

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KENEVİR FİBER KATKILI BİYOKOMPOZİT MALZEME GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Anıl YILMAZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

TEMMUZ 2020

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KENEVİR FİBER KATKILI BİYOKOMPOZİT MALZEME GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Anıl YILMAZ
(506171040)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. F. Elif GENCELİ GÜNER

TEMMUZ 2020

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506171040 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Anıl YILMAZ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “KENEVİR FİBER KATKILI BİYOKOMPOZİT MALZEME GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. F. Elif GENCELİ GÜNER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Hanzade AÇMA**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Didem SALOĞLU DERTLİ
Yalova Üniversitesi

Teslim Tarihi : 02 Haziran 2020
Savunma Tarihi : 16 Temmuz 2020





Aileme,



ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimlerinin yanı sıra gösterdiği ilgi ve destek ile her zaman yanımda olan değerli hocam Sayın Doç. Dr. F. Elif Genceli Güner'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Onun değerli rehberliği ve desteği bana hem bilimsel araştırma hem de genel olarak yaşam hakkında çok şey öğretti. Ondan öğrendiğim bilginin gelecekteki kariyerim üzerindeki etkisi büyük olacaktır.

Bu çalışmada araştırmalarımı destekleyen Arçelik A.Ş. Merkez Ar-Ge Departman Direktörü Nihat Bayız'a, Malzeme Teknolojileri Ar-Ge Departman Müdürü Dr. Mustafa Sezer'e ve Polimer ve Kimya Takım Lideri Orkun Kaymakçı'ya teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman bana zaman ayıran, beni dinleyen ve yorumlarıyla çalışmama destek olan Hakan Özkan'a teşekkür ederim. Kişiliğimi geliştirmek için yüksek lisans proje dönemim boyunca ondan çok değerli bilgiler öğrendim. Ayrıca deneysel çalışmalarım sırasında deneyimlerine başvurduğum bana destek ve yardımcı olan Fatih Tatal'a, Erdal Pilav'a, Yunus Emre Uzen'e ve Emre Yavuz Türk'e de teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her aşamada sevgisi ve rehberliği benimle olan ebeveynlerim Saniye ve Nadi Yılmaz'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, sevgili ablam Aynur Yılmaz ve sevimli yeğenim Göktuğ'a da tezimin zorlu aşamalarında verdikleri moral ve destek için teşekkür ederim. Son olarak her zaman yanımda olup bana her konuda destek ve motivasyon veren nişanlım Zeynep Güner'e çok teşekkür ederim.

Haziran 2020

Anıl YILMAZ
(Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER LİSTESİ

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER LİSTESİ.....	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Kompozit Malzemeler	1
1.1.1 Kompozit malzemelerin bileşenleri	3
1.1.2 Kompozit malzemelerin tarihçesi	4
1.2 Biyokompozitler	6
1.3 Biyopolimerler.....	7
1.3.1 Biyobozunma süreci.....	8
1.3.2 Biyo-Bazlı Biyobozunur Polimerler	11
1.3.3 Dünya biyoplastik pazarı.....	19
1.4 Bitkisel Fiberler	21
1.4.1 Bitkisel fiber kaynakları.....	23
1.4.2 Bitkisel fiberlerin elde edilme yöntemleri.....	24
1.4.3 Bitkisel fiberlerin kimyasal yapısı	26
1.4.4 Bitkisel fiberlerin genel özellikleri.....	32
1.4.5 Takviye bitkisel fiberlerde karşılaşılan sorunlar	34
1.5 Doğal Fiberler-Matris Arayüzey Modifikasyonları	37
1.5.1 Kimyasal modifikasyon yöntemleri	38
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	45
2.1 Polimer Matrisi.....	45
2.1.1 Polipropilen (PP).....	45
2.1.2 Polilaktik asit (PLA)	46
2.2 Kenevir Fiber.....	47
2.3 Katkı Maddeleri.....	48
2.3.1 Maleik anhidrit-graft-polipropilen (MA-g-PP).....	48
2.3.2 Hidrolitik stabilizer	48
2.4 Kimyasal Malzemeler.....	49
2.4.1 Silan uyumlaştırıcı ajan.....	49
2.4.2 Diğer kimyasal malzemeler.....	49
2.5 Yapılan Önişlemler.....	50
2.5.1 Alkali Önişlem	50
2.5.2 Silan Önişlem	50
2.6 Kırma Cihazı	52
2.7 Kompozit Hazırlama Cihazları.....	52
2.7.1 Ekstrüzyon cihazı	52

2.7.2	Enjeksiyon cihazı	55
2.8	Mekanik test cihazları.....	56
2.8.1	Çekme test cihazı	56
2.8.2	Eğme test cihazı	58
2.8.3	Darbe test cihazı	60
2.9	Karakterizasyon Cihazları	62
2.9.1	Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	62
2.9.2	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	62
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	65
3.1	FTIR Analizi	65
3.2	Ekstrüzyon Çalışmaları.....	66
3.3	SEM Analizi	67
3.4	Mekanik Testler	69
3.4.1	Çekme testi	69
3.4.2	Eğme testi	72
3.4.3	Darbe testi	76
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER	81
KAYNAKLAR.....		85
ÖZGEÇMİŞ.....		93

KISALTMALAR

APS	: γ -Aminopropil Trietoksi Silan
BDO	: 1,4-Bütandiol
FDA	: ABD Gıda ve İlaç İdaresi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HMF	: 5-Hidroksimetil Furfural
ISO	: Uluslararası Standartlar Örgütü
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
MA-g-PP	: Maleik Anhidrit-graft-Polipropilen
PA	: Poliamit
PBAT	: Polibütillen Adipat Tereftalat
PBS	: Polibütillen Süksinat
PBT	: Polibütillen Tereftalat
PC	: Polikarbonat
PCL	: Polikaprolakton
PE	: Polietilen
PET	: Polietilen Tereftalat
PHAs	: Polihidroksialkanoatlar
PHB	: Poli(3-hidroksibutirat)
PHBV	: Poli(3-hidroksibütirik asit-ko-3-hidroksivalerik asit)
PHD	: Polihidroksidekanoat
PHHex	: Polihidroksihekzanoat
PHO	: Polihidroksioktanoat
PHV	: Poli(3-hidroksivalerat)
PLA	: Polilaktik Asit
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
PVC	: Polivinil Klorür
ROP	: Halka Açılması Reaksiyonu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
TPS	: Termoplastik Nişasta



SEMBOLLER

A_k	: Absorbe olan enerji
E	: Esneklik (Young) Modülü
E_b	: Eğme Modülü
ϵ	: Çekme gerinimi
σ_f	: Eğme gerilmesi
σ_y	: Çekme gerilmesi





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1: Bitkisel fiberlerin sınıflandırılması.	22
Çizelge 1.2: Bazı bitkisel fiberlerin üretimi ve en büyük üretici ülkeleri.	24
Çizelge 1.3: Bazı bitkisel fiberlerin kimyasal bileşimi.....	31
Çizelge 1.4: Bazı bitkisel ve sentetik fiberlerin fiziksel ve mekanik özellikleri.	33
Çizelge 2.1: PP malzemesinin fiziksel özellikleri.	45
Çizelge 2.2: PLA malzemesinin fiziksel özellikleri.	46
Çizelge 2.3: PRISM çift vidalı ekstrüder cihazına ait bilgiler.....	55
Çizelge 2.4: Enjeksiyon cihazına ait bilgiler.	56
Çizelge 3.1: PP deney seti.	66
Çizelge 3.2: PLA deney seti.	66



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Kompozitlerin özelliklerini etkileyen takviye faz parçacıklarının çeşitli geometrik ve konumsal özelliklerinin şematik gösterimi: (a) yoğunluk, (b) boyut, (c) şekil, (d) dağılım, (e) yönlendirme.....	1
Şekil 1.2: Kompozit bileşenlerinin sınıflandırılması.	2
Şekil 1.3: Matris ve takviye fazı.	4
Şekil 1.4: Fiber takviyeli polimer kompozitlerin kullanım alanları.	5
Şekil 1.5: Biyokompozitlerin sınıflandırılması.	7
Şekil 1.6: Biyobozunma süreci.	9
Şekil 1.7: Plastik malzeme türlerinin genel sınıflandırılması.	11
Şekil 1.8: Poli(α -ester)'in tekrarlayan birimi.	12
Şekil 1.9: Laktit molekülünün stereo izomerleri.	12
Şekil 1.10: PLA üretim yolları.	13
Şekil 1.11: Doğrudan kondenzasyon ile laktik asitten poli(laktik asit) üretimi.	13
Şekil 1.12: Halka açılması polimerizasyonu ile PLA üretimi.	14
Şekil 1.13: PLA'nın yaşam döngüsü.	15
Şekil 1.14: Polihidroksialkanoat ailesi.	16
Şekil 1.15: PHB, PHV ve PHBV'nin kimyasal yapıları.	17
Şekil 1.16: PHB üretiminde görülen biyosentez adımları.	18
Şekil 1.17: Poli(bütadien süksinat) üretim yolları.	19
Şekil 1.18: Sektörlere göre küresel biyoplastik üretimi (2019).	20
Şekil 1.19: Malzeme türüne göre küresel biyoplastik üretimi (2019).	20
Şekil 1.20: Küresel biyoplastik üretim miktarları (2019).	21
Şekil 1.21: Fiberlerin sınıflandırılması.	22
Şekil 1.22: Bitkisel fiber olarak kullanılan başlıca çift çenekli bitkiler.	23
Şekil 1.23: Bazı hasır fiberleri.	23
Şekil 1.24: Kenevir sapına içten bir bakış.	25
Şekil 1.25: Kenevir bitkisinin soyulması.	25
Şekil 1.26: Selüloz monomerinin, hemiselüloz ve ligninin kimyasal yapısı.	26
Şekil 1.27: Bitki hücre duvarının basitleştirilmiş modeli: (a) Üç ana tabaka: orta lamel, birincil duvar ve ikincil duvar, (b) Birincil hücre duvarı bileşenleri, (c) İkincil hücre duvar bileşenleri.	27
Şekil 1.28: Bitki hücre duvarının kimyasal yapısı: (a) selüloz kristali, (b) selüloz polimerlerinden oluşan mikrofibril yapısı, (c) mikrofibrillerden oluşan temel fiber yapısı, (d) hemiselüloz ve lignin matrise gömülü selülozdan oluşan fiber demetinin kesit alanı.	28
Şekil 1.29: Selülozun kimyasal yapısı.	29
Şekil 1.30: Hemiselülozda bulunan bileşenler.	29
Şekil 1.31: Ligninde bulunan fenol yapıları.	30
Şekil 1.32: Pektin yapısı.	30
Şekil 1.33: Lignoselülozik fiber kimyasal bileşiminin yapı üzerindeki etkisi.	31
Şekil 1.34: Keten fiberin yapısı.	33
Şekil 1.35: Bitkisel fiberlere uygulanan bazı yüzey iyileştirme yöntemleri.	36

Şekil 1.36: Silan uyumlaştırıcı ajan ile doğal fiber arasında hidrolizle olan olası etkileşimi gösteren reaksiyonlar.	39
Şekil 1.37: APS-doğal fiber ve PVC arasındaki asit-baz reaksiyonu.	41
Şekil 1.38: APS-doğal fiber ve epoksi reçine arasındaki uyumlaşma reaksiyonu.	41
Şekil 1.39: Doğal fiberlerin katalizörlü (a) ve katalizörsüz (b) asetillenmesi reaksiyonu.	42
Şekil 1.40: Doğal fiber ile MA-g-PP arasındaki kimyasal reaksiyon.	43
Şekil 2.1: PP granül formu.	45
Şekil 2.2: PP kimyasal yapısı.	46
Şekil 2.3: PLA kimyasal yapısı.	46
Şekil 2.4: PLA granül formu.	47
Şekil 2.5: Kenevir fiber.	47
Şekil 2.6: MA-g-PP kimyasal yapısı.	48
Şekil 2.7: PLA hidrolizi.	48
Şekil 2.8: Silan uyumlaştırıcı ajanların genel yapısı.	49
Şekil 2.9: Trietoksi tridekaflorooktil silan molekülünün kimyasal yapısı.	49
Şekil 2.10: Fiberlerin silan uyumlaştırıcı ajan içeren çözeltiye daldırılması.	50
Şekil 2.11: Alkali önışlemin şematik gösterimi.	51
Şekil 2.12: Silan önışlemin şematik gösterimi.	51
Şekil 2.13: Kırma cihazı.	52
Şekil 2.14: Ekstrüder cihazına beslenen fiber formu.	52
Şekil 2.15: PRISM ekstrüder cihazı.	53
Şekil 2.16: Ekstrüder çıkışı.	53
Şekil 2.17: Ekstrüder gravimetrik besleme üniteleri.	54
Şekil 2.18: Ekstrüder kovan ve vida yapısı.	54
Şekil 2.19: ARBURG enjeksiyon cihazı.	55
Şekil 2.20: Papyon numuneler.	56
Şekil 2.21: Çekme test düzeneği.	57
Şekil 2.22: Eğme test düzeneği.	59
Şekil 2.23: Eğme test cihazı.	60
Şekil 2.24: Numune üzerine açılan çentik.	60
Şekil 2.25: Darbe test cihazı.	61
Şekil 2.26: Darbe testi sonucunda kırılan numune.	61
Şekil 2.27: Taramalı elektron mikroskobu (SEM).	62
Şekil 2.28: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR).	63
Şekil 3.1: (a) Önışlemsiz ve (b) alkali önışlem yapılmış kenevir fiberlerin FTIR spektrumu.	65
Şekil 3.2: (a) Önışlem yapılmamış (H2O-PP), (b) Alkali önışlemi yapılmış (H2O-PP-A), (c) MA-g-PP katkılı (H2O-PP-MA) ve (d) silan önışlem yapılmış (H2O-PP-S) numunelerin SEM görüntüleri.	67
Şekil 3.3: (a) Önışlem yapılmamış (H2O-PLA), (b) alkali önışlemi yapılmış (H2O-PLA-A ve (c) silan önışlem yapılmış (H2O-PLA-S) numunelerin SEM görüntüleri.	67
Şekil 3.4: (a) Önışlem yapılmamış, (b) alkali önışlem yapılmış, (c) silan önışlem yapılmış ve (d) MA-g-PP katkılı PP matrisine ilave edilmiş kenevir fiber SEM görüntüleri.	68
Şekil 3.5: Kenevir fiber- PP çekme modülü sonuçları.	69
Şekil 3.6: Kenevir fiber- PP kopma dayanımı sonuçları.	70
Şekil 3.7: Kenevir fiber- PLA çekme modülü sonuçları.	70
Şekil 3.8: Kenevir fiber- PLA kopma dayanımı sonuçları.	71

Şekil 3.9: Kenevir fiber- PP eğme modülü sonuçları.	73
Şekil 3.10: Kenevir fiber- PP eğme dayanımı sonuçları.....	73
Şekil 3.11: Kenevir fiber- PLA eğme modülü sonuçları.	74
Şekil 3.12: Kenevir fiber- PLA eğme dayanımı sonuçları.	75
Şekil 3.13: Kenevir fiber- PP darbe dayanımı sonuçları.	76
Şekil 3.14: Kenevir fiber- PLA darbe dayanımı sonuçları.	77
Şekil 3.15: PP numunelerin darbe dayanım değerlerinin değerlendirilmesi.	78
Şekil 3.16: PLA numunelerin darbe dayanım değerlerinin değerlendirilmesi.	79
Şekil 4.1: Uyumlaştırma işlemlerinin fiber-matris arayüzey etkileşimi üzerindeki etkisi.	81





KENEVİR FİBER KATKILI BİYOKOMPOZİT MALZEME GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Son yıllarda doğal fiberler çeşitli avantajlarından dolayı malzemelerin mekanik özelliklerini arttırmak için takviye edici olarak polimerlere katılmaktadır. Doğal fiberler sentetik fiberlere göre daha düşük maliyetli, daha sürdürülebilir olmaları ve atmosfere daha az karbondioksit salınımı yapmalarından dolayı büyük bir avantaj sağlamaktadırlar. Doğal fiberler büyürken atmosferden karbon dioksit alırlar ve çeşitli proseslerde kullanıldıklarında bu aldıkları karbondioksiti atmosfere tekrar verirler. Atmosferdeki karbon dioksit miktarına bir katkıda bulunmadıklarından dolayı karbon dioksit nötr özellik gösterirler. Buna rağmen doğal fiberlerin yüksek oranda nem absorbe etmeleri ve fiber özelliklerinde iklim ve yetiştirilme koşullarına bağlı olarak meydana gelen değişkenlik gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Bu dezavantajların en önemlilerinden biri de doğal fiberlerin hidrofilik ve polimer matrislerin hidrofobik özellik göstermelerinden dolayı fiber-matris arayüzeyinde uyumsuzluk meydana gelmesidir. Bu nedenle doğal fiberleri çeşitli önileme ve katkılarla polimer matrisiyle uyumlu hale getirmek gerekmektedir.

Bu çalışmada doğal fiber katkılı biyokompozit malzeme geliştirilmesi amaçlanmıştır. Takviye elemanı olarak düşük maliyetli ve kolay tedarik edilebilmesi nedeniyle lignoselülozik bir doğal fiber olan kenevir fiberi tercih edilmiştir. Polimer matrisi olarak sanayide oldukça fazla kullanılan polipropilen (PP) ve biyobazlı- biyobozunur polilaktik asit (PLA) kullanılmıştır. Geliştirilen biyokompozit malzemeler literatürde, PP matrisi kullanıldığında kısmen çevre dostu ve PLA matrisi kullanıldığında ise çevre dostu (yeşil) biyokompozit olarak bilinmektedir.

Deneyisel çalışma kapsamında, kenevir fiberlerine öncelikle hem daha az maliyetli hem de uyumlaştırmada oldukça etkili olan alkali ve silan önileme yapılarak; ayrıca PP matrisi için MA-g-PP (Maleik anhidrit-graft-PP) katkısı yapıya ilave edilerek uyumlaştırma yapılmıştır. Alkali önileme yapılmış fiberlerin yapısındaki hemiselüloz, lignin ve çeşitli safsızlıklar uzaklaştırılarak yapının daha hidrofobik olması sağlanmıştır. Silan önileminde ise fiber yüzeyine silan uyumlaştırıcı ajan ilave edilmiş ve bu yapı matris-fiber arasında bir bağlantı oluşturmuştur. PP matrisine sanayide çok fazla kullanılan MA-g-PP maddesi eklenerek fiber-matris arayüzeyine etkisi de incelenmek istenmiştir. Alkali ve silan önileme yapılmış fiberlere Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi yapılmıştır.

Deneyisel çalışmanın ikinci aşamasında, modifikasyonu yapılan ve yapılmayan kenevir fiberleri çeşitli oranlarda (%10, %20, %30 ve %40) ekstrüzyon prosesiyle formüle edilmiştir. Granül formundaki numuneler daha sonra enjeksiyon prosesiyle çekme, eğme ve darbe testleri için gerekli spesifikasyona sahip standart numuneler halinde basımı gerçekleştirilmiştir. Bu prosesler sonucu 48 saat oda sıcaklığında şartlanan biyokompozit numunelerine çekme, eğme ve darbe testleri yapılmıştır.

Ayrıca formülasyonu yapılan biyokompozitlerin hem genel hem de yapı içerisindeki fiberlerin görüntüsü Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile tayin edilmiştir.

Deneysel alışmalar sonucunda, FTIR analizi kenevir fiberlere yapılan alkali önişlemin başarılı olduğunu ve SEM görüntüleri de fiberlere yapılan tüm modifikasyonların etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca alkali ve silan önişlemli kenevir fiber katkılı numunelerin önişlemsiz fiber katkılı numunelere göre polimerik matrise daha iyi tutunduğu ve uyumlu olduğu, aynı şekilde MA-g-PP katkılı polimer matrisinin de kenevir fiberle yine daha uyum sağladığı SEM görüntülerinden elde edilmiştir. Yapılan mekanik test sonuçlarına göre önişlemli kenevir fiber katkılı numunelerin çekme ve eğme modül değerlerinde önemli bir artış olduğu tespit edilmiştir.



DEVELOPMENT OF HEMP FIBER REINFORCED BIOCOMPOSITE MATERIAL

SUMMARY

In recent years, natural fibers are used as polymer reinforcements to increase the mechanical properties of the materials due to their various advantages. They provide many superiorities over synthetic fibers in terms of cost-effectiveness, sustainability, and lower carbon emission. Natural fibers take carbon dioxide from the atmosphere while growing. When they are processed, they give back the amount of carbon dioxide they take. For this reason, natural fibers show carbon dioxide neutral properties, meaning that they do not affect carbon dioxide emission.

Despite this, natural fibers also have disadvantages such as high moisture absorption and variability in fiber properties depending on climate and growing conditions. One of the most important of these disadvantages is the incompatibility in the fiber-matrix interface due to the natural fibers' hydrophilic and polymer matrices have hydrophobic properties. Therefore, it is necessary to make natural fibers compatible with the polymer matrix with various pretreatments and additives.

This study aims to develop natural fiber-reinforced biocomposite material. Hemp fiber, a lignocellulosic natural fiber, is preferred as a reinforced material due to its low cost, easy supply, and suitability for feeding to the extrusion device. These fibers also have high cellulose and low lignin content. When cellulose in the structure increases, the mechanical strength increases. As the amount of lignin in the structure decreases, UV resistance increases, and when it burns, less formation of tars occurs. Polypropylene (PP) and biobased-biodegradable polylactic acid (PLA), which are widely used in industry, are used as the polymer matrix. Biocomposite material developed is known as environmentally friendly (green) when using the PLA matrix and partially environmentally friendly biocomposite when using the PP matrix.

Within the scope of the experimental study, hemp fibers are subjected to alkaline and silane pretreatment, which are both less costly and highly effective in compatibilization for these fibers. For the PP matrix, also MA-g-PP additive is added to the matrix structure, and MA-g-PP makes polymer matrix compatible. Another method to make fiber - polymer matrix interface compatible is alkaline pretreatment, which removes hemicellulose, lignin, and various impurities. Hemicellulose is the most hydrophilic structure in its natural fiber structure, so the fiber surface becomes more hydrophobic. Also, alkaline pretreatment with NaOH reduces the moisture absorption properties of natural fibers. In the silane pretreatment, the silane coupling agent is added to the fiber surface, and this structure formed a connection between the matrix-fiber. By adding MA-g-PP material highly preferred in the industry to the PP matrix, its effect on the fiber-matrix interface is also investigated. In order to examine the alkaline and silane pretreated fibers, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis is performed. Alkaline pretreated hemp fibers showed no characteristic peaks associated with hemicellulose and lignin in the FTIR spectrum.

This shows that all the hemicellulose and binder substances on the surface of the pretreated fibers are separated from the structure. This process has made the hydrophilic structure of hemp fibers more compatible with the polymeric matrix, more hydrophobic. FTIR spectra do not demonstrate the effect of silane pretreatment on transmittance bands. This is because the silane concentration (0.5% by weight silane coupling agent solution) on hemp fiber surfaces is too small to be detected by FTIR.

In the second stage of the experimental study, the modified and unmodified hemp fibers are formulated in various proportions (10%, 20%, 30%, and 40%) by extrusion device. A total of 16 formulations are developed for PP biocomposites, namely MA-g-PP additive, alkaline, and silane pretreatment. The 12 formulations also are developed for PLA biocomposites in the same proportions, namely non- pretreatment, alkaline, and silane pretreatment. Granular samples are then pressed by injection device to standard samples with the specification required for tensile, bending, and impact tests. As a result of these processes, tensile, bending, and impact tests are performed on biocomposite samples conditioned at room temperature for 48 hours.

As a result of experimental studies, FTIR analysis indicated that the alkaline pretreatment to hemp fibers is successful, and SEM images showed that all modifications to the fibers are effective. Moreover, it is obtained from SEM images that comparing to the untreated hemp fiber reinforced samples, all three of the methods used to make fiber - polymer matrix compatible (alkaline pretreatment, silane pretreatment, and MA-g-PP reinforcement) made samples more compatible. Besides, hemp fibers are wetted better by the polymeric matrix with alkaline pretreatment, silane pretreatment, and MA-g-PP reinforcement than untreated hemp fiber reinforced samples. Likewise, after these modifications, the differences in the surfaces of the hemp fibers in the polymer matrix are observed.

Mechanical properties of biocomposite samples are evaluated by performing tensile, impact, and bending tests. The evaluation of these tests is done by looking at the tensile modulus and tensile strength for tensile testing, by looking at the flexural modulus and flexural strength for bending testing, and by looking at impact strength for impact testing.

According to the mechanical test results, it is determined that there is a significant increase in the tensile and bending modulus values of alkaline pretreated hemp fiber reinforced samples. Alkaline pretreatment removes most of the binder materials such as hemicellulose, lignin, and pectin in the fiber structure. Consequently, fragility and hardness of the material are increased. Due to this, alkaline pretreatment shows more effect on mechanical properties, but it increases the tensile modulus and reduces the tensile strength considerably. Silane pretreatment has also been shown to have the same tendency as alkaline pretreatment but less effective. Which of these formulated biocomposites will be preferred may vary depending on the application and cost.

When evaluating the mechanical properties, agglomeration caused by the fiber amount increase must be taken into consideration. In the case of agglomeration, the tension transfer in the biocomposite structure is blocked, then the local tension of the composites has increased. As a consequence, the biocomposite structure has become brittle, and a decrease in tensile strength has occurred. Besides, cell walls of hemp fibers contain some defects known as bending bands and microcompaction defects. In the defect region, the angle of the microfibrils relative to the fiber axis is different in terms of the surrounding cell wall. This difference corresponds to the change in the

orientation of the crystal. Some of the inexplicable variability of mechanical test results can be attributed to a defect in the hemp fiber structure.

According to the results obtained in the study; It is clearly seen that the studies on reducing the hydrophilic structure of natural fibers and increasing the compatibility of the polymer matrix are promising. Considering the sustainable, economic and ecological superiorities of natural fibers over synthetic fibers, it has been determined that the obtained materials will provide many benefits if they are used in the industry. In this way, the fibers show a more homogeneous feature with the polymer matrix structure and can transfer their high mechanical properties to the polymeric structure. Considering that many vegetable fibers such as flax and hemp are also grown in our country, biocomposite materials can be easily developed at very low costs by encouraging the cultivation of these fibers and creating a supply-demand relationship.



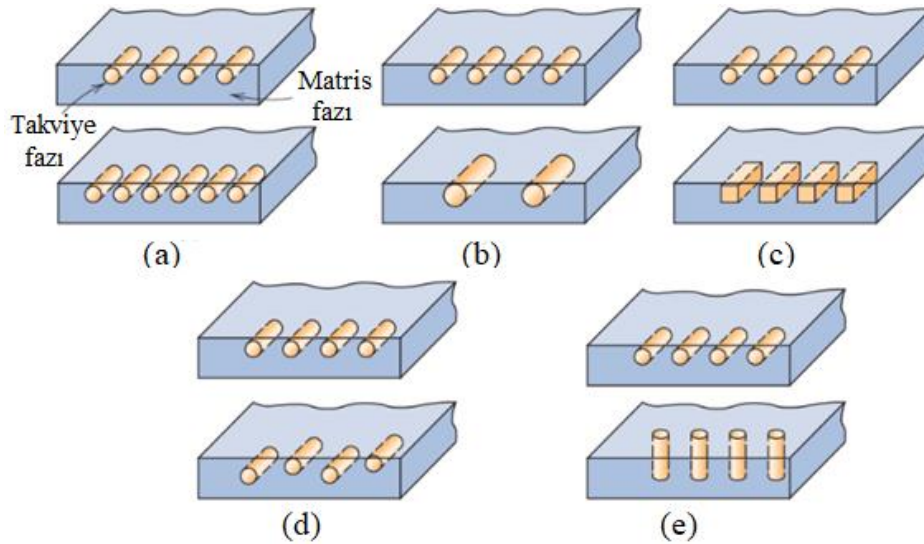


1. GİRİŞ

1.1 Kompozit Malzemeler

Kompozit malzeme, içerisinde makro ölçekte bileşimi ya da formu farklı olan iki veya daha fazla farklı materyal barındıran bir malzeme olarak tanımlanabilir. Bir kompozitin yapısındaki sürekli faz, matris olarak adlandırılır. Matris sistemine eklendiğinde kompozitin mekanik özelliklerini geliştiren bileşene takviye elemanı, özellikle maliyet azaltma veya yapıya farklı bir özellik kazandıran bileşene ise dolgu maddesi denir. Genel olarak, matrise hem takviye hem de dolgu maddesi olarak işlev gören ikinci bir bileşen eklenir. Kompozit yapı içerisindeki matris ve takviye fazı Şekil 1.1’de gösterilmiştir [1].

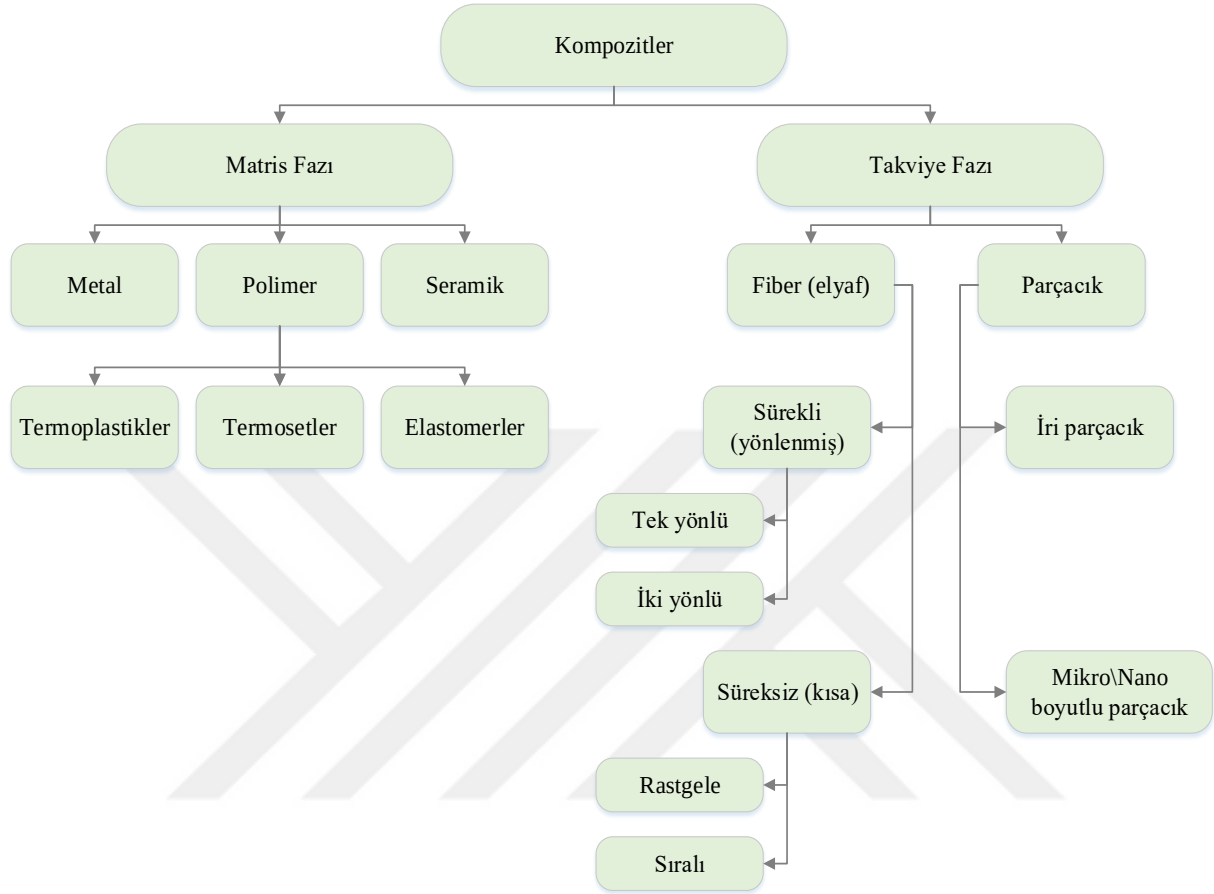
Bir kompozit malzemenin tasarım amacı, herhangi bir tek malzeme tarafından gösterilmeyen özelliklerin bir kombinasyonunu elde etmek ve ayrıca her bir bileşen malzemesinin en iyi özelliklerini dahil etmektir. Farklı metal, seramik ve polimer kombinasyonları ile temsil edilen çok sayıda kompozit tipi mevcuttur.



Şekil 1.1: Kompozitlerin özelliklerini etkileyen takviye faz parçacıklarının çeşitli geometrik ve konumsal özelliklerinin şematik gösterimi: (a) yoğunluk, (b) boyut, (c) şekil, (d) dağılım, (e) yönlenme.

Kompozitler, fiber takviyeli kompozitler, parçacık takviyeli kompozitler ve yapısal kompozitler (tabakalı ve sandviç paneller) olmak üzere üç ana gruba ayrılır. Yapılarında pek çok malzeme barındıran kompozit malzemelerin sınıflandırılması çok

değişik şekillerde yapılabilir. Fakat en yaygın sınıflandırma şekli, yapısında bulunan matris ve takviye malzemeye göre yapılmaktadır. Şekil 1.2’de Kompozit malzemelerin yapısal bileşenlerine göre sınıflandırılması gösterilmiştir [2].



Şekil 1.2: Kompozit bileşenlerinin sınıflandırılması.

En yaygın ve bilinen kompozitlerden biri, bir polimerik malzeme (normalde bir epoksi veya poliestere) içine gömülü olan cam fiber takviyeli kompozitlerdir. Cam fiberler nispeten güçlü ve katıdır (fakat aynı zamanda kırılmandır), polimerler ise yumuşaktır (fakat aynı zamanda zayıf ve esnektir). Dolayısıyla, elde edilen kompozit malzeme nispeten sert, güçlü, esnek ve sünektir. Ek olarak, düşük bir yoğunluğa sahiptir.

Teknolojik olarak önemli olan bu malzemelerden bir diğeri, karbon fiber takviyeli polimer kompozitlerdir. Bu malzemeler, cam fiber ile güçlendirilmiş malzemelerden daha sert ve daha sağlamdır, ancak daha pahalıdır.

Cam fiber takviyeli kompozitler bazı uçak ve havacılık uygulamalarında ve ayrıca yüksek teknoloji ürünü spor ekipmanlarında (örneğin; bisikletler, golf ekipmanları, tenis raketleri ve kayaklar) kullanılmaktadır [2].

Polimerler, en yaygın kullanılan matris malzemeleridir. Metaller ve seramiklerle karşılaştırıldığında, polimerlerin mekanik özellikleri, özellikle dayanımı ve sertliği yetersiz olarak görülmektedir; ancak polimerlerdeki bu dezavantaj diğer malzemelerle takviye edilerek üstesinden gelinebilir. Ayrıca polimer matrisli kompozitlerin proses koşulları daha ılımlı, kullanılan üretim ekipmanları ise daha basittir. Bu tür malzemeler genellikle yüksek sertliğe sahip hafif yapılara neden olur ve bu malzemelerin özellikleri spesifik uygulamalar için uyarlanabilir, böylece enerji ihtiyacı azaltılabilir ve ağırlık tasarrufu sağlanabilir [3]. Sentetik polimerler ile cam, karbon veya aramid fiber takviyeli geleneksel kompozit yapıların üretimi, kullanımı ve sınırlandırılması yasal ve çevresel perspektifler tarafından incelenmektedir [4].

Kompozit yapı içerisindeki matris aşağıdaki görevleri üstlenir:

- Uygulanan yükü kendi içerisinde dağıtarak takviye elemanına iletir.
- Takviye elemanını yapıya bağlar veya yapı içerisinde tutar.
- Meydana gelebilecek mekanik veya kimyasal hasarlardan ve yabancı bir kaynak tarafından kimyasal saldırılardan takviye fazını korur.
- Matris ayrıca tek tek fiberleri ayırır ve kırılğan çatlakların kompozit bölüm boyunca tamamen geçmesini önler.

Takviye fazı genellikle düşük yoğunluklu, güçlü, sert ve termal olarak kararludur. Bu faz, kompozit yapı içerisinde kolloidal bir sistem şeklindeyse dislokasyonların hareketini engeller. Yaygın olarak yüksek mukavemetli ve yüksek modül değerine sahip fiberler takviye fazını oluşturur.

1.1.1 Kompozit malzemelerin bileşenleri

Matrisler: Polimer, metal ve seramik olmak üzere üç ana tip insan yapımı matris vardır. Matrisler fiberleri çevresel ve fiziksel hasarlardan korur ve bir arada tutar. Liflerin bu şekilde ayrı tutulması çatlamayı azaltır ve yükü tüm lifler arasında eşit olarak dağıtır. Bu nedenle, matris, kompozitlerin özelliklerine büyük ölçüde katkıda bulunur. Kompozitlerin ısıya dayanabilme veya ısı ya da elektrik iletebilme kabiliyetleri temelde matris özelliklerine bağlıdır.

Takviyeler: Kompozit malzemelerin mukavemeti, sertliği ve yoğunluğu takviye malzemesine çok fazla bağlıdır. Bir kompozitin nihai çekme dayanımı takviye ve matris arasındaki sinerjinin bir sonucudur (Şekil 1.3).

Ayrıca, takviye malzemelerinin verimliliği, uzun, kısa, dokuma şeklindeki fiber veya parçacık formunda olan takviye malzemelerinin boyutuna ve morfolojisine bağlıdır [5].



Şekil 1.3: Matris ve takviye fazı.

Yapısal uygulamalarda kompozitler aşağıdaki özellikleri gösterirler:

- Genellikle iki veya daha fazla fiziksel olarak farklı ve mekanik olarak ayrılabilir malzemelerden oluşurlar.
- Farklı malzemeler kontrollü ve homojen bir dağılım sergileyecek şekilde yapı içerisinde bulunurlar.
- Kompozitlerin mekanik özellikleri, çoğu durumda bileşenlerinin özelliklerinden son derece farklıdır [6].

1.1.2 Kompozit malzemelerin tarihçesi

Kompozitler iki veya daha fazla bileşenden oluşan bir malzeme olarak tanımlanabilir. Bu malzemeler yakın zamanda karşımıza çıkan yeni bir düşüncenin ürünü değildir.

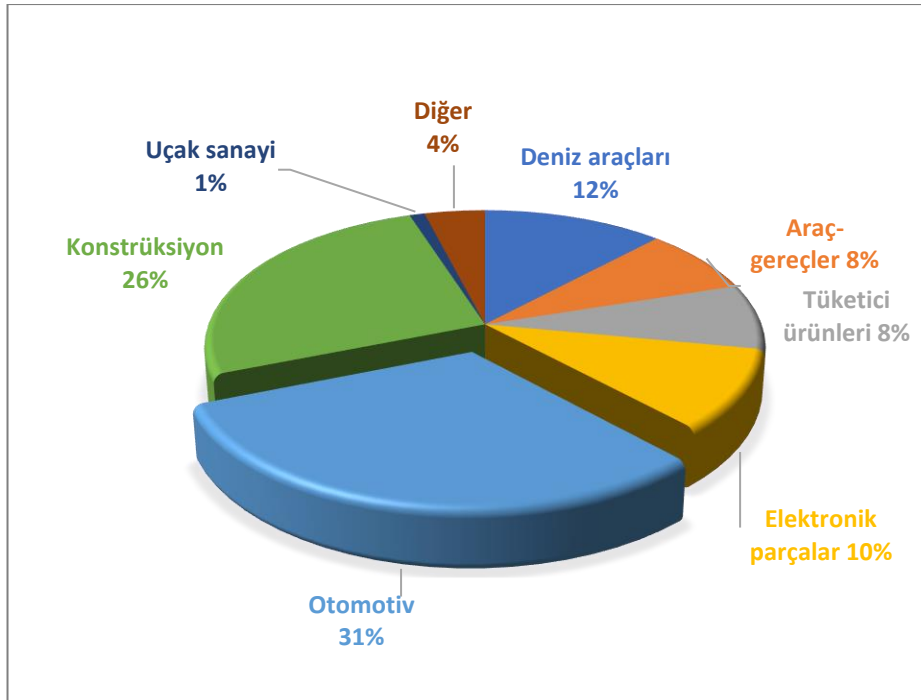
Tarihsel kompozit örnekleri, literatürde bol miktarda bulunmaktadır. Önemli örnekler arasında Mısırlıların (M.Ö. 1500) bambu sürgünleri ile oluşturulmuş lamine ahşapları olan evlerde takviye çamur duvarlarının kullanımı bulunmaktadır. Eski çağlarda insanlar zift ile kaplanmış papirüs sepetler kullanmışlardır. Papirüs, görünür bir fiber takviyesine sahip bir kâğıt formudur. İngiltere’de (M.Ö. 1500) ev duvarları inşa etmek için gübre ve çamur karışımıyla yapıştırılmış çubukların kullanıldığı bilinmektedir. Yine eski İngiliz evlerinde çita ve alçı duvarlar da bir tür kompozittir. Konsept eski olsa da günümüzde malzemeler oldukça değişmiştir. Karbon, aramid ve cam fiberler, samanla karşılaştırıldığında epoksi reçineleri ise gübre ve çamur karışımına kıyasla çok pahalı; ancak oldukça yüksek performansa sahiptirler. Odun gibi doğal kompozitler de vardır. Bir ağacın yapısı, lignin adı verilen protein benzeri bir madde ile birbirine bağlanmış uzun, güçlü selüloz fiberlerden oluşur. Gövde ve dallar boyunca ilerleyen lifler, yerçekimi ve rüzgâr kuvvetlerinden kaynaklanan strese dayanacak biçimde optimum şekilde hizalanır [6].

20. yüzyılda, cam fiber ile reçineler güçlendirilmiş, 1930'larda modern kompozitler kullanılmıştır. Tekneler ve uçaklar, genellikle cam fiber denilen bu cam takviyeli kompozitlerden yapılmıştır. 1970'lerden bu yana, karbon, bor ve aramidler (karbon, hidrojen, oksijen ve azot elementlerinden oluşan aromatik yapılı bileşik) gibi yeni fiberlerin metal ve seramikten yapılmış matrislerle yeni kompozit sistemlerin geliştirilmesinden dolayı kompozitlerin kullanımı yaygın bir şekilde artmıştır [7].

Kompozit malzemeler çoğu zaman belirli uygulamalar için yüksek sertliğe ve spesifik özelliklere sahip hafif yapılara neden olur. Böylece ağırlıktan tasarruf sağlar ve enerji gereksinimlerini azaltır.

Fiber takviyeli plastik malzemeler, 1908 yılında ilk kez selüloz fiber fenolik reçinelerde daha sonra üre ve melamin reçinelerinde kullanılmaya başlanmıştır. 1940'larda cam fiberin doymamış poliestere reçinelerinde kullanımı ticari duruma ulaşmıştır.

Kompozit malzemeler, gitar, tenis raketi ve otomobillerden, uçaklara, elektronik devre elemanlarına, yapay malzemelere kadar farklı alanlarda kullanım bulmaktadırlar. Fiber takviyeli kompozitler dünya genelinde milyon dolarları aşan bir pazar payına sahiptirler (Şekil 1.4). Cam fiber, termoplastik ve termoset kompozitlerde takviye elemanı olarak en çok kullanılan fiberdir [3].



Şekil 1.4: Fiber takviyeli polimer kompozitlerin kullanım alanları.

1.2 Biyokompozitler

Biyokompozitler, biyolojik kökenli türetilmiş bir malzemedan bir veya daha fazla faz(lar) içeren kompozit malzemelerdir. Matris fazı olarak, bitkisel yağlar veya nişastalar gibi yenilenebilir kaynaklardan türetilen polimerler kullanılabilir. Bu tür polimerler biyo-bazlı polimer olarak adlandırılırlar. Takviye fazı ise pamuk, keten, kenevir veya geri dönüştürülmüş ahşap malzemelerden elde edilen lifler hatta besin bitkilerinden elde edilen ürünler gibi bitki liflerini (doğal fiber) içerebilir.

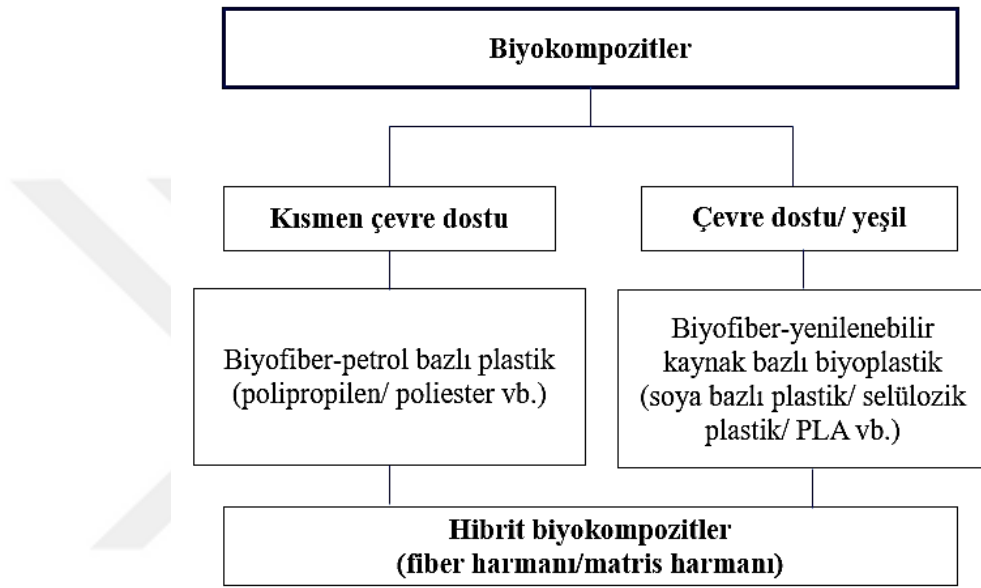
Biyokompozitler, doğal olarak bulunmayan benzersiz özelliklerinden dolayı malzeme dünyası için büyük bir öneme sahiptirler. Ayrıca özellikleri, çeşitli tasarım kombinasyonları ve işleme yöntemlerine göre uyarlanabilir. Bu durum biyokompozitlerin, havacılık, otomotiv, yapı ve inşaat, denizcilik, tüketici ürünleri, elektronik bileşenler gibi farklı sektörlerde kullanılmasını sağlar. Fiber takviyeli polimer matrisli kompozitlerin tasarımı, cam elyafların sentetik plastiklerle emprenye edildiği 1908 yılına dayanan oldukça eski bir prosestir [8]. Bununla birlikte, 1941 yılında Henry Ford, kenevir, sisal ve selüloz bazlı plastiklerden üretilen biyokompozitleri piyasaya sürmüştür. O zamandan beri, biyokompozitlere yönelik birçok araştırma yapılmış ve yukarıda bahsedildiği gibi çeşitli sektörlerde kullanımının genişletilmesinde birçok ilerleme sağlanmıştır. Son zamanlarda, dünyanın dört bir yanındaki bilim insanları ve mühendisler, mevcut tüm ürünlerin karbon ayak izini azaltmaya, biyoplastikleri ve sentetik plastikleri harmanlayarak ve/veya bunları doğal ya da sentetik elyaflarla takviye etmeye odaklanmışlardır.

Mevcut araştırma bulguları, bazı kompozit uygulamalarında, doğal fiberlerin, cam fiberlerle rekabet edebilirliğini göstermiştir.

Genel olarak biyokompozitler (Şekil 1.5) doğal fiber ve petrol türevli biyolojik olarak çözünmeyen polipropilen (PP), polietilen (PE) ve epoksi gibi polimerlerden veya polilaktik asit (PLA) ve polihidroksialkanoat (PHA) gibi biyopolimerlerden yapılan kompozit malzemeler olarak tanımlanmışlardır. Biyokompozitler bitkilerden elde edilen fiber (doğal, biyofiber) takviyeli biyopolimerlerden elde edilir. Ayrıca cam fiber ya da karbon fiber gibi sentetik fiber takviyeli biyopolimerler de biyokompozitler sınıfına girer. Ancak doğal fiberler daha çevre dostu malzemelerdir ve bu tür biyokompozitler bazen “yeşil kompozitler” olarak adlandırılırlar.

Son yıllarda, otomotiv endüstrisi başta olmak üzere endüstriyel uygulamalarda doğal fiberlerin kullanımı önemli derece artış göstermiştir

Son yıllarda, otomotiv endüstrisi başta olmak üzere endüstriyel uygulamalarda doğal fiberlerin kullanımı önemli derece artış göstermiştir. Doğal fiber kompozitlerin, hafif olmaları, düşük maliyetleri, yakıt verimini artırması, geri dönüştürülebilmeleri ve çevre üzerindeki olumlu etkisi gibi çeşitli nedenlerden dolayı otomotiv endüstrisinde sentetik fiber kompozitlerin yerine kullanılmaktadırlar [9].



Şekil 1.5: Biyokompozitlerin sınıflandırılması.

Doğal fiberlerin sentetik fiberler üzerindeki avantajları:

- Düşük maliyetli, düşük yoğunluklu,
- Kabul edilebilir spesifik mukavemet özellikleri,
- Kolay ayırma,
- Karbondioksit tutumu ve biyobozunur olmasıdır.

Çevre dostu biyokompozitler, 21. yüzyılın yeni malzemesi olma ve birçok küresel çevre sorununa kısmi bir çözüm olma potansiyeline sahiptir.

1.3 Biyopolimerler

Son yapılan tanımlamalara göre bir polimerik malzemenin biyopolimer olarak sınıflandırılabilmesi için biyo bazlı ya da biyobozunur olması ya da her iki özelliği de taşıması gerekmektedir. Buradan yola çıkılarak biyopolimerler günümüzde üç ana grupta toplanmaktadır.

Bunlar:

- Biyo-bazlı polimerler,
- Biyo-bazlı biyobozunur polimerler,
- Petrol bazlı biyobozunur polimerlerdir.

Biyopolimer sentezi için kullanılabilecek malzemelere her geçen gün yenileri eklenmeye devam etmektedir. Yaygın olarak kullanılan biyokütleler arasında selüloz, lignin, bitkisel yağlar, mısır nişastası, bezelye nişastası, patates nişastası, şeker kamışı, avokado, yosun ve algler, kaktüs, karides ve mantar sayılabilir. Biyopolimer üretimi için kullanılan kaynakların sürdürülebilir ve doğa dostu olmaları sayesinde hem petrol bazlı hammaddelere ihtiyaç azalmakta hem de daha çevreci bir yaklaşım sergilenmektedir. Örnek vermek gerekirse, Avrupa'nın yıllık polietilen (PE) talebinin fosil bazlı yerine biyo-bazlı kaynaklardan karşılanması durumunda doğaya 42 milyon ton daha az karbondioksit salımı gerçekleşebilir [10].

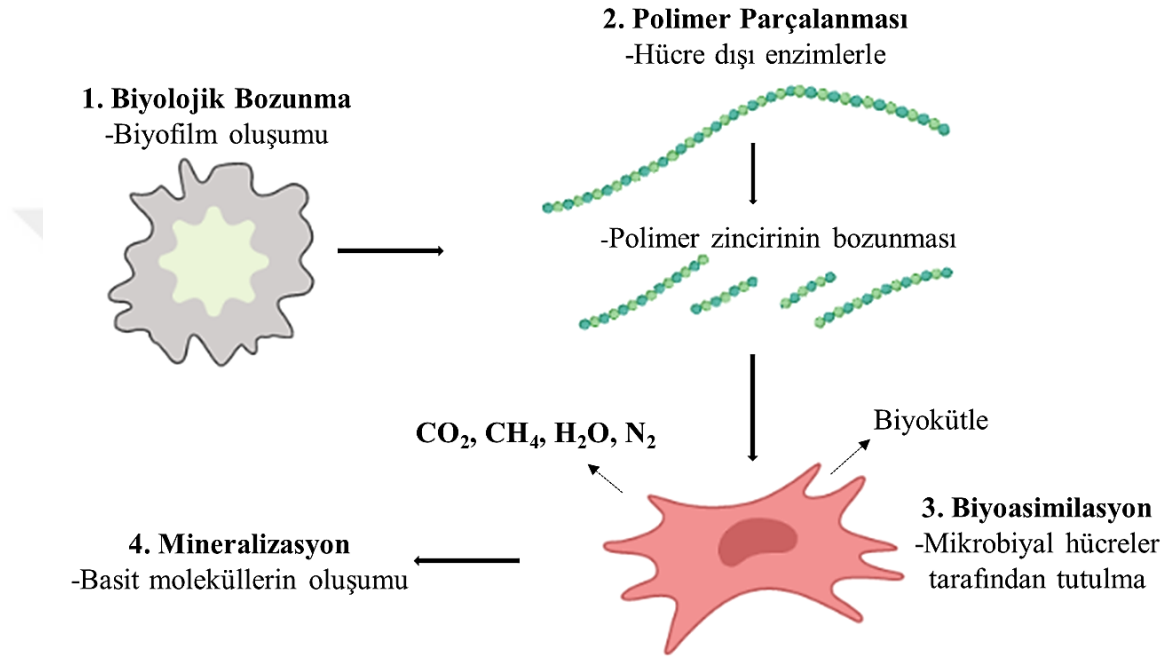
1.3.1 Biyobozunma süreci

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC)'ın tanımına göre biyobozunur polimerler, biyolojik aktivite ile polimer kütlesinin azalarak bozunabilen polimerler olarak tanımlanmıştır. Bir polimer söz konusu olduğunda, biyolojik bozunması sadece enzimlerin katalitik aktivitesi ile değil, aynı zamanda çok çeşitli biyolojik aktivitelerle de ilerler [11]. Biyobozunma, maddeleri karbondioksit, su ve/veya metana metabolize eden mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilen kimyasal bir işlemdir. Genel olarak bir polimerin biyobozunma süreci; biyobozunma, depolimerizasyon, biyoasimilasyon ve mineralizasyon olmak üzere dört adımdan oluşur [12]. İlk adımda, malzemenin yüzeyinde mikrobiyal film oluşumu ile polimer malzemenin daha küçük parçalara ayrılması gerçekleşmektedir. Biyofilm mikroorganizmaları, polimer zincirinin oligomere, dimerlere veya monomere depolimerizasyonunu katalize eden hücre dışı enzimler salgılar. Bu şekilde üretilen küçük moleküllerin mikrobiyal hücreye alınması ve daha sonraki birincil ve ikincil metabolitlerin üretimi, asimilasyon adı verilen bir süreçtir [13]. En son aşamada ise bu metabolitler mineralize edilir ve CO₂, CH₄, H₂O ve N₂ gibi son ürünler oluşur ve çevreye salınır (Şekil 1.6).

Biyo-bazlı polimerler, malzeme ya da ürünün kısmen de olsa yenilenebilir biyokütle kaynaklarından elde edildiği anlamını taşımaktadır.

Biyopolimerler için yaygın kullanılan biyokütle örnekleri arasında mısır, şeker kamışı ve selüloz yer almaktadır. Yaygın olarak kullanılan plastiklerin büyük çoğunluğu fosil yakıtlardan elde edilirken biyo-bazlı polimerler ise yenilenebilir kaynaklardan elde ediliyor.

Biyo-bazlı polimerler fosil bazlı muadilleriyle eşdeğer özelliklere sahip olup aynı zamanda karbon ayak izinin azaltılmasını sağlamaktadırlar.



Şekil 1.6: Biyobozunma süreci.

Biyo-bazlı ve biyobozunur terimleri genellikle birbirleriyle karıştırılmaktadır. Biyobozunma malzemenin doğal ya da sentetik kaynağına bağlı olmayıp daha çok onu oluşturan moleküllerin kimyasal yapısıyla alakalıdır. Daha açık anlatmak gerekirse biyo-bazlı bir polimerik malzeme biyobozunur özellik taşımayabilir veya tamamen petrol bazlı bir polimerik malzeme de biyobozunur özellikte olabilir.

Biyo-bazlı polimerik malzemelerin petrol bazlılara göre üstün olduğu bir çok özellik vardır. Öncelikle biyo-bazlı polimerler fosil yakıtların daha az kullanılmasını ve bu sayede karbon ayak izini ve sera gazı salımını azaltılmaktadır. Kullanılan biyokütle kaynaklarının yeniden üretilebilir olması (en az yılda bir kez ürün hasadı gerçekleştiği düşünülebilir) biyo-bazlı polimer üretimi sürdürülebilir olmaktadır. Biyoküteller daha sonra enerji üretimi için de kullanılabilirler. Ayrıca bu malzemeler

biyobozunurluk özelliği de taşıyorsa doğaya bırakıldıklarında herhangi bir kirliliğe de yol açmamaktadırlar [14,15].

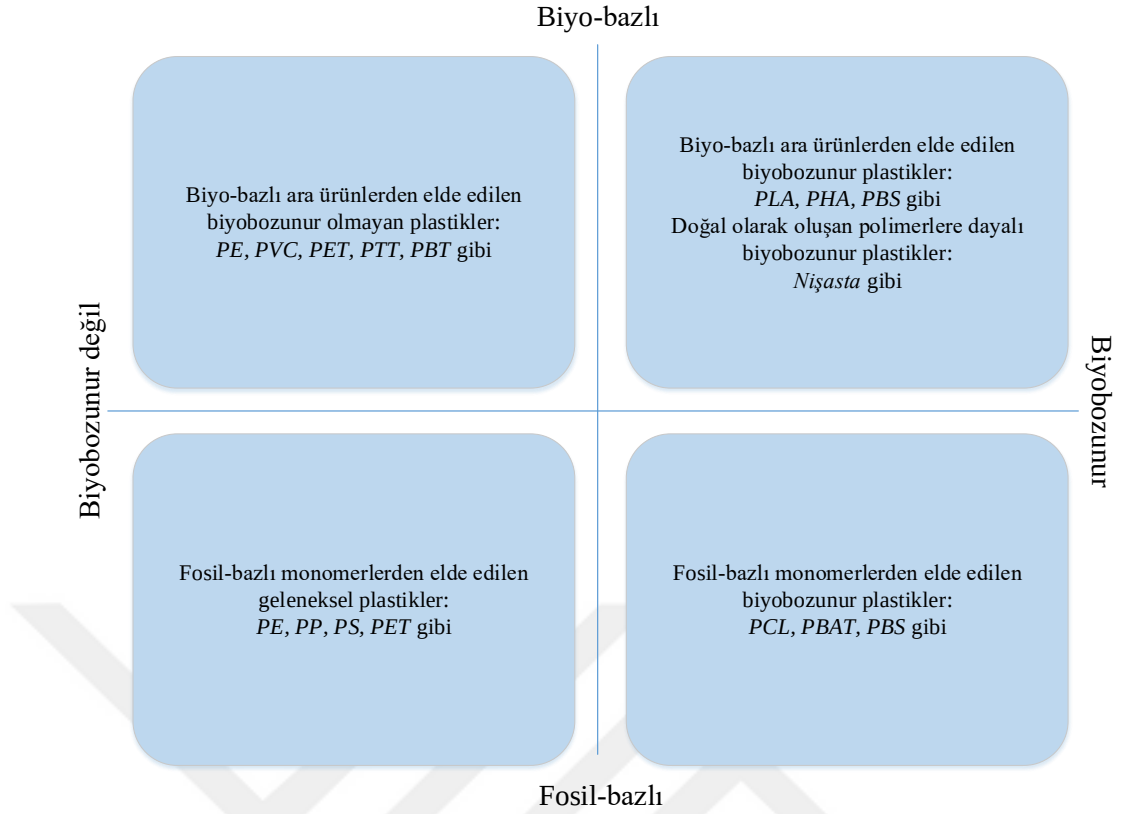
Fosil bazlı üretilen ve küresel anlamda çok yaygın kullanılan polietilen (PE), polipropilen (PP) ve polivinil klorür (PVC) gibi plastikler de yenilenebilir kaynaklardan -en yaygın olarak biyoetanolden- sentezlenebilir. Bio-PE halihazırda büyük ölçekte üretilmektedir. Bio-PP ve Bio-PVC sentezinin de yakında bu eğilimi takip edeceği bekleniyor. Kısmen biyo-bazlı polietilen tereftalat (PET) hem teknik uygulamalar hem de ambalajlama için kullanılmaktadır. Poliamit (PA), politrimetilen tereftlat (PTT) ve polibütlen tereftalat (PBT) gibi poliesterler, poliüretan (PUR) ve poliepoksiler biyo bazlı ancak biyolojik olarak bozunmayan yüksek performanslı plastiklere örnek olarak verilebilir. Başlıca tekstil ve otomotiv uygulamaları olmak üzere çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar.

Biyo-bazlı biyobozunur plastikler, nişasta ve selüloz türevleri, polilaktik asit (PLA) ve polihidroksialkanoat (PHA) gibi poliesterlerden oluşmaktadır. Selüloz malzemelerin (rejenere-selüloz veya selüloz-asetat) aksine, endüstriyel ölçekte sadece son birkaç yıldır kullanılmaktadır. Şimdiye kadar daha kısa ömürlü ürünler için kullanılan bu plastik sınıfı, süksinik asit, bütandiol, propandiol ve yağ asidi türevleri gibi çeşitli biyo-bazlı monomerlerin üretime katılması ile hızla büyümektedir. Tüm gelişmeler yenilikçi ve rekabetçi ürünlerle karşımıza çıkan biyoplastiklerin, polimer endüstrisini şekillendirme potansiyeli taşıdığını işaret etmektedir [14].

Fosil bazlı polimerlerden biyobozunur özellik taşıyanlar ise nispeten küçük bir grubu oluşturmaktadır. Diğer biyoplastiklerle kombinasyon hâlinde kullanılmaları ile hem biyobozunur özellikte hem de mekanik dayanımı yüksek malzemeler üretilmektedir [16]. Oldukça sınırlı çeşitliliğe sahip bu alan geliştirilmeye açık görünmektedir (Şekil 1.7).

Yeni malzeme çözümleri aramak ve sürdürülebilir üretim ve tüketim hedefini takip etmek için biyoplastiklerin birçok avantajı vardır. Biyoplastik üretmek için yenilenebilir kaynakların kullanımı da oldukça önemlidir:

- Yıllık bazda (en az) yetiştirilecek kaynaklar, kaynak verimliliğini artırır.
- Malzemelerin ve ürünlerin karbon ayak izinde ve sera gazı emisyonlarında azalma meydana gelir.
- Fosil kaynakların adım adım yerini alarak daha sürdürülebilir ürünler elde edilmektedir [16].

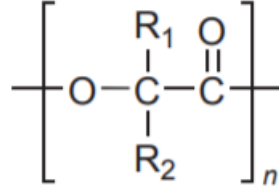


Şekil 1.7: Plastik malzeme türlerinin genel sınıflandırılması.

1.3.2 Biyo-Bazlı Biyobozunur Polimerler

1.3.2.1 Polilaktik asit (PLA)

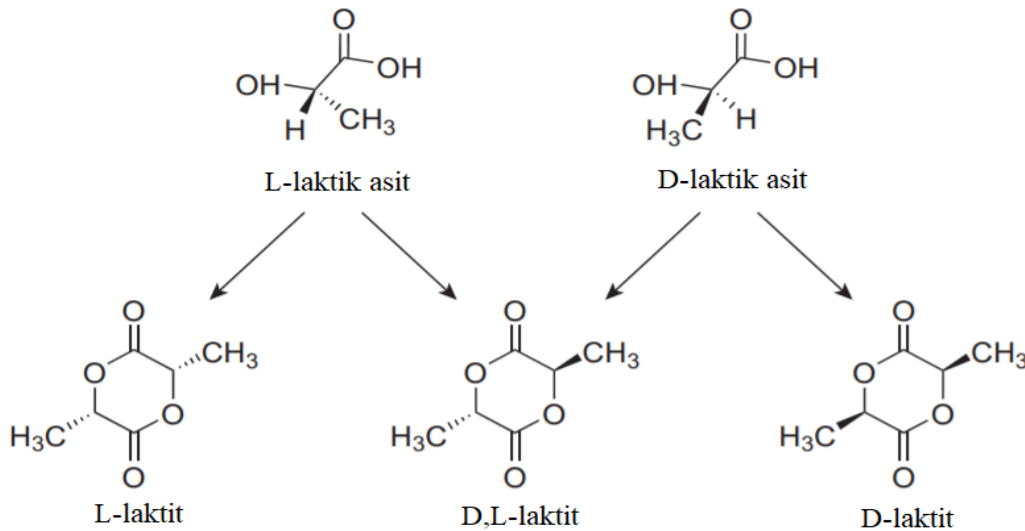
PLA, omurgasındaki kararsız ester bağlarından kaynaklanan tek kullanımlık ve hidrolitik olarak bozunabilir doğası bakımından iyi bilinen bir poli (α -ester) 'dir (Şekil 1.8). Çoğunlukla siklik laktit molekülünün halka açılması polimerizasyonu ile elde edilen PLA, Şekil 1.8'de gösterildiği gibi tekrarlayan bir ester ($C_3H_4O_2$) n birimine sahiptir. Burada R_1 hidrojen ve R_2 metil grubunu temsil eder. PLA ilk olarak laktik asidin kondenzasyonu ile Théophile-Jules Pelouze tarafından 1845'in başlarında sentezlenmiştir. Ancak başlangıçta PLA'nın, düşük molekül kütlesi ve yüksek maliyeti nedeniyle kullanımı sınırlıydı. Cargill firması, PLA'yı laktit molekülünün halka açılması polimerizasyonu ile yüksek molekül kütleli olarak üretmeyi başarmış ve bu prosesin daha yaygın olarak kullanımını sağlayarak ticarileştirmiştir [17]. Günümüzde PLA, biyolojik olarak parçalanabilen ambalajlama, dokuma ve dokuma olmayan tekstil ürünleri, biyomedikal cihazlar ve elektroniklerle birlikte birçok alanda kullanılmaktadır. Geleneksel plastik ambalajlara olan çevresel kaygı, PLA gibi biyobozunur malzemelere olan dünya çapında talebi arttırmıştır.



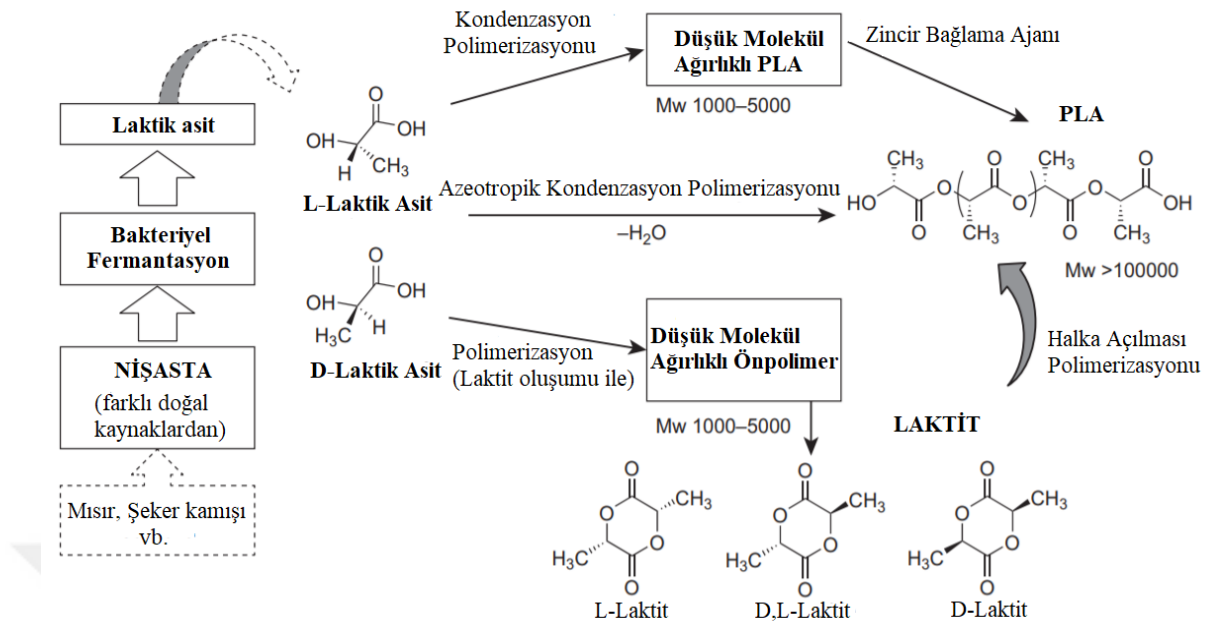
Şekil 1.8: Poli(α -ester)'in tekrarlayan birimi.

Temel PLA yapı taşı, hem petrokimyasal yoldan hem de şeker kamışı, manyok, mısır ve tapyoka gibi kaynaklardan şekerlerin fermantasyonundan elde edilen laktik asittir. L-laktik asit ve D-laktik asit olmak üzere iki adet stereo izomer formuna sahiptir (Şekil 1.9). Polikondensasyon, azeotropik kondenzasyon ve halka açılması polimerizasyonu yoluyla PLA sentezi gerçekleştirilebilir (Şekil 1.10).

Laktik asidin doğrudan kondenzasyon polimerizasyonu, zincir uzunluğunu arttırmak için harici birleştirme ajanları kullanılmadığı sürece, transesterifikasyon gibi yan reaksiyonlar olduğundan çoğu zaman kullanılamaz, düşük molekül kütleli ve kırılgan polimerleri verir [17]. PLA sentezi için doğrudan kondenzasyon polimerizasyonu, laktik asidin hidroksil ve karboksilik asit gruplarının reaksiyonunu ve bu reaksiyon sırasında oluşan suyun uzaklaştırılmasıyla gerçekleştirilir (Şekil 1.11). Bu şekilde gerçekleşen PLA sentezi üç ana aşamaya ayrılabilir: (a) serbest su içeriğinin yapıdan uzaklaştırılması, (b) oluşan oligomerlerin polikondenzasyonu ve (c) yüksek moleküler ağırlıklı PLA'nın eriyik polikondenzasyonudur. Bu reaksiyonun farklı bir çeşidi, yüksek molekül kütleli PLA verebilen laktik asidin azeotropik kondenzasyon polimerizasyonudur [18].

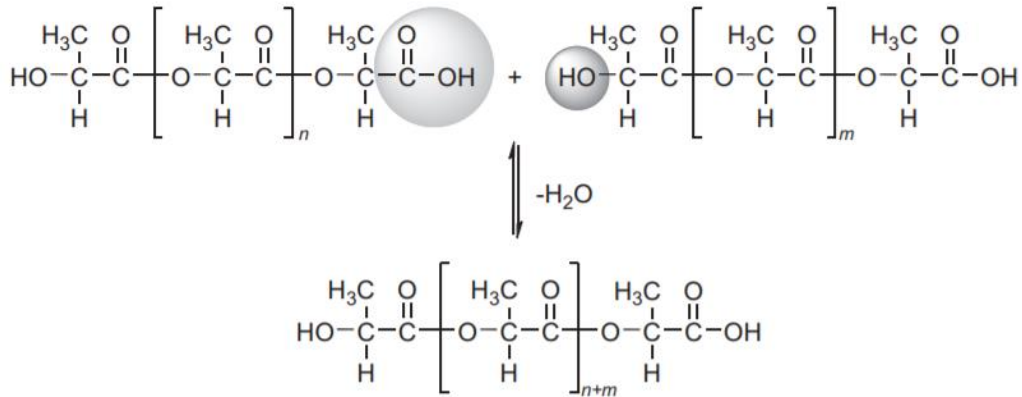


Şekil 1.9: Laktit molekülünün stereo izomerleri.



Şekil 1.10: PLA üretim yolları.

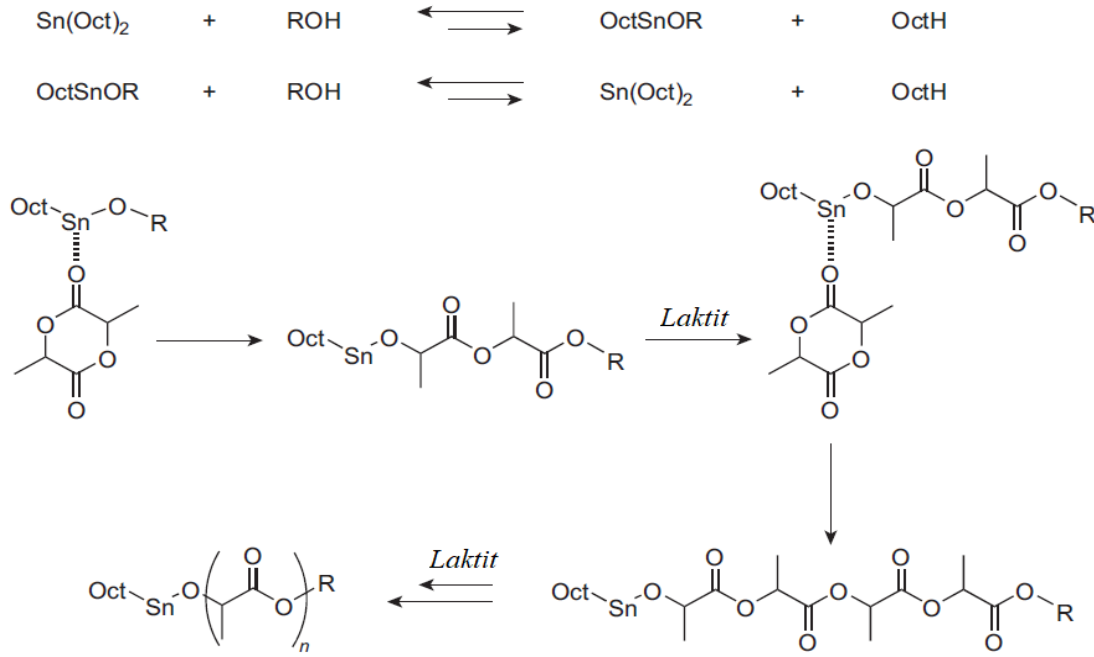
Yüksek molekül kütleli PLA sentezi için en etkili yöntem ise laktik asidin siklik bir dimeri olan laktitin halka açılması polimerizasyonudur [17]. Şekil 1.9’da L-laktik asit D-laktik asitin iki asimetrik karbonu ve üretilen L-laktit, D-laktit ve D,L-laktit molekülleri görülmektedir.



Şekil 1.11: Doğrudan kondenzasyon ile laktik asitten poli(laktik asit) üretimi.

Halka açılması polimerizasyonu (ROP), büyük ölçekli üretim için uygun bir yöntemdir ve kontrollü, ürüne istenilen özellikler verilebildiğinden dolayı ticari olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Ayrıca bu üretimde, erime, kütle, çözelti ve süspansiyon polimerizasyon gibi çeşitli polimerizasyon teknikleri de kullanılabilir. ROP yöntemiyle PLA üretiminde birçok katalizör kullanılabilir. Bu katalizörlerin çoğu

kalayın (Sn) alkoksitleridir; ancak alüminyum (Al), bakır (Cu) ve çinko (Zn) alkoksitleri de kullanılmaktadır. Bunlar arasında kalay oktanat, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, (kalay(II) 2-etilhekzanoat) organik çözücüler ve erimiş laktitte iyi çözünürlük, depolama sırasında iyi stabilite ve mükemmel katalitik aktivite gibi çeşitli nedenlerden dolayı en yaygın olarak kullanılan katalizördür (Şekil 1.12). Tıbbi ve gıda uygulamalarında kullanılmasına izin veren iyi bir biyolojik güvenliğe sahiptir ve ABD Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından onaylanmıştır.

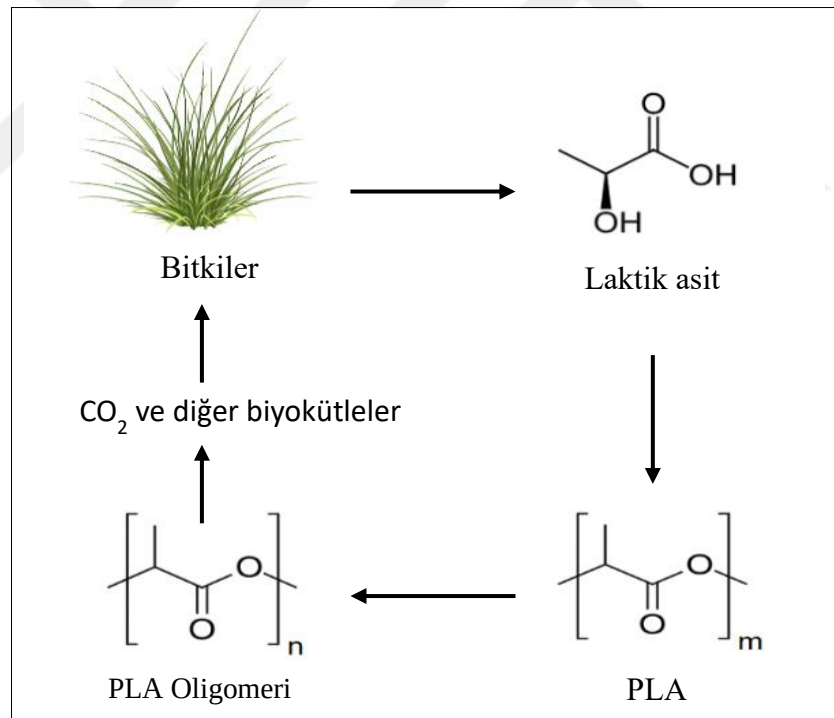


Şekil 1.12: Halka açılması polimerizasyonu ile PLA üretimi.

$\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ve alkolün ortak başlatıcı olarak kullanılarak laktit bileşiğinin halka açılması polimerizasyonu (ROP) klasik “koordinasyon-ekleme mekanizması” Şekil 1.12’de gösterilmiştir. [19,20]. İlk adımda, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ alkol ile reaksiyona girerek kalay alkoksit meydana gelmiştir. İkinci adımda, laktit moleküllerinin karbonil oksijen atomlarından biri, laktit karbonil grubunun elektrofilikliğini ve alkoksitin nükleofilikliğini artıran kalay alkoksitin kalay atomu ile koordine kovalent bağ oluşturur. Üçüncü adımda, açıl-oksijen bağı (karbonil grubu ile laktitin endosiklik oksijeni arasında oluşan bağ) kalay-oksijen bağına girmek için açılır. Son olarak, laktitlerin yapıya girmesi ile yüksek molar kütle PLA üretilmiş olur [20–22].

PLA molekül ağırlığı yeterince yüksek olduğunda suda çözünmez. Ancak PLA bozunmaya maruz kaldığında su, polimer matrisine nüfuz eder ve amorf fazdaki kimyasal bağlara saldırarak ester grubu üzerindeki hidroliz sonucu uzun polimer zincirlerini önce daha kısa olana, en sonunda ise düşük moleküler ağırlıklı suda

çözünen oligomer ve monomere dönüşür [23]. Suda çözünen oligomerler böylece polimerik matrisi çevreleyen sulu ortama bir kaçış oluşturur. Bozunma, ester hidrolizini otokataliz ettiği bilinen karboksilik zincir uçlarının sayısında bir artışa neden olur. PLA'nın hidroliz mekanizmaları ve davranışları, malzemeler ve hidroliz ortamı dahil olmak üzere çeşitli faktörlerden etkilenir. Polilaktitlerde çözünür oligomerlerin difüzyon katsayıları öncelikle molar kütle, matrisin şişme derecesi, makromoleküler konformasyonu, sertlik, kimyasal yapı, moleküler ağırlık, moleküler ağırlık dağılımı safsızlığı/ monomer kalıntısı, stereokimya, zincir hareketliliği ve kristallik gibi faktörlere bağlıdır [24]. Kristalin alan amorf kısımdan biyolojik bozunmaya karşı daha dirençlidir. Polimerik zincirin hidrofobik ve hidrofilik karakterleri biyodegradasyon sürecini belirgin şekilde etkiler. Çözünür karboksil sonlu oligomerlerin salımı, çevresindeki sulu ortamdaki çözünürlüklerine bağlıdır. Bu nedenle pH, iyonik güç, sıcaklık ve tamponlama kapasitesi gibi faktörler önem kazanır (Şekil 1.13).

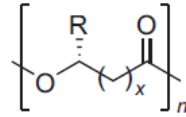


Şekil 1.13: PLA'nın yaşam döngüsü.

1.3.2.2 Polihidroksialkanoatlar

Polihidroksialkanoatlar veya PHA'lar, tekrarlanan ünitelerinin beta pozisyonunda farklı yan (pendant) gruplara sahip olan alifatik biyobozunur polyesterlerdir; temel yapıları Şekil 1.14'te gösterilmiştir. Hem homopolimer hem de kopolimer olarak bulunan bakteriyel olarak sentezlenmiş polimerlerin bir ailesidir. PHA ailesi içindeki

ilk polimer, yan (pendant) metil grubuna sahip genellikle P(3HB) olarak kısaltılmış olan poli(3-hidroksibutirat) (PHB)'dir. Bakteriler ve algler tarafından üretilen yüksek kristallik derecesine sahip bir polimerdir [16]. PHB birçok uygulama için uygun olmayan kırılmalığa ve sertliğe sahiptir. PHB'nin mekanik ve fiziksel özellikleri, biyobozunur olması dışında PP'ye benzer şekillerdedir. PHA ailesinin bir sonraki üyesi, bir yan etil grubuna sahip, poli(3-hidroksivalerat) veya PHV'dir. PHB gibi bir yan metil grubu yerine bir etil grubuna (HV birimi) sahip olmak PHV'ye PHB'den daha fazla esneklik ve daha az kristallik özelliği verir. HV ünitelerinin PHB omurgasına dahil edilmesi, bir dizi PHBV kopolimerinin oluşumuna yol açar. Bu durum PHB'nin işlem penceresini geliştirir; çünkü esneklik, çekme dayanımı, kırılmadaki uzama ve termal stabilite gibi istenen özellikler HV içeriğine göre değişebilir. Bu kopolimerler Monsanto firması tarafından Biopol ticari ismi altında üretilmektedir.



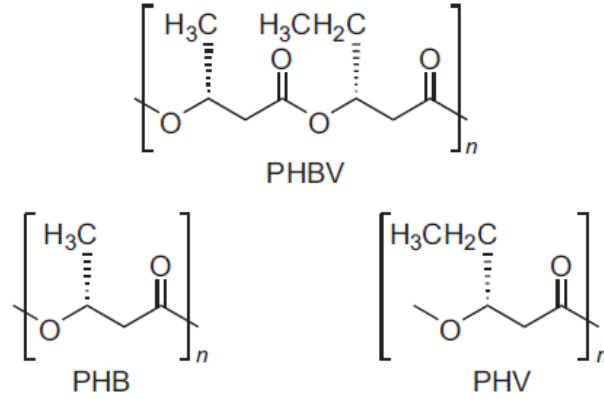
Polihidroksialkanoatlar (PHAs)

R Grupları	Polimerler	Kısaltmalar
X = 1		
Hidrojen	Poli(3-hidroksipropanoat)	PHP
Metil [-CH ₃]	Poli(3-hidroksibütanoat)	PHB
Etil [-CH ₂ CH ₃]	Poli(3-hidroksivalerat)	PHV
Propil [-(CH ₂) ₂ CH ₃]	Poli(3-hidroksiheksanoat)	PHHex
Pentil [-(CH ₂) ₄ CH ₃]	Poli(3-hidroksioktanoat)	PHO
Heptil [-(CH ₂) ₆ CH ₃]	Poli(3-hidroksidekanoat)	PHD
X = 2		
Hidrojen	Poli(4-hidroksibütirat)	P(4HB)
X = 3		
Hidrojen	Poli(5-hidroksivalerat)	P(5HV)

Şekil 1.14: Polihidroksialkanoat ailesi.

Şekil 1.15'te, PHB, PHV ve PHBV'nin kimyasal yapısı gösterilmektedir. PHA ailesindeki diğer polimerler polihidroksiheksanoat (PHHex), polihidroksioktanoat (PHO), polihidroksidekanoat (PHD), polihidroksi-5-fenilvalerat (PHPV) ve bunların karışımlarını içerir. PHA'ların üretimi, fosil bazlı polimerlere ve ayrıca PLA ve PBS gibi bazı biyobazlı polimerlere kıyasla hala küçük ila orta ölçekte devam etmektedir. Karmaşık bakteriyel sentez yolları ve saflaştırma işlemi, prosesin düşük verimde gerçekleşmesini sağlayarak üretimi sınırlandırır; bu durum da yüksek üretim maliyetlerine neden olur.

P&G (ABD), Biomer Inc. (Almanya), Tianan Biologic (Çin) ve PHB Industrial (Brezilya) gibi dünyadaki çeşitli şirketler PHA ailesinden, polimerleri üretmektedirler [25].



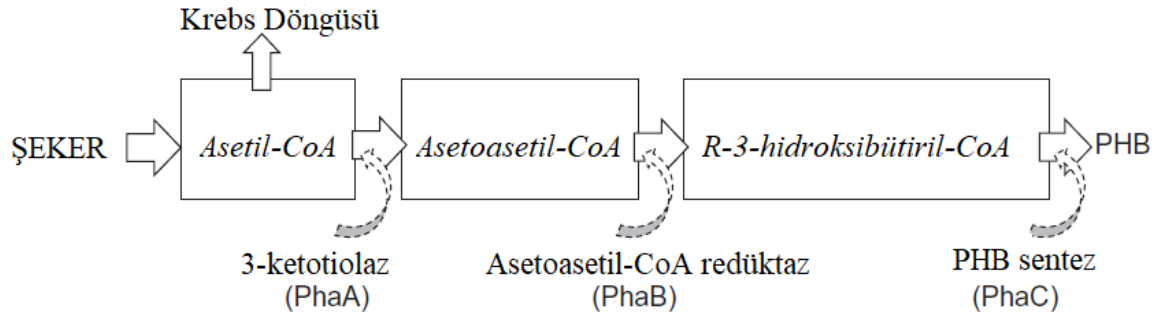
Şekil 1.15: PHB, PHV ve PHBV'nin kimyasal yapıları.

PHA'ların üretimi, fosil bazlı polimerlere ve ayrıca PLA ve PBS gibi bazı biyobazlı polimerlere kıyasla hala küçük ila orta ölçekte devam etmektedir. Karmaşık bakteriyel sentez yolları ve saflaştırma işlemi, prosesin düşük verimde gerçekleşmesini sağlayarak üretimi sınırlandırır; bu durum da yüksek üretim maliyetlerine neden olur. P&G (ABD), Biomer Inc. (Almanya), Tianan Biologic (Çin) ve PHB Industrial (Brezilya) gibi dünyadaki çeşitli şirketler PHA ailesinden, polimerleri üretmektedirler [25].

PHA'lar besin sınırlaması altında Gram-negatif ve Gram-pozitif bakteriler tarafından sentezlenir ve saklanır. Bu sentez, çok çeşitli substratların, özellikle şekerler (örneğin, glikoz, sukroz ve ksiloz), yağ asitleri, alkanlar, alkenler ve alkanoik asitlerin fermantasyonu yoluyla meydana gelmektedir [26]. PHA familyasındaki bütün polimerler, tamamen biyosentetiktir ve biyolojik olarak polimerize edilir, bu yönüyle diğer biyobazlı polimerlerden ayrılırlar [27]. PHA ailesinin çeşitli üyelerinden sadece PHB, PHBV ve poli (3-hidroksiheksanoat-ko-3-hidroksikotanoat) (P(HHco-HO)), yüksek verimlilikle nispeten yüksek konsantrasyonlarda üretilmiştir [28].

Poli(3-hidroksibutirat) (PHB) ilk olarak 1926'da *Bacillus megaterium* bakterisinde Lemoige tarafından keşfedilmiştir [26]. PHB üç aşamalı bir metabolik yolla üretilmektedir (Şekil 1.16) [29]. İlk olarak, asetil-CoA'nın iki molekülü, asetoasetil-CoA'yı oluşturmak için 3 ketotiolaz (PhaA) kullanılarak birleştirilir. İkinci olarak, 3-hidroksibutiril-CoA, asetoasetil-CoA'nın, asetoasetil-CoA redüktaz (PhaB) enzimi

kullanılarak NADH ile indirgenmesi yoluyla üretilir. Son olarak, PHB, PHB sentez (PhaC) enzimi kullanılarak 3-hidroksibütiril-CoA'dan polimerize edilir; koenzim-A serbest bırakılır. Normal bakteriyel üreme sırasında, 3-ketotiaz Krebs döngüsünden salınan serbest koenzim-A tarafından inhibe edilecektir. Bununla birlikte, eğer asetil-CoA'nın Krebs döngüsüne girişi, örneğin karbon dışı besin sınırlaması gibi, kısıtlanmışsa, aşırı asetil-CoA, PHB biyosentezine kanallanır [30].



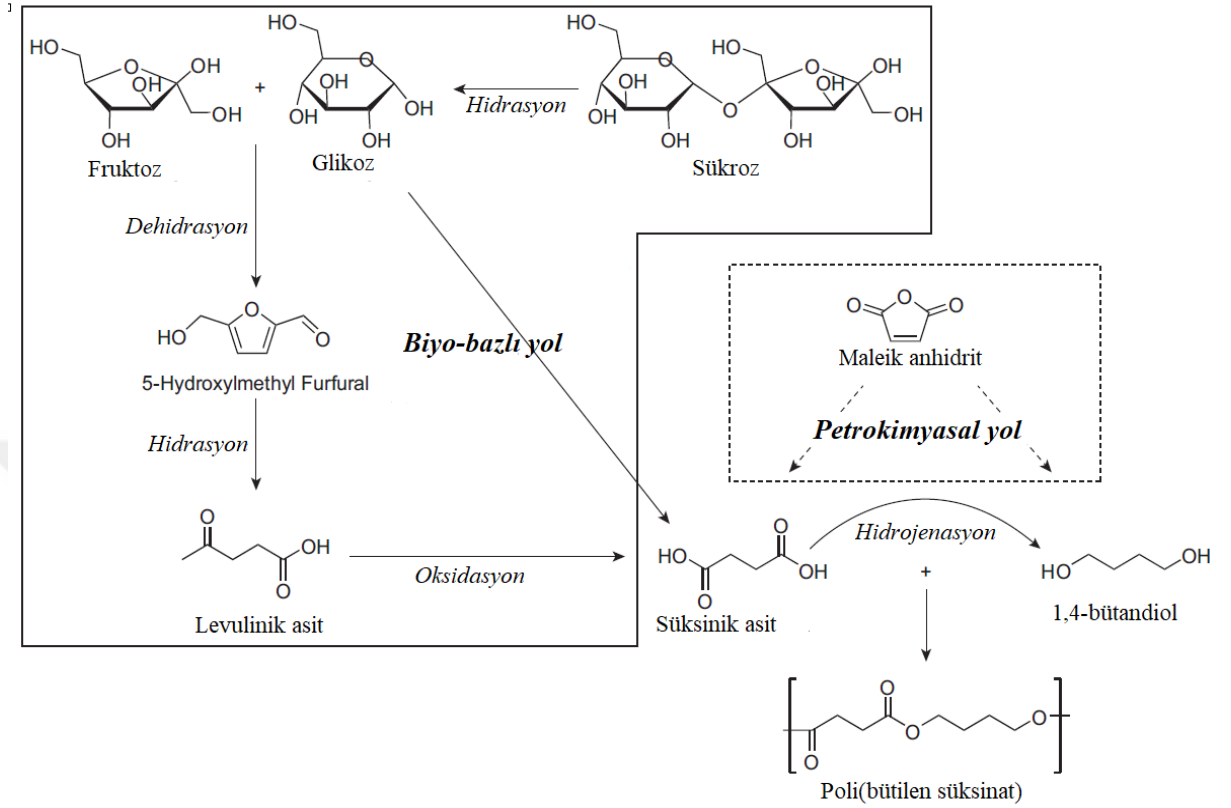
Şekil 1.16: PHB üretiminde görülen biyosentez adımları.

1.3.2.3 Poli(Bütlen Süksinat)

PBS hem fosil hem de biyo-bazlı biyobozunur olan tek polimerdir. Yani bu polimer, hem petrokimyasal hem de doğal hammaddelerden üretilebilir. PBS, süksinik asit (1,4-bütandiasit) ve 1,4-bütandiol'ün (BDO) adım polimerizasyonu ile üretilen bir alifatik poliesterdir. PBS, mekanik özellikler açısından PP'ye oldukça benzer ve birçok diğer biyoplastiklerle (örneğin polilaktik asit) karşılaştırıldığında, daha yüksek bir ısıl eğilme (heat deflection) sıcaklığına sahiptir ve daha tok bir yapı sergiler.

Biyo-bazlı PBS üretimi, birkaç yolla mümkündür; Şekil 1.17, PBS sentezi için biyo-bazlı ara ürünleri üretmek için mevcut ya da öngörülen yolları özetlemektedir. Günümüzde hem süksinik asit hem de BDO normalde petrokimyasal kaynaklardan üretilmiş maleik anhidritlerden üretilmektedir. Bununla birlikte, petrokimyasal süksinik asit (maleik anhidritin hidrolizi) pahalıdır ve ağırlıklı olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, daha düşük maliyetli olan biyo-bazlı süksinik asidin daha fazla talebe yol açacağı tahmin edilmektedir. BDO, bir hidrojenasyon reaksiyonu yoluyla süksinik asitten üretilebilir; böylece biyo-bazlı PBS üretimini doğrudan biyo süksinik asit oluşumuna bağlı olur. Biyo-süksinik asidin büyük ölçekli üretimi için oldukça umut verici iki yol söz konusudur. Bunlardan ilki, doğrudan süksinik asit üretmek için glikozun fermantasyonu ve ikincisi ise sükrozdan kaynaklı diğer biyo-bazlı ara ürünlerden fermantasyonudur.

Sükroz, glikoz ve fruktoza hidratlanıp daha sonra dehidrasyon ile 5-hidroksimetil furfural (HMF) meydana gelir. HMF ise bir oksidasyon reaksiyonu ile süksinik aside dönüştürülen levulinik aside hidratlanır [31,32].



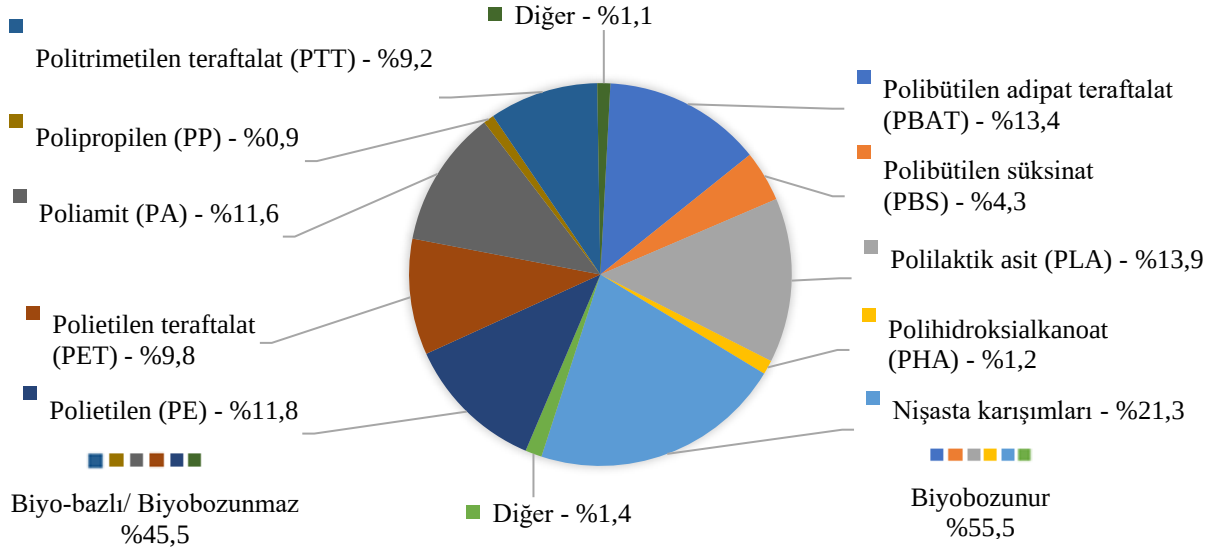
Şekil 1.17: Poli(bütadien süksinat) üretim yolları.

PBS'nin harmanları (blend) iki kategoriye ayrılır: Tamamen biyobozunur harmanlar ve biyobozunur olmayan polimerlerle olan harmanlardır. PBS polimerleri, polilaktik asit (PLA), polihidroksialkananoatlar (PHA'lar) veya termoplastik nişasta (TPS) gibi diğer biyo-bazlı polimerler ile çok iyi bir harman elde edilebilir. PBS ayrıca polistiren (PS) ve polikarbonat (PC) gibi diğer biyobozunur olmayan polimerlerle de harmanlanıp kullanımı mevcuttur.

1.3.3 Dünya biyoplastik pazarı

Günümüzde biyoplastik üretimi yıllık plastik üretiminin yaklaşık olarak %1'lik kısmına karşılık geliyor. Bu oran oldukça düşük görünmesine rağmen taleplerin ve ürün çeşitliliğinin artmasıyla birlikte biyoplastiklerin pazar hacmi sürekli olarak büyümeye devam ediyor. Son piyasa verilerine göre, 2019 yılında yaklaşık 2,11 milyon ton olan biyoplastik üretiminin 2024 yılında 2,43 milyon tona ulaşması öngörülmüyor.

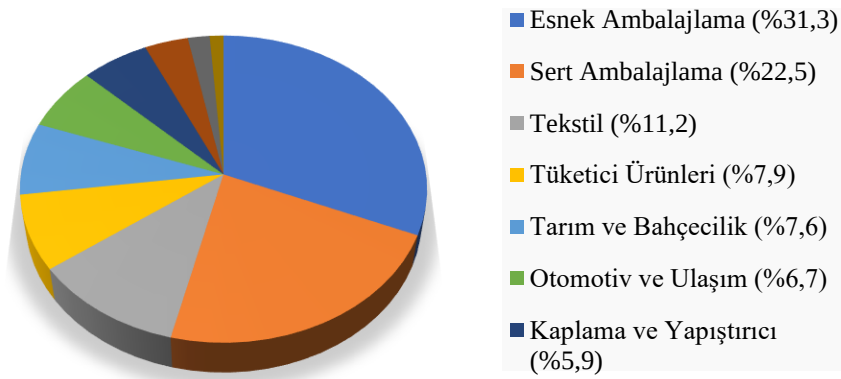
Şekil 1.18'e bakıldığında biyo-bazlı olup biyobozunmaz yapıdaki polietilen (PE) küresel anlamda en fazla üretilen biyopolimerdir. Onu takip eden ise poliamit (PA) polimeridir [33].



Şekil 1.18: Sektörlere göre küresel biyoplastik üretimi (2019).

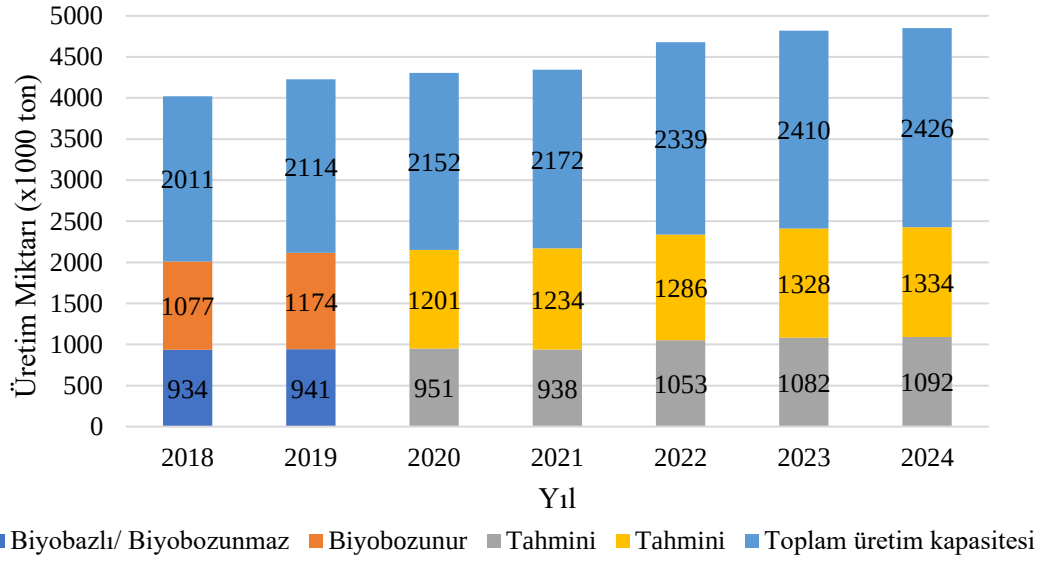
Küresel anlamda biyoplastikler en fazla ambalajlama sektöründe kullanılmaktadır (Şekil 1.19).

Ambalaj sektörünü ise tekstil ve tüketici ürünleri sektörü takip etmektedir [32].



Şekil 1.19: Malzeme türüne göre küresel biyoplastik üretimi (2019).

Küresel anlamda biyoplastik üretim miktarı 2018 yılından itibaren artış göstermektedir. Biyobozunur plastikler biyobazlı olup biyolojik olarak bozunmayan plastiklere göre daha fazla üretilmektedir ve gelecek yıllarda da artacağı tahmin edilmektedir (Şekil 1.20) [32].

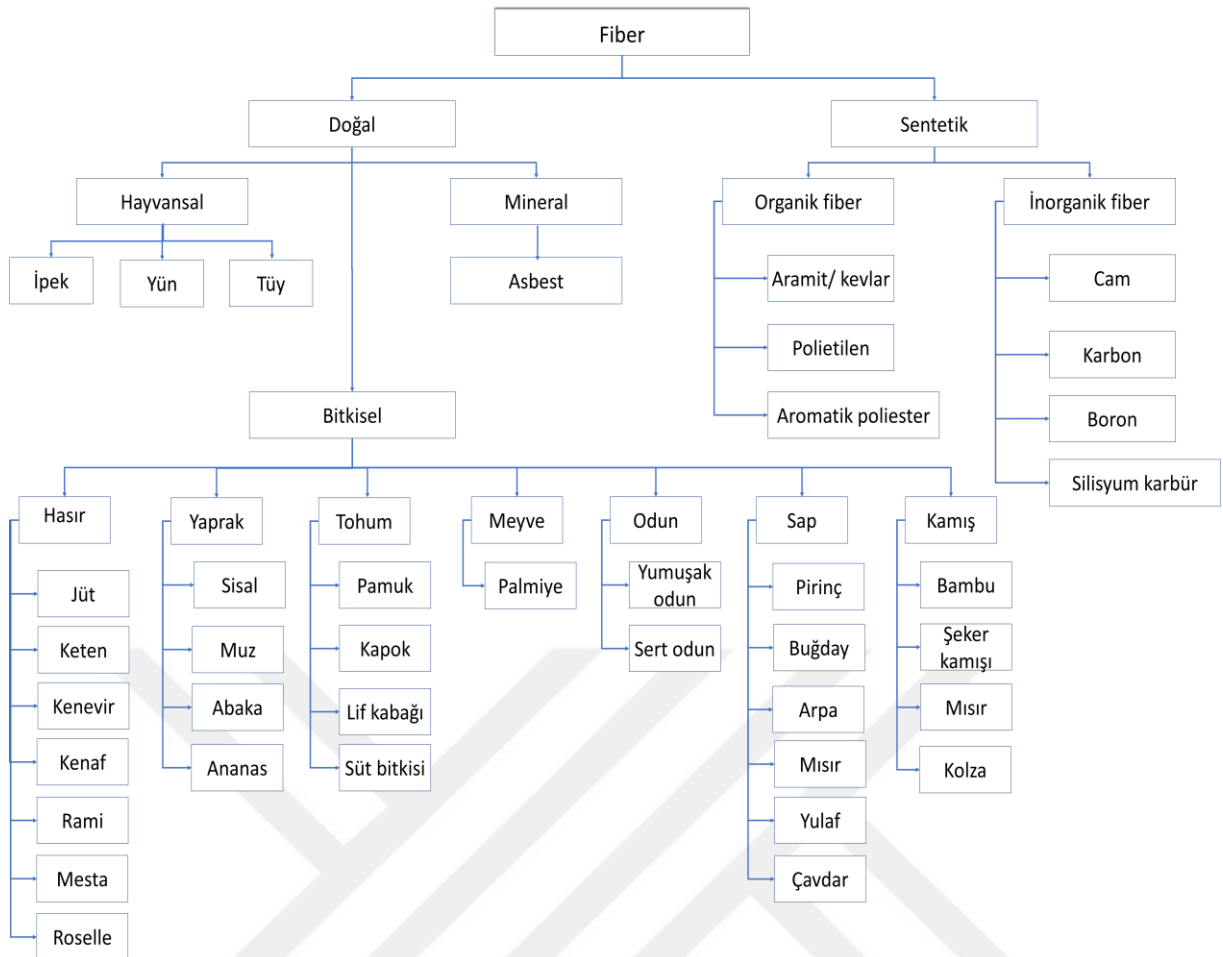


Şekil 1.20: Küresel biyoplastik üretim miktarları (2019).

1.4 Bitkisel Fiberler

Fiberler, doğal fiberler ve sentetik fiberler olmak üzere başlıca iki ana gruba ayrılırlar. Doğal fiberler de kökenlerine göre bitkisel, hayvansal ve mineral fiberler olmak üzere kendi içlerinde daha alt grupları oluştururlar. Bitkisel fiberler, biyokompozitlerde takviye elemanı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Biyolojik açıdan, bitki lifleri, sklerenkima hücreleri adı verilen bitki gövdesine mekanik stabilite veren başlıca lignoselülozik bir ikincil hücre duvarlarından oluşurlar. Genel olarak kimyasal yapısında büyük oranda selüloz, hemiselüloz ve lignin içeren bitkisel fiberlere lignoselülozik fiberler denilmektedir (sadece pamuk fiberlerinde lignin yapısından söz edilemez). Bitkisel fiberlere pamuk, keten, kenevir, rami, jüt, sisal örnek olarak verilebilir. İçerisinde özellikle lignoselülozik fiberlerin bulunduğu, fiberlere ait genel bir sınıflandırma Şekil 1.21’de gösterilmiştir [34].

Bitkisel fiberler, en anlaşılır şekilde, fiberlerin elde edildiği bitki kısımlarına göre sınıflandırılabilirler. Bu şekilde sınıflandırılan fiberlerin ortak özellikleri daha fazladır. Örneğin hasır (bast) lifleri esnek ve yumuşak; yaprak lifleri ise daha az esnek ve serttir [35]. Hasır fiberleri, çift çenekli bitki sapları kabuğundan veya floem kısmından elde edilen fiberlerdir. Bireysel fiberlerden oluşan teknik hasır fiberleri demetler (hüzmeler) halindedir. Bitkisel fiberlerin elde edildiği bitki kısımlarına göre sınıflandırılma şeklinde de tam bir beraberlik gözlenmemiş, fiber bitkileri farklı araştırmacılar tarafından değişik şekillerde sınıflandırılmıştır.



Şekil 1.21: Fiberlerin sınıflandırılması.

Farklı araştırmacılar tarafından yapılan bu sınıflandırmaların ışığı altında, bitkisel fiberlerin elde edildiği bitki kısımlarına göre 5 grupta sınıflandırılabilir [36]. Bu gruplardan sap fiberlerini 6, yaprak fiberlerini de 2 alt gruba ayrılabilir (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1: Bitkisel fiberlerin sınıflandırılması.

A- Tohumlarından fiber elde edilen bitkiler
B- Saplarından fiber elde edilen bitkiler
1- Çift çenekli bitki saplarından elde edilen hasır (bast) fiberleri
2- Hasır şeritleri
3- Odun fiberleri
4- Tek çenekli bitki saplarından elde edilen fiberler
5- Tam ve bölünmüş saplar
6- Öz fiberler
C- Yapraklarından fiber elde edilen bitkiler
1- Yaprak fiberleri
2- Tam yapraklar ve yaprak şeritleri
D- Meyvelerinden fiber elde edilen bitkiler
E- Köklerinden fiber elde edilen bitkiler

1.4.1 Bitkisel fiber kaynakları

Bitkisel fiberler kökenlerine -fiber yapısının elde edildiği bitki kısmına- göre sınıflandırılmıştır (Şekil 1.22). Odun lifleri, odunun ana yapısal unsurlarıdır ve temelde ip şeklindeki odun hücrelerinden oluşurlar [37]. Odun lifleri, odundan çeşitli mekanik ve kimyasal yöntemlerle elde edilir ve polimer kompozitlerde takviye elemanı olarak kullanılır. Kompozit uygulamalar için odun unu, düşük fiyatı ve geleneksel plastik işleme yöntemleriyle kolayca işlenmesi nedeniyle odun fiberlerinden daha çok kullanılmaktadır. Odun fiberleri, yumuşak odun ve sert odun olmak üzere iki tiptir. Yumuşak oduna ladin ve çam ağacı odunları, sert oduna ise kayın ve meşe ağacı odunları örnek verilebilir. Hasır fiberleri, keten, kenevir, jüt, kenaf, rami gibi fiberleri içerir (Şekil 1.23). Bu fiberler çift çenekli bitkilerin gövde iç kabuklarından (floem veya hasır denilen) elde edilir [38].



Şekil 1.22: Bitkisel fiber olarak kullanılan başlıca çift çenekli bitkiler.



Şekil 1.23: Bazı hasır fiberleri.

Yaprak fiberleri, sisal, muz, ananas, abaka gibi fiberleri içerir. Bu fiberler, tek çenekli bitkilerin yapraklarından elde edilir. Tohum ve meyve fiberleri bitkilerin sırasıyla tohum ve meyvelerinden elde edilir. Saman fiberleri de aslında bitkilerin sap kısımlarıdır. Bütün bu bitkisel lifler arasında, keten, jüt, rami, kenaf ve pamuk genellikle kompozitlerde takviye malzemesi olarak kullanılır.

1997 raporuna göre, dünya çapında 20 milyon ton bitkisel fiber üretilmiş ve bu fiberlerin maliyeti üretildiği ülkelerin ekonomisine bağlıdır [3]. Çizelge 1.2’de bazı bitkisel fiberlerin üretimi ve bu fiberlerin ekildiği yerleri özetlemektedir.

Çizelge 1.2: Bazı bitkisel fiberlerin üretimi ve en büyük üretici ülkeleri.

Bitkisel Fiberler	Tipi	Dünya Çapında Üretim Miktarı (10³) ton	Ülkeler
Abaka	Yaprak	70	Filipinler, Ekvador, Kosta Rika
Ananas	Yaprak	74	Filipinler, Tayland, Endonezya
Sisal	Yaprak	378	Tanzanya, Brezilya
Hindistan cevizi	Meyve	100	Hindistan, Sri Lanka
Pamuk	Tohum	25000	Çin, Hindistan, ABD
Palmiye	Meyve	40	Malezya, Endonezya
Keten	Hasır	830	Kanada, Fransa, Belçika
Kenevir	Hasır	214	Çin, Fransa, Filipinler
Jüt	Hasır	2300	Hindistan, Çin, Bangladeş
Kenaf	Hasır	970	Hindistan, Bangladeş, ABD
Rami	Hasır	100	Çin, Brezilya, Filipinler, Hindistan
Bambu	Kamış	30000	Hindistan, Çin, Endonezya

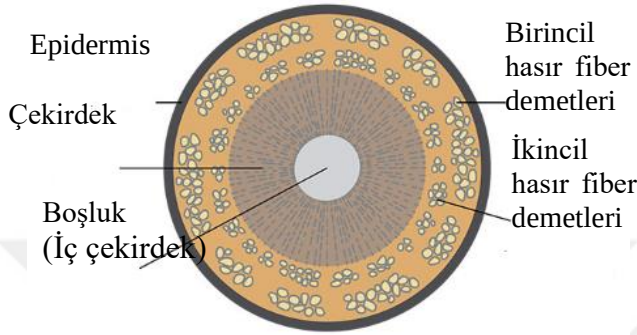
1.4.2 Bitkisel fiberlerin elde edilme yöntemleri

Bitkisel fiberler, farklı amaçlar doğrultusunda kullanılabilmesi için, öncelikle oluştuğu bitki kısımlarında ayrılması gerekir. Bu sürece, fiberlerin elde edilmesi işlemi (ekstraksiyon) denir. Bu işlem, fiber verimi ve kalitesi üzerine etkilidir. Fiberlerin yapısı, kimyasal içeriği ve fiziksel özellikleri bu süreçten etkilenir.

Bitkisel fiberlerin, elde edildiği bitki kısımlarına göre oluşumları farklıdır. Keten, kenevir gibi hasır saplarından fiber elde edilen bitkilerin fiberleri, sapın kabuk kısmındaki sklerenkima hücrelerinin sekonder aktivitesi; sisal, abaka gibi yapraklarından fiber elde edilenlerde yaprak tabanındaki parankima dokusunun sürekli bölünmesi; pamuk gibi tohumlarından lif elde edilenlerinki de tohum kabuğu üzerindeki epidermis hücrelerinin dışa doğru uzamalarıyla oluşur [39]. Ayrıca fiberlerin elde edildiği bitki dokularındaki bulunma şekilleri de farklıdır.

Fiberler, tohum fiberleri hariç, fiber içermeyen dokular arasında (parankima), demetler (hüzmeler) halinde bulunur [40]. Fiber demeti, fiber hücrelerinin parankima hücreleri arasına gruplar halinde yerleşmesidir. Bu nedenlerden dolayı fiberler, elde edildiği bitki kısımlarına göre, farklı yöntemlerle elde edilirler.

Fiberler, etrafındaki bitki dokularından havuzlama, soyma ve çırçırılama gibi çeşitli yöntemler kullanılarak ayrılabilir. Bu yöntemlerden havuzlama, genellikle bast (hasır)



Şekil 1.24: Kenevir sapına içten bir bakış.

fiberlerin elde edilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Ancak meyvelerinden ve yapraklarından fiber elde edilen bitkiler de kullanılmaktadır.

Şekil 1.24'te bitkisel fiber elde edilen kenevir bitkisinin sapından bir kesit verilmiştir. Yapıdaki

birincil hasır fiber demetleri tekstil sektöründe ikincil hasır fiber demetleri ise kompozitler ve diğer uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Soyma (dekortikasyon), genellikle sisal, kantala ve heneken gibi sert yaprak fiberlerinin elde edilmesi için uygulanmakla birlikte hasır lifleri için de uygulanan bir yöntemdir (Şekil 1.25). Bu işlem, yaprakların ezilmesi ve fiberlerin fiber içermeyen dokulardan kazınması aşamalarını içerir [35]. Çırçırılama ise tohumlarından fiber elde edilen pamukta tohum üzerinde uzun fiberlerin daha çok makinelerde çekilmesi işlemidir.

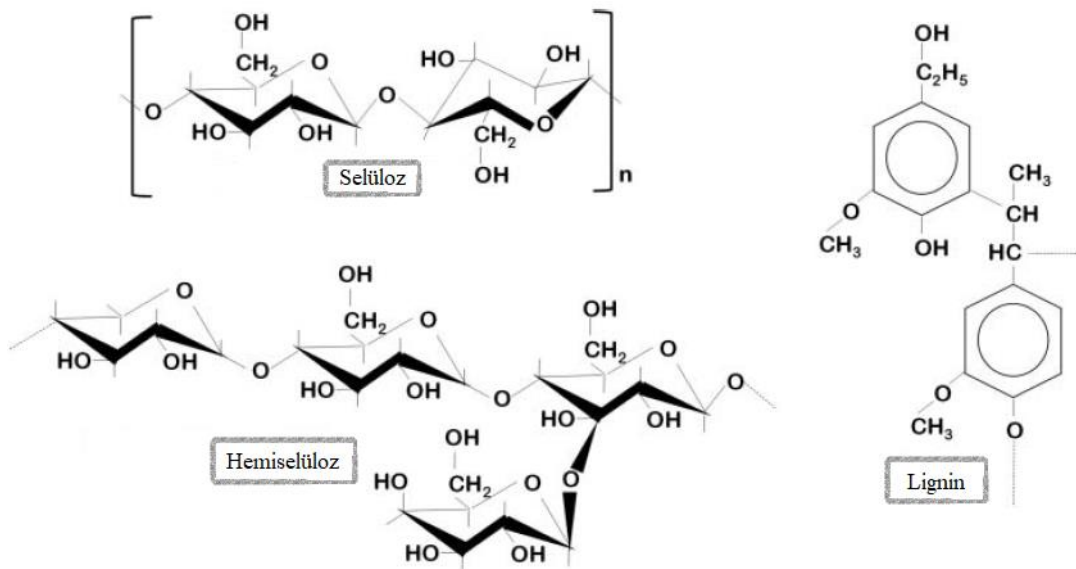


Şekil 1.25: Kenevir bitkisinin soyulması.

1.4.3 Bitkisel fiberlerin kimyasal yapısı

Bitkisel fiberlerin çoğu (pamuk hariç), doğada lignoselülozik olup bu fiberlerin hücre duvarları ana bileşenler olarak lignin, selüloz ve hemiselülozdan oluşmaktadır. Bu bileşenlerin miktarı yaşa, türe bağlı olarak bitkiden bitkiye değişir ve bitkilerin farklı kısımlarında da değişkenlik gösterebilir [41].

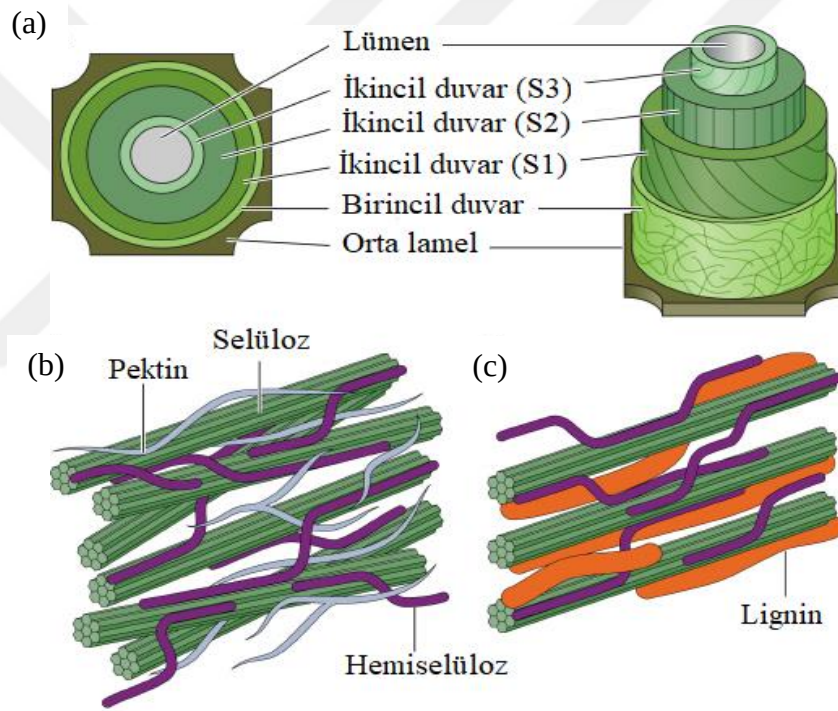
Selüloz ve hemiselüloz (şeker bazlı polimerler), lignin (kompleks aromatik alkol polimeri), pektin (kompleks polisakkaritler kümesi), yapısal su ve yağdan oluşmaktadır. Selüloz, bitki liflerinin temel kimyasal bileşeni olduğundan, değişken miktarda hemiselüloz ve lignin ile birlikte, genellikle bu fiberler lignoselülozik veya selülozik fiber olarak adlandırılır. Elementer fiberler, yönlendirilmiş, çok kristalli selüloz fibrilleri ve amorf hemiselülozdan oluşur. Kristalin selüloz fibrilleri, makromoleküller arasındaki hidrojen bağlarından dolayı oluşur ve bunların hücre duvarı içindeki oryantasyonu, fiberlere yüksek çekme mukavemetini verir. Lignin, hemiselüloza kovalent bağlarla bağlanır; polisakkaritleri çapraz bağlar ve selüloz, hemiselüloz ve pektin bileşenleri arasındaki hücre duvarındaki boşlukları doldurur; böylece hücre duvarına güç sağlar. Bir selüloz monomerinin kimyasal yapısı, hemiselüloz ve ligninin ise bazı bölümleri Şekil 1.26'da gösterilmiştir. Her üç yapının birincil fonksiyonel grupları, kimyasal modifikasyona açık olan hidroksil fonksiyonel grupları içerir. Bu durum fiberlerin yüzey kimyasını polimerik bir matrise daha uyumlu ve ıslanabilir hale getirmek adına uygulanması gereken yöntemler için önemli hale gelmektedir. [42].



Şekil 1.26: Selüloz monomerinin, hemiselüloz ve ligninin kimyasal yapısı.

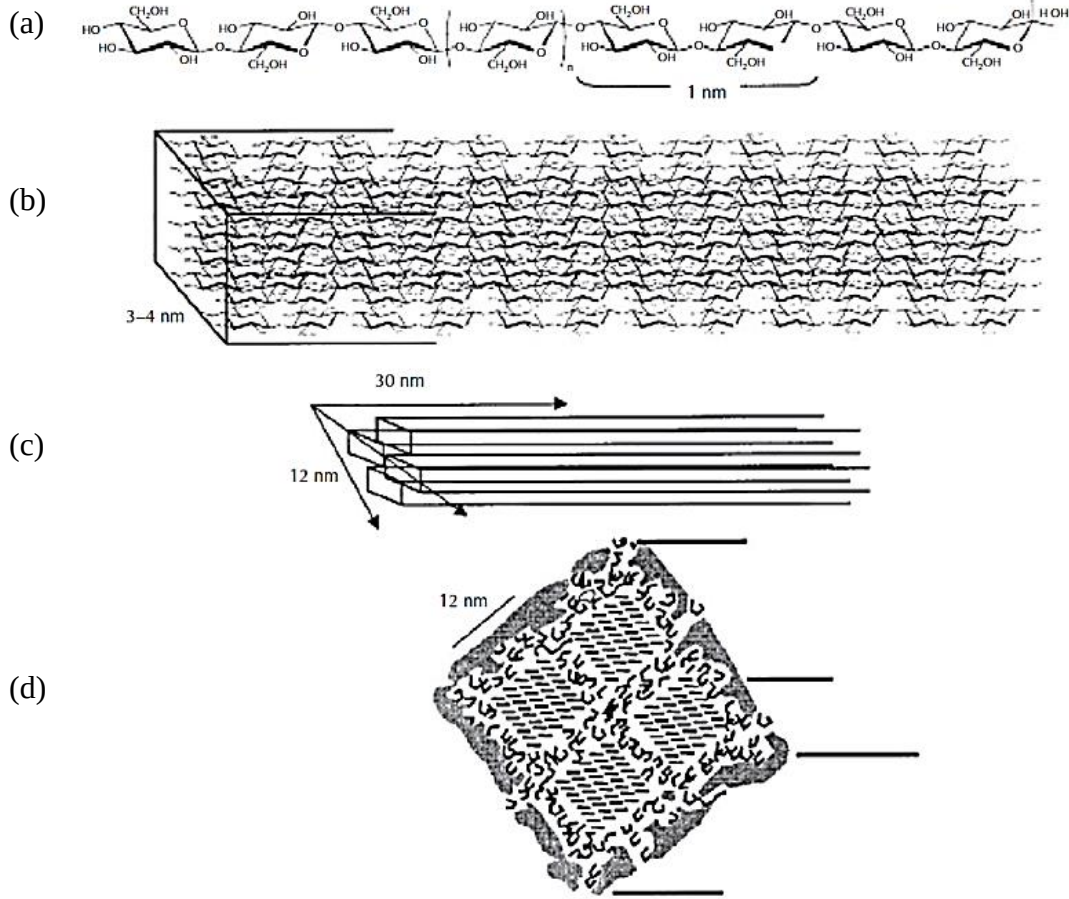
Tek bir bitki fiberi, 1-50 mm uzunluğunda ve yaklaşık 10-50 μm çapa sahiptir. Şekil 1.27’de hücre duvarlarıyla çevrelenmiş merkezi lümenin bulunduğu bir bitki fiberinin yapısı görülmektedir. Bir fiberin hücre duvarı ise birincil ve ikincil hücre duvarlarından oluşmaktadır. Birincil hücre duvarı büyüme hızını ve yönünü, hücre-hücre etkileşimlerini kontrol eder ve yapısal dayanımın yanı sıra mekanik dayanım da sağlar. İkincil hücre duvarı S1, S2 ve S3 olmak üzere üç katmandan oluşur ve fibere mekanik dayanım sağlar [43].

Bitki hücresi duvarı, genişliği yaklaşık 20-25 nm olan selüloz fibrillerinden oluşmaktadır (Şekil 1.28) [44]. Hücre duvarı bozulduğunda, yaklaşık 3,5 nm çapında mikrofibriller gözlenebilir. Bu yapının, ana selüloz kristal zincirlerinden (temel fibril) oluştuğu bilinmektedir [45].



Şekil 1.27: Bitki hücre duvarının basitleştirilmiş modeli: (a) Üç ana tabaka: orta lamel, birincil duvar ve ikincil duvar, (b) Birincil hücre duvarı bileşenleri, (c) İkincil hücre duvar bileşenleri.

Ortalama 3,5 nm kalınlığa sahip olan birkaç temel fiber, boyutları numunenin kökenine ve yapılan ön işleme bağlı olan selüloz kristalitleri oluşturmak için birbirleriyle birleşir. Bu bazik kristalli agregatlardan dördü daha sonra hemiselüloz ve lignin matrisi içine gömülüş 25 nm genişliğinde iplik benzeri yapılar oluşturan bir hemiselüloz tek tabakası ile bir arada tutulur. Bu şekilde oluşan doğal kompozit, selüloz mikrofibril olarak adlandırılır [46].

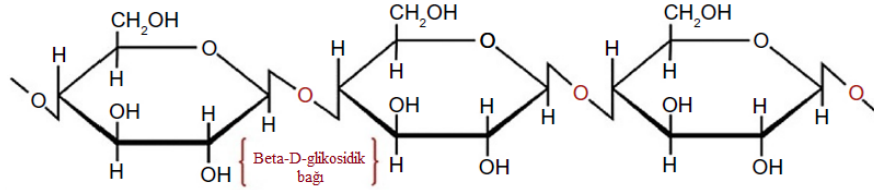


Şekil 1.28: Bitki hücre duvarının kimyasal yapısı: (a) selüloz kristali, (b) selüloz polimerlerinden oluşan mikrofibril yapısı, (c) mikrofibrillerden oluşan temel fiber yapısı, (d) hemiselüloz ve lignin matrisine gömülü selülozdan oluşan fiber demetinin kesit alanı.

Birincil ve ikincil hücre duvarında bulunan selüloz, bitkilerde en çok bulunan (kuru ağırlığın %40-45'i) bir tür polisakkarit olup bitki hücresi duvarına sert bir yapı kazandırır [47]. β -1,4 bağlı-D-glikozun tekrarlayan birimleri, moleküller arası hidrojen bağları tarafından bir arada tutulan ve lineer kristalin yapıyı (mikrofibriller) oluşturan doğrusal selüloz zincirlerini meydana getirir; yapıda daha az kristalin ve amorf bölgeler de mevcuttur [48].

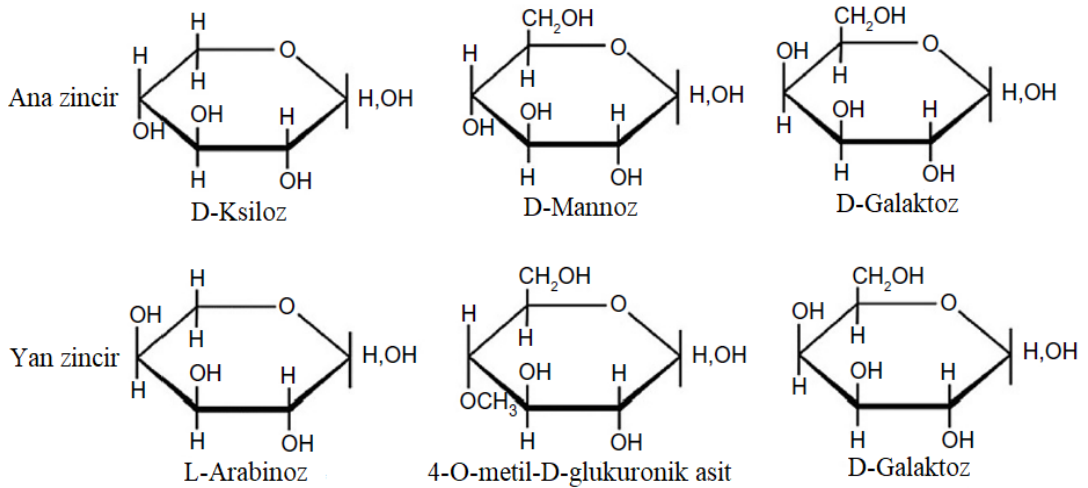
Bitki türlerinin yanı sıra, birincil ve ikincil hücre duvarları arasında da kristalin ve amorf bölgelerin oranı değişkenlik göstermektedir. Selüloz mikrofibrilleri, dış tabakada, dik olarak yönlendikleri birincil hücre duvarının iç tabakasından daha düzensiz bir şekilde sıralanırlar (Şekil 1.27). Ayrıca, selüloz mikrofibrillerin açıları ve yönleri, ikincil hücre duvarının üç alt tabakası arasında da değişkenlik göstermektedir [44]. Çapları 10-30 nm olan selüloz mikrofibrilleri, hemiselüloz /lignin matrisinde olup fiberlere mekanik güç sağlamaktan sorumlu olan bir takviye elemanı görevi görür.

Bu mikrofibriller birbirlerine bağlanarak selüloz fiberleri oluştururlar. Selüloz (başlıca α -selüloz) bitki fiberlerinin temel bileşeni olup polimerizasyon derecesi birkaç 100'den 10.000'nin üzerinde olan doğrusal bir makromoleküldür. Polimer zincirleri, β -1,4-glikosidik bağlarıyla birbirine bağlı D-anhidroglikozun ($C_6H_{11}O_5$) tekrarlanan birimlerinden oluşur (Şekil 1.29). Her tekrarlanan birimde üç hidroksil grubu mevcuttur. Bu hidroksil grupları ve onların oluşturduğu hidrojen bağları, selülozdaki kristalin paketçikleri kontrol eder ve ayrıca fiziksel özellikleri yönetir [41].



Şekil 1.29: Selülozun kimyasal yapısı.

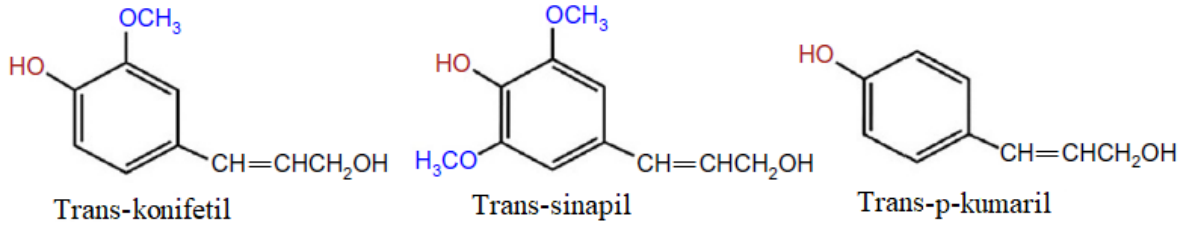
Hemiselüloz, selülozdan sonra bitki hücre duvarında ikinci en çok bulunan (kuru ağırlığın %20-30'u) biyopolimer bileşenidir [41]. Glukanlar, mannanlar, galaktanlar, arabinanlar ve ksilanlar gibi bir grup heterojen polisakkarit topluca hemiselüloz olarak adlandırılır (Şekil 1.30). Bazen doğrusal olmayan hemiselüloz molekülleri, selüloz, pektin, lignin ve bitki hücresi duvarındaki diğer bileşenlerle hidrojen bağı kurar ve fiber hücresinin ana yapısal bileşeni olduğu düşünülen selüloz/ hemiselüloz ağını oluşturan bir matris görevi görür.



Şekil 1.30: Hemiselülozda bulunan bileşenler.

Bitki hücre duvarında bulunan diğer ana bileşen olan lignin, hücre duvarlarına dayanım, sertlik sağlar ve fiberleri mikrobiyal patojenlere karşı korur.

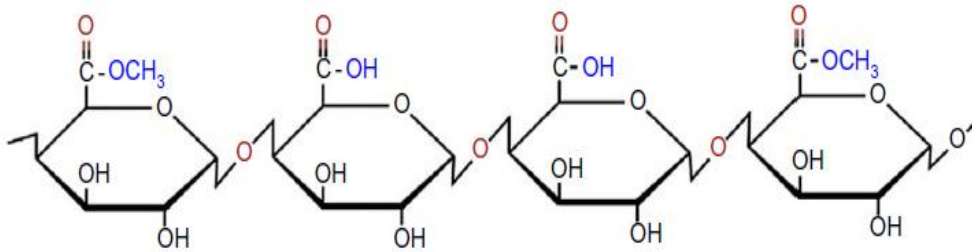
Lignin, p-cumaril, coniferil ve sinapil gibi alkol kaynaklı bir polifenilpropanoid kompleksidir (Şekil 1.31).



Şekil 1.31: Ligninde bulunan fenol yapıları.

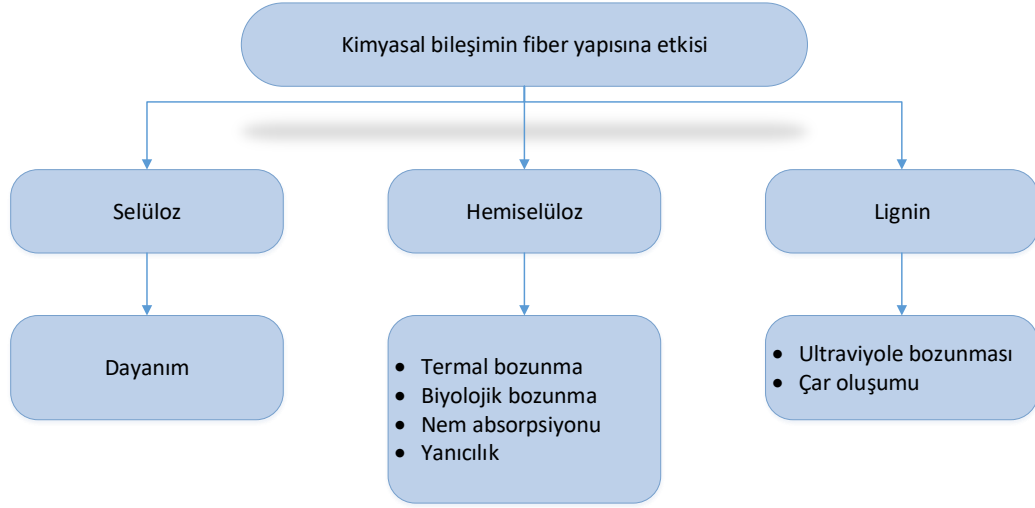
Bitki hücre duvarıyla ilişkili bir diğer komponent ise pektindir. Birçok pektinde galakturonik asit ana bileşendir (Şekil 1.32). Esas olarak birincil bitki hücre duvarlarında ve orta lamelde bulunmaktadır [49]. Orta lamel içindeki pektin konsantrasyonu, bitki büyümesinin erken aşamalarında yüksektir; ancak lignifikasyon sırasında konsantrasyon azalır [47].

Yağlar, waksar ve lipitler çeşitli işlevlerinden ötürü hücre duvarında bulunan diğer komponentlerdir. Birçok organizmada yağlar, enerjinin başlıca depolama formu olarak yer alır. Hücre zarı yapısında bulunan fosfolipitler ve sterollerin aksine buradaki lipitler, enzim kofaktörleri, elektron taşıyıcı ve ışık absorplayıcı pigment olarak görev alırlar. Waksar ise uzun zincirli alkollerin (karbon sayısı 14 ila 50 arasında) esterleridir. Kütikula tabası üzerinde biriken waks, bitkileri mikrobiyal saldırılara ve kurumaya karşı koruyucu bir tabaka oluşturur. Pirinç samanı ve pirinç kabuğu hariç bitkisel fiberlerde oldukça düşük miktarlarda bulunurlar. Fiberdeki waks içeriği, ıslanabilirliği ve fiber/matris arayüzey yapışmasını etkileyerek kompozit işlemede önemli bir rol oynar. Bazı bitkisel fiberlerin kimyasal bileşimi Çizelge 1.3'te gösterilmiştir.



Şekil 1.32: Pektin yapısı.

Fiber yapısındaki ana bileşenlerin genel yapı üzerindeki etkisi kısaca Şekil 1.33'te gösterilmiştir. Lignoselülozik bir fiberin mekanik özellikleri esasen hücre duvarında bulunan kristalin selüloz bileşeniyle ilişkilidir [50].



Şekil 1.33: Lignoselülozik fiber kimyasal bileşiminin yapı üzerindeki etkisi.

Fiber yapısındaki kristalin selüloz miktarı arttıkça fiberin mekanik dayanımı da artar. Yapıdaki hemiselüloz miktarı arttıkça fiberin termal ve biyolojik bozunma süreci hızlanır ve yapıya olan nem absorpsiyonu artar. Lignin miktarı arttıkça ise de fiberin UV dayanımı düşer ve yandığında daha fazla çar oluşumu gerçekleşir [50].

Çizelge 1.3: Bazı bitkisel fiberlerin kimyasal bileşimi.

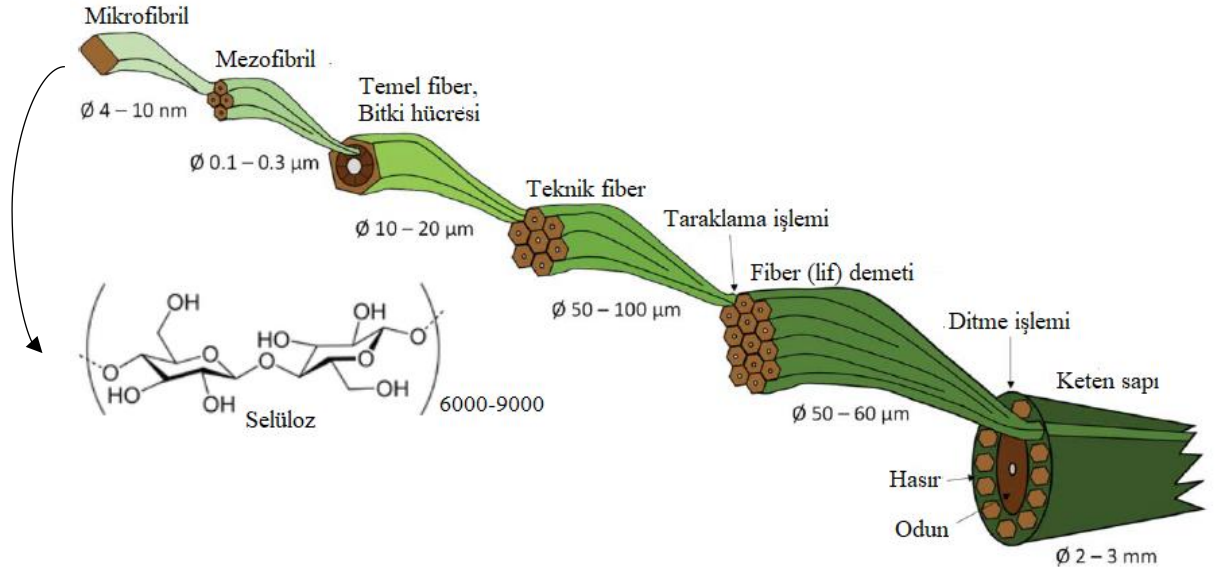
Fiber adı	Selüloz [w%]	Lignin [w%]	Hemiselüloz [w%]	Pektin [w%]	Waks [w%]	Nem [w%]	Kül [w%]
Abaka	56-63	7-9	20-25	-	3	-	-
Bambu	26-43	1-31	30	-	-	9,16	-
Pamuk	82,7-91	-	3	-	0,6	7,85-8,5	
Keten	64,1-71,9	2-2,2	16,1-18,8	1,8-2,3	1,7	1,2-8	0,8
Kenevir	70,2-74,4	3,7-5,7	17,9-22,4	0,9	0,8	1,2-6,2	-
Jüt	61-71,5	12-13	17,9-22,4	0,2	0,5	12,5-13,7	0,5-2
Kenaf	45-57	21,5	8-13	0,6	0,8	6,2-12	2-5
Rami	68,6-91	0,4-0,7	5-14,7	1,9	-	-	-
Sisal	78	8	10	-	2	11	1
Muz	83	5	-	-	-	-	10,71
Hindistan cevizi	47	42	-	-	-	-	11,36
Pirinç Kabuğu	38-45	-	12-20	-	-	-	20
Deniz yosunu	57	5	38	10	-	-	-

1.4.4 Bitkisel fiberlerin genel özellikleri

Bitkisel fiberlerin özellikleri yapı, mikrofibriler açısı, hücre boyutları ve kusurları, kimyasal bileşim, bitkilerin coğrafi konumu ve liflerin çıkarıldığı bitki kısmı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır [51]. Fiberlerin yoğunluğu, mekanik özelliklerin değiştirilmesinde önemli bir rol oynar, örneğin, daha yüksek yoğunluklu fiberler, düşük yoğunluklu fiberlerden çok daha sert ve güçlüdür [52]. Bitkisel fiberlerin dayanımı kimyasal bileşimlerine göre değişkenlik gösterir. Yani kenaf fiberinin yüksek dayanımı, ananas lifinin ise düşük dayanımı selüloz içeriklerine bakılarak açıklanabilir [51]. Benzer bir şekilde daha yüksek mekanik özellikler fiberin, küçük fibriler açısı, fiber çapı ve boy/çap oranına göre de ilişkilendirilebilir. Mekanik özellikler üzerinde etkili diğer faktörler ise fiberin gözenek hacimleriyle ilgili nem miktarı, kimyasal bileşimi, bağıl nemi ve kristalinitesidir. Bazı bitkisel fiberlerin fiziksel ve mekanik özellikleri Çizelge 1.4'te verilmiştir. Özelliklerin karşılaştırılması adına verilen çizelge sentetik fiberlerin değerlerini de içermektedir.

Bitkisel fiberler genellikle sentetik fiberlerden daha düşük yoğunluğa sahiptir; ancak mekanik olarak cam veya karbon fiber gibi insan yapımı sentetik fiberlerden çok daha zayıftır. Bitkisel fiberlerin özelliklerinde bir işlemde diğerine görülen tutarsızlık mekanik performanslarını daha da belirsiz hale getirmiştir. Bu nedenle, bitki fiberlerinin cam ve karbon gibi daha güçlü fiberlerle hibridizasyonu, genellikle ürünün hafif ve kısmen de yeşil olması, ürünün genel mekanik özelliklerini arttırmak için yapılır.

Şekil 1.34'te bir keten sapının fiberlerden oluşan karmaşık yapısı görülmektedir. Kompozitlerde kullanılan keten fiberler genellikle, fiber demetlerinden temel fiberlere kadar değişen şekilde kullanılabilirler. Mekanik özellikler bu farklı formlar arasında önemli ölçüde farklılık gösterebilir. 2-5 cm uzunluğa ve 10-20 mm çapa sahip temel fiberlerden oluşan, metre uzunluğuna kadar olan teknik fiberler (fiber demetleri) tipik olarak keten bitkisinden ditme ve taraklama gibi işlemlerle izole edilir ve genellikle tekstil endüstrisinde kullanılır. Teknik fiberler, kabul edilebilir fiyat-performans oranlarından dolayı termoplastik ve termoset kompozitlerde takviye görevi görürler [53].



Şekil 1.34: Keten fiberin yapısı.

Çizelge 1.4: Bazı bitkisel ve sentetik fiberlerin fiziksel ve mekanik özellikleri.

Fiber adı	Yoğunluk [g cm ⁻³]	Çap [µm]	Çekme dayanımı [MPa]	Spesifik dayanım [S/ρ]	Çekme modülü [GPa]	Spesifik modül [ε/ρ]	Kopma uzaması [%]
Abaka	1,5	-	400	267	12	8	3-10
Bambu	1,1	240-330	500	454	35,91	32,6	1,40
Pamuk	1,6	-	287-597	179-373	5,5-12,6	3,44-7,9	7-8
Keten	1,5	-	800-1500	535-1000	27,6-80	18,4-53	1,2-3,2
Kenevir	1,48	-	550-900	372-608	70	47,3	2-4
Jüt	1,46	40-350	393-800	269-548	10-30	6,85-20,6	1,5-1,8
Kenaf	1,45	70-250	930	641	53	36,55	1,6
Rami	1,5	50	220-938	147-625	44-128	29,3-85	2-3,8
Sisal	1,45	50-300	530-640	366-441	9,4-22	6,5-15,2	3-7
Muz	1,35	50-250	600	444	17,85	13,2	3,36
Hindistan cevizi	1,15	100-450	500	435	2,5	2,17	20
Sentetik fiberler							
E-cam fiber	2,55	<17	3400	1333	73	28,63	3,4
S-cam fiber	2,5	-	4580	1832	85	34	4,6
Aramit	1,44	11,9	3000	1916,67	124	86,11	2,5
HS karbon fiber	1,82	8,2	2550	1401	200	109,9	1,3

1.4.5 Takviye bitkisel fiberlerde karşılaşılan sorunlar

1.4.5.1 Fiber özelliklerindeki değişkenlik

Farklı coğrafi bölgelere bağlı olarak tüm dünyada çeşitli bitkisel fiber türleri yetişir. Keten ve kenevir Avrupa'da daha baskındır; oysa jüt, rami, kenaf ve sisal Asya'da daha fazla bulunmaktadır. Genel olarak, daha yüksek selüloz içeriği ve mikrofibriler açtıkları fiberlere daha yüksek mukavemet özelliği sağlar. Bitkisel fiberlerin özellikleri kimyasal bileşimlerine, sıcaklık, nem ve toprağın kalitesi, hasat zamanı ve tekniği gibi yetiştirilme şartlarına son derece bağlıdır. Fiberlerin mekanik özellikleri yaşanan mevsimsel değişikliklerden bile oldukça etkilenir. Elle ekstrakte edilen ve mekanik olarak ekstrakte edilen fiberlerin de mukavemet özelliklerinde önemli bir fark görülmektedir [54].

1.4.5.2 Hammadde tedariki

Biyokompozitlerin endüstriyel ölçekte gelişimi için önemli bir engel, doğal fiberlerin uygun takviye formunun sınırlı tedarikidir [55]. Uygun takviye formları, kayda değer ölçüde büyük ölçekte istenen özelliklere sahip kompozitlerin üretimi için kesinlikle gereklidir. Birçok araştırmada çeşitli biyofiberler kullanılmıştır; ancak bu fiberlerin çoğunun tedariki, sadece laboratuvar araştırmalarına uyan küçük bir ölçekte kısıtlanmıştır. Büyük ölçekte mevcut olan fiberler, sadece esas olarak giyim uygulamaları için üretilen dokuma tekstil ürünleri ile sınırlandırılmıştır. Sadece son birkaç yıl içinde, yeni üreticiler endüstriyel ölçekte çeşitli biyofiber takviye formları tedarik etmektedir. Yeni tek yönlü (UD), dokumalı ve dokumasız biyofiber takviye elemanları piyasada tek başına veya karbon, cam ya da aramid fiberlerle hibrit kombinasyon halinde ortaya çıkmaktadır. Bu, bu tür ürünleri piyasaya sürmek isteyen biyokompozit endüstrileri için önemli bir adımdır [41].

1.4.5.3 Nem absorpsiyonu

Daha önce belirtildiği gibi, bitkisel fiberler onları hidrofilik yapan selüloz, hemiselüloz, lignin ve hidroksil gruplar içeren pektinler bakımından zengindir. Ana bileşen selüloz, doğada yarı kristal şeklindedir ve çok sayıda -OH grubu içerir. Selülozun amorf kısmında bulunan -OH gruplarına nem, kristal bölgelerdekine göre daha fazla erişebilir durumdadır. Ancak hemiselüloz çoğunlukla amorf yapıdadır. Su molekülleri, -OH gruplarına oldukça kolay ulaşır ve bunlar aracılığıyla nem emilimi gerçekleşir. Daha hidrofobik olan lignin, nem emiliminde daha az önemli bir rol oynar. Böylece bitkisel fiberler nem absorpsiyonuna karşı oldukça hassastır ve nemli ortamda

şışmeye maruz kalırlar [56,57]. Absorbe olan nem, fiber / matris arayüzeyinde uyumsuzluğa neden olur ve kompozit özelliklerinde bozulma meydana gelir.

Araştırmacılar tarafından kimyasal önışlem veya aşılama yolu ile bitkisel fiberlerin hidrofilikliğini azaltmak için çeşitli girişimlerde bulunulmuştur [56,58,59]. Fiber yüzeyinin kimyasal modifikasyonu, nem alımının azaltılmasının yanı sıra daha hidrofobik polimerlerle uyumluluğu arttırmaya yardımcı olur. Bununla birlikte, bu çoğunlukla laboratuvar ölçekli araştırmalarla sınırlı kalmıştır ve endüstriyel düzeyde uygulanabilir bir çözüm bulunmamaktadır. Bu nedenle bu, gelecekteki araştırmaların çok önemli bir alanını da içermektedir [41].

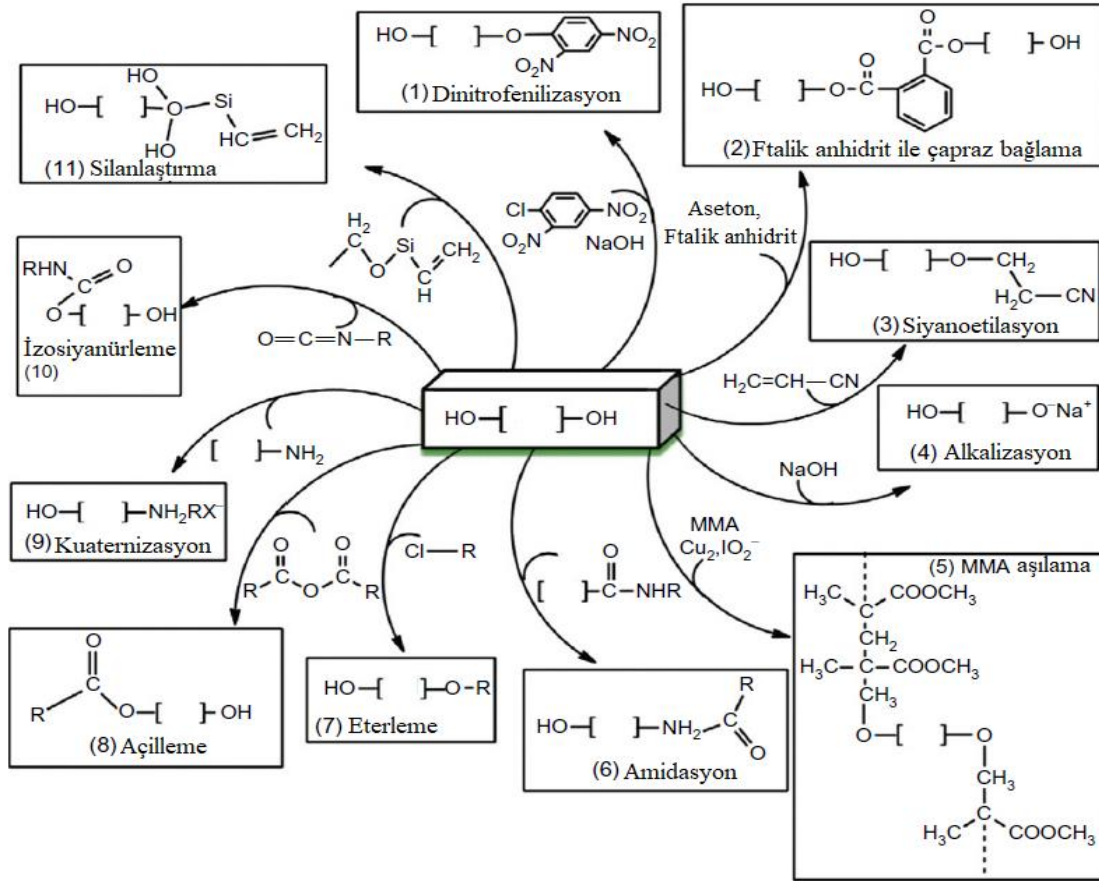
1.4.5.4 Polimer matrisle uyumsuzluk

Bitkisel fiberler, çok sayıda hidroksil grubunun varlığı nedeniyle oldukça hidrofilik yüzey özelliklerine sahiptir ve hidrojen bağlarının oluşumu yoluyla sadece fenolik veya poliüretan gibi hidrofilik reçinelerle iyi kimyasal etkileşime sahip olabilir. Ancak hidrofobik reçinelerle, arayüzeydeki fiber / matris uyumluluğu büyük bir sorundur ve fiber ıslanabilirliği zayıftır. Bu durum nihayetinde kompozitlerde çeşitli arayüzey kusurlarına neden olur. Bu nedenle, biyokompozitlerin performansını arttırmak için fiber ıslatılabilirliği ve arayüzey uyumunu destekleme yöntemleri kesinlikle gereklidir. Cam fiberler için, farklı polimer matrisleri ile arayüzey uyumluluğunu sağlayan fiber üreticileri tarafından standart silan uyumlaştırıcı ajanlar kullanılır. Ancak bitkisel fiberler için, endüstriyel ölçekte kullanılabilecek böyle bir birleştirme maddesi veya yüzey işleme yöntemi henüz tanımlanmamıştır. Çeşitli fiziksel ve kimyasal yollar kullanılarak biyokompozitlerde fiber / matris arayüzey bağının güçlendirilmesine yönelik çeşitli araştırma makaleleri yayınlanmıştır (Şekil 1.35) [60].

1.4.5.5 Yanıcılık ve ısı bozulma

Bitkisel fiberler genellikle herhangi bir camsı geçiş ve erime sıcaklığı öncesinde bozunur ve zayıf alev direncine sahiptir [61,62] Örneğin, bir malzemenin alevli yanmasını sağlamak için gerekli olan oksijen ve azot karışımındaki minimum oksijen konsantrasyonu olan sınırlayıcı oksijen endeksi (LOI), pamuk için 18-20, pamuk için ise 25'tir [63]. Bitkisel fiberlerin termal bozunması, adsorbe edilmiş suyun desorpsiyonuna, selüloz zincirlerinin dehidroselüloz oluşturmak çapraz bağlanmasına, çar ve uçucu maddelerin üretilmesi için dehidroselülozun ayrışmasına, levoglukoza'nın oluşumuna, yanıcı ve yanıcı olmayan uçucular ve gazlar, katran ve kömür elde etmek için levoglukoza'nın ayrışmasına yol açar [62,64,65].

Bitkisel fiberlerin termal bozunma davranışı, fiberlerde bulunan bazıları yanıcı olan ve bazıları yanıcı olmayan çeşitli kimyasal bileşenlerin oranına bağlıdır. 260 °C ile 350 °C arasında selülozun termal dekompozisyonu, yanıcı gazların, yanıcı olmayan gazların, katranların ve kömürün oluşumuna yol açar [66].



Şekil 1.35: Bitkisel fiberlere uygulanan bazı yüzey iyileştirme yöntemleri.

Hemiselülozun termal bozulması 200 °C ile 260 °C arasında gerçekleşir, ancak daha az yanıcı gazlar üretir. Ligninin termal bozulması yaklaşık olarak 160 °C başlar ve 400 °C'ye kadar devam eder. Ligninin aromatik halkarındaki bağların parçalanması daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir [67]. Termal bozunma sonucunda lignin, selülozdan daha yüksek bir çar üretir. Bu nedenle, bir bitkisel fiberde daha yüksek lignin içeriği genellikle daha yüksek alev direnci; ancak daha düşük oksidasyon direnci gösterirken, daha yüksek selüloz içeriği daha düşük alev direnci gösterir. Bir bitki lifinin selüloz içeriğindeki yüksek kristallik seviyesi, piroliz sırasında daha yüksek levoglukoz üretir ve sonuç olarak yanıcılığı artırır. Daha yüksek kristallik ayrıca termal bozunma için gerekli aktivasyon enerjisini artırır ve termal bozunma sıcaklığını yükseltir. Örneğin, amorf selülozun aktivasyon enerjisi yaklaşık 120 kJ/mol iken kristalin pamuk ve rami için yaklaşık 200 kJ /mol'dür [68,69].

Selülozun polimerizasyon derecesi ve fibril yönelimi, bitki liflerinin yanıcılığını önemli ölçüde etkiler. Yönelim ne kadar yüksek olursa, fiberlere oksijen geçirgenliği o kadar düşük olur ve bu yanıcılık üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir [65,69].

1.4.5.6 Maliyet

Bitkisel fiberler genellikle 'düşük maliyetli' malzemeler olarak adlandırılır; ancak bu her zaman geçerli değildir. Tek eksenli, düz dokuma veya çift eksenli gibi takviye formlarındaki biyofiberler takviye tipine, sipariş miktarına, tedarikçiye vb. bağlı olarak bazen cam fiber gibi geleneksel sentetik fiber takviyelerinden daha pahalı olabilir. Bu nedenle, bitkisel fiberler için fiyatta daha rekabetçi olmalarına yardımcı olacak verimli ve uygun maliyetli işleme ve dokuma teknikleri gereklidir [41].

1.5 Doğal Fiberler-Matris Arayüzey Modifikasyonları

İyi özellikler ve yüksek performans gösteren biyokompozitler elde etmek için termoset veya termoplastik gibi kullanılacak polimer reçine türlerine bağlı olarak uygun ve verimli bir işleme ve üretim tekniği kullanmak oldukça önemlidir [70].

Bir termoplastik polimer reçine kısa veya öğütülmüş doğal fiberlerle bir biyokompozit yapmak için matris olarak seçilmişse, çalışma hedefine göre ekstrüzyon, enjeksiyon veya basınç uygulanarak kalıplama teknikleri kullanılabilir.

Doğal fiberlerin yüzey iyileştirilmesi veya modifikasyonu, geliştirilmiş özellik ve performanslara sahip başarılı kompozitler elde etmek için kritik derecede önem teşkil eder. Doğal fiberlerin yüzey iyileştirme işlemlerinde uygun maliyetli, verimli, çevre dostu ve enerji tasarrufu sağlayan yöntemler kullanmak en doğru yaklaşımdır. Yüzey işlemleri için kullanılabilecek çok çeşitli sayıda kimyasal metotlar bulunmaktadır. Bu metotlar arasında en sık kullanılan alkali ve silan kullanılarak yapılan işlemlerdir [71,72].

Doğal fiber / polimer biyokompozit sistemlerinde, doğal elyaf yüzeylerini iyileştirmek için kimyasal veya fiziksel işlemler normal olarak kompozit üretim ve işlemeden önce gerçekleştirilir. Bu nedenle bu yüzey iyileştirme yöntemleri önışlem yöntemleri olarak da ifade edilebilir. Bu amaçla kullanılan bazı kimyasal önışlemler alkalizasyon, silanlaştırma, asetilleme, benzilasyon, maleik anhidrit-g-polipropilen (MA-g-PP) aşılama, peroksit, izosiyanat önışlemi, eterleme, permanganat önışlemleridir. Bazı fiziksel önışlemler ise plazma, corona deşarjı, elektron demeti, UV ve termal önışlemlerdir.

1.5.1 Kimyasal modifikasyon yöntemleri

1.5.1.1 Alkali modifikasyonu

Merserizasyon olarak da adlandırılan doğal fiberlere uygulanan alkali önilemi selüloz bazlı doğal fiberlerin modifikasyonu için kullanılan en eski en bilinen metottur [73]. Merserizasyon için en uygun alkali çözeltisi sodyum hidroksitin (NaOH) sulu çözeltisidir. Alkali önilemin doğal fiberlerin yanı sıra kompozit özellikleri üzerindeki etkisi alkali çözelti tipi, alkali konsantrasyonu, önilem süresi, önilem sıcaklığı ve önilem ekipmanına kuvvetle bağlıdır.

Doğal fiber yapısındaki hidroksil grupları ile sodyum hidroksit arasındaki kimyasal reaksiyon aşağıda gösterilmiştir:



Alkali önileminde, selüloz zincirlerinin daha iyi paketlenmesine ve lif yapısının korunmasına neden olan hemiselülozlar ve lignin gibi bağlayıcı maddeler uygun alkali önilemi ile uzaklaştırılabilir. Sonuç olarak, fibriller arası bölge daha az yoğun ve daha az sert hale gelir ve böylece fibrillerin bir miktar yeniden düzenlemesine izin verilmiş olur [74]. Fiber yüzeylerinde bulunan bazı waksar, yağlar ve yüzey kirleri de işlem sırasında temizlenebilir. Alkali önilem yapıda görev alan bağlayıcı maddeleri uzaklaştırdığı için kristaliniteyi de arttırabilir. Bu nedenle alkali önilem, kimyasal bileşimi, polimerizasyon derecesini, moleküler yönelimi, kristaliniteyi ve selüloz yapısını etkileyebilir [75].

NaOH önileminden sonra, doğal fiberler, fazla miktarda veya reaksiyona girmemiş NaOH'ı uzaklaştırmak için damıtılmış suyla yıkanır veya durulanır ve kullanmadan önce kurutulur [3,76].

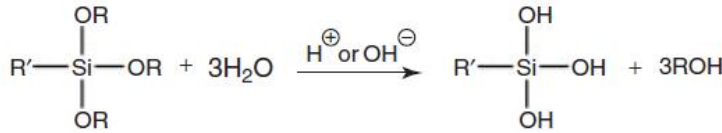
1.5.1.2 Silan modifikasyonu

Silanlar, kompozit yapıdaki hem takviye elemanı olan doğal fiberler hem de polimer matrisi ile reaksiyona girebilen kimyasal maddelerdir [4]. Silan, polimer faz ile fiber fazı arayüzeyinde kimyasal bir köprü oluşturarak önemli bir rol oynar.

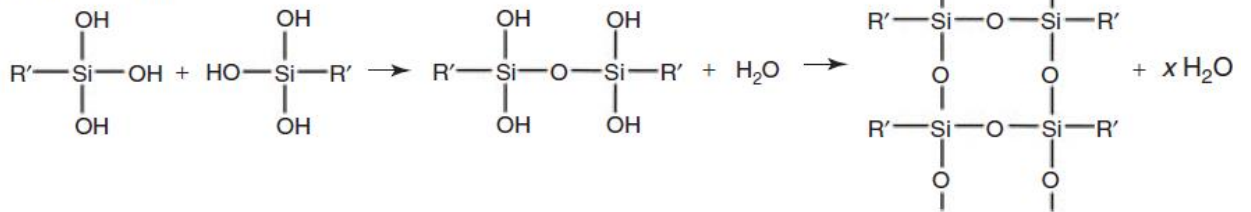
Silanlar genel kimyasal formülü $\text{X}_3\text{Si-R}$ olan, bir ucunda selüloz bazlı doğal fiberlerle ve diğer ucunda polimer matris reçinesi ile reaksiyona girebilen organofonksiyonel (bifonksiyonel) bir moleküldür. Burada R, polimer reçinesi ile reaksiyona girebilen bir kimyasal grup ve X, sulu silan çözeltisi içinde bir silanol grubu oluşturmak için hidrolize olan ve doğal fiberlerin yüzeylerinde bulunan hidroksil grupları ile

reaksiyona giren fonksiyonel bir grup olarak tanımlanır. R grupları, biyokompozitlerin üretilmesi için verilen işleme veya sertleştirme koşulları altında polimer reçinesindeki fonksiyonel gruplarla reaksiyona girebilir. Vinil, γ -glisidoksipropil, γ -aminopropil, γ -metakriloksipropil ve benzeri, R grupları gibi davranabilir. X grupları, silan ile doğal fiber yüzeylerinde bulunan hidroksil grupları arasında reaksiyonların gerçekleşmesini sağlamak için hidrolize edilebilmelidir. Metoksi, etoksi, trimetoksi, trietoksi ve kloro, X grupları olarak görev yapabilir [72]. Silan uyumlaştırıcı ajanlar, doğal fiber-matris arayüzey bölgesinde mevcut olan selüloz hidroksil gruplarının sayısını azaltabilir. Su veya nem varlığında hidroliz yoluyla hidrolize edilebilir alkoksi grupları, Şekil 1.36'da görüldüğü gibi silanol grupları oluşturabilir. Silanol grupları, doğal fiberlerin hidroksil grupları ile reaksiyona girebilir; fiber yüzeylerine ve / veya hücre duvarına sabit kovalent bağlar oluşturarak bir makromoleküler ağ oluştururlar [77].

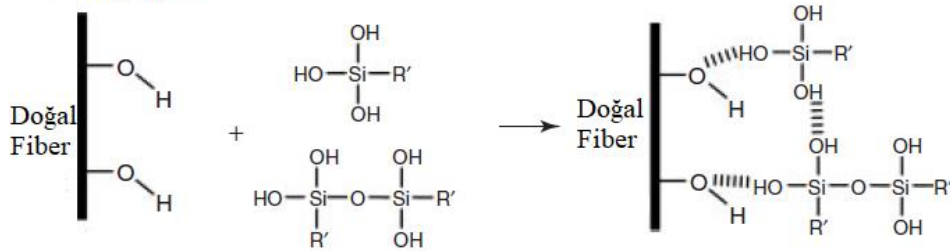
Hidroliz:



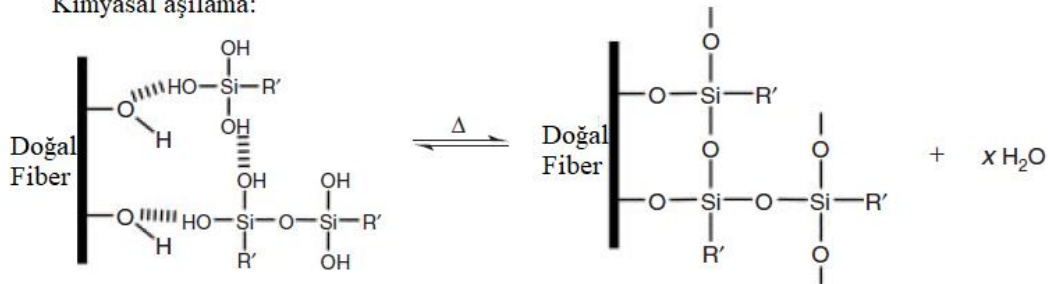
Kondenzasyon:



Adsorpsiyon:



Kimyasal aşılama:



Şekil 1.36: Silan uyumlaştırıcı ajan ile doğal fiber arasında hidrolizle olan olası etkileşimi gösteren reaksiyonlar.

Silanların hidrolizi, çözücü, sıcaklık, pH ve silan konsantrasyonu gibi hidrolitik duruma, bağlı olabilir [77,78].

Silanla işlem görmüş doğal fiberler polimerle temas ettiğinde, doğal lif yüzeylerinde bulunan R grupları, polimer matris reçinesindeki fonksiyonel gruplarla reaksiyona girerek kimyasal olarak kararlı ve güçlü kovalent bağlar oluşturabilir ve doğal fiberleri ile matris reçinesi arasında köprü oluşturabilir. Bu nedenle, doğal fiberler ve matris arayüzey bölgesinde çapraz bağlanma derecesinde bir artışa yol açabilir. Sonuç olarak, silan önışlemi, biyokompozitlerin mekanik ve termal özelliklerinin ve su direncinin geliştirilmesinde ve ayrıca fiber ve matris arayüzey yapışmasının arttırılmasında rol oynayabilir. Genel olarak, silan uyumlaştırıcı ajanlar ve doğal lifler arasındaki çeşitli etkileşimler Şekil 1.36'da gösterildiği gibi hidroliz, kendiliğinden kondenzasyon, adsorpsiyon ve aşılama yoluyla gerçekleşebilir [77,79,80].

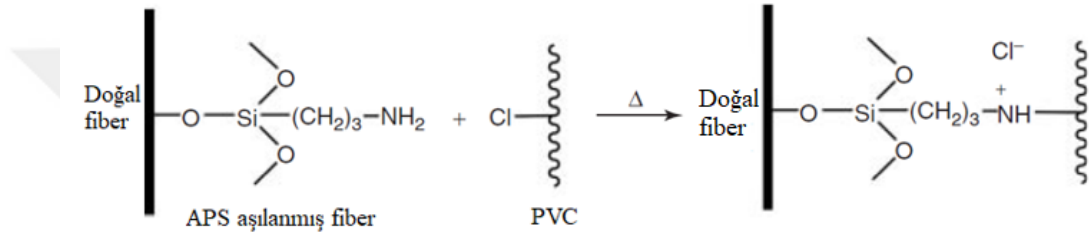
Uygun deneysel koşullar altında silan önışlemi normalde hidrofilik veya higroskopik olan doğal fiberleri, polar olmayan matrisler için hidrofobik fiberlere dönüştürülebilir [77], su emme oranını azaltır. Silan önışlemi normalde doğal liflere zarar vermez, çünkü silan çözeltisinde zarar veren hiçbir element yoktur ve bu önışlem düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Bu nedenle, doğal fiberlerin gerilme mukavemetinin silanın kendisinden çok az etkilenmesi gerektiği belirtilmiştir [81].

Silanla muamele edilmiş doğal fiberler ile polimer matrisi arasındaki kimyasal ve / veya fiziksel etkileşim, biyokompozitlerin mekanik özelliklerini geliştirmek için önemli bir faktördür. Silan ile muamele edilmiş doğal elyafın termoplastik reçinelerle fiziksel olarak karıştırılması veya asit-baz etkileşimi yoluyla fiber-matris etkileşimi arttırılabilir [82]. Mekanik özellikler ıslanabilirliğin artması ve silan ile muamele edilmiş doğal liflerin termoplastik matrislere eşit dağılmasıyla marjinal olarak arttırılabilir [83].

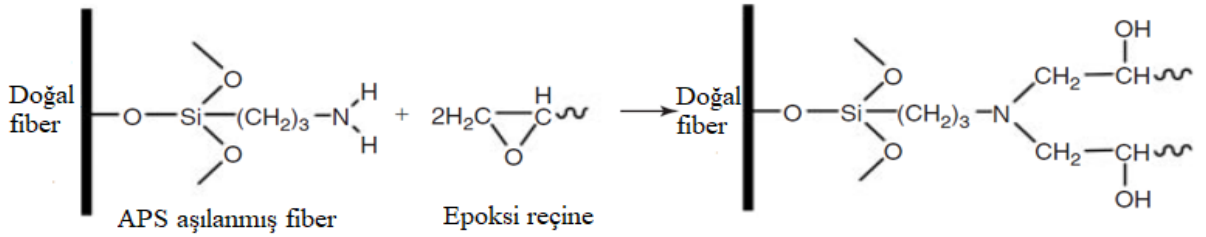
Silanla muamele edilmiş doğal fiber/ termoplastik biyokompozitlerin mekanik özelliklerini etkili bir şekilde arttırmak için, ekstrüzyon veya enjeksiyon dahil olmak üzere kompozit işleme sırasında silanla muamele edilmiş doğal fiberler ve polar olmayan termoplastik matris arasında bazı kimyasal bağlar oluşturulmalıdır. Fakat, polar olmayan termoplastiklerin çoğu, kompozit işleme sırasında aralarında kovalent bağlar oluşturmak ve reaksiyona girmek için yeterli işlevselliğe sahip değildir. Bu durumlarda, termoplastik matris reçinesine doğal fiberin kovalent olarak

bağlanmalarını sağlamak için silanla muamele edilmiş doğal fiber yüzeylerini değiştirmek için bazı başka kimyasal veya fiziksel yaklaşımlar gereklidir. Termoplastiklerin aksine, genellikle sertleşmeden önce sıvı halde olan termoset polimer reçineleri, organofonksiyonel silan grupları ile oldukça reaktiftir ve kompozit işleme sırasında herhangi bir fiber hasarı olmadan kısa veya uzun doğal elyafları kolayca ıslatabilirler.

Şekil 1.37’de γ -aminopropil trietoksisilan (APS) ile muamele edilmiş doğal fiberler ve poli(vinil klorür) (PVC) matris ve Şekil 1.38’de ise APS ile muamele edilmiş doğal fiberler arasında epoksi reçinesi ile arasındaki reaksiyonun olası asit-baz reaksiyonu gösterilmiştir [77,83].



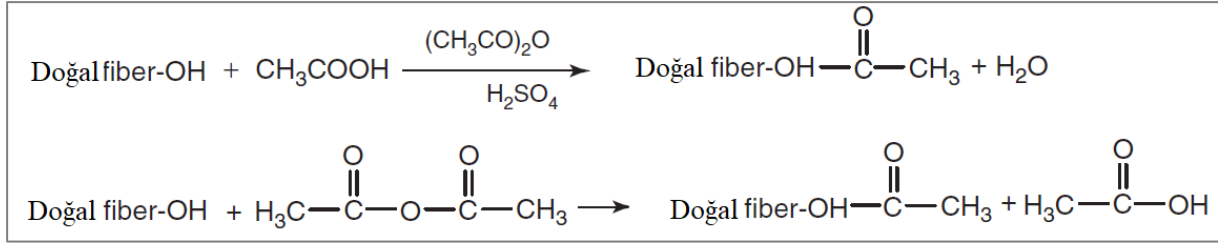
Şekil 1.37: APS-doğal fiber ve PVC arasındaki asit-baz reaksiyonu.



Şekil 1.38: APS-doğal fiber ve epoksi reçine arasındaki uyumlaşma reaksiyonu.

1.5.1.3 Asetilleme

Doğal fiberlerin asetilasyon işlemi, başlangıçta hücre duvarlarını neme karşı stabilize etmek, boyutsal stabilite ve çevresel bozulmayı iyileştirmek için selüloz yapısına uygulanır [84]. Bu nedenle asetilasyon, doğal fiberlerin nem emiliminin azaltılmasına katkıda bulunabilir [85]. Selüloz esaslı doğal elyafın plastikleştirilmesi, bir esterifikasyon yöntemiyle ilgili olan bu işlemle başlatılabilir. Doğal fiberlerin asetik anhidritle işlenmesi sırasında, hücre duvarındaki hidroksil grupları, asetil grupları ile ikame edilebilir, bu şekilde yüzeyler daha hidrofobik hale getirilmiş olur [86]. Asetilasyon, lignoselülozik malzemenin hücre duvarındaki hidroksil gruplarının, asetik ve propiyonik anhidrid ile yüksek bir sıcaklıkta değiştirilmesi reaksiyonuna dayanır. Asetilasyon Şekil 1.39’da görüldüğü gibi H₂SO₄ ve (CH₃CO₂)O gibi bir asit katalizörü varlığında gerçekleştirilebilir [75].



Şekil 1.39: Doğal fiberlerin katalizörlü (a) ve katalizörsüz (b) asetillenmesi reaksiyonu.

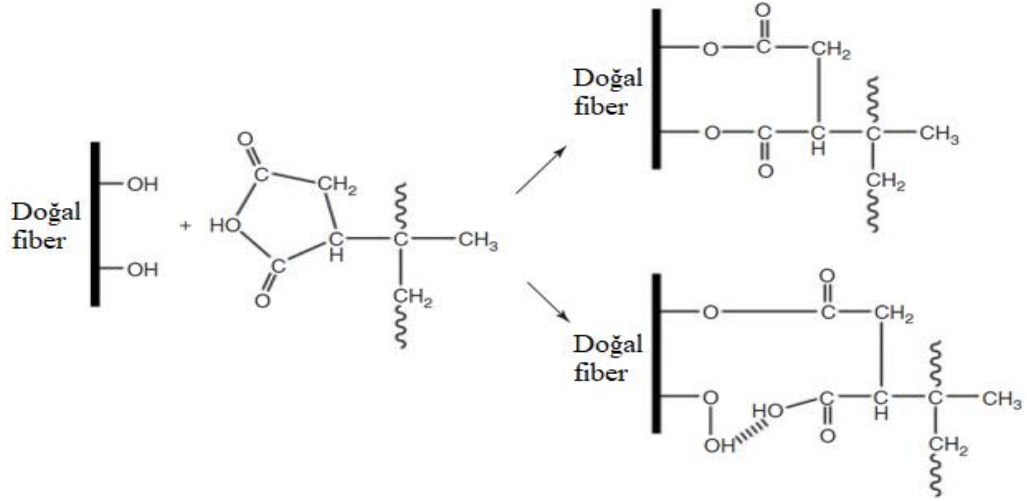
Asetik anhidrit, asetik asitten daha fazla reaktif hidroksil grubuna sahip olduğundan dolayı selülozun asetilasyonu için tercih edilir.

1.5.1.4 Benzoilleştirme ve benzilasyon

Doğal fiberlerin hidrofilik karakterini değiştirmek için kullanılan bir diğer yöntem ise benzoilleştirmedir. Bu önişlemde benzoil klorür ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$) yaygın olarak kullanılır. Doğal fiberlere katılan benzoil grupları ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O}$) işlem görmüş doğal fiberlerin hidrofilikliğini azaltmaya katkıda bulunur; bu durumda fiberin hidrofobik polimer matris ile daha uyumlu olmasını sağlar [87]. Benzil klorür ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$) de doğal fiberlerin benzilasyonu için yaygın olarak kullanılabilir [88,89]. Önişlem boyunca doğal fiberdeki hidroksil gruplar benzil gruplarıyla ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) süstitüe olup benzillenmiş doğal fiberler üretilir.

1.5.1.5 MA-g-PP ile yapılan modifikasyon

Ticari uyumlaştırıcı ajanlar arasında, MA-g-PP (maleik anhidrit-g-PP)'nin, doğal fiber-polipropilen (PP) biyokompozit ara yüzlerinde fiber-matris yapışmasını arttırmada en etkili olduğu kabul edilmiştir [90,91]. Bu nedenle maleatlanmış PP, doğal fiber ile polimer matrisin uyumluluğunu arttırarak, uyumlaştırıcı ajan olarak kullanılır [92,93]. Maleik anhidrit ve selüloz bazlı doğal fiberlerin hidroksil grupları arasında fiber-matris arayüzeyi boyunca kovalent bağlar oluşur. Artan ıslanabilirlik ve yüzeyler arası yapışma sonucunda fiberlerin yüzey enerjisi de artabilir. Yüksek moleküler ağırlık ve anhidrit içeriği, sadece doğal fiber-matris arayüzey yapışmasının arttırılmasında değil, aynı zamanda mekanik özelliklerin arttırılmasında da önemli bir rol oynamaktadır. Çok yüksek moleküler ağırlıklı MA-g-PP, PP molekülleri ile bazı dolaşmalara neden olabilir, böylece MA-g-PP üzerindeki polar gruplar, doğal elyaf yüzeylerinde bulunan hidroksil gruplarını bulmakta zorluk çekebilir. Doğal fiber ile MA-g-PP arasındaki olası reaksiyonlar Şekil 1.40'ta gösterilmiştir [75].



Şekil 1.40: Doğal fiber ile MA-g-PP arasındaki kimyasal reaksiyon.

MA-g-PP'nin biyokompozit özelliklerin geliştirilmesi üzerindeki etkisinin, MA-g-PP tipine, moleküler ağırlığa, MA-g-PP ve PP arasında karışabilirliğe, PP derecesine, biyokompozit işleme koşuluna, vb. bağlı olduğu belirtilmektedir. Ayrıca MA-g-PP'nin moleküler ağırlığının, enjeksiyon kalıplama ile üretilen doğal fiber/ PP kompozitlerde bağlanma etkinliğini arttırmak için MA-g-PP'deki maleik anhidrid içeriğinden daha önemli olduğu bilinmektedir [94].

1.5.1.6 Peroksit modifikasyonu

Benzoil peroksit, dikumil peroksit veya hidrojen peroksit gibi organik peroksitlerin kullanıldığı peroksit muamelesi, kolay işlenebilirlik ve mekanik özellik artırma nedeniyle biyokompozitlerin üretilmesi için doğal fiberlerin işlenmesinde dikkat çekmektedir [76,85]. Organik peroksitler, polimer matrisin hidrojen atomları ve doğal fiberlerle kolayca reaksiyona girebilen serbest radikallere (RO·) parçalanabilir. Bu işlem çoğunlukla alkali önilemden sonra 70 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta gerçekleştirilir [80,95]. Uygulanan yüksek sıcaklık peroksit moleküllerinin kolay bir şekilde parçalanmasına yardım eder. İşlem için aseton içerisinde bir doygun peroksit çözeltisi kullanılabilir. Daha sonra, peroksit muamelesi görmüş doğal fiberler suyla yıkanmalı ve biyokompozit prosesinden önce yeterli derecede kurutulmalıdır.



2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Polimer Matrisi

2.1.1 Polipropilen (PP)

Çalışmada Avusturya menşeli Borealis A.Ş. firmasından tedarik edilen homopolimer PP kullanılmıştır. İlgili PP malzemesinin genel fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1: PP malzemesinin fiziksel özellikleri.

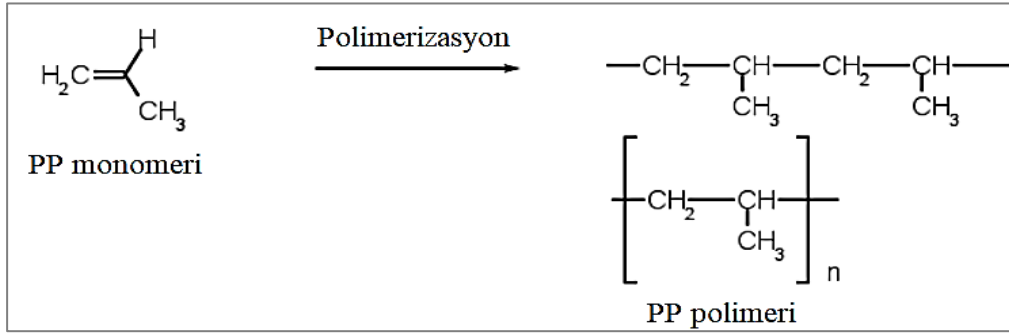
Özellik	Değer	Test Metodu
Yoğunluk	908 kg/m ³	ISO 1183
Eriyik Akış İndeksi (230°C/2,16 kg)	12 g/10 dak.	ISO 1133
Erime Sıcaklığı	170 °C	DSC
Camsı Geçiş Sıcaklığı	-10 °C	DSC

Kullanılan PP malzemesi yaklaşık 5 mm çapa sahip granül formda tedarik edilmiştir (Şekil 2.1).

PP çift bağa sahip vinil grubu bulunduran monomer yapısına sahip olup katılma polimerizasyonu ile üretilmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.1: PP granül formu.



Şekil 2.2: PP kimyasal yapısı.

2.1.2 Polilaktik asit (PLA)

Polilaktik asit, doğal kaynaklardan türetilen biyo-bazlı bir polimerdir ve sentetik plastiklere kıyasla karbon ayak izinde önemli bir azalma sağlamaktadır. Çalışmada Hollanda menşeli Total Corbion firmasından tedarik edilen homopolimer PLA kullanılmıştır.

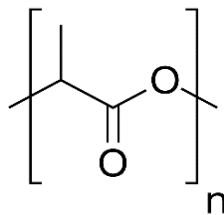
Standart PLA ile karşılaştırıldığında, kullanılan PLA homopolimerleri daha yüksek erime noktalarına ve daha yüksek kristalleşme hızına sahiptir. Sonuç olarak PLA homopolimerleri içeren bileşikler, daha yüksek bir sıcaklık direnci sergileyen yarı kristalin malzeme üretimi için uygundur. Avrupa ve Amerika standartlarına göre hem biyobozunur hem de kompostlanabilirlik özelliğine sahiptir.

İlgili PLA malzemesinin genel fiziksel özellikleri Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2: PLA malzemesinin fiziksel özellikleri.

Özellik	Değer	Test Metodu
Yoğunluk	1,24 g/cm ³	ISO 1183
Eriyik Akış İndeksi (210°C/2,16 kg)	8 g/10 dak.	ISO 1133
Erime Sıcaklığı	175 °C	DSC
Camsı Geçiş Sıcaklığı	60 °C	DSC

Halka açılması polimerizasyonu ile üretilmiş olup kimyasal yapısı Şekil 2.3’te gösterilmiştir. Kullanılan PLA malzemesi yaklaşık 5 mm çapa sahip granül formda tedarik edilmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2.3: PLA kimyasal yapısı.



Şekil 2.4: PLA granül formu.

2.2 Kenevir Fiber

Çalışmada polimer matrisine katılacak olup takviye elemanı olarak kenevir fiber kullanılmıştır. Kenevir fiber, Litvanya menşeli Natural Fiber firmasından tedarik edilmiştir. Firma, kenevir saplarını işledikten sonra kalan en küçük fiber parçacıklarını kenevir peletlerine presleyip bu kenevir peletlerini daha çok biyoyakıt yakıtlı kazanlarda kullanılmak üzere tedarik etmektedir. Özellikle kolay tedarik edilmeleri, ekstrüder cihazına beslemek için kenevir fiber formunun uygun olması, maliyetinin düşük olmasından dolayı bu malzeme tercih edilmiştir.

Kenevir fiberler pelet formda olup (Şekil 2.5) ekstrüzyon prosesi öncesi kırıcıda rahatlıkla kırılıp polimer matrisine katılmıştır.



Şekil 2.5: Kenevir fiber.

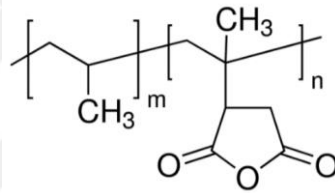
2.3 Katkı Maddeleri

2.3.1 Maleik anhidrit-graft-polipropilen (MA-g-PP)

Polar olmayan yapısı nedeniyle PP, takviye elemanı olarak kullanılan fiberlerin ve dolgu maddelerinin çoğuyla zayıf arayüzey yapışmasına sahiptir. Polimer matris ve fiber arasındaki arayüzey uyumunu geliştirmek için farklı tipte uyumlaştırıcı maddeler kullanılır. MA-g-PP, maleik anhidrit gruplarının yüksek reaktivitesi nedeniyle endüstride en sık kullanılan uyumlaştırıcı ajanlardan biridir.

MA-g-PP uyumlaştırıcı ajanı, Almanya menşeli BYK firması tarafından temin edilmiştir. MA-g-PP, ağırlıkça %1,8 kimyasal olarak bağlı PP polimer matrisine maleik anhidrit graft edilmiş bir uyumlaştırıcı ajandır.

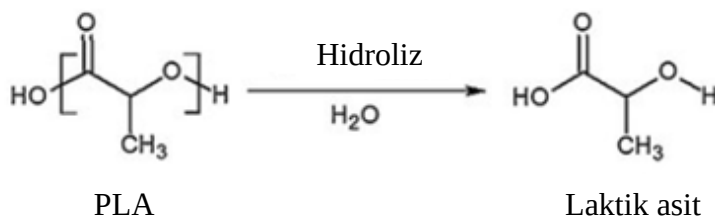
Kullanılan uyumlaştırıcı ajan yaklaşık 5 mm çapa sahip granül formda tedarik edilmiştir. MA-g-PP malzemesinin kimyasal yapısı Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6: MA-g-PP kimyasal yapısı.

2.3.2 Hidrolitik stabilizer

Hidroliz, bir kimyasal maddenin su molekülleri ile etkileşimidir ve asidik ortamda daha etkindir. Polimerler kullanımları sırasında atmosferde bulunan su buharı ile sürekli temas halindedirler ve özellikle suda çözünebilen polimerlerde ve su geçirgenliği yüksek polimerlerde hidrolitik bozunma hızlıdır (Şekil 2.7). Hidroliz sonucu asidik veya bazik grupların oluşması, otokatalitik etki yaparak hidrolizi hızlandırır. Bu nedenle PLA prosesinde yapıya hidrolitik dayanım sağlayan bir stabilizer ilave edilmiştir. Bu stabilizerin formülasyonu özel olup, Arçelik A.Ş. tarafından bir yan sanayide yaptırılmaktadır.



Şekil 2.7: PLA hidrolizi.

- Bitkisel fiberlere yapılan alkali ve silan önişlem için Sigma – Aldrich marka asetik asit kullanılmıştır. Alkali önişlemde ortamı nötralleştirmek için silan önişlemde ise pH ayarı yapmak için düşük miktarlarda kullanılmıştır.
- Çalışmada silan önişleminde kullanılmak üzere Sigma – Aldrich marka aseton kullanılmıştır.

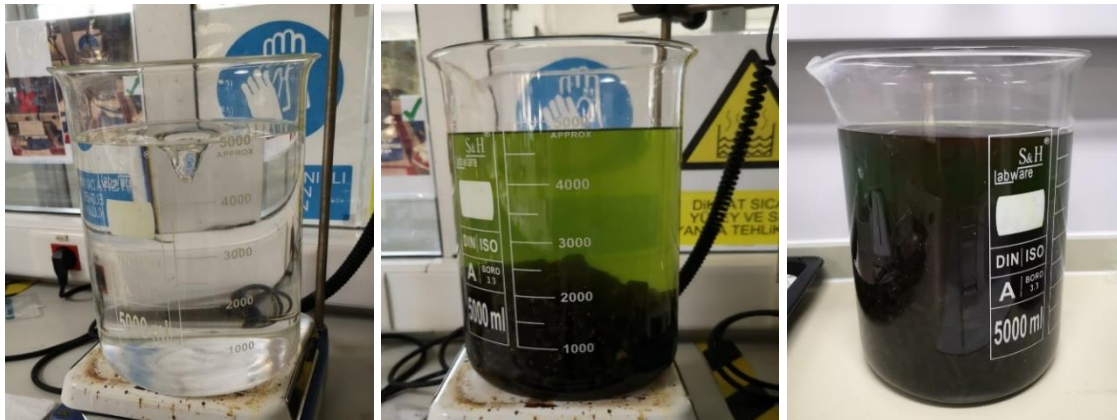
2.5 Yapılan Önişlemler

2.5.1 Alkali Önişlem

Kenevir fiberler, öncelikle oda sıcaklığında %5'lik NaOH çözeltisinde 30 dakika boyunca bekletilmiştir. Alkali önişlem sonrası fiberler, fiber yüzeyindeki herhangi bir alkali varlığını gidermek için distile su ile yıkanmış ve daha sonra %1 asetik asit çözeltisi kullanılarak nötrleştirilmiştir. Önişleme uğramış fiberler 80°C'de 48 saat boyunca etüvde kurutulmuştur (Şekil 2.11) [96].

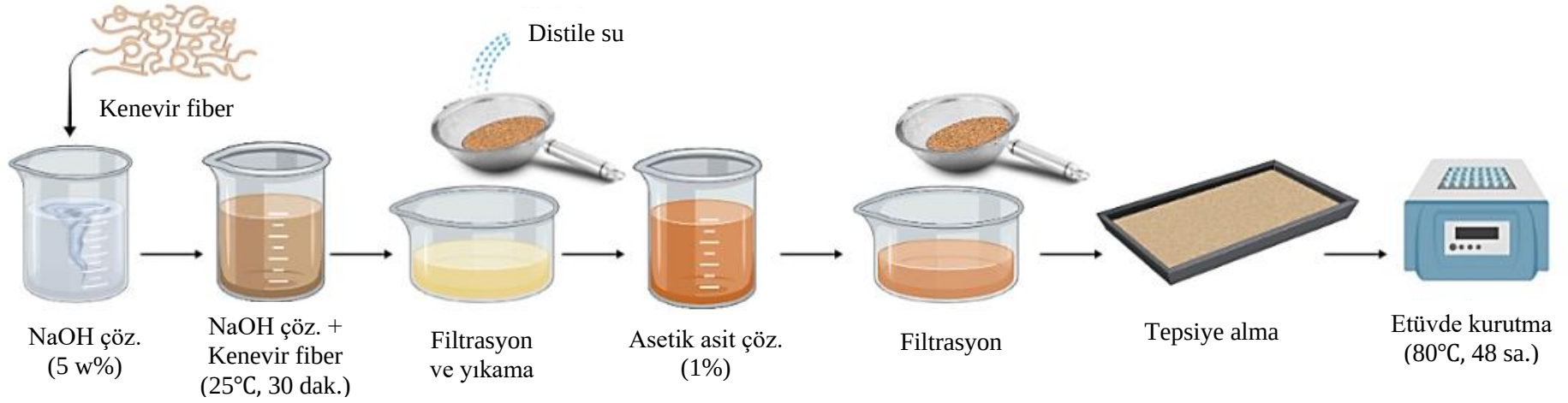
2.5.2 Silan Önişlem

Kenevir fiberlere yapılan silan önişlemi, bir silan uyumlaştırıcı ajan olan trietoksi (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8 tridecaflorooktil) silan kullanılarak yapılmıştır. Öncelikle asetonunda ağırlıkça %0,5 silan uyumlaştırıcı ajan çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltinin pH'ı, asetik asit kullanılarak 3,5'e ayarlanmış ve 5 dakika boyunca sürekli karıştırılmıştır. Fiberler daha sonra 45 dakika boyunca bu çözeltiye daldırılmıştır (Şekil 2.10).

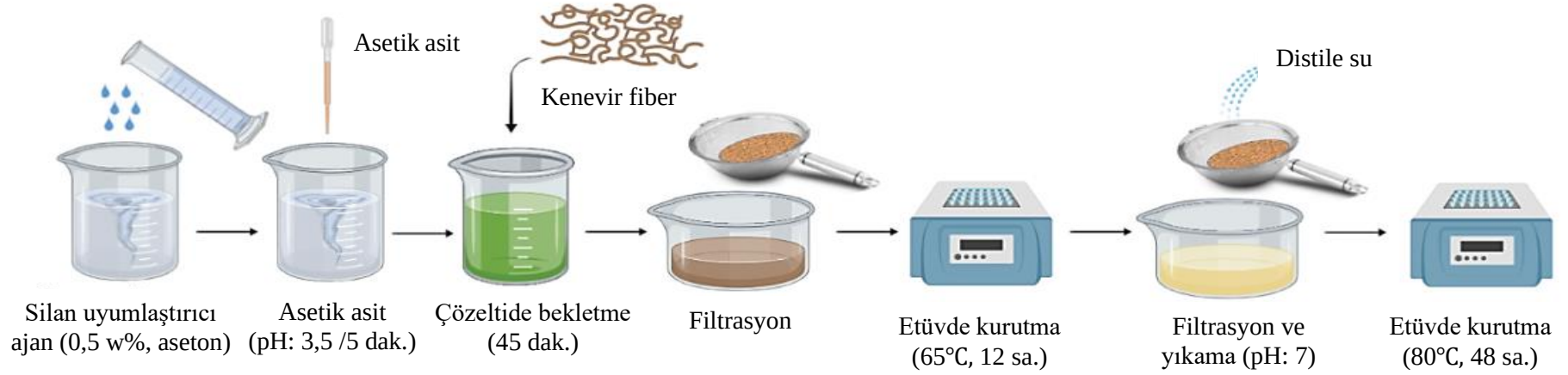


Şekil 2.10: Fiberlerin silan uyumlaştırıcı ajan içeren çözeltiye daldırılması.

Önişlemden sonra fiberler çözeltiden alınmış ve fiberler 80°C'de 48 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Son olarak, fiberler, pH 7 elde edilene kadar kimyasal kalıntıları uzaklaştırmak amacıyla suyla iyice yıkanmış ve daha sonra 48 saat boyunca 80 °C'de etüvde kurutulmuştur (Şekil 2.12) [96].



Şekil 2.11: Alkali önışlemin şematik gösterimi.



Şekil 2.12: Silan önışlemin şematik gösterimi.

2.6 Kırma Cihazı

Pelet formda alınan kenevir fiberlerin ekstrüdere beslenebilmesi için proses öncesi Retsch marka SM 2000 model kırma cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13: Kırma cihazı.

Kırma öncesi fiber pelet yapısı ve kırma sonrası ekstrüdere beslenen fiber formu Şekil 2.14’te gösterilmiştir.



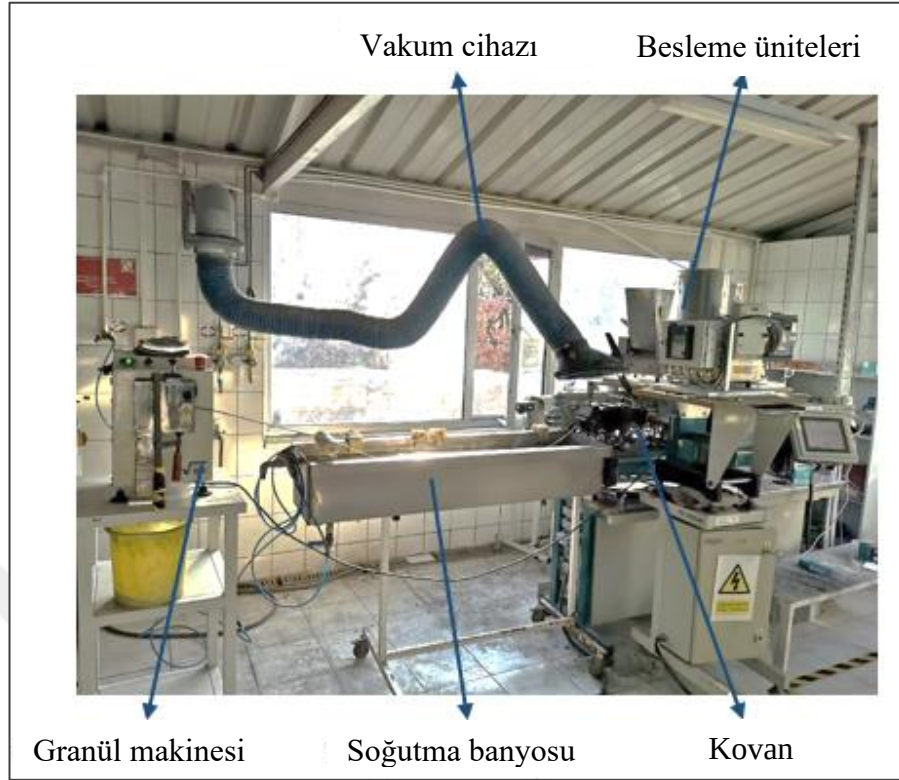
Şekil 2.14: Ekstrüder cihazına beslenen fiber formu.

2.7 Kompozit Hazırlama Cihazları

2.7.1 Ekstrüzyon cihazı

Kenevir fiber takviyeli PP ve PLA kompozitler, vida çapı 24 mm ve L / D oranı 28: 1 (şaft uzunluğu / vida çapı) olan 200 rpm vida hızında çift vidalı PRISM TSE24 IIC kullanılarak hazırlanmıştır (Şekil 2.15).

Doğal fiber kullanıldığından ekstrüder sıcaklık profili; 170 °C / 175 °C / 180 °C / 185 °C / 190 °C / 195 °C / 200 °C olarak ayarlanmıştır.



Şekil 2.15: PRISM ekstrüder cihazı.

Ekstrüder cihazının ağız kısmı düz bir profil şeklinde malzemenin çıkacağı şekilde tasarlanmıştır (Şekil 2.16). Daha sonra granül kesme makinasında kompozit malzeme granül hale getirilmiştir.



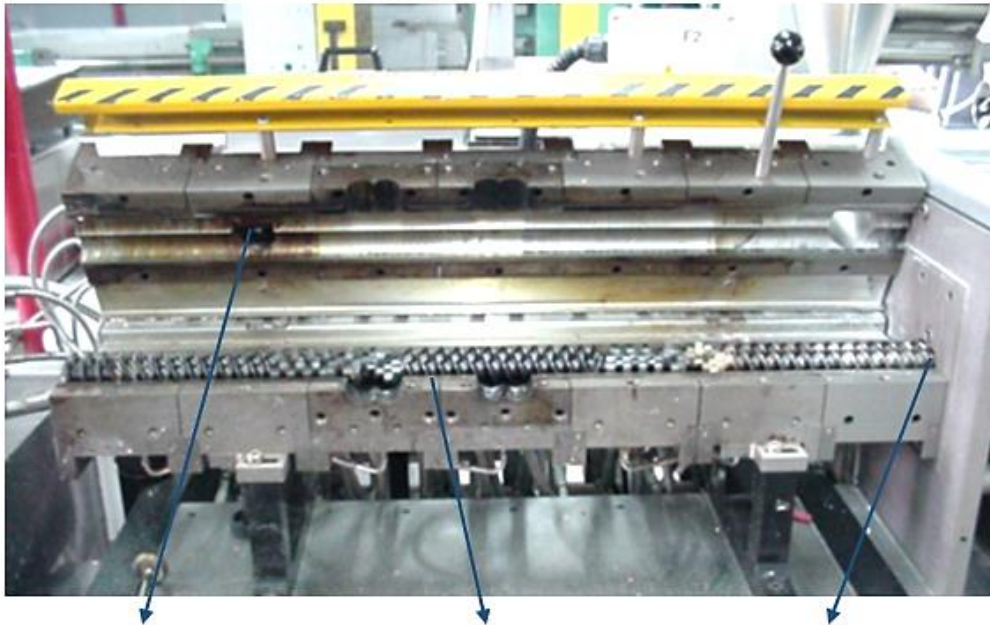
Şekil 2.16: Ekstrüder çıkışı.

Ekstrüder cihazına polimer malzemeler ve katkılar bir noktadan fiber takviye elemanları ise ayrı bir besleme noktasından cihaza girişi sağlanmıştır (Şekil 2.17).



Şekil 2.17: Ekstrüder gravimetrik besleme üniteleri.

Kullanılan ekstrüder cihazının kovan yapısı Şekil 2.18’te görüldüğü gibidir. Vakum portu malzemenin ekstrüder kovani boyunca düzgün bir şekilde ilerlemesini sağlar. Çift vida eş yönlü dönerek düşük kayma gerilimi sağlar.



Vakum portu

Çift vida

Malzeme girişi

Şekil 2.18: Ekstrüder kovan ve vida yapısı.

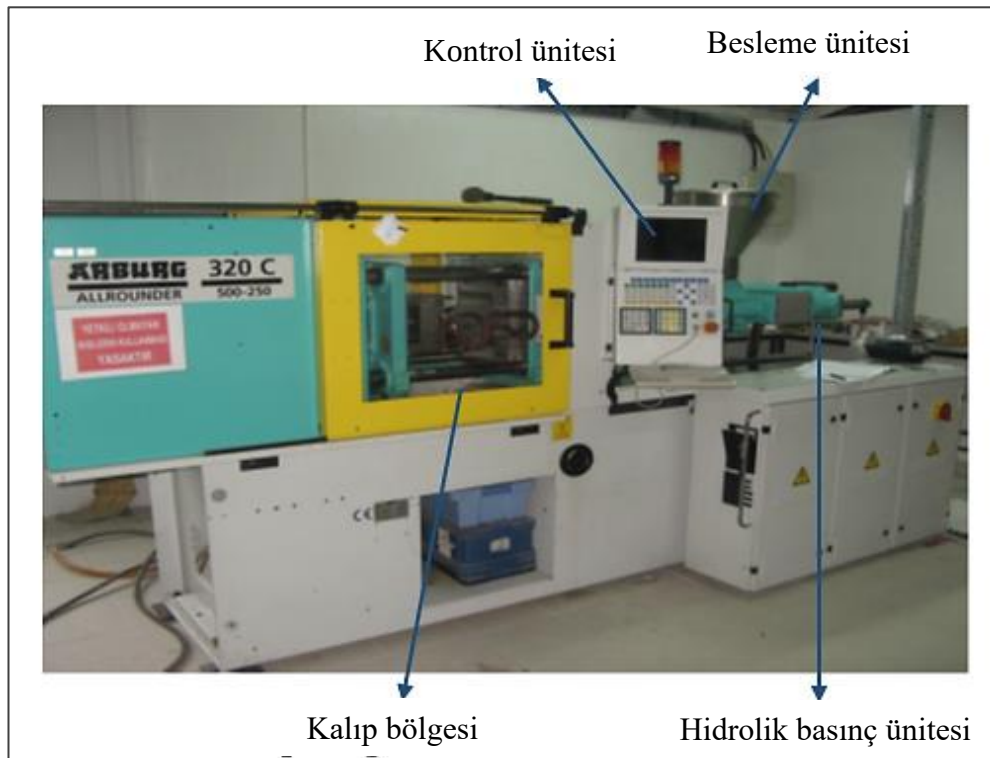
PRISM TSE24 IIC ekstrüder cihazına ait bilgiler Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3: PRISM çift vidalı ekstrüder cihazına ait bilgiler.

Özellik	PRISM TSE24	Birim
Vida çapı	24	mm
Maksimum vida hızı	1000	rpm
L/D	28:1	-
Kanal derinliği	5,15	mm
Şaft uzunluğu	18,75	mm
Toplam alan	8,5	cm ²
Vida alanı	4,7	cm ²
Boş alan	3,8	cm ²
Toplam hacim	511	cm ³
Boş hacim	228	cm ³
Kovan yüzey alanı	830	cm ²
Maksimum kayma hızı	244 (@ 1000 rpm)	s ⁻¹
Maksimum güç	9	kW

2.7.2 Enjeksiyon cihazı

Granül forma getirilmiş kompozit malzeme daha sonra çekme, eğme ve darbe testleri gibi mekanik testlerin gerçekleştirilmesi için enjeksiyon cihazı ve standardize test çubukl kalıpları kullanılarak kalıplanmıştır. Çalışmada ARBURG marka 320 C 500-250 model enjeksiyon cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.19).



Şekil 2.19: ARBURG enjeksiyon cihazı.

ARBURG 320 C 500-250 enjeksiyon cihazına ait bilgiler Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4: Enjeksiyon cihazına ait bilgiler.

Özellik	ARBURG	Birim
Vida çapı	30	mm
Maksimum enjeksiyon basıncı	2000	bar
Maksimum volumetrik yer değiştirme	144	cm ³
Hidrolik motor gücü	1500	W
Maksimum sıkıştırma basıncı	50	ton
Maksimum vida hızı	154	rpm
Vida geri basıncı	350	bar

2.8 Mekanik test cihazları

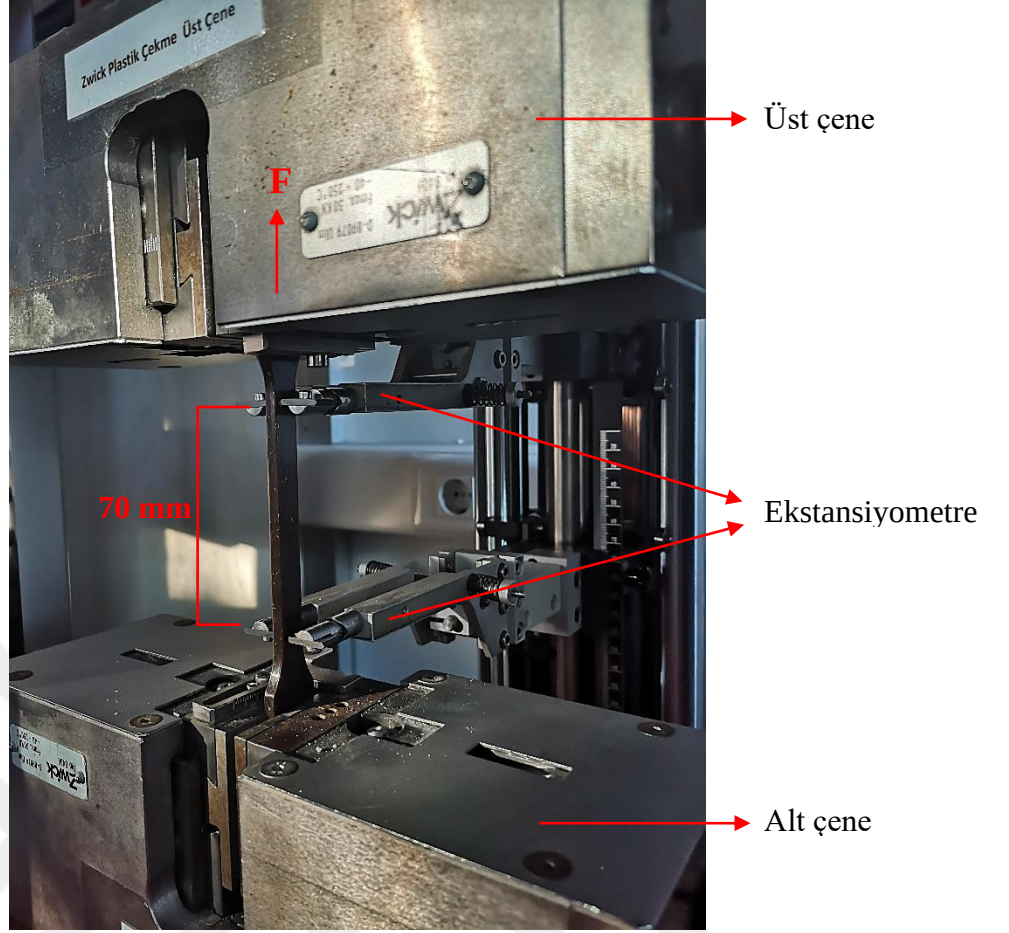
2.8.1 Çekme test cihazı

Çekme testi, minimum ± 0.1 hassasiyetinde uzama ölçer (extansometre) ve maksimum 2kN kapasiteli, ölçülen değer ± 1 değerinde hassasiyete sahip yük ölçer (load cell) ile donatılmış, çekme hızı ayarlanabilen Zwick Roell marka Z020 model test cihazı ile yapılmıştır. Bu cihaz malzemeye tek yönlü bir kuvvet uygulayarak malzemenin statik veya yavaş uygulanan bir kuvvete karşı direncini ölçmek için kullanılır.

Çekme özelliklerini ölçmek için ISO / R 527 'a göre enjeksiyonla kalıplanmış çekme numuneleri kullanılmıştır (Şekil 2.20). Test numuneleri, kristalizasyon veya fiziksel yaşlanmanın etkilerini ortadan kaldırmak için ısı kontrollü bir odada en az 48 saat bekletilir. Test hızı 50 mm/ dak. ve gösterge uzunluğu (L_0) Şekil 2.21'de gösterildiği gibi 70 mm'ye ayarlanmıştır. Test, standart koşullarda, yani $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ve %50 nemde yapılır.



Şekil 2.20: Papyon numuneler.



Şekil 2.21: Çekme test düzeneği.

Bu testle aşağıdaki mekanik özellikler ölçülmüştür:

- Çekme gerilmesi ya da akma gerilmesi (σ_y), Malzemeyi kuvvet yönünde uzatacak şekilde, yüzey alanına dik yönde kuvvet uygulanmasıyla ortaya çıkar. Uygulanan kuvvet miktarı sabit kalsa da kuvvetin uygulandığı alanın büyüklüğüne bağlı olarak gerilim değeri değişim gösterebilir ve aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$\sigma_y = \frac{F}{A} \quad [\text{MPa}] \quad (2.1)$$

- Çekme gerinimi (ϵ), yük altındaki bir malzemenin, yük uygulanmadan önceki duruma kıyasla şeklini ne oranda değiştirdiğini ifade eder (İngilizce: *strain*). Burada kullanılan anlamıyla şekil değişimi biçimsel bir değişimi değil, daha ziyade şekildeki niceliksel bir değişimi ifade eder. Dolayısıyla gerinim, bir malzemedeki şekil değişimini matematiksel olarak ifade edilebilmesini sağlar.

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L} \quad (2.2)$$

$$\Delta L = L - L_0 \quad [\text{mm}] \quad (2.3)$$

Hem ΔL hem de L nin birimi uzunluk cinsinden olduğu için gerinim (ε) birimsizdir.

Başka bir ifadeyle;

$$\varepsilon = \frac{L-L_0}{L} \quad (2.4)$$

- Esneklik Modülü ya da Young Modülü (E), Gerilme - birim uzama eğrisinde görülen doğrunun eğimi elastiklik modülü olarak adlandırılır. İki atom arasındaki bağ kuvveti olarak tanımlanmaktadır ve malzemenin dayanımının (mukavemetinin) ölçüsüdür. Esneklik modülü malzemeye ait karakteristik bir özelliktir. Bu modül yükseldikçe, atomlar arası bağ kuvvetinin arttığı, bununla birlikte mukavemetin ve akma gerilmesinin arttığı söylenebilir. Elastik alanda gerilme ile birim uzama doğru orantılıdır ve bu bölgede Hooke Kanunu geçerlidir. Elastiklik modülü malzemenin yay katsayısı olarak düşünülebilir ve birimi gerilme ile aynıdır.

Elastik modülü, regresyon yöntemi ile %0,1 ve %0,25 uzamadaki gerilme değerlerine göre hesaplanır.

Birim uzama ile normal gerilme arasındaki doğrusal ilişki Denklem 2.5 ile tanımlanabilir:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \text{ [MPa]} \quad (2.5)$$

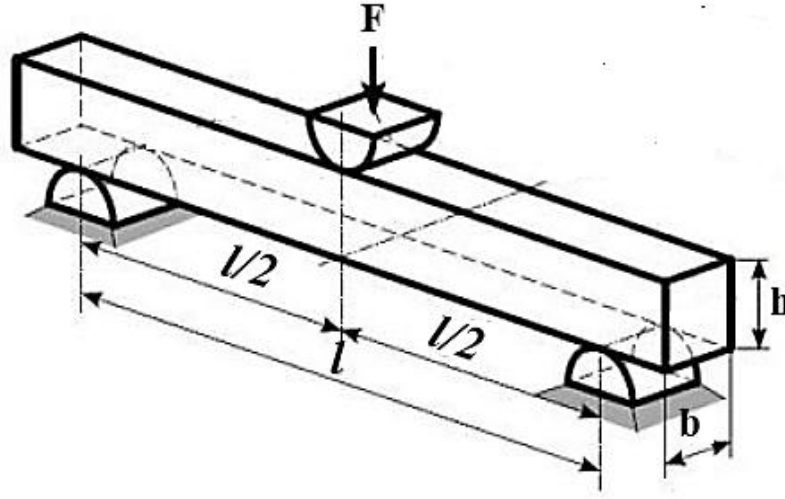
Hooke Yasası, elastik şekil değiştirmeyi matematiksel olarak ifade eden yasadır. Gerilmenin elastiklik modülü ve gerinimin çarpılmasıyla bulunacağını ifade eder. Bu yasaya göre bir maddenin uzaması yani gerinimi uygulanacak gerilim ile doğru orantılıdır.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \text{ [MPa]} \quad (2.6)$$

2.8.2 Eğme test cihazı

Polimer kompozitlerin eğme testi, kullanılan çekme test cihazına üç nokta eğme test aparatı takılarak yapılmıştır. Eğilme özelliklerini belirlemek için ISO 178 [60] standardı izlenir. Çekme testi örneklerine benzer şekilde, 40 ± 2 mm, 10 ± 0.5 mm, 80 ± 0.5 mm boyutlarında enjeksiyonla kalıplanmış test çubukları, kristalizasyon veya fiziksel yaşlanma etkilerini ortadan kaldırmak için numuneler, ön kurutma işleminden sonra, standart atmosferde ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ ve $\%50 \pm 5$ bağıl nem) 48 saat şartlandırılmalıdır.

Eğme testi için kullanılan test aparatı tek bir F kuvveti ile gerilim oluşturulan iki adet destek ile desteklenmiş bir alettir. Şekil 2.22’de test düzeneği görülmektedir.



Şekil 2.22: Eğme test düzeneği.

İki destek kolunun açıklığı 60 mm'ye, test hızı 5 mm/dak. olarak ayarlanır ve uzama, test cihazının başlangıç konumuna göre yer değiştirmesi baz alınarak ölçülür.

- Eğme gerilmesi ya da akma gerilmesi (σ_f), Denklem 2.7 yardımıyla hesaplanır.

$$\sigma_f = 3Fl / 2bh^2 \quad (2.7)$$

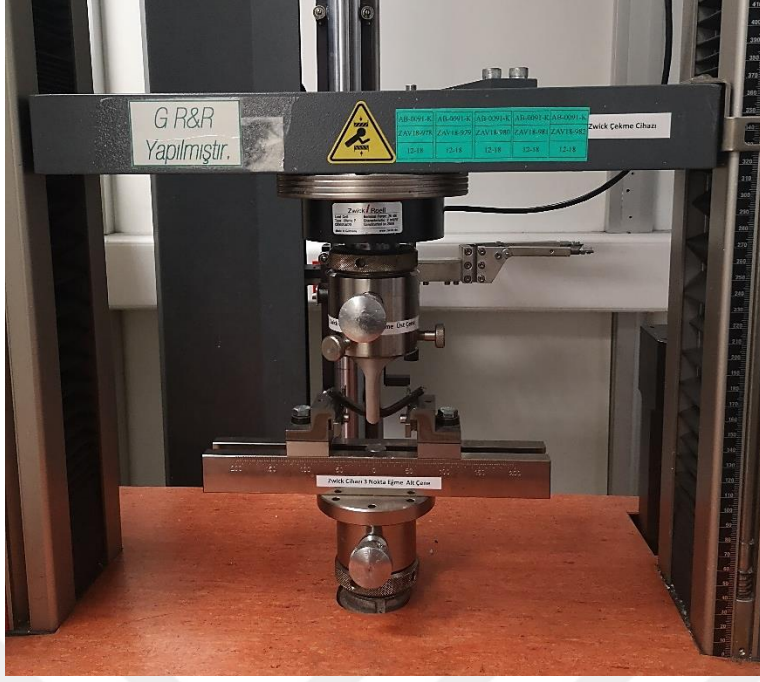
Bu denklemde F meganewton (MN) olarak uygulanan kuvveti, l iki destek arası uzunluğu, b numunenin genişliği ve h ise numunenin kalınlığını metre (m) cinsinden ifade etmektedir. Eğme gerilmesinin birimi ise megapaskal (MPa) olarak bulunur.

- Eğme gerinimi, eğme esnasında örnek yüzeyinin üst kısmının, orijinal konumundan saptığı ve ϵ_f olarak belirtilen mesafedir.
- Eğme modülü (E_b), Denklem 2.8 yardımıyla hesaplanır.

$$E_b = l^3 F / 4bh^3 Y \quad (2.8)$$

Bu denklemde l iki destek arası uzunluğu, b numunenin genişliği ve h ise numunenin kalınlığını ifade etmektedir. F , kuvvet- yer değiştime eğrisinin başlangıç lineer kısmından en az beş değer seçilerek hesaplanan kuvvet değeri, Y ise F kuvvetine karşılık gelen yer değiştirme miktarıdır. l , b , h ve Y değerlerinin birimleri milimetre (mm) ve F kuvvetinin birimi ise Newton (N)’dur. Böylece E_b ’nin birimi MPa olur.

Eğme test cihazı Şekil 2.23’te gösterilmiştir.

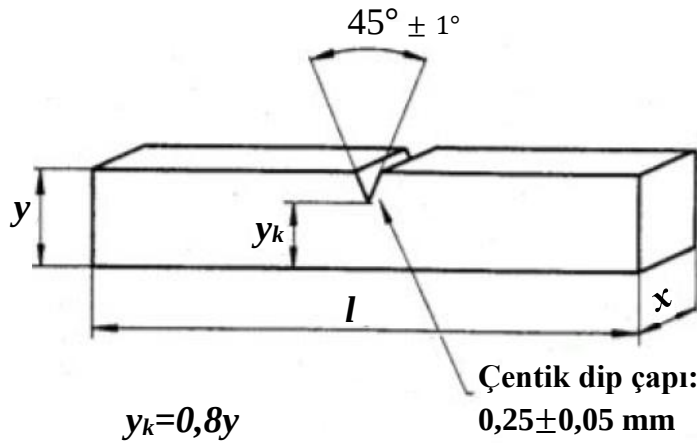


Şekil 2.23: Eğme test cihazı.

2.8.3 Darbe test cihazı

Darbe testi, Zwick Roell marka HIT5.5P model test cihazı ile yapılmıştır. Bu test plastik numunelerin belirli darbe altında kırılmaları sırasında birim alanda sönmölen enerji miktarını, darbe dayanımını hesaplamak üzere tasarlanmıştır.

Test numuneleri 80 ± 2 mm boyunda, 10 ± 0.2 mm genişliğinde ve 4 ± 0.2 mm kalınlığında enjeksiyon yöntemi ile kalıplanmış numunelerdir. Numunelerin diğer testlerde de olduğu gibi numuneler, ön kurutma işleminden sonra, standart atmosferde ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ ve $\%50 \pm 5$ bağıl nem) 48 saat şartlandırılmaları gerekmektedir. Enjeksiyon kalıbında çentik açılmadan elde edilen numunelere daha sonra 2 ± 0.1 mm derinliğinde çentik açılmalıdır (Şekil 2.24).



Şekil 2.24: Numune üzerine açılan çentik.

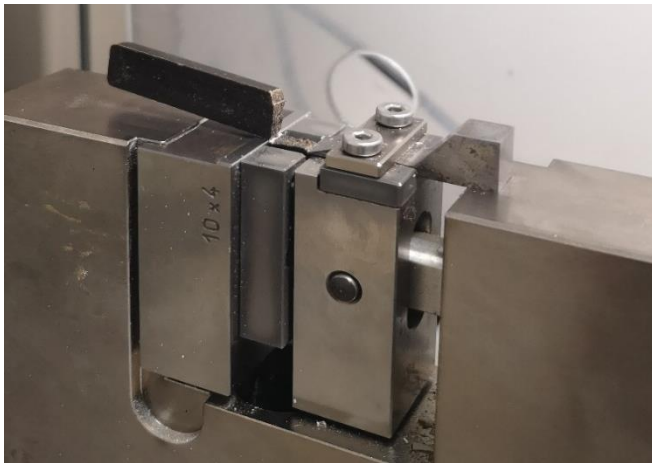
Numune, çentikli yüzey çarpma noktasına bakacak şekilde test cihazına yerleştirilir (Şekil 2.25). Daha sonra sarkaç serbest bırakılır ve sürtünme kayıpları için bir düzeltme yapıldıktan sonra darbe enerjisi kaydedilir.



Şekil 2.25: Darbe test cihazı.

Izod darbe dayanımı kJ/m^2 cinsinden aşağıdaki gibi Denklem 2.9'da gösterildiği gibi hesaplanır.

$$\text{Izod darbe dayanımı} = [A_k / XY_k] \times 10^3 \quad (2.9)$$



Şekil 2.26: Darbe testi sonucunda kırılan numune.

Bu denklemde A_k , test numuneleri tarafından absorbe edilen joule cinsinden çarpma enerjisidir ve sürtünme kayıpları için düzeltilir. X , numunenin milimetre cinsinden kalınlığıdır. Y_k ise numune kalınlığı ile açılan çentik derinliğinin milimetre cinsinden farkıdır.

2.9 Karakterizasyon Cihazları

2.9.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM Analizleri, Zeiss marka SEM cihazı (Şekil 2.27) tarafından 20kV yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine gönderilerek, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli etkileşimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve bu algılayıcılardan gelen sinyallerin dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Numuneler, sıvı azot altında kırılıp analizden önce altın ile kaplanmışlardır.



Şekil 2.27: Taramalı elektron mikroskobu (SEM).

Çalışmada önişlem yapılmış ve önişlemsiz kenevir fiberler ile polimer matrisi arasındaki fiber-matris arayüzeyinin ne derece birbirine tutunduğu ve uyumlu olduğu SEM cihazı ile analiz edilip değerlendirilmiştir.

2.9.2 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

FTIR analizleri, 4000-600 cm^{-1} dalga boyu aralığında elmas kristalli bir ATR adaptörlü EXCALIBUR serisi FTS 3000 MX (Digilab, ABD) FTIR spektrometresi kullanılarak

yapılmıştır (Şekil 2.28).



Şekil 2.28: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR).

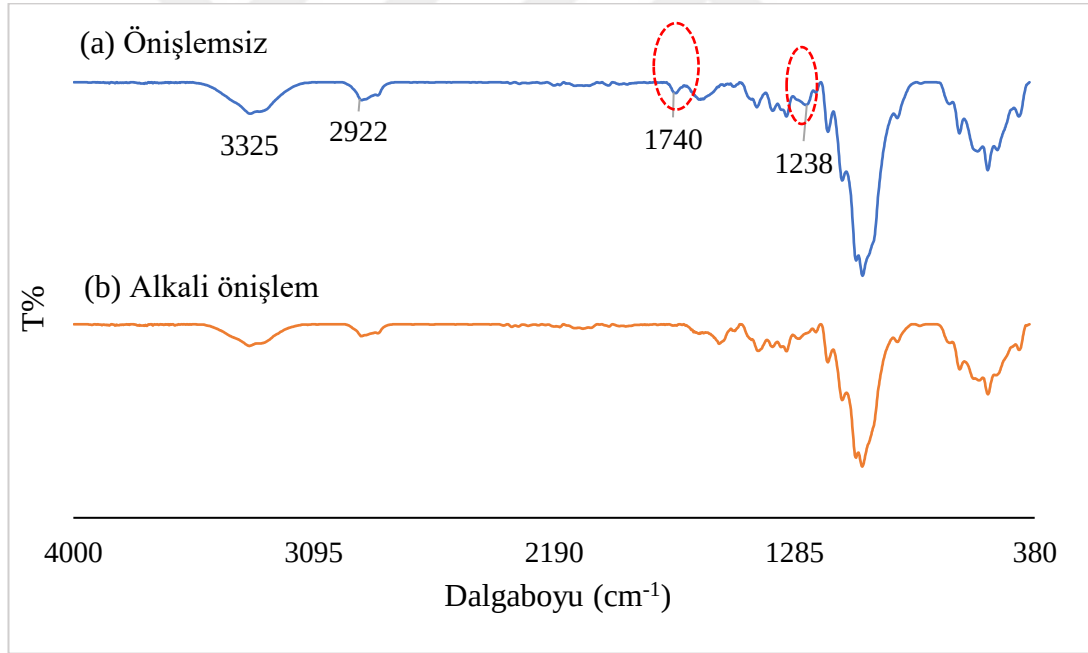
Çalışmada, önişlem yapılmış kenevir fiber numunelerinin orijinal fiber numunelerinden farklı olan bağ yapıları incelenmiştir.



3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 FTIR Analizi

Alkali önişlem yapılmış ve önişlemsiz kenevir fiberlerin FTIR spektrumu Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Lignoselülozik fiberlerin ana bileşenleri selüloz, lignin ve hemiselülozlar olduğundan, elde edilen FTIR spektral bantları esas olarak bu bileşenlere bağlıdır [97]. Önişlem yapılmamış fiberde 3325 cm^{-1} ’deki bant, hemiselüloz ve / veya selülozdaki O-H gerilme titreşiminden ve ayrıca absorbe edilen nemden kaynaklanır. 2922 cm^{-1} ’deki pik, selüloz ve hemiselüloz yapısındaki $-\text{CH}_2$ grubunda bulunan C-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. 1740 cm^{-1} ’deki pik, hemiselülozdaki karbonil gruplarının ($>\text{C}=\text{O}$) C-O gerilme titreşimini göstermektedir.



Şekil 3.1: (a) Önişlemsiz ve (b) alkali önişlem yapılmış kenevir fiberlerin FTIR spektrumu.

Alkali ile muamele edilmiş kenevir fiberlerin FTIR spektrumundaki en önemli değişiklikler, hemiselüloz ve lignin ile ilişkili 1740 cm^{-1} ve 1238 cm^{-1} ’de karakteristik piklerin olmamasıdır. 1740 cm^{-1} ’de bulunan pik hemiselülozdaki $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimine ve 1238 cm^{-1} ’deki pik ise lignindeki fenol grupların C-O gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Alkali ile muamele edilmiş fiberler için, 1740 cm^{-1}

¹'deki pik kaybolmuştur ve bu durum, muamele edilmiş fiberlerin yüzeyinde bulunan bütün hemiselüloz ve bağlayıcı maddelerin yapıdan ayrıldığını göstermektedir. Bu sonuçlar hemiselülozdaki ester grubunun bir alkali önışlem ile kolayca uzaklaştığına işaret etmektedir. Sonuç olarak alkali ile muamelenin hemiselüloz ve lignin bileşenlerinin çoğunu ortadan kaldırdığı şeklinde özetlenebilir. Ayrıca, işlem fiberin hidrofilik yapısını hidrofobik olarak değiştirmiştir. FTIR spektrumları silan önışlemin transmitans bantları üzerindeki etkisini açıkça göstermemektedir. Bunun nedeni kenevir fiber yüzeylerindeki silan konsantrasyonunun FTIR tarafından algılanmayacak kadar küçük olması olabilir [98].

3.2 Ekstrüzyon Çalışmaları

Kenevir fiberler %10, %20, %30 ve %40 oranlarında önışlemsiz, alkali ve silan önışlemli kenevir fiber katkı PP ve MA-g-PP katkı PP kullanılarak ekstrüder cihazında formülasyon hazırlanmıştır (Çizelge 3.1). Kenevir fiberler aynı zamanda yine aynı oranlarda önışlemsiz, alkali ve silan önışlemli kenevir fiber katkı PLA kullanılarak ekstrüder cihazında formülasyon hazırlanmıştır (Çizelge 3.2). Deney setlerinde kullanılan H, A ve S kısaltmaları sırasıyla, kenevir fiber katkısını, yapılan alkali önışlemi ve silan önışlemi ifade etmektedir.

Çizelge 3.1: PP deney seti.

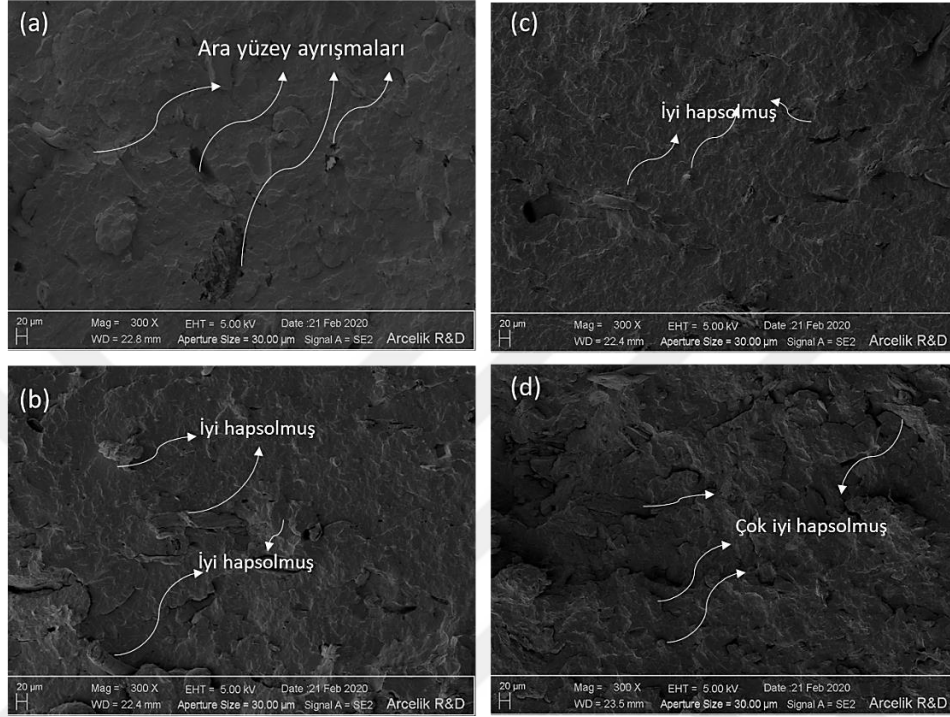
Numune Kodu	H (%)	A	S	MA-g-PP
H10-PP	10	-	-	-
H10-PP-MA	10	-	-	+
H10-PP-S	10	-	+	-
H10-PP-A	10	+	-	-
H20-PP	20	-	-	-
H20-PP-MA	20	-	-	+
H20-PP-S	20	-	+	-
H20-PP-A	20	+	-	-
H30-PP	30	-	-	-
H30-PP-MA	30	-	-	+
H30-PP-S	30	-	+	-
H30-PP-A	30	+	-	-
H40-PP	40	-	-	-
H40-PP-MA	40	-	-	+
H40-PP-S	40	-	+	-
H40-PP-A	40	+	-	-

Çizelge 3.2: PLA deney seti.

Numune Kodu	H(%)	A	S
H10-PLA	10	-	-
H10-PLA-S	10	-	+
H10-PLA-A	10	+	-
H20-PLA	20	-	-
H20-PLA-S	20	-	+
H20-PLA-A	20	+	-
H30-PLA	30	-	-
H30-PLA-S	30	-	+
H30-PLA-A	30	+	-
H40-PLA	40	-	-
H40-PLA-S	40	-	+
H40-PLA-A	40	+	-

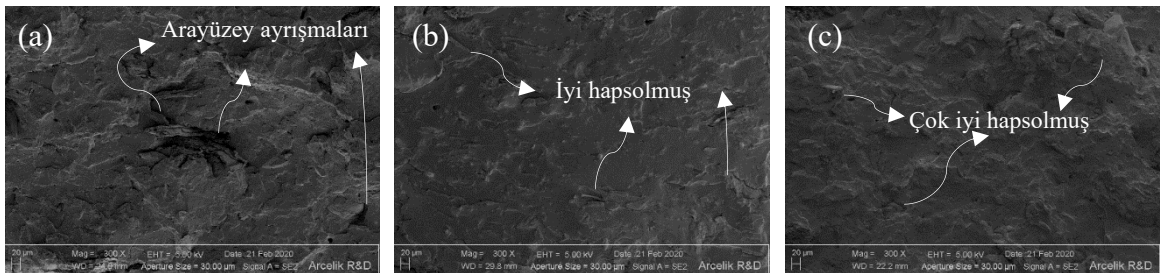
3.3 SEM Analizi

Alkali, silan önişlemi yapılan, önişlem yapılmayan ve %2 oranında yapıya katılan MA-g-PP kenevir fiber (%20) – PP sonuçlarına ait SEM görüntüleri Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: (a) Önişlem yapılmamış (H20-PP), (b) Alkali önişlemi yapılmış (H20-PP-A), (c) MA-g-PP katkılı (H20-PP-MA) ve (d) silan önişlem yapılmış (H20-PP-S) numunelerin SEM görüntüleri.

Önişlem yapılmamış fiberlerin fiber-matris ara yüzeylerinde ayrışma görülmüştür. Alkali önişlem yapılmış ve MA-g-PP katkılı fiberlerin polimer matrisine iyi hapsoldüğü, silan önişlem yapılmış fiberlerin ise matrisle çok uyumlu olduğu ve çok iyi hapsoldüğü Şekil 3.2’de görülmektedir. Alkali, silan önişlemi yapılan ve önişlem yapılmayan kenevir fiber (%20) – PLA sonuçlarına ait SEM görüntüleri Şekil 3.3’te gösterilmiştir.

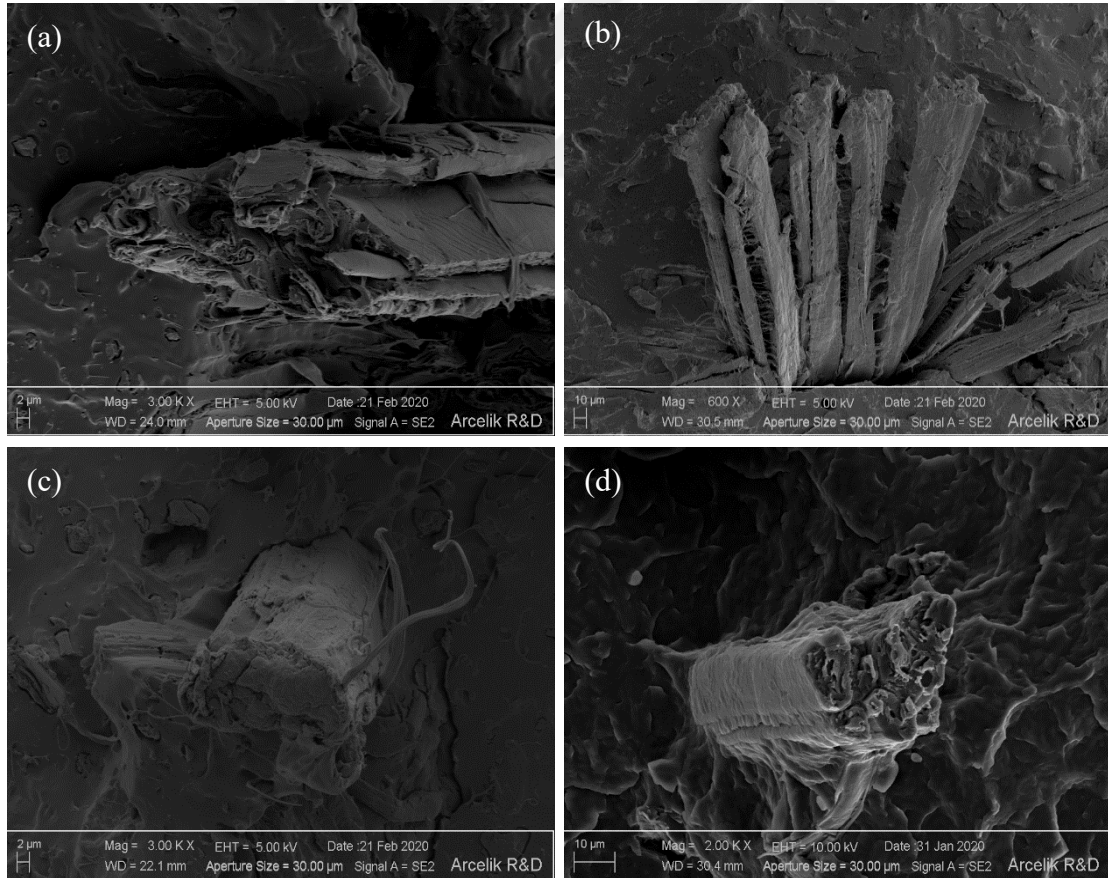


Şekil 3.3: (a) Önişlem yapılmamış (H20-PLA), (b) alkali önişlemi yapılmış (H20-PLA-A ve (c) silan önişlem yapılmış (H20-PLA-S) numunelerin SEM görüntüleri.

Önişlem yapılmamış fiberlerin fiber-matris ara yüzeylerinde ayrışma görülmüştür. Alkali önişlem yapılmış fiberler polimer matrisine iyi hapsoldüğü, silan önişlem yapılmış fiberlerin ise matrisle çok uyumlu olduğu ve çok iyi hapsoldüğü Şekil 3.3'te görülmektedir.

Polimer matris yapı içerisinde kenevir fiberlerin görüntüsü Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Alkali önişlem yapılmış fiberlerin (Şekil 3.4b) hemiselüloz, lignin ve pektin gibi bağlayıcı maddelerin çoğunun fiber yapısından uzaklaştırılması fiber yapısını daha pürüzlü yapmakta ve bir arada duran fiber demetlerinin ayrılması dahi çoğu önişlem yapılmış fiberlerde görülmektedir [99].

Silan muamelesi yapılmış fiberlerin (Şekil 3.4c) silan moleküllerinin fiber yüzeyinde etkili bir şekilde birikmiş ve yüzey morfolojisi aynı şekilde MA-g-PP katkılı PP matrisine ilave edilen kenevir fiber yapısına (Şekil 3.4d) benzemektedir. Aynı şekilde Maleik anhidrit molekülleri fiber yüzeyine birikmiş ve daha pürüzsüz bir görüntü elde edilmiştir.



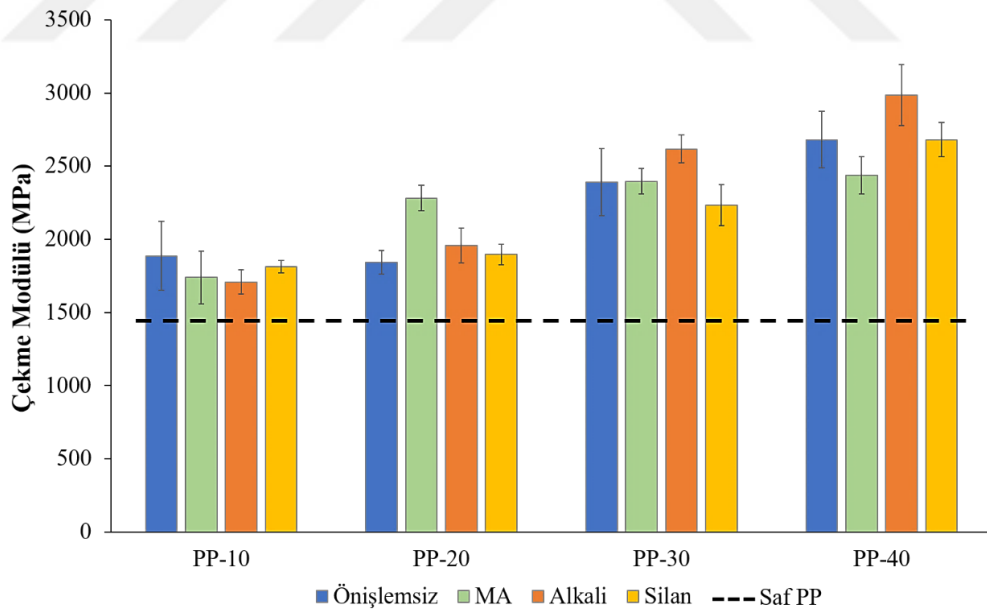
Şekil 3.4: (a) Önişlem yapılmamış, (b) alkali önişlem yapılmış, (c) silan önişlem yapılmış ve (d) MA-g-PP katkılı PP matrisine ilave edilmiş kenevir fiber SEM görüntüleri.

3.4 Mekanik Testler

3.4.1 Çekme testi

PP ve PLA biyokompozitler için çekme test sonuçları, çekme modülü ve kopma dayanımı sonuçlarına bakılarak yorumlanmıştır. Sonuçlar değerlendirilirken, saf PP ve PLA malzemeleri için maksimum çekme dayanımı değerleri kullanılmıştır. Hazırlanan biyokompozit numunelerde ise bu dayanım değeri aynı zamanda kopma dayanımı olduğu için genel olarak kopma dayanımı terimi kullanılmıştır. Çekme testi, her bir fiber oranı için 5 adet numune teste tabi tutulmuş ve ortalamaları alınarak değerlendirilmiştir.

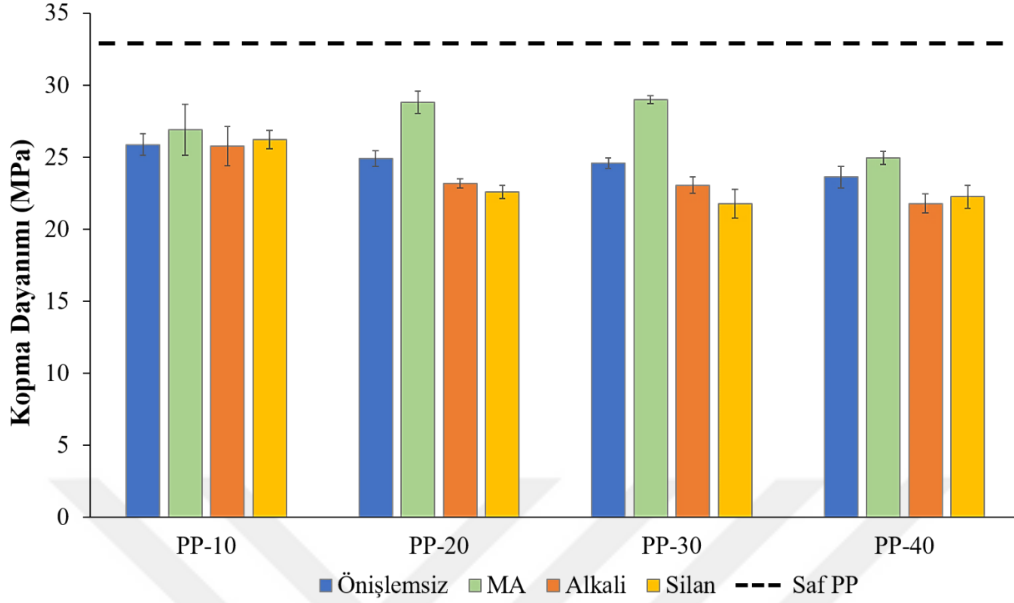
Kenevir fiber- PP çekme modülü sonuçları Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Çekme modülü değerleri yapıdaki fiber oranı arttıkça artma eğilimi göstermiştir. Yapılan önişlemler ve polimer matrisine eklenen (toplam miktarın %2'si) MA-g-PP fiber miktarı %20 ve sonrasında çekme modülü üzerinde etkisini göstermiştir. Yapılan alkali önişlemi, özellikle %30 ve %40 fiber oranlarında yapıya en yüksek çekme modülü değerlerini vermiştir.



Şekil 3.5: Kenevir fiber- PP çekme modülü sonuçları.

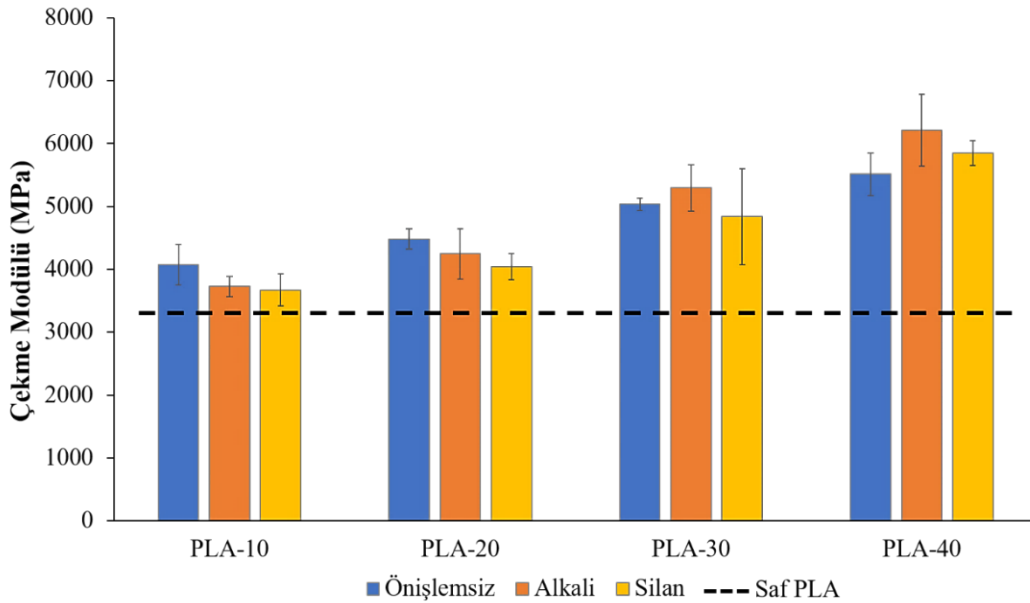
Kenevir fiber- PP kopma dayanımı sonuçları Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Kopma dayanımı değerleri yapıdaki fiber oranı arttıkça azalma eğilimi göstermiştir. Yapılan önişlemler ve polimer matrisine eklenen MA-g-PP, fiber miktarı %20 ve sonrasında kopma dayanımı üzerinde anlamlı etkisi görülmektedir.

Önişlem yapılmamış fibere göre alkali ve silan önişlemi kopma dayanımını benzer bir şekilde azaltıcı, MA-g-PP ise artırıcı bir etki göstermiştir.



Şekil 3.6: Kenevir fiber- PP kopma dayanımı sonuçları.

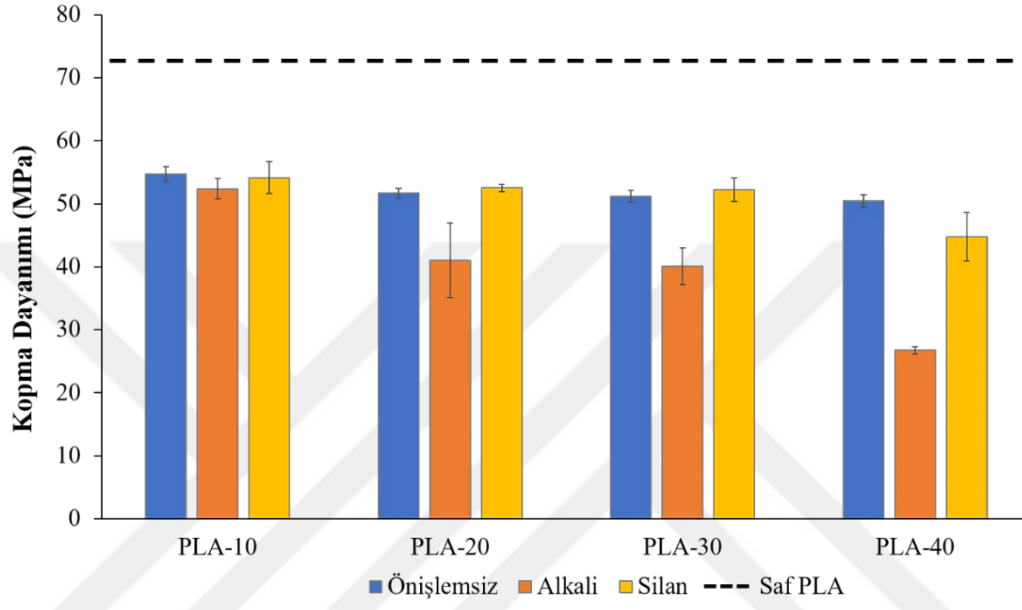
Kenevir fiber- PLA çekme modülü sonuçları Şekil 3.7’de gösterilmiştir. Çekme modülü değerleri yapıdaki fiber oranı arttıkça artma eğilimi göstermiştir. Önişlemsiz fibere göre yapılan alkali önişlemi, özellikle %30 ve %40 fiber oranlarında yapıya en yüksek çekme modülü değerlerini vermiştir. Silan önişlemi sadece %40 fiber miktarında önişlemsiz fiberden daha yüksek çekme modülü değerine sahiptir.



Şekil 3.7: Kenevir fiber- PLA çekme modülü sonuçları.

Kenevir fiber- PLA kopma dayanımı sonuçları Şekil 3.8’de gösterilmiştir. Kopma dayanımı değerleri yapıdaki fiber oranı arttıkça azalma eğilimi göstermiştir.

Yapılan alkali önileşlem, tüm fiber oranlarında en düşük kopma dayanımı değerlerine sahiptir. Silan önileşlem yapılmış PLA numuneleri önileşlemsiz fiber- PLA numunelerine göre benzer kopma dayanım değerleri göstermiştir; sadece %40 fiber oranında anlamlı bir fark görülmektedir.



Şekil 3.8: Kenevir fiber- PLA kopma dayanımı sonuçları.

Formülasyonu yapılan hem PP hem de PLA biyokompozitlerinin kopma dayanım değerleri saf hallerinden düşük çıkmıştır. Bunun nedeni eklenen fiber miktarının artmasıyla birlikte polimer matris içerisinde dağılan fiberlerin oluşturduğu aglomerasyondur [100]. Bu durumda biyokompozit yapısı içinde meydana gelen gerilim transferi bloke olarak ilgili kompozitlerin lokal gerilimi artmış ve yapı kırılganlaşarak kopma dayanımında düşme meydana gelmiştir.

Kopma dayanımı açısından PP biyokompozit numunelerinde yapıya eklenen MA-g-PP diğer iki önileşlemden farklı bir etki göstermiştir. Tüm fiber oranlarında önileşlemsiz kenevir katkılı PP biyokompozitlerden daha yüksek kopma dayanımı değeri elde edilmiştir (Şekil 3.8). Bunun sebebinin yapıya polimerik bir katkı maddesi ilave edilmiş olması ve fiber yapısını saran bu uzun zincirli yapının fiber aglomerasyonu azaltarak bütün bir biyokompozit yapısını daha fazla sağlamlaştırdığı düşünülmektedir. Alkali ile muamele edilmemiş fiberlerin gerilme yüklemesi sırasında, selüloz mikrofibriller arasında hemiselüloz ve lignin mevcudiyeti

mikrofibrilleri yerinde tutar ve onları kaymaya karşı daha dirençli hale getirir. Dolayısıyla, önişlemsiz fiberler çekme kuvvetine karşı daha fazla dirence sahiptir ve alkali önişlemli fiberlere kıyasla daha yüksek kopma dayanımı sergiler. Alkali önişlem durumunda, hemiselüloz ve lignin fiber yapısından kısmen çıkarılmıştır. Bu durum da gerilme yüklemesi sırasında selüloz mikrofibrillerinin kolay deformasyonlarına neden olur. Bundan dolayı, alkali muamele edilmiş fiberler muamele edilmemiş fiberlere kıyasla daha düşük dayanım özellikleri sergilemiştir. Bu durum, yapıya sertlik kazandırmış olsa bile kırılabilirliği artırır [101]. Silan önişleminde ise yine yapı daha sert fakat aglomerasyondan dolayı daha kırılabilir olmuştur.

PP biyokompozit numuneler için en düşük kopma dayanım değeri H40-PP-A numunesine (21,8 MPa) ve en yüksek değer ise saf PP'ye (33 MPa) aittir (Şekil 3.6). PLA biyokompozit numuneler için ise en düşük kopma dayanım değeri H40-PLA-A numunesine (26,79 MPa) ve en yüksek değer ise saf PLA'ya (72 MPa) aittir (Şekil 3.8).

Yapı içerisindeki fiber miktarı arttıkça fiberin yüksek sertlik özelliğinden dolayı çekme modül değeri de artış göstermektedir. Bu yüksek sertliğin bütün bir kompozit yapısında etkisini gösterebilmesi için fiberin matris içerisinde iyi bir şekilde hapsolmesi gerekmektedir. Bu nedenle özellikle yüksek fiber oranlarında yapılan önişlemlerin etkisi görülmektedir.

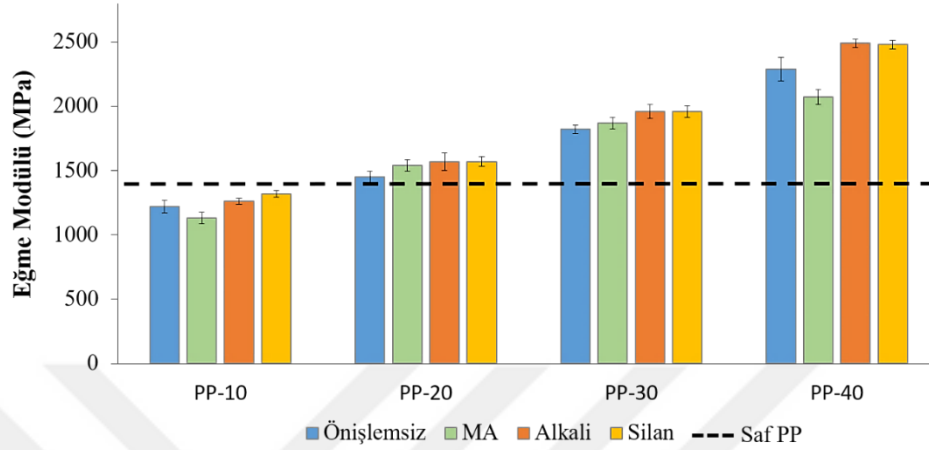
PP biyokompozit numuneler için en düşük çekme modül değeri saf PP'ye (1430 MPa) ve en yüksek değer ise H40-PP-A numunesine (2986 MPa) aittir (Şekil 3.5). PLA biyokompozit numuneler için ise en düşük çekme modül değeri saf PLA'ya (3432 MPa) ve en yüksek değer ise fiber oranının H40-PLA-A numunesine (6214 MPa) aittir (Şekil 3.7).

3.4.2 Eğme testi

PP ve PLA biyokompozitler için eğme test sonuçları, eğme modülü ve eğme dayanım sonuçlarına bakılarak yorumlanmıştır. Eğme testi, çekme testinde olduğu gibi her bir fiber oranı için 5 adet numune teste tabi tutulmuş ve ortalamaları alınarak değerlendirilmiştir.

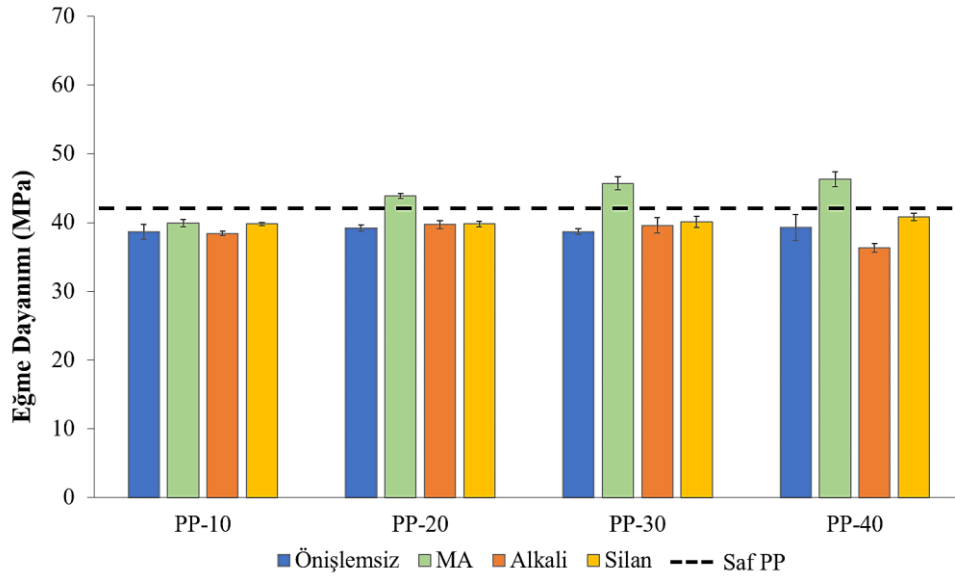
Kenevir fiber- PP eğme modülü sonuçları Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Eğme modülü değerleri yapıdaki fiber oranı arttıkça artma eğilimi göstermiştir.

Yapılan alkali ve silan önişlemi, tüm fiber oranlarında en yüksek eğme modülü değerlerine sahiptir. PP matrise eklenen MA-g-PP, sadece %20 ve %30 fiber oranlarında önişlemsiz fiber-PP numunelerden daha yüksek eğme modülü değerine sahiptir.



Şekil 3.9: Kenevir fiber- PP eğme modülü sonuçları.

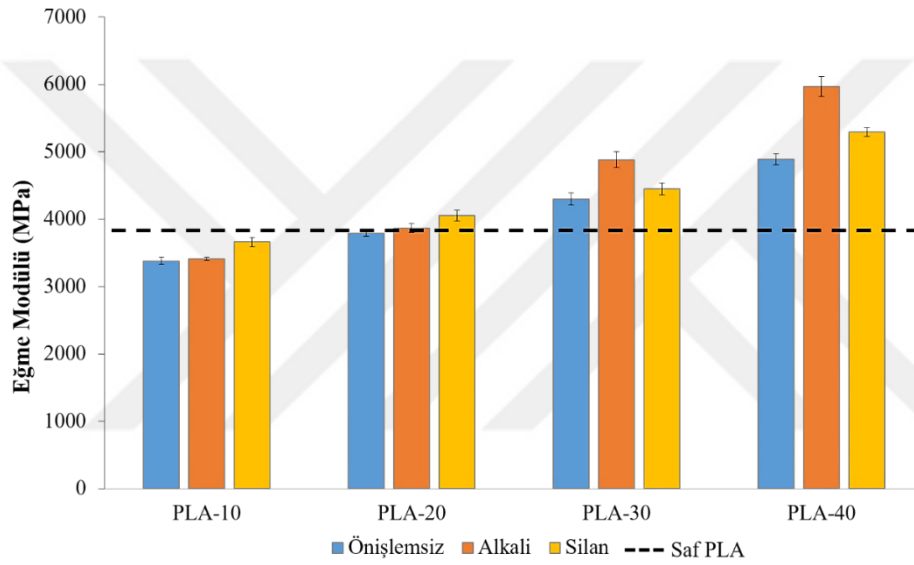
Kenevir fiber- PP eğme dayanımı sonuçları Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Önişlem yapılmamış fiber- PP değerleriyle karşılaştırıldığında, alkali ve silan önişlem yapılmış fiberlerde benzer bir şekilde %20 ve %30 fiber oranlarında daha yüksek eğme dayanımı değerlerine sahiptir. Silan önişlemlili ve MA-g-PP katkılı PP malzemelerin tüm fiber oranlarında önişlemsiz fiber katkı PP malzemelere kıyasla daha yüksek eğme dayanımı değerlerine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.10: Kenevir fiber- PP eğme dayanımı sonuçları.

Fiber miktarının %20 ve daha sonrası olduğu durumda ise MA-g-PP katkılı PP numunelerin oldukça yüksek eğme dayanımı değerlerine ulaştığı Şekil 3.10’da görülmektedir.

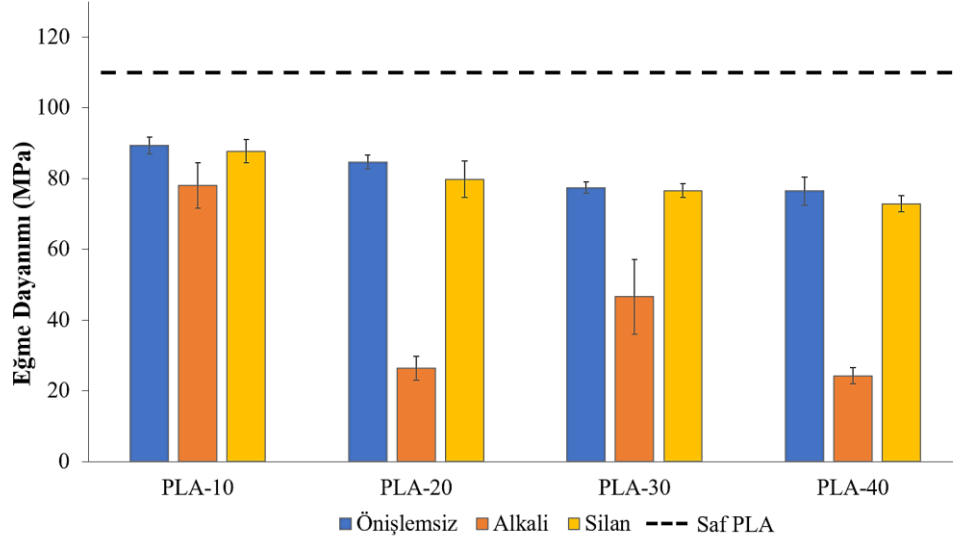
Kenevir fiber- PLA eğme modülü sonuçları Şekil 3.11’de gösterilmiştir. Eğme modülü değerleri yapıdaki fiber oranı arttıkça artma eğilimi göstermiştir. Yapılan alkali ve silan önişlemi, tüm fiber oranlarında önişlemsiz fiber- PLA numunelerinden daha yüksek eğme modülü değerlerine sahiptir. %30 ve %40 fiber oranlarında alkali önişlem yapılmış- PLA numunelerin eğme modülü değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 3.11: Kenevir fiber- PLA eğme modülü sonuçları.

Kenevir fiber- PLA eğme dayanımı sonuçları Şekil 3.12’de gösterilmiştir. Eğme dayanım değerleri yapıdaki fiber oranı arttıkça azalma eğilimi göstermiştir. Önişlem yapılmamış fiber- PLA dayanım değerleriyle silan önişlemi yapılmış- PLA numunelerin eğme dayanımı değerleri birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Alkali önişlem yapılmış- PLA numuneleri ise polinomik bir azalma göstererek tüm fiber oranlarında oldukça düşük eğme dayanımı değerlerine sahiptir.

Kompozit yapısını içerisindeki fiber miktarı arttıkça fiberin yüksek sertlik özelliğinden dolayı çekme modül değerine benzer olarak eğme modül değeri de artış göstermektedir. Bu yüksek sertliğin bütün bir kompozit yapısında etkisini gösterebilmesi için fiber ile matrisin uyumlaştırılması gerekmektedir. Bu nedenle özellikle yüksek fiber oranlarında yapılan önişlemlerin etkisi görülmektedir.



Şekil 3.12: Kenevir fiber- PLA eğme dayanımı sonuçları.

PP biyokompozit numuneler için en düşük eğme modül değeri H10-PP-MA numunesine (1130 MPa) ve en yüksek değer ise H40-PP-A numunesine (2490 MPa) aittir (Şekil 3.9). PLA biyokompozit numuneler için ise en düşük eğme modül değeri H10-PLA numunesine (3380 MPa) ve en yüksek değer ise H40-PLA-A numunesine (5970 MPa) aittir (Şekil 3.11).

Eğme modülü değerleri, kullanılan bütün fiber oranlarında alkali ve silan önişlemli kenevir biyokompozit numunelerin, önişlemsiz kenevir biyokompozit numunelerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Eğme dayanımı yapıdaki fiber miktarı arttıkça hafif bir azalma eğilimi göstermektedir.

Fiber miktarı arttıkça meydana gelen aglomerasyon eğme dayanımı üzerinde kopma dayanımında olduğu kadar etkili değildir. PP biyokompozit numunelerinde yapıya eklenen MA-g-PP diğer iki önişlemden daha fazla bir etki göstermiştir.

Tüm fiber oranlarda önişlemsiz kenevir katkılı PP biyokompozitlerden daha yüksek eğme dayanımı değeri elde edilmiştir (Şekil 3.10). Bunun sebebinin yapıya polimerik bir katkı maddesi ilave edilmiş olması ve fiber yapısını sararak biyokompozit yapısını daha fazla eğme dayanımı verdiği düşünülebilir. Silan önişlemli kenevir biyokompozit numunleri de eğme dayanımını arttırmıştır. Alkali önişlem ise önişlemsiz biyokompozit numunelerine benzer ya da daha az eğme dayanımı sergilemiştir.

PP biyokompozit numuneler için en düşük eğme dayanımı değeri H40-PP-A numunesine (36,3 MPa) aittir. Bunun nedeni, fiber aglomerasyonu eğme dayanımını çok fazla etkilemese de fiber yüzdesi %40 olduğunda fiber yapısındaki artık

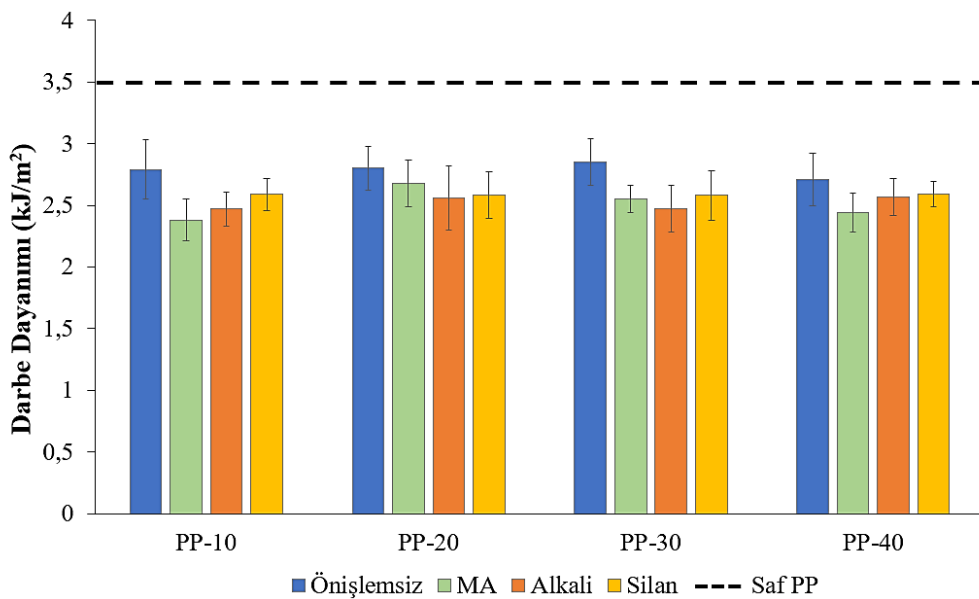
kümelenmiş çıplak selüloz fibrilleri eğme kuvvetine karşı dayanıksız bir hal almaktadırlar. En yüksek eğme dayanımı değeri ise H40-PP-MA numunesine (46,33 MPa) ait olduğu görülmektedir (Şekil 3.10).

PLA biyokompozit numunelerinde ise silan önişlemlili numuneler önişlemsiz numunelerle yaklaşık aynı özellikleri göstermektedir. Alkali önişlemlili PLA numuneleri ise bahsedilen nedenlerden dolayı tüm fiber oranlarında her zaman en düşük eğme dayanımı değerlerine sahiptirler (Şekil 3.12). Alkali önişlemi PLA biyokompozitlerinde eğme dayanımını PP'ye göre çok fazla azaltmasının sebebi PLA'nın PP'ye göre çok fazla kırılkan olması ve bağlayıcı maddelerden uzaklaştırılmış fiberlerle birleştirildiğinde bu özelliğinin yapıya oldukça açık bir şekilde yansıtmasıdır. En düşük eğme dayanımı değeri H40-PLA-A numunesine (24,3 MPa) aittir. En yüksek eğme dayanımı değeri ise saf PLA'ya (105 MPa) ait olduğu görülmektedir (Şekil 3.13).

3.4.3 Darbe testi

PP ve PLA biyokompozitler için darbe test sonuçları, darbe dayanım değerlerine bakılarak yorumlanmıştır. Belirli standartlarda enjeksiyon cihazında basılan numuneler 48 saat şartlandırıldıktan sonra çentik açılarak, test 10 tekrarlı olarak yapılmıştır.

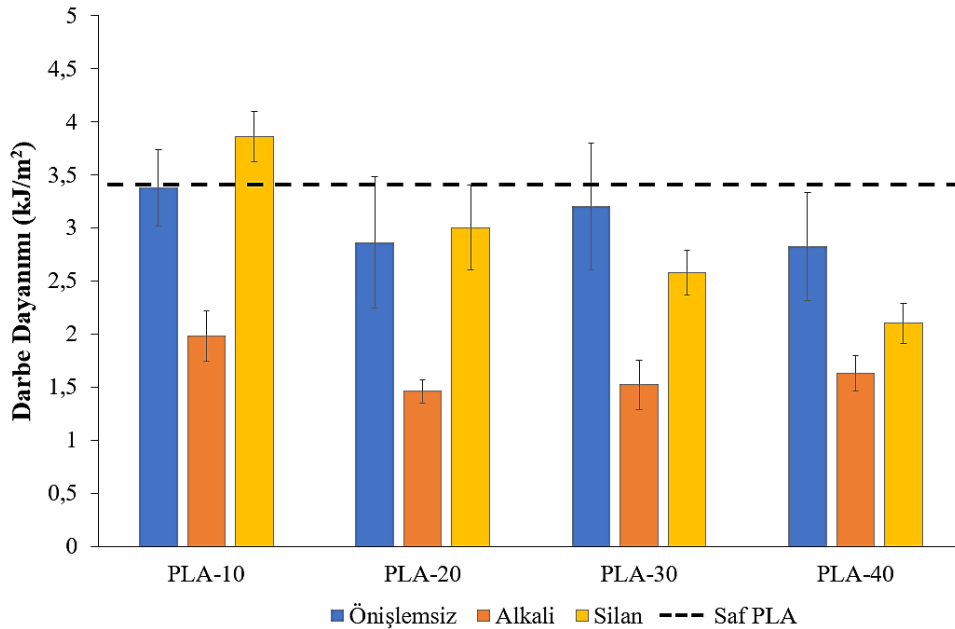
Kenevir fiber- PP darbe test sonuçları Şekil 3.13'te gösterilmiştir.



Şekil 3.13: Kenevir fiber- PP darbe dayanımı sonuçları.

Darbe test sonuçlarında büyük bir değişiklik olmamakla beraber yapılan önişlemler ve MA-g-PP katkısı darbe dayanım değerleri önişlemsiz fiber- PP numunelerinden düşük çıkmıştır. Alkali önişlem, silan önişleme göre darbe dayanımını daha fazla düşürmüştür.

Kenevir fiber- PLA darbe test sonuçları Şekil 3.14'te gösterilmiştir. Darbe dayanım değerleri yapıdaki fiber oranı arttıkça anlamlı bir değişiklik göstermemektedir. Alkali önişlem yapılmış- PLA numuneleri tüm fiber oranlarında en düşük darbe dayanım değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Silan önişlem yapılmış- PLA numuneleri ise %30 ve %40 fiber oranlarında önişlemsiz fiber- PLA numunelerine göre darbe dayanımı daha düşüktür.



Şekil 3.14: Kenevir fiber- PLA darbe dayanımı sonuçları.

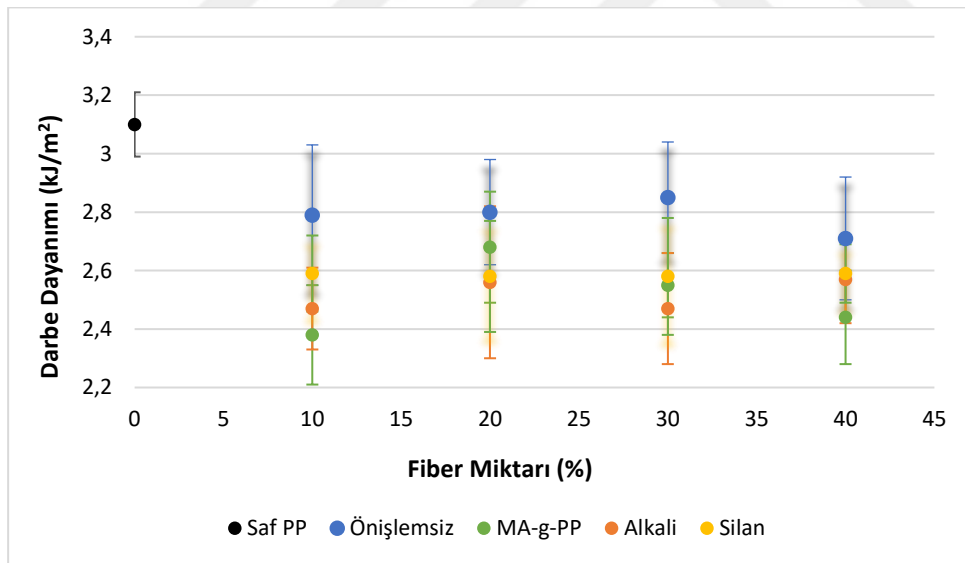
Darbe dayanımı, polimerik malzemelerin ani yüklemelere (darbe/çarpma) karşı dayanımın ölçüsü olarak düşünülebilir. Malzemenin tokluğu, darbelere karşı direnci ile ölçülür. Test cihazının sahip olduğu aparatın (Şekil 2.25) başlangıç pozisyonundaki (kırmadan önce) potansiyel enerjisi ile kırma sonrası potansiyel enerjisinin farkı malzemenin absorpladığı enerjidir. Bu enerjiyi malzeme bünyesinde ne kadar fazla absorplarsa malzemenin darbe etkisine karşı o kadar tok bir yapı sergilediği anlamına gelir. Bir polimerin tokluğunu anlamamanın yaygın bir yolu da belirli bir polimer için gerilim- şekil değiştirme (gerinim) eğrisinin altındaki alanı incelemektir.

Darbe dayanımı, kırma için harcanan bu enerjinin (kJ) test parçasına (m²) oranı olarak tanımlanır (kJ/m²).

Darbe sonucu malzemede kırılma, gevrek ya da sünek şekilde gerçekleşir. Malzemeler çarpma enerjisini yapı içerisinde dağıtamadıklarında (absorplayamadıklarında) gevrek bir kırılma gerçekleşir. Biyokompozit numunelerin absorpladığı enerji miktarı azaldığında, test sırasında kullanılan numunelerin kesit alanı standart olduğundan darbe dayanımı da daha düşük olmaktadır.

Fiber miktarı arttıkça biyokompozit numunelerin hem sertliğinin hem de kırılma dayanımının arttığı daha önce yapılan test sonuçlarına bakılarak yorumlanmıştır. Burada da bu sonuçlara paralel olarak fiber miktarı yapı içerisinde arttırıldığında darbe dayanımının düştüğü görülmektedir.

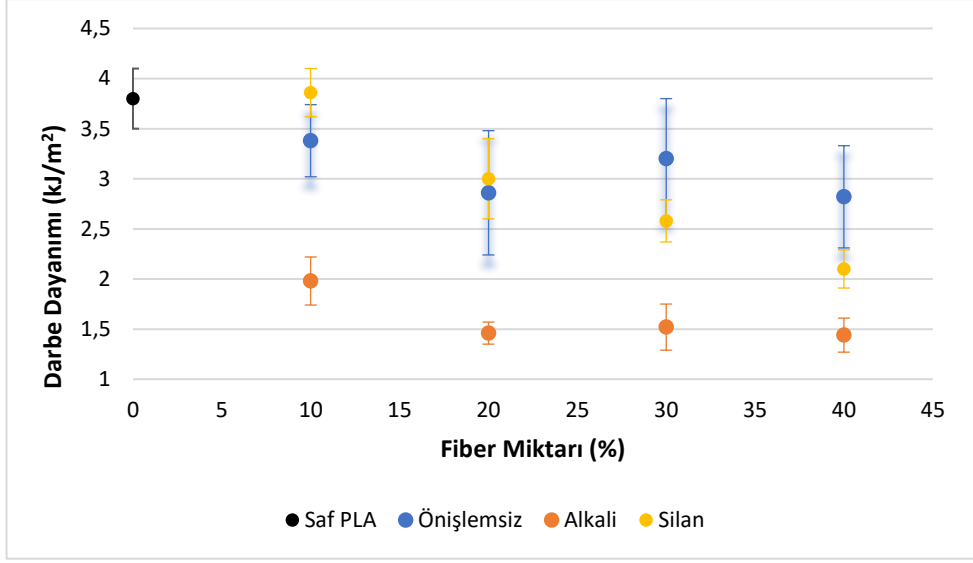
Darbe dayanım sonuçlarını daha iyi yorumlamak için yapılan tüm testlerdeki standart sapmalar da değerlendirilmelidir. PP biyokompozit numuneleri için Şekil 3.15'te görüldüğü gibi yapıya eklenen fiber darbe dayanımını düşürücü yönde bir etki yapmıştır.



Şekil 3.15: PP numunelerin darbe dayanım değerlerinin değerlendirilmesi.

Kenevir fiberlere yapılan tüm uyumlaştırma yöntemleri de önişlemsiz fibere göre darbe dayanımını düşürmüştür. Alkali önişlemin darbe dayanımını daha çok düşürdüğü ancak önemli bir fark olmadığı görülmektedir.

PLA biyokompozit numuneleri için Şekil 3.16'da görüldüğü gibi yapıya eklenen fiber darbe dayanımını düşürücü yönde bir etki yapmıştır Alkali önişlemin darbe dayanımını anlamlı bir şekilde düşürdüğü görülmektedir.

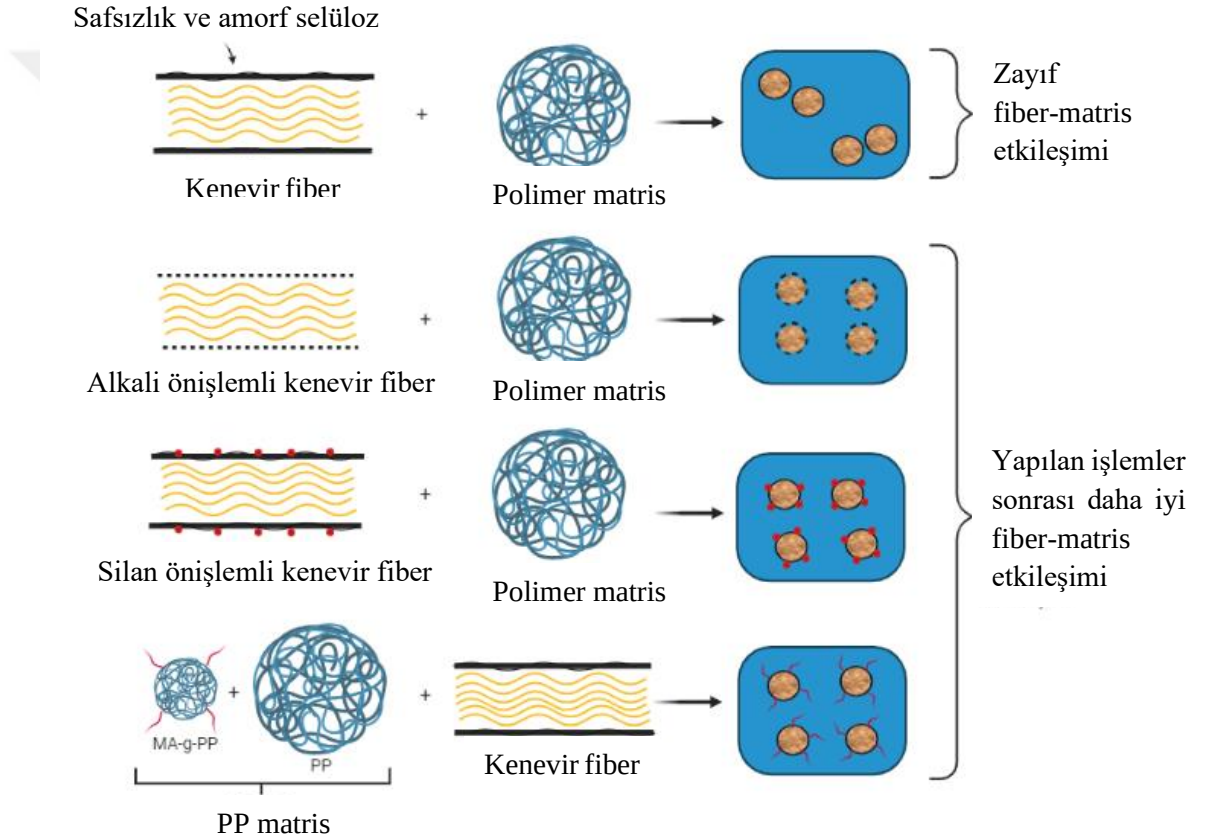


Şekil 3.16: PLA numunelerin darbe dayanım değerlerinin değerlendirilmesi.



4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Uyumlaştırma adına yapılmış tüm işlemlerin oluşturulan biyokompozit yapısına etkisi Şekil 4.1’de genel olarak gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi yapılan işlemlerin her biri fiber-matris arayüzeyindeki uyumsuzluğu gidermektedir. Alkali ve silan önişlemi kenecir fiberi matris ile uyumlu hale getirmek için yapılmıştır. MA-g-PP katkısında ise PP matrisini kenecir fiber ile uyumlu hale getirmek amaçlanmıştır.



Şekil 4.1: Uyumlaştırma işlemlerinin fiber-matris arayüzey etkileşimi üzerindeki etkisi.

Sadece alkali önişlemin, diğer işlemlerden farklı olarak fiber yapısındaki hemiselüloz, lignin ve pektin gibi bağlayıcı maddelerin çoğunu uzaklaştırıldığına dikkat edilmelidir (Şekil 4.1). Hemiselüloz, doğal fiber yapısındaki en hidrofilik yapıdır. Böylece NaOH ile yapılan alkali önişlemi doğal fiberlerin nem absorpsiyon özelliklerini de düşürmektedir.

Alkali ile muamele edilmiş keneyir fiberlerin FTIR spektrumunda hemiselüloz ve lignin ile ilişkili karakteristik piklerin olmadığı görülmüştür (Şekil 3.1). Bu durum, muamele edilmiş fiberlerin yüzeyinde bulunan bütün hemiselüloz ve bağlayıcı maddelerin yapıdan ayrıldığını göstermektedir. Bu işlemle birlikte keneyir fiberlerin hidrofilik yapısının polimerik matrisle daha uyumlu, daha hidrofobik hale getirmiştir. FTIR spektrumları silan önışlemin transmitans bantları üzerindeki etkisini açıkça göstermemektedir. Bunun nedeni keneyir fiber yüzeylerindeki silan konsantrasyonunun (ağırlıkça %0,5 silan uyumlaştırıcı ajan çözeltisi) FTIR tarafından algılanamayacak kadar küçük olmasıdır.

PP ve PLA polimer matrisleri kullanılarak keneyir fiber miktarları ağırlıkça %10, %20, %30 ve %40 olmak üzere biyokompozit numuneler, ekstrüder cihazında formüle edilip daha sonra enjeksiyon cihazında ilgili standartlarda mekanik testi için numuneler hazırlanmıştır. Ekstrüder cihazında, PP biyokompozitler için bu oranlar, önışlemsiz, MA-g-PP katkılı, alkali ve silan önışlemlili olmak üzere toplam 16 adet (Çizelge 3.1), PLA biyokompozitler için ise yine aynı oranlarda, önışlemsiz, alkali ve silan önışlemlili olmak üzere toplam 12 adet formülasyon geliştirilmiştir (Çizelge 3.2).

Formülasyonu hazırlanan biyokompozit numunelerin ve kompozit yapı içerisindeki fiberlerin SEM analizi yapılmıştır. Alınan görüntülerde, yapılan önışlemlerin fiber-matris arayüzey uyumunu artırdığı, uyumlu olduğu ve fiberlerin polimer matrisi tarafından iyi bir şekilde ıslandığı (Şekil 3.2 ve Şekil 3.3); ayrıca yapılan modifikasyon sonrası matris içerisindeki fiberlerin yüzeylerindeki farklılıklar gözlenmiştir (Şekil 3.4).

Biyokompozit numunelerin mekanik özellikleri çekme, darbe ve eğme testleri yapılarak değerlendirilmiştir. Bu testlerin değerlendirilmesi çekme testi için çekme modülü ve çekme dayanımına bakılarak, eğme testi için eğme modülü ve eğme dayanımına bakılarak ve darbe testi için ise darbe dayanımına bakılarak yapılmıştır. İlgili testlerin sonuçları ayrıntılı olarak ilgili kısımlarda açıklanmıştır. Genel olarak fiberlerin yapı içerisindeki %30 ve %40 gibi yüksek ağırlıkça oranlarda etkisi görülmektedir. Alkali önışlem bu oranlarda etkisini daha çok göstermekle birlikte çekme modülünü artırıp kopma dayanımını oldukça düşürmektedir. Bunun nedeni fiber yapısındaki bağlayıcı maddelerin çoğunun yapıdan uzaklaştırılması ve malzemenin sertliğini arttırmanın yanı sıra kırılğanlaştırması olarak düşünülebilir.

Silan önişlemin de alkali önişlem gibi aynı eğilimde fakat daha az etkili olduğu görülmüştür.

Sonuçlar değerlendirilirken fiber miktarının artmasıyla oluşan aglomerasyon göz önünde bulundurulmuştur. Aglomerasyon durumunda biyokompozit yapısı içinde meydana gelen gerilim transferi bloke olarak ilgili kompozitlerin lokal gerilimi artmış ve yapı kırılganlaşarak kopma dayanımında düşme meydana gelmiştir. Kopma dayanımı bakımından PP biyokompozit numunelerinde yapıya eklenen MA-g-PP diğer iki önişlemden farklı bir etki göstermiştir. Bunun sebebinin yapıya polimerik bir katkı maddesi ilave edilmiş olması ve fiber yapısını saran bu uzun zincirli yapının fiber aglomerasyonu azaltarak bütün bir biyokompozit yapısını daha fazla sağlamlaştırdığı düşünülmektedir. Eğme test sonuçları da çekme test sonuçlarına paralel bir etki göstermektedir.

Darbe dayanım sonuçları standart sapmalar göz önüne alınarak değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, PP biyokompozit numuneleri için yapıya eklenen fiber darbe dayanımını düşürücü yönde bir etki yapmıştır. Kenevir fiberlere yapılan tüm uyumlaştırma yöntemlerinin önişlemsiz fibere göre darbe dayanımını düşürdüğü ve alkali önişlemin darbe dayanımını daha fazla düşürdüğü ancak önemli bir fark olmadığı görülmektedir (Şekil 3.15). PLA biyokompozit numuneleri için de benzer şekilde yapıya eklenen fiberin darbe dayanımını düşürücü yönde bir etki yaptığı ve alkali önişlemin darbe dayanımını anlamlı bir şekilde düşürdüğü görülmektedir (Şekil 3.16).

Kenevir fiberlerin hücre duvarları, bükülme bantları ve mikro-sıkıştırma kusurları olarak bilinen bazı kusurlar içermektedir. Kusur bölgesinde, mikrofibrillerin fiber eksenine göre açısı, çevre hücre duvarının açısından farklıdır, bu da kristalin yöneliminde değişikliğine karşılık gelir [102]. Mekanik test sonuçlarındaki açıklanamayan değişkenliklerin çoğu, kenevir fiber yapısında olabilecek böyle bir kusura atfedilebilir.

Hazırlanan biyokompozitlerde, kenevir fiber katkısının etkisi, %30 fiber katkı oranı itibariyle mekanik testlerde görülmektedir. Tüm yapılan işlemlerin uyum sağladığı SEM görüntülerinden elde edilmiş; ayrıca alkali önişlemin etkisi FTIR analizi yapılarak değerlendirilmiştir. Formülasyonu yapılan bu biyokompozitlerden hangisinin tercih edileceği, kullanılacağı yere ve maliyete göre değişkenlik gösterebilir. Yüksek çekme ve eğme modülü isteniyorsa %40 oranında alkali önişlem

yapılmış biyokompozit numuneleri tercih edilebilir. PP numuneler için kopma dayanımı alkali önişlemden daha yüksek olan MA-g-PP katkılı biyokompozit numuneler de tercih sebebi olabilir.

Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlara göre; doğal fiberlerin hidrofilik yapısının azaltılması ve polimer matrisiyle uyumunun arttırılmasına yönelik çalışmaların umut vadettiği açıkça görülmektedir. Doğal fiberlerin sentetik fiberler üzerindeki sürdürülebilir, ekonomik ve ekolojik üstünlükleri düşünüldüğünde, elde edilen malzemelerin endüstride kullanılması durumunda birçok fayda sağlayacağı belirlenmiştir. Çünkü bu şekilde fiberler polimer matris yapısıyla daha homojen bir özellik göstermekte ve kendi yüksek mekanik özelliklerini polimerik yapıya aktarabilmektedirler. Özellikle keten, kenevir gibi birçok bitkisel fiberin ülkemizde de yetiştiği düşünülürse, bu fiberlerin yetiştirilmesi teşvik edilip arz-talep ilişkisi oluşturularak oldukça düşük maliyetlerde ve kolay bir şekilde biyokompozit malzemeler geliştirilebilir. Ayrıca uyumlaştırma adına hem fiziksel hem de kimyasal anlamda çok sayıda yöntem mevcuttur. Bu çalışmada yapılan işlemlerin etkisi düşünüldüğünde, yöntem sayısı, fiber çeşidi ve boyutu değiştirilerek çalışma kapsamı daha da arttırılıp değerlendirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Flinn, R. A. & Trojan, P.K.** (1994). *Engineering Materials And Their Applications* (4th ed.). John Wiley & Sons, New York.
- [2] **Callister, Jr. W.D.** (2007). *Materials Science and Engineering - An Introduction* (7th ed.). New York, John Wiley & Sons.
- [3] **Mehta, G., Drzal L.T., Mohanty, A.K., & Misra, M.** (2006). Effect of fiber surface treatment on the properties of biocomposites from nonwoven industrial hemp fiber mats and unsaturated polyester resin. *Appl. Polym. Sci.*,99(3):1055–68.
- [4] **Mohanty, A.K., Misra, M., & Hinrichsen, G.** (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromol. Mater. Eng.* 276/277, 1-24.
- [5] **Kaya, A.i.** (2015). Atık kâğıtlardan geri kazanılmış liflerden kompozit malzeme üretim olanaklarının araştırılması. (Doktora tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [6] **Armstrong, K.B., Cole, W.F., & Bevan, G.L.** (2005). *Care and Repair of Advanced Composites* (2nd ed.) *Care and Repair of Advanced Composites* (2nd ed.). Warrendale, Pa., SAE International.
- [7] **Kaw, A.K.** (2006). *Mechanics of Composite Materials* (2nd ed.). New York, Taylor & Francis Group.
- [8] **Lafranche, E., Krawczak, P., Ciolczyk, J.P., & Maugey, J.** (2005), Injection moulding of long glass fiber reinforced polyamide 66: Processing conditions/microstructure/flexural properties relationship. *Adv Polym Technol*, 24(2), 114–31.
- [9] **Ahmad, F., Choi, H.S., & Park, M.K.** (2014). A review: Natural fiber composites selection in view of mechanical, light weight, and economic properties. *Macromol Mater Eng.*, 300(1):10–24.
- [10] **Baydemir, T.** (2020). Biyoplastikler ve yeni eğilimler. *TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi*, sayı:627, s.28.
- [11] **International Union of Pure and Applied** (2014). *Chemistry Compendium of Chemical Terminology*.
- [12] **Lucas, N., Bienaime, C., Belloy, C., Queneudec, M., Silvestre, & F., Nava-Saucedo, J.E.** (2008). Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere* 73,429–42.
- [13] **Haider, T. P., Völker, C., Kramm, J., Landfester, K. & Wurm, F. R.** (2019). Plastics of the future? The impact of biodegradable polymers on the environment and on society. *Angew. Chem. Int. Ed*, 58, 50–62.
- [14] **Url-1** < <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/> >, erişim tarihi 21.03.2020.

- [15] **Kale, G., Auras, R., & Singh, S.P.** (2006). Degradation of commercial biodegradable packages under real composting and ambient exposure conditions. *Journal of Polymers and the Environment*, 14(3), 317-334.
- [16] **Ross, G., Ross, S., & Tighe, B.J.** (2017). *Bioplastics: New Routes, New Products*. Brydson's *Plastics Materials: Eighth Edition*. Elsevier Ltd, s. 631–652.
- [17] **Auras, R., Lim, L.T., Selke, S.E.M., & Tsuji H.** (2014). *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. Hoboken, Wiley.
- [18] **Lunt, J.** (1998). Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polym Degrad Stab*, 59(1–3), 145–52.
- [19] **Bourissou, D., Martin-Vaca, B., Dumitrescu, A., Graullier, M. & Lacombe, F.** (2005) Controlled cationic polymerization of lactide. *Macromolecules*, 38(24),9993–8.
- [20] **Masutani, K. & Kimura Y.** (2014). *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*. Rsc Polymer Chemistry, Royal Society of Chemistry, s. 1-36.
- [21] **Bero, M., Dobrzyński, P., & Kasperczyk, J.** (1999). Synthesis of disyndiotactic polylactide. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 37(22), 4038–42.
- [22] **Ryner, M., Stridsberg, K., Albertsson, A.C., Von Schenck, H., & Svensson, M.** (2001). Mechanism of ring-opening polymerization of 1,5-dioxepan-2-one and L-lactide with stannous 2-ethylhexanoate. A theoretical study. *Macromolecules*,34(12), 3877–81.
- [23] **Middleton, J.C. & Tipton, A.J.** (2000). Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials*, 21(23), 2335–46.
- [24] **Gupta, A.P. & Kumar, V.** (2007). New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide: A critique. *Eur Polym J.*, 43(10), 4053–74.
- [25] **Chanprateep, S.** (2010). Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates. *Journal of Bioscience Bioengineering*, 110(6), 621–32.
- [26] **Urtuvia, V., Villegas, P., González, M., & Seeger, M.** (2014). Bacterial production of the biodegradable plastics polyhydroxyalkanoates. *International Journal of Biological Macromolecules*,70, 208–13.
- [27] **Wang, Y., Yin, J., & Chen, G.Q.** (2014). Polyhydroxyalkanoates, challenges and opportunities. *Current Opinion in Biotechnology*, 30, 59–65.
- [28] **Lee, S.Y.** (1996). Bacterial polyhydroxyalkanoates. *Biotechnol Bioeng.* 49(1), 1–14.
- [29] **Verlinden, R.A.J, Hill, D.J., Kenward, M.A., Williams, C.D. & Radecka, I.** (2007). Bacterial synthesis of biodegradable polyhydroxyalkanoates. *J Appl Microbiol.*, 102(6), 1437–49.
- [30] **Ratledge, C. & Kristiansen, B.** (2006). *Basic biotechnology: Third edition*. Cambridge University Press.

- [31] **Vasudevan, V. & Mushrif, S.H.** (2015). Insights into the solvation of glucose in water, dimethyl sulfoxide (DMSO), tetrahydrofuran (THF) and N,N-dimethylformamide (DMF) and its possible implications on the conversion of glucose to platform chemicals. *RSC Adv.*, 5(27), 20756–63.
- [32] **Assary, R.S., Kim, T., Low, J.J., Greeley, J., & Curtiss, L.A.** (2012). Glucose and fructose to platform chemicals: Understanding the thermodynamic landscapes of acid-catalysed reactions using high-level ab initio methods. *Phys Chem Chem Phys.*, 14(48), 16603–11.
- [33] **Url-2** < <https://www.european-bioplastics.org/market/> >, erişim tarihi 25.03.2020.
- [34] **Hakeem, K.R., Jawaid, M., & Rashid, U.** (2014). Biomass and bioenergy: Processing and properties. *Biomass Bioenergy Process Prop*, 1–367.
- [35] **Mwaikambo, L.Y.** (2006). Review of the history, properties and application of plant fibres. *African J Sci Technol.*, 7(2), 120–33.
- [36] **Brink, M. & Escobin, R.P.** (2003). *Plant Resources of South-East Asia: Fibre Plants*. Leiden, Backhuys Publishers, s.301–303.
- [37] **Clemons, C.** (2008). Raw materials for wood-polymer composites. *Wood-Polymer Compos.*, 1–22.
- [38] **Cook, J.G.** (2005). *Handbook of Textile Fibers. II, Man-made Fibers*. England New Delhi, India Woodhead Publishing Limited, s. 19–31.
- [39] **Maiti, R.** (1997). *World Fiber Crops*. USA, Science Publishers, s.208.
- [40] **Van Sumere, C. & Sharma, H.** (1992). Retting of flax with special reference to enzyme-retting. In: *The biology and processing of flax*. Belfast, Northern Ireland, M Publications, s. 157–98.
- [41] **Ray, D.** (2017). *Biocomposites for High-Performance Applications*. United Kingdom, Woodhead Publishing is an imprint of Elsevier Ltd.
- [42] **Güven, O., Monteiro, S.N., Moura, E.A.B., & Drelich, J.W.** (2016). Re-Emerging Field of Lignocellulosic Fiber – Polymer Composites and Ionizing Radiation Technology in their Formulation. *Polym Rev.* 56(4), 702–36.
- [43] **Wei, L. & McDonald, A.G.** (2016). A review on grafting of biofibers for biocomposites. *Materials (Basel)*, 9(4).
- [44] **Rytioja, J., Hildén, K., Yuzon, J., Hatakka, A., de Vries, R.P., & Mäkelä, M.R.** (2014). Plant-Polysaccharide-Degrading Enzymes from Basidiomycetes. *Microbiol Mol Biol Rev.*, 78(4), 614–49.
- [45] **Harris, E.E.** (1949). Wood Saccharification. *Adv Carbohydr Chem*, 4(C), 153–88.
- [46] **Sun, R-C.** (2010). *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*, Elsevier.
- [47] **Sjöström, E.** (1993). *Wood chemistry, Fundamentals and Applications*. San Diego, California, Academic Press.

- [48] **Kolpak, F.J. & Blackwell, J.** (1976). Determination of the Structure of Cellulose II. *Macromolecules*, 9(2), 273–8.
- [49] **Caffall, K.H. & Mohnen, D.** (2009). The structure, function, and biosynthesis of plant cell wall pectic polysaccharides. *Carbohydr Res*, 344(14), 1879–900.
- [50] **Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H.P., & Sain, M.** (2014) Progress report on natural fiber reinforced composites. *Macromol Mater Eng.*, 299(1), 9–26.
- [51] **Ramamoorthy, S.K., Skrifvars, M., & Persson, A.** (2015). A review of natural fibers used in biocomposites: Plant, animal and regenerated cellulose fibers. *Polym Rev.*, 55(1), 107–62.
- [52] **Müssig, J.** (2010). *Industrial Applications of Natural Fibres: Structure, Properties and Technical Applications*. Hoboken, NJ, USA, Wiley.
- [53] **Paul, M.J. & Lawlor, D.W.** (2003). Genetic modification of primary metabolism/ photosynthesis. *Encyclopedia of applied plant sciences*, New York, Academic Press, s. 484–93.
- [54] **Beckermann, G.W. & Pickering, K.L.** (2008). Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Fibre treatment and matrix modification. *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*, 39(6), 979–88.
- [55] **Fowler, P., Hughes, M, & Elias, R.M.** (2006). Biocomposites: Technology , environmental credentials and market forces. 86(12), 1781–9.
- [56] **Ali, A., Shaker, K, Nawab, Y., Jabbar, M., Hussain, T., Militky, J., & Baheti, V.** (2016). Hydrophobic treatment of natural fibers and their composites—A review. *Journal of Industrial Textiles*, 47(8), 2153-83.
- [57] **Zhang, D., Milanovic, N.R., Zhang, Y., Su, F., & Miao, M.** (2014). Effects of humidity conditions at fabrication on the interfacial shear strength of flax/unsaturated polyester composites. *Composites Part B Engineering*, 60, 186-92.
- [58] **Pickering, K.L., Efendy, M.G.A., & Le, T.M.** (2016). A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 83, 98–112.
- [59] **Siyamak, S., Ibrahim, N.A., Abdolmohammadi, S., Yunus, W.M.Z.W., & Rahman, M.Z.** (2012). Effect of Fiber Esterification on Fundamental Properties of Oil Palm Empty Fruit Bunch Fiber / Poly (butylene adipate- co -terephthalate) Biocomposites. *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 1327–46.
- [60] **Gurunathan, T., Mohanty, S., & Nayak, S.K.** (2015). A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*, 77, 1–25.
- [61] **Chapple, S. & Anandjiwala, R.** (2010). Flammability of natural fiber-reinforced composites and strategies for fire retardancy: A review. *J Thermoplast Compos Mater.*, 23(6), 871–93.

- [62] **Horrocks, A.R.** (1982). An Introduction to the Burning Behaviour of Cellulosic Fibres. *J Soc Dye Colour.* 99(7–8), 191–7.
- [63] **Mark, H. F., Atlas, S.M., Shalaby, W., & Pearce, E.M.** (1975). Combustion of Polymers and Its Retardation. In: Lewin M, Atlas SM, Pearce EM (eds) *Flame-retardant polymeric materials*. Boston, MA, Springer. s. 1–17
- [64] **Biagiotti, J., Puglia, D., & Kenny, J.M.** (2004). A Review on Natural Fibre-Based Composites-Part I. *J Nat Fibers*, 1(2), 37–68.
- [65] **Lewin, M. & Basch, A.** (1978). Structure, Pyrolysis, and Flammability of Cellulose. *Flame-Retardant Polym Mater*, 2, 1–41.
- [66] **Levan, S. & Winandy J.** (1990). Effects of fire retardant treatments on wood strength: a review. *Wood fiber sci*, 22(1), 113–31.
- [67] **Ferdous, D., Dalai, A.K., Bej, S.K., & Thring, R.W.** (2002). Pyrolysis of lignins: Experimental and kinetics studies. *Energy and Fuels*, 16(6), 1405–12.
- [68] **Bash, A. & Lewin, M.** (1975). The Influence of Fine Structure on the Flame Retardance of Cellulose. *Textile Research Journal*, 45(3), 246-50.
- [69] **Lewin, M.** (2005). Unsolved problems and unanswered questions in flame retardance of polymers. *Polym Degrad Stab.*, 88(1), 13–9.
- [70] **Cho, D-H. & Kim, H-J.** (2009). Naturally cyclable biocomposites, *Elast. Compos.*, 44(1), 13–21.
- [71] **Bledzki, A.K., Reihmane, S., & Gassan, J.** (1996). Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *J Appl Polym Sci*, 59(8), 1329–36.
- [72] **George, J., Sreekala, M.S., & Thomas, S.** (2001). A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. *Polym Eng Sci.*, 41(9), 1471–85.
- [73] **Prasad, S.V., Pavithran, C., & Rohatgi, P.K.** (1983). Alkali treatment of coir fibres for coir-polyester composites. *J Mater Sci.*, 18(5), 1443–54.
- [74] **Gassan, J. & Bledzki, A.K.** (1999). Possibilities for improving the mechanical properties of jute/epoxy composites by alkali treatment of fibres. *Compos Sci Technol.*, 59(9), 1303–9.
- [75] **Mohanty, A.K., Misra, M., & Dreal, L.T.** (2001). Surface modifications of natural fibres and performance of the resulting biocomposite: An overview. *Composite Interfaces*, 8(5), 313–43.
- [76] **Lee, H.S., Cho, D., & Han, S.O.** (2008). Effect of natural fiber surface treatments on the interfacial and mechanical properties of henequen/polypropylene biocomposites. *Macromol Res.*, 16(5), 411–7.
- [77] **Xie, Y., Hill, C.A.S, Xiao, Z., Militz, H., & Mai, C.** (2010). Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(7), 806–19.
- [78] **Tesoro, G. & Wu, Y.** (1991). Silane coupling agents: the role of the

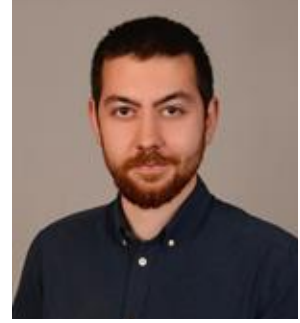
organofunctional group. *Journal of Adhesion Science*, 5(10) , 771–84.

- [79] **Tajouri, T. & Hommel, H.** (2007). Dynamics and conformations of PEO chains chemically bonded on silica: comparison between ¹H and ²H NMR. *Magn Reson Chem.*, 45(6), 488–95.
- [80] **Sreekala, M.S., Kumaran, M.G., Joseph, S., Jacob, M., & Thomas, S.**(2000). Oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites: influence of fibre surface modifications on the mechanical performance. *Applied Composite Materials*, 7(5–6), 295–329.
- [81] **Sreekala, M.S., Kumaran, M.G., & Thomas, S.** (1997). Oil palm fibers: Morphology, chemical composition, surface modification, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 66(5), 821–35.
- [82] **Allen, K.W.** (1991). Silane coupling agents, second edition. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 12, 57
- [83] **Matuana, L.M., Woodhams, R.T., Balatinecz, J.J., & Park, C.B.** (1998). Influence of interfacial interactions on the properties of PVC/cellulosic fiber composites. *Polym Compos.*, 19(4), 446–55.
- [84] **Andersson, M. & Tillman, A-M.** (1989) Acetylation of jute: Effects on strength, rot resistance, and hydrophobicity. *Journal of Applied Polymer Science*, 37(12), 3437–47.
- [85] **Kalia, S., Kaith, B.S., & Kaur, I.** (2009). Pretreatments of Natural Fibers and their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites—A Review. *Polymer Engineering and Science* 49(7), 1253 - 1272
- [86] **Hill, C.A.S, Khalil, H.P.S.A., & Hale, M.D.** (1998). A study of the potential of acetylation to improve the properties of plant fibres. *Ind Crops Prod.* 8(1), 53–63.
- [87] **Paul, A.S., Boudenne ,A., Ibos, L., Candau, Y., Joseph, K., & Thomas, S.** (2008). Effect of fiber loading and chemical treatments on thermophysical properties of banana fiber/polypropylene commingled composite materials. *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*, 39(9), 1582-1588.
- [88] **Lu, X., Zhang, M.Q., Rong, M.Z., Shi, G., & Yang, G.C.** (2002). All-plant fiber composites. II: Water absorption behavior and biodegradability of unidirectional sisal fiber reinforced benzylated wood. *Polymer Composites*. 24(3), 367–79.
- [89] **Lu, X., Zhang, M.Q., Rong, M.Z., Yue, D.L., & Yang, G.C.** (2004). Environmental degradability of self-reinforced composites made from sisal. *Composites Science and Technology*, 64(9), 1301–10.
- [90] **Feng, D., Caulfield, D.F., & Sanadi, A.R.** (2001). Effect of compatibilizer on the structure-property relationships of kenaf-fiber/polypropylene composites. *Polymer Composites*, 22(4), 506–17.
- [91] **Rana, A.K., Mandal, A., & Bandyopadhyay, S.** (2003). Short jute fiber reinforced polypropylene composites: Effect of compatibiliser, impact modifier and fiber loading. *Compos Sci Technol.*, 63(6), 801–6.

- [92] **Arbelaiz, A., Cantero, G., Fernández, B., Mondragon, I., Gañán, P., & Kenny, J.M.** (2005). Flax fiber surface modifications: Effects on fiber physico mechanical and flax/polypropylene interface properties. *Polymer Composites* 26(3), 324–32.
- [93] **Mechraoui, A., Riedl, B., & Rodrigue, D.** (2007). The effect of fibre and coupling agent content on the mechanical properties of hemp/polypropylene composites. *Composite Interfaces*, 14(7–9), 837–48.
- [94] **Snijder, M.H.B. & Bos H.L.** (2000). Reinforcement of polypropylene by annual plant fibers: Optimisation of the coupling agent efficiency. *Composite Interfaces*, 7(2), 69–75.
- [95] **Sreekala, M.S., Kumaran, M.G., & Thomas, S.** (2002). Water sorption in oil palm fiber reinforced phenol formaldehyde composites. *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*, 33(6), 763–77.
- [96] **Sawpan, M.A., Pickering, K.L., & Fernyhough, A.** (2011). Improvement of mechanical performance of industrial hemp fibre reinforced polylactide biocomposites. *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*, 42(3), 310–9.
- [97] **Shah, H., Srinivasulu, B., & Shit, S.C.** (2013). Influence of banana fibre chemical modification on the mechanical and morphological properties of woven banana fabric/unsaturated polyester resin composites. *Polymers from Renewable Resources*, 4(2), 61–84.
- [98] **Sgriccia, N., Hawley, M.C., & Misra, M.** (2008) Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*, 39(10), 1632–7.
- [99] **Suardana, N.P.G., Piao, Y., & Lim, J.K.** (2011). Mechanical properties of HEMP fibers and HEMP/PP composites: Effects of chemical surface treatment. *Materials Physics and Mechanics*, 11(1), 1–8.
- [100] **Techawinyutham, L., Frick, A., & Siengchin, S.** (2016). Polypropylene/Maleic Anhydride Grafted Polypropylene (MAGPP)/Coconut Fiber Composites. *Advances in Mechanical Engineering*, 8(5), 1–9.
- [101] **Kabir, M.M., Wang, H., Lau, K.T., & Cardona, F.** (2013). Tensile properties of chemically treated hemp fibres as reinforcement for composites. *Composites Part B: Engineering*, 53, 362–8.
- [102] **Sawpan, M.A., Pickering, K.L., & Fernyhough, A.** (2011). Effect of various chemical treatments on the fibre structure and tensile properties of industrial hemp fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(8), 888–95.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Anıl YILMAZ
Doğum Tarihi ve Yeri : 01.02.1993 / İstanbul
E-posta : yilmazanil@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği.
: 2017, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği (Çift Anadal Programı).
- **Yüksek Lisans** : 2020, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya - Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı.

MESLEKİ DENEYİM:

- 06.2020 - Araştırma Görevlisi - İstanbul Teknik Üniversitesi
- 02.2020 - 06.2020 Araştırma Görevlisi - Yıldız Teknik Üniversitesi
- 04.2019 - 02.2020 Ar-Ge Proje Mühendisi - Arçelik A.Ş.

YAYINLAR:

- Yılmaz, A., Genceli Güner, F. E. & Özkan, H. (2020). "Effect of Various Natural Fibers on The Mechanical Properties of Polypropylene." *EurasianBioChem*, Ankara, Turkey, p.720.

