşil kompozitler de çekme ve eğme dayanımının düşük olmasının nedenlerinden birisi zayıf lif-matris ara yüzey bağıdır.



**Şekil 4.13** Yeşil kompozitlerin; a) eğme modülü, b) eğme dayanımı, c) elastiklik modülü ve d) çekme dayanımı

SEM resimlerinde de görüldüğü üzere PLA ile keten arasında ve etrafında boşluklar görülmektedir. Boşluklar hem çentik etkisi yaparak kırılmalara neden

olmakta, hem de matrise gelen yükün ketene aktarılmasını engellemektedir. Ayrıca, alkali işlemi sonrasında açığa çıkan hidroksi gruplarının ve yukarıda anlatılan şekilsel bağlanmanın olmayışı da çekme ve eğme dayanımını düşüren nedenlerdendir. Elde edilen çekme ve eğme dayanım değerleri PLA matristen düşük olsa dahi literatürle [10], [36] uyumluluk ve benzerlik göstermektedir.



**Şekil 4.14** a) Çekme grafiği, b) eğme grafiği

PLA içerisine keten takviyesi ile PLA'nın elastiklik modülü ve eğme modülü her bir grup için artmıştır. Ancak, MAH ilavesi elastiklik modülünde ve eğme modülünde kontrol gruplarına göre az da olsa bir düşüşe neden olmuştur. Şekil 4.13 c)'de PLA'nın elastiklik modülünün ağ. %15 keten ilavesi ile 5.13 GPa'dan 5.81 GPa'a çıktığı görülmüştür. %5 MAH ilavesi ile ağ. %15 keten ilaveli kompozitin elastiklik modülü 5.45 GPa'a düşmüştür. Ağ. %25 keten ihtiva eden PFL25 adlı numunenin de elastiklik modülü benzer bir davranış göstererek 6.5 GPa iken MAH ilavesi ile 6.3 GPa'a düşmüştür (Tablo 4.3). Kompozit yapıdaki keten oranının artması çekme dayanımında olduğu gibi elastiklik modülünde de artış sağlamış olup PFL15MAH, PFL25MAH ve PFL35MAH numunelerinin elastiklik modülleri sırasıyla; 5.6, 6.3 ve 6.75 GPa olarak hesaplanmıştır. Keten ilavesi kompozitlerin eğme ve elastiklik modüllerinde olduğu gibi sertlik değerlerini de artırmıştır. PLA'nın sertlik değeri 75 Shore D iken doğrudan %15 (PFL15) ve %25 (PFL25) keten ilavesi ile en az %10 sertlik artışı olmuştur. Maleik anhidrit kompozitlerin çekme ve eğme dayanımlarını artırmış olsa dahi PFL15MAH, PFL25MAH ve

PFL35MAH numunelerin sertlik değeri kontrol numunelerine göre azalmıştır. Tüm kompozitlerin sertlik değerinin PLA'dan daha büyük olduğu bulunmuştur.

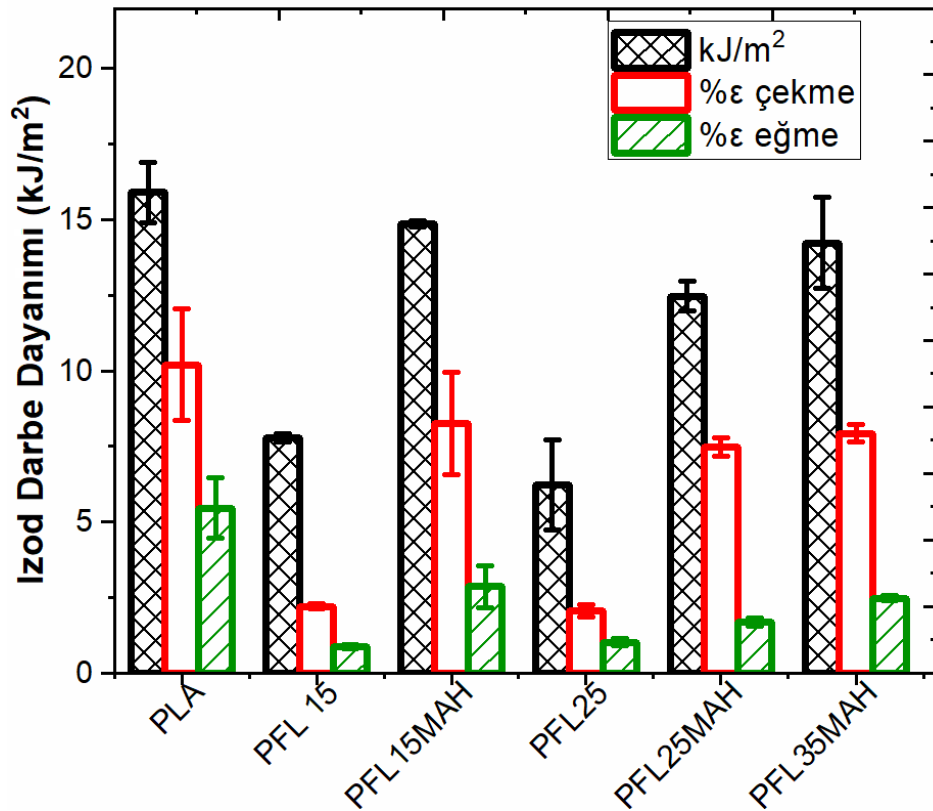
**Tablo 4.3** Kompozitlerin çekme, eğme ve sertlik deneyi sonuçları

| Numuneler                                                                                                                 | Çekme<br>Day<br>(MPa) | SD<br>(±) | E<br>(GPa) | SD<br>(±) | E <sub>m</sub><br>(GPa) | SD<br>(±) | Eğme<br>Day<br>(MPa) | SD<br>(±) | Shore<br>D | SD<br>(±) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------|------------|-----------|-------------------------|-----------|----------------------|-----------|------------|-----------|
| PLA                                                                                                                       | 90                    | 3.0       | 5.13       | 0.11      | 2.25                    | 0.18      | 79                   | 5         | 75         | 4         |
| PFL15                                                                                                                     | 34.9                  | 1.4       | 5.81       | 0.1       | 2.9                     | 0.18      | 22                   | 1         | 83         | 0.8       |
| PFL15MAH                                                                                                                  | 44.25                 | 1         | 5.6        | 0.1       | 2.27                    | 0.13      | 50                   | 2.3       | 76.8       | 0.9       |
| PFL25                                                                                                                     | 21.75                 | 1         | 6.5        | 0.02      | 2.52                    | 0.15      | 24.3                 | 1.2       | 82.75      | 0.8       |
| PFL25MAH                                                                                                                  | 47.67                 | 1.7       | 6.3        | 0.1       | 2.3                     | 0.21      | 36                   | 3         | 78.7       | 1.9       |
| PFL35MAH                                                                                                                  | 63.93                 | 2         | 6.75       | 0.3       | 2.42                    | 0.1       | 51                   | 7         | 78.5       | 0.5       |
| <b>E:</b> Elastiklik Modülü, <b>E<sub>e</sub>:</b> Eğme Modülü, <b>SD:</b> Standart Sapma, <b>Shore D:</b> Sertlik Değeri |                       |           |            |           |                         |           |                      |           |            |           |

Eğme deneyi sonuçlarından PLA'nın içerisindeki lif oranı arttıkça eğme dayanımının da arttığı görülmektedir. Eğme deneyi sonuçlarına bakıldığında, alkali işlenmiş keten takviyeli ve MAH ilaveli kompozitlerin eğme dayanımları kontrol gruplarına göre %50 oranında artışı görülmektedir. Alkali muamelesi keten lifinin yüzeyini parçalayarak pürüzlülüğü artırması ile matrisin life tutunacağı, şekilsel olarak kilitlenebileceği birçok alan oluşturmuştur. Böylece, alkali kompozitlerin genel olarak mekanik özellikleri diğerlerine göre artmıştır. Yukarıda anlatıldığı üzere. lif-matris ara yüzeyi ne kadar iyi olursa matris gelen yükü o kadar çok life aktararak dayanım artışı sağlar [18], [33]. Alkali muamelesinin ve MAH ilavesinin yeşil kompozitlerin eğme modülüne etkileri elastiklik modülüne etkileri ile benzerlik göstermiştir. Kompozitlerin eğme modülleri Şekil 4.14 b)'de verilen grafiğin doğrusal bölgesinin eğiminden

faydalanılarak hesaplanmıştır. Kontrol numuneleri PFL15 (ağ. %15 keten) ve PFL25 (ağ. %25 keten) eğme modülleri sırasıyla, 2.9 ve 2.52 GPa olarak bulunmuştur.

Darbe dayanımı numunelerin dinamik yüklere karşı direncini hesaplamak ve gelen yükleri sönümleme yeteneğini belirlemek için yapılmaktadır. Şekil 4.15’de görüldüğü üzere alkali ve MAH muamele edilmiş tüm kompozitlerin darbe dayanımları kontrol numunelerine göre daha yüksek çıkmıştır. Yapılan deneyler sonucunda, kontrol numuneleri PFL15 (ağ. %15 keten) ve PFL25’in (ağ.25 keten) darbe dayanımı sırasıyla, 9.21 ve 7.13 kJ m<sup>-2</sup> olarak bulunmuştur. Alkali muamele edilmiş ve MAH ilaveli PFL15MAH numunesinin darbe dayanımı kontrol grubuna göre %120 artış göstererek 15.87 kJ m<sup>-2</sup> olarak bulunmuştur. PFL25MAH’da benzer şekilde kontrol grubuna göre yüksek darbe dayanımı sonucu göstermiştir.



Şekil 4.15 Numunelerin darbe dayanımı ve kopma uzaması

Darbe deneyi sırasında liflerde kopmalar, bağların kopması ve liflerin kırılması gibi başlıca nedenlerden dolayı darbe enerjisi daha az emilerek darbe dayanımı düşer. Bu hataların kompozit yapıda fazla olması, lif-matris ara yüzey bağının zayıf olması ve kompozit yapıdaki boşlukların çentik etkisi yapmasından dolayı

kontrol numunelerinin darbe dayanımı daha düşük çıkmıştır. Alkali keten ve MAH takviyeli kompozitlerin darbe dayanımı sonuçları saf PLA'ya yakın olarak bulunmuştur. Oksman ve Müssing [10], [36] çalışmalarına benzer olarak en yüksek darbe dayanımı en yüksek lif oranına sahip kompozit olan PFL35MAH numunesinde elde etmişlerdir. Alkali muamelesi doğal lif-matris arasındaki uyumluluğu geliştirmek için kullanılan en yaygın ve verimli yöntemdir. Darbe deneyi sonrasında elde edilen kırık yüzey SEM resimlerine bakıldığında alkali ile muamele edilmiş yeşil kompozitlerin ve kontrol numunelerinin morfolojilerinin birbirinden çok farklı olduğu görülmektedir. Bunun nedeni alkali işlemi sonrasında elde edilen pürüzlü yüzey ve MAH ilavesinin lif-matris ara yüzey bağı iyileştirmesidir. Ayrıca, MAH ilavesi lif-matris arasındaki kimyasal bağ sayısını artırarak genel olarak mekanik özelliklerin iyileşmesini sağlamıştır.  $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  ve  $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$  grupları, alkali ile muamele edilmiş keten liflerine kimyasal olarak bağlanmasını sağlar ve keten lifinin hidrofilik olan yüzeyini hidrofobiğe dönüştürerek ıslanabilirliğini artırır [28]. Bunun nedeni alkali işlemi sonrasında elde edilen pürüzlü yüzey ve MAH ilavesinin lif-matris ara yüzey bağı iyileştirmesidir. Ayrıca, MAH ilavesi lif-matris arasındaki kimyasal bağ sayısını artırarak genel olarak mekanik özelliklerin iyileşmesini sağlamıştır.  $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$  ve  $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$  grupları, alkali ile muamele edilmiş keten liflerine kimyasal olarak bağlanmasını sağlar ve keten lifinin hidrofilik olan yüzeyini hidrofobiğe dönüştürerek ıslanabilirliğini artırır [28]. Li ve arkadaşları [203], alkali muamele edilmiş lif takviyeli biyokompozitlerin çekme, eğme ve darbe dayanımlarının önemli ölçüde arttığını bildirmişlerdir. Ara yüzey bağının kuvvetlenmesi mekanik özelliklerin yanı sıra yeşil kompozitlerin kopana kadarki uzama değerlerini de artırmıştır. Sonuçlara bakıldığında alkali muamelesi ve MAH ilavesi, yeşil kompozitlerin çekme deneyi sonrası yüzde uzaması ( $\% \epsilon_{\text{çekme}}$ ) %300'e kadar eğmedeki yüzde uzaması ( $\% \epsilon_{\text{eğme}}$ ) ise %250'e kadar artmıştır (Tablo 4.4). Deneyler sonucunda en yüksek çekme ve eğme yüzde uzaması PFL15MAH numunesinde elde edilmiştir.

**Tablo 4.4** Kompozitlerin darbe dayanımı ve yüzde uzama sonuçları

| Numuneler | Darbe Dayanımı<br>(kJ m <sup>-2</sup> ) | SD<br>(±) | %<br>$\epsilon_{\text{çekme}}$ | SD<br>(±) | % $\epsilon_{\text{eğme}}$ | SD<br>(±) |
|-----------|-----------------------------------------|-----------|--------------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| PLA       | 15.9                                    | 1         | 10.2                           | 1.9       | 5.46                       | 1         |
| PFL15     | 7.79                                    | 0.14      | 2.21                           | 0.1       | 0.87                       | 0.07      |
| PFL15MAH  | 14.87                                   | 0.1       | 8.26                           | 1.7       | 2.86                       | 0.7       |
| PFL25     | 6.23                                    | 1.5       | 2.06                           | 0.2       | 1.01                       | 0.12      |
| PFL25MAH  | 12.47                                   | 0.5       | 7.48                           | 0.3       | 1.68                       | 0.13      |
| PFL35MAH  | 14.23                                   | 1.5       | 7.93                           | 0.3       | 2.48                       | 0.1       |

#### 4.5 Alkali Muamelesi Ve Maleik Anhidritin Kompozitlerin Isıl, Kimyasal Ve Termo-Mekanik Özelliklerine Etkisi

Kompozitlerin geçiş sıcaklıkları, sıcaklığa bağlı olarak kütle kaybı, yanma davranışının belirlenmesi, kimyasal ve termo-mekanik özelliklerinin belirlenmesi için sırasıyla; DSC, TGA, UL-94, FTIR ve DMA testleri yapılmıştır.

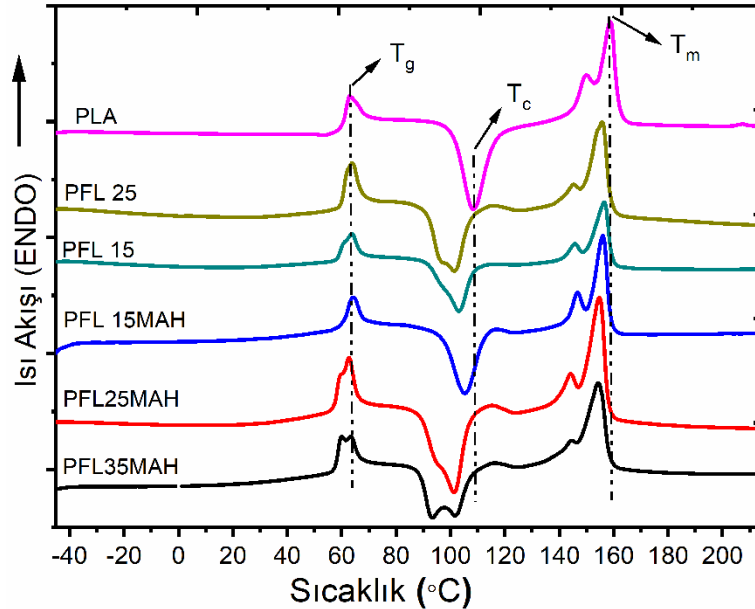
##### 4.5.1 Alkali Muamelesi Ve Maleik Anhidritin Kompozitlerin Isıl Geçiş Sıcaklıklarına Ve Kristalitesine Etkisi

Kompozitlerin ve PLA'nın erime sıcaklığını ( $T_m$ ), camsı geçiş sıcaklığını ( $T_g$ ), erime entalpisini ve kristalite oranını belirlemek için DSC analizi yapılmış olup sonuçlar Tablo 4.5'te verilmektedir. Şekil 4.16'da verilen DSC grafiklerinden görüldüğü üzere PLA içerisine keten ilave edilmesi PLA'nın  $T_g$  ve  $T_m$  değerlerinde küçük bir değişime neden olmuştur.

**Tablo 4.5** PLA ve kompozitlerinin DSC sonuçları

| Numuneler | T <sub>g</sub><br>(°C) | T <sub>c</sub><br>(°C) | T <sub>m</sub><br>(°C) | Δ <sub>Hm</sub><br>(j/g) | Δ <sub>Hc</sub><br>(j/g) | (%) X <sub>c</sub> |
|-----------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------|
| PLA       | 62.4                   | 108.1                  | 157.8                  | 24.5                     | 9.11                     | 16.4               |
| PFL15     | 63.8                   | 102.34                 | 156.44                 | 22.48                    | 11.41                    | 13.9               |
| PFL25     | 63.9                   | 101.36                 | 155.73                 | 24.89                    | 10.77                    | 20.1               |
| PFL15MAH  | 64.5                   | 105.1                  | 155.9                  | 20.7                     | 10.79                    | 13.2               |
| PFL25MAH  | 62.7                   | 101.3                  | 154.7                  | 24.9                     | 12.2                     | 19.3               |
| PFL35MAH  | 63.8                   | 105                    | 154.6                  | 19.96                    | 10.79                    | 16.3               |

Keten ilavesi ile PLA'nın erime sıcaklığı 2-3 °C azalırken, camısı geçiş sıcaklığı 1-2 °C artmıştır. Keten lif içeriğinde bulunan selülozun PLA'nın kristalleşmesi için verimli bir çekirdekleştirici ajan görevi gördüğünden PLA'nın soğuk kristalleşme sıcaklığı 108 °C'den 101 °C'ye kadar düşmüştür. Ayrıca keten lifinin yüzey morfolojisi ve pürüzlülüğünün de kristalleşme üzerine etkileri vardır [25].

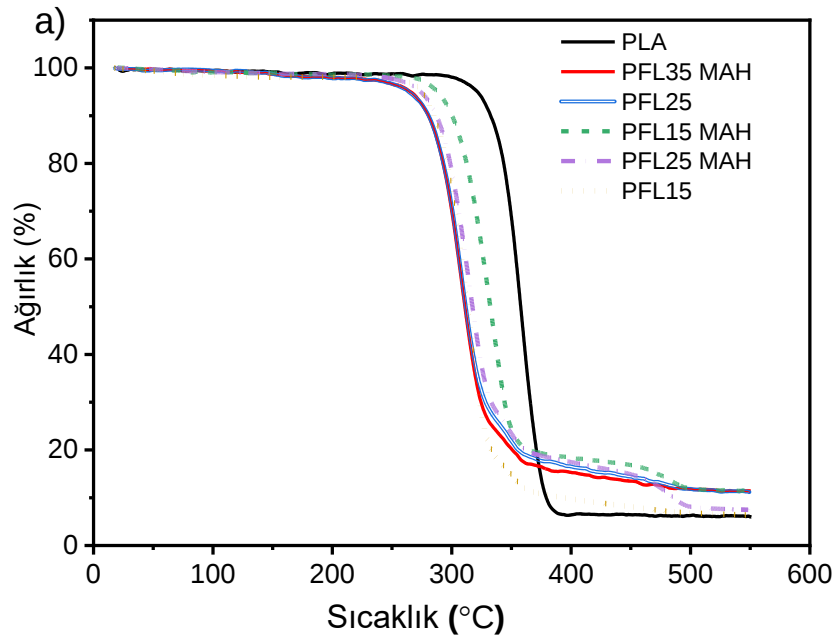
**Şekil 4.16** PLA ve kompozitlerin DSC grafikleri

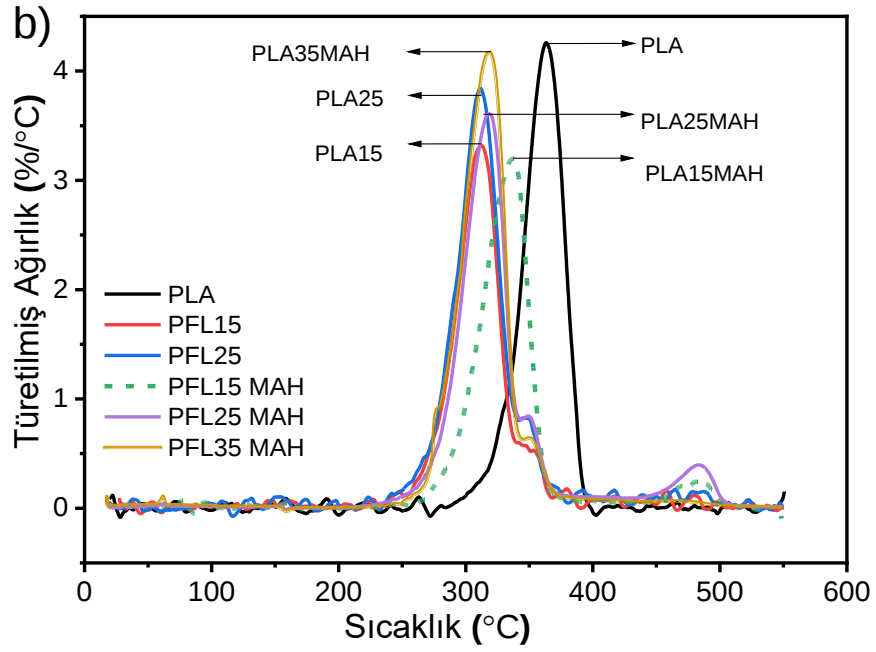
Yeşil kompozitlerin kristaliteleri %14 ile %20 arasında değişim göstermiş olup keten lifi takviyesi ve oranı yeşil kompozitlerin kristalitesini etkilemiştir. Şekil 4.16

DSC grafiklerinden görüldüğü üzere yeşil kompozitlerde keten ve PLA'nın kristalleşmeleri farklı olduğundan iki farklı kıvrım vardır. Yeşil kompozitlere uygulanan alkali muamelesi ve MAH ilavesinin kompozitlerin  $T_g$  sıcaklığını çok etkilemeyip, 1-2 °C düşürdüğü görülmektedir. Aynı şekilde kontrol grubu kompozitlerin erime sıcaklığının da MAH ilavesi ve alkali muamelesi sonrasında 1 °C kadar azalmıştır. Alkali muamelesi ile lif yüzeyinden sökülen linyin ve hemiseliloz da kompozit yapının ısı kararlılığını artırmaktadır.

#### 4.5.2 Alkali Muamelesi ve Maleik Anhidritin Kompozitlerin Isıl Kararlılığına Etkisi

PLA'nın ve yeşil kompozitlerin ısı bozunma davranışını belirlemek için TGA analizi yapılmıştır. Analiz sonrasında numunelerin, TGA eğrileri, türetilmiş termogravimetrik eğrileri (DTGA), bozunma sıcaklıkları ve kömürleşme miktarı bulunmuştur. PLA'nın ısı bozunma dayanımı yeşil kompozitlerin geneline göre daha iyi olduğu Şekil 4.17'de görülmektedir. Yeşil kompozitlerin 550°C'de yakıldıktan sonra geride bıraktıkları kömür miktarları PLA, PFL15, PFL25 numuneleri için %0.3, %6.38 ve %11.1 olarak ölçülmüştür. Alkali işlenmiş ve MAH ilaveli kompozitlerin kömür miktarı ise %11.08 %7.46 ve %11.50'dir.





**Şekil 4.17** a) PLA ve yeşil kompozitlerin termogravimetrik eğrileri; b) PLA ve kompozitlerin DTG eğrileri

**Tablo 4.6** PLA ve kompozitlerinin ısıl bozunma sıcaklıkları

| Numuneler | 550 °C Yanma sonrası kalıntı atık miktarı °C (%) | T <sub>5</sub> (°C) | T <sub>25</sub> (°C) | T <sub>50</sub> (°C) | T <sub>max</sub> (°C) |
|-----------|--------------------------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| PLA       | 0,3                                              | 321                 | 347                  | 358                  | 364                   |
| PFL15     | 6.38                                             | 262                 | 296                  | 311                  | 312                   |
| PFL25     | 11.1                                             | 263                 | 297                  | 311                  | 310                   |
| PFL15MAH  | 11.08                                            | 287                 | 332                  | 332                  | 332                   |
| PFL25MAH  | 7.46                                             | 274                 | 317                  | 317                  | 317                   |
| PFL35MAH  | 11.5                                             | 275                 | 313                  | 313                  | 317                   |

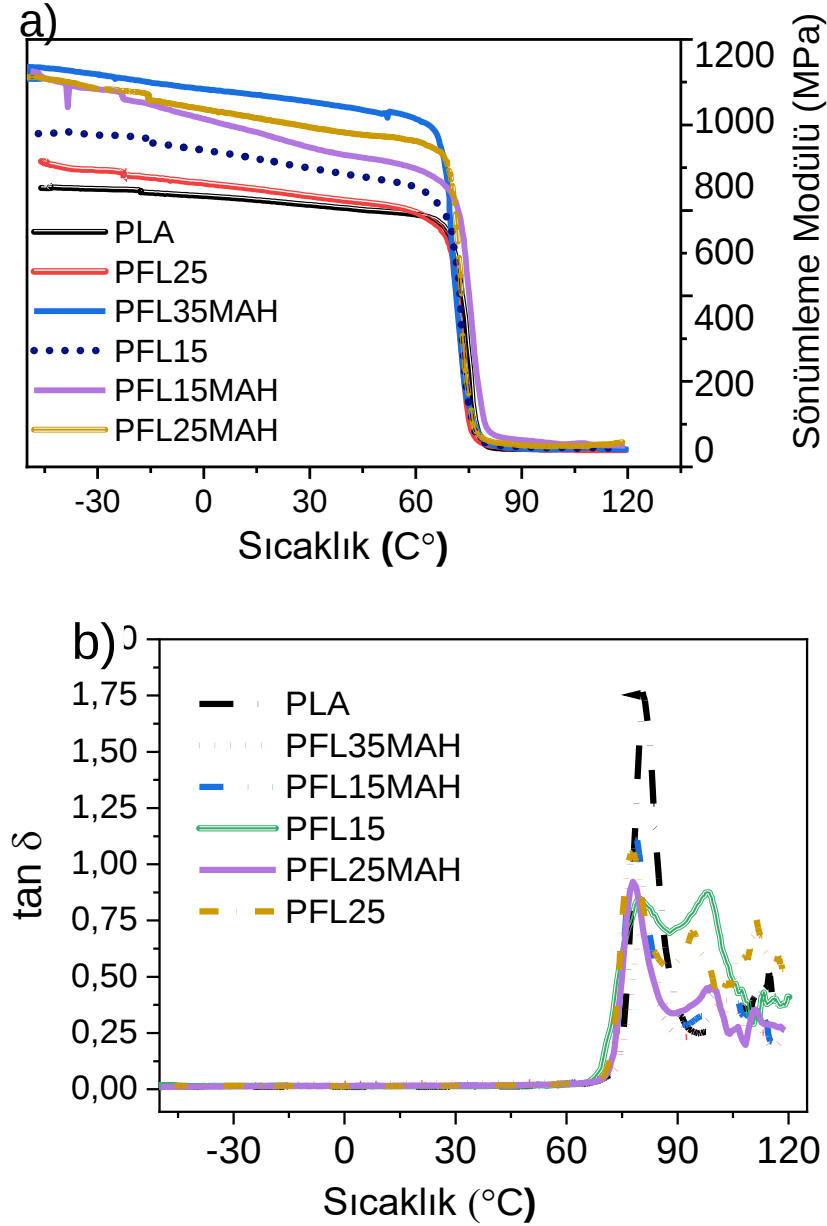
Keten lifinin artan sıcaklıklarda PLA'ya göre daha iyi ısıl kararlılığa sahip olduğundan keten ilavesi PLA'nın kömürleşme oranını %100'den daha fazla

artırmıştır. Benzer bir çalışmada Alimuzzaman ve arkadaşları [169], PLA içerisine keten ilavesinin PLA'nın ısı kararlılığını artırdığını bildirmişlerdir. Şekil 4.17 b)'de görüldüğü üzere, keten lifi oranının artması kompozitlerin DTG alanının ve eğrilerinde artışa neden olmuştur. PLA'nın azami ısı bozunma sıcaklığı yaklaşık olarak 364 °C iken %15 keten ilavesi ile 312 °C'ye düşmüştür. Bunun nedeni keten lifinin PLA'ya göre daha düşük yaklaşık 310 °C [169] ısı bozunma sıcaklığına sahip olmasıdır. Tablo 4.6'da ifade edilen  $T_5$  numunelerin kütlesinin %5'ni kaybettiği andaki sıcaklık olup başlangıç bozunma sıcaklığı olarak kabul edilir.  $T_{25}$  ve  $T_{50}$  ise sırasıyla numunenin %25, %50 kütle kaybındaki sıcaklıkları ve  $T_{max}$  ise azami ısı bozunma sıcaklığını ifade eder. Yeşil kompozitlerin başlangıç bozunma sıcaklıkları PLA'ya göre yaklaşık 60-80 °C daha düşük olup 280-260 °C arasındadır. Alkali muamelesi ve MAH ilavesi yeşil kompozitlerin başlangıç bozunma sıcaklığında 20-25°C kadar artışa neden olmuştur.

#### **4.5.3 Alkali Muamelesi ve Maleik Anhidritin Kompozitlerin Termo-Mekanik Özelliklerine Etkisi**

Yeşil kompozitlerin ve PLA'nın dinamik mekanik ve viskoelastik özellikleri; sıcaklık ve şekil değiştirmenin bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Sönümleme modülü malzemenin kalıcı deformasyona uğramadan enerji sönümleme yeteneğinin göstergesi olduğundan doğrudan rijitlik ve elastiklik modülüyle bağlantısı bulunmaktadır. Yeşil kompozitler otomobillerde genellikle iç parça olarak kullanılmaktadır. PLA'nın ve yeşil kompozitlerin otomobillerin iç kısımlarının maruz kaldığı -20 °C ve 80 °C sıcaklıklardaki dinamik mekanik özellikleri, rijitliği ve dayanımının belirlenmesi ve MAH ilavesinin dinamik mekanik özellikleri etkilerini incelemek için DMA analizi yapılmıştır. Şekil 4.18 a)'da PLA'nın ve yeşil kompozitlerinin sönümleme modülü ve  $\tan \delta$  değerleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilmektedir. Kompozitlerin DMA özellikleri lif oranı, lif boyutu ve bağlayıcı ajan olup olmamasından etkilenir. Şekil 4.18 a)'da PLA'nın 25 °C sıcaklıktaki sönümleme modülünün keten ilavesi ile arttığı en yüksek değerin ise %35 keten takviyeli kompozitte elde edildiği görülmüştür. Kontrol gruplarına göre MAH ilavesi ve alkali muamelesi yapılmış kompozitlerin

lif ve matris ara yüzey bağı iyileştiği için sönümlleme modülünün mekanik özelliklerde olduğu gibi daha yüksek olduğu görülmektedir [22], [203].



**Şekil 4.18** a) PLA ve kompozitlerinin depolama modülü değerleri, b) saf PLA ve yeşil kompozitlerinin kayıp faktörü (tan δ) değerleri

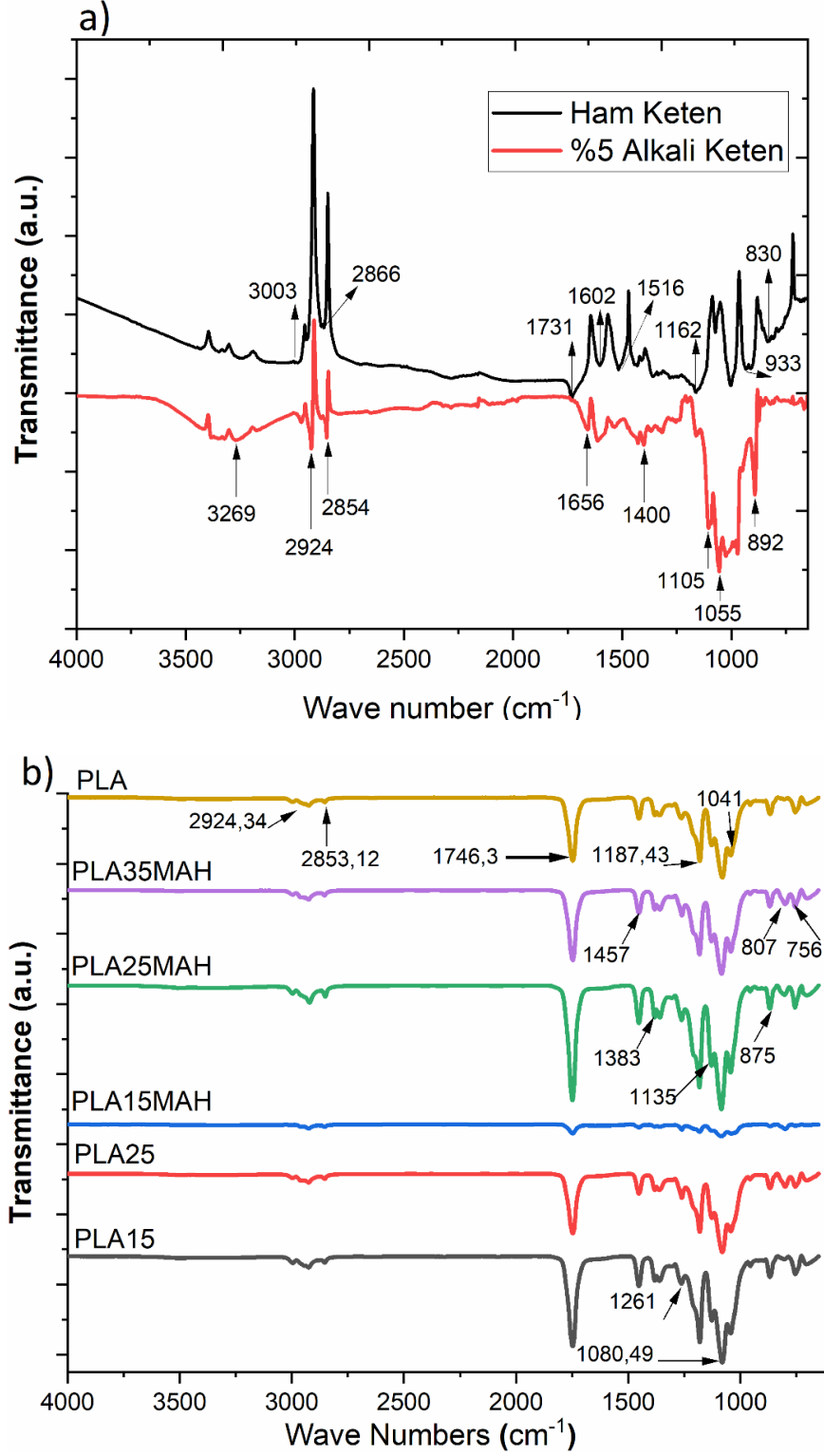
PLA'nın sönümlleme modülü 25°C'de 750MPa iken, 70-80 °C sıcaklıkta keskin bir şekilde düşerek 50 MPa olarak bulunmuştur. Bu düşüş biyopolimerlerin artan sıcaklıklarda göstermiş T<sub>g</sub>'si ile ilgili olan alfa (α)-gevşemesi ile ilgilidir [208]. DMA analizi aynı zamanda malzemenin T<sub>g</sub> ve T<sub>c</sub> sıcaklıklarını bulmanın alternatif bir yoludur. DSC analizi sonrası elde edilen T<sub>g</sub> sonuçlarına benzer şekilde DMA T<sub>g</sub> sıcaklıkları MAH ilavesinden ve alkali işleminden çok etkilenmemiştir.

Tan  $\delta$  değeri malzemenin çevrimsel yüklemeler esnasında malzemenin enerji sönümlene yeteneğidir ve malzemenin sönüm katsayısını temsil eden değerdir [209]. Şekil 4.18 b)'de PLA'da artan lif içeriği ile sönümlene faktörü azaldığı görülmektedir. Bu düşüş malzemenin belirtilen sıcaklıklarda gelen enerjiyi daha az taşıyabildiği tokluğunun düştüğü anlamına gelir. PLA'nın sönüm katsayısı 1.8 iken kontrol gruplarının PFL15 ve PFL25'in katsayıları sırasıyla, 0.85, 1.05 civarındadır. MAH ilavesi ve alkali muamelesi yapılmış PFL15MAH, PFL25MAH ve PFL35MAH kompozitlerin sönümlene katsayısı sırasıyla, 1.1, 0.92 ve 0.7 olarak bulunmuştur. Sonuçlardan anlaşıldığı üzere, kompozit yapıda lif oranının artması ve MAH ilavesi yeşil kompozitlerin sönümlene katsayısını düşürmüştür.

#### **4.5.4 Alkali Muamelesinin Keten Lifi Ve Kompozitlerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometri Özelliğine Etkisi**

FTIR analizinin amacı, NaOH işleminin keten lifi üzerindeki etkisini görmek ve selüloz ve hidroksil grubunu belirlemektir. FTIR spektroskopi yöntemi kompozitlerin kimyasal bileşimlerini ve lif-matris arasındaki fonksiyonel grupların etkileşimini incelemek için yapılmıştır. Alkali muamelesinin linyoselülozik keten lifine etkileri de incelenmiştir. Keten lifi başlıca, selüloz, yarı selüloz ve linyinden oluşmaktadır. Şekil 4.19 a)'da NaOH muamele edilmiş ve ham keten lifleri için FTIR spektrumlarını göstermektedir. Genel olarak sonuçlara bakıldığında, işlem görmemiş ve alkali muamele edilmiş keten liflerinin bant yoğunluğunun birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Grafiğe göre,  $3300\text{ cm}^{-1}$  civarında geniş bir bant ortaya çıktı ve bu da serbest formu OH gruplarına sahip selüloz moleküllerinin varlığını doğrularken,  $2900\text{ cm}^{-1}$  civarında görünen bant C-H absorpsiyon bandına karşılık geliyor [210]. Ham keten lifinde  $1731\text{ cm}^{-1}$  civarındaki tepe noktası hemiselüloz ve linyine ait C=O gerilmesine aittir. Alkali keten liflerinde,  $1700\text{ cm}^{-1}$  civarında zirvenin kaybolduğu açıkça görülmektedir, bu durum NaOH işleminden sonra linyin ve hemiselülozun ortadan kaldırıldığının ispatıdır. Alkali muamelesinden dolayı, hemiselülozların ve linyinin sökölmesi kompozit yapıdaki keten liflerinin mekanik özelliklerini iyileştirmiştir.  $1030$  ve  $1170\text{ cm}^{-1}$ 'deki tepeler C-O-C ve C-O gerilmesi görülmektedir.  $1654\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen tepe noktası esas olarak selüloz zincirinin alifatik karboksilik asit ve keton

grubunun  $-C=O$  gerilmesine aittir.  $2900\text{ cm}^{-1}$ 'deki tepe noktası keten içindeki selülozun  $-C-H$  absorpsiyonuna aittir [23] [28]. Alkali muamelesinden sonra  $1500\text{ cm}^{-1}$ 'deki zirvenin kaybolması linyinin sökölmesinin göstergesidir.



Şekil 4.19 a) İşlenmemiş ve alkali ile işlenmiş keten liflerinin FTIR spektrumları;  
b) PLA ve kompozitlerin FTIR-ATR spektrumları

Çekme ve eğme dayanımındaki düşüşün nedenlerini araştırmak için yeşil kompozitlere FTIR analizi yapılmıştır. Şekil 4.19 b)'de görülebileceği gibi,  $1746\text{ cm}^{-1}$  zirve noktası PLA'nın simetrik C–O gerilmesinin ve  $3000\text{--}2920\text{ cm}^{-1}$  civarındaki zirve noktaları PLA'nın metil grubunu ( $\text{CH}_3$ ) gösterir. Yeşil kompozitlerde alkali muamelesi sonrasında linyin ve hemiselülozik grupların yok olması ve selüloz miktarının artışı –OH gruplarını yani  $3378\text{ cm}^{-1}$  civarındaki zirvelerin görülmesine neden olmuştur.  $755$  ve  $867\text{ cm}^{-1}$  civarındaki tepe noktaları amorf ve sırasıyla PLA'nın kristal fazlarına aittir.  $1180$  ve  $1080$ 'den  $1183$  ve  $1084\text{ cm}^{-1}$ 'e kadar zirvelerden anlaşıldığı üzere keten lifi ilavesi PLA'ya C=O gerilmesinde ve C–O gerilmesinde bir artış sağlamıştır. Bu değişimler ham keten takviyeli kompozitlerde görülmediğinden, MAH ilavesinin ara yüzey bağı olumlu etkilediğinin kanıtıdır.

Sonuç olarak alkali muamelesi ve maleik anhidrit ilavesinin kompozit malzemelerin ara yüzey bağı geliştirerek mekanik özellikleri artırmıştır. Ancak kompozitlerin çekme uzaması, eğme uzaması ve darbe dayanımının hala geliştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca, kompozitlerin yanma dayanımı değerlerinin yapılan UL-94 deneyi sonucunda yanıcı yani V2 olduğu bulunmuştur. Yanma dayanımının da iyileştirilmesi gerektiği anlaşılmıştır. Kompozitlerin TGA analizi sonuçlarında ilk yanma ve kömürleşme oranlarının artırılması gerektiği görülmüştür. Kompozitlerin uzun zamanlı su tutma testleri sonrasında %12'ye kadar su tuttukları görülmüştür. Su tutma direncinin geliştirilmesi gerekmektedir.

### 5.1 TPU/PLA Kompozitlerin Hazırlanması

LX175 ticari kodlu  $1.24 \text{ g cm}^{-3}$  yoğunluğa,  $<0.3\%$  artık monomer içeriğe ve pelet formunda PLA Total Corbion firmasından tedarik edildi. PLA'nın fabrika verilerine göre; erime sıcaklığının  $155 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , cam geçiş sıcaklığının  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ve eriyik akış indeksi aralığının  $190 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de  $3 \text{ g } 10^{-1} \text{ dk}$  olduğu belirtilmiştir. Ester bazlı termoplastik poliüretan (TPU) Ravago Petrokimya Firmasından tedarik edildi. TPU'nun fabrika verilerine göre; yoğunluğu  $1.18 \text{ g cm}^{-3}$ , çekme mukavemeti (TS) ve uzama kopmalarının sırasıyla yaklaşık  $24 \text{ MPa}$  ve  $750\%$  olduğu verilmiştir. Uyumlaştırıcı olarak seçilen maleik anhidrit (MAH) Sigma Aldrich firmasından tedarik edilmiş olup,  $99\%$  saflığa ve  $1.48 \text{ g cm}^{-3}$  yoğunluğa sahiptir. Fabrika verilerine göre MAH'nın eriyik akış hızı (MFI)  $1.75 \text{ g } 10 \text{ min}^{-1}$ 'dir; erime ve kaynama sıcaklıkları sırasıyla yaklaşık  $51\text{-}56 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ve  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  olarak belirtilmiştir. İç ve dış yağlayıcı Ela kimya firması, Türkiye'den temin edilmiştir. Dahili yağlayıcı  $0.98 \text{ g cm}^{-3}$  yoğunluğa,  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  kaynama sıcaklığına ve kopmalarda yaklaşık  $390\%$  uzamaya sahiptir. Dış yağlayıcı olarak kalıp ayırıcı silikon kullanılmıştır. Kullanılan hammaddeler, Şekil 5.1 a)'da PLA, Şekil 5.1 b)'de uyumlaştırıcı ve Şekil 5.1 c)'de TPU granülleri olmak üzere gösterilmektedir.



Şekil 5.1 a) PLA granülleri, b) maleik anhidrit, c) termoplastik poliüretan granülleri

PLA ve TPU karıştırılmadan önce, kullanılan tüm bileşenler, 3 saat boyunca 75°C'de bir fırında kurutuldu. Ekstrüzyon işleminden önce TPU, maleik anhidrit ve plastikleştirici mekanik karıştırma altında bir saat karıştırıldı. Sıvı maleik anhidrit, bileşenlerine homojen bir şekilde dağılabilmesi için mekanik karıştırma sıcaklığı olarak maleik anhidritin erime sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklık tercih edildi. Daha sonra, önceden karıştırılmış bileşikler, 30 L/D oranına ve 25 mm vida çapına sahip bir birlikte dönen çift vidalı ekstrüde (Microsan, Kocaeli Türkiye) karıştırıldı. Bu işlem için vidanın dönme hızı dakikada 75 devir (rpm) ve sıcaklıklar ise hazneden kalıp ağzına doğru, 165-170-180-190 °C olacak şekilde ayarlandı. Enjeksiyon işleminden önce, karıştırılan bileşikler bir kırıcı kullanılarak pelet haline getirildi ve daha sonra 3 saat boyunca 75 °C'de bir fırında kurutuldu. PLA/TPU bileşiklerin üretimi enjeksiyon kalıbında ve enjeksiyon makinesinde yapıldı. Kurutulmuş peletler, 165–170–175–180 °C sıcaklıkta bir enjeksiyon kalıplama makinesinde (HastekOrche BT120, Türkiye) şekillendirildi ve kalıp sıcaklığı, 190 °C olarak belirlendi. Enjeksiyon makinesinin vida hızı 150 rpm ve besleme hızı 50 mm s<sup>-1</sup> olarak ayarlandı. Her numune için kalıplama basıncı ve kalıplama süresi sırasıyla 100 bar ve 30 s olarak belirlendi. Tablo 5.1’de, çalışmada kullanılan PLA/MAH/TPU/iç kaydırıcı/dış kaydırıcı formülasyonlarını göstermektedir.

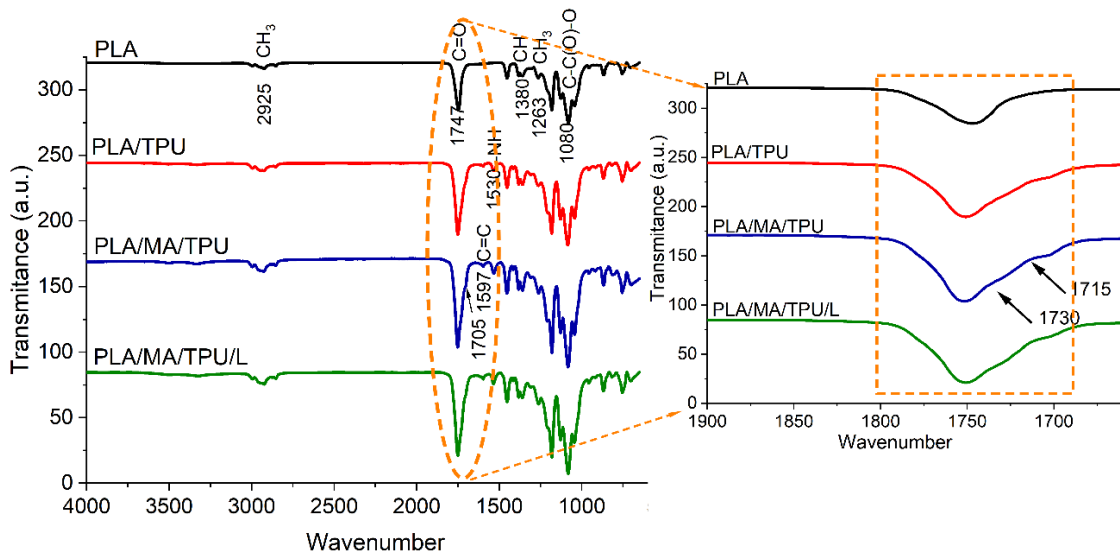
**Tablo 5.1** Üretilen PLA/TPU bileşiklerinin formülasyonu (PLA/MAH/ iç kaydırıcı/dış kaydırıcı)

| Numuneler     | (% ağı.)        | (% Hacimce)         |
|---------------|-----------------|---------------------|
| PLA           | 100/0/0/0/0     | 100/0/0/0/0         |
| PLA/TPU       | 73.5/0/20/0/0.5 | 78.2/0/21.2/0/0.53  |
| PLA/MAH/TPU   | 73.5/1/20/0/0.5 | 77.4/1.05/21/0/0.53 |
| PLA/MAH/TPU/L | 73.5/1/20/5/0.5 | 81.7/1.11/22.2/5.56 |

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) gözlemi, mekanik ve ısı testler için numuneler, ASTM D 790-17 eğilme standartlarına göre ASTM D 638 tip 4 olarak tasarlanmıştır. [210], [211].

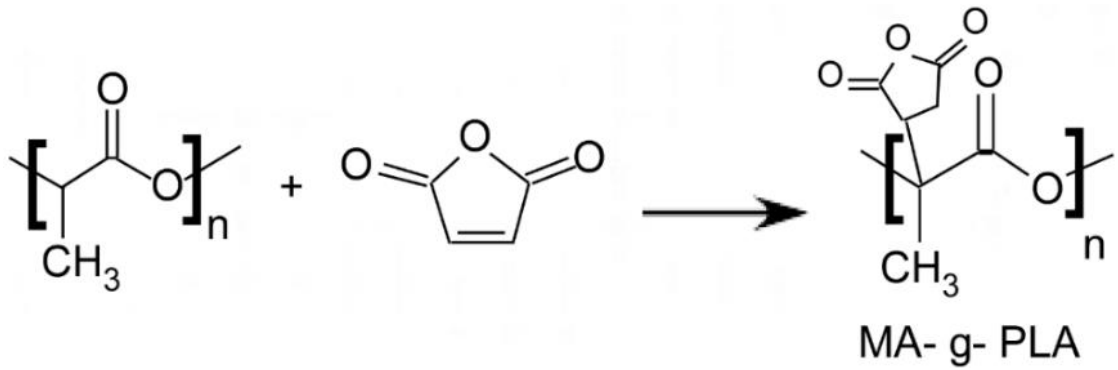
## 5.2 TPU, Maleik Anhidrit Ve İç Kaydırıcının PLA'nın Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometri Özelliğine Etkisi

Bir PLA/MAH yapısının oluşumunu ve TPU ile PLA arasındaki ara yüzey etkileşimlerini incelemek için Fourier transform kızılötesi (FTIR) spektroskopisi yapıldı. Perkin Elmer marka cihazda toplam yansıma (ATR) modülüne sahip bir spektrum kullanıldı. Örnekler  $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında  $4\text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte analiz edilmiştir. FTIR spektroskopi yöntemi, bileşiklerin kimyasal bileşimini ve ayrıca bileşenlerdeki fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimi araştırmak için kullanıldı. Sonuçlara bakıldığında, TPU'ya ve MAH'a ait tepeler ve PLA ile olan etkileşimleri gözlemlendi. PLA, TPU ve MAH'ın kimyasal yapıları ile ilgili belirgin IR bantları literatürden elde edildi. Şekil 5.2 PLA, PLA/TPU, PLA/MAH/TPU ve PLA/MAH/TPU/L'nin ATR-FTIR spektrumunu göstermektedir. PLA'ya ait ayırt edici IR bantları;  $085\text{ cm}^{-1}$  tepe civarında C–C(O) –O,  $1265\text{ cm}^{-1}$  civarında  $\text{CH}_3$  bükülmesi,  $1750\text{ cm}^{-1}$  civarında C=O ve  $2925\text{ cm}^{-1}$  civarında  $\text{CH}_3$  gerilmesi gözlemlendi [93].  $1220$  ve  $1530\text{ cm}^{-1}$  civarındaki tepeler ürethane ait –C–N amid bandı ve  $1505\text{--}1525\text{ cm}^{-1}$  civarındaki tepeler TPU'nun –NH amin bandı ile ilgilidir.



Şekil 5.2 PLA ve PLA TPU bileşiklerinin FTIR-ATR spektrumları

1475-1600  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki  $\text{C}=\text{C}$  aromatik halkalar ve 2340  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  izosiyanat grubu da TPU'nun ayırt edici IR bantlarındandır. 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki tepeler de üretere ait karakteristik tepelerdir. MAH'nın ayırt edici IR bantları; 1590  $\text{cm}^{-1}$  civarında simetrik  $\text{C}=\text{C}$  germe bandı ve 1850  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki asimetrik  $\text{C}=\text{O}$  bandı anhidritte aittir [213]. 1245 $\text{cm}^{-1}$   $\text{C}-\text{N}$ , 1595  $\text{cm}^{-1}$   $\text{C}=\text{C}$  ve 1530  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki  $\text{NH}$  tepeleri PLA/TPU'nun IR spektrumunu gösterir. PLA/TPU bileşiklerinin yaklaşık 1756  $\text{cm}^{-1}$ 'indeki tepe noktası,  $\text{C}=\text{O}$ 'nun germe titreşimi absorpsiyonuna karşılık gelmektedir. 1595  $\text{cm}^{-1}$ 'deki tepe bandı, anhidritin döngüsel  $\text{C}=\text{C}$  gerilmesi ile ilgilidir. PLA/MAH/TPU numunesinde 1595  $\text{cm}^{-1}$ 'de absorpsiyon tepe noktalarının olmaması, PLA ve MAH arasında kimyasal bir etkileşim olduğunu göstermektedir [214],[215]. Bileşikteki MAH miktarı az olduğundan,  $\text{C}=\text{O}$ 'nun (1774  $\text{cm}^{-1}$ ) asimetrik gerilmesi zayıf bir yoğunluk göstermiştir. 1730  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki küçük tepe, doymuş anhidrit halkalarının simetrik  $\text{C}=\text{O}$  gerilmesine karşılık gelmektedir. 1850 ve 1714  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki zayıf bantlar, doymuş siklik anhidrit halkalarının asimetrik  $\text{C}=\text{O}$  gerilmesini ve karboksilik asit  $\text{C}=\text{O}$  gerilmesini temsil edebilir. Ayrıca 839-960  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki tepelerde yine MAH'nın  $\text{C}-\text{C}$  uzantısına aittir [216]. MAH monomerlerindeki tepelerin, MAH'nın doymuş hale dönüşmesi nedeniyle PLA'ya dağıldığı anlaşılmaktadır [217]. Şekil 5.3 literatürden [213], [218] alınan PLA-g-MAH reaksiyonu şekilsel gösterimi verilmektedir. Reaksiyonda MAH ekstrüzyon sıcaklığında (180 °C) PLA'ya aşılır.

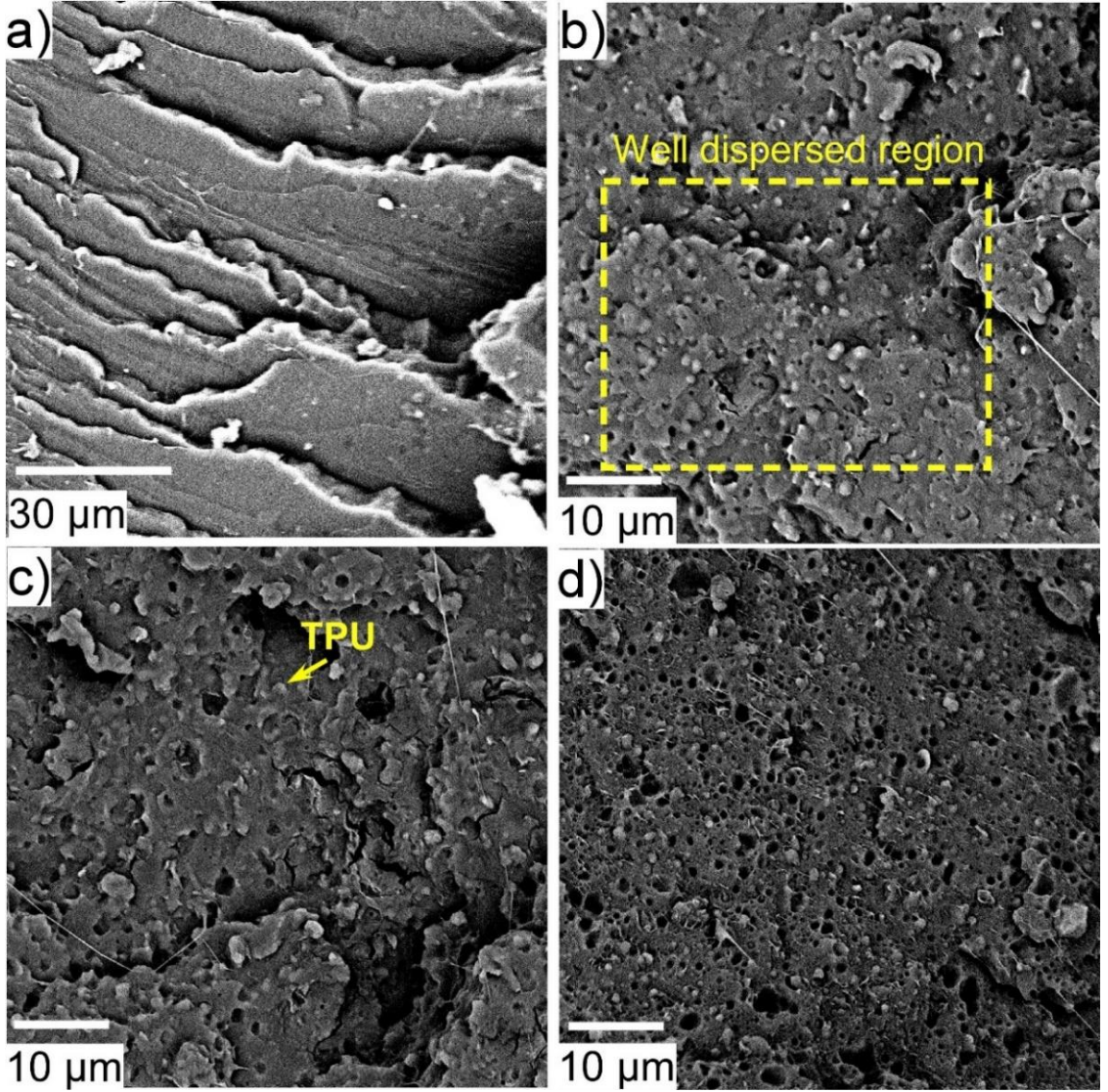


**Şekil 5.3** MAH'nın PLA üzerine 180°C'de aşılması için reaksiyon şeması

### 5.3 TPU, Maleik Anhidrit Ve İç Kaydırıcının PLA'nın Fiziksel Özelliklerine Etkisi

#### 5.3.1 PLA ve TPU Bileşiklerinin Morfolojisinin İncelenmesi

Saf PLA ve bileşiklerin dağılımı ve morfolojisi, 15 kV'da çalışan taramalı elektron mikroskobu Phenom-World XL (SEM) ile incelenmiştir. Numuneler SEM incelemesi esnasında oluşabilecek elektrostatik yüklenmeye karşı vakum ortamında 25 saniye boyunca altın bir tabaka ile kaplandılar. Şekil 5.4 dahili kaydırıcı içeren ve içermeyen PLA/TPU bileşiklerinin kırık SEM görüntülerini göstermektedir.



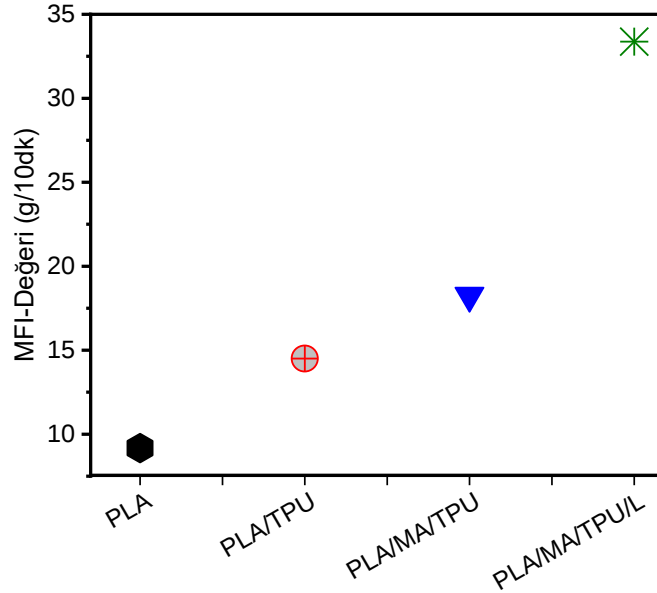
Şekil 5.4 Bileşiklerin SEM resimleri; a) PLA, b) PLA/TPU, c) PLA/MAH/TPU Ve d) PLA/MAH/TPU/L

Şekil 5.4 b) ve c)'de görüldüğü gibi bileşikler ince ve küçük çaplı yapıya sahiptirler. Mukavemet ve tokluk başta olmak üzere polimer bileşiklerinin mekanik özellikleri; dağılımı ve boyutundan önemli ölçüde etkilenmektedir [219]. Şekil 5.4'te görüldüğü üzere, TPU elastomeri PLA içerisine mikron seviyesinde ve küresel bir biçimde homojen olarak dağılmıştır. SEM resimleri PLA'nın TPU elastomeri ile uyumsuz olduğunu ve birbiri içerisinde karışmadığını göstermektedir. Morfoloji ve karışabilirlik, toklaştırma mekanizmasını anlamada önemli bir özelliktir. Bileşiklerin SEM resimleri PLA'ya göre daha pürüzlü olduğunu göstermektedir. Muhtemel nedeni, plastik deformasyon esnasında bileşiklerin kayma akmasının gevrek PLA'dan daha fazla olmasıdır. Bileşiklerin yapısındaki TPU alanının azalması, PLA ile etkileşime giren toplam alanında azalmasına yol açar [215]. TPU ve PLA arasındaki yüksek etkileşim parametresi nedeniyle TPU elastomer alanları PLA matrisi ile karışmaz. Ara yüz özellikleri, faz morfolojisi ve bileşiklerin dağılımı geliştirilebilirse, PLA/TPU bileşiğinin sünekliği ve mukavemeti daha fazla artacaktır.

### **5.3.2 TPU, Maleik Anhidrit Ve İç Kaydırıcının Kompozitlerin Eriyik Akış İndeksine Etkisi**

Erime akış indeksi (MFI) ölçümleri, saf PLA ve bileşikler için ASTM D1238'e göre 2.16 kg yük altında 190 °C'de MFI cihazları (Cometech Firması, Tayvan) kullanılarak yapıldı. Şekil 5.5'te PLA'nın bileşiklerin eriyik akış indeksi değerlerini göstermektedir. Polimerik malzemelerin MFI değerleri, enjeksiyon kalıplama ve ekstrüzyon işlemi sırasında işlenebilirliği için önemli bir parametredir. Sonuçlara bakıldığında, TPU'nun PLA'ya eklenmesiyle TPU'nun yumuşak yapısı PLA'nın hareketli zincir yapısını yumuşatması nedeniyle değeri 9.17 g 10 dak<sup>-1</sup>'den (PLA'nın fabrika değeri ile uyumlu) 14.5 g 10 dak<sup>-1</sup>'e yükseldi. Büyük olasılıkla, TPU'daki yumuşak segment PLA/TPU bileşiğinin [220], [221] MFI değerlerinde plastikleştirici bir etkiye neden oldu. PLA/MAH/TPU bileşiğine iç kaydırıcının eklenmesi viskoziteyi artırdı. Bu artış, erimiş polimerlerin vidaya yapışmasında bir azalmaya ve dolayısıyla eriyik akışının iyileşmesine neden olan iç kaydırıcının etkisi ile açıklanabilir. Bileşiğin viskozitesi birleştirme ajanlarının ve iç kaydırıcının eklenmesiyle artan bir eğilim gösterdi [103]. PLA/MAH/TPU ve PLA/MAH/TPUL

ile karşılaştırıldığında, bileşiklerde çözünebilen ve moleküller arası kuvvetleri azaltabilen iç kaydırıcının eklenmesi nedeniyle MFI değeri yaklaşık %45'lik bir artış gösterdi.



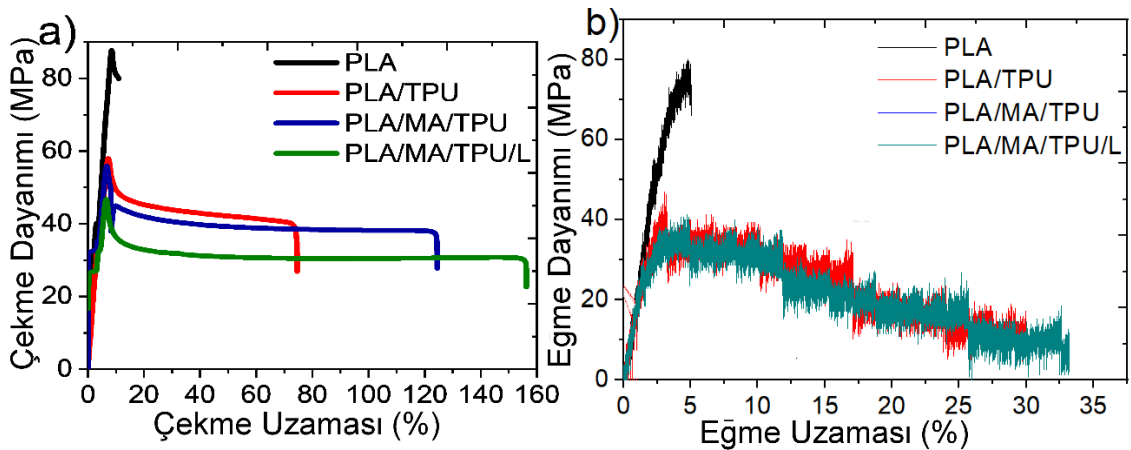
**Şekil 5.5** PLA'nın ve bileşiklerin MFI değerleri

MAH'nın PLA/TPU bileşiğine eklenmesi tek başına saf PLA'nın MFI değerlerini 14.5'ten 18.5 g 10 dak<sup>-1</sup>'e çıkarttı. Yüksek moleküler ağırlıklı polimerler genellikle akma gerilmesine bağlı olarak yüksek darbe dayanımı gösterirler ve sünek-gevrek geçiş daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir [222]. Bu durum yarı kristalin polimerlerde moleküler ağırlığın artması ile MFI değerinin düşmesine neden olur [219]. Ayrıca, TPU'nun yumuşak segmentleri PLA'nın makromoleküler zincirlerinin hareketliliğini artıran plastikleştirici olarak işlev görerek bileşiklerde MFI değerinin artmasını sağladılar [103], [223]–[225].

#### 5.4 TPU, Maleik Anhidritin ve İç Kaydırıcının PLA'nın Mekanik Özelliklerine Etkisi

PLA ve bileşiklerinin mekanik özellikleri çekme, eğme ve darbe dayanımı testleri ile incelenmiştir. Çekme deneyleri Alsa Universal test cihazı (Alsa 5KN, Türkiye) ile ASTM D638 D14 Tip 4'e göre hazırlanmış çekme numunelerine 5 mm dak<sup>-1</sup> hızda kopana kadar uygulanmıştır. Üç noktadan eğme deneyleri ise ASTM D790-17 standartlarına göre 50 KN yük hücresi ile donatılmış bir Shimadzu cihazı kullanılarak yapıldı. Mekanik deneylerin yapımında ve değerlerin

hesaplanmasında kullanılan formüller bölüm 3'te detaylı şekilde verilmiştir. Çentiksiz darbe deneyleri BS EN ISO 179-1:2010 standartlarına [226] göre maksimum 15 J sarkaç kabiliyetine sahip Zwick Izod darbe cihazı kullanılarak yapılmıştır. Numune çentiği 3 mm olarak hazırlanmıştır. PLA ve bileşiklerinin mekanik özellikleri çekme, eğme ve darbe dayanımı testleri ile incelenmiştir. İç kaydırıcının ve MAH'nın bileşiklerin çekme dayanımı, elastiklik modülü, eğme dayanımı, süneklik ve darbe dayanımı üzerindeki etkileri; çekme, üç nokta eğilme ve darbe testleri dahil olmak üzere üç farklı yükleme altında incelenmiştir. Standart sapma ile PLA bileşiklerinin çekme dayanımı, eğme dayanımı ve darbe dayanımındaki değişiklikleri Tablo 5.2'de verilmiştir. Şekil 5.6 a) ve b)'de sırasıyla, saf PLA, PLA/ TPU, PLA/MAH/TPU ve PLA/MAH/TPU/L bileşiklerinin çekme ve eğme deney grafikleri verilmektedir. Saf PLA, bileşiklere kıyasla kopmalarda daha düşük bir uzama gösterdi. PLA/TPU, PLA/MAH/TPU, PLA/MAH/TPU/L numunelerinden sırasıyla 58.9 MPa, 58.07 MPa ve 52 MPa'lık bir çekme mukavemeti elde edildi. Polimerlerin elastik modülü, esnekliğe karşı direncine ve zincir yapılarının hareketliliğine bağlıdır. Bileşiklere iç kaydırıcı eklendiğinde, yağlayıcıların düşük moleküler ağırlığı nedeniyle eğilme ve çekme modüllerinde bir azalma meydana geldiği görülmektedir. Mekanik özelliklerin zayıflamasını, PLA/TPU moleküller arası etkileşimi azaltan ve göreceli moleküller arası göç kapasitesini artıran düşük moleküler ağırlıklı kaydırıcının varlığı ile açıklanabilir [223].



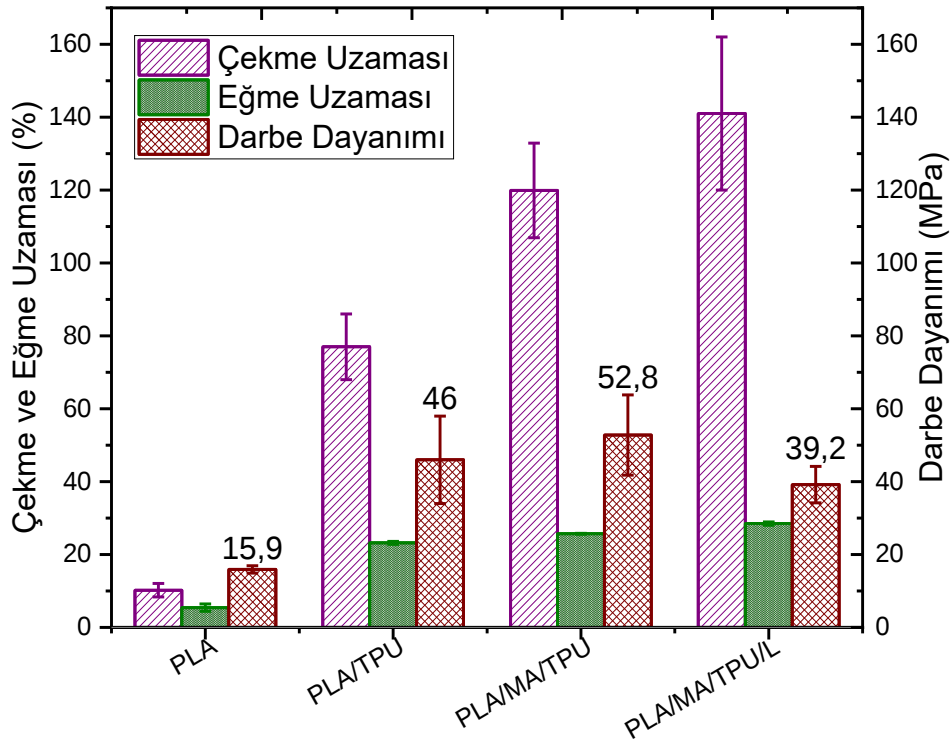
**Şekil 5.6** Saf PLA ve bileşiklerin; a) gerilme- gerinim, b) eğme dayanım ve eğme uzaması grafikleri

**Tablo 5.2** PLA ve bileşiklerin mekanik özellikleri

| Numuneler      | Elastiklik Modülü (GPa) | Eğme Modülü (GPa) | $\sigma_{\text{çekme}}$ | $\Sigma_{\text{eğme}}$ | % $\epsilon_{\text{ç}}$ | % $\epsilon_{\text{e}}$ | Darbe Dayanımı (kJ m <sup>-2</sup> ) |
|----------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| PLA            | 5.13±0.1                | 2.3 ± 0.2         | 90.1±3                  | 79±5                   | 10.2±2                  | 5.43±1                  | 15.9±1                               |
| PLA/TPU        | 3.75±0.2                | 1.54±0.1          | 58.9±2.7                | 45.8±1.3               | 77±9                    | 23.2±0.4                | 46±12                                |
| PLA/MAH /TPU   | 3.8±0.19                | 1.62±0.09         | 58.0±0.9                | 39.2±2.4               | 119.9±13                | 25.7±0.1                | 52.8±11                              |
| PLA/MAH /TPU/L | 3.66±0.1                | 1.36±0.08         | 52±3                    | 36.3±1.3               | 141±21                  | 28.5±0.5                | 39.2±5                               |

Beklendiği gibi TPU'nun, MAH ve iç kaydırıcının eklenmesi ile PLA'nın çekme ve eğme dayanımı değerleri (PLA/TPU, PLA/MAH/TPU ve PLA/MAH/TPU/L numuneleri için) sırasıyla, %45.5, %46.6 ve %53.3, %43, %50, %54 oranında azaldı. Tablo 5.2'de, TPU ve iç kaydırıcının ilavesiyle saf PLA'nın elastiklik modülünün (E) ve eğme modülünün (FM) azaldığı görülmektedir. Bu azalmaya, termoplastik elastomerlerin yumuşak segmentlerinin PLA'nın zincir yapısında esneklik ve hareketliliğini artırmıştır [220], [221], [226]. Bununla birlikte, elastomer ile birleştirme PLA'nın dinamik ve statik tokluğunda önemli bir artış sağladı. Ayrıca, %1 oranında MAH ilavesi PLA/TPU bileşiğinin çekme ve eğmedeki kopma uzamalarını sırasıyla %65 ve %11 oranında artırdı. PLA/MAH/TPU/L bileşiğinin diğer bileşiklerle karşılaştırıldığında çekme ve eğme uzamasında önemli bir iyileşme sağladığı görülmektedir. PLA/TPU bileşiğine birleştirici ajanın eklenmesi, PLA ve TPU arasındaki tüm mekanik özellikleri olumlu etkileyen ara yüzey etkileşimini kuvvetlendirdiğinden darbe dayanımı ve yüzde uzama değerleri daha da arttı. Tablo 5.2'de görüldüğü üzere, iç kaydırıcının eklenmesi hem çekme hem de eğme uzama değerlerini önemli ölçüde artırırken, PLA'nın rijitlik ve mukavemet değerlerinde belirli bir azalmaya neden oldu. İç kaydırıcı bileşik içinde çözülebilir ve moleküller arası bağlanma kuvvetini düşürdü. Yani iç kaydırıcının

ilavesi tokluk ve yüzde uzamada olumlu sonuçlar vermiş olsa bile diğer mekanik özellikleri olumsuz etkilemiştir. Elde edilen sonuçları literatür ile kıyaslandığında [93], [97], [215], [227], PLA'yı TPU ve MAH ile bir bileşik yapmak, PLA'nın sünekliğini artırmış ve mekanik özellikleri üzerinde literatürle benzer bir etki göstermiştir. Şekil 5.7'de, Izod darbe testlerinin sonuçları ve çekme, eğme deneyinden elde edilen kopana kadar uzama değerleri verilmektedir. Beklendiği gibi, PLA'nın darbe dayanımı  $15.9 \text{ kJ m}^{-2}$  olarak ölçüldü ve darbe testinde gevrek bir kırılma görüldü. Sonuçlara bakıldığında PLA'yı TPU elastomerle bileşik yapmak darbe dayanımını 3 kat ve kopana kadar uzama değerlerini ise çok daha fazla artırdığı görülmektedir. Bu artışın, PLA'da homojen bir şekilde dağılmış TPU'dan kaynaklandığı literatürde bildirilmiştir [229]. Dahası PLA/TPU bileşiğine MAH ilave edilmesiyle darbe dayanımının ve kopana kadarki yüzde uzama değerlerinin de önemli ölçüde arttığı görülmektedir.



**Şekil 5.7** PLA ve PLA/TPU, PLA/MAH/TPU, PLA/MAH/TPU/L bileşiklerinin darbe dayanımı ve çekme-eğme yüzde uzaması

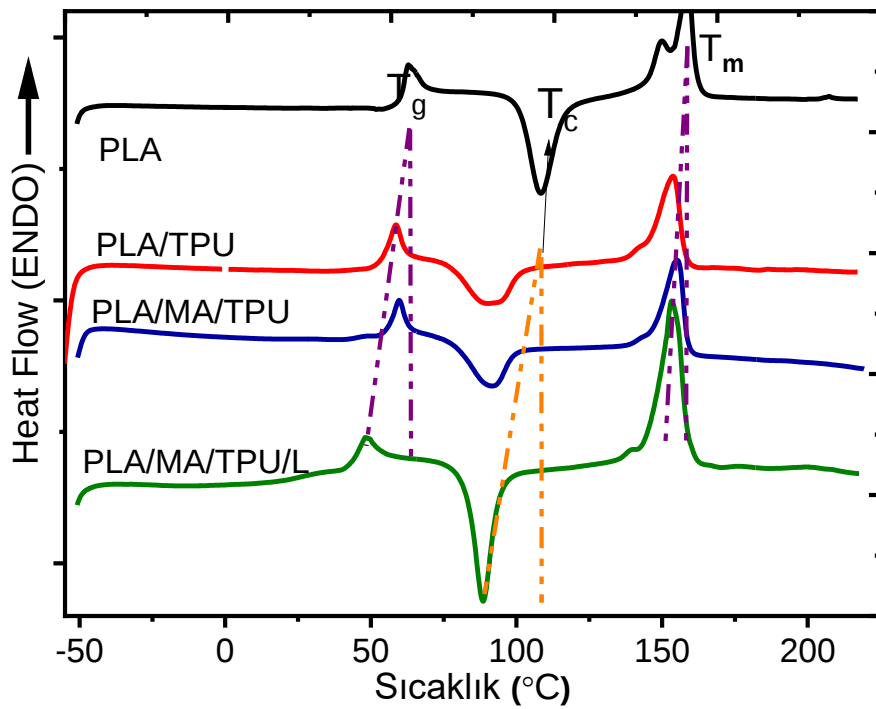
PLA/TPU bileşiğinin darbe dayanımı MAH ilavesi ile  $46 \text{ kJ m}^{-2}$ 'den  $52.8 \text{ kJ m}^{-2}$ 'e, çekme yüzde uzaması %77'den %120 ve eğme yüzde uzaması %23.2'de %25.7'e çıkmıştır. Saf PLA ile karşılaştırıldığında, PLA/TPU bileşiğinin çekme ve eğme

uzama değerleri sırasıyla, yaklaşık 14 kat ve 5.3 kat arttı. MAH bağlayıcı ajanının bileşiğin darbe dayanımında ve statik tokluğunda önemli bir etki olduğu anlaşılmaktadır. Bileşiklere iç kaydırıcının ilavesi bileşiğin darbe dayanımı  $52.8 \text{ kJ m}^{-2}$ ’den  $39.2 \text{ kJ m}^{-2}$ ’e düşürürken, çekme uzamasını %120’den %141’e, eğme uzamasını %25.7’den %28.5’e çıkartmıştır. İç kaydırıcı bağlayıcı ajan ile etkileşime girmesi MAH’in verimliliğinin düşmesine neden olduğundan darbe dayanımını olumsuz etkilemiştir [230]. PLA’nın mühendislik uygulamalarında, özellikle otomotiv endüstrisinde kullanılabilmesi için doğal kırılğanlığının arttırılması gerekmektedir. Darbe dayanımından elde ettiğimiz sonuçları literatürdeki benzer çalışmalarla uyumlu olup, Juan Han ve arkadaşları [231] MAH ilavesinin PLA/TPU bileşiğinin darbe dayanımını arttırdığını bildirmişlerdir. Şekil 5.6 çekme deneyi grafiklerinde, saf PLA daha kısa bir doğrusal plastik gerinim eğrisi gösterirken, bileşikler TPU’nun yumuşak segmentlerinin plastikleştirici etkilerinden dolayı daha büyük doğrusal olmayan süneklik eğrisine sahiptir. Bu durum aynı zamanda TPU’nun daha yüksek sünekliği ile de açıklanabilir [220]. TPU’nun sünek yapısı sayesinde hem yüzde uzama değerleri hem de bileşiklerin darbe dayanımları artmıştır.

## 5.5 TPU, Maleik Anhidritin ve İç Kaydırıcının PLA’nın Isıl Ve Termo-Mekanik Özelliklerine Etkisi

PLA ve bileşiklerin ısı özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), dinamik mekanik ısı analiz (DMA) ve termogravimetrik analiz (TGA) olmak üzere üç farklı analizle incelendi. DSC analizleri, erime sıcaklığı ( $T_m$ ) cam geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) gibi önemli geçiş sıcaklıklarını belirlemek ve numunelerin kristallik derecesini ( $X_c$ ) hesaplamak için yapılmıştır. DSC analizinden önce (ağırlık olarak 6-9 mg arasında değişen numuneler, oda sıcaklığında ayarlanmış bir iklimlendirme kabında tutuldu. DSC analizleri, nitrojen ortamında  $-50$  ila  $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$  arasında  $10 \text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$  hızında gerçekleştirilmiştir. Numuneler  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de ısıtıldı, daha sonra  $-50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye soğutuldu ve 1 dakika tutuldu. Numuneler daha sonra tekrar  $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye ısıtılıp  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye soğumadan önce  $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de 1 dakika tutulmuştur. Numunelerin kristallikleri ( $X_c$ ) denklem 3.7’den hesaplanmıştır. Bileşiklerin kristalleşme davranışını araştırmak, MAH ve iç kaydırıcının geçiş sıcaklıklarına etkilerini incelemek için

[99], [231] DSC analizi yapılmıştır. DSC analizi, polimerlerin ısı özelliklerini ve faz geçiş sıcaklıklarını belirlemede kullanılan en yaygın yöntemdir. Şekil 5.8'de 50–220 °C sıcaklık aralığında PLA ve PLA/TPU bileşiklerinin DSC eğrileri gösterilmektedir. Tablo 5.3'te PLA ve bileşiklerin kristalite oranı ve geçiş sıcaklıkları verilmektedir. PLA'nın erime sıcaklığı ve kristalleşme sıcaklığı sırasıyla, 157.2 °C ve 108 °C'de olarak bulundu. PLA/TPU, PLA/MAH/TPU ve PLA/MAH/TPU/L numunelerinin erime sıcaklığı ( $T_m$ ) sırasıyla, 153.7 °C, 155.8°C ve 153.3 °C olarak bulundu. TPU ile bileşik yapmak tüm geçiş sıcaklıklarında ve kristalite oranında belirli oranda düşüşe neden oldu.



**Şekil 5.8** PLA/TPU kompozitleri DSC grafikleri

DSC eğrilerinde PLA/TPU, PLA/MAH/TPU ve PLA/MAH/TPU/L'nin kristalleşme sıcaklıkları sırasıyla, yaklaşık 95 °C, 95.5 °C ve 85.5 °C'de olarak bulunmuştur. Sonuçlar, PLA'ya TPU eklenmesinin, bileşiklerin daha düşük sıcaklıklarda soğuk kristalleşmesinin başlamasına yol açtığını gösterdi. Saf PLA ile karşılaştırıldığında, bileşiklerin  $T_g$ 'si, özellikle dahili yağlayıcının eklenmesiyle azalma eğilimi gösterdi, bu durumda  $T_g$ 'de yaklaşık 12 °C'lik bir azalmaya yol açtı. Küresel TPU elastomerler çekirdekletirici ajan görevi gördüğünden, bileşiklerin soğuk kristalleşmesi yaklaşık 13 °C daha erken başlamıştır. Ayrıca, iç kaydırıcı ilavesi de soğuk kristalleşme sıcaklığının PLA'ya göre neredeyse 23 °C daha erkenden

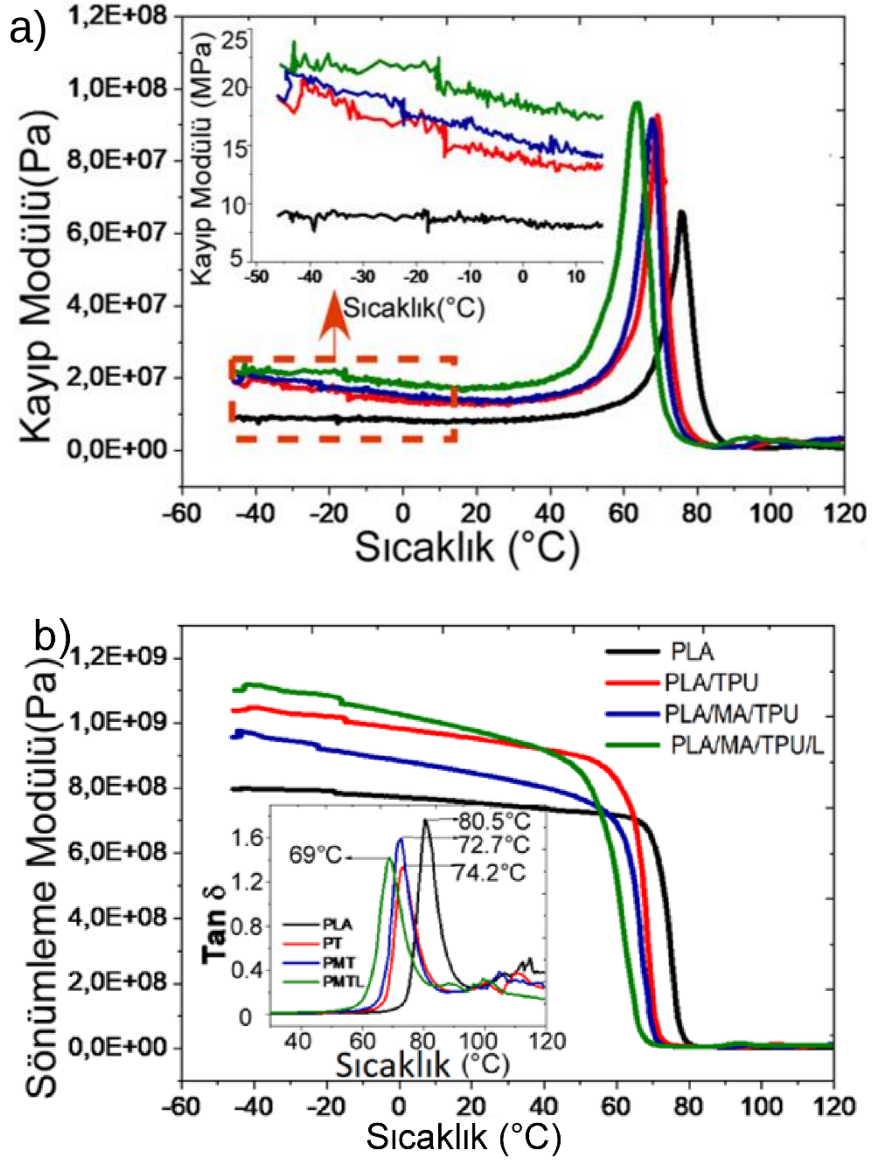
başlamasına neden olmuştur.  $T_m$  ve  $T_g$  sıcaklıklarına bakıldığında TPU ile bileşik yapmak her iki sıcaklıkta da azalmaya neden olduğu görülmektedir. PLA'nın etrafı küresel TPU alanları tarafından çevrildiğinden dolayı PLA/TPU bileşiklerin soğuk kristalizasyonu daha düşük bir sıcaklıkta başladı. Bileşiklerin kristalite oranları saf PLA'ya göre azalarak %16'dan %6.2 civarına düşmüştür. PLA/TPU'ya uyumlaştırıcının eklenmesi ile makromolekül zincirlerini mükemmel bir kristal yapı elde etmek daha fazla reaksiyona neden olduğundan bileşiklerin kristalite oranı %6.2'den %10 civarına çıktı [215], [231].

**Tablo 5.3** PLA ve bileşiklerin DSC sonuçları

| Numuneler     | $T_g$ (°C) | $T_c$ (°C) | $T_m$ (°C) | $\Delta H_m$ (j/g) | $\Delta H_c$ (j/g) | $X_c$ (%) |
|---------------|------------|------------|------------|--------------------|--------------------|-----------|
| PLA           | 62.5       | 108.3      | 157.2      | 24.9               | 9.3                | 16.7      |
| PLA/TPU       | 58.6       | 95         | 153.7      | 20.9               | 16.4               | 6.2       |
| PLA/MAH/TPU   | 59.6       | 95.4       | 155.8      | 20.1               | 12.7               | 10.6      |
| PLA/MAH/TPU/L | 48.8       | 85.5       | 153.3      | 22.4               | 16                 | 10.1      |

DMA, ısıtma döngüsünün bir fonksiyonu olarak dinamik koşullarda mekanik özelliklerin araştırılmasını sağlar. Hem saf PLA hem de bileşikler için uyumluluk ve dahili yağlayıcının termo-mekanik özellikleri, depolama modülü ve  $\tan \delta$  üzerindeki etkileri incelendi. Şekil 5.9 enjeksiyonla kalıplanmış numuneler için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak PLA ve bileşiklerin depolama modülünü ve  $\tan \delta$ 'sini gösterir. PLA/TPU bileşiklerinin depolama modülü eğrileri, camı geçişi ile ilişkili olan keskin bir geçiş grafiği gösterdi. Şekil 5.9 b)'de verilen  $\tan \delta$  grafiğinin tepe noktaları numunelerin camı geçiş sıcaklıklarını ( $T_g$ ) ifade eder. Amorf PLA zincirlerinin transferi nedeniyle, numunelerin 58 °C ile 80 °C arasındaki sıcaklıklarda sönümleme modülünde hızlı bir azalma oldu. DSC sonuçlarına göre DMA'dan elde edilen geçiş sıcaklıkları yaklaşık 15-20 °C daha fazla bulunmuştur (Şekil 5.9 b)). Bileşiklerin sönümleme modülü elastomerin ve iç kaydırıcının plastikleştirici etkisi nedeniyle PLA'dan daha düşük sıcaklıklarda ani dayanım kaybı gösterdi [95]. Şekil 5.9 a)'da bileşiklerin mikroskopik düzeyde iki camı

geçiş sıcaklığı ve farklı faz ayrımının olduğunu gösterir. Yüksek tepeler PLA'ya ait geçiş sıcaklığı iken TPU'nun camsı geçiş sıcaklığı kayıp modülü grafiğindeki -50 °C civarındaki düşük tepe noktalarıdır. Feng ve arkadaşları PLA ve TPU tan  $\delta$  değerinin PLA ve TPU makro moleküllerinin amorf fazda zincir geçişinden etkilenen bir  $\alpha$ -gevşeme sürecinde tepe yaptığını açıkladı [228].



**Şekil 5.9** a) PLA ve bileşiklerin kayıp modülü; b) PLA ve bileşiklerin depolama modülü ve (tan  $\delta$ ) değerleri

30 °C ve 60 °C'de depolama modülü Tablo 5.4'te verilmektedir. Dahili yağlayıcının eklenmesi, PLA/MAH/TPU/L bileşiğinin 30 °C'de depolama modülünü PLA/ ile karşılaştırıldığında belirgin şekilde arttırmıştır. Sonuçlar, bağlayıcı ajan ve iç kaydırıcı ilavesinin, bileşiklerin dinamik mekanik özelliklerini önemli ölçüde

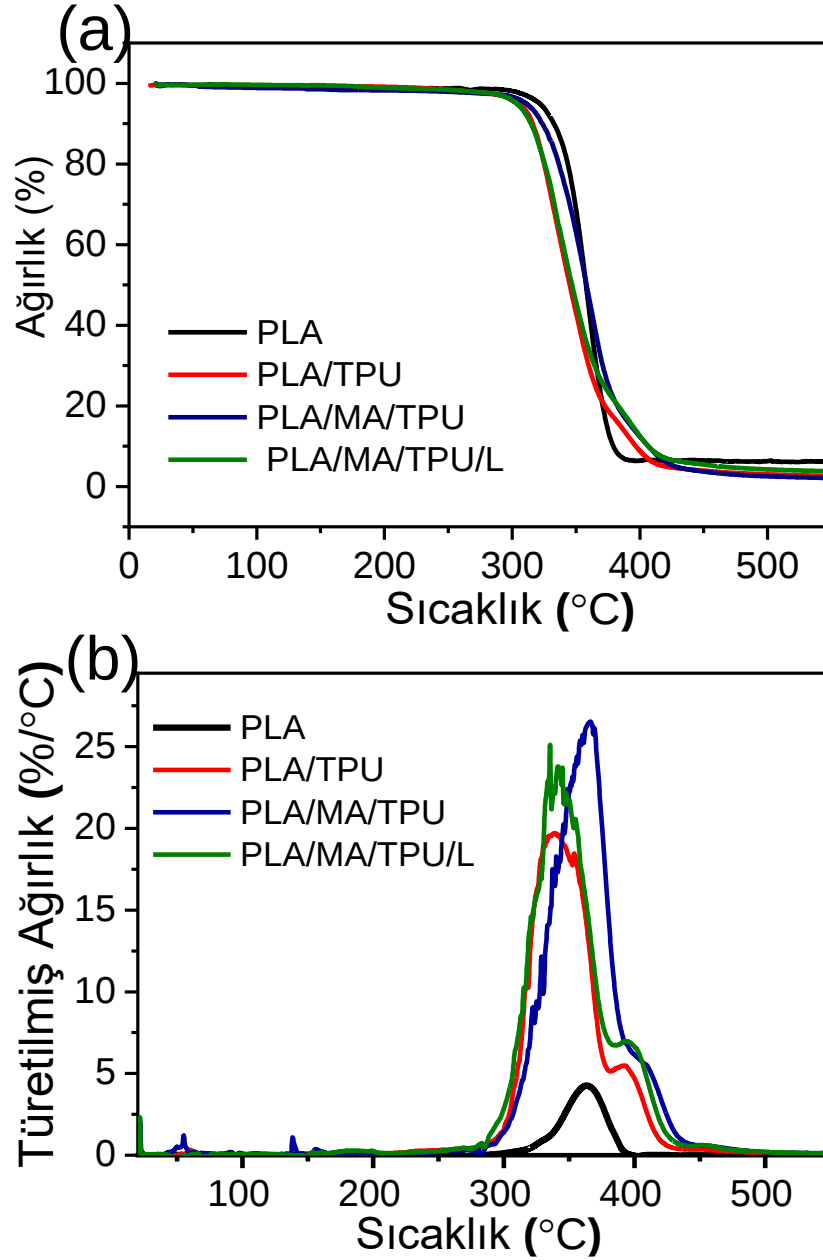
etkilediğini gösterdi. 60 °C'deki bileşiklerin sönümleme modülünün saf PLA'dan daha düşük olduğu bulundu. Giardano ve arkadaşları [94] TPU bileşik benzer bir sonuçta bileşik yapmanın PLA'nın sönümleme modülünü azalttığını bildirmiştir. İç kaydırıcının ilavesi 30 °C sıcaklıkta PLA/TPU bileşiklerin sönümleme modülünün artmasını sağladı. Bu durum, iç kaydırıcının ilavesinin bileşiklerin zincir esnekliğini arttırması ile açıklanabilir [233]. MAH/TPU bileşimi, PLA'ya dahili yağlayıcının ve TPU'nun eklenmesi, PLA zincirlerinin ve TPU'nun yumuşak segmentlerinin artan hareketliliği nedeniyle depolama modülünü 60 °C'de azaltır.

**Tablo 5.4** PLA ve bileşiklerin 30 °C ve 60 °C'deki sönümleme modülü ve camı geçiş sıcaklıkları

| Numuneler     | 30 °C<br>Sönümleme<br>Modülü (GPa) | 60 °C<br>Sönümleme<br>Modülü (GPa) | T <sub>g</sub> |
|---------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------|
| PLA           | 0.82                               | 0.78                               | 80.5           |
| PLA/TPU       | 0.85                               | 0.74                               | 74.2           |
| PLA/MAH/TPU   | 0.826                              | 0.68                               | 72.7           |
| PLA/MAH/TPU/L | 0.95                               | 0.52                               | 69             |

Tablo 5.5'te, bileşiklerin ve PLA'nın ve ısı bozunma sıcaklıkları ve 550 °C yanma sonrasındaki kömürleşme miktarları gösterilmektedir. Şekil 5.10 a)'da ise PLA ve bileşiklerin termogravimetrik eğrileri b)'de ise türetilmiş termogravimetrik eğrileri verilmektedir. TGA eğrileri ısı kararlılığı temsil ederken, DTG eğrileri PLA ve bileşiklerin bozunma sıcaklıklarını göstermektedir. Ağırlıkça %5 kütle kaybındaki sıcaklığa tekabül eden T<sub>5</sub> başlangıç bozunma sıcaklığı olarak tanımlanır. En hızlı bozunma sıcaklığı olan T<sub>d</sub> ise DTG eğrisinin zirvesine karşılık gelmektedir. PLA'nın ilk bozunma sıcaklığı 321 °C iken TPU ilavesi başlangıç bozunma sıcaklığını 306 °C'ye düşürmüştür. PLA/TPU bileşiğine MAH ilavesi başlangıç bozunma sıcaklığında 4°C kadar bir atış yaparken, iç kaydırıcı ilavesi ile bileşiklerin

başlangıç bozunma sıcaklığını 303°C'ye düşürmüştür. PLA, PLA/TPU, PLA/MAH/TPU ve PLA/MAH/TPU/L numunelerinin başlangıç bozunma sıcaklığı sırasıyla, 322 °C, 306 °C, 310.7 °C ve 303.3 °C olarak bulundu. Aynı numunelerin, DTG eğrilerinden elde edilen azami bozunma sıcaklıkları ( $T_d$ ),



**Şekil 5.10** a) PLA ve bileşiklerin termogravimetrik eğrileri; b) PLA ve bileşiklerin türetilmiş termogravimetrik eğrileri

Tablo 5.5'te gösterildiği gibi sırasıyla, 364 °C, 338 °C, 367 °C ve 336 °C'dir. Saf PLA ile karşılaştırıldığında, bileşiklerin ısı bozunma sıcaklığı daha erken başladı. Saf PLA'nın başlangıç sıcaklığı ve ısı bozunma sıcaklığı, PLA/TPU bileşiğinden

daha yüksektir. PLA/TPU bileşiğine MAH ilavesi ile başlangıç bozunma sıcaklığında ve kömürleşme miktarında artış sağlanmıştır. İç kaydırıcı ilavesi ise azami bozunma sıcaklığında ve kömürleşme miktarında düşüşe neden olmuştur. Bu durum, TPU ve iç kaydırıcının düşük bir bozunma sıcaklığına sahip olmasına bağlı olarak açıklanabilir. MAH ilavesi hidrojen bağ sayısını artırdığı için sıcaklıklarda ve kömürleşme miktarını artırdı. Ayrıca, bu artışlar MAH ile bileşiğin arasındaki artan ara yüz etkileşimleriyle ilişkilendirilebilir [99].

**Tablo 5.5** PLA ve bileşiklerin ısı bozunma sıcaklıkları

| Numuneler     | 550 °C Yanma sonrası kalıntı atık miktarı °C (%) | T <sub>5</sub> (°C) | T <sub>25</sub> (°C) | T <sub>d</sub> (°C) |
|---------------|--------------------------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| PLA           | 6                                                | 321                 | 347                  | 364                 |
| PLA/TPU       | 7.30                                             | 306                 | 328                  | 343                 |
| PLA/MAH/TPU   | 10.95                                            | 310.7               | 341                  | 367                 |
| PLA/MAH/TPU/L | 9.25                                             | 303.3               | 330                  | 344                 |

Bu çalışmada, PLA matrisinin mekanik, termo-mekanik ve ısı özelliklerine TPU, MAH ve iç yağlayıcının etkileri incelendi. Elde edilen mekanik ve ısı sonuçlar, PLA esaslı bileşiklerin otomotiv sektörü başta olmak üzere birçok mühendislik uygulamasında kullanımının uygun olduğunu gösterdi. Çekme ve eğme dayanımı dahili iç kaydırıcı ve TPU ilavesiyle %40 oranında azalmasına rağmen, mevcut sonuçlar PLA/MAH/TPU/L numunesinin en yaygın olarak kullanılan matris malzemesi olan termoplastik polipropilene güçlü bir alternatif olduğunu ispatladı. Daha iyi mekanik özellikler için iç kaydırıcı oranının azaltılarak optimize edilmesi gerektiği anlaşıldı. TPU ile bir bileşik yapmak ve bileşiklere iç kaydırıcının eklenmesi kopma, çekme ve eğme uzamasını sırasıyla, yaklaşık 16 ve 5.3 kat arttırdı. İç kaydırıcı, bileşiklerin çekme ve eğme uzaması ve eriyik akış indeksini arttırmasına rağmen, saf PLA ve bileşiklerin sertlik, mukavemet ve ısı bozunma

sıcaklıklarında bir düşüşe yol açtı. PLA/TPU bileşiklerine MAH eklenmesi. PLA ve TPU fazları arasında ara yüzey yapışmasının artmasına neden oldu; sonuç olarak, bileşiklerin mekanik ve ısı özellikleri arttı. MAH ve iç kaydırıcı ilavesinin bileşiklerin dinamik mekanik özelliklerine olumlu etkileri oldu. Bileşiklerin morfolojisi, saf PLA'nın TPU ile uyumsuz olduğunu ve PLA matrisinde dağılmış TPU parçacıklarının homojen dağıldığını gösterdi.

## BOR BİLEŞİKLERİNİN YEŞİL KOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

### 6.1 Bor/PLA Kompozitlerin Hazırlanması

Yapılan literatür çalışması sonucunda bor bileşiklerinin polipropilen ve polietilen polimerlerde kullanıldığı görüldü. Ancak bor bileşiklerinin PLA'nın yanma dayanımına ve mekanik özelliklerine etkileri ile ilgili geniş bir çalışmaya rastlanamamıştır. Tez çalışması kapsamında, çinko borat (ZB), borik asit/boraks (BxBc) kombinasyonu bire bir oranında ve üleksit (U) olmak üzere üç farklı bor bileşiği PLA içerisine kütlece %3, %5, %8 ve %12 olmak üzere dört farklı oranda takviye edilmiştir (Tablo 6.1). Bu çalışma sonrasında en uygun mekanik özelliğe ve yanma dayanımına sahip olan bor/PLA kompozitlere referans alarak bor/keten kompozitler üretilmiştir. Üretilen biyokompozitlerin mekanik özelliklerinin belirlemek için çekme ve eğme deneyleri yapılmıştır.

**Tablo 6.1** Üretilen bor/PLA kompozitlerin formülasyonu

| Karışım<br>Malzemeleri | PLA/Bor<br>Bileşiği<br>(% ağı.) | Karışım<br>Malzemeleri | PLA/Bor<br>Bileşiği<br>(% ağı.) | Karışım<br>Malzemeleri | PLA/Bor<br>Bileşiği<br>(% ağı.) |
|------------------------|---------------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| 3BxBc                  | 97/3                            | 3U                     | 97/3                            | 3ZB                    | 97/3                            |
| 5BxBc                  | 95/5                            | 5U                     | 95/5                            | 5ZB                    | 95/5                            |
| 8BxBc                  | 92/8                            | 8U                     | 92/8                            | 8ZB                    | 92/8                            |
| 12BxBc                 | 88/12                           | 12U                    | 88/12                           | 12ZB                   | 88/12                           |

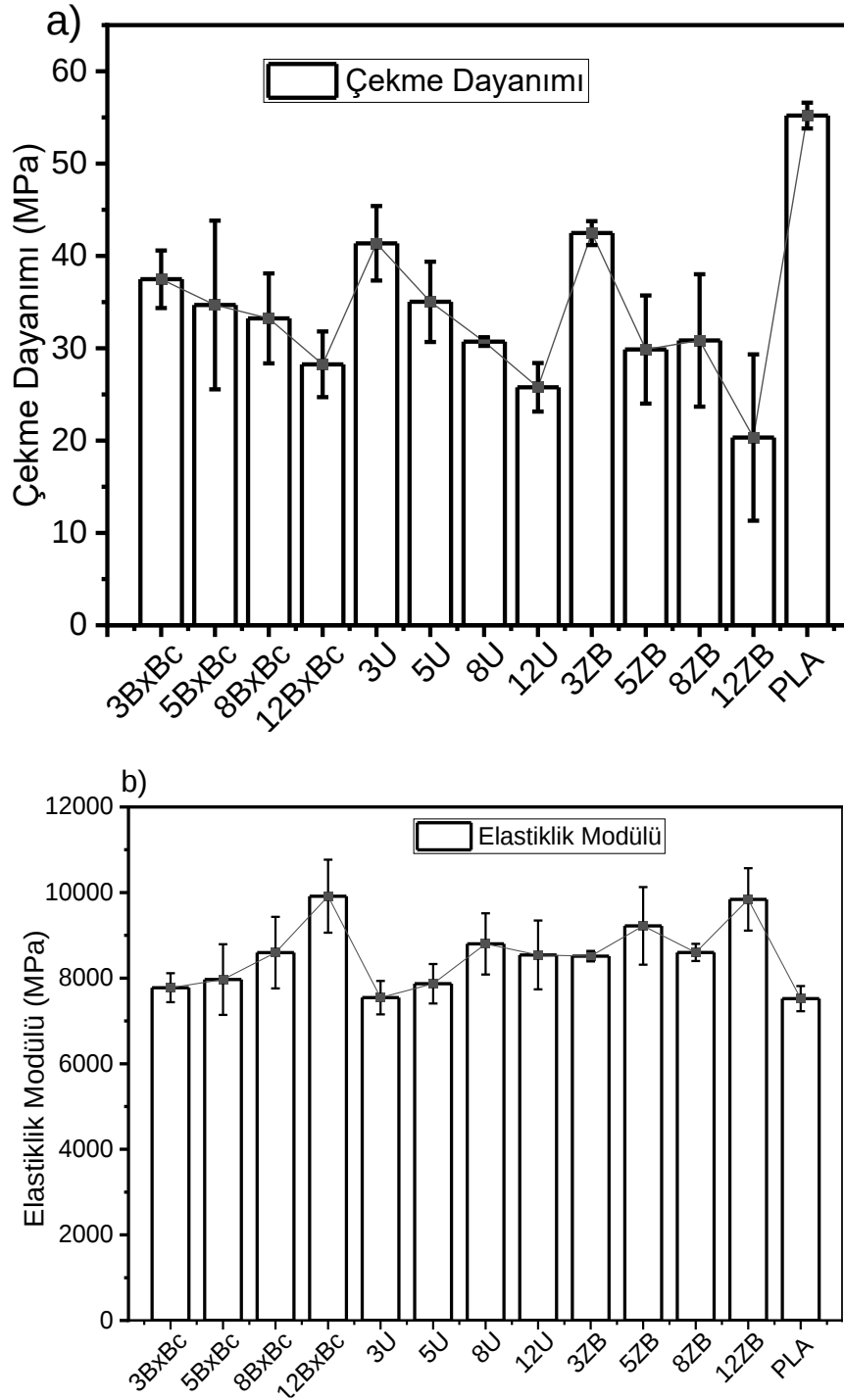
Şekil 6.1'de çekme deneyine tabi tutulan bor/PLA kompozitlerin makro resimleri görülmektedir. Enjeksiyon kalıbından çıkan kompozit malzemeler markalanıp tasnif edilmiştir. Enjeksiyon ile üretimi takip eden iki hafta içerisinde kompozitlere mekanik deneyler uygulanmıştır. Üretilen kompozit deney numunelerinden

[illegible]

## 6.2 Bor Bileşiklerinin Kompozitlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi

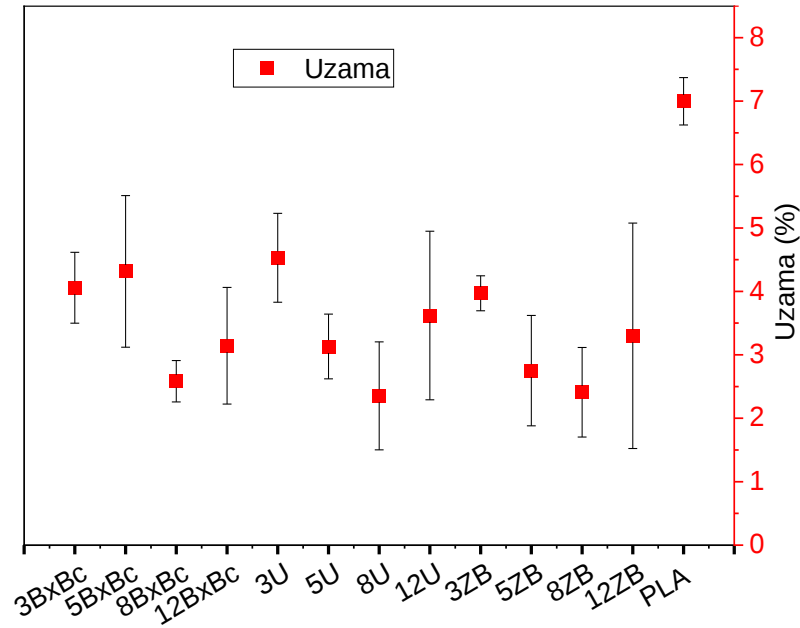
133

elastiklik modülleri tam tersi yönde artmaktadır. PLA içerisine ilave edilen bor miktarı arttıkça elastiklik modülü de doğru orantılı olarak artmıştır. En yüksek elastiklik modülü 12 BxBc ve 12ZB adlı kompozitler de elde edilmiş olup 10 GPa'ın üzerindedir. Bu değer PLA'nın elastiklik modülünden %45 daha yüksektir. Çekme dayanımı sonrasında, bor bileşiklerinin oranının artması elastiklik modülünü artırırken çekme dayanımını düşürmüştür.



**Şekil 6.2** Bor/PLA kompozitlerin a) çekme dayanımı, b) elastiklik modülü

Şekil 6.3'te kompozitlerin çekme dayanımı sonrasında kopana kadar uzama değerleri verilmiştir. PLA'nın kopma uzaması %7 civarında iken bor bileşiklerinin ilavesi ile uzama değeri düşmüştür. %3 ve %5 bor takviyeli kompozitlerin çekme uzamalarının diğerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Genel olarak kompozitlerin yüzde uzama değerleri %2.5 ile %5 arasında değişmektedir. Bor bileşiklerinin çekme dayanımı ve çekme uzamasını düşürmesi bor ile PLA uyumsuzluğu ile açıklanabilir. Bu durumu iyileştirmek için bor keten kompozitlere ara yüzey bağını iyileştirmek için MAH ilave edilmiştir. Tez çalışmasına benzer bir çalışmada İbibikcan ve Kaynak [75], çinko borat, bor oksit ve borik asitin LDPE'nin alev geciktirici özelliklerine etkilerini incelemişler. Özellikle %10 çinko borat, borik asit ve bor oksit ilavesi kompozitlerin yanma dayanımını iyileştirdiği, bor bileşiğinin oranının artmasının elastiklik modülünü artırırken çekme dayanımını ve kopma uzamasını düşürdüğü bildirilmiştir.



**Şekil 6.3** Bor/PLA kompozitlerin çekme uzaması

Tablo 6.2 PLA/bor kompozitlerin çekme deneyi sonrasında elde edilen deney sonuçları ve Shore D sertlik test sonuçlarını göstermektedir. PLA içerisine ilave edilen bor bileşikleri kompozitlerin elastiklik modülü ile benzer şekilde sertlik değerlerini de artırmıştır. ZB ilaveli kompozitlerin sertlik değerleri belirgin bir şekilde diğer kompozitlerden daha yüksek çıkmıştır. PLA  $75 \pm 5$  Shore D sertlik

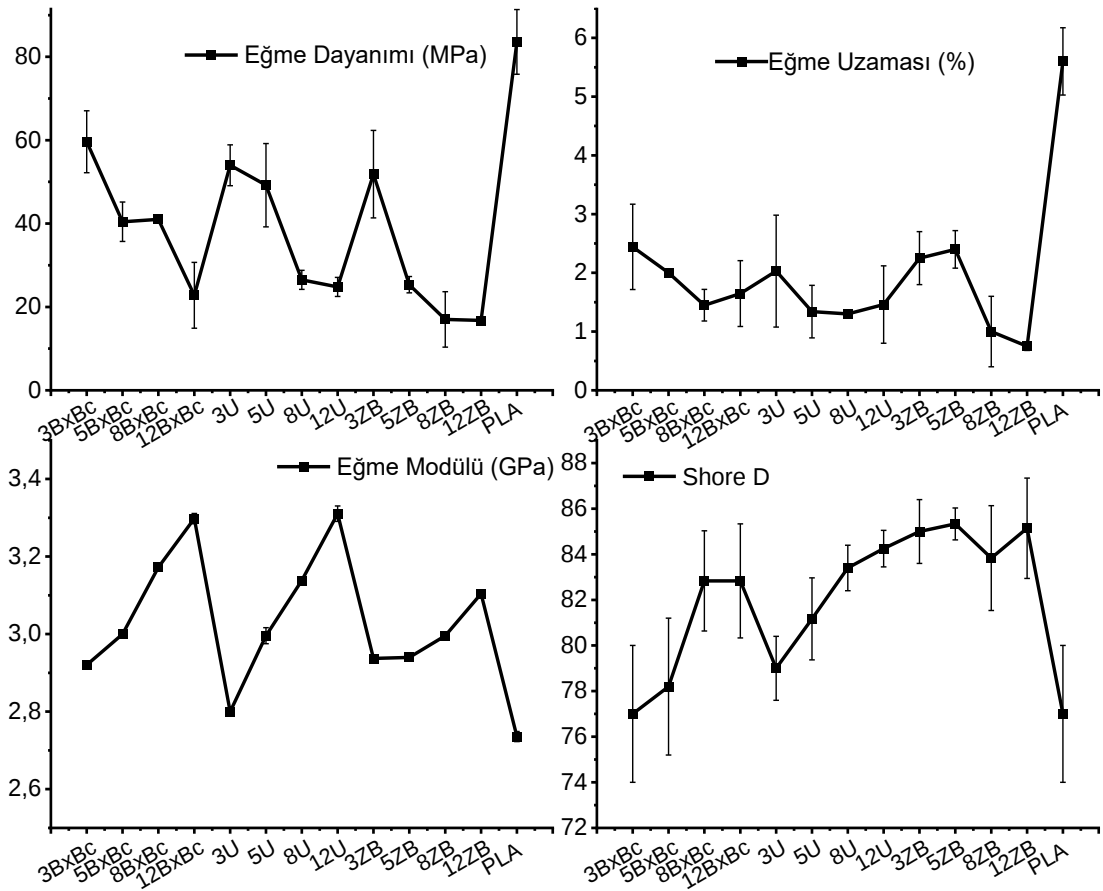
değerine sahipken %3 ZB ilaveli kompozitin değeri %11 civarında artarak  $85 \pm 1.4$  Shore D olarak ölçülmüştür.

**Tablo 6.2** Bor kompozitlerin çekme deneyi sonuçları

| NA     | Çekme Dayanımı (MPa) | SD        | Elastiklik Modülü (MPa) | SD          | Uzama (%) | SD        | Shore D | SD        |
|--------|----------------------|-----------|-------------------------|-------------|-----------|-----------|---------|-----------|
| 3BxBc  | 37.5                 | $\pm 3.1$ | 7776.7                  | $\pm 338.1$ | 4.1       | $\pm 0.6$ | 77.2    | $\pm 5.7$ |
| 5BxBc  | 34.7                 | $\pm 9.1$ | 7967.0                  | $\pm 825.4$ | 4.3       | $\pm 1.2$ | 76.2    | $\pm 4.1$ |
| 8BxBc  | 33.2                 | $\pm 4.9$ | 8597.4                  | $\pm 835.9$ | 2.6       | $\pm 0.3$ | 82.8    | $\pm 2.9$ |
| 12BxBc | 28.3                 | $\pm 3.6$ | 9915.0                  | $\pm 852.3$ | 3.1       | $\pm 0.9$ | 82.8    | $\pm 2.5$ |
| 3U     | 41.3                 | $\pm 4.0$ | 7544.3                  | $\pm 389.7$ | 4.5       | $\pm 0.7$ | 77.8    | $\pm 1.5$ |
| 5U     | 35.0                 | $\pm 4.3$ | 7869.2                  | $\pm 461.2$ | 3.1       | $\pm 0.5$ | 81.2    | $\pm 1.9$ |
| 8U     | 30.7                 | $\pm 0.5$ | 8800.3                  | $\pm 714.6$ | 2.4       | $\pm 0.9$ | 83.4    | $\pm 1.0$ |
| 12U    | 25.7                 | $\pm 2.6$ | 8542.0                  | $\pm 803.9$ | 3.6       | $\pm 1.3$ | 84.3    | $\pm 0.8$ |
| 3ZB    | 42.4                 | $\pm 1.3$ | 8515.0                  | $\pm 122.5$ | 4.0       | $\pm 0.3$ | 85.0    | $\pm 1.4$ |
| 5ZB    | 29.9                 | $\pm 5.9$ | 9221.5                  | $\pm 908.0$ | 2.8       | $\pm 0.9$ | 85.3    | $\pm 0.7$ |
| 8ZB    | 30.8                 | $\pm 7.2$ | 8600.0                  | $\pm 200.8$ | 2.4       | $\pm 0.7$ | 83.8    | $\pm 2.3$ |
| 12ZB   | 20.3                 | $\pm 9.0$ | 9840.5                  | $\pm 728.9$ | 3.3       | $\pm 1.8$ | 85.1    | $\pm 2.3$ |
| PLA    | 55.2                 | $\pm 1.4$ | 5521.3                  | $\pm 295.1$ | 7.0       | $\pm 0.4$ | 75.0    | $\pm 5$   |

Seçilen numunelerin enjeksiyon işlemi sonrasında kalıp boşluğunu tam doldurmuş, içerisinde hava boşluğu gibi üretim hataları olmayan numuneler

olmasına dikkat edilmiştir. Şekil 6.4'te bor/PLA kompozitlerin eğme deneyi sonuçları grafik olarak verilmiştir. Tablo 6.3'te içerisine ilave edilen bor bileşikleri kompozitlerin eğme dayanımını %75 civarında düşürmüştür. En yüksek eğme dayanımları %3 ve %5 bor bileşiği katkılı kompozitlerde bulunmuş olup, 3BxBc, 3U ve 3ZB adlı kompozitler sırasıyla; 60, 54 ve 52 MPa civarında eğme dayanımına sahiptirler. Kompozitlerin eğme modülleri eğme dayanımlarına zıt bir şekilde bor bileşiğinin artmasıyla artmıştır. PLA'nın eğme modülü  $2.74 \pm 0.013$  GPa iken %3 BxBc ilavesi ile %6 oranında artarak  $2.92 \pm 0.09$  GPa olarak bulunmuştur. En yüksek eğme modülleri %12 bor takviyeli kompozitlerde ölçülmüş olup 3.1, 3.3 ve 3.31 GPa olarak bulunmuştur. Bu değerler PLA'nın eğme modülünden %11 ve %17 daha yüksektir. BxBc katkılı kompozitlerin eğme dayanımı ve eğme uzaması değerleri ZB ve üleksit katkılı kompozitlerden daha iyi olduğu söylenebilir. Bunun muhtemel nedeni boroksit ve boraks katkılarının toz boyutlarının ZB ve üleksit katkılarına göre daha düşük olması ile açıklanabilir. Toz boyutunun büyük olması ZB oranını %5, %8 ve %12 olan kompozitlerin eğme ve çekme dayanımını azalttı.



Şekil 6.4 Bor/PLA kompozitlerin eğme deneyi sonuçları ve sertlik değerleri

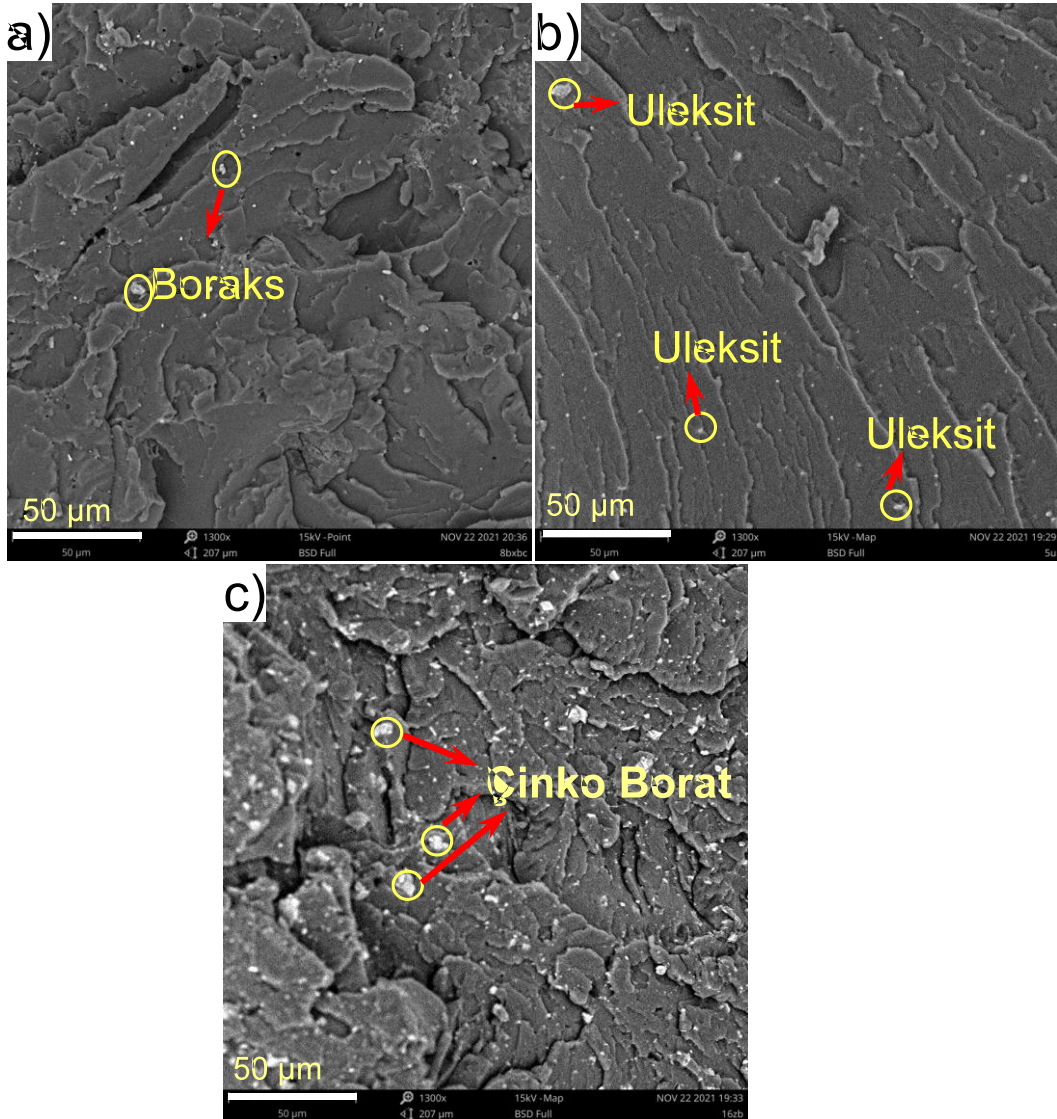
**Tablo 6.3** Bor kompozitlerin eğme deneyi sonuçları

|        | Eğme<br>Uzaması<br>(%) | SD    | Eğme<br>Modülü<br>(GPa) | SD     | Eğme<br>Dayanımı<br>(MPa) | SD    |
|--------|------------------------|-------|-------------------------|--------|---------------------------|-------|
| 3BxBc  | 2.44                   | ±0.73 | 2.92                    | ±0.009 | 59.6                      | ±7.4  |
| 5BxBc  | 2.00                   | ±0.05 | 3.00                    | ±0.007 | 40.4                      | ±4.7  |
| 8BxBc  | 1.45                   | ±0.27 | 3.17                    | ±0.007 | 41.0                      | ±     |
| 12BxBc | 1.65                   | ±0.56 | 3.30                    | ±0.013 | 22.8                      | ±7.9  |
| 3U     | 2.03                   | ±0.95 | 2.80                    | ±0.009 | 54.0                      | ±4.9  |
| 5U     | 1.34                   | ±0.45 | 3.00                    | ±0.021 | 49.2                      | ±20.1 |
| 8U     | 1.30                   | ±0.5  | 3.14                    | ±0.03  | 24.8                      | ±3.5  |
| 12U    | 1.46                   | ±0.66 | 3.31                    | ±0.020 | 26.5                      | ±2.3  |
| 3ZB    | 2.25                   | ±0.45 | 2.94                    | ±0.009 | 51.9                      | ±10.5 |
| 5ZB    | 2.40                   | ±0.32 | 2.94                    | ±0.010 | 25.3                      | ±2.0  |
| 8ZB    | 1.00                   | ±1.20 | 3.00                    | ±0.008 | 17.0                      | ±6.6  |
| 12ZB   | 0.75                   | ±0.07 | 3.10                    | ±0.004 | 16.8                      | ±0.4  |
| PLA    | 5.60                   | ±0.57 | 2.74                    | ±0.013 | 83.6                      | ±7.7  |

## 6.3 Bor Bileşiklerinin Kompozitlerin Fiziksel Özelliklerine Etkisi

### 6.3.1 Bor PLA Kompozitlerin Morfolojisinin İncelenmesi

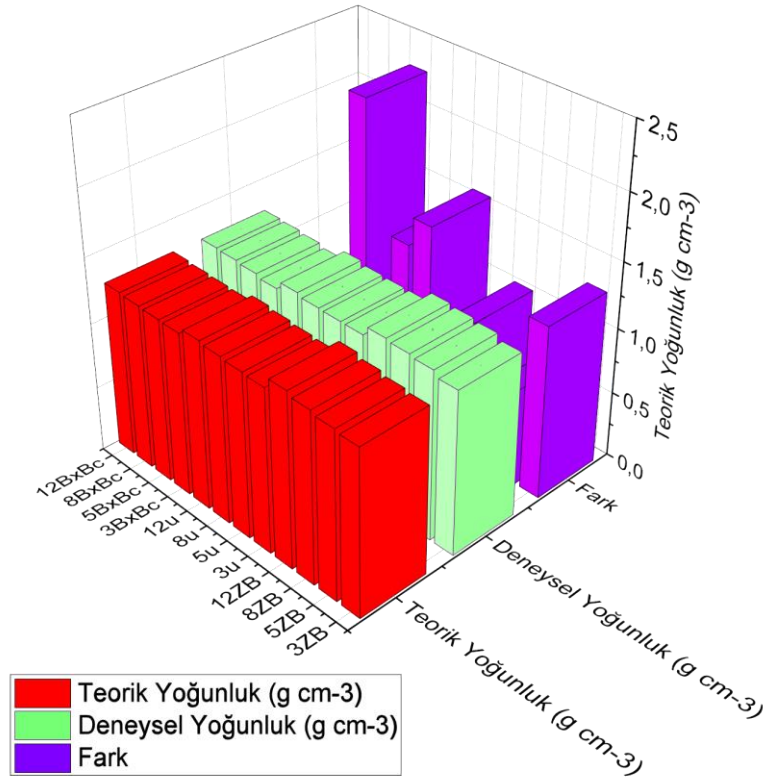
Şekil 6.5 bor/PLA'nın kırık yüzeyinden alınan SEM resimlerini göstermektedir. Şekil 6.5 a)'da borik asit ve boraks katkılı PLA matrisli kompozitin içerisinde bor bileşiklerinin homojen ve küçük boyutlarda dağılımı görülmektedir. Şekil 6.5 b)'de ise üleksit katkılı kompozitin içerisinde üleksit bor bileşiğinin homojen ve topaklanma olmadan dağıldığı görülmektedir. Şekil 6.5 c)'de çinko borat katkılarının PLA içerisinde homojen dağıldığı ancak, toz boyutlarının diğer iki karışıma göre daha büyük olduğu görülmektedir. Bor bileşikleri homojen dağılım göstermiş olsa bile matris ile ara yüzey bağlarının güçlü olmadığı görülmektedir.



Şekil 6.5 Bor/PLA kompozitlerin SEM resimleri

### 6.3.2 Bor PLA Kompozitlerin Yoğunluğu

Şekil 6.6 bor takviyeli PLA'nın teorik ve deneysel yoğunluk sonuçlarını göstermektedir. Kompozitlerin teorik yoğunlukları hesaplanırken matris ve takviye malzemelerinin özgül yoğunlukları bilinmesi gerekmektedir. Bor bileşiklerinin yoğunluğu sırasıyla; ZB 3.64, üleksit 1.95, borik asit 1.44 ve boraks 1.73 g cm<sup>-3</sup> olarak tedarikçi firma olan Eti Maden'den alınmıştır.



Şekil 6.6 Bor/PLA kompozitlerin yoğunluk değerleri

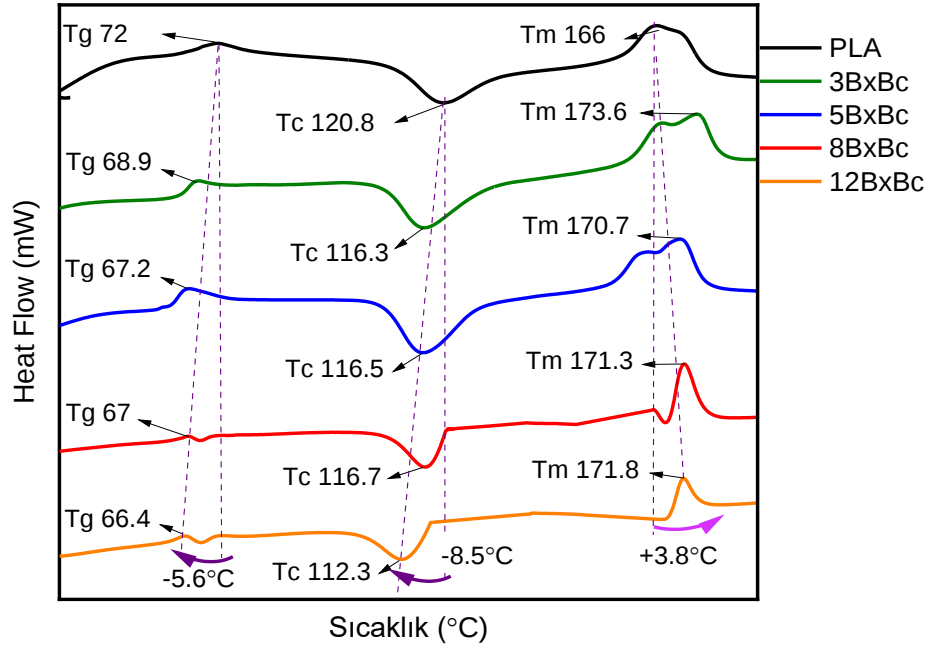
Kompozitlerin deneysel yoğunlukları ile teorik yoğunlukları arasındaki fark %2.5'dan daha az olarak ölçülmüştür. Kompozit yapı içerisindeki bor miktarı %3'ten %12'ye arttıkça kompozitlerin yoğunluklarının beklendiği üzere arttığı görülmektedir. Sonuç olarak, %0.8 ile %2.5 arasındaki küçük farklar enjeksiyon ve ekstrüzyon işleminin başarılı olduğunu göstermektedir.

### 6.4 Bor Bileşiklerinin PLA'nın Isıl Ve Kimyasal Özelliklerine Etkisi

Çalışma kapsamında çinko borat, borak/borik asit ve üleksit olmak üzere üç farklı bor bileşiği dört farklı oranda PLA içeresine ekstrüzyon yöntemi ile ilave edilmiş olup ısı özelliklerine etkileri araştırılmıştır.

#### 6.4.1 Bor Bileşiklerinin PLA'nın Geçiş Sıcaklıklarına Etkisi

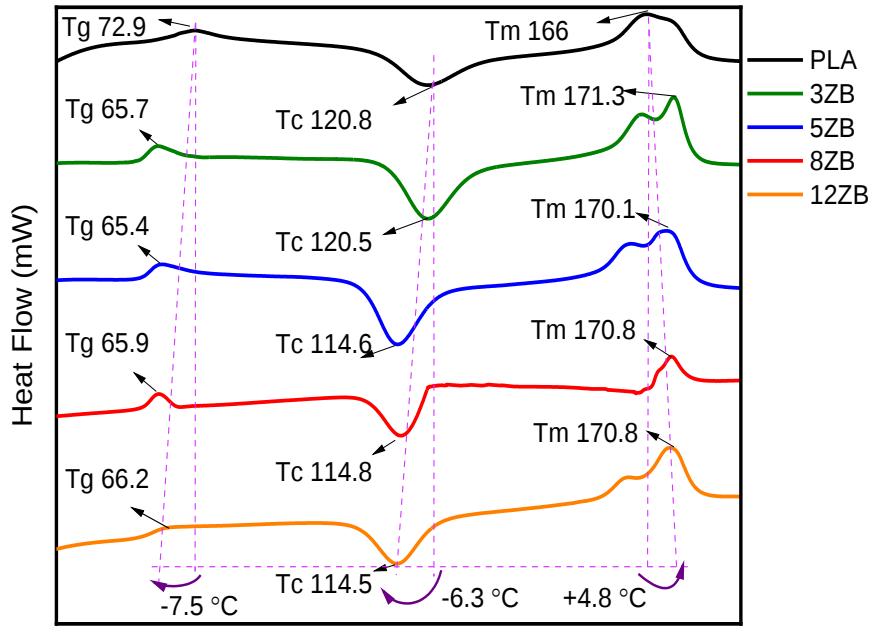
Şekil 6.7'de farklı oranlarda PLA matrisine takviye edilmiş borik asit/boraks bileşikli kompozitlerin ve saf PLA'nın DSC grafikleri görülmektedir. PLA içerisindeki borik asit/boraks oranı ağırlık %3'ten %12'ye doğru arttıkça camsı geçiş sıcaklığı 72°C'den 66.4 °C'ye doğru kademeli olarak azalmıştır.



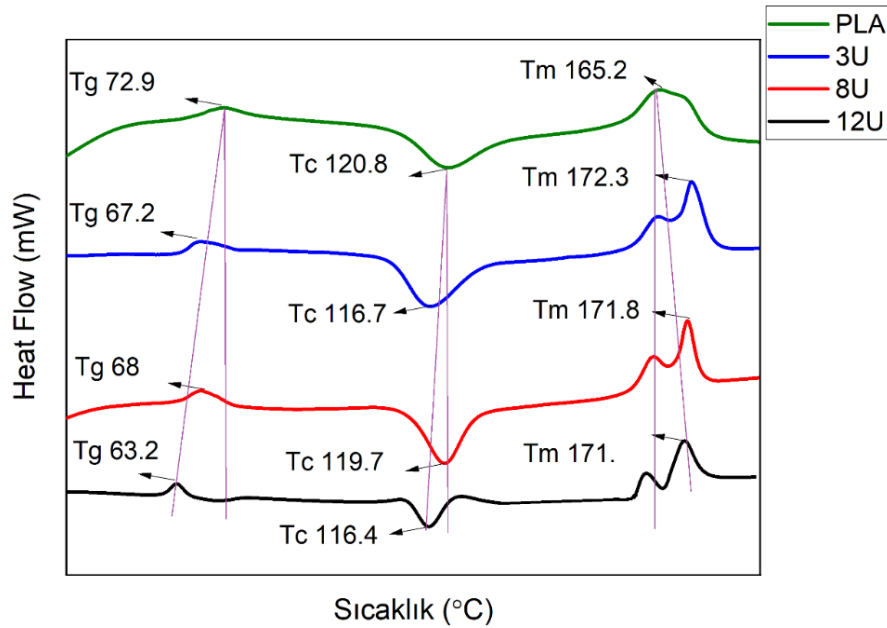
Şekil 6.7 Boraks ve borik asit takviyeli kompozitlerin DSC grafikleri

İlave edilen BxBc PLA'nın kristalleşme sıcaklığını 120.8 °C'den 8.5°C azaltarak 112.3°C'ye düşürmüştür. Yani bor bileşiği ilavesi ile PLA daha düşük sıcaklıklarda kristalleşmeye başlamıştır. BxBc ilavesi PLA'nın erime sıcaklığını 168 °C'den 172°C'ye doğru artırmıştır. Tablo 6.4'de bor/PLA kompozitlerin geçiş sıcaklıkları ve kristalite oranları verilmiştir. Şekil 6.8'de çinko borat takviyeli kompozitlerin DSC grafikleri görülmektedir. ZB takviyesinin PLA'nın camsı geçiş sıcaklığını yaklaşık 6-8 °C düşürdüğü görülmektedir. Ayrıca kompozitlerin grafiklerinde camsı geçiş sıcaklıklarının belirgin zirve yaptığı görülmektedir. Grafiklerde PLA'nın kristalleşme sıcaklığının ZB ilavesi ile sola doğru kaydığı görülmektedir. Bu düşüşün muhtemel nedeni, ZB'nin çekirdeklenmeyi hızlandırıcı etkisiyle kompozitler daha düşük sıcaklıklarda kristalleşmeye başlamasıdır. Kompozitlerin ergime noktaları grafiklerde görüldüğü üzere sağa doğru +4.8 °C'ye kadar arttığı görülmektedir. Şekil 6.9'da üleksit takviyeli kompozitlerin DSC grafikleri ve geçiş sıcaklıkları verilmiştir. Üleksit takviyesi PLA'nın geçiş sıcaklıklarını etkilediği

görülmektedir. %3 üleksit takviyesi PLA'nın camısı geçiş sıcaklığını yaklaşık 5°C düşürmüşken %12 üleksit takviyesi ile camısı geçiş sıcaklığı yaklaşık 9.5 °C azalmıştır. Kristalleşme sıcaklıkları diğer bor bileşiklerinde olduğu gibi üleksit ilaveli kompozitlerde de düşmüştür. Ancak, kristalleşme başlama sıcaklığı %12 ZB ilaveli kompozitte 114.5 °C, %12BxBc ilaveli kompozitte 112.3°C iken %12 üleksit takviyeli kompozitte 4°C daha yüksektir. Üleksit takviyesi PLA'nın ergime sıcaklığını 6-5 °C'ye kadar artmıştır.



Şekil 6.8 Çinko borat takviyeli kompozitlerin DSC grafikleri



Şekil 6.9 Üleksit takviyeli kompozitlerin DSC grafikleri

**Tablo 6.4** Bor/PLA kompozitleri geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ,  $T_c$ ,  $T_m$ )

| Numuneler     | $T_g$ (°C) | $T_c$ (°C) | $T_m$ (°C) |
|---------------|------------|------------|------------|
| PLA           | 70         | 122.4      | 168        |
| 3leksit/PLA  | 68.6       | 114.3      | 172.1      |
| 5leksit/PLA  | 67.8       | 116.9      | 171.4      |
| 8leksit/PLA  | 68.6       | 119.2      | 171.6      |
| 12leksit/PLA | 69.1       | 116.4      | 171.8      |
| 3ZB/PLA       | 65.2       | 121        | 171.23     |
| 5ZB/PLA       | 66.5       | 114.74     | 169.9      |
| 8ZB/PLA       | 66.52      | 115        | 170.9      |
| 12ZB/PLA      | 68.86      | 114.9      | 170        |
| 3BxBc/PLA     | 70.3       | 116.3      | 173.6      |
| 5BxBc/PLA     | 67.3       | 116.8      | 170.7      |
| 8BxBc/PLA     | 69.3       | 117        | 171.3      |
| 12BxBc/PLA    | 69.7       | 112.2      | 171.8      |

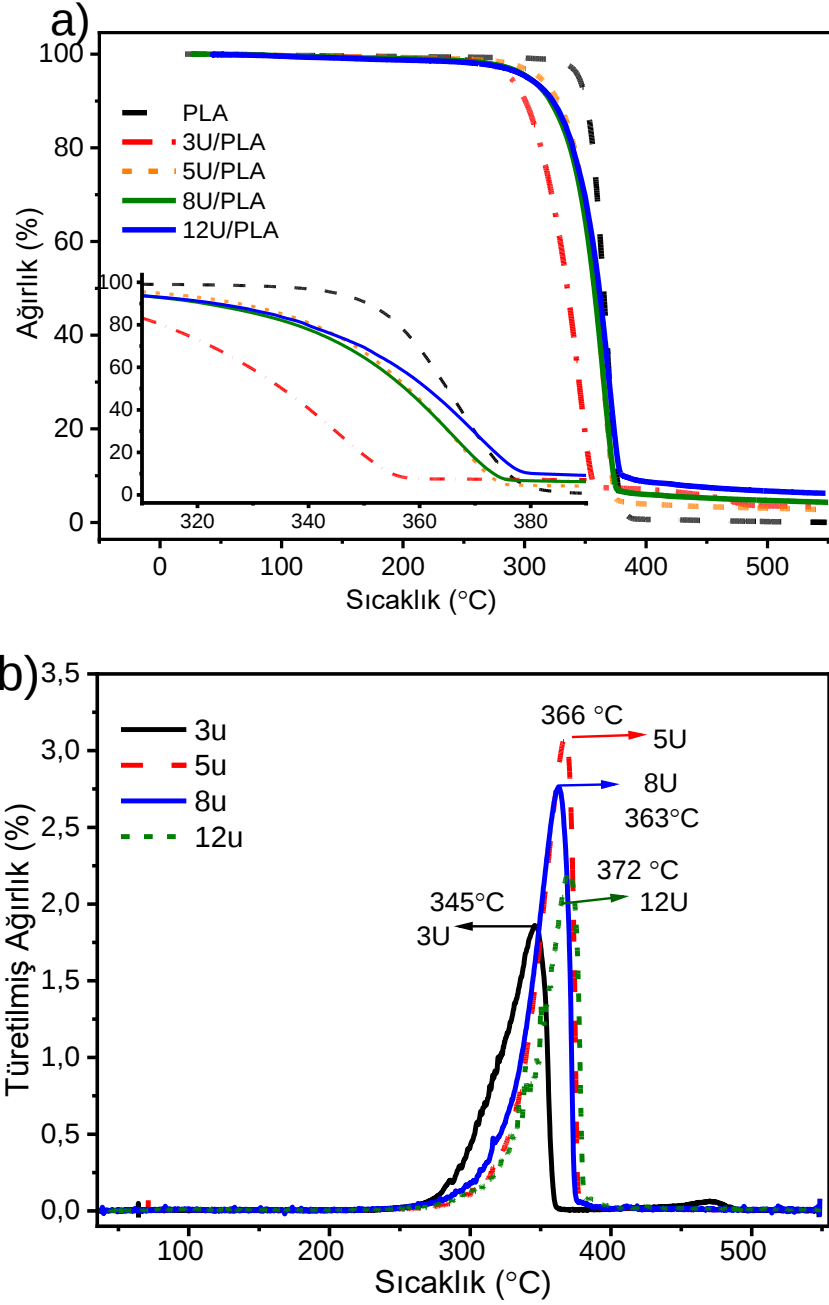
#### 6.4.2 Bor Bileşiklerinin PLA'nın Isıl Kararlılığına Etkisi

PLA ve farklı oranda ve farklı tiplerde bor bileşik takviyeli PLA/bor kompozitlerin TGA sonuçlarından elde edilen bozunma sıcaklıkları Tablo 6.5'te, TGA grafikleri ise şekil 6.10'da verilmiştir. Kompozitlerin ve PLA'nın ısı kararlılıkları TGA ile incelenmiştir. TGA analizi sonucunda sıcaklığa bağlı olarak malzemelerin ağırlık kaybındaki değişim bulunmuştur. Genel olarak bor bileşiklerinin ilavesi PLA'nın kömürleşme miktarını %0.035'ten %9'a kadar artırmıştır. PLA'nın ısı bozunma sıcaklığı 321 °C, azami ısı

bozunma sıcaklığı 364 °C olarak bulunmuştur. Şekil 6.10 bakıldığında PLA'nın kömürleşme oranının üleksit takviyesi ile çok fazla arttığı görülmektedir.

**Tablo 6.5** Bor/PLA kompozitlerin TGA analiz sonuçları

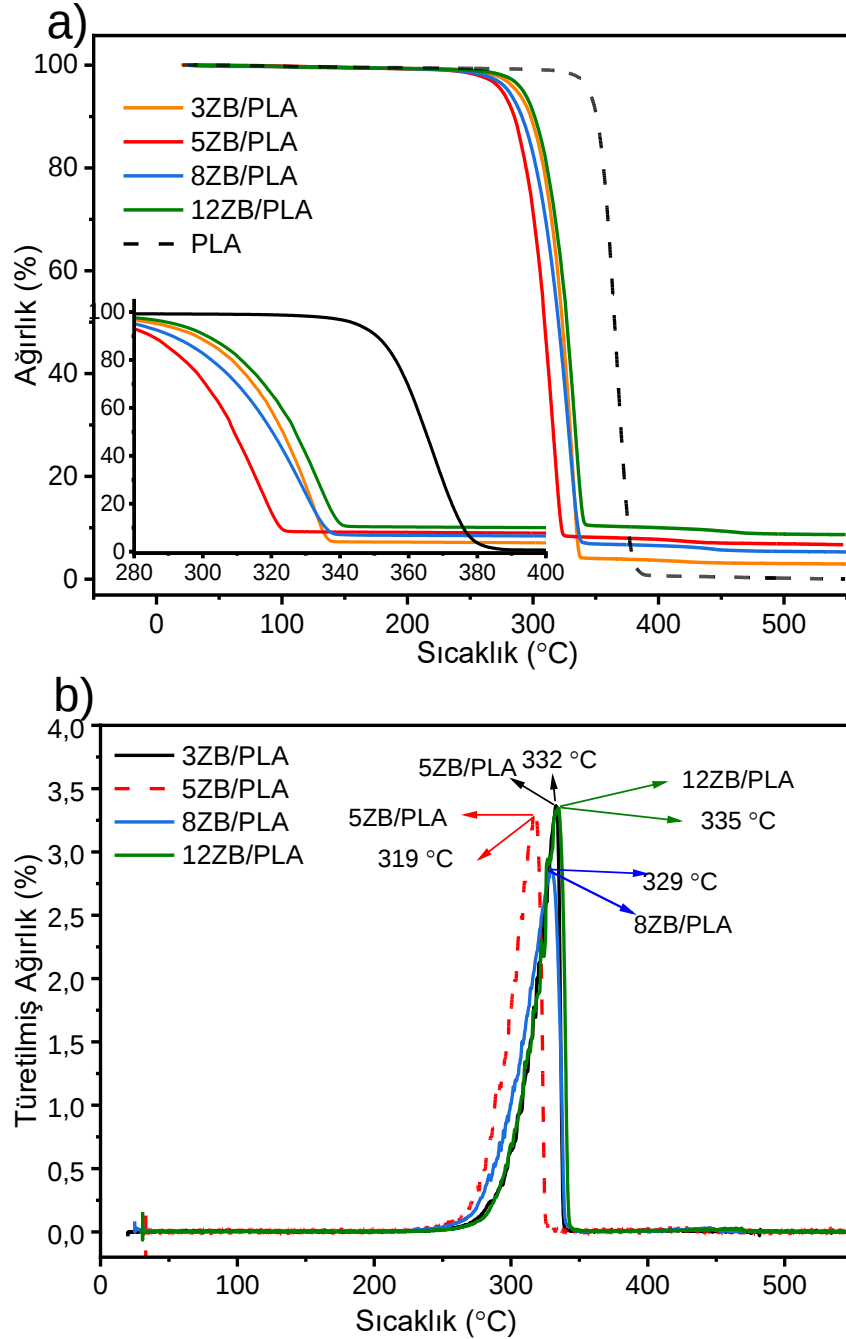
| Numuneler     | 550 °C Yanma sonrası kalıntı atık miktarı °C (%) | T <sub>5</sub><br>(°C) | T <sub>25</sub><br>(°C) | T <sub>d</sub><br>(°C) |
|---------------|--------------------------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| PLA           | 0.035                                            | 321                    | 357.9                   | 363                    |
| 3üleksit/PLA  | 3.38                                             | 292.8                  | 326.5                   | 355                    |
| 5üleksit/PLA  | 2.72                                             | 312.5                  | 344.9                   | 366                    |
| 8üleksit/PLA  | 4.3                                              | 303.5                  | 342.5                   | 363                    |
| 12üleksit/PLA | 6.24                                             | 302.4                  | 344.7                   | 372                    |
| 3ZB/PLA       | 2.94                                             | 287                    | 311.7                   | 332.7                  |
| 5ZB/PLA       | 6.7                                              | 275.1                  | 297.8                   | 318.5                  |
| 8ZB/PLA       | 5.3                                              | 280.3                  | 306.5                   | 329                    |
| 12ZB/PLA      | 8.66                                             | 291.9                  | 314.2                   | 335                    |
| 3BxBc/PLA     | 3.05                                             | 310.1                  | 336.4                   | 361                    |
| 5BxBc/PLA     | 2.7                                              | 300.8                  | 331.9                   | 360                    |
| 8BxBc/PLA     | 3.37                                             | 314.3                  | 344.6                   | 373                    |
| 12BxBc/PLA    | 5.59                                             | 304.4                  | 342.7                   | 373                    |



**Şekil 6.10** Üleksit takviyeli kompozitlerin; a) TGA ve b) DTGA grafikleri

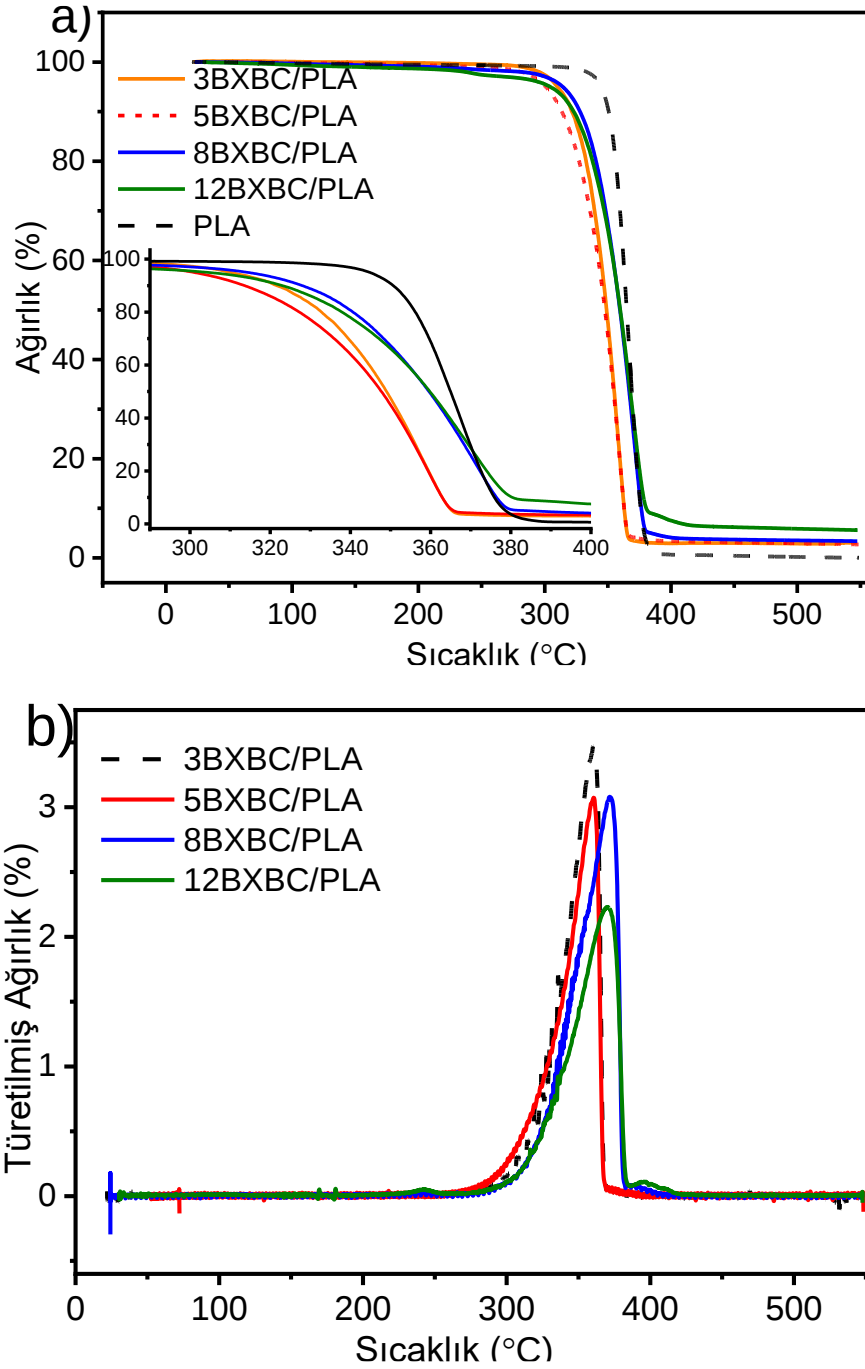
PLA ve üleksit takviyeli kompozitlerin TGA eğrilerinin tek basamakta olduğu görülmektedir. TGA sonuçlarında bozunma aralığının tespiti için ağırlık kaybının birinci dereceden türevi alınmıştır (DTGA). Şekil 6.10 b)'de DTG grafiğinde en düşük eğrinin altında kalan alanın PLA'ya ait olduğu görülmektedir. Üleksit takviyesi PLA'nın daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlamasına neden olduğu görülmektedir. %3 üleksit takviyeli kompozitin başlangıç bozunma sıcaklığı PLA'ya göre 30 °C daha düşük olduğu anlaşılmıştır. %3 üleksit takviyeli kompozitin azami bozunma sıcaklığının yaklaşık olarak 9 °C daha az iken %5,%8

ve %12 üleksit takviyeli kompozitlerin azami bozunma sıcaklıklarının PLA'dan birkaç derece farklı olduğu bulunmuştur. Bu kompozitlerin %3 üleksit takviyeli kompozite göre ısı dayanımının daha iyi olduğu anlaşılmaktadır. %3 üleksit takviyesi azami bozunma sıcaklığını artırmaya bile kömürleşme oranını artırmıştır. PLA içerisindeki üleksit miktarı arttıkça kömürleşme oranı da artmıştır.



**Şekil 6.11** Çinko borat takviyeli kompozitlerin; a) TGA grafikleri ve b) DTGA grafikleri

Çinko borat takviyesi PLA'nın azami bozunma sıcaklığını ve ilk bozunma sıcaklığını düşürmüştür. Ancak, PLA içerisindeki ZB takviyesi %3'ten %12'ye doğru gittikçe PLA'nın olan kömürleşme oranının önemli oranda arttığı görülmektedir. ZB ilavesi ile ısıl kararlılığın düşmesinin muhtemel nedenlerinden biri; ZB içerisinde bulunan nemin analiz sırasında buharlaşması olabilir. Şekil 6.11 a)'da ısıl bozunma grafiklerinin tek basamakta gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 6.12 Borik asit/boraks takviyeli kompozitlerin; a) TGA grafikleri ve b) DTGA grafikleri

Şekil 6.11 b)'de ise PLA'nın DTGA eğrisinin daha az alana sahip olduğu dolayısıyla kömürleşme oranının düşük olduğu görülmektedir. ZB ilavesi PLA'nın ısı kararlılığını düşürse de literatürde ZB'nin yanma sırasında çok iyi bir duman oluşturunca olduğundan sıklıkla alev geciktirici olarak kullanıldığı raporlanmıştır. Borik asit/boraks takviyeli kompozitlerin ve PLA'nın TGA ve DTGA grafikleri Şekil 6.12 a) ve b)'de verilmiştir. BxBc ilavesi ile PLA'nın kömürleşme oranının arttığı ilk bozunma sıcaklığının düştüğü görülmektedir. %3 ve %5 BxBc takviyeli kompozitlerin azami bozunma sıcaklığı PLA'ya göre 2-3 °C kadar daha düşüktür. %8 ve %12 BxBc takviyeli kompozitler de ise azami bozunma sıcaklığı PLA'ya nazaran yaklaşık 10 °C daha fazladır. Kompozitlerin TGA grafiklerinin tek kademe de gerçekleştiği ve en yüksek kömürleşme oranının %12 BxBc takviyeli kompozitte elde edildiği görülmektedir. Genel olarak bor bileşikleri içerisinde kalmış olabilecek nemin TGA analizi sırasında artan sıcaklıkla, bağlı bulunan su moleküllerinin salınarak PLA'nın ester bağının ayrışmasını hızlandırmış olabilir. Isıl kararsızlık PLA makromoleküllerinin hidrolitik bozunması ile arttığı söylenebilir.

#### **6.4.3 Bor Bileşiklerinin PLA'nın Yanma Dayanımına Etkisi**

Kompozitlerin yanma dayanımları ve tutuşabilirlik özellikleri UL-94 testi ile belirlendi. Tablo 6.6 Bor/PLA kompozitlerin UL-94 deney sonuçları görülmektedir. PLA'nın V2 olarak bulunan UL-94 değeri alev geciktirici bor bileşiklerinin takviye edilmesi ile V1 ve V0 olarak değişmiştir. PLA içerisindeki borik asit ve boraks karışımı arttıkça kompozitlerin yanma süreleri artmıştır. %12 BxBc alev geciktirici ilaveli kompozitin yanma süresi 250 s'den daha fazla olduğu, alevlenmediği ve damlama yapmadığı görülmüştür. %3 BxBc ilaveli kompozitin damlama yapmasına rağmen pamuğu yakmadığı görülmektedir. PLA'ya ilave edilen BxBc oranının artması yanma süresini arttırdığı yani yanmaya ve tutuşmaya karşı bir dayanım sağladığı anlaşılmıştır. Yapılan deney sonrasında, BxBc ilaveli kompozitlerin UL-94 değerleri V1 ve V0 olarak sınıflandırılmıştır. %3 üleksit ilaveli kompozitin ilk ve ikinci alev uygulamasından sonra kendi kendine söndüğü görüldü. Üleksit ilavesinin de benzer şekilde PLA'nın yanma dayanımını ve alevlenme özelliklerini iyileştirdiği gözlemlendi. %8 ve %12 üleksit takviyeli kompozitlerin damlama yapmadığı görüldü.

**Tablo 6.6** Bor/PLA kompozitlerin UL-94 yanma deney sonuçları

| Numuneler | UL 94 Sınıfı | Damlama | Pamüğün alev alması | Toplam Yanma Süresi mm dk <sup>-1</sup> |
|-----------|--------------|---------|---------------------|-----------------------------------------|
| PLA       | -            | Var     | Evet                | 90                                      |
| 3BxBc     | V1           | Var     | Hayır               | 48                                      |
| 5BxBc     | V0           | Var     | Hayır               | 40                                      |
| 8BxBc     | V0           | Yok     | Hayır               | 37                                      |
| 12BxBc    | V0           | Yok     | Hayır               | 29                                      |
| 3U        | V1           | Var     | Hayır               | 96                                      |
| 5U        | V0           | Var     | Hayır               | 60                                      |
| 8U        | V0           | Yok     | Hayır               | 46                                      |
| 12U       | V0           | Yok     | Hayır               | 24                                      |
| 3ZB       | V1           | Var     | Hayır               | 53                                      |
| 5ZB       | V1           | Yok     | Hayır               | 31                                      |
| 8ZB       | V0           | Yok     | Hayır               | 29                                      |
| 12ZB      | V0           | Yok     | Hayır               | 24                                      |

PLA içerisindeki üleksit takviyesi arttıkça yanma süresinin arttığı gözlemlendi. Üleksit takviyeli kompozitlerin UL-94 yanma değerleri V1 ve V0 olarak iyileştiği

görülmektedir. ZB ilavesi kompozitlerin toplam yanma süresine 250 s üzerine çıkartmıştır. Diğer numunelerden farklı olarak %5, %8 ve %12 ZB takviyeli kompozitlerin damlama yapmadığı görülmüştür. Tüm kompozitlerin UL-94 yanma hızları 100 mm dk<sup>-1</sup>'de daha düşük olduğu bulunmuştur. Kompozit içerisindeki bor bileşiğinin artması yanma hızını önemli oranda düşürmüştür. %12 üleksit takviyeli kompozitin yanma hızı %3 üleksit takviyeli kompozitin yanma hızına göre %75 daha yavaşladığı bulunmuştur.

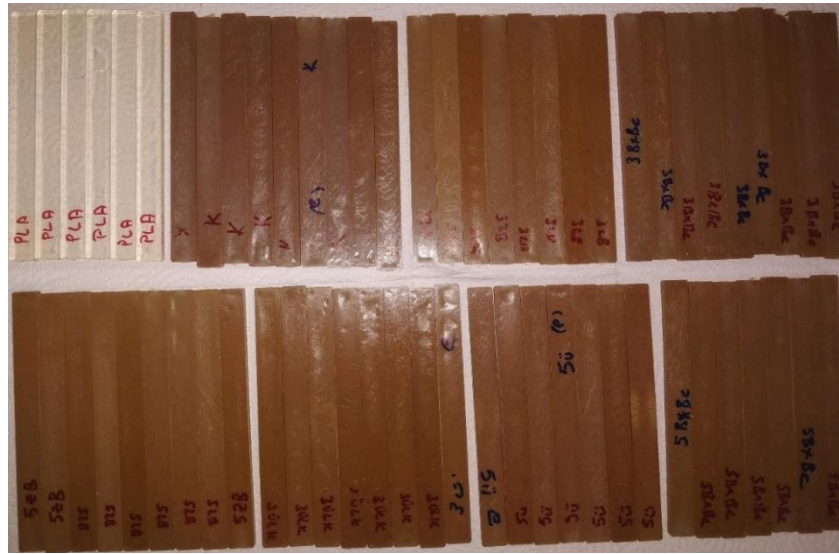
## 6.5 Bor/Keten Kompozitlerin Hazırlanması

Yapılan literatür çalışması sonucunda bor bileşiklerinin polipropilen ve polietilen polimerlerde kullanıldığı görülmüştür. Ancak bor bileşiklerinin PLA'nın yanma dayanımına ve mekanik özelliklerine etkileri ile ilgili geniş bir çalışmaya rastlanamamıştır.

**Tablo 6.7** Üretilen bor/keten kompozitlerin formülasyonu

| Birim                  | (% ağı.)                                       | (% Hacimce)                                    |
|------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Karışım<br>Malzemeleri | PLA/Keten/TPU/MAH/İç<br>Yağlayıcı/Bor Bileşiği | PLA/Keten/TPU/MAH/İç<br>Yağlayıcı/Bor Bileşiği |
| Kontrol                | 75.5/15/3/5/1.5/0                              | 80/12/2.5/3.5/1.2/0                            |
| 3BxBcK                 | 75.5/15/3/5/1.5/3                              | 78.2/11.7/2.35/3.91/1.36/2.35                  |
| 5BxBcK                 | 70.5/15/3/5/1.5/5                              | 77/11.55/2.31/3.85/1.3/3.85                    |
| 3Uk                    | 75.5/15/3/5/1.5/3                              | 78.2/11.7/2.35/3.91/1.36/2.35                  |
| 5Uk                    | 71/15/2.6/5/1.5/5                              | 77.4/11.6/2.03/3.86/1.2/3.86                   |
| 3ZBk                   | 72.5/15/3/5/1.5/3                              | 78.3/11.75/2.5/3.91/1.17/2.35                  |
| 5ZBk                   | 70.5/15/3/5/1.5/5                              | 77.2/11.5/2.31/3.86/1.1/3.86                   |

Tez çalışması kapsamında, çinko borat (ZB), borik asit/boraks (BxBc) bire bir oranında ve üleksit (U) olmak üzere üç farklı bor bileşiği PLA/keten kompozit içerisine kütlece %3 ve %5 olmak üzere iki farklı oranda takviye edilmiştir. Üretilen biyokompozitlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için çekme ve eğme deneyleri yapılmıştır. PLA/keten kompozitlerin yanma dayanımının artırılması için kompozit yapıya her biri farklı bir bor bileşiği olan; çinko borat, borik asit/boraks ve üleksit ilave edilmiştir. Bor bileşiklerinin kompozitlerin yanma dayanımının yanı sıra mekanik ve ısıl özelliklere olan etkileri de araştırılmıştır. Üretilen bor katkılı kompozitlerin içeriği Tablo 6.7’de verilmiştir.



**Şekil 6.13** Bor/keten kompozitlerin resimleri

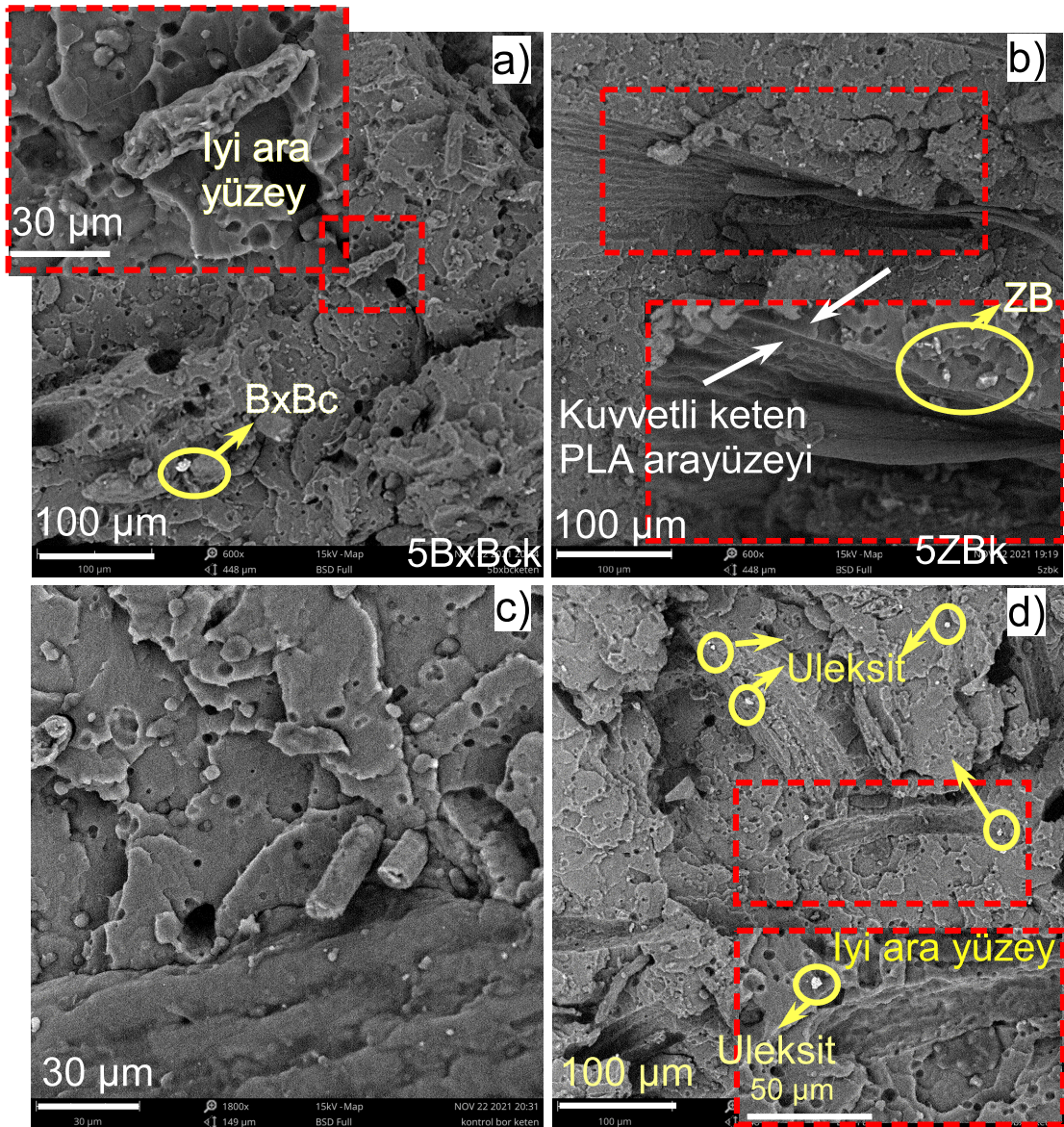
Tez kapsamında yapılan önceki çalışmalardan alınan olumlu sonuçlar neticesinde ester bazlı TPU, organik iç kaydırıcı ve ara yüzey iyileştirici katkıları da kompozit yapıya dahil edilmiştir. Kompozit malzemeler ağ. %15 alkali keten takviyesi olacak şekilde hazırlanmıştır. Yanma dayanımını iyileştirmek için PLA içerisine, ağ. %3, %5, %8 ve %12 olmak üzere 4 farklı oranda takviye edilen ZB, BxBc ve üleksitin çekme ve eğme özelliklerine etkileri bir önceki bölümde incelenmiştir. Mekanik sonuçlara bakıldığında PLA içerisine ilave edilen bor bileşiğinin oranının artması yanmayı yavaşlatmış olsa bile mekanik özellikleri düşürdüğü görülmüştür. Bu nedenle, keten/bor takviyeli kompozitler en iyi mekanik özellik ve optimum yanma özelliğine sahip olan %3 ve %5 bor katkılı numuneler olarak hazırlanmıştır. Şekil 6.13 üretilen bor/keten kompozitlerin resimleri verilmektedir. Çalışma kapsamında, kontrol, %3 borik asit/ boraks (3BxBc), %5

borik asit/boraks (5BxBck), %3 üleksit (3Uk), %5 üleksit (5Uk), %3 çinko borat (3ZBk) ve %5 çinko borat (5ZBk) olmak üzere 7 farklı kompozit üretilmiştir.

## 6.6 Bor Bileşiklerinin Kompozitlerin Fiziksel Özelliklerine Etkisi

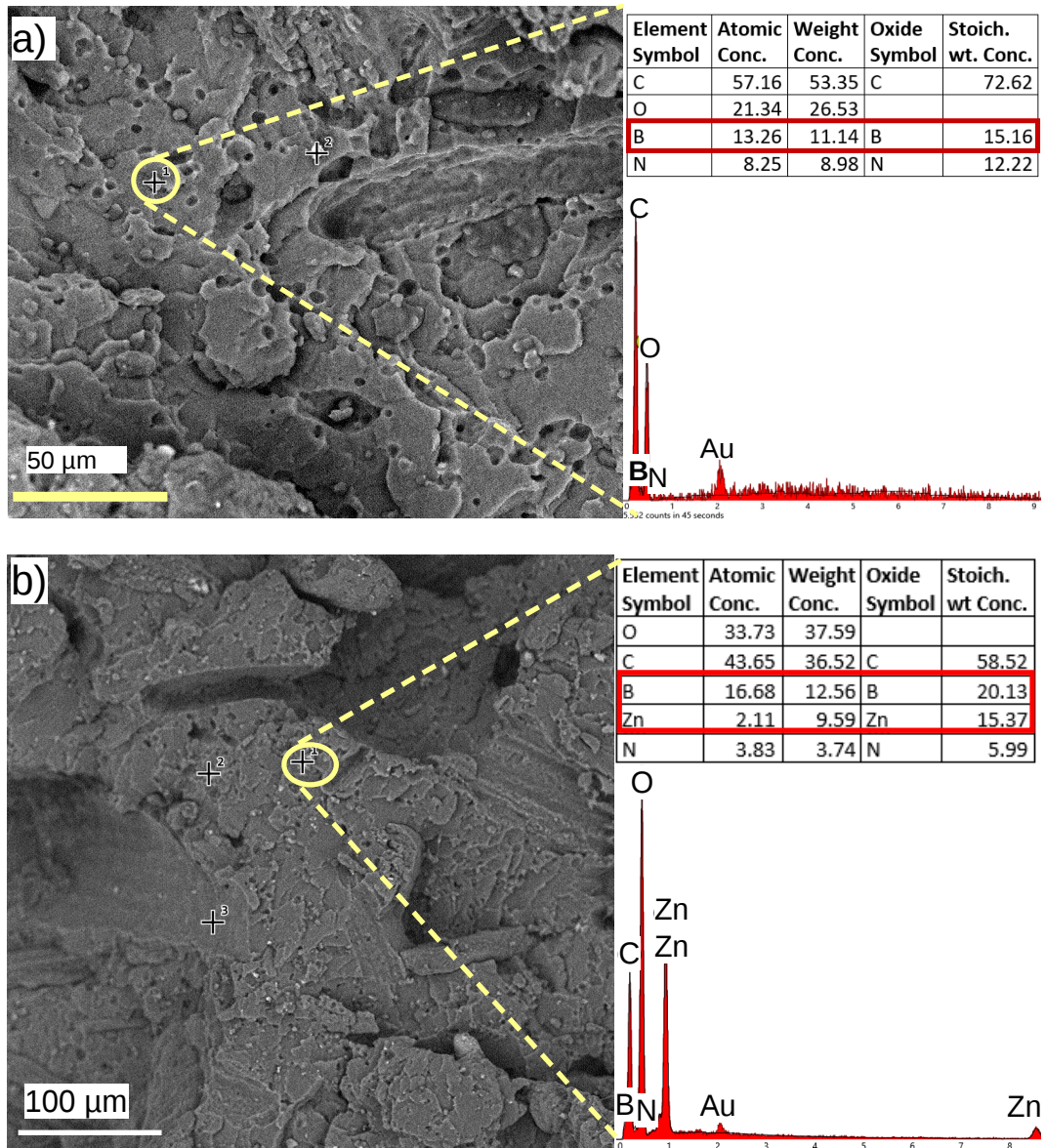
### 6.6.1 SEM Ve EDS İncelemeleri

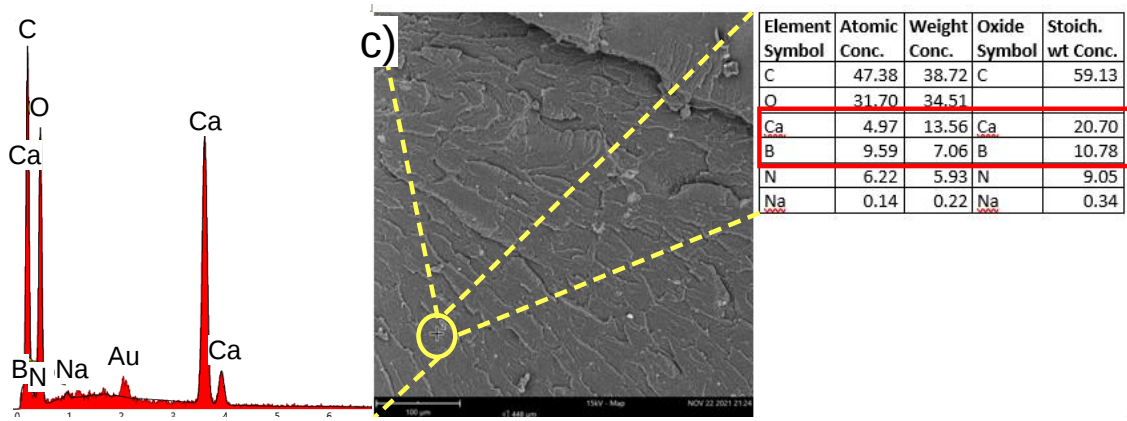
Şekil 6.14 Bor/keten kompozitlere ait SEM resimlerini göstermektedir. Yeşil kompozitlerin lif-matris ara yüzey bağı kompozitin mekanik özelliklerini etkileyen önemli bir unsurdur. Şekil 6.14 a) boraks ve borik asit katkılı kompozitte lif matris arasında boşluk olmadığı ve lifin üzerindeki matris kalıntıları görülmektedir.



Şekil 6.14 Bor/keten kompozitlerin SEM resimleri; a) 5BxBck, b) ZBk, c) kontrol numunesi, d) 5Uk

Şekil 6.14 b)'de keten lifleri ve matris üzerindeki ZB bileşikler görülmektedir. Ayrıca lif matris ara yüzüne yakından bakıldığında lifin matris ile bütünleştiği görülmektedir. Şekil 6.14 c)'de kontrol numunesinde hem iyi bir ara yüz hem de küresel formdaki TPU'lar vardır. Şekil 6.14 d)'de üleksit katkısının lifte ve matristeki dağılımı ve kuvvetli bir lif-matris ara yüzey bağı mevcuttur. Şekil 6.15 a-c) sırasıyla 3BxBck, 5ZBk ve 5U kompozitlerinin EDS sonuçlarını göstermektedir. Kompozitlerdeki bor elementinin oranı atomik olarak %9.5 ile %17 arasında değişmektedir. ZBk numunesinde Zn elementinin ağırlıkça %12.56 olarak varlığı görülmektedir.



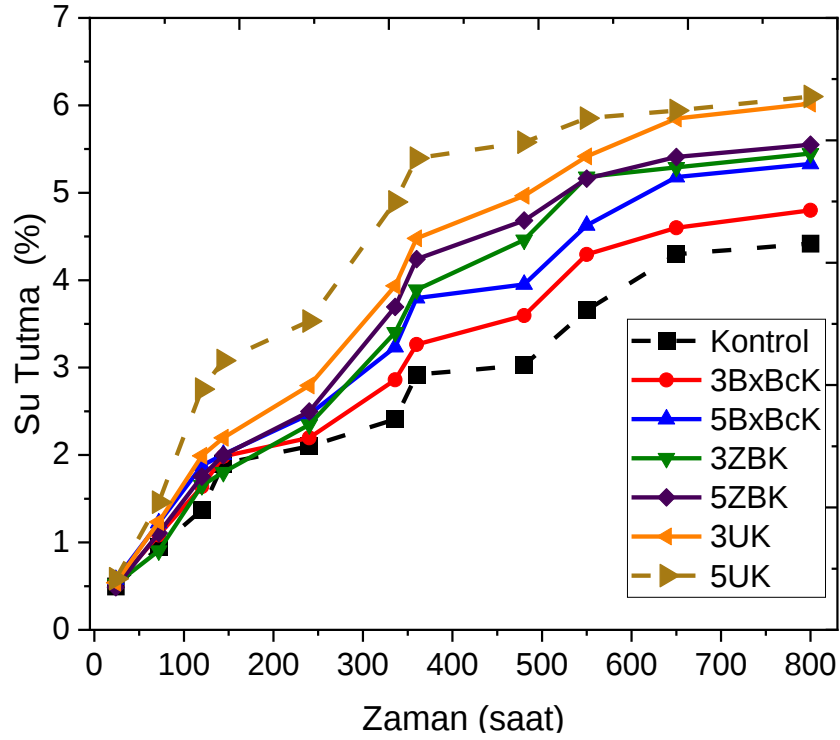


**Şekil 6.15** Bor/keten kompozitlerin EDS sonuçları; a) 3BxBc, b) ZBk ve c) 5U

5U kompozitin EDS sonucunda üleksiti oluşturan Ca ve Na elementlerinin oranı sırasıyla; atomik olarak 4.97 ile 0.14 bulunmuştur. Ayrıca kompozitlerde matristen ve ketenden geldiği bilinen C, O, ve N elementleri de görülmektedir. Görüntüde herhangi bir şarjlanma olmaması ve kalite resim çekebilmek için numuneler EDS analiz için altın kaplandığından dolayı AU elementi de grafiklerde mevcuttur.

### 6.6.2 Bor Bileşiklerinin Kompozitlerin Su Tutma Özelliklerine Etkisi

Yanmazlık özelliklerinin iyileştirilmesi için kompozitlere ilave edilen bor bileşiklerinin su tutma özelliklerine etkileri incelenmiştir. Üretilen bor katkılı kompozit malzemelerin su tutma oranlarının belirlenmesi ve hangi bor bileşiğinin suya ilgisinin diğerinden daha az olduğunun tespiti için su tutma testleri ASTM D-570 standartına göre yapıldı. Her bir kompozit grubundan 3 farklı numune ilk olarak 65 °C'de 5 saat fırınlanarak içlerindeki artık nemin giderilmesi sağlandı. Akabinde fırından çıkarılan numuneler zaman kaybetmeden oda sıcaklığında hassas terazi yardımıyla tartıldı. Elde edilen sonuçlar ilk ağırlık olarak not edildi. Sonrasında numuneler oda sıcaklığında saf su ile dolu tanka bırakıldı. Bu çalışma numuneler 24, 72, 120, 144, 240, 336, 360, 480, 550 ve 650, 800 saat olmak üzere on bir farklı zaman aralığında kaptan çıkarılarak standartın belirttiği üzere kumaş ile silinip tartılmıştır. Tartım sonrası numuneler vakit kaybetmeden suya tekrar bırakılmıştır. Şekil 6.16 bor takviyeli kompozitlerin, farklı zamanlardaki su tutma deneyi sonrası sonuçları verilmektedir. Bor takviyesinin kompozitlerin su tutma oranını artırdığı görülmektedir.



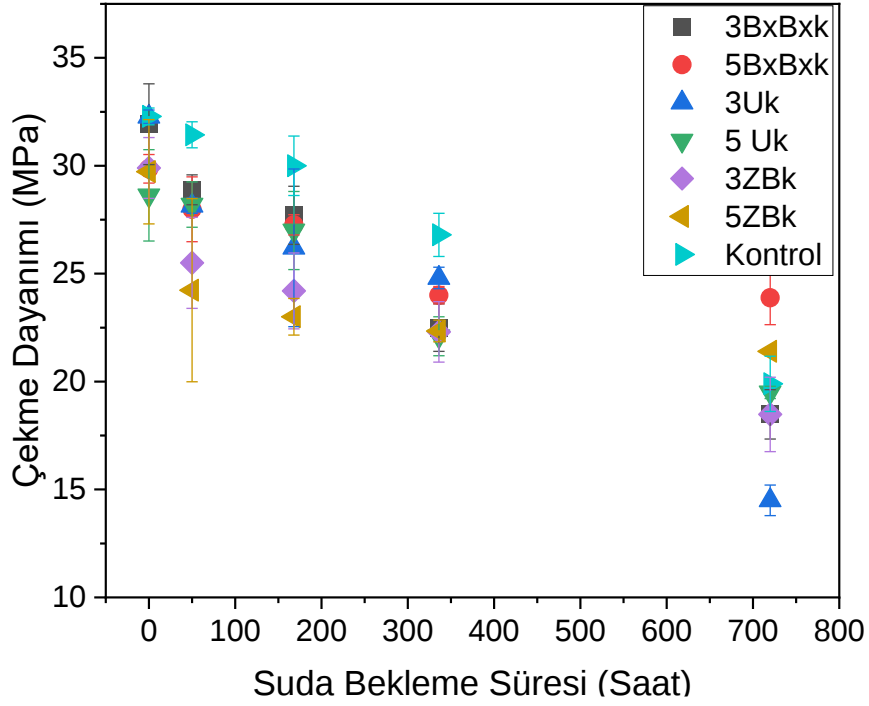
**Şekil 6.16** Bor takviyeli kompozitlerin zamana bağlı su tutma değerleri

800 saat suda bekleme sonrası kontrol numunesinin su tutma oranı %4.4 iken %5 üleksit takviyeli kompozitte bu oran %6.1 olarak bulunmuştur. Üleksit takviyeli kompozitler sırasıyla %6,03 ve %6,1 oranında en yüksek su tutma sonucu gösterirken, BxBc takviyeli kompozitler ise sırasıyla %4.8 ve %5.3 oranında su tutmuşlardır. ZB takviyeli kompozitler sırasıyla %5.45 ve %5.55 oranında su tutmuştur. Kompozitler arasında en az su tutma oranı BxBc takviyeli bor kompozitlerde elde edilmiştir. Kompozitler ilk 200 çok hızlı bir şekilde tutmuş olup su tutma oranları birbirine yakın olarak ölçülmüştür. 200 ile 600 saat arasında su tutma eğimi ilk 200 saate göre daha düşük olduğu görülmektedir. 550 ile 800 saat arasında kompozitlerin eğimine bakıldığında su tutma hızlarının daha kararlı olduğu görülmektedir. Genel olarak bor takviyeli olmayan kompozitlerle ilk kompozitlerin sonuçlarını kıyasladığımızda; PFL15MAH numunesi 800 saatin sonunda yaklaşık olarak %3 su tutarken PFL15 adlı numune %6.2 su tutmuştur.

### 6.6.3 Bor/Keten Kompozitlerin Su Tutma Sonrasında Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Bor kompozitlerin su tutma sonrası mekanik özelliklerinin belirlenebilmesi için kompozitlere çekme ve eğme testleri uygulanmıştır. Şekil 6.17 bor takviyeli

kompozitlerin kuru ve farklı suda bekleme zamanlarındaki çekme dayanımı sonuçları verilmektedir. Kompozitlerin tümünün su da bekleme süresi arttıkça çekme dayanımı değerlerinin de düştüğü gözlemlenmiştir. 720 saat suda beklemenin sonunda %3 üleksit katkılı kompozit malzemenin en düşük çekme dayanımına ( $14.5 \pm 0.7$  MPa) sahip olduğu bulunmuştur. Tablo 6.8’de kompozit malzemelerin çekme deneyi yapıldığındaki su tutma oranları da verilmektedir.



**Şekil 6.17** Bor/keten kompozitlerin su tutma öncesi ve sonrası çekme dayanımı değerleri

**Tablo 6.8** Bor kompozitlerin su tutma öncesi ve sonrası çekme dayanımı değerleri

| Zaman  | Kuru              | 50 Saat |                   | 168 Saat |                   | 336 Saat |                   | 720 Saat |                   |
|--------|-------------------|---------|-------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|
| NA     | MPa<br>SD         | %       | MPa<br>SD         | %        | MPa               | %        | SD                | %        | MPa<br>SD         |
| 3BxBck | 31.9<br>$\pm 1.9$ | 0.76    | 28.8<br>$\pm 0.7$ | 2        | 27.7<br>$\pm 1.3$ | 2.8      | 22.5<br>$\pm 1.1$ | 4.7      | 18.5<br>$\pm 1.1$ |

**Tablo 6.8** Bor kompozitlerin su tutma öncesi ve sonrası çekme dayanımı değerleri (devam)

|                                                                                                                                                                        |              |      |              |      |              |     |               |     |               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|------|--------------|------|--------------|-----|---------------|-----|---------------|
| 5Uk                                                                                                                                                                    | 28.6<br>±2.1 | 1.02 | 29.4<br>±1.0 | 3.2  | 27<br>±1.8   | 5.3 | 22.1<br>±0.9  | 6   | 19.5<br>±0.3  |
| 5BxBck                                                                                                                                                                 | 29.8<br>±0.7 | 0.90 | 27.8<br>±1.5 | 2.15 | 27.2<br>±0.5 | 3.7 | 24<br>±0.4    | 5.2 | 23.9<br>±1.2  |
| 3Uk                                                                                                                                                                    | 32.2<br>±0.3 | 0.88 | 28.1<br>±0.3 | 2.3  | 26.2<br>±3.7 | 4.4 | 24.8<br>±0.5  | 5.5 | 14.5<br>±0.7  |
| 3ZBk                                                                                                                                                                   | 29.9<br>±1.4 | 1.40 | 25.5<br>±2.1 | 1.98 | 24.2<br>±1.7 | 3.4 | 22.3<br>±1.3  | 5.3 | 18.5<br>±1.7  |
| 5ZBk                                                                                                                                                                   | 29.8<br>±2.4 | 0.79 | 24.2<br>±4.2 | 2.2  | 23<br>±0.8   | 3.6 | 22.3<br>±0.5  | 5.5 | 22.5<br>±0.07 |
| Kontrol                                                                                                                                                                | 32.3<br>±0.4 | 0.71 | 31.4<br>±0.6 | 2.04 | 30<br>±1.4   | 2.4 | 26.8<br>±1.01 | 4.3 | 19.9<br>±1.3  |
| <b>NA:</b> Numune adı, <b><math>\epsilon_c</math>:</b> Kopana kadarki çekme uzaması, <b>SD:</b> Standart Sapma, <b>%:</b> Kompozitnin birim zamandaki su tutma miktarı |              |      |              |      |              |     |               |     |               |

İlk 50 saat su tutma testi sonrasında numunelerin çekme dayanımında yaklaşık olarak %2 ile %15 arasında bir azalma görülmüştür. Ancak, suda bekleme süresi arttıkça numunelerin çekme dayanımında %20 ile %55 arasında değişen azalmalar görüldü. Bazı numunelerde 50 saat suda bekleme sonrası yapılan çekme deneyi sonuçlarında artış gözlemlenmiştir. Bunun nedeni; lifler şişerek kompozit yapıda üretim esnasında oluşan boşlukları doldurması sonucu yükün matrizen takviyeye akmasına olumlu etki yapmasıdır. Karmarker ve arkadaşları, [234] hint keneviri lifi takviyeli kompozitlerin su tutma sonrası yapıdaki boşlukların doldurulması ile kesme dayanımının arttığını, Dhakal ve arkadaşları [234],

kenevir takviyeli polyester matrisli kompozitin su tutma sonrası mekanik özelliklerinde artış olduğunu bildirmişlerdir.

**Tablo 6.9** Bor kompozitlerin su tutma öncesi ve sonrası süneklik değerleri

| NA                                                                                                                                                                     | Kuru             |            | 50 Saat |                  |            | 168 Saat |                  |            | 720 Saat |                |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------|---------|------------------|------------|----------|------------------|------------|----------|----------------|------------|
|                                                                                                                                                                        | $\epsilon_c$ (%) | SD         | %       | $\epsilon_c$ (%) | SD         | %        | $\epsilon_c$ (%) | SD         | %        | $\epsilon$ (%) | SD         |
| 3BxBck                                                                                                                                                                 | 10.3             | $\pm 0.78$ | 0.76    | 11.50            | $\pm 1.28$ | 2        | 11.80            | $\pm 0.4$  | 4.7      | 4.27           | $\pm 0.16$ |
| 5BxBck                                                                                                                                                                 | 8.3              | $\pm 0.55$ | 0.90    | 10.39            | $\pm 19.1$ | 2.15     | 9.97             | $\pm 0.86$ | 5.22     | 5.88           | $\pm 2.7$  |
| 3Uk                                                                                                                                                                    | 7.6              | $\pm 1.85$ | 0.88    | 4.09             | $\pm 2.28$ | 2.3      | 8.32             | $\pm 3.4$  | 5.49     | 2.28           | $\pm 0.45$ |
| 5Uk                                                                                                                                                                    | 7.6              | $\pm 2.1$  | 1.02    | 5.23             | $\pm 0.85$ | 3.2      | 9.47             | $\pm 1.4$  | 6        | 4.98           | $\pm 0.11$ |
| 3ZBk                                                                                                                                                                   | 8.5              | $\pm 0.9$  | 1.40    | 5.81             | $\pm 3.01$ | 1.98     | 5.56             | $\pm 2.5$  | 5.3      | 3.05           | $\pm 0.77$ |
| 5ZBk                                                                                                                                                                   | 9.5              | $\pm 0.68$ | 0.79    | 5.47             | $\pm 3.3$  | 2.2      | 4.53             | $\pm 0.19$ | 5.48     | 5.45           | $\pm 6.9$  |
| Kontrol                                                                                                                                                                | 6.9              | $\pm 0.27$ | 0.71    | 8.87             | $\pm 1.22$ | 2.04     | 11.63            | $\pm 0.49$ | 4.3      | 3.9            | $\pm 0.4$  |
| <b>NA:</b> Numune adı, <b><math>\epsilon_c</math>:</b> Kopana kadarki çekme uzaması, <b>SD:</b> Standart Sapma, <b>%:</b> Kompozitnin birim zamandaki su tutma miktarı |                  |            |         |                  |            |          |                  |            |          |                |            |

Ancak uzun süreli su tutma sonrasında lif etrafında meydana gelen mikro çatlakların oluşumu ve suyun bu çatlaklardan difüze olması lif-matris ara yüzeyini ortadan kaldırarak mekanik özellikleri düşürmüştür. Bir önceki bölümde de anlatıldığı üzere liflerin şişmesi sonucu bozunması da mekanik özelliklerin düşmesine neden olmaktadır. Bor kompozitlerin su tutma öncesi çekme dayanımlarına bakacak olursak en yüksek değer  $32.28 \pm 0.38$  ve  $32.27 \pm 0.38$  ile sırasıyla kontrol ve 3Uk numunelerinde ölçülmüştür. En düşük değer ise %5 üleksit takviyeli kompozit malzemededir. Tablo 6.9'da bor kompozitlerin su tutma öncesi ve sonrası kopana kadarki çekme uzamaları verilmektedir. Bor kompozitlerin su tutma öncesi uzamalarının kontrol grubuna göre daha iyi olduğu

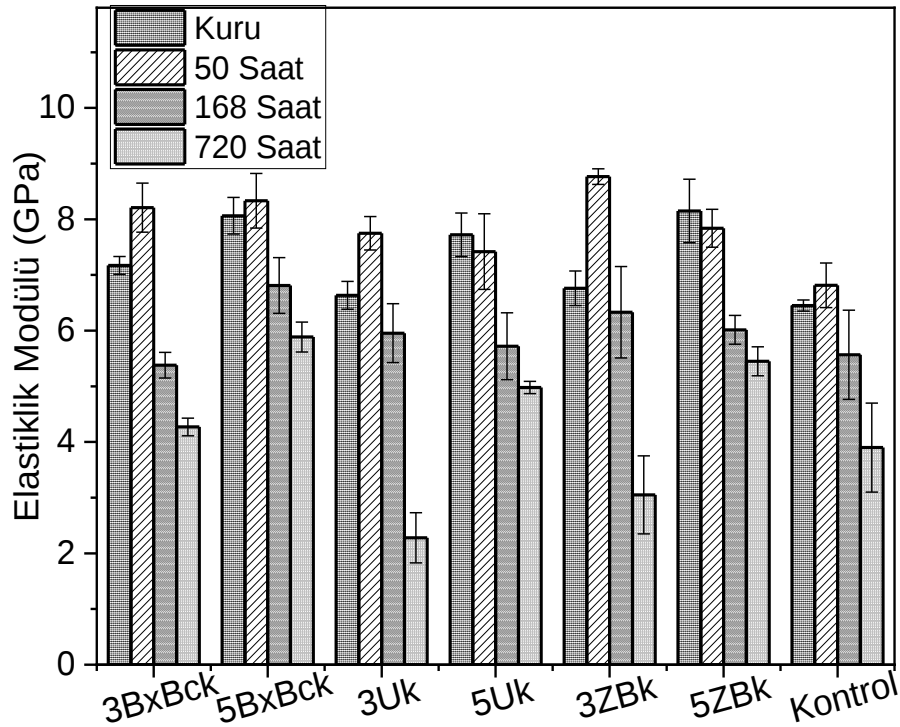
görülmektedir. Bu durum bor bileşiklerinin kompozit yapıda iyi karıştığını göstermektedir. 50 saatlik su tutma testi sonrasında kontrol numunesinde ve BxBc katkılı kompozitlerde kopana kadarki uzama artmıştır. Kontrol numunesinin uzama değeri  $6.9 \pm 0.27$  iken 50 saatin sonunda  $8.87 \pm 1.22$ , 168 saatin sonunda ise  $11.6 \pm 0.49$  olarak ölçülmüştür. Benzer artışlar 50 ve 168 saat için BxBc takviyeli kompozitlerde de görülmektedir. Literatürde [235], [236] bu artış, su emme sonrası doğal liflerin ve matrisin plastikleşmesi olarak yorumlanmıştır.

**Tablo 6.10** Bor kompozitlerin su tutma öncesi ve sonrası elastiklik modülleri

| NA                                                                                                        | Kuru       |            | 50 Saat |            |            | 168 Saat |            |            | 720 Saat |            |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------|---------|------------|------------|----------|------------|------------|----------|------------|------------|
|                                                                                                           | E<br>(GPa) | SD         | %       | E<br>(GPa) | SD         | %        | E<br>(GPa) | SD         | %        | E<br>(GPa) | SD         |
| 3BxBck                                                                                                    | 7.171      | $\pm 0.16$ | 0.76    | 8.21       | $\pm 0.44$ | 2        | 5.38       | $\pm 0.23$ | 4.7      | 4.27       | $\pm 0.16$ |
| 5BxBck                                                                                                    | 8.064      | $\pm 0.33$ | 0.90    | 8.33       | $\pm 0.49$ | 2.15     | 6.81       | $\pm 0.5$  | 5.22     | 5.88       | $\pm 2.7$  |
| 3Uk                                                                                                       | 6.633      | $\pm 0.25$ | 0.88    | 7.75       | $\pm 0.3$  | 2.3      | 5.95       | $\pm 0.53$ | 5.49     | 2.28       | $\pm 0.45$ |
| 5Uk                                                                                                       | 7.723      | $\pm 0.39$ | 1.02    | 7.42       | $\pm 0.68$ | 3.2      | 5.72       | $\pm 0.6$  | 6        | 4.98       | $\pm 0.11$ |
| 3ZBk                                                                                                      | 6.762      | $\pm 0.31$ | 1.40    | 8.77       | $\pm 0.14$ | 1.98     | 6.33       | $\pm 0.82$ | 5.3      | 3.05       | $\pm 0.7$  |
| 5ZBk                                                                                                      | 8.150      | $\pm 0.57$ | 0.79    | 7.84       | $\pm 0.34$ | 2.2      | 6.01       | $\pm 0.26$ | 5.48     | 5.45       | $\pm 0.26$ |
| Kontrol                                                                                                   | 6.450      | $\pm 0.1$  | 0.71    | 6.81       | $\pm 0.4$  | 2.04     | 5.56       | $\pm 0.8$  | 4.3      | 3.9        | $\pm 0.8$  |
| NA: Numune adı, E: elastiklik modülü, SD: Standart Sapma, %: Kompozitnin birim zamandaki su tutma miktarı |            |            |         |            |            |          |            |            |          |            |            |

Ancak, 720 saat sonrasında alınan değerlere bakıldığında tüm numunelerin kopana kadarki uzamaları düşmüştür. Uzun süreli suda bekleme sonrasında hem lifler suda çözündüğünden hem de bor bileşikleri bulundukları yerlerden koparak boşluk oluşumuna neden olduğundan kompozit yapının genel mekanik özellikleri azalmıştır. Kompozitlerin elastiklik modülü takviye elamanının elastiklik modülü

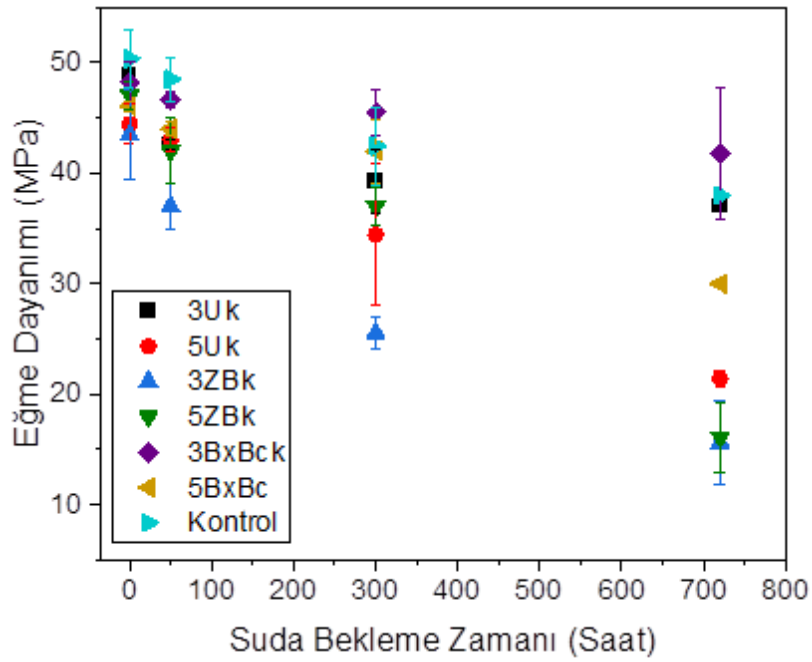
ve miktarı ile doğrudan ilgilidir. Tablo 6.10'da bor kompozitlerin su tutum öncesi ve sonrasındaki elastiklik modülü sonuçları verilmektedir. Elastiklik modülü bazı numuneler için 50 saat su da bekleme sonrasında biraz artış göstermiştir. Ancak uzun süreli su da bekleme sonrası yapılan deney sonuçlarında elastiklik modülünü azaldığı görülmektedir. Hatta 720 saat suda bekleme sonrası numunelerin elastiklik modülleri ilk hallerine göre neredeyse %50 azalmıştır. Uzun süreli suda bekleme sonrasında çekme dayanımına benzer şekilde elastiklik modülünde azalma görülmüştür. Bor takviyeli kompozitlerin elastiklik modülü kontrol grubuna göre daha yüksek çıkmıştır.



**Şekil 6.18** Bor takviyeli kompozitlerin farklı su tutma zamanlarındaki elastiklik modülü değerleri

Kompozit yapıdaki bor miktarı %3'ten %5'e çıktığında tüm numuneler için elastiklik modülünde artış görülmüştür. Su tutma sonrasında en düşük elastiklik modülü  $2.28 \pm 0.45$  GPa ile 3Uk adlı numuneden ölçülmüştür. Genel olarak bakıldığında üleksit bileşiğinin su tutma sonrasında çekme deney sonuçlarının düşük olduğu söylenebilir. Bunun muhtemel nedeni yapısında bulunan Ca ve Na elementlerinin uzun süreli suda bekleme sonrasında çözülmesi olabilir. Şekil 6.18 kompozitlerin elastiklik modüllerinin artan suda bekleme zamanına bağlı olarak

düştüğü daha belirgin görülmektedir. Şekil 6.19 bor kompozitlerin su tutma öncesi ve su tutma sonrasındaki eğme dayanımı sonuçları verilmektedir. Çalışmada kuru ve farklı su tutma sonrasında numunelere üç nokta eğme deneyleri yapılarak kompozitlerin eğme dayanımları belirlenmiştir. Eğme deneyi kuru kompozitlere ve 50, 300 ve 720 saat su tutumu sonunda uygulanmıştır. Eğme deneyinde rijit üst çene yük hücresine doğrudan bağlı olup çapı 10 mm olarak kullanılmıştır.



**Şekil 6.19** Bor takviyeli kompozitlerin farklı su tutma zamanlarındaki eğme dayanımı değerleri

Alt destekler arası mesafe 67 mm ve çapları 10 mm'dir. Deney hızı  $1.8 \text{ mm dk}^{-1}$  olarak ayarlandığından numunelerde herhangi bir kesme hatası görülmemiştir. Deney sonuçlarına bakıldığında numunelerin kuru eğme dayanımları 44 ile 53 MPa arasında değişmektedir. 720 saat sonunda alınan sonuçlara bakıldığında sırasıyla 3BxBck, kontrol ve 3Uk numuneleri en yüksek eğme dayanımı sonucu vermiştir. 720 saatin sonunda en düşük eğme dayanımı ZB katkılı kompozitlerde bulunmuş olup 3ZBk  $15 \pm 0.7 \text{ MPa}$ , 5ZBk  $16 \pm 3.8 \text{ MPa}$  eğme dayanımı değeri elde edilmiştir. %3 BxBc katkılı numunenin eğme dayanımı 720 saatin sonunda yaklaşık %15 değer kaybederek  $41.8 \pm 1.1 \text{ MPa}$  olarak en yüksek eğme dayanımı değeri göstermiştir. Kontrol ve 3Uk adlı numuneler hem 300 saat sonunda hem de 720 saatin sonunda eğme dayanımları çok düşmeyen kompozitlerdir.

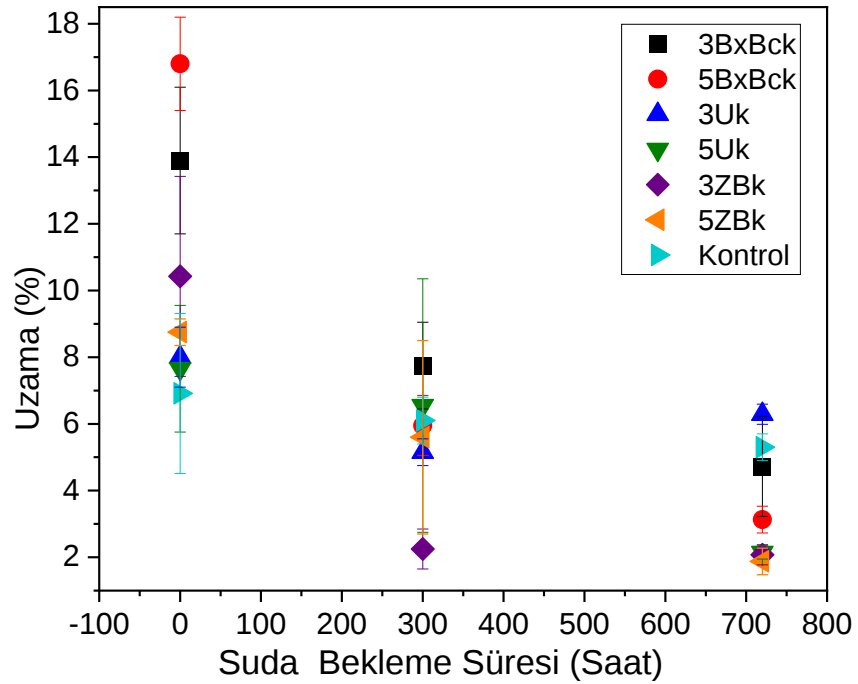
Kompozitlerin eğme dayanımındaki düşmeyi, artan su tutma zamanına bağlı olarak kompozitlerin içerisindeki su miktarı %2'den %6'ya doğru çıkması ve liflerin şişerek deforme olması ile açıklayabiliriz.

**Tablo 6.11** Bor kompozitlerin su tutma öncesi ve sonrası eğme modülleri ve eğme dayanımları

| NA                                                                                                                                                                             | Kuru |      |                |         | 300 Saat |      |                |        | 720 Saat |       |                |        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|----------------|---------|----------|------|----------------|--------|----------|-------|----------------|--------|
|                                                                                                                                                                                | MPa  | SD   | E <sub>f</sub> | SD      | MPa      | SD   | E <sub>f</sub> | SD     | MPa      | SD    | E <sub>f</sub> | SD     |
| 3BxBck                                                                                                                                                                         | 48.2 | ±1.3 | 2.73           | ±0.008  | 45.5     | ±1.8 | 2.14           | ±0.01  | 41.8     | ±1.1  | 2.27           | ±0.009 |
| 5BxBck                                                                                                                                                                         | 46   | ±1.7 | 2.41           | ±0.003  | 42       | ±2.1 | 2.27           | ±0.007 | 30.0     | ±2.04 | 2.00           | ±0.002 |
| 3Uk                                                                                                                                                                            | 48.9 | ±2.6 | 2.27           | ±0.015  | 39.2     | ±2.5 | 1.80           | ±0.01  | 38.0     | ±1.5  | 1.34           | ±0.01  |
| 5Uk                                                                                                                                                                            | 44.4 | ±1.6 | 2.33           | ±0.0017 | 34.4     | ±2.9 | 1.79           | ±0.03  | 21.4     | ±0.9  | 1.99           | ±0.08  |
| 3ZBk                                                                                                                                                                           | 43.4 | ±1.8 | 2.28           | ±0.004  | 25.5     | ±6.3 | 1.92           | ±0.008 | 15.6     | ±0.7  | 1.89           | ±0.001 |
| 5ZBk                                                                                                                                                                           | 47   | ±4.1 | 2.33           | ±0.016  | 37.00    | ±1.4 | 2.12           | ±0.036 | 16.1     | ±3.8  | 2.01           | ±0.002 |
| Kontrol                                                                                                                                                                        | 50.4 | ±0.5 | 2.22           | ±0.02   | 42.46    | ±2.9 | 2.24           | ±0.002 | 38.00    | ±2    | 1.32           | ±0.02  |
| <p><b>%:</b> Kompozititn birim zamandaki su tutma miktarı, <b>MPa:</b> Çekme Dayanımı, <b>SD:</b> Standart Sapma, <b>NA:</b> Numune adı, <b>E<sub>f</sub>:</b> Eğme modülü</p> |      |      |                |         |          |      |                |        |          |       |                |        |

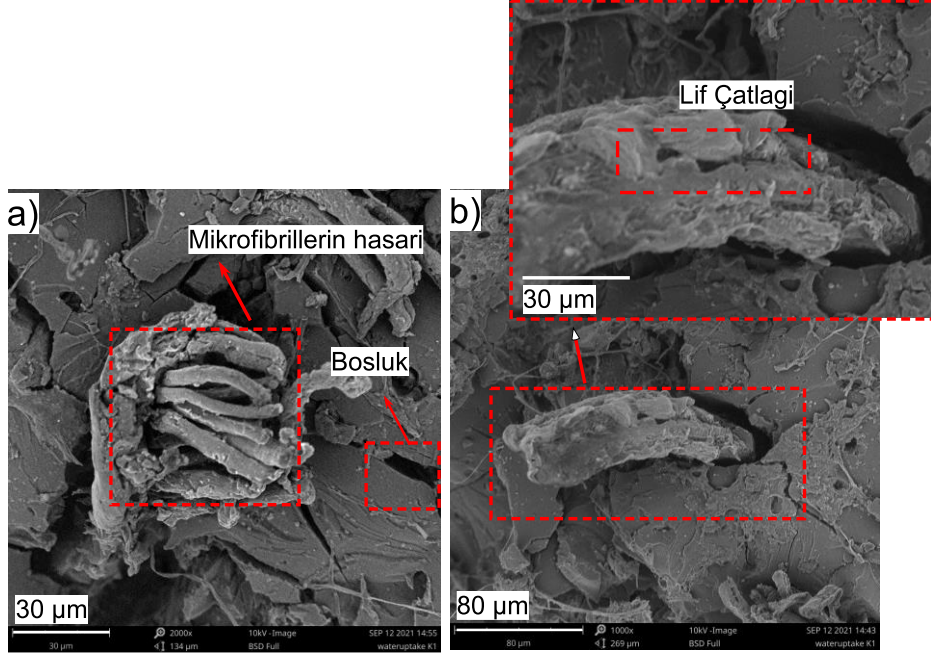
Tablo 6.11'de kompozitlerin eğme dayanımları, eğme modülleri ve hata değerleri verilmektedir. Su tutma öncesi kompozitlerin eğme modülleri 2.2 ile 2.7 GPa arasında olduğu görülmektedir. Kontrol adlı numunenin eğme modülü  $2.22 \pm 0.02$  GPa iken içerisine ilave edilen bor bileşiğinin türü ve miktarına bağlı olarak eğme modülünün %22 arttığı görülmektedir. 300 saatlik su tutma sonrasında kontrol numunesi hariç kompozitlerin eğme modülleri eğme dayanımlarına benzer şekilde düştüğü görülmüştür. Kontrol numunesinin eğme modülü 720 saatin sonunda keskin bir düşüş ile  $1.32 \pm 0.02$  GPa ile en düşük eğme modülü olarak ölçülmüştür. Benzer keskin düşüş üleksit katkılı kompozitlerde görülmüştür. ZB ve BxBc katkılı numunelerin su tutma sonrasında bile eğme ve elastiklik modüllerinin nispeten

yüksek olması, kompozit yapı ile uyumları ve lifin deformasyonunu yavaşlatmaları ile açıklanabilir. Şekil 6.20’de bor kompozitlerin farklı suda bekleme zamanına bağlı olarak elde edilen eğme uzamaları verilmektedir. Su tutma zamanı arttıkça eğme uzamasının arttığı görülmektedir. Su moleküllerinin plastikleştirici bir element görevi görerek su tutma sonrası kompozitlerin azami uzamasının artmasına neden olduğu bildirilmiştir [237]. Bu durum, ilk su tutma sonrası belirli oranda selüloz kaybı sonrasında liflerin sünekliğinin artmasından kaynaklanmaktadır.



**Şekil 6.20** Bor takviyeli kompozitlerin farklı su tutma zamanlarındaki eğme uzamaları

Kompozitlerin eğme uzamaları su tutma testi sonrasında azalmıştır. Kuru eğme uzaması %17 olan 5BxBck numunesi 300 saatin sonunda yaklaşık %6, 720 saatin sonunda yaklaşık %4 eğme uzaması sonucu göstermiştir. Duigou ve ark, [237] su tutma sonrasında keten lifinin uzamasında %18 oranında, çekme dayanımının ise %15 azaldığını bildirmişlerdir. Benzer sonuçlar bizim çalışmamızda da elde edilmiş olup uzun süreli su tutma sonrasında uzama değerleri düşmüştür.

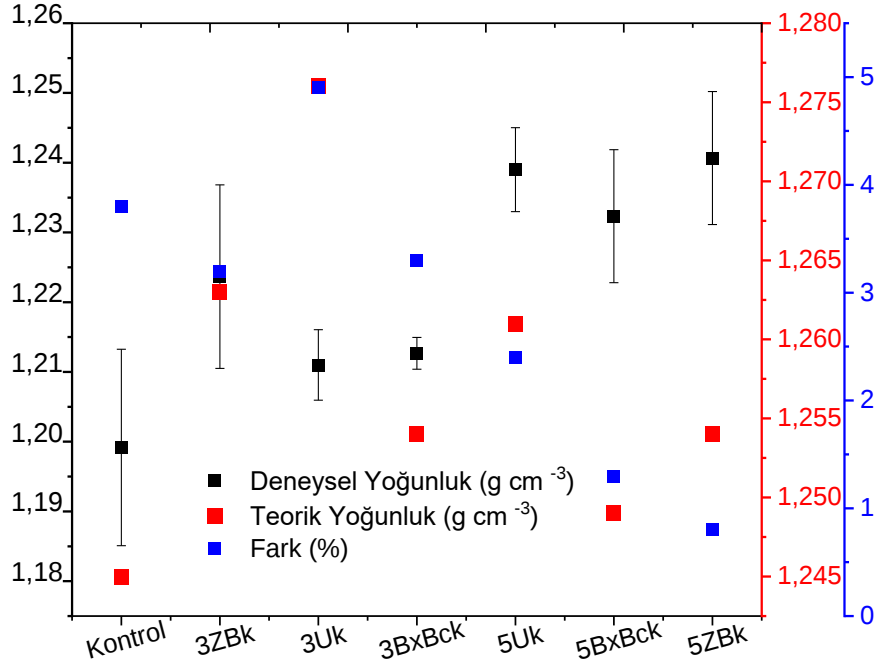


**Şekil 6.21** Su tutması sonrası kompozitlerin SEM resimleri

Şekil 6.21’de su tutma sonrasında kompozitlerin kırık yüzeylerinden alınan SEM resimleri görülmektedir. Su tutma sonrasında Şekil 6.21 a)’da görüldüğü üzere lifler parçalanarak mikro fibriller ortaya çıkmıştır. Suyun lif ile matris ara yüzeyinde boşluklar oluşturduğu ve lifin kesitini değiştirdiğine dair kanıtlarda görülmektedir. Şekil 6.21 b)’de lif ile matris ara yüzeyindeki boşluk ve lif yüzeyindeki derin çatlak resmedilmiştir. Ayrıca, lif sınırlarından hemen sonra matris yüzeyinde ilerleyen çatlaklar ve boşluklarda mevcuttur. Tüm bu etkilerden dolayı su tutma sonrasında kompozitlerin genel mekanik özellikleri olumsuz etkilenerek düştüğü söylenebilir.

#### 6.6.4 Bor Bileşiklerinin Keten Kompozitin Yoğunluğuna Etkisi

Şekil 6.22 bor keten kompozitlerin deneysel ve teorik yoğunluklarını göstermektedir. Kompozitlerin teorik yoğunlukları hesaplanırken matris ve takviye malzemelerinin özgül yoğunlukları bilinmesi gerekmektedir. Bor bileşiklerinin yoğunluğu sırasıyla; ZB 3.64, üleksit 1.95, borik asit 1.44 ve boraks 1.73 g cm<sup>-3</sup> olarak tedarik firma olan Eti Maden’den alınmıştır. Kompozitlerin deneysel yoğunlukları 1.19 ile 1.24 g cm<sup>-3</sup> arasında değişmektedir. Tüm bor bileşikli kompozitlerin deneysel yoğunluğunun teorik yoğunluğundan yüksek olduğu görülmektedir.



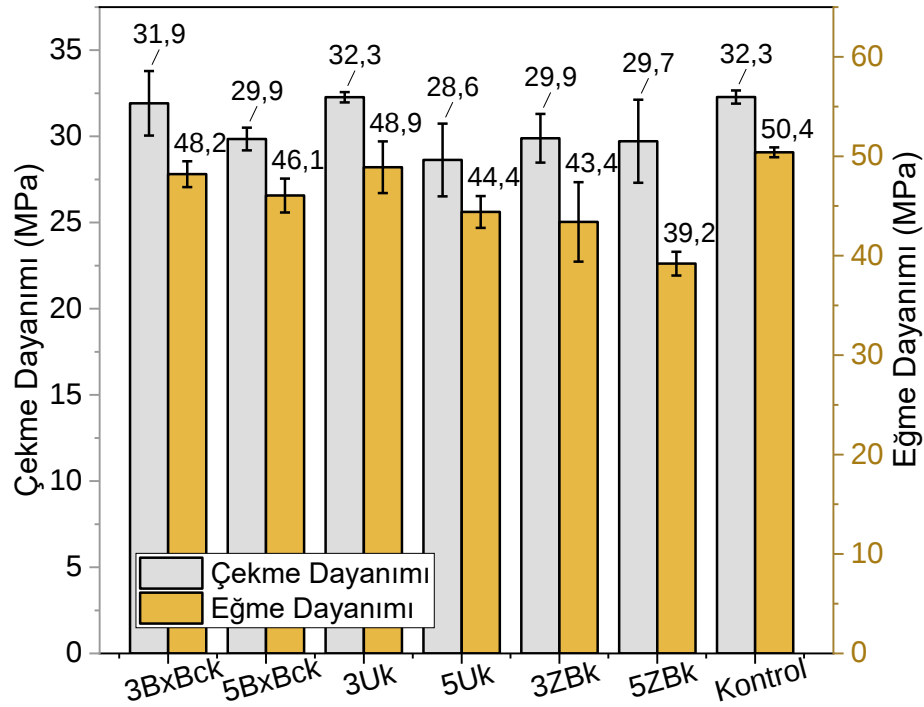
**Şekil 6.22** PLA ve kompozitlerin yoğunluk değerleri

ZB'nin özgül yoğunluğu yüksek olduğu için en yüksek yoğunluğa sahip numune 5ZBk kompozittir. Kompozitlerin teorik ve deneysel yoğunlukları arasındaki farka bakıldığında ağ. %5 bor katkılı kompozitlerin farkının daha düşük olduğu, yani deneysel ve teorik yoğunluklarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. 3Uk ve kontrol numunelerindeki fark sırasıyla %4,9 ile %3,8 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, %0,8 ile %4,9 arasındaki küçük farklar enjeksiyon ve ekstrüzyon işleminin başarılı olduğunu göstermektedir.

## 6.7 Bor Bileşiklerinin Kompozitlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi

Üretilen bor/keten/PLA kompozitlerin mekanik özelliklerinin belirlenebilmesi için çekme, eğme ve darbe deneyleri standartlara uygun şekilde yapılmıştır. Şekil 6.23 Bor/keten kompozitlerin eğme ve çekme dayanımlarını göstermektedir. PLA'nın çekme dayanımını keten, TPU, MAH ve iç kaydırıcı ilaveli kompozit olan kontrol grubu ile kıyasladığımızda takriben %40'lık bir azalma meydana gelmiştir. Kompozit yapıya %3 BxBc bor bileşiği eklendiğinde çekme dayanımında çok küçük (%1,2) bir azalma meydana gelmiştir. BxBc oranını %5'e çıktığında elde edilen kompozitin çekme dayanımı kontrol grubundan yaklaşık olarak %7 daha düşüktür. %3 üleksit takviyeli bor/keten kompozitin çekme dayanımı kontrol grubu ile aynı sonuç vermiştir. Üleksit oranı %5'e çıktığında kompozitin çekme

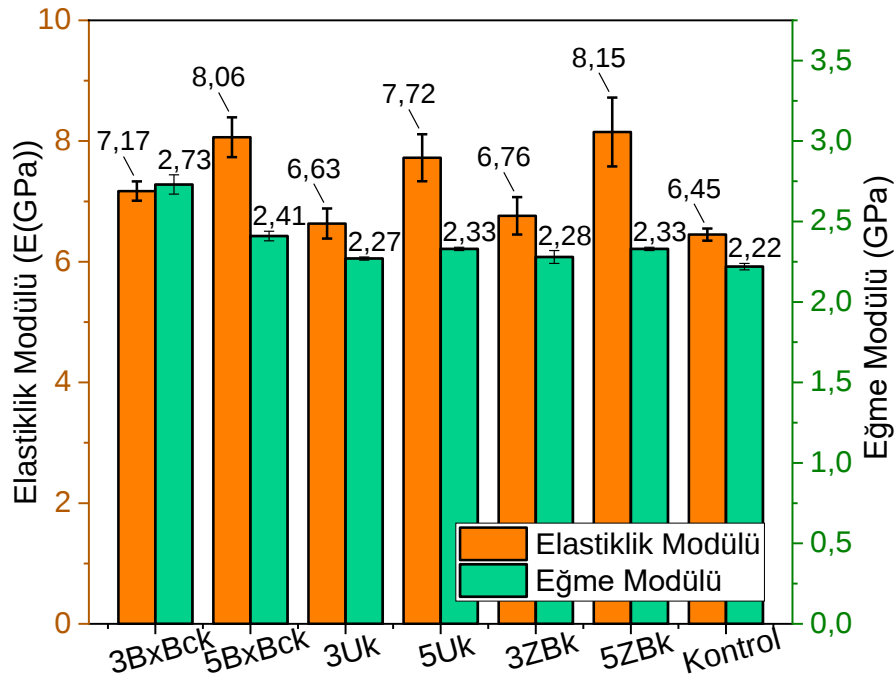
dayanımı kontrol grubuna göre %11 daha düşük ölçülmüştür. %3 ve %5 ZB takviyeli bor/keten kompozitlerin çekme dayanımları birbiri ile hemen hemen aynı çıkmış olup kontrol numunesi ile kıyaslandığında yaklaşık %8 daha düşüktür. Ayrıca, kısa lif takviyeli kompozitler de lifin uçundaki gerilme yoğunlaşması nedeniyle, çekme yükü altında bu noktalarda matris çatlağı oluşumu başlar. Numunedeki çatlak kritik bir noktaya ulaştığında lif artık gelen yükleri karşılayamaz ve çekme dayanımı düşer. Yeşil kompozitlerde en-boy oranı (veya uzunluk / çap), kompozitin mekanik özelliğini etkileyen farklı bir özelliktir.



**Şekil 6.23** Bor/keten kompozitlerin çekme ve eğme dayanımları

Genel olarak bakıldığında %5 bor takviyeli kompozitlerin çekme dayanımlarının kontrol grubuna göre daha düşük olduğu anlaşılmaktadır. Yoğunluk sonuçlarında kompozitlerin teorik ve deneysel yoğunluklarının birbirine çok yakın olduğu ispatlanmıştır. Yani kompozitlerin enjeksiyon işleminin başarılı olduğu söylenebilir. Kompozitlerin SEM resimlerinden ara yüzey bağının iyi olmasına rağmen çekme dayanımındaki %7-11 arasındaki düşüş bor bileşiklerinin matris ile uyumsuzluğu ile açıklanabilir. İnorganik bor bileşikleri doğal keten lifi ve PLA matris ile zayıf bağ yapmış olabilir [238]. Ayrıca, hidrofilik keten lifi hidrofobik PLA matris ile uyumsuzluğu ve liflerin topaklanma eğilimi de azda olsa etkili olabilir [239]. Kompozitlerin eğme dayanımları 50 ile 43 MPa arasında değişim

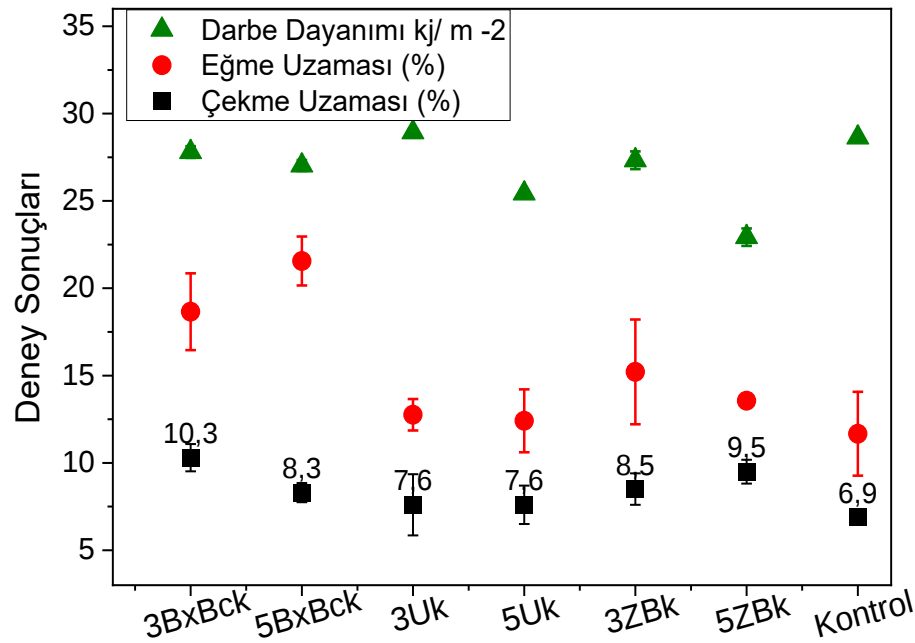
göstermektedir. Kontrol numunesinin eğme dayanımı 50.4 MPa iken %3 BxBc ilaveli kompozitin eğme dayanımı yaklaşık %4 düşerek 48.2 olarak bulunmuştur. %5 BxBc katkılı kompozitin çekme dayanımında olduğu gibi kontrol grubuna ve %3 BxBc katkılı kompozite göre daha düşük eğme dayanımına sahiptir. %3 üleksit takviyeli kompozitin eğme dayanımı 48.9 MPa olarak bulunmuş olup, kontrol numunesine göre %3'lük bir dayanım azalması söz konusudur. Üleksit miktarı %5 olduğunda kompozitin eğme dayanımı 44.4 MPa, kontrol numunesine göre düşüş ise yaklaşık %12 olarak hesaplanmıştır. Diğerlerinden farklı olarak %3 ZB katkılı kompozitin eğme dayanımı kontrol numunesine göre %14 civarında daha az olarak ölçülmüştür. %5 ZB takviyeli kompozitin eğme dayanımı 39.2 MPa olup en düşük eğme dayanımı bu numuneye aittir. Literatürde bor bileşiğinin kompozit yapıda artmasıyla eğme dayanımının düştüğü bildirilmiştir.



**Şekil 6.24** Bor/keten kompozitlerin elastiklik ve eğme modülleri

Eğme sonuçlarına genel olarak baktığımızda kompozit yapıdaki bor bileşiğinin oranı %3'ten %5'e çıkmasıyla kompozitlerin eğme dayanımı düşmüştür [239]. Yapılan bir çalışmada borik asit ilavesinin dayanım değerlerini düşürmesinin nedeni olarak; üretim sırasında borik asittin sadece doğal lif ile kimyasal bağ yaptığı böylece lif matris ara yüzey bağının zayıflaması şeklinde bildirilmiştir. Şekil 6.24 bor/keten kompozitlerin elastiklik ve eğme modüllerinin grafiğini

göstermektedir. Kompozitlerin elastiklik modülleri 6.45 GPa ile 8.15 GPa arasında hesaplanmıştır. Kontrol numunesinin elastiklik modülünü PLA'nın elastiklik modülü ile kıyasladığımızda keten ilavesi elastiklik modülünü %17 oranında artırmıştır. Kompozit yapıya bor ilavesi ve bor miktarının artması elastiklik modülünü artırdığı görülmektedir. %3 BxBc takviyeli kompozitin elastiklik modülü 7.17 iken %5BxBc takviyeli kompozitin elastiklik modülü 8.06 olarak hesaplanmıştır. Her iki kompozitin elastiklik modülü kontrol numunesine göre sırasıyla; %11 ve %24 oranında artmıştır. Benzer bir çalışmada, Baysal ve arkadaşları %1 borik asit ve boraks karışımı takviye edilmiş biyokompozitin elastiklik modülünün kontrol numunesinden daha yüksek çıktığını bildirmişlerdir [68]. Kompozitlerin eğme modülleri 2.73 GPa ile 2.22 GPa arasında bulunmuştur. Elastiklik modülünde olduğu gibi eğme modülünde de en düşük değer kontrol numunesinde bulunmuştur. Genel olarak kompozitlerin eğme modülleri birbirine çok yakın olduğu söylenebilir. Kontrol numunesine göre %3 BxBc ilavesi kompozitin eğme dayanımını %23 civarında artırmıştır.



**Şekil 6.25** Bor/keten kompozitlerin darbe dayanımı, eğme ve çekme uzaması sonuçları

Şekil 6.25'te kompozitlerin darbe dayanımı sonuçları, eğme ve çekme deneyi sonrasında kopana kadar ki uzama değerleri verilmiştir. Kompozitlerin çekme deneyi sonrasında kopana kadar uzama değerleri bor bileşiği takviyesi ile

artmıştır. Kontrol numunesinin çekme uzaması %6.9 iken 3BxBck adlı kompozitin eğme uzaması %10.3 olarak bulunmuştur. Üleksit takviyeli kompozitlerin çekme uzaması %7.6, ZB katkılı kompozitlerin çekme uzaması ise sırasıyla; %8.5 ve %9.5 olarak hesaplanmıştır. Kompozitlerin eğme uzaması keten takviyesi ile artmıştır. Kontrol numunesinin kopana kadar ki eğme uzaması %6.9 olarak hesaplanmıştır. 3BxBck ve 5BxBck kompozitlerinin eğme uzaması sırasıyla; %13.9 ve %16.8 olarak bulunmuştur. Üleksit takviyeli kompozitlerin eğme uzaması diğer bor takviyeli kompozitler arasında en düşük değere sahip olup sırasıyla, %8 ve %7.7 olarak hesaplanmıştır. 3ZBk ve 5ZBk adlı kompozitlerin eğme uzaması ise %10.5 ve %8.8 olarak hesaplanmıştır. Kontrol ve %3 bor katkılı kompozitlerin darbe dayanımı değerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Kontrol numunesinin darbe dayanım  $21.1 \text{ kJ m}^{-2}$  iken %5 BxBc takviyeli kompozitin darbe dayanımı %8 azalarak  $19.5 \text{ kJ m}^{-2}$  olarak bulunmuştur. 5ZBk ve 5Uk kompozitlerinin darbe dayanımı değerleri kontrol grubuna göre sırasıyla; %37 ve %18 civarında düşmüştür. Bu düşüş bor bileşiklerinin PLA matris ile yaptığı zayıf bağ ile açıklanabilir. Kontrol numunesinin darbe dayanımı PLA matris ile kıyaslandığında yaklaşık %35 daha yüksek olduğu görülmüştür. Kontrol numunesi bir PFL15 (%15 keten /PLA) kompozit ile kıyaslandığında darbe dayanımının %197 artarak  $7.13 \text{ kJ m}^{-2}$ 'den  $21.1 \text{ kJ m}^{-2}$  'ye arttığı görülmektedir. Bu artışı bir önceki bölümde de anlatıldığı üzere MAH ilavesinin ve alkali işleminin ara yüzey bağını iyileştirmesi ile açıklayabiliriz. Dahası kontrol grubunda kullanmış olduğumuz iç kaydırıcı ve TPU'nın kopana kadar ki uzamalara ve darbe dayanımına olumlu etkisi ile de açıklanabilir. Tablo 612'de bor/keten kompozitlerin mekanik deney sonuçları hata payları ile birlikte özet tablo olarak verilmektedir. Kompozitlerin sertlik değerleri birbirine çok yakın çıkmış olup 80-81 Shore D civarındadır.

**Tablo 6.12** Bor/keten kompozitlerin mekanik deney sonuçları

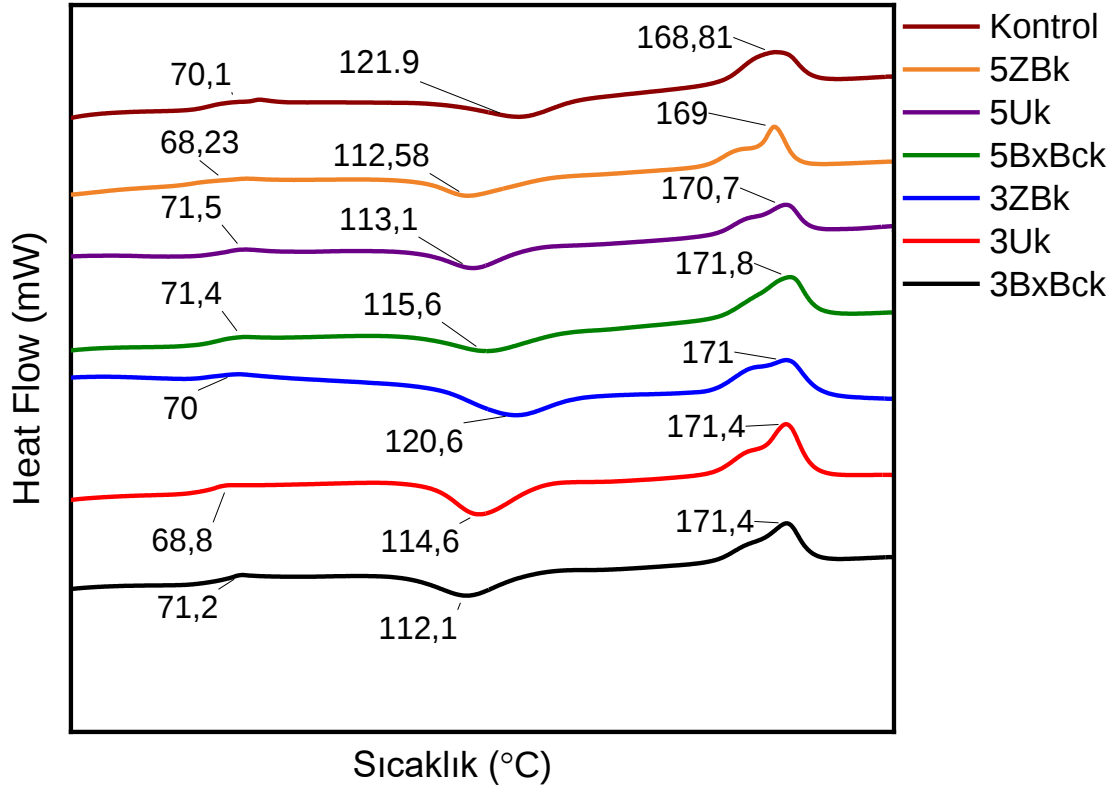
| Deney   | $\sigma_c$ | $\sigma_e$ | Sertlik  | $T_m$   | $F_m$     | $\zeta_u$ | $E_u$    | DD                |
|---------|------------|------------|----------|---------|-----------|-----------|----------|-------------------|
| Birim   | MPa        | MPa        | Shore D  | GPa     | GPa       | %         | %        | kJ/m <sup>2</sup> |
| 3BxBck  | 31.9±1.9   | 48.2±1.3   | 80.5±1.8 | 7.2±0.2 | 2.73±0.06 | 10.3±0.8  | 13.9±2.2 | 20.3±0.3          |
| 5BxBck  | 29.9±0.7   | 46.1±1.7   | 81.3±0.7 | 8.1±0.3 | 2.41±0.03 | 8.3±0.6   | 16.8±1.4 | 19.5±0.3          |
| 3Uk     | 32.3±0.3   | 48.9±2.6   | 81.5±0.3 | 6.6±0.3 | 2.27±0.01 | 7.6±1.8   | 8.0±0.9  | 21.4±0.2          |
| 5Uk     | 28.6±2.1   | 44.4±1.6   | 80.7±0.9 | 7.7±0.4 | 2.33±0.01 | 7.6±1.1   | 7.7±1.8  | 17.9±0.1          |
| 3ZBk    | 29.9±1.4   | 43.4±4     | 80.3±0.7 | 6.8±0.3 | 2.28±0.04 | 8.5±0.9   | 10.5±3   | 19.8±0.5          |
| 5ZBk    | 29.7±2.4   | 39.2±1.2   | 80.1±1.1 | 8.2±0.6 | 2.33±0.01 | 9.5±0.7   | 8.8±0.4  | 15.4±0.5          |
| Kontrol | 32.3±0.4   | 50.4±0.5   | 81.4±0.6 | 6.5±0.1 | 2.22±0.02 | 6.9±0.3   | 6.9±2.4  | 21.1±0.1          |

## 6.8 Bor Bileşiklerinin Kompozitlerin Isıl Ve Kimyasal Özelliklerine Etkisi

Çalışma kapsamında çinko borat, boraks/borik asit ve üleksit olmak üzere üç farklı bor bileşiği dört farklı oranda PLA içeresine ekstrüzyon yöntemi ile ilave edilmiş olup ısı özelliklerine etkileri araştırılmıştır.

### 6.8.1 Bor Bileşiklerinin Kompozitlerin Geçiş Sıcaklıklarına Ve Kristalitelerine Etkisi

Bor/Keten kompozitlerin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) grafikleri Şekil 6.26'da görülmektedir. Kompozitlerin erime noktası ( $T_m$ ), soğuk kristalleşme sıcaklığı ( $T_c$ ), camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) ve yüzde kristalite oranları Tablo 6.13'de verilmiştir.



**Şekil 6.26** Bor/keten kompozitlerin DSC grafikleri

Saf PLA'nın camısı geçiş sıcaklığı 72 °C iken kontrol numunesinin camısı geçiş sıcaklığı 72 °C olarak ölçülmüştür. Kontrol numunesi içerisine ilave edilen BxBck bor bileşiği camısı geçiş sıcaklığı ve erime sıcaklığını yaklaşık 1°C artırırken, kompozitin kristalleşme sıcaklığını 5-8 °C düşürmüştür. Borik asit/boraks takviyesi kompozitin ısınma esnasındaki kristalleşme sıcaklığını düşürmesi, bor bileşiklerinin çekirdekleştirici ajan görevi görerek kompozitin daha düşük sıcaklıklarda kristalleşmeye başlamasını sağlaması ile açıklanabilir [240]. Dahası Borik asit/boraks takviyeli kompozitlerin kristallik oranları kontrol numunesine göre yaklaşık %3 daha büyük olduğu görülmektedir. Kontrol numunesi ile saf PLA'nın %kristallite oranlarını kıyasladığımızda, ağırlık %15 keten ilavesinin PLA'nın % kristalitesini yaklaşık %28 artırdığı görülmektedir. Keten lifinin yüzey morfolojisi ve pürüzlülüğünün kompozitin kristallite oranının artması yönünde etkisi vardır [25].

**Tablo 6.13** Bor/Keten kompozitlerin geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ,  $T_c$ ,  $T_m$ ) ve yüzde kristalite oranları

| Numuneler | $T_g$ (°C) | $T_c$<br>(°C) | $T_m$<br>(°C) | $X_c$<br>(%) |
|-----------|------------|---------------|---------------|--------------|
| PLA       | 70         | 122.4         | 168           | 13.9         |
| Kontrol   | 70.1       | 121.9         | 168.8         | 18.8         |
| 3Uk       | 68.7       | 114.2         | 171.4         | 18.8         |
| 5Uk       | 71.5       | 113.1         | 170.7         | 21.6         |
| 3ZBk      | 70.6       | 120.6         | 171           | 20.4         |
| 5ZBk      | 68.2       | 112.6         | 169           | 26.6         |
| 3BxBck    | 71.2       | 112.1         | 171.4         | 21.8         |
| 5BxBck    | 71.4       | 115.6         | 171.8         | 21.5         |

Kontrol numunesine göre ağ. %3 üleksit takviyeli kompozitin camsı geçiş sıcaklığı 1 °C, düşerken, ağ. %5 üleskit takviyeli kompozitte ise camsı geçiş sıcaklığı kontrol numunesine göre 1°C daha fazladır. Üleksit ilavesi ile kontrol numunesinin kristalleşme sıcaklığı azalmış ve kristalleşme oranı artmıştır. PLA matrise ilave edilen keten ve bor bileşiği saf PLA'nın kristalleşme oranını %28 ile %100 oranında artırdığı görölmektedir. Keten ilavesinin etkisi bir önceki bölümde bahsedilmiştir. Mikro boyutta ilave edilen bor bileşiği kompozit yapıdaki yüzey alanını artırarak, çekirdeklenen PLA miktarını artırıyorlar. Böylece keten ve bor takviyeli kompozitler daha hızlı kristalleşebiliyorlar. Kontrol numunesine göre 3Uk adlı kompozit hariç diğer tüm kompozitlerde bor bileşiğinin ilavesi yüzde kristalitenin artmasına neden olmuştur. 3Uk numunesinin kristalitesinin artmaması muhtemelen üleksitin topaklanması neticesinde, PLA'nın moleküler

zincir hareketini kısıtlanıp kristalin oluşumunu yavaşlaması ile ilgilidir. Ağ. %3 çinko borat takviyeli kompozitin kristalleşme sıcaklığı 120.6 ° C iken %5 çinko borat takviyeli kompozitin kristalleşme sıcaklığı 112.6 °C bulunmuştur. Genel olarak bor takviyesi erime sıcaklığını 1 ile 3 °C artırmış, soğuk kristalleşme sıcaklığını düşürmüştür. Matris ile lif arasındaki etkileşim kristalleşme sıcaklığı üzerinde önemli bir rol oynar [169].

### 6.8.2 Bor Bileşiklerinin Kompozitlerin Isıl Kararlılığına Etkisi

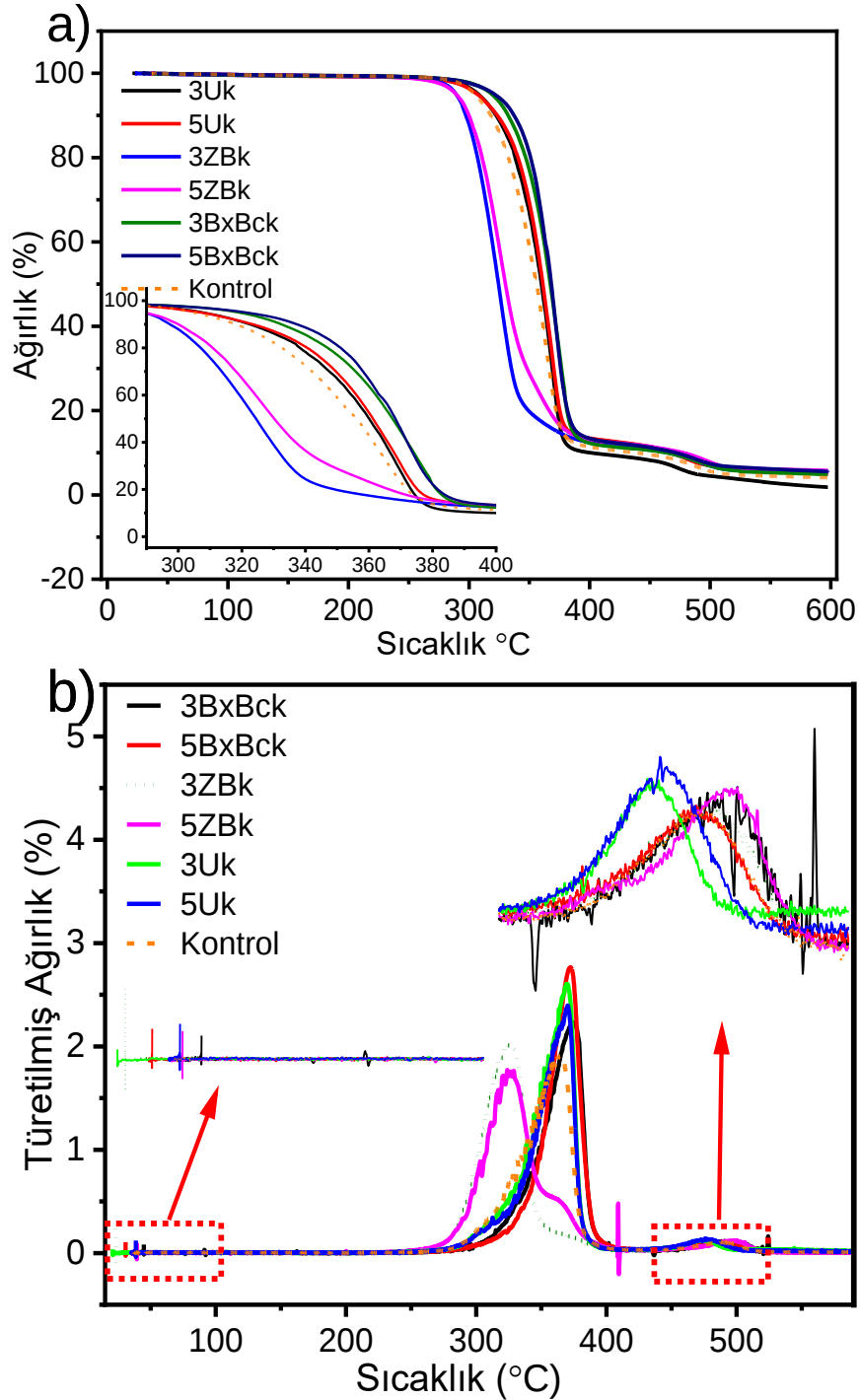
PLA ve farklı oran ve farklı bor bileşik takviyeli PLA/bor kompozitlerin TGA sonuçlarından elde edilen bozunma sıcaklıkları Tablo 6.14'te, TGA grafikleri ise Şekil 6.27'de verilmiştir. Kompozitlerin ve PLA'nın ısı kararlılıkları TGA ile incelenmiştir. TGA analizi sonucunda sıcaklığa bağlı olarak malzemelerin ağırlık kaybındaki değişim bulunmuştur. Keten lifi diğer doğal liflere benzer bir bozunma davranışı göstererek üç aşamada bozunduğu görülmektedir [169]. İlk aşamada 30-125 °C arasında Şekil 6.27' b)'de görülen bir dalgalanma meydana gelmiştir. Bu dalgalanma keten lifi içerisinde kalan su ve nemin buharlaştığını göstermektedir. İkinci aşama ise 200 °C- 375 °C arasında olup hemiseluloz ve seluloz gibi keten bileşiklerinin bozunmasıdır. Bu aşamada keten lifi 250 °C'den sonra çok hızlı bir şekilde bozunduğu görülmektedir. Son aşama 375-550 °C arasında selülozik olmayan keten bileşiklerinin bozunmasıdır. 550 °C'den sonra grafik doğrusallaştığı görülmektedir. PLA'nın ısı bozunma sıcaklığının ketenden daha yüksek olduğu dördüncü bölümde anlatılmıştı. Keten ilavesinin yeşil kompozitlerin ısı bozunma sıcaklıklarını olumsuz etkilediği bilinmektedir. Farklı bor bileşiklerinin kompozitlerin ısı bozunma sıcaklıklarına ve kömürleşme miktarlarına etkilerinin farklı olduğu görülmektedir. Şekil 6.27 a)'da ZB takviyeli kompozitlerin ilk bozunma sıcaklıklarının kontrol numunesinden yaklaşık olarak 15°C daha düşük olduğu görülmektedir. Benzer şekilde ZB ilavesinin azami bozunma sıcaklığının da kontrol numunesine göre 40°C daha az olduğu görülmektedir. Ancak, %3 ve %5 ZB takviyeli kompozitin kömürleşme miktarı kontrol numunesine göre sırasıyla, %27 ve %40 artmıştır.

**Tablo 6.14** Bor/keten kompozitlerin ısıl bozunma sıcaklıkları

| Numuneler | 550 °C Yanma sonrası kalıntı atık miktarı °C (%) | T <sub>5</sub><br>(°C) | T <sub>25</sub><br>(°C) | T <sub>d</sub><br>(°C) |
|-----------|--------------------------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| PLA       | 0.035                                            | 321                    | 357.9                   | 364                    |
| Kontrol   | 4.4                                              | 304                    | 337.6                   | 364.5                  |
| 3Uk       | 2.884                                            | 307.1                  | 343.26                  | 368.9                  |
| 5Uk       | 5.81                                             | 306.8                  | 345.5                   | 370.8                  |
| 3ZBk      | 5.59                                             | 289.1                  | 310.4                   | 325.6                  |
| 5ZBk      | 6.12                                             | 289.3                  | 314.8                   | 324.2                  |
| 3BxBck    | 5.27                                             | 318.8                  | 351.8                   | 375.9                  |
| 5BxBck    | 6.15                                             | 321.1                  | 355                     | 371.9                  |

Ayrıca, Fang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada [72] PVC/odun talaşı ve çinko borat takviyeli kompozitin TGA sonuçlarında ZB'nin asıl etkisinin kompozitin duman oluşumunu %50 oranında artırarak yaptığını bildirmişlerdir. ZB takviyesi kompozitlerin ısıl kararlılığını düşürmesine rağmen kömürleşme oranını artırmıştır. Borik asit ve boraks takviyeli kompozitlerin ilk bozunma sıcaklıklarının kontrol numunesinden en az 15 °C daha yüksek olduğu bulunmuştur. Dahası, borik asit ve boraks kompozitlerin azami bozunma sıcaklığını da en az 10 °C artırmıştır. %3 ve %5 BxBc takviyeli kompozitlerin kömürleşme oranları kontrol numunesine kıyasla sırasıyla, %20 ve %40 oranında artmıştır. Altuntaş ve arkadaşları [73] (2017), odun talaşını yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) matrise takviye ederek elde ettikleri kompozitlerin yanma dayanımını artırmak için borik asit ve boraks karışımı kullanmışlardır. Elde edilen

sonuçlar tez çalışmamız ile benzerlik göstermiş olup, borlu bileşiklerin miktarı arttıkça kompozit malzemede bulunan linyoselloziklerin ve plastik malzemenin yanma sıcaklıklarını yükselttiği anlaşılmıştır. Ayrıca, kompozitlere eklenen borlu bileşiklerin miktarı arttıkça yatay yanma hızının düştüğü anlaşılmıştır. Özellikle %16 borik asit ve boraks karışımının kompozit malzemeye eklenmesi yanma hızını %30 azalttığı bildirilmiştir.



şekil 6.27 Bor/keten kompozitlerin TGA grafikleri

Üleksit takviyeli kompozitlerin ilk bozunma sıcaklığı kontrol numunesine göre 3-4 °C artmıştır. Azami bozunma sıcaklığı da benzer şekilde 5-6 °C civarında arttığı bulunmuştur. Kontrol numunesine göre %3 üleksit takviyeli kompozitin kömürleşme miktarlarının azaldığı, %5 üleksit takviyeli kompozitin ise %31 oranında arttığı görülmüştür. Guzel ve arkadaşları, [241] epoksi matris kolemanit ve üleksit takviye ederek ürettikleri kompozitleride üleksit ilavesinin kompozitlerin ısı kararlılığını koruduğunu bildirmişlerdir. Üleksit ilaveli kompozitlerin kömürleşme miktarının kolemanite göre çok daha az olduğu, saf polimere göre %5'lik bir artışa neden olduğu bildirilmiştir. BxBc ve üleksit takviyeli kompozitlerin kontrol numunesinden ve saf PLA'dan daha iyi ısı kararlılık gösterdiği görülmüştür. ZB takviyeli kompozitlerin ısı kararlılığı artırmadığı ancak kömürleşme miktarında ciddi iyileştirmeye neden olduğu bulunmuştur.

### 6.8.3 Bor Bileşiklerinin Kompozitlerin Yanma Dayanımına Etkisi

UL-94 deneyi kompozitlerin ve matris malzemelerinin yanma ve tutuşma davranışını incelemek için yapıldı. UL-94 testinde numuneler 3 farklı zamandaki yanma sürelerine bağlı olarak V0, V1 ve V2 olarak yanma özelliği belirlenir. Tablo 6.15 bor/keten kompozitlerin yatay yanma deney sonuçlarını göstermektedir. Sonuçlara göre kontrol numunesinin UL-94 yanma değeri V2 olarak bulunmuşken, bor katkılı kompozitlerde bu değer V1 ve V0 olarak değişmiştir. PFL15 ve PFL25 adlı kompozitlerin yanma süresi 130 mm dk<sup>-1</sup> iken MAH ilaveli PFL15MAH, PFL25MAH ve PFL35MAH numunelerinde toplam yanma hızı 50 mm dk<sup>-1</sup> civarında artmıştır.

**Tablo 6.15** Bor/keten kompozitlerin UL-94 dikey yanma test sonuçları

| Numuneler | UL 94 Sınıfı | Damlama | Pamuğun alev alması | Toplam Yanma Süresi mm/dk |
|-----------|--------------|---------|---------------------|---------------------------|
| Kontrol   | V2           | Var     | Evet                | 144                       |
| 3Uk       | V0           | Var     | Hayır               | 109                       |

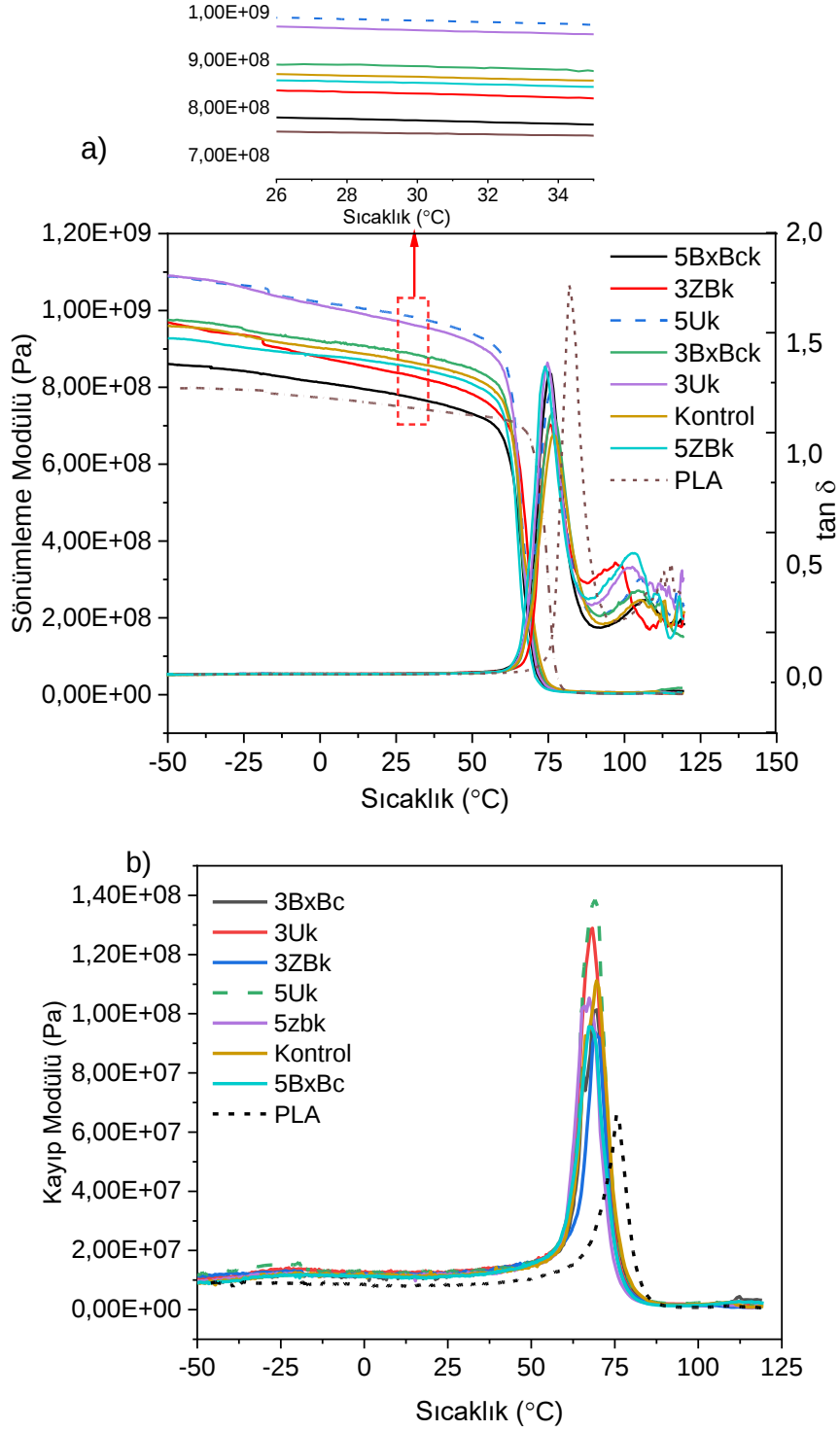
**Tablo 6.15** Bor/keten kompozitlerin UL-94 dikey yanma test sonuçları (devam)

|          |    |     |       |     |
|----------|----|-----|-------|-----|
| 5Uk      | V0 | Var | Hayır | 80  |
| 3ZBk     | V1 | Var | Hayır | 120 |
| 5ZBk     | V0 | Var | Hayır | 92  |
| 3BxBck   | V1 | Var | Hayır | 116 |
| 5BxBck   | V0 | Var | Hayır | 96  |
| PFL15    | V2 | Var | Evet  | 130 |
| PFL25    | V2 | Var | Evet  | 130 |
| PFL15MAH | V2 | Var | Evet  | 180 |
| PFL25MAH | V2 | Var | Evet  | 150 |
| PFL35MAH | V2 | Var | Evet  | 136 |

#### 6.8.4 Bor Bileşiklerinin Kompozitlerin Termo-Mekanik Özelliklerine Etkisi

Dinamik mekanik analiz bor bileşiklerinin kompozitlerin vizikoelastik özelliklerine etkilerini incelemek için uygulandı. Şekil 6.28 Bor/Keten kompozitlerin sönümlenme modülü ve  $\tan \delta$  grafikleri göstermektedir. DMA zaman ve frekansın bir fonksiyonu olarak da ele alınabilir. Deney sonucunda malzemenin viskoelastik özellikleri depolama modülü, kayıp modülü ve sönüm faktörü değerleri alınır. Depolama modülü, bir malzemenin mukavemet değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gösterir. Bir viskoelastik malzemedeki depolanan enerjiyi gösteren elastik bir özelliği temsil eder. Tez çalışmasında, kompozitler -55 ile 120 °C arasındaki sıcaklıklardaki sönümlenme modülü ve kayıp modül değerleri alınmıştır. Grafiklerden görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça sönümlenme modülü azalmıştır. Bu durum matris malzemesinin yumuşamasından kaynaklandığı bilinmektedir [242].

PLA'nın katı durumdan lastiksi hale geçmesinden dolayı 60 ile 75 °C arasında keskin bir düşüş olduğu görülmektedir. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde polimerik malzeme moleküllerinin daha rahat hareket edecek bir enerji seviyesine ulaştığı anlaşılmaktadır.



**Şekil 6.28** Bor/keten kompozitlerin DMA sonuçları sönümlleme modülü ve b) tan  $\delta$  kayıp modülü

-50 °C arasında PLA'nın sönümlleme modülü 800 MPa civarında iken kontrol numunesinin sönümlleme modülü 950 MPa'dır. PLA diğer tüm kompozitlerden daha düşük sönümlleme modülü göstermiştir. Keten ve bor bileşiği ilavesi PLA'nın sönümlleme modülünü artırmıştır. Keten ilavesi matrisin hareketliliğini ve deformasyonunu azaltarak sönümlleme modülünün artmasına neden olmaktadır [242]. Selülozun sert yapısı ve güçlü matris-lif ara yüzey bağı sönümlleme modülünün artmasına neden olduğu bilinmektedir [243]. Kompozitlerin ve PLA'nın -50 °C'deki sönümlleme modülleri oda sıcaklığındaki modüllerinden daha yüksek ölçülmüştür. Şekil 29'te 25-35 °C sıcaklık aralığında PLA ve kompozitlerin sönümlleme modülü değerleri detay olarak görülmektedir. 30 °C sıcaklıkta kompozitlerin sönümlleme modülleri küçükten büyüğe doğru 5BxBck, 3ZBk, 5ZBk, Kontrol, 3BxBck, 3Uk ve 5Uk şeklindedir. En yüksek sönümlleme modülü üleksit takviyeli kompozitlerde, en düşük sönümlleme modülü 5BxBck adlı kompozitte bulunmuştur. Bu sonuçlar, 5BxBck ve kontrol numuneleri hariç statik mekanik davranışlarıyla tutarlı olduğu söylenebilir. Daha yüksek depolama modülü, daha yüksek kompozit sertliği nedeniyle daha yüksek yük taşıma kapasitesi elde edilmiştir [244]. Kontrol numunesine göre üleksit takviyeli ve 3BxBck numunelerin sönümlleme modüllerinin arttığı görülmüştür. Kayıp modülü, ısı şeklinde bir polimerik malzeme tarafından harcanan enerji miktarını ifade eder. Artan sıcaklıkla birlikte PLA'nın ve kompozitlerin kayıp modülünün arttığı sonrasında azaldığı görülmektedir. PLA'nın kayıp modülü değeri 60 MPa iken kompozitlerin kayıp modülü değerleri 95-140 MPa arasında değişmiştir. Kayıp modülünün zirve noktası polimer malzemenin gevrek sünek geçiş noktasıdır. En yüksek kayıp modülü 5Uk en düşük kayıp modülü 3ZBk numunelerinde ölçülmüştür. Kayıp modülü yüksek olması kompozitin ara yüzey bağının iyi olduğunu, ara yüzeyi ayırmak için daha fazla enerji harcandığını göstermektedir. Bu, biyokompozitin ara yüzey gücünün dolaylı bir göstergesidir. Daha yüksek bir kayıp modülü değeri etkin enerji absorpsiyonunun özelliklerini belirtir, dolayısıyla tokluğu artırır. Tan  $\delta$  zirve değerleri sırasıyla, PLA, 3Uk, 5ZBk, 5BxBck, 5Uk, 3BxBck, 3ZBk ve kontrol numuneleri için 1.72, 1.41, 1.39, 1.36, 1.3, 1.2, 1.12 ve 1.09 olarak bulunmuştur. Bu, saf PLA'nın biyokompozitlere kıyasla daha viskoz olduğunu ve matrisin daha yüksek segmental hareketliliğine sahip olduğunu

gösterir. DMA analizi, biyokompozitler için 30°C ila 60°C arasında değişen bir optimum sıcaklık önerdi ve sıcaklık camısı geçiş sıcaklığına ulaştığında kompozitlerin mekanik performansı düştü. PLA'nın camısı geçiş sıcaklığının kompozit malzemelerden daha yüksek olduğu görülmektedir. PLA'nın biyokompozitlere kıyasla daha viskoz olduğunu ve matrisin daha yüksek segmental hareketliliğe sahip olduğu anlaşılmıştır. DMA analizi, biyokompozitlerin 30°C ila 65°C arasında değişen bir optimum sıcaklıkta özelliklerini korurken ve sıcaklık camısı geçiş sıcaklığına ulaştığında kompozitlerin mekanik performansı düştü. PLA ve kompozitlerin ısı ve termo-mekanik özellikleri takviyenin miktarı ve boyutu ile ilişkilendirilebilir. Takviyenin kompozit yapıdaki ağırlıkça miktarı kompozitin ısı ve termo-mekanik özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir. Nitekim kompozit yapıdaki keten ve bor bileşiğinin varlığı sönümlleme modülünü artırdığı görülmüştür. Takviye içeriğinin artması çekirdeklenmeyi hızlandırarak daha yüksek kristalite elde edilmesini sağlar. Ayrıca, artan takviye miktarı polimer matrisin segmental hareketliliğini azaltarak termo-mekanik özellikleri artırır. Camısı geçiş sıcaklığının daha yüksek sıcaklığa kayması, takviye eklenmesiyle matrislerin segmental hareketliliğinin azaldığı gerçeğini doğrulamaktadır.

Tez çalışmasında, otobüs üst konsol parçasının yeşil kompozitten yapılması hedeflenmiştir. Bu amaçla, üretilecek kompozitlerin sınır şartları hali hazırda otobüs üst konsol parçası olarak kullanılan parçanın ana malzemesi olan PVC'nin özellikleri göz önüne alınarak belirlenmiştir. Gereken sınır şartları;  $14.6 \text{ kJ m}^{-2}$  darbe dayanımı, 36.5 MPa eğme dayanımı, 2.7 GPa eğme modülü, 30 MPa çekme dayanımı, %10 çekme uzaması, 65 °C kullanım sıcaklığı, yanmazlık ve geometrik kararlılık gibi özelliklerdir. Tez kapsamında ilk olarak, %15, %25 keten takviyeli kompozitler herhangi bir bağlayıcı ajan ve keten muamelesi yapılmadan, %15, %25 ve %35 alkali muamelesi yapılmış keten takviyeli ve %5 maleik anhidrit bağlayıcı ajan takviyeli kompozitler üretilmiştir. En uygun kompozit takviye oranının bulunması, alkali ve maleik anhidritin ilavesinin kompozitlerin özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak alkali muamelesi ve maleik anhidrit ilavesinin kompozit malzemelerin ara yüzey bağını geliştirerek çekme ve eğme dayanımını arttırdığı, elastiklik ve eğme modülünü iyileştirdiği bulunmuştur. Darbe dayanımı ve uzama değerleri kontrol numunelerine göre sırasıyla %70 ve %300 artmıştır. Ancak, darbe dayanımı ve yüzde uzama değerlerinin sınır şartlarını hala sağlamadığı ve geliştirilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Maleik ilavesi ve alkali muamelesi kompozitlerin dinamik mekanik özelliklerini iyileştirdiği, sönümleme modülü ve kayıp faktörünü arttırdığı bulunmuştur. Kompozitlerin TGA analizi sonuçlarında ilk ve azami yanma sıcaklıklarının artırılması gerektiği, UL-94 deney sonuçlarının V2 yani yanıcı oldukları, yanma hızlarının  $130 \text{ mm dk}^{-1}$  üzerinde olduğu ve bozunma sıcaklıklarının matris malzemesinden düşük olduğu bulunmuştur. Kompozitlerin uzun süreli su tutma testleri sonrasında %12'ye kadar su tuttukları görülmüştür. Su tutma dayanımlarının geliştirilmesi gerektiği anlaşılmıştır.

İlk olarak darbe dayanımı ve yüzde uzama değerlerinin artırılması için literatür taraması yapılarak iç kaydırıcı ve TPU'nın PLA'nın darbe dayanımını ve yüzde

uzama değerlerini iyileştirdiği bulunmuştur. Bu nedenle farklı oranlarda PLA/TPU karışımları hazırlanarak fiziksel, mekanik ve ısıl özellikleri incelenmiştir. TPU/PLA kompozitlerin eğme uzaması ve darbe dayanımı önemli oranda artmıştır. PLA/TPU içerisine ilave edilen i kaydırıcı yüzde uzama değerlerini daha da artırmıştır. Ancak, i kaydırıcının ilavesi mekanik özellikleri olumsuz etkilemiştir. İ kaydırıcı malzemelerin MFI değerlerini de artırarak imalat kolaylığı sağlamıştır. PLA/TPU bileşiklerine maleik anhidrit ilavesi, ara yüzey bağını kuvvetlendirerek mekanik özelliklerde bir artışa yol açmıştır. DMA sonuçlarında, MAH uyumlaştırıcı ve dahili yağlayıcı ilavesi uygulandıkça, PLA/TPU karışımının termo-mekanik özellikleri üzerinde olumlu etkileri olmuştur. Bu alışmada, TPU ve i kaydırıcı ilavesi ile PLA'nın darbe dayanımı ve yüzde uzama değerlerinin istenilen özelliklere ulaşabileceği anlaşılmıştır.

PLA'nın ve kompozitlerin yanma dayanımını artırmak için yapılan literatür taramasında bor bileşiklerinin polimer ve polimer matrisli kompozitler de alev geciktirici olarak kullanıldığı görülmüştür. Yapılan literatür çalışmasında, bor bileşiklerinin PP ve PE gibi ticari plastik matrisli odun talaşı takviyeli kompozitlerde yanma dayanımını artırmak için sıklıkla kullanıldığı görülmüştür. Ancak, PLA bor bileşiği üzerine yapılan çalışmanın çok nadir olduğu, hatta leksit PLA ve PLA/doğal lif takviyesi kompozitlere yönelik çalışmanın olmadığı kanaatine varılmıştır. PLA içerisine %3, %5, %8 ve %12 oranlarında çinko borat, borik asit/boraks (1:1) ve üleksit ilave edilmiştir. Üretilen kompozitler ısıl ve mekanik olarak incelenmiştir. Borik asit/ boraks (BxBc) kompozitlerin mekanik özelliklerinin genel olarak daha iyi olduğu bulunmuştur. ZB ve üleksit takviyeli kompozitlerin darbe dayanımı ve eğme dayanımı değerlerini düşürürken elastiklik ve eğme modüllerini arttırdığı görülmüştür.

PLA içerisindeki bor bileşiğinin artması modülleri olumlu yönde etkilese de çekme, eğme ve darbe dayanımını düşürmüştür. Dahası yüzde uzamalarda artan bor oranıyla düşmüştür. Bor bileşikleri beklendiği üzere PLA'nın yanma ve ısıl kararlılık özelliklerini artırmıştır. Kompozit içerisindeki bor bileşiğinin artması yanma hızını önemli oranda düşürmüştür. %12 üleksit takviyeli kompozitin yanma hızı %3 üleksit takviyeli kompozitin yanma hızına göre %75 daha yavaşladığı bulunmuştur. Bor bileşikleri PLA'nın azami bozunma sıcaklığı ve camsı

geçiş sıcaklığı önemli oranda artmıştır. Bor bileşikleri kompozitlerin eğme dayanımını %75 civarında düşürmüşken eğme modülünü %20 oranında artırmıştır. Bor bileşikleri PLA'nın çekme dayanımını olumsuz etkilerken elastiklik modülünü %80 civarında artırmıştır. Mekanik ve ısı deneyler sonrasında, PLA içerisine %3 ve %5 oranında bor bileşiğinin ilave edilmesinin her iki özelliği de optimum olarak artıracağı kanaatine varılmıştır.

Matris geliştirme ve yanma dayanımı artıma çalışmaları neticesinde; PLA içerisine alkali %15 keten, %3 termoplastik poliüretan, %5 maleik anhidrit, %1.5 iç kaydırıcı ve %3 ile %5 oranlarında bor bileşiği takviyeli 7 farklı kompozit üretilmesine karar verildi. İlk yapılan çalışma neticesinde; su tutma, mekanik ve ısı özellikler ile çalışmasında kullandığımız üretim yöntemi de göz önüne alınarak bor kompozitlere %15 keten takviyesinin daha uygun olduğuna karar verildi. Bor bileşiği ilavesinin kompozitlerin çekme dayanımını kontrol numunesine göre %7-11 arasında düşürmüştür. Kompozit yapıya bor ilavesi ile elastiklik modülü PLA'ya göre %50, kontrol numunesine göre %25 oranında artmıştır. Bor/keten kompozitlerin eğme dayanımı kontrol numunesine göre %20'ye varan bir azalmaya neden olmuşken, eğme modülünde %10'a varan bir artış sağlamıştır. Bor ilavesinin darbe dayanımı ve uzama değerlerini olumsuz etkilemediği ilk kompozitlere kıyasla sonuçların kullanım yerine uygun olduğu görülmüştür. %5 BxBc takviyeli kompozitin darbe dayanımı kontrol numunesine göre düşüş göstermiş olsa da PLA ile kıyasladığımızda yaklaşık %25'lik bir iyileşme olmuştur. Kontrol numunesinin darbe dayanımı PLA matris ile kıyaslandığında yaklaşık %35 oranında bir artış hesaplanmıştır.

Bor bileşikleri PLA'nın ergime sıcaklığını 2-3 °C arasında yükseltmiştir. PLA matrise ilave edilen keten ve bor bileşiği saf PLA'nın kristalleşme oranını %28 ile %100 değişen oranlarda artırmıştır. İlk üretilen PLA keten kompozitlerin yanma dayanımları V2 iken, bor bileşikleri sayesinde V0 ve V1 seviyesine yükselmiştir. Sonuçlara göre kontrol numunesinin UL-94 yanma değeri V2 olarak bulunmuşken, bor katkılı kompozitlerde bu değer V1 ve V0 olarak değişmiştir. PFL15 ve PFL25 adlı kompozitlerin yanma süresi 130 mm dk<sup>-1</sup> iken MAH ilaveli PFL15MAH, PFL25MAH ve PFL35MAH numunelerinde toplam yanma hızı 50 mm dk<sup>-1</sup> civarında artmıştır. Bor keten kompozitlerin yanma hızı kontrol numunesi ve ilk

kompozitlere göre yaklaşık 40 mm dk<sup>-1</sup> yavaşlayarak 100 mm dk<sup>-1</sup> 'dan daha düşük olarak hesaplanmıştır. Borik asit ve boraks kompozitlerin azami bozunma sıcaklığını da en az 10 °C artırmıştır. %3 ve %5 BxBc takviyeli kompozitlerin kömürleşme oranları kontrol numunesine kıyasla sırasıyla, %20 ve %40 oranında artmıştır. ZB ilavesinin kompozitlerin azami bozunma sıcaklığını artırmadığı ancak, %3 ve %5 ZB takviyeli kompozitin kömürleşme miktarı kontrol numunesine göre sırasıyla, %27 ve %40 daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bor/keten kompozitlerin oda sıcaklığındaki sönümlleme modülü PLA'ya ve ilk kompozitlere göre 200 MPa civarında iyileşmiştir. Bazı bor takviyeli kompozitlerin sönümlleme modülünün kontrol numunesinden daha büyük olduğu görülmüştür.

Bor/keten ve bor/PLA kompozitlerin teorik yoğunluk ve deneysel yoğunlukları arasındaki farkın %1 ile %4.8 civarında olduğu yani, ekstrüzyon ve enjeksiyon işlemlerinin başarılı yapıldığı anlaşılmıştır. SEM incelemelerinde lif-matris ve lif-bor bileşiği ara yüzey bağının iyi olduğu gözlemlenirken, bor-matris ara yüzey bağının biraz daha geliştirilmesi gerektiği anlaşılmıştır. İlk kompozitlerin su tutma deney sonuçlarında maleik ilavesinin ve alkali işleminin su tutma oranını %100 civarında düşürdüğü ve su tutma sonrasında kompozitlerin mekanik özelliklerini artırdığı bulunmuştur. Bor keten kompozitlerde ise, 800 saat suda bekleme sonrasında en yüksek su tutma üleksit takviyeli kompozitlerde hesaplanmış olup yaklaşık olarak %6 civarındadır. Kontrol numunesi ve BxBc takviyeli kompozitler ise en düşük su tutma değeri göstermişlerdir. Bor/keten kompozitlerin su tutma oranlarının ilk kompozitlerden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Kısa süreli su da bekleme bor/ keten kompozitlerin eğme ve yüzde uzamalarını artırmıştır. Ancak, uzun süreli suda bekleme sonrasında kompozitlerin tüm mekanik özellikleri kademeli olarak azalmıştır. Örneğin; 3BxBc numunesinin kuru çekme dayanımı 31.9 MPa iken, 50 ve 168 ve 336 saat sonrasında sırasıyla, 28.8, 27.7 ve 22.5 olarak ölçülmüştür. Kısa süreli (50 saat) su tutma sonrasında bor/keten kompozitlerin dayanım değerlerini korudukları ancak, uzun süre suya maruz kaldıktan sonra dayanım değerlerinin düştüğü görüldü. %5 bor katkılı kompozitlerin uzun süreli su tutma sonrasında mekanik özelliklerinin kontrol numunesine göre daha yavaş düştüğü yani su tutma sonrasında dayanım

değerlerini koruduğu görülmüştür. Sonuç olarak, %5 bor bileşiği katkılı kompozit malzemelerin su tutma, mekanik, yanma ve diğer özellikler açısından %3 bor takviyeli kompozitlerden daha iyi olduğu anlaşıldı.

Genel olarak, %5 bor takviyeli kompozitlerin tümü otobüs üst konsol malzemesi için gereken sınır şartları olan; 14.6 kJ m<sup>-2</sup> darbe dayanımı, 36.5 MPa eğme dayanımı, 2.7 GPa eğme modülü, 30 MPa çekme dayanımı, %10 çekme uzaması, 65 °C kullanım sıcaklığı ve yanmazlık gibi özellikleri sağlamıştır. Dahası üretilen kompozitler 2000 yılında, Avrupa birliği tarafından yayınlanan (2000/53/EG); yönergesinde otomotiv üreticilerden istenilen araçlarda kullanılan parçalarının %95'nin geri dönüşebilmesi şartını sağlamaktadır. Ayrıca, 2015'te Paris'te yapılan Dünya iklim zirvesinde karbon salınımının düşürülmesi kararı alınmış olup üretilen kompozitlerin karbon salınımı ve karbon ayak izi muadillerinden en az %70 daha düşüktür. Üretilen 5BxBck, 5ZBk ve 5Uk adlı kompozitlerin Otomotiv sektörü için, Motorlu Araç Güvenliği standardı, olan otomotiv iç parçalarının yanma hızının 102 mm dk<sup>-1</sup>'yi geçmemesi şartını sağlamaktadır.

- [1] M. S. Huda, L. T. Drzal, D. Ray, A. K. Mohanty ve M. Mishra, "Natural-fiber composites in the automotive sector," *Properties and Performance of Natural-Fibre Composites*, pp. 221–268, 2008.
- [2] G. Koronis, A. Silva ve M. Fontul, "Green composites: A review of adequate materials for automotive applications," *Composites Part B: Engineering*, vol. 44, no. 1, pp. 120-127, 2013.
- [3] Liu B. Liu, J. Zhang ve G. Z. Gabriel, "Performance enhancement of poly (lactic acid )/ soy protein concentrate blends by," vol. 1, no.3, pp.176-185, 2012.
- [4] L. Mohammed, M. N. M. Ansari, G. Pua, M. Jawaaid ve M. S. Islam, "A review on natural fiber reinforced polymer composite and its applications," *International Journal of Polymer Science*, vol. 2015, no. 1, pp. 1-15, 2015.
- [5] J. González-Ausejo, E. Sanchez-Safont, J. M. Lagaron, R. T. Olsson, J. Gamez-Perez ve L. Cabedo, "Assessing the thermoformability of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/poly(acid lactic) blends compatibilized with diisocyanates," *Polymer Testing*, vol. 62, no. 1, pp. 235–245, 2017.
- [6] Y. Wang, "Improved fracture toughness and ductility of PLA composites by incorporating a small amount of surface-modified helical carbon nanotubes," *Composites Part B: Engineering*, vol. 162, pp. 54–61, 2019.
- [7] A. K. Mohanty, L. T. Drzal ve F. Group, *Natural fibers , biopolymers ve biocomposites*, 2005.
- [8] M. M. Thwe ve K. Liao, "Effects of environmental aging on the mechanical properties of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites," *Composites - Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 33, no. 1, pp. 43–52, 2002.
- [9] I. Van de Weyenberg, J. Ivens, A. De Coster, B. Kino, E. Baetens ve I. Verpoest, "Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites," *Composites Science and Technology*, vol. 63, no. 9, pp. 1241–1246, 2003.
- [10] K. Oksman, M. Skrifvars ve J. F. Selin, "Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites," *Composites Science and Technology*, vol. 63, no. 9, pp.1317-1324, 2003.
- [11] A. Espert, F. Vilaplana ve S. Karlsson, "Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 35, no. 11, pp. 1267–1276, 2004.
- [12] M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, A. Dufresne ve A. Gandini, "Modification of cellulose fibers with functionalized silanes: Effect of the fiber treatment on the mechanical performances of cellulose-thermoset

- composites,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 98, no. 3, pp. 974–984, 2005.
- [13] A. Arbelaiz, G. Cantero, B. Fernández, I. Mondragon, P. Gañán ve J. M. M. Kenny, “Flax fiber surface modifications: Effects on fiber physico mechanical and flax/polypropylene interface properties,” *Polymer Composites*, vol. 26, no. 3, pp. 324–332, 2005.
  - [14] M. Soleimani, L. Tabil, S. Panigrahi ve A. Opoku, “The effect of fiber pretreatment and compatibilizer on mechanical and physical properties of flax fiber-polypropylene composites,” *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 16, no. 1, pp. 74–82, 2008.
  - [15] A. K. Bledzki, A. Jaszkievicz ve D. Scherzer, “Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 40, no. 4, pp. 404–412, 2009.
  - [16] M. A. Sawpan, K. L. Pickering ve A. Fernyhough, “Improvement of mechanical performance of industrial hemp fibre reinforced polylactide biocomposites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 42, no. 3, pp. 310–319, 2011.
  - [17] M. Bakkal, M. S. Bodur, O. B. Berkalp ve S. Yilmaz, “The effect of reprocessing on the mechanical properties of the waste fabric reinforced composites,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 212, no. 11, pp. 2541–2548, 2012.
  - [18] L. Yan, N. Chouw ve X. Yuan, “Improving the mechanical properties of natural fibre fabric reinforced epoxy composites by alkali treatment,” *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 31, no. 6, pp. 425–437, 2012.
  - [19] M. A. Sawpan, K. L. Pickering ve A. Fernyhough, “Analysis of mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites,” *Journal of Composite Materials*, vol. 47, no. 12, pp. 1513–1525, 2013.
  - [20] G. Gamon, P. Evon ve L. Rigal, “Twin-screw extrusion impact on natural fibre morphology and material properties in poly(lactic acid) based biocomposites,” *Industrial Crops and Products*, vol. 46, pp. 173–185, 2013.
  - [21] M. G. Aruan Efendy ve K. L. Pickering, “Comparison of harakeke with hemp fibre as a potential reinforcement in composites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 67, pp. 259–267, 2014.
  - [22] N. G. Karsli ve A. Aytac, “Properties of alkali treated short flax fiber reinforced poly(lactic acid)/polycarbonate composites,” *Fibers and Polymers*, vol. 15, no. 12, pp. 2607–2612, 2014.
  - [23] J. Zhu, J. Brington, H. Zhu ve H. Abhyankar, “Effect of Alkali, Esterification and Silane Surface Treatments on Properties of Flax Fibres,” *Journal of Scientific Research and Reports*, vol. 4, no. 1, pp. 1–11, 2015.
  - [24] A. Le Duigou, A. Bourmaud, P. Davies ve C. Baley, “Long term immersion in natural seawater of Flax/PLA biocomposite,” *Ocean Engineering*, vol. 90, pp. 140–148, 2014.

- [25] E. Nassiopoulou ve J. Njuguna, "Thermo-mechanical performance of poly(lactic acid)/flax fibre-reinforced biocomposites," *Materials and Design*, vol. 66, no. 1, pp. 473–485, 2015.
- [26] M. S. Bodur, M. Bakkal, M. Savas ve O. B. Berkalp, "A new approach for the development of textile waste cotton reinforced composites (T-FRP): Laminated hybridization vs. coupling agents," *Journal of Polymer Engineering*, vol. 34, no. 7, pp. 639–648, 2014.
- [27] M. S. Bodur, M. Bakkal ve H. E. Sonmez, "The effects of different chemical treatment methods on the mechanical and thermal properties of textile fiber reinforced polymer composites," *Journal of Composite Materials*, vol. 50, no. 27, pp. 3817–3830, 2016.
- [28] X. Xia, W. Liu, L. Zhou, Z. Hua, H. Liu ve S. He, "Modification of flax fiber surface and its compatibilization in polylactic acid/flax composites," *Iranian Polymer Journal*, vol. 25, no. 1, pp. 25–35, 2016.
- [29] A. Rubio-López, A. Olmedo, A. Díaz-Álvarez ve C. Santiuste, "Manufacture of compression moulded PLA based biocomposites: A parametric study," *Composite Structures*, vol. 131, no. 1, pp. 995–1000, 2015.
- [30] A. Rubio-López, J. Artero-Guerrero, J. Pernas-Sánchez ve C. Santiuste, "Compression after impact of flax/PLA biodegradable composites," *Polymer Testing*, vol. 59, no.1, pp. 127–135, 2017.
- [31] R. S. Rana, A. Kumre, S. Rana ve R. Purohit, "Characterization of properties of epoxy sisal / Glass Fiber Reinforced hybrid composite," *Materials Today: Proceedings*, vol. 4, no. 4, pp. 5445–5451, 2017.
- [32] R. Siakeng, M. Jawaid, H. Ariffin ve M. S. Salit, "Effects of surface treatments on tensile, thermal and fibre-matrix bond strength of coir and pineapple leaf fibres with Poly Lactic Acid," *Journal of Bionic Engineering*, vol. 15, no. 6, pp. 1035–1046, 2018.
- [33] P. Georgiopoulos, E. Kontou ve G. Georgousis, "Effect of silane treatment loading on the flexural properties of PLA/flax unidirectional composites," *Composites Communications*, vol. 10, no. 4, pp. 6–10, 2018.
- [34] R. Sepe, F. Bollino, L. Boccarusso ve F. Caputo, "Influence of chemical treatments on mechanical properties of hemp fiber reinforced composites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 133, pp. 210–217, 2018.
- [35] Z. Liang, H. Wu, R. Liu ve C. Wu, "Preparation of long sisal fiber-reinforced polylactic acid biocomposites with highly improved mechanical performance," *Polymers*, vol. 13, no. 7. p. 1124, 2021.
- [36] B. Bax ve J. Müssig, "Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites," *Composites Science and Technology*, vol. 68, no. 7-8, pp. 1601-1607, 2008.
- [37] A. Avci, A. A. Eker ve M. S. Bodur, "Effect of coupling agent and alkali treatment on mechanical, thermal ve morphological properties of flax fiber-reinforced pla composites," *Green Materials*, vol. 9, no. 3, pp. 131–144, 2020.

- [38] A. O'Donnell, M. A. Dweib ve R. P. Wool, "Natural fiber composites with plant oil-based resin," *Composites Science and Technology*, vol. 64, no. 9, pp. 1135-1145, 2004.
- [39] L. C. Hao, S. M. Sapuan, M. R. Hassan ve R. M. Sheltami, "Natural fiber reinforced vinyl polymer composites," 2018.
- [40] P. Maichin, T. Suwan, P. Jitsangiam, P. Chindaprasirt ve M. Fan, "Effect of self-treatment process on properties of natural fiber-reinforced geopolymer composites," *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 35, no. 10. pp. 1120–1128, 2020.
- [41] J. Jain, S. Sinha ve S. Jain, "Compendious Characterization of Chemically Treated Natural Fiber from Pineapple Leaves for Reinforcement in Polymer Composites," *Journal of Natural Fibers*, vol. 18, no. 6, pp. 845–856, 2019.
- [42] H. U. Ko, J. W. Kim, H. C. Kim, L. Zhai ve J. Kim, "Esterified PVA-lignin resin by maleic acid applicable for natural fiber reinforced composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 137, no. 26, pp. 1–9, 2020.
- [43] O. Asumani ve R. Paskaramoorthy, "Fatigue and impact strengths of kenaf fibre reinforced polypropylene composites: effects of fibre treatments," *Advanced Composite Materials*, vol. 30, no. 2, pp. 103–115, 2021.
- [44] A. B. Azizah, H. D. Rozman, A. A. Azniwati ve G. S. Tay, "The effect of filler loading and silane treatment on kenaf core reinforced polyurethane composites: mechanical and thermal properties," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 28, no. 2, pp. 517–531, 2020.
- [45] N. L. Feng, S. D. Malingam, N. Razali ve S. Subramonian, "Alkali and silane treatments towards exemplary mechanical properties of kenaf and pineapple leaf fibre-reinforced composites," *Journal of Bionic Engineering*, vol. 17, no. 2, pp. 380–392, 2020.
- [46] M. I. Najeeb, M.T.H Sultan, Y. Andou, A. Suhah, K. Eksiler ve M. Jawid, "Characterization of silane treated Malaysian Yankee Pineapple AC6 leaf fiber (PALF) towards industrial applications," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, no. 3, pp. 3128–3139, 2020.
- [47] K. Roy, S. Debnath, L. Tzounis, A. Pongwisuthiruchte ve P. Potiyaraj, "Effect of various surface treatments on the performance of jute fibers filled natural rubber (NR) composites," *Polymers*, vol. 12, no. 2, pp. 369-373, 2020.
- [48] Q. Wang, Y. Zhang, W. Liang, J. Wang ve Y. Chen, "Effect of silane treatment on mechanical properties and thermal behavior of bamboo fibers reinforced polypropylene composites," *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, vol. 15, no. 33, 2020.
- [49] M. S. Bodur, H. E. Sonmez ve M. Bakkal, "An investigation for the effect of recycled matrix on the properties of textile waste cotton fiber reinforced (T-FRP) composites," *Polymer Composites*, vol. 38, no. 7, pp. 1231–1240, 2017.
- [50] R. Vijay, S. Manoharan, S. Arjun, A. Vinod ve D. L. Singaravelu, "Characterization of silane-treated and untreated natural fibers from stem

- of leucas aspera,” *Journal of Natural Fibers*, vol. 15. no. 12, pp. 1957-1973, 2020.
- [51] F. Agrebi, H. Hammami, M. Asim, M. Jawaid ve A. Kallel, “Impact of silane treatment on the dielectric properties of pineapple leaf/kenaf fiber reinforced phenolic composites,” *Journal of Composite Materials*, vol. 54, no. 7, pp. 937–946, 2020.
  - [52] C. K. Hong, N. Kim, S.L. Kang, C. Nah, “Mechanical properties of maleic anhydride treated jute fibre/polypropylene composites,” *Plastics, Rubber and Composites*, vol. 37, no. 7, pp. 325–330, 2008.
  - [53] T. Yu, N. Jiang ve Y. Li, “Study on short ramie fiber/poly(lactic acid) composites compatibilized by maleic anhydride,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 64, no.1, pp. 139–146, 2014.
  - [54] R. Pantani ve L. S. Turng, “Manufacturing of advanced biodegradable polymeric components,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, no. 48, pp.1-3, 2015.
  - [55] H. N. Dhakal, Z. Y. Zhang, R. Guthrie, J. MacMullen ve N. Bennett, “Development of flax/carbon fibre hybrid composites for enhanced properties,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 96, no. 1, pp. 1–8, 2013.
  - [56] J. Zhan, “Review on the performances, foaming and injection molding simulation of natural fiber composites,” *Polymer Composites*, vol. 42, no. 3, pp. 1305–1324, 2021.
  - [57] S. C. ve I. Singh, “Processing of PLA\_sisal fiber biocomposites using direct-and extrusion-injection molding,” *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 32, no. 5, pp. 468-474, 2017.
  - [58] R. Hu ve J. K. Lim, “Fabrication and mechanical properties of completely biodegradable hemp fiber reinforced polylactic acid composites,” *Journal of Composite Materials*, vol. 41, no. 13, pp. 1655–1669, 2007.
  - [59] S. Keck ve M. Fulland, “Effect of fibre volume fraction and fibre direction on crack paths in flax fibre-reinforced composites,” *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 167, pp. 201–209, 2016.
  - [60] L. Zhang, “Polydopamine induced natural fiber surface functionalization: a way towards flame retardancy of flax/poly(lactic acid) biocomposites,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 154, pp. 56–63, 2018.
  - [61] M. B. Hoque, M. S. Hossain, A. M. Nahid, S. Bari ve R. A. Khan, “Fabrication and characterization of pineapple fiber-reinforced polypropylene based composites,” *Nano Hybrids and Composites*, vol. 21, pp. 31–42, 2018.
  - [62] B. Tawiah, “Flame retardant poly(Lactic acid) biocomposites reinforced by recycled wool fibers - thermal and mechanical properties,” *Express Polymer Letters*, vol. 13, no. 8, pp. 697–712, 2019.
  - [63] D. Battagazzore, A. Frache, T. Abt ve M. L. Maspoeh, “Epoxy coupling agent for PLA and PHB copolymer-based cotton fabric bio-composites,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 148, no. 12, 2017, pp. 188–197, 2018.

- [64] D. Battegazzore, T. Abt, M. L. MasPOCH ve A. Frache, "Multilayer cotton fabric bio-composites based on PLA and PHB copolymer for industrial load carrying applications," *Composites Part B: Engineering*, vol. 163, pp. 761–768, 2019.
- [65] W. Pornwannachai, J. R. Ebdon ve B. K. Kandola, "Fire-resistant flax-reinforced polypropylene/polylactic acid composites with optimized fire and mechanical performances," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 33, no. 7, pp. 898–914, 2020.
- [66] B. K. Kandola, W. Pornwannachai ve J. R. Ebdon, "Flax/PP and Flax/PLA thermoplastic composites: influence of fire retardants on the individual components," *Polymers*, vol. 12, no. 11, pp. 1–19, 2020.
- [67] W. Pornwannachai, J. R. Ebdon ve B. K. Kandola, "Fire-resistant natural fibre-reinforced composites from flame retarded textiles," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 154, no. 1, pp. 115–123, 2018.
- [68] E. Baysal, M. K. Yalinkilic, M. Altinok, A. Sonmez, H. Peker ve M. Colak, "Some physical, biological, mechanical ve fire properties of wood polymer composite (WPC) pretreated with boric acid and borax mixture," *Construction and Building Materials*, vol. 21, no. 9, pp. 1879–1885, 2007.
- [69] H. Simsek, E. Baysal ve H. Peker, "Some mechanical properties and decay resistance of wood impregnated with environmentally-friendly borates," *Construction and Building Materials*, vol. 24, no. 11, pp. 2279–2284, 2010.
- [70] Z. A. Nagieb, M. A. Nassar ve M. G. El-Meligy, "Effect of addition of boric acid and borax on fire-retardant and mechanical properties of urea formaldehyde saw dust composites," *International Journal of Carbohydrate Chemistry*, vol. 2011, pp. 1–6, 2011.
- [71] N. Ayrimis, "Effect of boron and phosphate compounds on physical, mechanical ve fire properties of wood-polypropylene composites," *Construction and Building Materials*, vol. 33, pp. 63–69, 2012.
- [72] Y. Fang, Q. Wang, C. Guo, Y. Song ve P. A. Cooper, "Effect of zinc borate and wood flour on thermal degradation and fire retardancy of Polyvinyl chloride (PVC) composites," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 100, pp. 230–236, 2013.
- [73] E. Altuntaş, E. Karaoğul ve M. H. Alma, "Effect of boron compounds on the thermal and combustion properties of wood-plastic composites," *Turkish Journal of Forestry | Türkiye Ormancılık Dergisi*, vol. 18, no. 3, pp. 247–250, 2017.
- [74] A. A. Borazan and D. Gokdai, "Pine Cone and boron compounds effect as reinforcement on mechanical and flammability properties of polyester composites," *open chemistry*, vol. 16, no. 1, pp. 427–436, 2018.
- [75] E. Ibibikcan and C. Kaynak, "Usability of three boron compounds for enhancement of flame retardancy in polyethylene-based cable insulation materials," *Journal of Fire Sciences*, vol. 32, no. 2, pp. 99–120, 2014.
- [76] U. Soykan, "Role of boron mineral size on thermal, microstructural and

- mechanical characteristic of IPP,” Sakarya University Journal of Science, vol. 24, no. 4, pp. 205–219, 2020.
- [77] U. Soykan ve F. Valiyeva, “The effect of colemanite addition on the microstructural and mechanical characteristics of Ipp,” Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology A - Applied Sciences and Engineering, vol. . 28–39, 2020.
- [78] A. El-Sabbagh, L. Steuernagel, D. Meiners, G. Ziegmann ve O. Toepfer, “Optimization of flame retardant content with respect to mechanical properties of natural fiber polymer composites: Case study of polypropylene/flax/aluminum trihydroxide,” Polymer Composites, vol. 37, no. 11. pp. 3310–3325, 2016.
- [79] J. Zhang, “Improving lignocellulose thermal stability by chemical modification with boric acid for incorporating into polyamide,” Materials and Design, vol. 191, pp. 1085-89, 2020.
- [80] A. U. Birnin-Yauri, N. A. Ibrahim, N. Zainuddin, K. Abdan, Y. Y. Then ve B. W. Chieng, “Enhancement of the mechanical properties and dimensional stability of oil palm empty fruit bunch-kenaf core and oil palm mesocarp-kenaf core hybrid fiber-reinforced poly(lactic acid) biocomposites by borax decahydrate modification of fibers,” BioResources, vol. 11, no. 2, pp. 4865–4884, 2016.
- [81] “Plastic Ocean Pollution | Plastic Waste in the Ocean | Sea Save.” <https://seasave.org/plastic-pollution/> , 25.08.2021.
- [82] “Trash Free Seas: Plastics in the Ocean - Ocean Conservancy.” <https://oceanconservancy.org/trash-free-seas/plastics-in-the-ocean/> , 25.08.2021.
- [83] P. Peças, H. Carvalho, H. Salman ve M. Leite, “Natural fibre composites and their applications: a review,” Journal Of Composites Science, vol. 2, no. 4, pp. 66-86, 2018.
- [84] A. Yoruç ve V. Uğraşkan, “Green Polymers and Applications,” Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering, vol. 17, no. 1, pp. 318–337, 2017.
- [85] A. Akdoğan and A. S. Vanlı, “Natural Fiber Thermoplastic Composites in Terms of New Production Technologies: A Review,” Pamukkale University Journal of Engineering Sciences, vol. 26, no. 1, pp. 30–36, 2020.
- [86] “World Biopolymers Market 2019-2020.” <https://ect-center.com/blog/biopolymers-market-2019> , 24.10.2021.
- [87] G. Koronis ve A. Silva, Green composites for automotive applications," 2018.
- [88] N. K. Sharma ve V. Kumar, “Studies on properties of banana fiber reinforced green composite,” Journal of Reinforced Plastics and Composites, vol. 32, no. 8, pp. 525–532, 2013.
- [89] A. Gholampour ve T. Ozbakkaloglu, "A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications," Journal of Materials Science, vol. 55, no. 3. pp. 829–892,

2020.

- [90] E. Bodros, I. Pillin, N. Montrelay ve C. Baley, "Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications?," *Composites Science and Technology*, vol. 67, no. 3–4, pp. 462–470, 2007.
- [91] D. Dixit, R. Pal, G. Kapoor ve M. Stabenau, *Lightweight composite materials processing*, 2016.
- [92] B. McAdam, M. B. Fournet, P. McDonald ve M. Mojicevic, "Production of polyhydroxybutyrate (PHB) and factors impacting its chemical and mechanical characteristics," *Polymers*, vol. 12, no. 12, pp. 1–20, 2020.
- [93] X. Z. Mo, F. X. Wei, D. F. Tan, J. Y. Pang ve C. B. Lan, "The compatibilization of PLA-g-TPU graft copolymer on polylactide/thermoplastic polyurethane blends," *Journal of Polymer Research*, vol. 27, no. 2, pp. 1-13, 2020.
- [94] G. P. Bernardes, N. da Rosa Luiz, R. M. C. Santana ve M. M. de Camargo Forte, "Influence of the morphology and viscoelasticity on the thermomechanical properties of poly(lactic acid)/thermoplastic polyurethane blends compatibilized with ethylene-ester copolymer," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 137, no. 31, pp. 1-10, 2020.
- [95] S. Sharma, A. A. Singh, A. Majumdar ve B. S. Butola, "Harnessing the ductility of polylactic acid / halloysite nanocomposites by synergistic effects of impact modifier and plasticiser," *Composites Part B*, vol. 188, no. 1, 2019, pp. 107845, 2020.
- [96] A. A. Samat, Z. A. A. Hamid, M. Jaafar ve B. H. Yahaya, "Preliminary study on reactive compatibilisation of poly- lactic acid with maleic anhydride and dicumyl peroxide for Fabrication of 3D Printed Filaments," in *Proceeding of AIP Conference*, 2020, pp. 2267.
- [97] Z. Shakouri ve H. Nazockdast, "Microstructural development and mechanical performance of PLA/TPU blends containing geometrically different cellulose nanocrystals," *Cellulose*, vol. 25, no. 12, pp. 7167–7188, 2018.
- [98] D. G. R. William D. Callister, *"Materials science"*, 2014.
- [99] H. C. Zhang, B. Kang, L. S. Chen ve X. Lu, "Enhancing toughness of poly (lactic acid)/Thermoplastic polyurethane blends via increasing interface compatibility by polyurethane elastomer prepolymer and its toughening mechanism," *Polymer Testing*, vol. 87, no.1, pp. 106521, 2020.
- [100] P. K. Bajpai, I. Singh ve J. Madaan, "Development and characterization of PLA-based green composites: A review," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 27, no. 1, pp. 52–81, 2014.
- [101] D. E. Henton, P. Gruber, J. Lunt ve J. Randall, *"Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites"*, 2005.
- [102] M. Niaounakis, *Biopolymers: processing and products*", 2014.
- [103] Yelda Meyva, "Toughening of Polylactide By Blending With Various," Master Thesis, Middle East Technical University, 2014.

- [104] M. Nofar, M. Mohammed, P.J. Carreau, "Effect of TPU hard segment content on the rheological and mechanical properties of PLA / TPU blends, *Journal of Applied Polymers Science*, vol. 137 no. 45, pp. 1–11, 2020.
- [105] P. Characterization, "Polymers and Plastics," 2015
- [106] V. Jašo, G. Glenn, A. Klamczynski ve Z. S. Petrović, "Biodegradability study of polylactic acid/ thermoplastic polyurethane blends," *Polymer Testing*, vol. 47, no. 1, pp. 1–3, 2015.
- [107] H. Hong, "Preparation, rheological properties and primary cytocompatibility of TPU/PLA blends as biomedical materials," *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, vol. 31, no. 1, pp. 211–218, 2016.
- [108] Y. Meyva-Zeybek ve C. Kaynak, "Loss of thermoplastic elastomer toughening in polylactide after weathering," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 136, no. 11, pp. 1-9, 2019.
- [109] M. E. Hassan, J. Bai ve D. Q. Dou, "Biopolymers; Definition, classification and applications," *Egyptian Journal of Chemistry*, vol. 62, no. 9, pp. 1725–1737, 2019.
- [110] A. Patil, A. Patel ve R. Purohit, "An overview of polymeric materials for automotive applications," *Materials Today: Proceedings*, vol. 4, no. 2, pp. 3807–3815, 2017.
- [111] H. Zhao ve L. S. Turng, "Mechanical performance of microcellular injection molded biocomposites from green plastics: PLA and PHBV," 2015.
- [112] V. K. Thakur, M. K. Thakur ve R. K. Gupta, "Review: Raw Natural Fiber-Based Polymer Composites," *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 19, no. 3, pp. 256-271, 2014.
- [113] E. Sparnins, *Mechanical Properties of Flax Fibers and Their Composites*, Luleå University of Technology, İsveç, Doktora Tezi, 2009.
- [114] M. Syduzzaman, M. A. Al Faruque, K. Bilisik ve M. Naebe, "Plant-based natural fibre reinforced composites: A review on fabrication, properties and applications," *Coatings*, vol. 10, no. 10, pp. 1–34, 2020.
- [115] A. Lotfi, H. Li, D. V. Dao ve G. Prusty, "Natural fiber–reinforced composites: A review on material, manufacturing ve machinability," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 34, no. 2, pp. 238–284, 2021.
- [116] D. Bhattacharyya, A. Subasinghe ve N. K. Kim, *Natural fibers: Their composites and flammability characterizations*. Elsevier Limited, 2015.
- [117] K. L. Pickering, M. G. A. Efendy ve T. M. Le, "A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 83, no.1, pp. 98–112, 2016.
- [118] F. E. El-Abbassi, M. Assarar, R. Ayad, A. Bourmaud ve C. Baley, "A review on alfa fibre (*Stipa tenacissima* L.): From the plant architecture to the reinforcement of polymer composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 128, no.7, 2019, pp. 1056-77, 2020.

- [119] A. Ç. Kiliç, C. Durmuşkahya ve M. Ö. Seydibeyoğlu, “Natural fibers,” Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, 2017.
- [120] “Natural fibres show outstandingly low CO<sub>2</sub> footprint compared to glass and mineral fibres - Renewable carbon news.” <https://renewable-carbon.eu/news/natural-fibres-show-outstandingly-low-co2-footprint-compared-to-glass-and-mineral-fibres/> , 09.08.2021.
- [121] “Küresel Isınma ve 2015 BM Paris İklim Zirvesi (COP21).” [http://www.suvecevre.com/yayin/609/kuresel-isinma-ve-2015-bm-paris-iklim-zirvesi-cop21-17924.html#.YRDkd\\_JxfIV](http://www.suvecevre.com/yayin/609/kuresel-isinma-ve-2015-bm-paris-iklim-zirvesi-cop21-17924.html#.YRDkd_JxfIV) , 28.05.2021
- [122] Türkiye İstatistik Kurumu, Sera Gazı emisyon istatistikleri, 1990-2019 yılları, 2021.
- [123] L. Yan, N. Chouw ve K. Jayaraman, “Flax fibre and its composites - A review,” Composites Part B: Engineering, vol. 56, pp. 296–317, 2014.
- [124] M. Ramesh, “Flax (*Linum usitatissimum* L.) fibre reinforced polymer composite materials: A review on preparation, properties and prospects,” Progress in Materials Science, vol. 102, no. 11, pp. 109–166, 2019.
- [125] A. Bismarck, S. Mishra ve T. Lampke, Plant fibers as reinforcement for green composites, 2005.
- [126] K. L. Pickering, Properties and performance of natural-fibre composites, 2008.
- [127] H. Bos, J. Müssig ve M. Oever, "Mechanical properties of short-flax-fibre reinforced compounds," Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 37, no. 10, pp. 1591-1604, 2006.
- [128] N. Jiang, “Effect of short jute fibers on the hydrolytic degradation behavior of poly(lactic acid),” Polymer Degradation and Stability, vol. 178, no.1, pp. 109214, 2020.
- [129] R. Rahman ve S. Z. F. S. Putra, Tensile properties of natural and synthetic fiber-reinforced polymer composites. Elsevier Ltd, 2018.
- [130] A. Elsaid, M. Dawood, R. Seracino ve C. Bobko, “Mechanical properties of kenaf fiber reinforced concrete,” Construction and Building Materials, vol. 25, no. 4, pp. 1991–2001, 2011.
- [131] A. N. Netravali, Ramie fiber reinforced natural plastics. Springer, 2004.
- [132] L. B. Otani, A. H. A. Pereira, J. D. D. Melo ve S. C. Amico, “Elastic moduli characterization of composites using the impulse excitation technique,” White paper: Technical-scientific Informative ITC-06 / ATCP, 2014.
- [133] Cindu Annandarajah, “Manufacture and charecterization of natural fiber biocomposites for automative applications,” Doktora Tezi, IOWA State Universitsi, Amerika Birleşik Devletleri, 2020.
- [134] M. P. M. Dicker, P. F. Duckworth, A. B. Baker, G. Francois, M. K. Hazzard ve P. M. Weaver, “Green composites: A review of material attributes and complementary applications,” Composites Part A: Applied Science and

- Manufacturing, vol. 56, no. 1, pp. 280–289, 2014.
- [135] K. Rafiee, H. Schrit, D. Pleissner, G. Kaur ve S. K. Brar, “Biodegradable green composites: It’s never too late to mend,” *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol.30, no.1, pp. 100482, 2021.
- [136] F. Vilaplana, E. Strömberg ve S. Karlsson, “Environmental and resource aspects of sustainable biocomposites,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, no. 11, pp. 2147–2161, 2010.
- [137] F. P. La Mantia ve M. Morreale, “Green composites: A brief review,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 42, no. 6, pp. 579–588, 2011.
- [138] “EU climate action and the European Green Deal | Climate Action.” [https://ec.europa.eu/clima/policies/eu-climate-action\\_en](https://ec.europa.eu/clima/policies/eu-climate-action_en) , 28.05.2021.
- [139] A. Hatipoğlu, Preparation And Characterization Of Poly (Lactic Acid) / Barite Composites, Yüksek Lisans Tezi, Alparslan Türkeş Science And Technology University, Adana, Turkey, 2020.
- [140] A. Couture, G. Lebrun ve L. Laperrière, “Mechanical properties of polylactic acid (PLA) composites reinforced with unidirectional flax and flax-paper layers,” *Composite Structures*, vol.154, no.1, pp.286-295, 2016.
- [141] N. Karthi, K. Kumaresan, S. Sathish, S. Gokulkumar, L. Prabhu ve N. Vigneshkumar, “An overview: Natural fiber reinforced hybrid composites, chemical treatments and application areas,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 27, no.1, pp. 2828–2834, 2019.
- [142] K. Panyasart, N. Chaikut, T. Amornsakchai ve O. Santawitee, “Effect of surface treatment on the properties of pineapple leaf fibers reinforced polyamide 6 composites,” *Energy Procedia*, vol. 56, no. 1, pp. 406–413, 2014.
- [143] K. G. Satyanarayana, G. G. C. Arizaga ve F. Wypych, “Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 34, no. 9, pp. 982–1021, 2009.
- [144] C. Xia, S. Q. Shi, L. Cai ve J. Hua, “Property enhancement of kenaf fiber composites by means of vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM),” *Holzforschung*, vol. 69, no. 3, pp. 307–312, 2015.
- [145] Y. Wu, C. Xia, L. Cai, A. C. Garcia ve S. Q. Shi, “Development of natural fiber-reinforced composite with comparable mechanical properties and reduced energy consumption and environmental impacts for replacing automotive glass-fiber sheet molding compound,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 184, no.1, pp. 92–100, 2018.
- [146] X. Peng, M. Fan, J. Hartley ve M. Al-Zubaidy, “Properties of natural fiber composites made by pultrusion process,” *Journal of Composite Materials*, vol. 46, no. 2, pp. 237–246, 2012.
- [147] Y. Kismet ve M. H. Wagner, “Mechanical and flow properties of blends of polypropylene and powder coating recyclates with and without addition of maleic anhydride,” *Advances in Polymer Technology*, vol. 37, no. 8, pp.

3511–3518, 2018.

- [148] D. Lascan, “Manufacturing and characterization of highly environmentally friendly sandwich composites from polylactide cores and flax-polylactide faces,” *Polymers*, vol. 13, no. 3, pp. 1–14, 2021.
- [149] M. K. Huda ve I. Widiastuti, “Natural fiber reinforced polymer in automotive application: a systematic literature review,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1808, no. 1, pp. 12015, 2021.
- [150] J. Taekema ve E. Karana, “Creating awareness on natural fibre composites in design,” in *Proceedings of Ithe 12th International Design Conference*, 2012, pp.1141-1150.
- [151] “Climate Action.”  
[https://ec.europa.eu/clima/policies/transport/vehicles/cars\\_en](https://ec.europa.eu/clima/policies/transport/vehicles/cars_en), 28.05.21.
- [152] F. M. Al-Oqla ve M. S. Salit, “Materials selection for natural fiber composites,” 2017.
- [153] G. S. Mann, L. P. Singh, P. Kumar ve S. Singh, “Green composites: A review of processing technologies and recent applications,” *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 33, no. 8, pp. 1145–1171, 2020.
- [154] A. Sienkiewicz ve P. Czub, “Flame retardancy of biobased composites—research development,” *Materials*, vol. 13, no. 22, pp. 1–30, 2020.
- [155] “Natural fiber reinforced composites market size, share, trends & forecast | global industry report 2021 to 2026 - Mordor Intelligence,” 2020.  
<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/natural-fiber-reinforced-composites-market> 28.05.2021.
- [156] B. Fathi, M. Foruzanmehr, S. Elkoun ve M. Robert, “Novel approach for silane treatment of flax fiber to improve the interfacial adhesion in flax/bio epoxy composites,” *Journal of Composite Materials*, vol. 53, no. 16, pp. 2229–2238, 2019.
- [157] A. U. R. Shah, M. N. Prabhakar ve J. Il Song, “Current advances in the fire retardancy of natural fiber and bio-based composites – A review,” *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing - Green Technology*, vol. 4, no. 2, pp. 247–262, 2017.
- [158] M. N. Prabhakar, A. U. R. Shah ve J.-I. Song, “A Review on the Flammability and flame retardant properties of natural fibers and polymer matrix based composites,” *Composites Research*, vol. 28, no. 2, pp. 29–39, 2015.
- [159] M. J. Mochane, “Recent progress on natural fiber hybrid composites for advanced applications: A review,” *Express Polymer Letters*, vol. 13, no. 2, pp. 159–198, 2019.
- [160] E. Alfredo Campo, “Thermal properties of polymeric materials,” *Selection of Polymeric Materials*, vol.1, no.1, pp. 103–140, 2008.
- [161] D. W. Van Krevelen ve K. Te Nijenhuis, “Product Properties (II),” *Properties of Polymers*, 2009.
- [162] M. Li., “Recent advancements of plant-based natural fiber–reinforced

- composites and their applications,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 200, no.1, pp. 108254, 2020.
- [163] K. Joseph, R. D. Tolêdo Filho, B. James, S. Thomas ve L. H. de Carvalho, “A review on sisal fiber reinforced polymer composites,” *revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental*, vol. 3, no. 3, pp. 367–379, 1999.
- [164] T. Rajmohan, R. Vinayagamoorthy ve K. Mohan, “Review on effect machining parameters on performance of natural fibre–reinforced composites (NFRCS),” *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 32, no. 9, pp. 1282–1302, 2019.
- [165] V. K. Balla, K. H. Kate, J. Satyavolu, P. Singh ve J. G. D. Tadimeti, “Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: Processing and prospects,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 174, no.1, pp. 106956, 2019.
- [166] R. Höfer, *Processing and Performance Additives for Plastics*, 2012.
- [167] A. Veerasimman, V. Shanmugam, S. Rajendran, D.J. Johnson, A. Subbiah, J. Koilpichai ve U. Marimuthu, “Thermal Properties of Natural Fiber Sisal Based Hybrid Composites – A Brief Review, *Journal Of Natural Fibers*, Ahead-Of-Print, 1-11, 2021.
- [168] M. Asim, “Thermal stability of natural fibers and their polymer composites,” *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, vol. 29, no. 7. pp. 625–648, 2020.
- [169] N. M. Barkoula, B. Alcock, N. O. Cabrera ve T. Peijs, “Flame-retardancy properties of intumescent ammonium poly(phosphate) and mineral filler magnesium hydroxide in combination with graphene,” *Polymers and Polymer Composites*, vol. 16, no. 2, pp. 101–113, 2008.
- [170] M. Poletto, H. L. Ornaghi Jnior ve A. J. Zattera, *Thermal decomposition of natural fibers: kinetics and degradation mechanisms*, 2015.
- [171] S. N. Monteiro, V. Calado, R. J. S. Rodriguez ve F. M. Margem, “Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites-An overview,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 557, no.1, pp. 17–28, 2012.
- [172] P. Zakikhani, R. Zahari, M. T. H. Sultan ve D. L. Majid, “Thermal degradation of four bamboo species,” *BioResources*, vol. 11, no. 1, pp. 414–425, 2016.
- [173] A. Ali, “Hydrophobic treatment of natural fibers and their composites—A review,” *Journal of Industrial Textiles*, vol. 47, no. 8, pp. 2153–2183, 2018.
- [174] G. Yu, M. Song, S. Jiao, X. Jia ve Y. Li, “Flame retardancy of thermoplastic polyurethane using phosphorus-containing flame retardants,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 585, no. 1, pp. 1-10, 2019.
- [175] K. Wu, Y. Hu, H. L. L. Song ve Z. Wang, “Flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant starch-based biodegradable composites,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 48, no. 6,

- pp. 3150–3157, 2009.
- [176] K. Van De Velde ve P. Kiekens, “Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications,” *Polymer Testing*, vol. 21, no. 4, pp. 433–442, 2002.
  - [177] Y. Liu, Q. Ran ve Y. Gu, “Preparation and properties of benzoxazine blends with intumescent flame retardancy,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 163, no.1, pp. 15–24, 2019.
  - [178] T. A. Lin, C. W. Lou ve J. H. Lin, “The effects of thermoplastic polyurethane on the structure and mechanical properties of modified polypropylene blends,” *Applied Sciences*, vol. 7, no. 12, pp. 1-10, 2017.
  - [179] E. Netnapa, M. Mariatti, Z. A. A. Hamid, M. Todo ve L. Banhan, “Dielectric breakdown strength and flammability properties of flame retardant filler/PLLA-PLA microsphere/kenaf fiber composites,” *Procedia Chemistry*, vol. 19, no.1, pp. 290–296, 2016.
  - [180] P. Kiliaris ve C. D. Papaspyrides, *Polymers on Fire*, 2014.
  - [181] “Europe Flame Retardant Chemicals Market | Growth, Trends ve Forecast (2020 - 2025),” 2020. <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/european-market-for-flame-retardant-chemicals-industry> 25.10.2021.
  - [182] L. Boopathi, P. S. Sampath ve K. Mylsamy, “Investigation of physical, chemical and mechanical properties of raw and alkali treated Borassus fruit fiber,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, no. 8, pp. 3044–3052, 2012.
  - [183] K. Obi Reddy, C. Uma Maheswari, M. Shukla, J. I. Song ve A. Varada Rajulu, “Tensile and structural characterization of alkali treated Borassus fruit fine fibers,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 44, no. 1, pp. 433–438, 2013.
  - [184] M. Cai, H. Takagi, A. N. Nakagaito, Y. Li ve G. I. N. Waterhouse, “Effect of alkali treatment on interfacial bonding in abaca fiber-reinforced composites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 90, no.1, pp. 589–597, 2016.
  - [185] A. Atiqah, M. Jawaidd, M. R. Ishak ve S. M. Sapuan, “Effect of Alkali and Silane Treatments on Mechanical and Interfacial Bonding Strength of Sugar Palm Fibers with Thermoplastic Polyurethane,” *Journal of Natural Fibers*, vol. 15, no. 2, pp. 251–261, 2018.
  - [186] C. Sawsen, K. Fouzia, B. Mohamed ve G. Moussa, “Optimizing the formulation of flax fiber-reinforced cement composites,” *Construction and Building Materials*, vol. 54, no. 1, pp. 659–664, 2014.
  - [187] O. M. L. Asumani, R. G. Reid ve R. Paskaramoorthy, “The effects of alkali-silane treatment on the tensile and flexural properties of short fibre non-woven kenaf reinforced polypropylene composites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 43, no. 9, pp. 1431–1440, 2012.
  - [188] L. Yan, “Effect of alkali treatment on vibration characteristics and mechanical properties of natural fabric reinforced composites,” *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 31, no. 13, pp. 887–896, 2012.

- [189] L. Yan, N. Chouw, L. Huang ve B. Kasal, "Effect of alkali treatment on microstructure and mechanical properties of coir fibres, coir fibre reinforced-polymer composites and reinforced-cementitious composites," *Construction and Building Materials*, vol. 112, no.1, pp. 168–182, 2016.
- [190] K. H. Reddy, R. M. Reddy, M. Ramesh, D. Mohana Krishnu, B. M. Reddy ve H. R. Rao, "Impact of alkali treatment on characterization of tapti (sterculia urens) natural bark fiber reinforced polymer composites," *Journal of Natural Fibers*, vol. 18, no. 3, pp. 378–389, 2021.
- [191] S. D. Varsavas ve C. Kaynak, "Weathering degradation performance of PLA and its glass fiber reinforced composite," *Materials Today Communications*, vol. 15, no.1, pp. 344–353, 2018.
- [192] J. Tuominen, J. Kylmä, A. Kapanen, O. Venelampi, M. Itävaara ve J. Seppälä, "Biodegradation of lactic acid based polymers under controlled composting conditions and evaluation of the ecotoxicological impact," *Biomacromolecules*, vol. 3, no. 3, pp. 445–455, 2002.
- [193] M. Çoban, A. K. Aytaç, "Alev geciktiricilik özelliği geliştirilmiş ve plastikleştirilmiş poli(laktik asit)'in özelliklerine farklı nano katkıların etkisinin incelenmesi," *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, vol. 32, no.1, pp. 1109–1119, 2017.
- [194] N. Cordeiroa, M. Ornelasa, A. Ashorib, S. Sheshmanic ve H. Norouzi, "Investigation on the surface properties of chemically modified natural fibers using inverse gas chromatography," *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, no. 4, pp. 2367–2375, 2012.
- [195] N. Venkateshwaran, A. Elaya Perumal ve D. Arunsundaranayagam, "Fiber surface treatment and its effect on mechanical and visco-elastic behaviour of banana/epoxy composite," *Materials and Design*, vol. 47, no.1, pp. 151–159, 2013.
- [196] P. O. C. J. J. Bos H.L, Van Den Oever M.J.A., "Tensile and compressive properties of flax fibres.1023\_A-1014925621252," *Journal of Materials Science*, vol. 37, on.1, pp. 1683–1692, 2002.
- [197] X. Huang and A. Netravali, "Characterization of flax fiber reinforced soy protein resin based green composites modified with nano-clay particles," *Composites Science and Technology*, vol. 67, no. 10, pp. 2005-2014, 2007.
- [198] S. Alsubari, M. Y. M. Zuhri, S. M. Sapuan, M. R. Ishak, R. A. Ilyas ve M. R. M. Asyraf, "Potential of natural fiber reinforced polymer composites in sandwich structures: a review on its mechanical properties," *Polymers*, vol. 13, no. 3, pp. 423, 2021.
- [199] S. Y. Chang, H. Ismail ve Q. Ahsan, "Effect of maleic anhydride on kenaf dust filled polycaprolactone/thermoplastic sago starch composites," *BioResources*, vol. 7, no. 2, pp. 1594–1616, 2012.
- [200] E. Muñoz ve J. A. García-Manrique, "Water absorption behaviour and its effect on the mechanical properties of flax fibre reinforced bioepoxy composites," *International Journal of Polymer Science*, vol. 2015, no.1, pp. 16–18, 2015.

- [201] T. J. Keener, R. K. Stuart ve T. K. Brown, "Maleated coupling agents for natural fibre composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 35, no. 3, pp. 357–362, 2004.
- [202] A. El-Sabbagh, "Effect of coupling agent on natural fibre in natural fibre/polypropylene composites on mechanical and thermal behaviour," *Composites Part B: Engineering*, vol. 57, no. 1, pp. 126–135, 2014.
- [203] X. Li, L. G. Tabil ve S. Panigrahi, "Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 15, no. 1, pp. 25–33, 2007.
- [204] B. Nyström, R. Joffe ve R. Långström, "Microstructure and strength of injection molded natural fiber composites," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 26, no. 6, pp. 579–599, 2007.
- [205] M. Fan ve F. Fu, *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*, 2016.
- [206] M. K. Bin Bakri, E. Jayamani, S. Hamdan, M. R. Rahman, K. H. Soon ve A. Kakar, "Fundamental study on the effect of alkaline treatment on natural fibers structures and behaviors," *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 11, no. 14, pp. 8759–8763, 2016.
- [207] F. Pawlak, M. Aldas, J. López-Martínez ve M. D. Samper, "Effect of different compatibilizers on injection-molded green fiber-reinforced polymers based on poly(lactic acid)-maleinized linseed oil system and sheep wool," *Polymers*, vol. 11, no. 9, pp.19, 2019.
- [208] L. Quiles-Carrillo, N. Montanes, D. Garcia-Garcia, A. Carbonell-Verdu, R. Balart ve S. Torres-Giner, "Effect of different compatibilizers on injection-molded green composite pieces based on polylactide filled with almond shell flour," *Composites Part B: Engineering*, vol. 147, no.1, pp. 76–85, 2018.
- [209] M. S. Bodur, "Doğal lif takviyeli kompozitlerde lif / matris ara yüzey iyileştirme çalışmaları ve çevresel koşullara göre karakterizasyonu", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2016.
- [210] N. F. Ismail, N. A. Mohd Radzuan, A. B. Sulong, N. Muhamad ve C. H. Che Haron, "The Effect of alkali treatment on physical, mechanical and thermal properties of kenaf fiber and polymer epoxy composites," *Polymers*, vol. 13, no. 12, pp. 2005, 2021.
- [211] ASTM international, "Standard test methods for tensile properties of plastics 1," pp. 1–15, 2006.
- [212] ASTM international, "Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials, D790," *Annual Book of ASTM Standards*, pp. 1–12, 2002.
- [213] S. Detyothin, S. E. M. Selke, R. Narayan, M. Rubino ve R. Auras, "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*,

- vol. 98, no. 12, pp. 2697–2708, 2013.
- [214] S. W. Hwang, “Grafting of maleic anhydride on poly(L-lactic acid). Effects on physical and mechanical properties,” *Polymer Testing*, vol. 31, no. 2, pp. 333–344, 2012.
- [215] C. Kaynak ve Y. Meyva, “Use of maleic anhydride compatibilization to improve toughness and other properties of polylactide blended with thermoplastic elastomers,” *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 25, no. 12, pp. 1622–1632, 2014.
- [216] A. A. Samat, Z. A. A. Hamid, M. Jaafar ve B. H. Yahaya, “Preliminary study on reactive compatibilisation of poly- lactic acid with maleic anhydride and dicumyl peroxide for Fabrication of 3D Printed Filaments,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 2267, no. 1, pp. 1-11, 2020.
- [217] Q.W. Lu, “Thermoplastic polyurethane (TPU)/Polyolefin (PO) Blends, 2003.
- [218] D. Carlson, L. Nie, R. Narayan ve P. Dubois, “Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 72, no. 4. pp. 477–485, 1999.
- [219] L. A. Utracki ve C. A. Wilkie, *Polymer blends handbook*, 2014.
- [220] S. B. Brown, *Reactive compatibilization*. 2014.
- [221] Y. Meyva and C. Kaynak, “Toughening of polylactide by bio-based and petroleum-based thermoplastic elastomers,” *International Polymer Processing*, vol. 30, no. 5, pp. 593–602, 2015.
- [222] R. J. Gaymans, W. C. J. Zuiderduin, C. Westzaan ve J. Hue, “Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles,” vol. 44, no.1, pp. 261–275, 2003.
- [223] S. Maliki, *Additives for plastics*, 2016.
- [224] C. Maier ve T. Calafut, *Additives*, 1998.
- [225] X. Zhao, H. Hu, X. Wang, X. Yu, W. Zhou ve S. Peng, “Super tough poly(lactic acid) blends: a comprehensive review,” *RSC Advances*, vol. 10, no. 1, pp. 13316-13368, 2020.
- [226] “BS EN ISO 179-2 : 2020 BSI Standards Publication Plastics – Determination of Charpy impact properties,” 2020.
- [227] H. Hong, “A novel composite coupled hardness with flexiblenessâpolylactic acid toughen with thermoplastic polyurethane,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 121, no. 2, pp. 855–861, 2011.
- [228] F. Feng ve L. Ye, “Morphologies and mechanical properties of polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 119, no. 5, pp. 2778–2783, 2011.
- [229] M. Nofar, M. Mohammadi ve P. J. Carreau, Effect of TPU hard segment content on the rheological and mechanical properties of PLA/TPU blends, *Applied Polymers*, vol. 137, no. 45, pp. 1–11, 2020.

- [230] S. Helena, "Effect of lubricant on mechanical and rheological properties of compatibilized PP / sawdust composites," *Carbohydrate Polymers*, vol. 94, no. 2, pp. 800–806, 2013.
- [231] J. J. Han ve H. X. Huang, "Preparation and characterization of biodegradable polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 120, no. 6, pp. 3217–3223, 2011.
- [232] A. A. Morandim-Giannetti, J. A. M. Agnelli, B. Z. Lanças, R. Magnabosco, S. A. Casarin ve S. H. P. Bettini, "Lignin as additive in polypropylene/coir composites: Thermal, mechanical and morphological properties," *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, no. 4, pp. 2563–2568, 2012.
- [233] T. Liu, R. Huang, X. Qi, P. Dong ve Q. Fu, "Facile preparation of rapidly electro-active shape memory thermoplastic polyurethane/polylactide blends via phase morphology control and incorporation of conductive fillers," *Polymer*, vol. 114, no.1, pp. 28–35, 2017.
- [234] A. C. Karmaker, A. Hoffmann ve G. Hinrichsen, "Influence of water uptake on the mechanical properties of jute fiber-reinforced polypropylene," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 54, no. 12, pp. 1803–1807, 1994.
- [235] B. A. Acha, N. E. Marcovich ve M. M. Reboredo, "Physical and mechanical characterization of jute fabric composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 98, no. 2, pp. 639–650, 2005.
- [236] B. Singh, M. Gupta ve A. Verma, "The durability of jute fibre-reinforced phenolic composites," *Composites Science and Technology*, vol. 60, no. 4, pp. 581–589, 2000.
- [237] A. Stamboulis, C. A. Baillie ve T. Peijs, "Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 32, no. 8, pp. 1105–1115, 2001.
- [238] D. Ustaomer ve M. Usta, "The effects of boron compounds and different melamine contents in MUF resins on some properties of MDF panels," *BioResources*, vol. 7, no. 1, pp. 437–446, 2012.
- [239] A. Donmez Cavdar, F. Mengeloğlu ve K. Karakus, "Effect of boric acid and borax on mechanical, fire and thermal properties of wood flour filled high density polyethylene composites," *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, vol. 60, no.1, pp. 6–12, 2015.
- [240] I. Kaygusuz ve C. Kaynak, "Influences of halloysite nanotubes on crystallisation behaviour of polylactide," *Macromolecular Engineering*, vol. 44, no. 2, pp. 41–49, 2014.
- [241] G. Guzel, O. Sivrikaya ve H. Deveci, "The use of colemanite and ulexite as novel fillers in epoxy composites: Influences on thermal and physico-mechanical properties," *Composites Part B: Engineering*, vol. 100, no.1, pp. 1–9, 2016.
- [242] M. S. Huda, L. T. Drzal, A. K. Mohanty ve M. Misra, "Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: A comparative study," *Composites Science and*

- Technology, vol. 66, no. 11–12, pp. 1813–1824, 2006.
- [243] M. S. Huda, L. T. Drzal, M. Misra, A. K. Mohanty, K. Williams ve D. F. Mielewski, “A study on biocomposites from recycled newspaper fiber and poly(lactic acid),” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 44, no. 15, pp. 5593–5601, 2005.
- [244] D. K. Debeli, Z. Qin ve J. Guo, “Study on the pre-treatment, physical and chemical properties of ramie fibers reinforced Poly (Lactic Acid) (PLA) biocomposite,” *Journal of Natural Fibers*, vol. 15, no. 4, pp. 596–610, 2018.

**A**

## **YEŞİL KOMPOZİTLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ**

---

| Kompozit         | Kimyasal işlem      | Lif tipi ve oranı (%)             | Üretim yöntemi                   | Et (GPa)                | Çekme dayanımı (MPa)    | Ef (GPa)       | Eğme dayanımı (MPa) | Darbe dayanımı    | Uzama (%)    | E' (MPa) (25 °C)  | Yıl/Ref    |
|------------------|---------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|---------------------|-------------------|--------------|-------------------|------------|
| PLA/<br>keten    | Dopamin hidroklorür | Kısa lif. %30 ağ.<br>Demir fosfat | Ekstrüzyon , sıcak kalıplama     | 2.9± 0.1 (↑M38%) , (K↓) | 55.4± 0.9 (↓M6%) , (K↓) |                |                     |                   |              | 3594 (↑M28%) (K↓) | 2018/[60]  |
| PLA/<br>abaka    | Alkali %2           | Kısa lif, %20 ağ.                 | Ekstrüzyon Enjeksiyon kalıplama  |                         |                         | 6 (K↑%66)      | 120 (K↑%4)          |                   |              |                   | 2003/[240] |
| PLA/<br>kordenka |                     | Kısa lif, %30 ağ.                 | Ekstrüzyon ,enjeksiyon kalıplama | 4.85±0.03 (M↑)          | 58±5                    |                |                     | 72.2±11           |              |                   | 2008/[36]  |
| PLA/<br>keten    |                     |                                   |                                  | 6.3±0.1 (M↑)            | 54.15±5                 |                |                     | 11.13±1.5         |              |                   |            |
| PLA/<br>keten    | Alkali %5 ve MAH    | Kısa lif, %15 ağ.                 | Ekstrüzyon ,Enjeksiyon kalıplama | ~5.8(K↓)                | ~47(↑K%27)              | 2.27±0.13 (K↓) | 50±2.3 (↑K)         | 14.8±0.1 (↑K%100) | 8.2±1.7 (↑K) | 920 (↑M)          | 2020/[37]  |
|                  | Alkali %5 ve MAH    | Kısa lif, %25 ağ.                 |                                  | ~6.8(K↓)                | ~51 (↑K %70)            | 2.3±0.2 (K↓)   | 36±3 (↑K)           | 12.5±0.5 (↑K%100) | 7.4±0.3 (↑K) | 1000 (↑M)         |            |
|                  | Kontrol             | Kısa lif, %15 ağ.                 |                                  | ~6(↑M)                  | ~35 (↓M)                | 2.9±0.18 (↑M)  | 22.4±1              | 7.8±0.1           | 2.2±0.1      | 850 (↑M)          |            |

|               |            |                                 |                                 |        |                       |                    |                    |                |                    |                 |                |
|---------------|------------|---------------------------------|---------------------------------|--------|-----------------------|--------------------|--------------------|----------------|--------------------|-----------------|----------------|
|               | Kontrol    | Kısa lif, %25 ağ.               |                                 | ~7(↑M) | ~30 (↓M)              | 2.52±0.15 (↑M)     | 24.3±1.2           | 6.3±1.5        | 2.06±0.1           | 780 (↑M)        |                |
| PLA/<br>rami  | Silan %2   | Kısa lif, %30 ağ.               | Ekstrüzyon<br>, sıcak kalıplama |        | 64.2 ± 0.7<br>(K↑%18) |                    | 145<br>(K↑%32)     | 15<br>(K↑%50)  | 3.6±0.1<br>(K↑%13) | 3500<br>(K↑%34) | 2010/<br>[241] |
|               | Alkali %5  |                                 |                                 |        | 66.8 ± 1.7<br>(↑K%27) |                    | ~170<br>(K↑%54)    | 23<br>(K↑%130) | 4.8±0.2<br>(K↑%50) | 3900<br>(K↑%50) |                |
| PLA/<br>keten | Kontrol    | Tek yönlü dokuma lif,<br>%22 ağ | Sıcak kalıplama                 |        |                       | ~14                | ~160               |                | ~2.5               |                 | 2018/<br>[33]  |
|               | %1 Silan   |                                 |                                 |        |                       | ~15.5<br>(↑K 10 %) | ~180<br>(↑K 12.5%) |                | ~2.7               |                 |                |
|               | %2 Silan   |                                 |                                 |        |                       | ~15<br>(↑K 7%)     | ~185<br>(↑K 15.5%) |                | ~2.6               |                 |                |
|               | %3.5 silan |                                 |                                 |        |                       | ~14 →              | ~175<br>(↑K %9)    |                | ~2.8               |                 |                |
|               | %5 silan   |                                 |                                 |        |                       | ~13.5              | ~170<br>(↑K%6)     |                | ~2.6               |                 |                |

|                                      |                  |                                     |                   |                                      |                                 |              |                              |  |                 |                                        |                |
|--------------------------------------|------------------|-------------------------------------|-------------------|--------------------------------------|---------------------------------|--------------|------------------------------|--|-----------------|----------------------------------------|----------------|
|                                      |                  |                                     |                   |                                      |                                 | (↓K<br>3.5%) |                              |  |                 |                                        |                |
| PLA                                  |                  |                                     | Sıcak<br>presleme | 2.09<br>±0.08                        | 59.8± 1.5                       |              |                              |  | 5.8±0.4         |                                        | 2017/<br>[242] |
| Epoksi/<br>keten                     | Kontrol          | Dokuma,<br>%30 ağ.                  |                   | 10.8±0.2                             | 177±14                          |              |                              |  | 1.7±0.1<br>(↓K) |                                        |                |
| Epoksi/<br>TiO <sub>2</sub><br>keten | TiO <sub>2</sub> |                                     |                   | 12.2±0.3<br>(↑K)                     | 187±10.5,<br>(↑K)               |              |                              |  | 1.6±0.0<br>8    |                                        |                |
| PLA/<br>keten                        | Silan %2         | Tek yönlü<br>dokuma lif,<br>%22 ağ. | Sıcak<br>presleme | 12.5 ±<br>0.90 (↑M<br>%260),<br>(↓K) | 102.5 ±<br>5.2 (M<br>%85). (↑K) |              | 117±5.7<br>(↑M %6). (↓<br>K) |  | 0.015.          | ~9000<br><br>(↑M<br>%160),<br><br>(↑K) | 2016/<br>[243] |
|                                      | MAH %10          |                                     |                   | 25.0 ±<br>1.4 (↑M<br>%600),<br>(↑K)  | 35.0 ± 1.9<br>(↓M%36),<br>(↓K)  |              | 63 ± 3.1<br>(↓M%43),<br>(↓K) |  | 0.003           | ~9000<br><br>(↑M<br>%157), (↑K)        |                |

|               |                                |                   |                      |                       |                     |  |                    |                       |                |                |                |
|---------------|--------------------------------|-------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|--|--------------------|-----------------------|----------------|----------------|----------------|
|               | Kontrol                        |                   |                      | 16.0 ± 0.80 (↑M %350) | 99.0 ± 4.7 (↑M %80) |  | 140 ± 6.9 (↑M %27) |                       | 0.016          | 7000 (↑M %100) |                |
| PLA/<br>keten | Alkali %5                      | Kısa lif, %30 ağ. | Ekstrüzyon           | ~3.9 (↑M)             | 58 (↓M)             |  |                    | ~16(↑M), (↑K)         | 5 (↑M), (↑K)   |                | 2016/<br>[28]  |
|               | Silan %10                      |                   |                      | ~3.1(↑M)              | 27 (↓M)             |  |                    | ~17(↑M), (↑K)         | 6.3 (↑M), (↑K) |                |                |
|               | MAH %20                        |                   |                      | ~2.8 (↑M)             | 57 (↓M)             |  |                    | ~14.5(↑M), (↓K)       | 6 (↑M), (↑K)   |                |                |
|               | Kontrol                        |                   |                      | ~2.7 (↑M)             | 57 (↓M)             |  |                    | ~15(↑M %200) (↓K)     | 4.5 (↑M),      |                |                |
| PLA/<br>keten | TiO <sub>2</sub> (oksitlenmiş) | Dokuma, %34 ağ.   | Sıcak pres kalıplama | 10.5±0.3 (↓K %4.5)    | 211±2.1 (↑K %12)    |  |                    | ~15 (M %200), (↓K)    | 4.5±0.2 (↑K)   | ~8500 (↑K)     | 2016/<br>[244] |
|               | TiO <sub>2</sub>               |                   |                      | 9±0.5 (↓K %13)        | 172±1 (↓K )         |  |                    | ~16.5 (↑M %230), (↓K) | 3.8±0.2 (↑K)   | ~8100 (↑K)     |                |
|               | Kontrol                        |                   |                      | 11±0.4                | 188±6.2             |  |                    | 18 (↑M %260)          | 3.4±0.2        | ~7800          |                |

|               |                       |                      |                               |                        |                    |                          |                          |                       |                |      |                |
|---------------|-----------------------|----------------------|-------------------------------|------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|----------------|------|----------------|
| PLA/<br>keten | Silan                 | Kısa lif, %25<br>ağ. | Ekstrüzyon<br>,<br>enjeksiyon | ~1.88<br>(↑M)          | ~73(↑M)            |                          |                          | ~12 (↑M)              | ~4 (↑M)        | (↑M) | 2015/<br>[54]  |
|               | Alkali                |                      |                               | ~1.9(↑M)               | ~63(↓M)            |                          |                          | ~12.2 (↑M)            | ~3 (↑M)        |      |                |
|               | Silan +PLA<br>kaplama |                      |                               | ~2.2(↑M)               | ~75(↑M)            |                          |                          | ~13.5 (↑M)            | ~4.8<br>(↑M)   | (↑M) |                |
|               | Kontrol               |                      |                               | 1.8 (↑M)               | ~57(↓M)            |                          |                          | ~9 (↑M)               | ~2 (↓M)        | (↑M) |                |
| PLA/<br>keten | Alkali                | Kısa lif, %5<br>ağ.  | Ekstrüzyon<br>,<br>enjeksiyon | 3.26<br>±0.1<br>(↑M)   | 58.4 ± 2.0<br>(↑M) | 4.1 ±<br>0.1 (↑M<br>%10) | 91.7 ± 2.9<br>(M→),(↑K)  | 15.1 ± 0.1<br>(↑M)    | 7.05 ±<br>0.22 |      | 2015/<br>[245] |
|               | Alkali -Silan         |                      |                               | 3±0.09<br>(↑M)         | 58.1 ± 0.8<br>(↑M) | 3.9 ±<br>0.1             | 91.9 ± 0.3<br>(M→),(↑K)  | 16.1 ±0.1<br>(↑M %21) | 9.76 ±<br>0.62 |      |                |
|               | Alkali-MAH            |                      |                               | 2.78<br>±0.10<br>(↑M)  | 57.6 ±0.6<br>(↑M)  | 4.1 ±<br>0.1 (↑M<br>%10) | 92.8 ± 1.9<br>(↑M), (↑K) | 14.4 ±0.6<br>(↑M)     | 7.98 ±<br>0.33 |      |                |
|               | Kontrol               |                      |                               | 3.4±0.1<br>(↑M<br>%26) | 60±2<br>(↑M%10)    | 3.9 ±<br>0.4             | 90.2 ± 6.0<br>(M→)       | 14.8 ± 0.5<br>(↑M)    | 6.06 ±<br>0.43 |      |                |
|               | MAH %3                |                      |                               | 3.3 ±0.2               | 44.7 ±0.28         |                          |                          |                       |                |      |                |

|                             |           |                      |                                             |               |           |              |                |                |           |  |                |
|-----------------------------|-----------|----------------------|---------------------------------------------|---------------|-----------|--------------|----------------|----------------|-----------|--|----------------|
| PP/<br><br>hint<br>keneviri | Kontrol   | Kısa lif, %30 ağ.    | Ekstrüzyon<br>ve<br>Enjeksiyon<br>kalıplama | 3.5 ±0.04     | 32.5± 0.2 |              |                |                |           |  | 1996/<br>[246] |
|                             | MAH %3    | Kısa lif, %50 ağ.    |                                             | 5.5± 0.3      | 57.8± 0.3 |              |                |                | ~5.5      |  |                |
|                             | Kontrol   |                      |                                             | 5.4 ±0.4      | 32 ±0.5   |              |                |                | ~2        |  |                |
| Epoksi/<br>tapsi lifi       | KOH %5    | %5                   | Elle<br>yatırma                             |               | 32.39     |              | 54.58          |                |           |  | 2021/<br>[190] |
|                             |           | %10                  |                                             |               | 35.97     |              | 161.42         |                |           |  |                |
|                             | Alkali %5 | %5                   |                                             |               | 36.19     |              | 58.44          |                |           |  |                |
|                             |           | %10                  |                                             |               | 43.02     |              | 167.19         |                |           |  |                |
| PLA/sisal                   | Alkali %2 | Sürekli lif, %30 ağ. | Ekstrüzyon<br>ve<br>sıkıştırma<br>kalıplama | ~5.5 (↑M)     | ~150 (↑M) | ~11 (↑M)     | ~190 (↑M)      | ~45 (↑M)       | ~6        |  | 2021/<br>[35]  |
|                             |           | Sürekli lif, %40 ağ. |                                             | ~6.5 (↑M)     | ~200 (↑M) | ~13 (↑M)     | ~225 (↑M %105) | ~55 (↑M %1000) | ~5.5 (↓M) |  |                |
|                             |           | Kısa lif, 30 ağ.     | Ekstrüzyon<br>ve<br>kalıplama               | ~2.5 (↑M %40) | ~50 (↓M)  | ~6.5 (↑M)    | ~110 (↓M)      | ~10 (↑M %100)  | ~4.5 (↓M) |  |                |
|                             |           | Kısa lif, %40 ağ.    |                                             | ~3.5 (↑M)     | ~45 (↓M)  | ~7 (↑M %100) | ~115 (↓M)      | ~12 (↑M)       | ~4 (↓M)   |  |                |

|                   |  |                   |                                   |                    |                  |              |               |                 |                |               |                |
|-------------------|--|-------------------|-----------------------------------|--------------------|------------------|--------------|---------------|-----------------|----------------|---------------|----------------|
| PLA/sisal         |  | Kısa lif, 30ağ.   | Ekstrüzyon ve enjeksiyon          | ~5.5               | ~52              | ~7.8         | ~88           | ~32             |                |               | 2016/<br>[57]  |
|                   |  | Uzun lif, 30ağ.   |                                   | ~5.2               | ~50              | ~7           | ~85           | ~42             |                |               |                |
|                   |  | Kısa lif, 30ağ.   | Doğrudan enjeksiyon               | ~5.8               | ~55              | ~8.2         | ~85           | ~35             |                |               |                |
|                   |  | Uzun lif, 30ağ.   |                                   | ~3.5               | ~40              | ~5.2         | ~80           | ~44             |                |               |                |
| PLA/<br>keten     |  | Kısa lif %30 ağ.  | Ekstrüzyon , Basıncılı kalıplama  | 8.3 ±0.6 (M↑ %147) | 53±3.1 (M↑%6)    |              |               | 12 (M↓%20)      | 1±0.2 (M↓%10 ) | 8500 (M↑%21)  | 2003/<br>[10]  |
| PLA/cam           |  | Dokuma, %30 ağ.   |                                   | 5±0.4              | 29±4.2           |              |               |                 | 2.7±1.5        |               |                |
| PLA/hint keneviri |  | Kısa lif, %40 ağ. | Film istifleme                    | 8.1±0.4 (M↑ %131)  | 72.7±2.3 (M↑%32) |              |               | 14.3±2.1 (M↓%7) | 1.5 (M↓%25 )   |               | 2003/<br>[247] |
| PLA/<br>selüloz   |  | Kısa lif, %30 ağ. | Ekstrüzyon , Enjeksiyon kalıplama | 5.8 (↑M%75)        | 91.3 (↑M%45)     | 6.5 (↑M%80 ) | 152 (↑M %150) | 7.9 (↑M %260)   |                | ~5100 (M↑%55) | 2009/<br>[15]  |

|                    |  |                      |                                    |                   |                   |                               |                       |                  |                               |                  |                |
|--------------------|--|----------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------|-----------------------|------------------|-------------------------------|------------------|----------------|
| PLA/<br>abaka      |  |                      |                                    | 8.03 (↑M<br>%142) | 74<br>(↑M%17)     | 7.8<br>(↑M%11<br>5)           | 124<br>(↑M<br>%170)   | 5.3 (↑M<br>%140) |                               | ~5800<br>(M↑%75) |                |
| PLA/<br>keten      |  | Kısa lif, %30<br>ağ. | Ekstrüzyon<br>, Sıcak<br>kalıplama |                   |                   | 4.76 ±<br>0.09<br>(↑M58%<br>) | 27.74±1.3<br>(↓M68%)  |                  | 0.95 ±<br>0.02<br>(↓M80%<br>) |                  | 2017/<br>[248] |
| PLA/<br>pamuk      |  | Kısa lif, %10<br>ağ. |                                    |                   |                   | 3.38 ±<br>0.1<br>(↑M10%<br>)  | 49.8 ± 1.3<br>(↓M45%) |                  | 2.168 ±<br>009<br>(↓M55%<br>) |                  |                |
| Nişasta/<br>kenaf  |  | Kısa lif, %60<br>ağ. | Sıkıştırma<br>kalıplama            |                   |                   | ~4                            | ~50                   |                  |                               |                  | 2005/<br>[249] |
| Nişasta/<br>bagase |  |                      |                                    |                   |                   | ~3                            | ~50                   |                  |                               |                  |                |
|                    |  | Tabakalı,<br>%15 ağ. |                                    | 0.16 (↑M<br>%260) | 27±0.3<br>(↑M%68) | 0.27<br>(↑M)                  | 11±0.7 (↑M<br>%60)    | 462.5 (↑M)       | 137±3<br>(↓M%77<br>)          |                  |                |

|                           |  |                             |                                              |                                |                        |                     |                        |                  |                             |      |                |
|---------------------------|--|-----------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------|------------------------|---------------------|------------------------|------------------|-----------------------------|------|----------------|
| TPU/muz                   |  | Tabakalı,<br>%25 ağ.        |                                              | 0.13±<br>0.006<br>(↑M<br>%195) | 23.7±0.5<br>(↑M %43)   | 0.28<br>(↑M<br>%60) | 11.2 ± 0.3<br>(↑M %65) | 451.0 (↑M)       | 52.7<br>±3.7<br>(↓M<br>%92) |      | 2013/<br>[88]  |
| PLA/<br>keten             |  | Kısa lif, %30<br>ağ.        | Film<br>istifleme<br>sıkıştırma<br>kalıplama | ~8 (↑M<br>%150)                | ~100(↑M<br>%50)        |                     |                        |                  | ~1.8<br>(↓M)                |      | 2006/<br>[90]  |
| PP-g-<br>MA/keten         |  | Kısa lif, %30<br>ağ.        |                                              | ~6 (↑M<br>%300)                | ~75 (↑M<br>%188)       |                     |                        |                  | ~1.8<br>(↓M)                |      |                |
| ZF03UA/<br>keten          |  | Kısa lif, %30<br>ağ.        |                                              | ~3 (↑M)                        | ~45 (↑M<br>%550)       |                     |                        |                  | ~2 (↓M<br>%1500)            |      |                |
| PLA/<br>keten             |  | Keten<br>dokuma,<br>%30 ağ. | Sıcak pres<br>kalıplama                      | 13±0.9                         | 72.2±2                 |                     |                        |                  | 1.5                         | 7000 | 2015/<br>[25]  |
| PLA/<br>epoksi            |  |                             |                                              | 7.6±0.4                        | 90±4.8                 |                     |                        |                  | 1.85                        | 6000 |                |
| PHBV/<br>hint<br>keneviri |  | Sürekli lif,<br>%30 ağ.     | Sıkıştırma<br>kalıplama                      | 7 ± 0.26<br>(↑M)               | 35.2 ± 1.3<br>(↑M %29) |                     |                        | ~32 (↑M<br>%540) | 0.8                         |      | 2010/<br>[250] |

|                                                                                                                    |                    |                               |                                                                                                                                                                                  |                |               |          |          |                                                                                                                                                                  |          |                |             |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|---------------|----------|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------------|-------------|
| PLA/hint keneviri                                                                                                  |                    |                               |                                                                                                                                                                                  | 9.6 ± 0.3 (↑M) | 82±3 (↑M %29) |          |          | ~5 (↑M %100)                                                                                                                                                     | 1.8      |                |             |
| Epoksi/ keten                                                                                                      | Alakli -Silan      | Tek yönlü dokuma, %42 hacimce |                                                                                                                                                                                  |                |               | 13.1±1   | 172±7.3  |                                                                                                                                                                  | 2.7±0.1  | 8050 (↑M %500) | 2019/ [156] |
|                                                                                                                    | Alkali %5 ve TEMPO |                               |                                                                                                                                                                                  |                |               | 17.9±0.4 | 202±1.35 |                                                                                                                                                                  | 2.5±0.15 | 9650           |             |
|                                                                                                                    | Kontrol            |                               |                                                                                                                                                                                  |                |               | 16.9±1.3 | 198±11.8 |                                                                                                                                                                  | 2.4±0.14 | 8470           |             |
| <div>E<sub>t</sub>: Elastiklik modülü</div> <div>E<sub>f</sub>: Eğme modülü</div> <div>E': Sönümlleme modülü</div> |                    |                               | <div>(↑M, ↓M): Matrise göre artış ve azalmayı ifade etmektedir</div> <div>(↑K, ↓K): Kontrol grubuna göre artış ve azalmayı ifade etmektedir</div> <div>MA: Maleik anhidrit</div> |                |               |          |          | <div>(M→, K→): Matris ve kontrol grubu ile yaklaşık aynı değer olduğunu ifade eder</div> <div>TEMPO: tetrametilpiperidin-1-oksi radikal aracılı oksidasyon</div> |          |                |             |

## TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

---

### Konferans Bildirileri

1.

A. Avci and A. Akdogan Eker. “Alkali iyileştirmenin keten lifinin morfolojisine etkisi.” in Proceedings of the 2th international congress on engineerig and technology management. 2019. pp. 179.

2.

A. Avci, A. Akdogan Eker and M.S. Bodur. “ Investigation of mechanical and thermo-mechanical behavior of flax fiber-reinforced PLA bio-composites with a coupling agent and internal lubricant.” in Proceedings of the 6th international congress on engineering architecture and design. 2020. pp. 531-540.

3.

A. Avci, A. Akdogan Eker and M.S. Bodur. “Investigation of water uptake performance of pla/flax fiber green composites with alkali treatment.” 6th international conference on advances in mechanical engineering. 2021. pp. 432-437.

### Makaleler

1.

A. Avci, A. Akdogan Eker and M.S. Bodur. “Effect of coupling agent and alkali treatment on mechanical thermal and morphological properties of flax-fiber-reinforced PLA composites.” Green Materials. vol. 9. no.3. pp. 131- 144. 2020.

2.

A. Avci, A. Akdogan Eker and M.S. Bodur. “A review of green composites mechanical properties and applications in automotive industry.” Journal of the Institute of Science and Technology. vol. 11. no. 4. pp. 3035 - 3054. 2021.

### Projeler

1. Prof. Dr. Ayşegül AKDOĞAN EKER, FDK\_3401\_2018, Otomotiv Sektöründe Kullanılmak Üzere Çevre Dostu Yeni Nesil Doğal Lif Takviyeli Kompozit Malzemelerin Geliştirilmesi, Araştırmacı, 23.07.2018.