



T.C.

BARTIN ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**ODUN BİYOPOLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİLMESİ VE ÇOK
KRİTERLİ KARAR VERME YÖNTEMLERİ İLE PARAMETRE
OPTİMİZASYONU**

ORHAN KELLEÇİ

DANIŞMAN

PROF. DR. DENİZ AYDEMİR

BARTIN-2021



T.C.

BARTIN ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ODUN BİYOPOLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİLMESİ VE ÇOK KRİTERLİ
KARAR VERME YÖNTEMLERİ İLE PARAMETRE OPTİMİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Orhan KELLEÇİ

BARTIN-2021

KABUL VE ONAY

BEYANNAME

Bartın Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Prof. Dr. Deniz AYDEMİR danışmanlığında hazırlamış olduğum “ODUN BİYOPOLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİLMESİ VE ÇOK KRİTERLİ KARAR VERME YÖNTEMLERİ İLE PARAMETRE OPTİMİZASYONU” başlıklı doktora tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

09.05.2021

Orhan KELLEÇİ

ÖNSÖZ

Doktora çalışma döneminde her zaman yanımda olan desteğini esirgemeyen bilgi ve tecrübelerini daima aktarmaya çalışan, doktora danışmanlığımı üslenen ve başından sonuna kadar doktora çalışmamın her aşamasında yanımda olan değerli hocam Prof. Dr. Deniz AYDEMİR'e içtenlikle teşekkür ederim. Tez çalışmam sırasında tez izleme jürimde bulunan ve bilgi ve tecrübeleri ile yönlendirmede bulunan değerli hocam Prof. Dr. Abdullah İSTEK'e, Doç. Dr. Hüseyin YÖRÜR'e ve Dr. Öğr. Üyesi Ahmet ÖZTEL'e teşekkürü bir borç bilirim. Laboratuvar testleri sırasında ve tez izlemeleri sırasında yardımlarından dolayı değerli hocam Doç. Dr. Ertuğrul ALTUNTAŞ'a içtenlikte teşekkür ederim. Her zaman desteklerini yanımda hissettiğim değerli ailem Kumsal KELLEÇİ'ye, babama ve anneme şükranlarımı sunarım.

Orhan KELLEÇİ

ÖZET

Doktora Tezi

ODUN BİYOPOLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİLMESİ VE ÇOK KRİTERLİ KARAR VERME YÖNTEMLERİ İLE PARAMETRE OPTİMİZASYONU

Orhan KELLEÇİ

Bartın Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Deniz AYDEMİR

Bartın-2021, sayfa: 158

Bu çalışma daha çevreci plastik kompozit malzemelerin üretilmesi problemine çözüm arayışı çerçevesinde yapılmıştır. Çalışmamızda da buradan yola çıkarak iki farklı biyo polimer olan PHB (Polihidroksibütirat) ve PLA (Poli Laktik Asit) polimerlerinin ligno selülozik bir malzeme olan ahşap ile karışımıyla elde edilen kompozitlerin karakterizasyonu üzerine çalışılmıştır. Araştırmada kullanılan biyopolimerler ve bunların biyopolimer karışımlarına ısıl işlem görmüş (HT) ve işlem görmemiş odun unu (UT) ilavesiyle elde edilen kompozitlerin özelliklerindeki değişimler araştırılmıştır. Bu şekilde toplamda 32 farklı karışım elde edilmiştir. Çalışılan karışımlar; [PLA/PHB], [PHB/odun unu], [PLA/odun unu], [PHB/PLA/odun unu], [PP/PLA], [PP/PLA/MAPE], [PP/PHB], [PP/PHB/MAPE], [PP/PLA/odun unu], [PP/PLA/MAPE/odun unu], [PP/PHB/odun unu], [PP/PHB/MAPE/odun unu] karışımından oluşmaktadır. Elde edilen karışımlar çift vidalı ekstruder sonrasında kurutularak presleme öncesinde öğütücülerde granül haline gelinceye kadar öğütülmüştür. Öğütme işlemi sonrasında granül halindeki karışımlar poşetler içerisine konularak $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta bir gün etüvde bekletilmiştir. Etüvden alınan karışımlar yatay kalıplara konularak sıcak preste preslenerek 2 mm kalınlığında 40x40cm levhalar haline getirilmiştir. Elde edilen levhalar laboratuvar testleri için daire testerede kesilerek ebatlanmıştır.

Elde edilen kompozitlerin mekanik özellikleri çekme, eğilme ve çentikli şok direnci analizi ile, fiziksel özellikleri yoğunluk, su alma ve kalınlığına şişme ve renk analizi ile, morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), termal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA), yapısal özellikleri X-ışını kırınım analizi (XRD) ve FTIR spektrumu ile belirlenmiştir. Örnekler analizler öncesinde iki ana kısma ayrılmıştır. Birinci kısımda PHB ve PLA biyokompozitlerin karakterizasyonu ikinci kısımda ise PP biyokompozitin PLA-PHB karışımı türevlerinin odun unu ilavesi ile karakterizasyonu yapılmıştır. Uyumlaştırıcı ajan olarak %3wt maleik anhidrit polietilen (MAPE) kullanılmıştır.

Isıl işlem görmüş odun unu ilaveli örnekler diğer örneklerle ve kontrol örneklerine göre daha düşük mekanik direnç göstermiştir. Odun unu ilavesi hem ısıl işlem görmüş hem de görmemiş örneklerde yoğunlukların düşürmüştü ve su alma ve kalınlığına şişmeyi artırmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinde odun ununun matris içerisinde homojen bir dağılım oluşturmadığı görülmüştür. HT'nin UT'ye göre daha fazla topaklanma gösterdiği tespit edilmiştir. Örneklerin kristalinite (XRD) değerlerinin odun unu ilavesi ile düştüğü tespit edilmiştir. MAPE ilavesinin tüm örneklerin kristal yapısını artırdığı tespit edilmiştir. Tüm örneklerde HT ilavesi UT'ye göre kristalinite değerini daha az düşürdüğü belirlenmiştir. Örneklerin termogravimetrik analiz (TGA) değerlerine bakıldığında odun unu ilavesinin örneklerin bozulma sıcaklıkları (T_d) düşürdüğü tespit edilmiştir. En düşük T_d değerleri UT ilaveli PLA/PHB örnekleri olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada en iyi özelliklere sahip örneğin seçiminde çok kriterli karar verme (MCDM) yöntemlerinden Topsis, Fuzzy, Promethee ve Gri ilişkisel analiz yöntemleri kullanılmıştır. Birinci kısımda Topsis yöntemine göre saf PLA sonra PLA+%10 HT ve üçüncü PLA+%10 UT en iyi özellikteki örnekler olarak tespit edilmiştir. Promethee yönteminde ise ilk üçte aynı örnekler bulunmuş farklı olarak 2. ile 1.'nin yeri değişmiştir. En kötü özelliklere sahip örnekler ise Saf PHB, PHB+%10UT ve PHB+%30UT olduğu belirlenmiştir. Gri ilişkisel analiz yöntemine göre Saf PLA en iyi deneysel sonuç olarak belirlenirken bunu PLA+%30 UT takip etmiştir. İkinci bölümde Fuzzy ve Gri ilişkisel analiz yöntemlerine göre en özellikteki kompozit PP+MAPE+%30PLA+%30W olduğu belirlenmiştir. Çalışmanın amacını oluşturan PLA ve PHB biyopolimerin mekanik, fiziksel ve termal özelliklerinde iyileşme istenilen ölçüde sağlanamamıştır. Odun unu ilavesi örneklerin mekanik

özelliklerini çoğunlukla düşürmüştür.

Anahtar Kelimeler: Biyopolimer, odun plastik, kompozit, biyopolimer.

Bilim Alanı Kodu: 502.15.01



ABSTRACT

Ph. D. Thesis

MANUFACTURING WOODEN BIOPOLYMER COMPOSITES AND PARAMETER OPTIMIZATION WITH MULTI-CRITERIA DECISION MAKING METHODS

Orhan KELLEÇİ

Bartın University

Graduate School

Department of Forest Industry Engineering

Thesis Advisor: Prof. Dr. Deniz AYDEMİR

Bartın-2021, pp: 158

This study was conducted to produce more environmentally friendly plastic composite materials. In our study, the characterization of composites obtained by mixing PHB (Polyhydroxybutyrate) and PLA (Poly Lactic Acid) polymers with wood was studied. Heat treated wood flour (HT) and untreated wood flour (UT) were mixed with an extruder to the biopolymers and biopolymer mixtures used in the study. 32 different mixtures were obtained with this method. Each sample was prepared as 250 g. Composite mixtures are; [PLA / PHB], [PHB / wood flour], [PLA / wood flour], [PHB / PLA / wood flour], [PP / PLA], [PP / PLA / MAPE], [PP / PHB], [PP / PHB / MAPE], [PP / PLA / wood flour], [PP / PLA / MAPE / wood flour], [PP / PHB / wood flour], [PP / PHB / MAPE / wood flour]. The mixtures obtained were granulated in mills before pressing. Mixtures in granular form were placed in bags and kept in the oven at 80 ± 2 ° C for 1 day. Mixtures taken from the oven are placed in horizontal molds and pressed in hot press. With the pressing process, 2mm thick 40x40cm plates were produced. The boards are cut to size on a circular saw.

The mechanical properties of the obtained composites are analyzed by tensile, bending and izod impact resistance analysis, Physical properties density, water absorption, swelling and

color analysis, morphological properties by scanning electron microscope (SEM), thermal properties by thermogravimetric analysis (TGA), structural properties X- diffraction analysis (XRD) and FTIR spectrum. The examples are divided into two main parts before the analysis. In the first part, PHB and PLA biocomposites characterization carried out, and in the second part, the characterization of the derivatives of the PLA-PHB mixture of PP biocomposite carried out with the addition of wood flour. 3wt% Maleic anhydride polyethylene (MAPE) was used as the compatibilizing agent.

It has been determined that the addition of wood into the produced composites decreases the tensile and izod impact resistance of the mechanical properties, while increasing the elasticity modulus. HT added samples showed lower mechanical resistance than other samples and control samples. The addition of wood flour caused a decrease in densities and an increase in the amount of water absorption and swelling in thickness in both HT and UT samples. When the scanning electron microscope (SEM) images were examined, it was seen that the wood flour did not form a homogeneous distribution in the matrix. It was determined that HT showed more clumping than UT. It was determined that the crystallinity (XRD) values of the samples decreased with the addition of wood flour. It was determined that the addition of MAPE increased the crystal structure of all samples. It was determined that all samples decreased the crystallinity value less than the ones without the addition of HT. When the thermogravimetric analysis (TGA) values of the samples were examined, it was found that the addition of wood flour reduced the deterioration temperatures (T_d) of the samples. The lowest T_d values were determined from UT added PLA / PHB samples.

In this study, Topsis, FUZZY, Promethee and GRI relational analysis methods, which are among the Multi-Criteria Decision Making (MCDM) methods, were used to select the sample with the best features. In the first part, the sample with the best properties according to Topsis method was determined as pure PLA, then PLA + 10% HT and the third PLA + 10% UT. In the Promethee method, the same samples were found in the first three, differently, the places of the 2nd and the 1st were changed. The samples with the worst properties were determined to be Pure PHB, PHB + 10 %UT and PHB + 30 %UT. According to the GRI relational analysis method, Pure PLA was determined as the best experimental result, followed by PLA + 30% UT. In the second part, according to Fuzzy and Gri relational analysis methods, it was determined that the most featured composite PP

+ MAPE + 30% PLA + 30 %W. The improvement in the mechanical, physical and thermal properties of the PLA and PHB biopolymer, which constitutes the aim of the study, could not be achieved to the desired extent. The addition of wood flour mostly reduced the mechanical properties of the samples.

Keywords: Biopolimer, wood plastic, composite, biopolymer.

Science Field Code: 502.15.01



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL VE ONAY	ii
BEYANNAME	iii
ÖNSÖZ.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT	viii
İÇİNDEKİLER	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLolar DİZİNİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xx
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Çalışmada Kullanılan Materyallere Ait Genel Bilgiler	4
1.1.1 Polihidroksibütirat (PHB).....	4
1.1.2 Polilaktik Asit (PLA).....	7
1.1.3 Polipropilen (PP)	9
1.1.4 Ahşap	10
1.1.4.1 Ahşap (Odun) Özellikleri.....	11
1.1.4.2 Isıl İşlem Görmüş Ahşap (Odun) Özellikleri	11
1.1.5 Maleik Anhidritle Muamele Edilmiş Polietilen (MAPE)	12
1.2 Biyokompozit Üretiminde Kullanılan Üretim Yöntemi	13
1.2.1 Çift Vidalı Extruder	13
1.2.2 Enjeksiyon Kalıplama	14
1.3 Çalışmanın Yapısı ve Amacı.....	16
2. LİTERATÜR ÖZETİ	17
2.1 Biyopolimerler	17
2.2 Lignoselülozik Dolgu Maddeleri	19
2.3 Polimer ve Dolgu maddeleri arasındaki etkileşimler.....	19
2.3.1 Kompozitlerde Ara Yüz ve Ara Faz	20
2.3.2 Islanma, Yapışma ve Dağılma.....	21
2.3.3 Kimyasal Bağlanma.....	22
2.3.4 Elektrostatik Bağlanma.....	22
2.3.5 Mekanik Bağlanma	22
2.3.6 İnterdifüzyon	22

2.4 Literatürde Yapılan Çalışmalar.....	23
3. MATERYAL VE METOT.....	28
3.1 Materyal.....	28
3.2 Kompozitlerin Hazırlanması.....	29
3.3 Kompozitlerin Karakterizasyonu.....	32
3.3.1 Fiziksel Özellikler	32
3.3.1.1 Yoğunluk.....	32
3.3.1.2 Su Alma ve Kalınlığına Şişme.....	32
3.3.1.3 Renk Ölçümü	33
3.3.2 Mekanik Özellikler	35
3.3.2.1 Çekme Direnci ve Çekmede Elastikiyet Modülü	35
3.3.2.2 Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü	36
3.3.2.3 Çentikli şok direnci.....	37
3.3.3 Morfolojik Özellikler.....	38
3.3.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	38
3.3.4 Termal Özellikler	39
3.3.4.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)	39
3.3.5 Yapısal Özellikler	39
3.3.5.1 Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR)	40
3.3.5.2 X-ışını kırınım analizi (XRD) ve Partikül Kristallik İndeksinin Belirlenmesi	40
3.3.6 Çok Kriterli Karar Verme Yöntemi.....	41
3.3.6.1 Entropy Metodu.....	42
3.3.6.2 TOPSIS (Technique for Order of Preference by Similarity to Ideal Solution) Metodu.....	43
3.3.6.3 PROMETHEE Metodu.....	45
3.3.6.4 Gri İlişkisel Analiz Yöntemi	47
3.3.6.5 Fuzzy Yöntemi	48
3.3.6.6 Fuzzy ANP.....	50
3.3.6.7 EDAS Yöntemi.....	52
3.3.7 İstatistik Yöntem	55
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	56
4.1 I. Kısım: PHB ve PLA Odun Kompozitlerine Ait Bulgular	56
4.1.1 Fiziksel Özellikler	56

4.1.1.1 Yoğunluk.....	57
4.1.1.2 Su Alma ve Kalınlığına Şişme.....	59
4.1.1.3 Renk Ölçümü	61
4.1.2 Mekanik Özellikler.....	61
4.1.2.1 Çekme Direnci ve Çekmede Elastikiyet Modülü	62
4.1.2.2 Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü	66
4.1.2.3 Çentikli Şok Direnci.....	69
4.1.3 Morfolojik Özellikler.....	71
4.1.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	71
4.1.4 Termal Özellikler	74
4.1.4.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)	74
4.1.5 Yapısal Özellikler	75
4.1.5.1 FTIR Analizi	75
4.1.5.2 X-Işını Kırınım Analizi (XRD)	78
4.1.6 Çok Kriterli Karar Verme Yöntemi ile Parametre Optimizasyonu.....	81
4.1.6.1 TOPSIS ve PROMETHEE yöntemleriyle elde edilen performans sıralamaları.....	82
4.1.6.2 GRİ İlişkisel Analiz Yöntemi ile Performans Sıralamaları.....	83
4.2 II. Kısım: PP Polimer İçerisine İlave Edilen PLA ve PHB Kompozitlerine Ait Bulgular	86
4.2.1 Fiziksel Özellikler	87
4.2.1.1 Yoğunluk.....	87
4.2.1.2 Su Alma ve Kalınlığına Şişme.....	90
4.2.1.3 Renk Ölçümü	91
4.2.2 Mekanik Özellikler.....	92
4.2.2.1 Çekme Direnci ve Çekmede Elastikiyet Modülü	93
4.2.2.2 Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü	96
4.2.2.3 Çentikli Şok Direnci.....	101
4.2.3 Morfolojik Özellikler.....	104
4.2.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	104
4.2.4 Termal Özellikler	107
4.2.4.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)	107
4.2.5 Yapısal Özellikler	115
4.2.5.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	115

4.2.5.2 X-Işını Kırınım Analizi (XRD)	117
4.2.6 Çok Kriterli Karar Verme Yöntemi İle En İyi Örneğin Seçimi	120
4.2.6.1 FUZZY-AHP yöntemi.....	120
4.2.6.2 Gri İlişkisel Analiz Yöntemi ile Performans Sıralamaları	124
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	128
KAYNAKLAR	136
ÖZGEÇMİŞ	157



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Sayfa No
1.1: PHB' nin kimyasal yapısı (Zhang, 2010).....	6
1.2: PHB'nin genel görüntüsü (Fotoğraf: Orhan KELLEÇİ).....	6
1.3: PHB 'den elde edilmiş biyokompozitler (Fotoğraf: Orhan KELLEÇİ).....	7
1.4: PLA'nın açık formülü (Sawyer 2003)	8
1.5: PLA'nın genel görüntüsü (Fotoğraf: Orhan KELLEÇİ).....	8
1.6: Çift vidalı ekstruder (URL-2)	14
1.7: Enjeksiyon kalıplama makinesi. a) Extruderin beslenmesi, b) Eriyiğin hazırlanması, c) Eriyiğin kalıba basılması, d) Soğutma sonrasında kalıbın açılması (URL-3)	15
1.8: Enjeksiyon kalıp yöntemi aşamaları	15
2.1: Polimerlerin sınıflandırılması (Sunny ve Thomas, 2009)	17
2.2: Biyopolimerlerin sınıflandırılması (Averous, 2004)	18
2.3: Silindirik bir parçada en/boy oranına ($\alpha= l/d$) karşı yüzey alanı–hacim oranı A/V (McCrum vd., 1997)	19
2.4: Poli etilen malzeme içerisindeki odun lifleri (a) zayıf bağlanma ve (b) iyi bağlanma (Oksman ve Bengtsson, 2007).....	20
2.5: Matrikstekki odun dolgu maddesinin ara faz ve arayüz görünümü (Oksman, 2008).....	20
2.6: Islanma yüzeyleri.....	21
3.1: Örnek hazırlama aşamaları: (a) örneklerin kurutulmasında kullanılan etüv, (b) ekstrüder öncesi termoplastikler, (c) örneklerin hazırlanmasında kullanılan ekstrüder, (d) ekstrüder çıkışı, (e,f) üretilen karışımlar ve etüv, (g,h) mekanik öğütücü, (ı) pres öncesi kalıp hazırlama, (i,j) sıcak pres ve üretilen örnekler, (k) daire testere, (l) testerede ebatlanan örnekler, (m,n) universal test cihazı, (o) iklimlendirme cihazı, (ö) çentikli şok direnci deneyi	31
3.2: CIELab renk uzayı (URL-4).....	34
3.3: Çekme deneyi	35
3.4: Eğilme deneyi numuneleri	37
3.5: Eğilme deneyi.....	37
3.6: Çentikli şok direnci numuneleri	38

3.7: SEM mikroskobu	39
3.8: FTIR cihazı.....	40
3.9: XRD cihazı.....	41
3.10: A triangular fuzzy number	49
4.1: Saf ve odun unu ilaveli PLA PHB biyokompozitlerinin yoğunluk değerleri	58
4.2: Biyokompozitlerin kalınlığına şişme ve su alma miktarları.....	60
4.3: Çekme direnci sonuçları.....	64
Şekil 4.4: Biyokompozitlerin çekmede elastikiyet modülü sonuçları.....	64
Şekil 4.5: PHB, PLA ve PHB/PLA karışımlarına ait eğilme direncine ait sonuçlar.....	67
Şekil 4.6: PHB, PLA ve PHB/PLA karışımlarına ait eğilmede elastikiyet modülüne ait sonuçlar	68
4.7: PHB biyokompozitlerin çentikli şok direnci değerleri	71
4.8: Isıl işlem görmüş ve görmemiş odun unu ilaveli PLA,PHB ve PLA/PHB örnekleri: (a): Saf PHB, (b): PHB+%30UT, (c): PHB+%30HT, (d): Saf PLA, (e): PLA+%30UT, (f): PLA+%30HT, (g): PLA/PHB, (h): PHB/PLA+%30UT, (i): PHB/PLA+%30HT	72
4.9: Saf PHB, PLA ve PHB/PLA karışımı örneklerin FTIR analizi	76
4.10: Isıl işlem görmemiş odun unu ilaveli örneklerin FTIR analizi.....	76
4.11: HT odun unu ilaveli kompozitlerin FTIR analizi	77
4.12: Isıl işlem görmüş ve görmemiş odun unu ilaveli örneklerin FTIR analizi.....	77
4.13: PHB ve kompozitlerinin XRD deseni.....	79
4.14: PLA'ya odun onu ilavesi kristalinite değer değişimi grafiği	79
4.15: PLA/PHB örneklere odun onu ilavesi kristalinite değer değişimi grafiği	80
4.16: PP içerisine PLA ve PHB ilavesi sonucu yoğunluk değişimi	88
4.17: Odun unu ve MAPE ilaveli kompozitlerin yoğunluk dağılımları	89
4.18: PLA-PHB+MAPE ilaveli PP kompozitlerin şişme ve su alma miktarları.....	90
4.19: PP içerisine değişik oranlarda ilave edilen PLA ve PHB'nin çekme direnci sonuçları	94
4.20: Termoplastiklere MAPE ve odun unu ilavesinin çekme değeri sonuçları.....	95
4.21: Termoplastiklere MAPE ve odun unu ilavesinin çekmede elastikiyet modülü değeri sonuçları.....	96
4.22: Saf PP ve PP içerisine %10 ve %30 oranında ilave edilen PLA, PHB karışımlarına ait eğilme ve eğilmede elastikiyet modülü değerleri.....	98
4.23: Odun unu ve MAPE ilaveli kompozitlere ait eğilme dirençleri	99

4.24: Odun unu ve MAPE ilaveli kompozitlere ait eğilme dirençleri	100
4.25: PP içerisine ilave edilen PLA ve PHB kompozitlerinin çentikli şok direnci değerleri.....	102
4.26: MAPE ve odun unu ilavesinin çentikli şok direncine etkisi	103
4.27: PP içerisine ilave edilen PLA ve PHB örneklerinin SEM görüntüleri: (a): Neat PP, (b): PP+%30PLA, (c): PP+MAPE+%30PLA, (d): PP+%30PHB, (e): PP+MAPE+%30PHB, (f): PP+%30PLA+%30W, (g): PP+MAPE+%30PLA+%30W, (h): PP+%30PHB+%30W, (i): PP+MAPE+%30PHB+%30W.....	105
4.28: PP-PLA-PHB kompozitlerin TGA eğrileri	108
4.29: %30 odun unu ilaveli kompozitlerin TGA eğrileri.....	109
4.30: MAPE ilaveli (%3) kompozitlerin TGA eğrileri.....	110
4.31: MAPE ve odun unu ilaveli kompozitlerin TGA eğrileri.....	110
4.32: PLA ve PHB ilave edilmiş PP kompozitlerin DTG eğrileri.....	112
4.33: MAPE ilaveli (%3) kompozitlerin DTG eğrileri.....	112
4.34: MAPE ve %30 odun unu ilaveli kompozitlerin DTG eğrileri.....	113
4.35: Tüm kompozitlerin karşılaştırmalı DTG eğrileri.....	114
4.36: Odun unu, PLA ve MAPE ilaveli PP karışımlarının FTIR analizi.....	116
4.37: Odun unu, PHB ve MAPE ilaveli PP örnekleri FTIR analizi	117
4.38: PP ve PLA türevi kompozitlerin kristalinite değer değişim grafiği	118
4.39: PP ve PHB türevi kompozitlerin kristalinite değer değişim grafiği	119

TABLULAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
No	No
1.1: PHB'nin fiziksel ve mekanik özellikleri	5
1.2: PLA'nın fiziksel ve mekanik özellikleri.	9
1.3: PP polimerin bazı özellikleri	10
1.4: MAPE polimerin bazı özellikleri	12
2.1: Biyokompozitler üzerine yapılan bazı çalışmalar.....	23
3.1: PHB biyopomerin bazı özellikleri.	28
3.2: PLA biyopolimerine ait bazı özellikler	28
3.3: PP polimerine ait bazı özellikler.....	29
3.4: I. Kısım karışım formülasyonları.....	29
3.5: II. Kısım karışım formülasyonları.	30
4.1: Kompozitlerin yoğunluk değerlerine ait varyans analizi.	57
4.2: Kompozitlerin yoğunluk değerlerine ait Duncan testi.	57
4.3: Kompozitlerin kalınlığına şişme değerlerine ait varyans analizi.....	59
4.4: Kompozitlerin kalınlığına şişme değerlerine ait Duncan analizi.....	59
4.5: Kompozitlerin renk ölçümü sonuçları.....	61
4.6: Biyopolimer kompozitlerinin çekme direncine ait varyans analizi	62
4.7: Biyopolimer kompozitlerinin çekmede elastikiyet modülüne ait varyans analizi.....	62
4.8: Kompozitlerin çekme ve çekmede elastikiyet modülü Duncan testi.	63
4.9: Biyopolimer kompozitlerinin eğilme direncine ait varyans analizi.....	66
Tablo 4.10: Biyopolimer kompozitlerinin eğilmede elastikiyet modülüne ait varyans analizi.	66
4.11: Eğilme ve eğilmede elastikiyet modülüne ait duncan analizi.	66
4.12: Biyopolimer kompozitlerinin çentikli şok direncine ait varyans analizi.	69
4.13: Kompozitlerin çentikli şok direncine ait Duncan testi.....	69
4.14: PLA ve PHB biyokompozitlerin TGA ve DTA analiz verileri.	74
4.15: PHB ve PLA biyokompozitlerinin XRD ile elde edilen kristalinite indeks değerleri.....	81
4.16: Entropi kriter ağırlıkları ve optimum karakteristikleri olan karar matrisi.....	82
4.17: TOPSIS ve PROMETHEE yöntemleriyle elde edilen performans sıralamaları.	83
4.18: Gri ilişkiler analizi sonuçları.	84

4.19: PLA/PHB, UT ve HT oranlarının malzemenin teknolojik özelliklerine etkisine ilişkin ANOVA analiz sonuçları.....	85
4.20: Malzemenin teknolojik özelliklerine ilişkin regresyon modelleri.	86
4.21: Yoğunluk testi varyans analizi.	87
4.22: Yoğunluk testi Duncan analizi.	88
4.23: Karışımların renk analizi sonuçları.....	91
4.24: Biyopolimer kompozitlerinin çekme direncine ait varyans analizi.	93
4.25: Biyopolimer kompozitlerinin çekmede elastikiyet modülüne ait varyans analizi.....	93
4.26: Biyopolimer kompozitlerinin mekanik özelliklerine ait ortalamalar ve bazı istatistiksel veriler.	93
4.27: Biyopolimer kompozitlerinin eğilme direncine ait varyans analizi.....	97
4.28: Biyopolimer kompozitlerinin eğilmede elastikiyet modülüne ait varyans analizi.....	97
4.29: Biyokompozitlerin eğilme elastikiyet modülü Duncan analizi.	98
4.30: Biyopolimer kompozitlerinin çentikli şok direncine ait varyans analizi.	101
Tablo 4.31: Biyopolimer kompozitlerinin çentikli şok direncine ait ortalamalar ve bazı istatistiksel veriler.....	102
4.32: Örneklerin TGA, DTG ve DTA analiz sonuçlarına ait veriler.....	111
4.33: Polimer ve fonksiyonel grupların dalga boyları.	116
4.34: Kompozitlerin kristalinite değerleri.....	119
4.35: Dil değişkenleri ve üçgen bulanık sayıdaki ölçüt derecelendirmeleri.	121
4.36: Kriter ağırlıklarının bulanık karar matrisi	121
4.37: Bulanık AHP ağırlığı, BNP, normalleştirilmiş BNP (veya ağırlıklar) ve her bir kriterin sıralaması	121
4.38: Karar matrisi, kriterlerin optimum durumları, kriter ağırlıkları ve AV (ortalama) değerleri.....	122
4.39: PDA matrisi.....	123
4.40: NDA Matrisi.....	123
4.41: SP, SN, NSP, NSN ve AS değerleri ile sıralama.....	124
4.42: GRİ ilişkisel analiz sonuçları.....	125
4.43: PLA/PHB, MAPE ve W oranlarının malzemenin teknolojik özelliklerine etkisine ilişkin ANOVA analiz sonuçları.....	125
4.44: Malzemenin teknolojik özelliklerine ilişkin regresyon modelleri.....	127
5.1: Üretilen kompozitlerin fiziksel ve mekanik sonuçları.....	133

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
GPa	: Gigapaskal
g	: Gram
m	: Metre
nm	: Nano metre
MPa	: Megapaskal
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
T_c	: Kristalizasyon noktası
T_m	: Erime sıcaklığı
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
X_c	: Kristalinite değeri
γ^{LV}	: Sıvı yüzey serbest enerjisi
γ^{SL}	: Katı/sıvı arayüz serbest enerjisi
γ^{SV}	: Katı yüzey serbest enerjisi
ΔE	: Toplam renk değişimi
ΔH_c	: Soğuma entalpisi
ΔH_m	: Erime entalpisi
Θ	: Temas açısı

KISALTMALAR

ABS	: Acrylonitrile-butadiene-styrene
AC-MCC	: Asitlenmiş mikrokristalin selüloz
ASTM	: American society for testing and materials
B-CNW	: Bütanol selüloz nanowhisker
BF	: Bambu lifi
CF	: Selüloz lifi
CLTE	: Coefficient of linear thermal expansion
CNF	: Selüloz nanofibril
CNW	: Selüloz nanowhisker
CSF	: Standart selüloz lifi
DMA	: Dynamic-mechanical analysis
DMAc	: Dimetilasetamid
DMTA	: Dynamic mechanical thermal analysis
FTIR	: Fourier transform infrared spektrofotometre
GMA	: G-glisidil metakrilat
HDPE	: High-density polyethylene
HDT	: Heat deflection temperature
ICN	: Oktadesil izosiyanat
LDPE	: Low-density polyethylene
LiCl	: Lityum klorür
MA	: Maleikanhidrit
MAPE	: Maleic anhydride polyethylene
MAPP	: Maleic anhydride grafted polypropylene
MCC	: Mikrokristalin selüloz
MCCF	: Mikrokristalin selüloz lifi
MCDM	: Multi-Criteria Decision Making-Çok Kriterli Karar Verme Yöntemi
NC	: Nanokil
NMR	: Nuclear magnetic resonance
PE	: Polietilen
PEG	: Polietilen glikol

PHB	: Polihidroksibütirat
PLA	: Polilaktikasit
PP	: Polypropylene
RPP	: Recycled polypropylene
S-CNW	: Sürfaktif selüloz nanowhisker
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
WAXD	: Wide angled X-ray diffraction
WF	: Wood flour (Odun unu)
XRD	: X Işını difraktometresi



1. GİRİŞ

Bilim ve teknolojiye yaşanan gelişmelere paralel olarak insanoğlunun çevre üzerindeki baskısı da artmıştır. Teknolojideki bu ilerleme doğal kaynakların hızla tüketilmesine bağlı olarak çevreye bırakılan zararlı atıkların hızla artmasına ve çevre kirliliği sorununun doğuşuna neden olmuştur (Kaçtıoğlu ve Şengül, 2010).

Çevre kirliliğinin daha çok 16. yüzyıldan sonra başladığı görülmektedir. Bu zamana kadar üretimin az olması ve salgın hastalıklar gibi sebeplerle insan nüfusunda önemli bir artış meydana gelmemiştir. Sonrasında tıpta, endüstride ve tarımda meydana gelen gelişimler dünyada insan nüfusu hızla artmış bu durumda sanayide üretim artmasına neden olmuştur. Sanayideki üretim artışına bağlı olarak da daha fazla katı atık oluşmuş ve dolayısı ile çevre kirliliğinin oluşmasına neden olmuştur. (Halkman, 2000).

Sanayileşmenin artmasıyla birlikte çevre kirliliği birçok ülke için çevresel problemlere yol açmıştır. Bu sebeple özellikle gelişmiş ülkelerde çevre kirliliğini azaltmak için yeni çalışmalar başlatılmıştır (Deniz, 2009).

Dünya genelinde oluşan çevre kirliliğine bakıldığında en büyük oranın tgeek seferlik kullanılan plastik materyaller olduğu görülmektedir. Bu plastik atıklar genellikle naylon (PA), polietilen (PE) vb. gibi materyallerdir. Bu oluşan plastik kirliliğinin giderilmesi ya da geri dönüşümü sadece %15-20'si için yapılabilmektedir (Hopeweil et al. 2009). Geriye kalan devasa plastik çöplerin doğada kaybolması yıllar almaktadır. Dünyada oluşan bu çöp dağları yeterince geri dönüştürülemediği için yapılan çalışmalar doğada kolay bozulabilecek biyopolimerler üzerine yoğunlaşmıştır. Günümüzde pahalı gözükken bu nişasta bazlı biyoplastikler bir yıl içerisinde yok olduğu için çevre kirliliğini azaltmada önemli bir alternatif olarak görülmektedir (Miandad et al., 2016, Kıvanç ve Yönten, 2020).

Biyo bozunur malzeme için yapılan tanımlarda genel olarak “Doğal veya kimyasal yollarla elde edilen, biyosferdeki organizmalar tarafından uygun pH ve sıcaklıkta kimyasal bağları kopartılabilen malzemelerdir” şeklinde bahsedilmektedir (Santyanarayana vd., 2009). Biyopolimer malzemeler doğal yollarla veya sentetik olarak elde edilen geniş bir spektruma sahip malzemeler olarak sınıflandırılabilir. Bu malzemeler için önemli

karakteristik özellikler malzeme yoğunluğu, erime sıcaklığı, Tg (camsı geçiş noktası), su absorpsiyonu, biyo bozunurluluk ve mekanik özelliklerdir.

Özellikle artan çevresel kaygıların geri dönüşümü kolay olan malzemelerin artırmasıyla odun bazlı plastik kompozite (OPK) olan ilgi ve talepte artmıştır. OPK konusunda Dünyada her geçen gün yeni araştırmalar yapılmakta ve yeni OPK'dan yapılmış ürünler geliştirilmektedir (Bogoeva-Gaceva vd., 2007).

Küresel piyasalardaki değişimler ve maliyeti düşük ürünlere olan ilginin yükselmesi odun polimer kompozit malzemelere olan ilginin artmasını sağlamıştır. OPK'lar öncelikli olarak Kuzey Amerika'da yapı malzemesi, taban ve tavan döşemeleri olarak kullanılmışlardır. Sonraları kuzey Amerika'da diğer alanlarda da kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır. Bu gelişmelere rağmen Avrupa ülkelerinde ve ülkemizde kullanım alanları oldukça sınırlıdır. Ülkemizde ve Avrupa ülkelerinde polimer kompozitler konusunda araştırma ve gelişmeler son on yıl içerisinde artmaya başlamıştır. Özellikle otomotiv sektöründe yakıt tasarrufu açısından daha hafif ve sağlam kompozit malzeme üretimi konusundaki araştırmalar önem kazanmıştır. Bunun sağlanması için kompozit malzemelerde poroz yapının artırılmasının sağlanması ile yoğunluğunun azaltılması konusunda birçok araştırma yapılmaktadır. Poroz yapının sağlanabilmesi için çeşitli kimyasalların kompozitlerin yapısında kullanılması sayesinde daha düşük yoğunluklu ve sağlam kompozitler üretimi mümkün kılınmıştır (Markarian, 2005b, Aydemir, 2012).

Odun plastik kompozit malzemeler ahşap desen ve görünümünde olmasına karşın ahşap malzemeye göre fiziksel özellikleri daha üstün, biyotik ve abiyotik faktörlere karşıda daha dirençlidir. Bu sebeplerde odun plastik kompozitler açık alanda ve rutubetli mekânlarda kullanımları daha fazla tercih edilmektedir. Bunların yanında OPK'lar Kapı, pencere ve çerçeve, kereste, havalandırma, çatı, merdiven gibi inşaatla ilgili uygulamalarda; dekoratif profiller, raf, yer kaplama, tırabzan, tabure gibi iç mekân uygulamalarında; kapı, iç panel, karoseri, arka raflar, bardak tutacakları gibi otomobil parçalarının yapımında; dek, çit, park-bahçe mobilyası, kamelya, yürüyüş parkurları, çocuk parkı, bank gibi park-bahçe uygulamalarında; ambalaj, palet, iskele, uyarı levhaları, sandık gibi ürünlerin üretiminde sıkça kullanılmaya başlamıştır (Markarian, 2005a).

Odun plastik kompozitler çeşitli termoplastik polimerler ile doğal bir polimer olan odununun mekanik olarak ısı etkisi altında çeşitli uyumlaştırıcılar kullanılarak birleştirilmesi

sonucu oluşan bir üründür. Odun unu olarak ligno-selülozik yapıya sahip tüm polimerler kullanılabilirler. Bilindiği üzere ligno-selülozik polimerler lifsel yapıya sahiptirler. Odun plastik kompozitler ilk zamanlarda kullanım alanlarının dar olmasına karşın yapılan araştırma ve çalışmalarla sürekli geliştirilmiş ve günümüzde çok farklı sektörlerde kullanım alanı bulmuştur. Odunun hidrofilik bir malzeme olması ve karışımda kullanılan termoplastiklerin hidrofobik malzeme olması nedeniyle oluşan sorunlar çeşitli uyumlaştırıcıların geliştirilmesi ile giderilmiş ve ürün yelpazesi genişletilmiştir. Ayrıca odunun 200°C üzerinde bozulması sebebiyle karışımda kullanılacak olan termoplastiklerin sayısını kısıtlaması sorunu yeni termoplastiklerin üretilmesi ile aşılmış ve odun plastik kompozit endüstrisini geliştirmiştir. Odun plastik kompozit sektöründe yaşanan bilimsel gelişmelerin sektörü geliştirmesinin yanında müşteri taleplerinin de olumlu yönde seyretmesi sektörün gelişimini hızlandırmıştır. Günümüzde inşaat sektörü başta olmak üzere alet sapları üretiminde, mobilya sektöründe, park bahçe mobilyası üretiminde olmak üzere çok farklı alanlarda odun plastik kompozitler kullanılmaktadır. Kompozit malzemeler çok eski tarihlerden itibaren kullanılmaya başlamıştır. Günümüzde de gemicilik, yapı sektörü, astronomi bilimi, otomobil, ev gereçleri gibi çok çeşitli kullanım anlamlarına sahiptir (Youngquist, 1995; Aydemir, 2012; Ersoy, 2001).

Dünyamızda da biyosfer üzerinde pek çok canlının yapısında biyopolimer kompozit malzeme bulunmaktadır. Kaplumbağanın kabuğu, tırnaklarımız ve kemiklerimiz gibi birçok doku biyopolimer malzemeler arasındadır. Ahşap malzeme kompozit olarak kullanılmasının birçok avantajı olmasına karşın suya karşı dayanıksız olması ciddi yapısal problemlere neden olmaktadır. Ahşap kompozitlerin daha dayanıklı hale getirilmesi amacı ile içerisine metal lifleri gibi dayanıklı malzemeler ilave edilmektedir. Bu maksatla da yaklaşık 80 yıl önce ahşap-alüminyum karışımları uçak iskeletlerinde kullanılmıştır (Şahin, 2006).

Kompozit malzeme terimi teknik anlamda 2. Dünya savaşı sırasında ortaya çıkmıştır. Kullanılan askeri ekipmanların çevre şartlarına karşı istenilen performansı sağlayamaması farklı özelliklerdeki malzemelerin bir araya getirilerek daha dayanıklı malzemelerin üretimini sağlamıştır. Savaş sonrasında da bir sektör haline gelmiştir. Günümüzde de kompozit malzeme hemen hemen hayatın her alanında kullanılmaya başlanmıştır (Ersoy, 2001).

Çevre kirliliğinde önemli bir payı doğada bozulması yüzlerce yıl alan petrokimya türevi malzemeler oluşturmaktadır. Özellikle 20. yüzyılda üretim maliyetlerinin düşük olması ve üretilen ürünlerin uzun kullanım ömrüne sahip olması gibi nedenler petrokimya türevi ürünlerin üretimini ve kullanım miktarlarını hızla artırmıştır. Kimya bilimi ve malzeme bilimindeki ilerlemelerle beraber günümüzdeki kullandığımız neredeyse her üründe petrokimya türevi plastik malzemeler yer almaktadır. Günümüzde bu malzemelerin etkilerinden dolayı ciddi çevre kirliliği gözlenmektedir. Çevre kirliliğinin ciddi etkilerinden dolayı petrokimya türevi plastik malzemeler yerine bitkilerden (Mısır, Şeker kamışı. vb.) yeni polimerik malzemeler üretilmesi yoluna gidilmiştir. Böylece günümüz plastiklerinin yerini düşük maliyetli bitkisel kaynaklar kullanılarak elde edilen katma değeri yüksek biyo polimerler alması için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Böylece çevre kirliliğinin önüne geçilebilecek ve insan sağlığı için zararsız olan yeni plastikler üretilmesi sağlanacaktır.

Çalışmamızda da buradan yola çıkarak iki farklı nişasta bazlı biyo polimer olan PHB (Polihidroksibütirat) ve PLA (Polilaktik Asit) polimerlerinin ligno selülozik bir malzeme olan ahşap ile kompozitleri ve karakterizasyonu üzerine çalışılmıştır. Karakterizasyon sonrasında en iyi özelliğe sahip örnek seçiminde MCDM (çok kriterli karar verme) yöntemlerinden Topsis ve Promethee yöntemleri kullanılmıştır. Topsis yöntemi mesafeye dayalı değerlendirmeyi tercih ederken, Promethee ikili karşılaştırma yaklaşımını benimsemiştir. MCDM yöntemlerinde bu iki yaklaşım grubunun temsilcileri olarak Topsis ve Promethee tercih edilmiştir. Çalışmada yöntemlerin sonuçlarının bu iki gruptan karşılaştırılması amaçlanmıştır. Ölçütlerin anlamlılık düzeylerini belirlemek için objektif ağırlıklandırma yöntemlerinden biri olan entropi yöntemi kullanılmıştır.

1.1 Çalışmada Kullanılan Materyallere Ait Genel Bilgiler

Çalışmada kompozitlerin üretiminde kullanılan PLA, PHB, MAPE ve odun onu hakkında bazı genel bilgilere aşağıda yer verilmiştir.

1.1.1 Polihidroksibütirat (PHB)

PHB polimerleri, selüloz, hemiselüloz, lignin, nişasta, protein, yağ, polinükleotidler, glikolid laktit tabanlı lineer alifatik poliesterler, alifatik polyesterler ve aromatik ve alifatik polikarbonatlar ailesinin bir üyesidir. Genellikle bu polimerler arasında PHB biyo polimeri

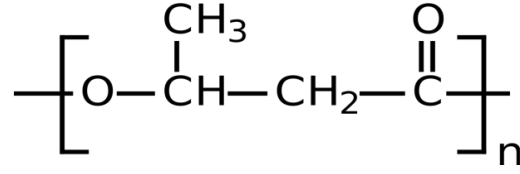
mikrobik olarak üretilen ürün olarak en çok bilinenidir. Bu biyo polimerler doğada tamamen biyobozunur özelliği ile kaybolabilen çevreci bir polimerdir (Verhoogt vd., 1994). Polihidroksialkonat (PHA)'ların en çok üzerinde çalışma yapılan grubu polihidroksibütürat (PHB)'dir (Madison ve Huisman, 1999; Dinigüzel, 2007). PHB ambalaj sektörü için sürdürülebilir malzemedir. PHB biyo polimeri düşük maliyetli olmasına karşın kırılğan bir yapıya sahip olması ve işleme sırasında termal özelliklerinin kötü olması olumsuz özelliklerini oluşturmaktadır (Mousavioun vd., 2010). Çalışmamızda PHB'nin kırılğanlık özelliğini azaltarak mekanik özelliklerini artırmak amaçlanmıştır.

Biyo polimer olarak PHB ilk kez *Bacillus megaterium* bakterisinden elde edilen poli (3-hidroksibutrat) (PHB) homopolyesterinden elde edilmiştir (Lemoigne, 1926). Sonrasında 1970 yılına kadar PHB üzerinde kayda değer bir çalışma yapılmamıştır. Çevresel kaygılar ve petrol kaynaklarının tükenmesi riski gibi durumlar PHB üzerinde yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur. PHB hidrolitik bozulmaya karşı nispeten dirençli bir malzemedir. PHB, UV ışınlarına karşı dirençli olmasına karşın asit bazlara karşı dirençli bir malzeme değildir. PHB kloroform ve diğer klorlanmış hidrokarbonlar içerisinde çözünür. (Azehar ve Tanisamdin, 2003). PHB yapı olarak kırılğan ve sert bir yapıya sahiptir. Bu özellikleri PHB'nin kullanım alanlarını sınırlamış durumdadır ve bu nedenle hala endüstriyel olarak kullanılamamaktadır. Fakat farklı materyalle karışımları bilim adamları tarafından çalışılmaktadır. PHB'nin mekanik ve fiziksel özellikleri Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1: PHB'nin fiziksel ve mekanik özellikleri (Akmala vd., 2003)

Özellikler	Değerler
Erime sıcaklığı (T _m , °C)	180
Çekme Direnci (Mpa)	40
Çekmede Elastikiyet Modülü (Mpa)	2500
Camsı Geçiş Sıcaklığı (T _g , °C)	4-5
Yoğunluk (g/cc)	1.2-1,4
Termal Ayrışma Sıcaklığı (°C)	2
Kristallik (%)	60-80
Kırılmada Uzama (%)	6
Elastikiyet Modülü (Gpa)	3,5

PHB biyopolimeri farklı materyallerle presleyerek şekil verebilmek mümkündür (Madison ve Huisman, 1999; Lafferty ve Korsatko, 1988). PHB'nin kapalı formülü (C₄H₆O₂)_n şeklindedir. PHB'nin zincir formülü Şekil 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1: PHB' nin kimyasal yapısı (Zhang, 2010)

Petrol bazlı polimerler doğada uzun süre parçalanmadan kalırken PHB ve türevi biyopolimerler bakteriler tarafından parçalanarak doğada geri dönüşümü kısa sürede gerçekleştirmektedir (Madison ve Huisman, 1999). PHB içerisine bazı organik maddeler katılabilmektedir. Selüloz asetat PHB'nin karakteristik özelliklerini iyileştirmek için içerisine en fazla katılan organik bileşiktir (Momani, 2009). PHB granüllerinin genel görüntüsü Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2: PHB'nin genel görüntüsü (Fotoğraf: Orhan KELLEÇİ)

PHB kristallik değerinin yüksek olması sebebiyle oda sıcaklığında kırılğan özellik göstermektedir (Volova, 2004; Doi, 1991). Kimyasal yapısının zincir dallanma göstermemesi sebebiyle ısıtıldığında kolayca yumuşayarak eriyebilmektedir. Bu özelliğine karşın PHB işletme maliyeti yüksek ve verimsizdir ayrıca fermantasyon süreci de olumsuz özellikleri arasındadır. Düşük çekirdeklenme değerine sahip olması da yapısında çatlak ve parçalanmalara neden olmaktadır. Bu nedenle mekanik özellikleri düşük ve kırılğanlığı yüksektir. Bu nedenle ticari olarak henüz kullanılamamaktadır (Avella vd., 2000). PHB biyopolimerinde temel sorun zincir yapısından kaynaklanmaktadır. Erime noktasında

zincir ayrılmaları çok hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. PHB'nin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için çekirdekleştirici ilave kimyasallar kullanılmaya başlanmıştır. Bununla beraber mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için diğer polimerler ile karışımı kullanılmaya başlanmıştır. PHB biyo polimerinin nişasta, selüloz ve selüloz türevleri, polilaktik asit (PLA), poli (vinil asetat) (PVAc), plastikleştiriciler ve kil dolgu maddesi ile karışımı sağlanarak mekanik özelliklerinde iyileşmeler sağlanmıştır. (Godbole vd., 2003; Innocentini vd., 2003; Pizzoli vd., 1994; Yamaguchi ve Arakawa, 2007; Blümm ve Owen, 1995; Zhang vd., 2006).

Polihidroksibütirat (PHB), polyhydroxylvalerate (PHV), polilaktik asit (PLA), poli (glikolik asit) (PGA), polikaprolakton (PCL), poli (bütilen süksinat) (PBS) gibi alifatik poliesterler dolgu maddeleri ve birbirleriyle belirli oranlarda karıştırılarak doğada kısa sürede geri dönüşümü sağlanan çevreci malzemeler üretilebilmektedir (Zhang vd, 2006). PHB biyopolimerinden elde edilen kompozitler Şekil 1.3'te verilmiştir.

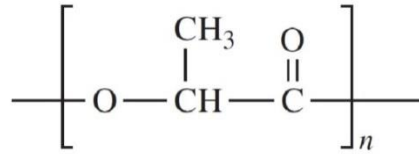


Şekil 1.3: PHB'den elde edilmiş biyokompozitler (Fotoğraf: Orhan KELLEÇİ)

1.1.2 Polilaktik Asit (PLA)

PLA günümüzde yaygın olarak kullanılan bir biyopolimerdir (Crank vd., 2005; Awal vd., 2014). PLA 1845 yılında Pelouze tarafından bulunmuştur. Fakat o tarihte kaynakların yetersiz olması sebebiyle üretim maliyetleri yüksek olmuştur. Sonrasında PLA üretimi için farklı bir grup 1932 yılında laktik asit polimerizasyon yöntemini denemişlerdir. Fakat bu yöntem uygulama aşamasına geldiğinde başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Son yüzyılda PLA üzerine yapılan araştırmalar PLA'nın çevre dostu bir malzeme olduğunu kanıtlamıştır. Bu malzeme 2001 yılında ticari olarak satılmaya başlanmıştır. PLA artık günümüzde tıpta yaygın olarak kullanılan önemli bir malzemedir (Tsuji, 2005; Jain, 2000). PLA pek çok

ürünün saf üretiminde kullanılmakta ve ayrıca otomobil parçaları üretiminde, tekstilde, biyomedikal malzemelerde ve elektronik malzeme üretiminde PLA kullanılmaktadır (Sawpan vd., 2007; Graupner vd., 2009). PLA, enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon ve ısıyla presleme yöntemlerine uygun bir plastik malzemedir (Singh ve Vijay, 2008). PLA'nın açık formülü Şekil 1.4'te verilmiştir.



Şekil 1.4: PLA'nın açık formülü (Sawyer 2003)

PLA'nın termal stabilitesi düşüktür, yüksek mekanik dayanıklılığa sahiptir ve doğada çözünürken neredeyse hiç toksik özellik göstermez. Bu özellikleri sayesinde PLA ilgi odağı olmuştur. Ticari olarak kullanılan PLA'nın termal özelliklerinin iyileştirmesi için günümüzde çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. PLA polimerinin genel görüntüsü Şekil 1.5'te verilmiştir.



Şekil 1.5: PLA'nın genel görüntüsü (Fotoğraf: Orhan KELLEÇİ)

PLA biyo polimerinin sahip olduğu biyo uyumluluk, kolay işlenebilmesi, termal plastisitesi gibi özellikler onun ticari kapasitesini artırmıştır (Bax ve Müssig, 2008; Cheng vd., 2009; Ochi, 2008; Okubo vd., 2009). PLA laktik asidin halka açılma reaksiyonu ile polimerizasyonu yöntemiyle yada laktik asidin yoğunlaşma polimerizasyon yöntemiyle elde edilebilmektedir (Graupner vd., 2009; Plackett vd., 2003). PLA polipropilen ve polietilen gibi biyopolimer olmayan petrol türevi malzemelere göre daha pahalıdır. Ayrıca

kırılğan bir yapıya sahip olması onun uygulama alanlarını da daraltmaktadır. (Liu vd., 2005). PLA'nın kırılğanlık özelliğinin iyileştirilebilmesi için plastikleştirici malzemeler ile modifiye yöntemi günümüzde geçerlik kazanmıştır (Awal vd., 2014). Kırılğanlık değerinin kötü olmasına karşın PLA, çekme ve eğilme modülü polietilen (PE), polipropilenden (PP), ve polisitirenden (PS) daha iyidir. PLA'nın bir termoplastik malzeme olarak en önemli özelliği yenilenebilir bir malzeme olmasıdır. Özellikle ambalaj sanayinde kullanımının artması doğanın korunmasında etkili olacağı düşünülmektedir. PLA polimerinin fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 1.2'de verilmiştir.

Tablo 1.2: PLA'nın fiziksel ve mekanik özellikleri (URL-1)

Özellikler	Değerler
Erime Sıcaklığı (T _m , °C)	150-160
Çekme Direnci (MPa)	70
Çekmede Elastikiyet Modülü (GPa)	3
Camsı Geçiş Sıcaklığı (T _g , °C)	60
Yoğunluk (g/cm ³)	1,25
Elastikiyet Modülü (GPa)	3,5
Kopma anındaki Uzama (%)	6
Eğilme Katsayısı (GPa)	4
Eğilme Direnci (MPa)	80
Isıl Eğilme Sıcaklığı (455 kPa, 66 psi, °C)	65
Kesme Modülü (GPa)	2,4
Özgül Isı Sığası (J/kg-K)	1800
Dayanım/Ağırlık Oranı (kN-m/kg)	40
Isıl İletkenlik (W/m-K)	0.13

1.1.3 Polipropilen (PP)

Dünyada 1960'lı yıllardan itibaren geliştirilen polipropilen elyafı Türkiye'de de büyük bir gelişme göstermiştir. Bunun sebebi ise; polipropilenin diğer elyafa göre daha kolay işlenebilen ve doğrudan ürüne dönüştürülebilene bir elyaf türü olmasıdır (Şahin,2019). Polipropilen, saflık oranı yüksek olan propilen gazının katalizör yardımıyla basınç uygulanarak polimerizasyonu ile elde edilir. Polimerin polar olması ona yüksek dielektrik katsayısı ve yüksek ısıl özellik kazandırır. Çoğu kimyasala karşı dayanıklıdır. Derişik sülfirik asit, potasyum bikromat ve karbon tetraklorüre karşı zayıftır. Çözücünün polarite durumuna göre absorbe olayı değışir (Brydson, 1999; Ezdeşir, 1999). Mumsu bir yapıya sahip olan PP renksiz olarak üretilir. Tekstilde kullanılan PP lifleri oldukça hafif bir materyal olarak dikkat çekmektedir. Yoğunluğu 0.9 g/cm³'tür. Amorf halde iken yoğunluk

0.85 g/cm³'e kadar düşebilirken kristal hal yükseldikçe yoğunluğu 0.93 g/cm³'e kadar yükselebilmektedir. Erimiş haldeki PP'nin yoğunluğu ise 0.77'ye kadar düşmektedir. Naylon ve poliestere göre daha hafif bir malzemedir. Hidrofobik bir malzemedir ve su tutma oranı yaklaşık %0,1 kadardır. Sürtünmeye karşı dayanıklı bir malzemedir (İskender, 2000).

PP, kimyasal maddelere karşı yüksek direnç gösterir. Alkali nem ve asitlerin PP'ye karşı etkisi çok azdır. PP kuvvetli asit çözeltisinde 1 hafta bırakıldığında bile zarar görmez. Sülfirik asit ve nitrik asidin %50'lik konsantrasyonları içerisinde bırakılan PP'nin renginde solma ve mukavemetinde düşme meydana gelir. PP'nin camsı geçiş noktası (yumuşama) molekül dizilimindeki değişime göre farklılıklar gösterebilmektedir. Bu farklılıklar molekül ağırlığında da farklılıklar meydana getirmektedir. Örneğin izotaktik PP'nin camsı geçiş noktası -13°C ile 0°C arasında iken ataktik PP'nin camsı geçiş noktası -18°C ile 15°C arasındadır. Bu sıcaklıklar altında PP kırılğan bir yapıdadır (Şahin, 2019). PP'nin bazı özellikleri Tablo 1.3'te verilmiştir.

Tablo 1.3: PP polimerin bazı özellikleri (URL-1)

Özellik	Değer
Erime Sıcaklığı (T _m , °C)	150-160
Çekme Direnci (MPa)	30
Çekmede Elastikiyet Modülü (GPa)	1,2
Camsı Geçiş Sıcaklığı (T _g , °C)	-10
Yoğunluk (g/cm ³)	0,92
Elastikiyet Modülü (GPa)	1,6
Kopma anındaki Uzama (%)	50
Eğilme Katsayısı (GPa)	2
Eğilme Direnci (MPa)	35
Isıl Eğilme Sıcaklığı (455 kPa, 66 psi, °C)	60
Kesme Modülü (GPa)	2
Özgül Isı Sığası (J/kg-K)	1700
Dayanım/Ağırlık Oranı (kN-m/kg)	35
Isıl İletkenlik (W/m-K)	0,15

1.1.4 Ahşap

Doğal polimer bir malzeme olarak kompozit malzeme üretiminde odun hammaddesi sık olarak kullanılmaktadır. Yapısının büyük kısmı selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşan odun, odun plastik kompozit (OPK) üretiminde günümüzde çeşitli termoplastikler ile

karıştırılarak kullanılmaktadır. Çalışmamızda odun unu ve ısıtılmış odun unu PLA ve PHB biyo polimerlerine ilave edilmiş ve kompozitler üzerindeki etkileri karşılaştırılmıştır.

1.1.4.1 Ahşap (Odun) Özellikleri

Ahşap malzemenin yapısında temel olarak %40-50 selüloz, %20-35 lignin, %15-35 hemiselüloz ve %5-20 oranında organik ekstraktifler bulunur. Bu oranlar ağaç malzemenin yaşına, bulunduğu çevreye ve türüne göre değişmektedir. Selüloz ahşap malzemenin iskeletini oluşturmaktadır. Geriye kalan diğer maddeler bu iskeleti çevreleyen dolgu maddesini oluştururlar (Ahmed, 2000). Selüloz ahşap malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerini büyük oranda etkilemektedir (Bozkurt ve Göker, 1996; Bozkurt ve Erdin, 2012).

Ahşap malzeme masif ve kompozit olarak kullanımının yanında toz ve talaş olarak da kullanılmaktadır. Testere tozu, planya talaşı, zımpara tozu vb. ahşap toz ve talaşları yakıt olarak pelet üretiminde, kümes hayvanları yetiştiriciliğinde altlık olarak, odun plastik üretiminde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır (Türkoğlu ve Gököğlu, 2017; Şekeroğlu vd., 2013; Kelleci vd., 2013). Odun plastik kompozitler içerisinde değişik (%5-10-25-50 vb.) oranlarda kullanılarak suya, mantar ve böceklere dayanıklı ahşap görünümlü malzeme üretilmektedir (Uzun ve Aydemir, 2017). Ahşap çok kullanılan organik bir biyopolimer malzeme olmasına rağmen sahip olduğu bazı olumsuz özellikleri onun kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır. Bu olumsuz özelliklerin azaltılması için odun modifikasyon yöntemleri kullanılmaktadır (Yıldız, 2002). Bu modifikasyon yöntemlerinin önde gelen metotlarından birisi de yüksek sıcaklıkla ahşap malzemenin muamelesidir. Bu şekilde odunun olumsuz özellikleri iyileştirilebilmektedir.

1.1.4.2 Isıl İşlem Görmüş Ahşap (Odun) Özellikleri

Isıl işlem ağaç malzemenin korunması için yapılan bir odun modifikasyon yöntemidir. Odun normal atmosfer ortamında veya azot gazı altında 100-250 °C sıcaklığa belirli bir süre maruz bırakılarak yapılır (Yıldız, 2002). 270 °C üzerinde odun prolize uğrar ve yanar 500 °C üzerinde ise gaz haline geçer (Fengel, 1989). Isıl işlem yapraklı ağaçlarda iğne yapraklı türlere göre daha fazla bozulmaya neden olur. Bunun sebebinin yapraklı türlerin

daha fazla asetil gruplara sahip olması olduğu düşünülmektedir (Hillis, 1975; Millett ve Gerhards, 1972). Isıl işlem ağaç malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerini önemli oranda etkiler. Isıl işlem eğilme ve şok direnci başta olmak üzere ağaç malzemenin mekanik özelliklerinin düşmesine sebep olur (Özçifçi vd., 2009; Yapıcı vd., 2012). Fiziksel özelliklerinde ise en başta ağırlık kaybı meydana gelir. Bunun sebebi ağaç malzemedeki hidroksil grupların azalması ve hücre çeperini oluşturan maddelerin yıkıma uğramasıdır (Feist ve Sell, 1987). Bu sebeple ısıl işlem görmüş ahşap malzemenin mekanik etkilere daha az maruz kalan yerler ve çok rutubet ve sıcak su buharına maruz kaldığı yerlerde kullanılması daha uygun olacaktır (Aydemir ve Gündüz, 2009). Isıl işlem görmüş odun unu odun plastik içerisine dolgu maddesi olarakta kullanılmaktadır. Isıl işlem görmüş odun ununun PP içerisine ilavesinin çekme direnci dışında diğer mekanik özellikleri iyileştirdiği ve kompozitin termal özelliklerini artırdığı bildirilmiştir (Karakuş vd, 2017; Aydemir vd., 2019a). Isıl işlem görmüş odunun, plastik kompozitlerin direncini artırması muamele sonunda odun içinde daha az hava boşluğu olması ayrıca odunun kristallik oranının artmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca plastik içerisinde daha iyi karışmasında mekanik özelliklerdeki iyileşmeyi artıracak farklı çalışmalarda bulunmuştur (Altuntaş vd., 2017; Zor, 2017; Alsan, 2016).

1.1.5 Maleik Anhidritle Muamele Edilmiş Polietilen (MAPE)

Literatürde termoplastikler ile hidrofilik ve diğer dolgu maddeleri ile üretilen kompozitlerde uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrit ile muamele edilmiş poli etilen kullanıldığı görülmektedir. Kompozit malzeme üretiminde kullanılan (MAPE) piyasada kg fiyatı 2-3 dolar arasında satılmaktadır. MAPE'nin Bazı özellikleri Tablo 1.4'te verilmiştir.

Tablo 1.4: MAPE polimerin bazı özellikleri (Boran, 2016)

Özellik	Değer	Birim
Erime Akış Hızı	4	g/10 dak
Yoğunluk	0,955	g/cm ³
Erime noktası	130	°C

Termoplastik polimerlerin hidrofobik malzemeler olması sebebiyle kompozit materyal üretiminde materyaller arasında zayıf bağlanmalar oluşmaktadır. Bu sebeple termoplastik

matriks ile dolgu maddeleri arasındaki bağlanmayı artırmak için çeşitli uyumlaştırıcılar kullanılmaktadır. Bunlar arasında en fazla kullanılanı maleik adrit uyumlaştırıcısıdır (Mengelöglu ve Karakuş, 2008).

Bir araştırmada yüksek yoğunluklu poli etilen ile üretilen kompozit malzelerde dolgu maddesi ile matriks arasında bağlanmanın MAPE ilavesi ile arttığını tespit edilmiştir. Buna bağlı olarakta kompozitlerin mekanik özelliklerinin arttığı bulunmuştur (Mengelöglu ve Karakuş, 2016).

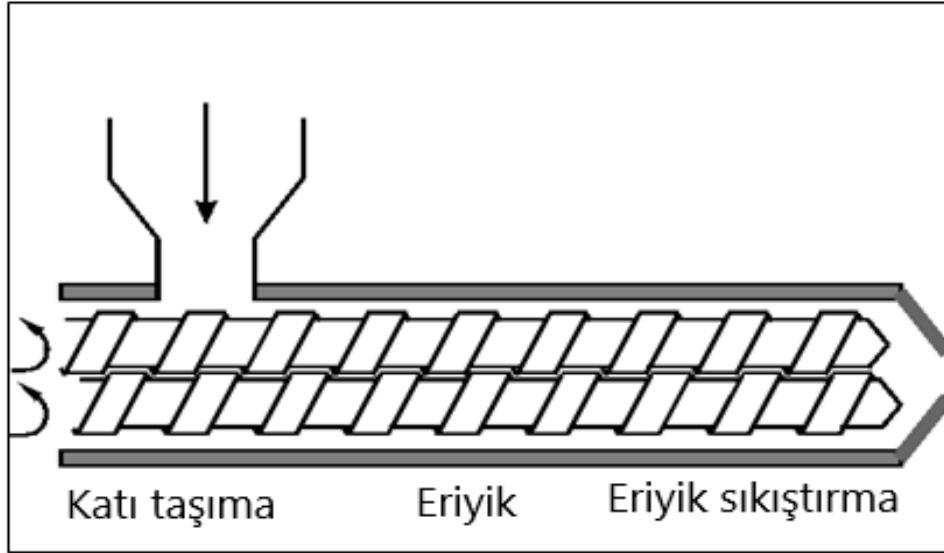
Altuntaş ve arkadaşlarının (2016) odun plastik kompozit üretiminde bor minerali kullanımı üzerine yaptıkları bir araştırmada uyumlaştırıcı olarak kullanılan MAPE'nin malzemeye sertlik kazandırdığı ve bor minerali ile termoplastik matriks arasında bağlanmayı artırdığını tespit etmişlerdir. Sonuçta MAPE ilavesi plastik ve dolgu maddeleri arasında bağlanmayı iyileştirmekte ve kompozit direncini artıracakı söylenebilir. Biyokompozitler üretilirken iki farklı yöntem kullanılmıştır. Biyopolimerler sıcaklıkla şekillendirilebildiği için ve ancak belirli sıcaklıkta odunla karışımı sağlanabileceği için sıcaklık ve sıkıştırma özelliğine sahip çift vidalı ekstruder ve enjeksiyon kalıplama cihazı kullanılmıştır. Böylece numuneler ekstruder ve enjeksiyon sonrasında elde edilmiştir. Bu üretim yöntemleri aşağıda kısaca belirtilmiştir.

1.2 Biyokompozit Üretiminde Kullanılan Üretim Yöntemi

Çalışmada çift vidalı ekstruder kullanılarak üretilen kompozitlerin Fiziksel, mekanik, termal, morfolojik ve yapısal analizleri yapılmıştır. En iyi özellikleri taşıyan kompozitin seçilmesinde çok kriterli karar verme yöntemi (PROMTEE) kullanılmıştır. Aşağıda Çift vidalı ekstruder ve enjeksiyon kalıplama hakkında bilgi verilmiştir.

1.2.1 Çift Vidalı Extruder

Fonksiyon olarak tek vidalı ekstruderler ile aynı mantığa sahiptirler. Garnüllerin karıştırılmasında iki bıçak kullanılması ile daha etkili hale gelmişlerdir. Bıçaklar bazılarında aynı bazılarında ise ters yönde dönecek şekilde tasarlanmıştır. Tasarımlarındaki üstün yanlar onları özel işletmeler tarafından daha tercih edilir yapmıştır (Rauwendaal, 2001; Njobet, 2012). Çift vidalı ekstruderlerin iç yapısı Şekil 1.6'da gösterilmiştir.

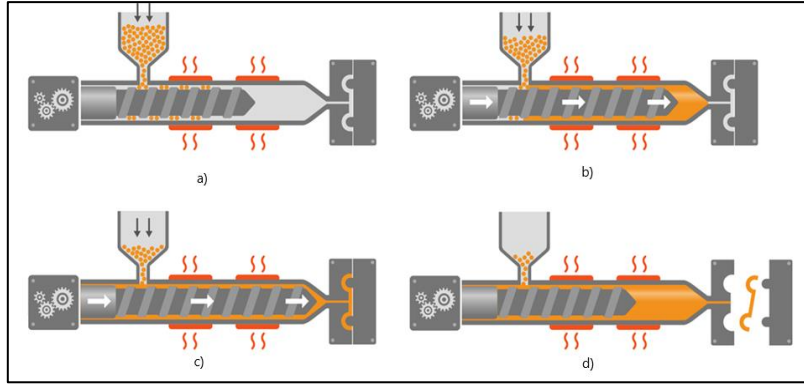


Şekil 1.6: Çift vidalı extruder (URL-2)

Çift vidalı extruderlerin geçişimli ve geçisimsiz ters dönüşümlü vidalı olmak üzere iki tür tasarımı vardır. Geçişimli olanların yüksek taşıma kapasiteleri olmalarına rağmen vidad hızları düşüktür. Geçisimsiz olanlar ise iyi derecelerde karışım sağlarlar iken kanal kenarlarının dizilim tasarımı nedeniyle kendi kendilerini temizleyemezler (Chung, 2000; Wang, 2000; Pappas 2011).

1.2.2 Enjeksiyon Kalıplama

Özellikle plastik parçaların üretilmesin de çokça kullanılırlar. Bu kalıplama yöntemiyle küçük plastik parçalardan büyük mobilyalara kadar pekçok ürün üretilebilmektedir. Üretilecek ürün yapısı ne kadar karmaşık olsada kısa süre içerisinde üretilmesine imkan sağlar (Bin Abdol Zahar, 2009; Zheng vd., 2011). Enjeksiyon kalıplama makinası genel görünümü Şekil 1.7’de verilmiştir. Bu makine enjeksiyon ve sıkıştırma olmak üzere iki temel bölümden oluşur. Enjeksiyon bölümünde besleme haznesi, vidad, ısıtıcı çarklar, hidrolik tahrik vanası ve başlık kısımları bulunur. Sıkıştırma bölümünde ise birbirini tamamlayan iki kısımdan oluşur (Östergen, 2013).



Şekil 1.7: Enjeksiyon kalıplama makinesi. a) Extruderin beslenmesi, b) Eriyiğin hazırlanması, c) Eriyiğin kalıba basılması, d) Soğutma sonrasında kalıbın açılması (URL-3)

Besleme haznesine konulan plastik granüller vidaların dönmesi ile ısıtma bölümüne taşınırlar. Bu kısımda eriyen granüller bir eriyik matrisi oluşturur. Kalıp aşaması proses olarak dört kısımdan oluşur;

- Kapalı haldeki kalıba vida ilerler ve malzemeyi kalıba enjekte eder.
- Doldurma işlemi sonrası doluma devam ederek kalıp içerisinde basınç oluşturularak sıkıştırma sağlanır.
- Sıkıştırma işlemi tamamlandıktan sonra vida geri çekilerek kalıp sumaya bırakılır. Bu işlem toplam prosesin %70-80'ini alır.
- Kalıp içerisindeki parçalar yeterince soğuyup katılaştıktan sonra kalıp açılır ve ürün dışarı alınır (Peacock ve Calhoun, 2006; Bin Abdol Zahar, 2009; Zheng vd., 2011). Şekil 1.8'de enjeksiyon kalıp döngüsü gösterilmiştir.



Şekil 1.8: Enjeksiyon kalıp yöntemi aşamaları

1.3 Çalışmanın Yapısı ve Amacı

Bu çalışma biyopolimer odun karışımlarının etkilerini belirlemek amacıyla iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

İlk aşamada PLA ve PHB biyopolimerleri ve bu karışımların %10 ve %30 oranlarında odun unu ile karışımları çalışılmıştır. Ayrıca çeşitli çalışmalarda yüksek sıcaklıklarda modifiye edilmiş odun ununun polimer kompozitlerin fiziksel özelliklerini iyileştirdiği ve mekanik özelliklerini artırdığı tespit edilmiş (Butylina vd., 2010, Ayrilmis vd., 2011; Aydemir vd., 2015; Arwinfar vd., 2016) ve bu nedenle çalışmamızda ayrıca yüksek sıcaklıkta modifiye edilmiş odun unu etkileşimini araştırmak için %10 ve %30 oranında karışımları incelenmiştir. Bu çalışmadaki amacımız biyopolimerin özellikleri üzerinde ısıyla modifiye edilmiş ve herhangi bir işlem görmemiş odun unu-biyopolimer arası etkileşimleri araştırmaktır.

İkinci aşamada PLA ve PHB'nin elastikiyetini iyileştirmek için PP ve MAPE eklenerek elde edilen kompozitlerin özelliklerine PP ve biyopolimer karışımlarına odun ununun etkisi araştırılmıştır. Ayrıca yapılan çalışmanın her; iki aşamasında da elde edilen veriler çok kriterli karar verme yöntemleri kullanılarak analiz edilerek hazırlanan odun-biyopolimer kompozitlerinin optimizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde çalışmamız literatürdeki bu eksiği giderecek ve bu alanda yapılan ilk çalışmalardan biri olacaktır. Bu temel amaçlarımız yanında heseflerimiz;

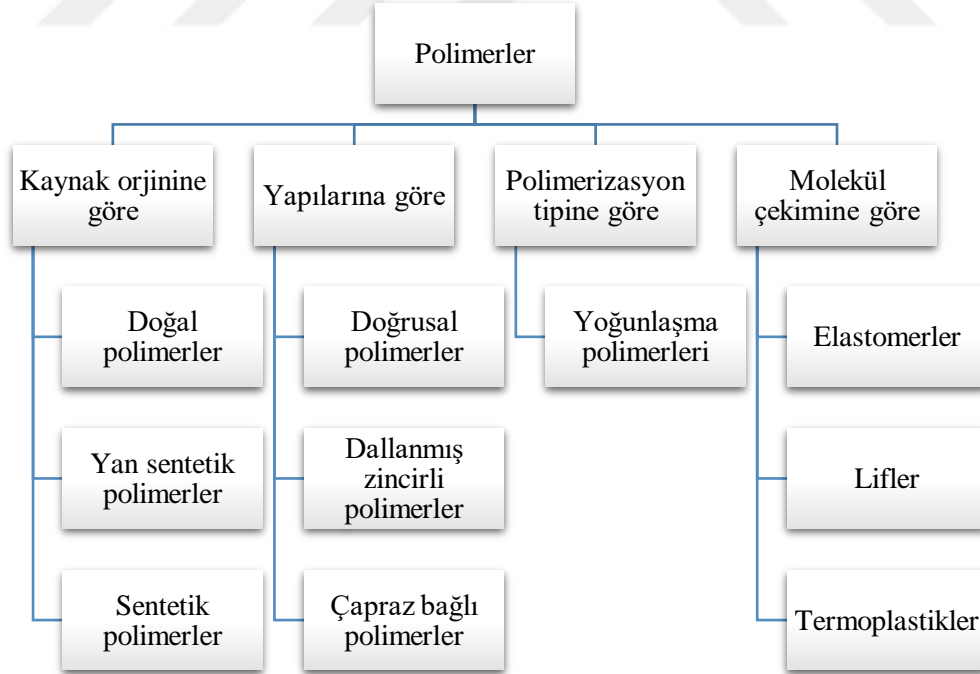
- Geleceğin biyopolimerleri olarak gösterilen PHB ve PLA biyopolimerlerinin odun polimer kompozitlerinde kullanılabilirliğini araştırmak,
- Bir ürünün dayanıklılığı ve güvenilirliği kullanılan malzemenin kalitesine bağlı bir konudur. Yapılan çalışma ile geliştirilen kompozit malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerindeki değişimlerin araştırılması hedeflenmiştir.
- Yapılan çalışma ile ileride kullanılacak odun biyopolimer kompozitlerin tasarımı konusunda bilimsel altlık oluşturulmaktadır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Biyopolimerler

Polimer kelimesi Yunanca'da çok anlamına gelen 'poly' ve parça anlamına gelen 'mer' kelimelerinin birleşiminden oluşmaktadır. Polimer monomer birimlerinin biraraya gelmesiyle oluşan yüksek molekül ağırlıklı yapılardır. Polimerler küçük moleküllerin birleşerek büyük moleküller oluşturmasıdır. Küçük moleküllere monomer adı da verilmektedir. Monomerler polimerlerin daha karmaşık yapıda olan kısımlarıdır (Fourier vd., 1995). Dünyada pek çok farklı yapıda polimer bulunmaktadır bunlardan bazı önemli olanları proteinler, polisakkaritler, polinükleotitler, poliamidler, selüloz ve lignin gibi polimerlerdir (Shivaram ve Singh, 2003).

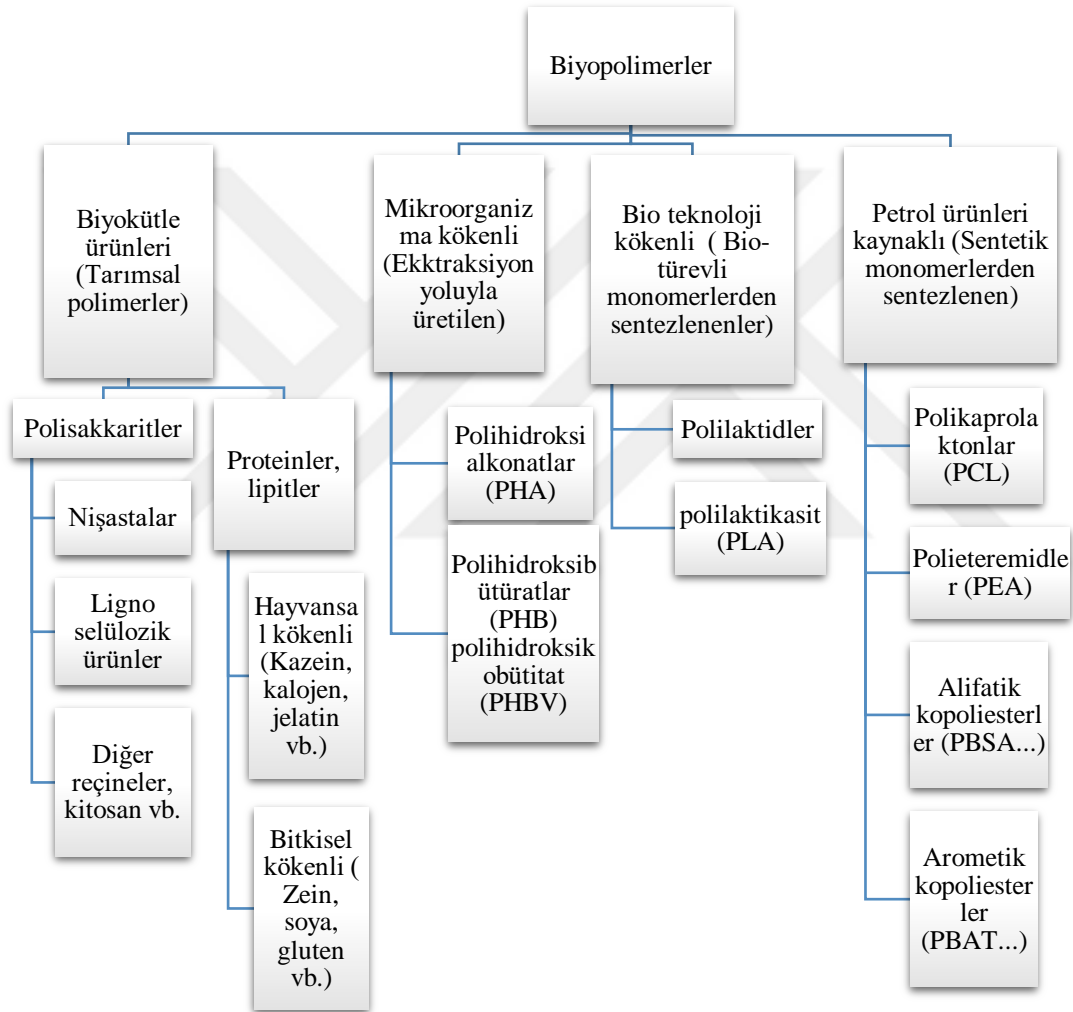
Polimerleri oluşum türlerine göre doğal (biyopolimerler) ve sentetik (insan yapımı) polimerler olarak iki kısma ayırmak mümkündür (Laksman, 2004). Polimerlerin genel olarak sınıflandırılması Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1: Polimerlerin sınıflandırılması (Sunny ve Thomas, 2009)

Biyopolimerlerin oluşumu genelde enzimatik katalizörler aracılığıyla gerçekleşir. Karmaşık bir üretim prosesi ile hücre içerisinde monomerler üretilirler ve monomerlerin

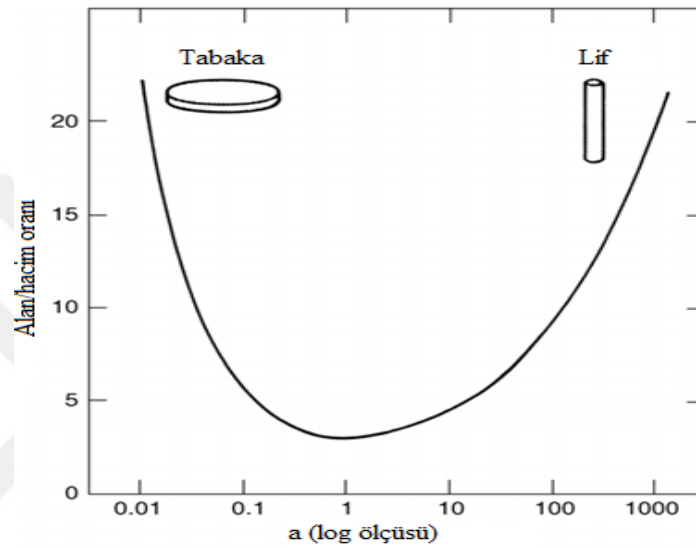
zincir eklenme reaksiyonları sonucu biyopolimerler oluşur (Ghanbarzadeh ve Almasi, 2013). Biyopolimerler yapıları gereği üretilmelerinden sonra hızlı bir bozunma sürecine girerler. Bu bozunma süresini uzatmak için iki yol izlenebilir. Birincisi sentetik malzemeler içeren biyopolimerler üretmek, ikincisi fonksiyonel gruplar eklenmesi ile düzeltilmiş biyopolimerler üretmektir (Mohamed, 2010). Biyopolimerler kullanım alanlarına göre üretim yöntemi ve yapı itibari ile farklılıklar gösterirler (Imre, 2013). Biyopolimerlerin genel olarak sınıflandırılması Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2: Biyopolimerlerin sınıflandırılması (Averous, 2004)

2.2 Lignoselülozik Dolgu Maddeleri

Biyo polimerler içerisine katılan maddeleri destek maddeleri, katkı maddeleri ve takviye amaçlı dolgu maddeleri olarak isimlendirilirler. Katkı maddesi olarak kullanılan doğrultusal destek maddeleri (kısa lif yada pullar) kompozit matriks içerisinde farklı geometrik şekillerde ve pozisyonlarda yer alırlar. Dolgu madde miktarı ise polimerin yapısını bozacağı için hacimce %30-40'dan fazla yapılmaz (Raghupathi, 1990).



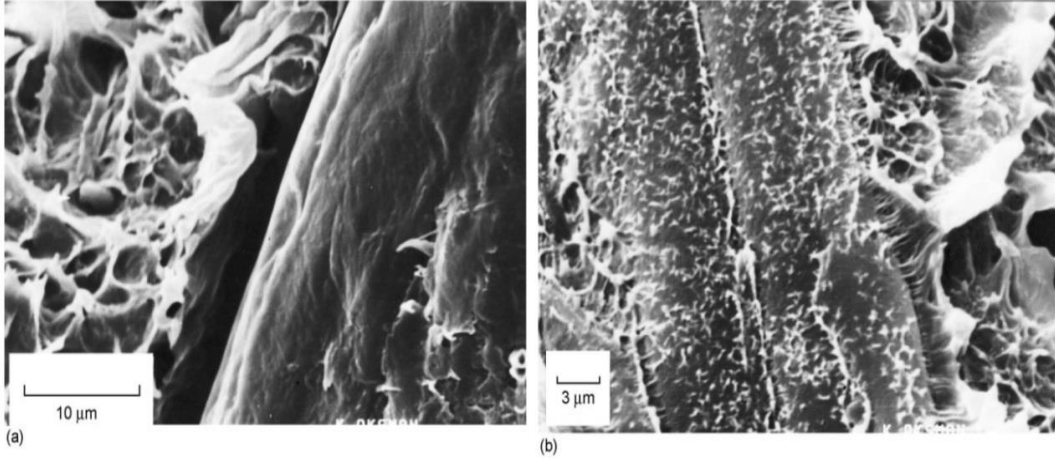
Şekil 2.3: Silindirik bir parçada en/boy oranına ($\alpha = l/d$) karşı yüzey alanı-hacim oranı A/V (McCrum vd., 1997)

Destek maddeleri çok farklı kimyasal yapılarda olabilir. Maddelerin tabaka halinden lif haline doğru şekil değiştirmesinde yüzey alanındaki değişim Şekil 2.3'te gösterilmiştir.

2.3 Polimer ve Dolgu maddeleri arasındaki etkileşimler

Polimer malzemeler ile içerisinde kullanılan dolgu maddelerinin arasındaki faz yapısının üretilecek olan yeni polimer malzemenin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerinde etkisi büyüktür. Bu faz yapısı uyumlaştırıcı veya bağlayıcı malzemeler kullanılarak iyileştirilebilir. Aynı lif üzerinde yapışmaya elverişli ve kısmen daha elverişsiz pürüzlü yüzeyler bulunabilir. Bu lifler modifiye edilerek yüzey alanları artırılarak matriks içerisinde daha iyi tutunması sağlanabilir (Oksman, 2008). Aynı lif üzerindeki bölgelerde düşük ve yüksek yüzey enerjisi bulunabilir. Bazı bölgeler polimer molekülleriyle özel etkileşimler gösterirken, bazı bölgeler etkileşim göstermezler. Ayrıca liflerin yüzeyi

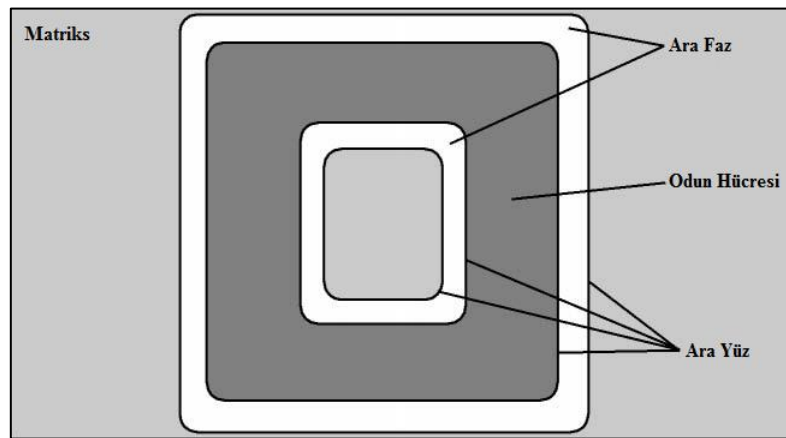
pürüzsüz ya da pürüzlü olabilir ve lifler modifiye edilerek yüzey alanı daha da arttırılabilir (Oksman, 2008). Şekil 2.4'te polietilen matriks ile odun liflerinin zayıf ve kuvvetli bağlanma şekilleri gösterilmiştir. Uyumlaştırıcı kullanılması durumunda matriks içerisindeki odun liflerinin bağlanma farkları açıkça görülmektedir (Oksman, 2008).



Şekil 2.4: Poli etilen malzeme içerisindeki odun lifleri (a) zayıf bağlanma ve (b) iyi bağlanma (Oksman ve Bengtsson, 2007)

2.3.1 Kompozitlerde Ara Yüz ve Ara Faz

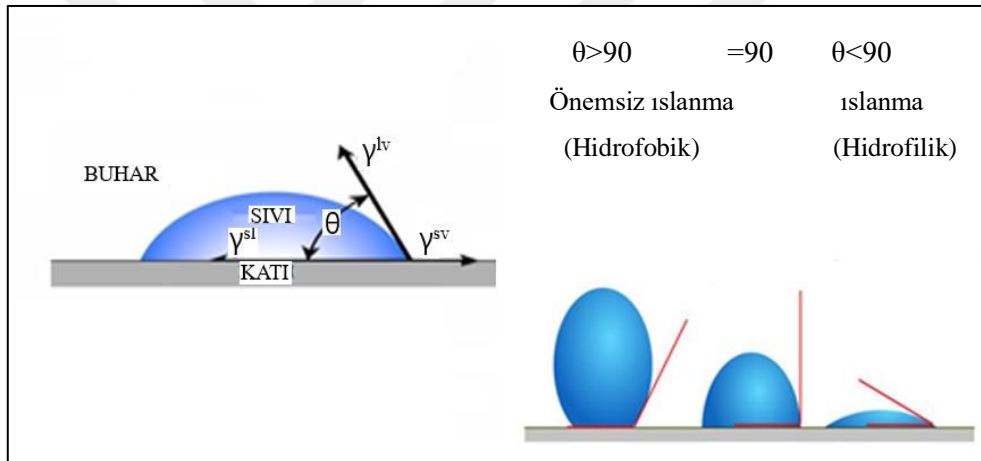
Yüzeyler arası etkileşimler iki boyutlu iken lif ve polimer matriks arasındaki alanlarda üç boyutlu bir ilişki söz konusudur. Polimer ve lif arasındaki zayıf bağlanma bunlar arasındaki yapışmayı azaltmaktadır (Oksman, 2008). Matriks içerisindeki odun dolgu maddesinin ara faz ve ara yüz görünümü Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5: Matriksteki odun dolgu maddesinin ara faz ve arayüz görünümü (Oksman, 2008)

2.3.2 Islanma, Yapışma ve Dağılma

Malzemelerin ıslanma ve dağılma özellikleri, aralarındaki yapışmanın kalitesi için önemli bir özelliktir. Islanmada önemli olan sıvının yüzeye olan temasıdır. Temas açısı ile ıslanma derecesi ölçülür. Yapışma farklı veya aynı maddelerin ara yüzleri arasında bağlanma teorilerine göre oluşan bir etkileşimdir. Yapışan yüzeyleri ayırmak için uygulanan kuvvet ile yapışma derecesi ölçülür. Dağılma ise malzemelerin kolloidal yapı içerisindeki dağılma derecesidir. Kolloidal yapı, bir maddenin kendisi için çözücü olmayan bir ortamda 10^{-5} - 10^{-7} cm boyutlarında dağılmasıyla oluşan çözelti olarak tanımlanmıştır (Özmen, 2011). İyi bir dispersiyonda partiküller bir arada toplu şekilde bulunmazlar. (Okman, 2008). Islanma young denklemi ile sıvı temas açısı olarak tanımlanır. Şekil 2.6'da young denklemi gösterilmiştir. Islanma yüzeylerinin yank denklemi eşitlik 1'de verilmiştir.



Şekil 2.6: Islanma yüzeyleri

$$\gamma^{sv} = \gamma^{sl} + \gamma^{lv} \cdot \cos \theta \quad (\text{Okman, 2008}) \quad (1)$$

θ : Temas açısı

γ^{sl} : Katı /Sıvı ara yüz serbest enerjisi

γ^{sv} : Katı yüzey serbest enerjisi

γ^{lv} : Sıvı yüzey serbest enerjisi

Tam bir ıslanma olması için θ değeri sıfır olması beklenir. θ değerinin artması ıslanmayı zorlaştırır. Islanmanın artırılabilmesi için γ^{sv} ' nin yükseltilmesi ve γ^{sl} veya γ^{lv} ' nin

azaltılması gerekir (Oksman, 2008). Yapışmanın iyi olabilmesi için ıslanma değerinin ve malzemeler arasındaki fazlar arası temasın iyi olması gereklidir. İyi ıslanmamış bölgeler ayrıca gerilim bölgeleri oluşturur ve yapışmayı olumsuz etkilerler (Oksman, 2008).

2.3.3 Kimyasal Bağlanma

Matriks ve odun dolgu maddesi içerisindeki uyumlu kimyasal gruplar arasında moleküller arası kimyasal bağlar oluşabilmektedir. Silan gibi bazı organofonksiyonel gruplar lif yüzeyleri ile termoplastikler arasında köprü bağ oluşturabilmektedir. Köprünün bir ucu organik moleküllere bağlanırken diğer ucu inorganik moleküle bağlanarak köprü görevi görmektedir (Oksman ve Bengtsston, 2007).

2.3.4 Elektrostatik Bağlanma

Malzemelerin yüzeyi zıt yükler (artı ve eksi) ile yüklü olabilir. Bu durumda malzemeler arasında elektrostatik bir bağlanma kuvveti (yapışma) olur. Bu kuvvet iyonik, hidrojen bağları, asit baz etkileşimleri, dipol dipol ve dipol kaynaklı interaksiyonlar, polar etkileşimler ve vander walals kuvvetleridir (Oksman, 2008).

2.3.5 Mekanik Bağlanma

Mekanik bağlanma iki aynı veya farklı malzemenin aralarında herhangi bir kimyasal veya elektriksel bir bağlanma olmaksızın sadece mekanik olarak kenetlenmesi ile oluşan bağlardır. Termoplastiklerin faz değişimleri sırasında daralması durumlarında dolgu maddeleri arasında mekanik bağlanma artış göstermektedir. Özellikler uyumlaştırıcı maddeler kullanılmadığı zamanlarda gerilme kuvvetlerinin transferinde mekanik bağlanmalar önemli katkılar sağlamaktadırlar (Oksman, 2008).

2.3.6 İnterdifüzyon

Mekanik bağlanmaya benzer şekilde farklı veya aynı maddelerin molekülleri arasında dolanma gerçekleşerek bir bağlanma kuvveti oluşabilir. Kuvvetin miktarı dolanma gösteren molekül miktarı ile doğru orantı gösterir. Moleküler dolanma difüzyon seviyesine bağlıdır ve minimum polimerizasyon derecesi yapışma direncini yükseltmek için gerekli

bir durumdur (Oksman vd., 1998).

2.4 Literatürde Yapılan Çalışmalar

Odun biyopolimer kompozit son yıllarda üzerinde oldukça fazla araştırma yapılan güncel konular arasındadır. Biyokompozitler hakkında literatürde bulunan bazı çalışmalar Tablo 2.1’de özetlenerek verilmiştir.

Tablo 2.1: Biyokompozitler üzerine yapılan bazı çalışmalar

Kullanılan Materyaller	Hazırlama Yöntemi	Yapılan Testler	Elde Edilen Sonuçlar	Kaynak
PLA, PHB, HBN	Çift vidalı ekstruder	TGA, XRD, SEM, Mekanik ve Fiziksel testler	PLA biyokompozitlerinin direnç değerlerine bakıldığında PHB biyokompozitlerine göre daha yüksek değerler verdiği tespit edilmiştir. NFC'nin bu iki biyokompozit içinde homojen bir dağılım oluşturmadığı SEM fotoğraflarında görülmüştür. HBN ilavesiyle biyokompozitlerin termal özelliklerinde önemli bir değişiklik tespit edilmemiştir. HBN ilavesiyle biyokompozitlerin termal özelliklerinde önemli bir değişiklik tespit edilmemiştir. Ayrıca malzemenin mekanik özelliklerinde de büyük düşüşler gözlemlenmiştir.	Al vd. (2018)
PHBt (ticari satın alınan), PHBs (solvent casting ile üretim), Odun unu, Mikro kristalin selüloz (MKS)	Solvent yöntemiyle	SEM, TGA, XRD, FTIR	PHBt örneklerinin termal dayanımlarının PHBs örneklerine oranla daha yüksek olduğu, MKS'lerin PHB içerisinde odun ununa oranla daha homojen dağılımlar gösterdiği belirlenmiştir.	Sabancı vd., (2017)
PHB, Bakteriyel selüloz (BC), pamuk(P), ısıtılmış ve işlemsiz alfa selüloz	Solvent yöntemiyle	TGA/DTG/DTA, SEM, FTIR, XRD	TGA eğrileri biyokompozitlerin T%10 ve T%50 için en yüksek, UT için 260,5 °C ve HT için 286,4 °C olarak saptanmıştır. Buna karşın T%85 için en yüksek değer P için 383,6 °C bulunmuştur. DTG eğrilerine göre, en yüksek değer HT için 288,7 °C ile belirlenmiştir. DTA analizine göre, saf PHB ve PHB kompozitlerine ait Tg, Tm ve entalpi değerlerinin yükseldiği saptanmıştır. SEM’de, biyokompozitlerde poroz bir yapının oluştuğu (boşluklu bir yapı oluşumu) görülmüştür. XRD analizi incelendiğinde, kontrol örneği dışında diğer partiküllerin benzer yapılar gösterdiği gözlemlenmiştir. XRD analizinde, PHB'nin 6 ana pik oluşumu gösterdiği belirlenmiştir.	Aktürk, (2017)

Tablo 2.2: (devam ediyor)

PHB ve lignin (L), alfa selüloz (AC), ve nano fibril Selüloz (CNF)	Solvent yöntemiyle	TGA-DTG, DTA-DSC, SEM, XRD, FTIR	TGA eğrileri biyokompozitlerin %T10 ve %T50 için en yüksek değerler, PHB +%2 AC için 278,2 °C ve PHB +%2 CNF için 291,7 °C dir. Buna karşın %T75 için en iyi değeri PHB +%2 L için 381,5 °C bulunmuştur. DTG eğrilerine göre, en iyi sonuçlar, PHB +%0,5 L ve PHB +%0,5 CNF belirlenmiştir. DTA eğrileri lignin (L) ve selüloz nanofibril (CNF) ilavesiyle maksimum degradasyon sıcaklığında bir artış göstermiştir.	Uzun, (2016)
PLA-Chitosan, Odun unu	Basınçla kalıplama	SEM, TGA, DSC ve Mekanik testler	Chitosan ilavesi PLA'nın çekme direncini 57,5MPa'dan 34,3MPa'ya düşürmüştür. Eğilme direncini ise artırmıştır. Kopma kesitleri SEM görüntülerine göre boluklu poroz yerler görülmüştür. Chitosan ilaveli örneklerin termal kararlılığı odun unu ilaveli örneklerden daha iyi olduğu tespit edilmiştir.	Altuntaş ve Aydemir, (2019)
PLA, odun unu	Çift vidalı extruder	Yüzey düzgünlüğü ve ıslanma	Odun unu ilavesi PLA kompozitin yüzey düzgünlüğünü azaltmıştır. Kompozitlerin ıslanabilirlik sevipleri odun unu ilavesi artıkça düşmüştür.	Ayrılmış vd., (2019)
PLA, PHB, Selüloz nano kristal, dicumyl peroxide (DCP)	Basınçla kalıplama, extruder ve 3D yazıcı	Mekanik, termal ve morfolojik testler	FTIR socuna göre DCP ilavesi n PLA/PHB ve PLA/PHB/NC kompozitlerin kristalinite değerini artırmıştır. Basınçla kalıplama yöntemiyle üretilen kompozitlerin mekanik dirençleri diğerlerine göre daha düşük olduğu belirtilmiştir.	Frone vd., (2020)
PHB, Plastikleştirici (DBEEA1) ve Selüloz lifi	Brebender termal karıştırıcı	FTIR, Optik özellikler, Su buharı geçişi	FTIR pikleri benzer sonuçlar göstermiştir, DSC' de Tm düşmüş ve Xc, artmıştır, hem optik özellikleri hem de su buharı geçirgenliği düşmüştür	Tanasea vd., (2015)
PHBV ve PLA	Brebender termal karıştırıcı	FTIR, XRD, SEM, DSC, Bariyer Özellikleri, Reoloji Özellikleri	FTIR piklerinin karışım sonunda değiştiği gözlenmiştir. XRD pikleri benzer olduğu ifade edilmiştir. PHB/PLA karışımları için Tg değerleri elde edilmiştir. Tg, sa PLA' dan düşük PHB' den yüksek bulunmuştur. Tm değerleri farklılık göstermiştir. SEM sonuçlar düzensiz bir yapı ve porozitenin yüksek olduğunu saptamıştır. Bariyer özellikleri düşmüştür Reolojik özellikler inde kompleks viskozite düşmüş ve dinamik viskozite artmıştır.	Zembo uai vd., (2013)
PLA, PHB, D-Limonene (LIM)	Brebender termal karıştırıcı	FTIR, SEM, Optik özellikler, oksijen geçirgenliği, DSC, TGA	Oksijen geçirgenliği artmıştır. FTIR piklerinde PHB ve LIM olan kompozitlerin pik tepe yoğunluğu azalmıştır. PHB'nin Tm sıcaklığı saf PLA 'ya göre biraz artmıştır. Tek bir Tg değeri elde edilmiştir yani formülasyonlar birbiriyle uyumludur. SEM sonuçlarına bakıldığında homojenlik görülmüştür.	Arrieta vd., (2013)

Tablo 2.3: (devam ediyor)

PLA, PHB, Plastikleştirici (OLA2) Carvacrol katkı maddesi	Microextruder	FTIR, Termal analiz (DSC, TGA), Mekanik özellikler, SEM,	PLA 'nın FTIR pikleri benzer sonuçlar göstermiştir. Tg değerleri düşmüştür. PLA'nın mekanik özellikleri literatürle eş değer sonuçlar elde edilmiştir. PLA matriksine PHB eklenmesi esneklik modülünü önemli ölçüde değiştirmemiştir. Karvakarol eklenmesi filmlerin kopma uzamasını etkilemediği gözlemlenmiştir. SEM görüntülerinde PLA filmlerinde pürüzsüz bir görüntü alınmıştır. Karışımlarda ise dağınık bir görüntü elde edilmiştir.	Armentano vd., (2015)
PHB, PLA Lapol (Plastikleştirici)	Mikser, Carver ile presleme	SEM, XRD, Termal özellikleri	Literatürle eş değer sonuçlar elde edilmiştir. Lapol olan örneklerin yüzeyleri Lapol olmayanlara kıyasla daha pürüzlü olduğu gözlemlenmiştir. XRD pikleri incelendiğinde saf PLAPHB pikleri ile Lapol karışımı Phb Pla pikleri ile benzer sonuçlar bulunmuştur. Ancak Lapol ilavesi ile karışımların kristalitesinin arttığı gözlemlenmiştir.	Abdelwahab vd., (2012)
PLA, PHBV, Kitin Nanowhiskers (Nc)	Eriyik karıştırma yoluyla üretilmiştir	SEM, DSC	SEM görüntülerine bakıldığında Nc ilavesi arttığında yığılmalar görülmüştür. Dsc sonuçlarına bakıldığında iki ana pik değeri elde edilmiştir ve bu pik değerleri literatürle eş değerdedir.	Qi G., (2013)
PHB, Kenevir lifi Jüt lifi Lyocell lifi	Çift vidalı ekstruder/ Enjeksiyon kalıplama	Mekanik Testler, MFI, FTIR,	Kenevir ve jüt lifi içeren kompozitlerin eğilme direncinde artış görülmesine rağmen kompozitlerin biyodegradasyon değerleri oldukça iyi çıkmıştır. Jüte dolgusunun sahip olduğu hidrojen bağlarının PHB ile en uygun bağlanmayı oluşturduğu FTIR ile tespit edilmiştir.	Gunning vd., (2013)
PHB, Bambu mikrolifleri	Mikser/ Enjeksiyon kalıplama	Mekanik Testler, TGA, DSC	Bambu lifi PHB kompozitlerin çekme ve şok direncini artırmıştır. Ayrıca kompozitin kristalinite değerini ve termal kararlılığını artırmıştır.	Krishnaprasad vd. (2009)
PHB, Akçaağaç odunu	Çift vidalı ekstruder/ Enjeksiyon kalıplama	Mekanik Testler, DMA, HDT, CLTE, TGA, FTIR, SEM	PHB içerisine ilave edilen %40 odunu kompozitin eğilme ve çekme direncini %167 oranında artırmıştır. Termal degradasyon %21 artmıştır. Termal genleşme (Coefficient of linear thermal expansion: CLTE) %21 azalmıştır. Çentikli şok direnci azalmıştır	Singh ve Mohanty (2007)
PHB, Hindistan cevizi unu plastikleştirici	Termal mikser/ Sıcak pres	Çekme Direnci, NMR, XRD, DSC, TGA, SEM	Çekme direnci %25 eğilme direnci %35 artmıştır. SEM ile dolgu maddesi ile matriks arasında homojen karışım gözlemlenmiştir. Kristalinite değeri (X _c) düşmüştür.	Macedo vd., (2010)
PHB, Kenevir lifi	Ekstruder/ Basınçlı kalıplama/ Sıcak pres	Yaşlandırma Testi/ Fiziksel, Mekanik ve Görsel Özellikler	Hızlı yaşlandırma sonrasında kenevir ilaveli kompozitin ham PHB'ye göre mekanik özellikleri düşmüştür. Kontrol örneğinde ve üretilen kompozitlerden renk solması ve kütle kaybı tespit edilmiştir.	Michel ve Billington (2012)

Tablo 2.4: (devam ediyor)

PHB, WF ve BF	Çift vidalı ekstruder/ Enjeksiyon kalıplama	Mekanik Testler, Termal Testler, FTIR, SEM, Termomekanik Testler, İstatiksel Analiz	%40 oranında Lif dolgu kompozitin çekme direncini %175 oranında artırmıştır. Eğilme direncinde artış tespit edilmiştir. HDT değeri 9 °C artmıştır. Lif çeşidinin mekanik değerlerde etkili olmadığı tespit edilmiştir. Odun unu ve bambu liflerinin PHB kompozitlerde termal özelliklere etkisinin benzer olduğu tespit edilmiştir	Singh vd., (2008)
PLA, Hindistan cevizi lifi	Hidrolik pres/Biyokompozit laminatlar	Mekanik, Morfolojik Özellikler, TGA, DSC ve Biyobozunurluk	Dolgu maddesi ilavesi kompozitlerin kristalinite değerini (X_c) artırmıştır. Kompozitlerin biyolojik bozulma süreçleri kısalmıştır. Termal kararlılık olumsuz etkilenmiş T_d değeri düşmüştür. Alkali maumele edilmiş kompozitlerin mekanik özelliklerinde iyileşmeler tespit edilmiştir.	Dong vd., (2014)
PLA, Joncryl®-ADR 4368F, Cloisite® 30BKil Cloisite-kil	Çift vidalı ekstruder	XRD, SEM, TEM, Reoloji, Oksijen Geçirgenliği ve Mekanik Özellikler	Joncryl®-ADR ilavesi kompozitin mekanik özelliklerini iyileştirmiştir. Cloisite 30B ilavesi X_c değerini artırmıştır. Joncryl ilavesi kompozitin moleküler ağırlığını 95 000'den 668 000 g/mol yükseltmiştir.	Najafi vd., (2012)
PLA, MCC CF WF	Çift vidalı ekstruder/ Enjeksiyon Kalıplama	DSC, WAXD, DMTA	MCC and WF dolgu maddesinin PLA içerisinde çekirdeklenme kabiliyetinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kompozitlerin kristalinite değerindeki değişim termal kararlılığın artmasını sağlamıştır.	Mathew vd., (2006)
PLA, Keratin Kitosan	Karıştırıcı/ Basınçlı Kalıplama	Morfolojik, Mekanik, Reolojik ve Termal Özellikler	Kitosan dolgu kompozitin termal kararlılığını ve mekanik özelliklerini iyileştirmesine rağmen hızlı yaşlandırma sonrasında termal bozulma hızlanmıştır. XRD ve SEM görüntülerinde kontrol örneklerine göre daha kaba yüzeyler tespit edilmiştir.	Spiridon vd., (2013).
PLA, CNF CSF	Batch Mixer/ Basınçlı Kalıplama	SEM, TA, DSC, Mekanik, Termal Özellikler	Ham PLA'ya göre kompozitlerin elastikiyet modülünü oldukça artırmıştır. Dolgu liflerinin PLA'nın molekül kütlesine negatif etkileri tespit edilmemiştir. Kompozite kütle kaybı tespit edilmemiştir.	Kowalczyk vd., (2011)
PLA, CNF	Solvent Metodu	Morfolojik, Mekanik ve Termal Özellikler ve WVP	%5 dolgu maddesi üzerinde matriks içerisinde topaklanmalar görülmüş ve bu da mekanik direnci azaltmıştır. WVP testinde kompozitin su buharı geçirgenliğinde değişim tespit edilmemiştir. %3ve5 dolgu maddesi ilavesi çekme ve eğilme direncini artırmıştır.	Abdulkhani vd., (2014)
PLA, BF GMA	Internal Karıştırıcı/ Basınçlı Kalıplama	Morfolojik, Termal ve Mekanik Özellikler	Morfolojik termal ve mekanik özelliklerinde iyileşmeler tespit edilmiştir. Kompozitin termal degradasyon derecesi artmıştır.	Wang vd., (2014)

Tablo 2.5: (devam ediyor)

PLA, B-CNW S-CNW	Solüsyon Yöntemi	SEM, TGA ve DMTA	Kompozit 25 °C ile 220 °C arasında termal kararlılığa sahip olduğu tespit edilmiştir. Dolgu maddesi ilavesi kompozitin mekanik özelliklerini iyileştirmiştir.	Petersson vd., (2007)
PP, Kavak odun unu, MAPP	Hakke Rheomix Mikser/Basın çla kaplıplama	Eğilme, Çekme, FTIR	Eğilme, çekme özellikleri bakımından %30 ve %40 oranlarında odun unu 190°C PP ile karıştırılması en uygun kompozit üretim yöntemi olduğu tespit edilmiştir. 1705–1735 cm ⁻¹ dalga boyunda odun liflerinin karbonil grupların ester ve hidroksil gruplar ile bağ oluşturduğu FTIR ile tespit edilmiştir.	(Nourbak hsh ve Ashori, 2008)

*NBN (nano bor nitrür), MCCF (Mikrokristalin selüloz lifi), NC (Nano kil), WF (Odun), CNW (Selüloz nanowhisker), CNF (Selüloz nanofibril), GTA (Plastikleştirici), MCC (Mikro kristalin selüloz), DMAc (Dimetilasetamid), MA (Maleik anhidrit), PEG (Poliethilen glikol), LiCl (Lityum klorür), ICN (Oktedesil izosiyanat), AC-MCC (Asetilenmiş mikro kristalin selüloz), CSF (Standart selüloz lifi), BF(Bambu unu), GMA (g-glisidil metakrilat), B-CNW (Bütanol selüloz nanowhisker), S-CNW (Sümfaktif selüloz nanowhisker), CF (Selüloz lifi)

Literatürde ısı işlem görmüş odun unu ile görmemiş odun unu farklı çalışmalarda çeşitli petro kimya türevli polimerlerin (PP, PE, PS...vb.) içerisinde dolgu maddesi olarak kullanılmış ve kompozitlerin termal, mekanik, morfolojik, mekanik ve fiziksel özellikleri araştırılmıştır. Çalışmamız da ise ısı işlem görmüş odundan mekanik olarak öğütülerek elde edilmiş odun unu ile ısı işlem görmemiş odun unu aynı çalışmada ticari olarak satın alınan PLA ve PHB ile karıştırılarak mekanik, fiziksel, morfolojik, termal ve yapısal özellikleri araştırılmıştır. Böylece ısı işlem görmüş odun unu ile görmemiş odun ununun biyopolimerler ile etkileşim farklılıkları ortaya konulmuştur.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

Çalışmada kullanılan odun unu olarak mekanik yöntemle öğütülmüş 80 mesh boyutunda sarıçam (*Pinus sylvestris*) odunu kullanılmıştır. Isıl işlem görmüş odun unu ısıl işlem görmüş sarıçam kerestesinin mekanik olarak öğütülmesiyle elde edilmiştir. Sarıçam keresteleri NovaWood AŞ (Bolu, Gerede)'den temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan biyopolimerlerden Polihidroksibutirat (PHB) ve polilaktikasit (PLA) biyopolimerleri Goodfellow firmasından temin edilmiş ve PHB ve PLA'ya ait bazı özellikler Tablo 3.1 ve 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.1: PHB biyopomerin bazı özellikleri

PHB Özellikleri	Değerler
Kopmada uzama (%)	6
İzod darbe dayanımı ($J.m^{-1}$)	35-60
Çekme katsayısı (GPa)	3,5
Çekme direnci (MPa)	40
Yoğunluk (g/cm^3)	1,25
Maksimum çalışma sıcaklığı ($^{\circ}C$)	95

Tablo 3.2: PLA biyopolimerine ait bazı özellikler

PLA Özellikler	Değerler
Erime Sıcaklığı ($T_m, ^{\circ}C$)	150-160
Çekme Direnci (MPa)	70
Çekmede Elastikiyet Modülü (GPa)	3
Camsı Geçiş Sıcaklığı ($T_g, ^{\circ}C$)	60
Yoğunluk (g/cm^3)	1,25
Elastikiyet Modülü (GPa)	3,25
Kopma anındaki Uzama (%)	6
Eğilme Katsayısı (GPa)	4
Eğilme Direnci (MPa)	80

Çalışmamızda kullanılan Polipropilen (PP) ve Maleik anhidrit poli etilen (MAPE) ise Petkim A.Ş firmasından 25 kg'lık paketler şeklinde temin edilmiştir. PP polimerine ait bazı özellikler Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3: PP polimerine ait bazı özellikler

PP Özellikler	Değerler
Erime Sıcaklığı (T _m , °C)	150-160
Çekme Direnci (MPa)	30
Çekmede Elastikiyet Modülü (GPa)	3
Camsı Geçiş Sıcaklığı (T _g , °C)	-10
Yoğunluk (g/cm ³)	0.92
Elastikiyet Modülü (GPa)	1,6
Kopma anındaki Uzama (%)	50
Eğilme Katsayısı (GPa)	2
Eğilme Direnci (MPa)	35

3.2 Kompozitlerin Hazırlanması

Kompozitlerin üretilmesi için kullanılan polimer ve dolgu maddelerinin hidrolitik degradasyona uğramaması için tüm materyaller 50±3 C° sıcaklıktaki etüvde 24 saat kuruması için bekletilmiştir. Kompozitler Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Odun Levhası Laboratuvarında hazırlanmıştır. Kompozitlerin hazırlanmasında Gülnar Ekstruder Firması imalatı olan çift vidalı ekstruder kullanılmıştır. Kompozitler hazırlanırken ekstruder çalışma parametreleri; vida giriş çapı 10 cm, çıkış çapı 11,48 cm, dış yüksekliği başlangıçtan 1,75 cm çıkış noktasında ise 1 cm'dir. Üretim aşamasında karışım sıcaklığı 180 C° ve ekstruder dönme hızı 65 devir/dk olarak belirlenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında üretilecek olan kompozitlerin karışım formülasyonları Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.4: I. Kısım karışım formülasyonları

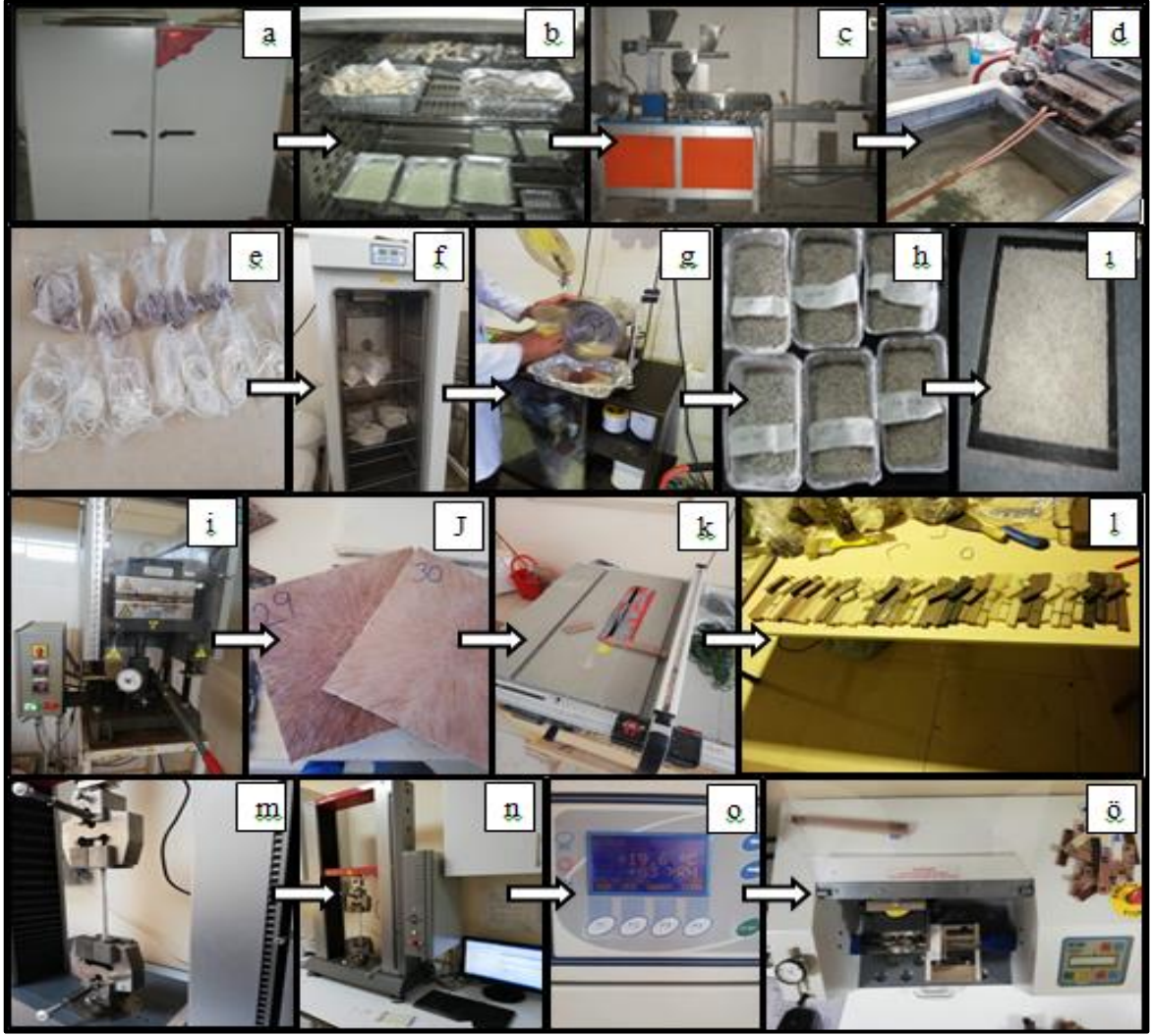
		PHB	PLA	PHB+PLA	UT	HT
1.Grup	Saf PHB	%100				
2.Grup	Saf PLA		%100			
3.Grup	PLA/PHB			%100		
4.Grup	PHB +UT	%90			%10	
5.Grup	PHB+UT	%70			%30	
6.Grup	PLA+UT		%90		%10	
7.Grup	PLA+UT		%70		%30	
8.Grup	PHB+PLA+UT			%90	%10	
9.Grup	PHB+PLA+UT			%70	%30	
10.Grup	PHB+HT	%90				%10
11.Grup	PHB+HT	%70				%30
12.Grup	PLA+HT		%90			%10
13.Grup	PLA+HT		%70			%30
14.Grup	PHB+PLA+ HT			%90		%10
15.Grup	PHB+PLA+HT			%70		%30

İkinci kısımda hazırlanan Polipropilen (PP), Polilaktasit (PLA), Polihidroksibütirat (PHB), Malyeik anhidrit polietilen (MAPE) ve odun unu karışımları formülasyonu Tablo 3.5'te verilmiştir.

Tablo 3.5: II. Kısım karışım formülasyonları.

Gruplar	PP	PLA	PHB	W (Odun)	MAPE
16. Grup	PP	%100			
17. Grup	PP+PLA	%90	%10		
18. Grup	PP+PLA	%70	%30		
19. Grup	PP+PLA+MAPE	%87	%10		%3
20. Grup	PP+PLA+MAPE	%67	%30		%3
21. Grup	PP+ PHB	%90		%10	
22. Grup	PP+PHB	%70		%30	
23. Grup	PP+PHB+MAPE	%87		%10	%3
24. Grup	PP+PHB+MAPE	%67		%30	%3
25. Grup	PP+PLA+W	%60	%10	%30	
26. Grup	PP+PLA+W	%40	%30	%30	
27. Grup	PP+PLA+W+MAPE	%57	%10	%30	%3
28. Grup	PP+PLA+W+MAPE	%37	%30	%30	%3
29. Grup	PP+PHB+W	%60		%10	%30
30. Grup	PP+PHB+W	%40		%30	%30
31. Grup	PP+PHB+W+MAPE	%57		%10	%30
32. Grup	PP+PHB+W+MAPE	%37		%30	%30

Biyopolimerlerin üretimi preslenerek test numunelerinin elde edilmesi için karışımlar öğütülmüştür. Kompozitlerin pres altında levha haline getirilmesi öncesinde pelet halindeki karışımlar etüvde 50°C sıcaklıkta 24 saat bekletilmiştir. Etüvden alınan peletler plastik kırıcı ile inceltirilerek kalınlıkları 0,2-3 mm arası granül haline getirilmiştir. Plastik kırıcı her işlem sonrasında karışımların birbirine karışmaması için kompresörlü hava ile temizlenmiştir. Hazırlanan granüller tekrar etüve konularak 24 saat 50°C'de bekletilmiştir. Daha sonra granüller 400x400x4mm çerçeve kalıba konulmuştur. Kalıbın altına 450 x 450 x 2 mm sac ve üzerine kompozitin saca yapışmasını önlemek için 1mm kalınlığında sac ölçülerinde esnek teflon plaka konulmuştur. Granüller kalıplara dökülerek eşit şekilde kenarlara dağıtılmıştır.



Şekil 3.1: Örnek hazırlama aşamaları: (a) örneklerin kurutulmasında kullanılan etüv, (b) ekstrüder öncesi termoplastikler, (c) örneklerin hazırlanmasında kullanılan ekstrüder, (d) ekstrüder çıkışı, (e,f) üretilen karışımlar ve etüv, (g,h) mekanik öğütücü, (i) pres öncesi kalıp hazırlama, (j) sıcak pres ve üretilen örnekler, (k) daire testere, (l) testerede ebatlanan örnekler, (m,n) universal test cihazı, (o) iklimlendirme cihazı, (ö) çentikli şok direnci deneyi

Örnek hazırlama aşamaları Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Hazırlanan kalıplar hidrolik preste 180°C’de 7 dk preslenmiştir. 7dk presleme süresi sonunda pres ısıtma plakaları içerisinde bulunan serpantinler içerisinde geçirilen şebeke (5 bar basınç ve 22 °C sıcaklıkta) suyu vasıtasıyla kompozitler pres altında 85°C’ye kadar soğutulmuştur. PHB kompozitlerde pres altında soğutma aşamasında kırılmalar meydana gelmiştir. Bu sebeple PHB kompozitler pres altından 130°C’de dışarı alınmış ve üzerine ağırlık konularak oda sıcaklığında yavaş soğuması sağlanmıştır. Diğer karışımlarda çatlama ve kırılma sorunu yaşanmadığı için pres altında soğutulmuş ve sonrasında pres açılarak kompozitler dışarı alınmış ve üzerlerine esnememeleri ve boyutsal değişime uğramamaları için 20kg ağırlık

konulmuştur.

3.3 Kompozitlerin Karakterizasyonu

Elde edilen biyokompozitlerin kurutulma işlemi sonunda ilgili standartlara göre test numuneleri hazırlanmıştır. Elde edilen test numuneleri standartlarda belirtildiği gibi testleri gerçekleştirilmiştir. Testlerin nasıl yapıldığı ve takip edilen standartlar aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

3.3.1 Fiziksel Özellikler

Üretilen örneklerin yoğunluk, su alma ve kalınlığına şişme gibi fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacı ile kullanılan metotlar aşağıda açıklanmıştır.

3.3.1.1 Yoğunluk

Hazırlanan kompozitlerin yoğunluklarının belirlenmesi için ASTM D 792-98 standardı kullanılmıştır. 20x15x2mm ölçülerindeki örnekler tam kuru hale gelmesi için 24 süre 103±2°C sıcaklıkta etüvde bekletilmiştir. Yoğunluk için eğilme direncinden arta kalan örnekler kullanılmıştır. Etüvden alınan örneklerin ağırlıkları hassas terazide ölçülerek kaydedilmiştir. Kalınlık genişlik ve uzunluk ölçülerinde alınan örneklerin Eşitlik 2 kullanılarak yoğunlukları hesaplanmıştır.

$$Yoğunluk (\rho) = 0,9975 \cdot \left(\frac{A_h}{A_s}\right) \quad (2)$$

ρ : Kompozitlerin yoğunluğu.

A_h : Kompozitlerin etüvden çıktıktan sonra tartılan ağırlıkları.

A_s : Kompozitlerin etüvden çıktıktan sonraki hacimleri.

3.3.1.2 Su Alma ve Kalınlığına Şişme

Hazırlanan örneklerin su alma testleri ASTM D 1037 standına göre, kalınlığına şişme testleri ise EN 317 standardına uyulmuştur. Her karışım için 20x15x2mm ölçülerinde 7

adet test örneği hazırlanmıştır. Hazırlanan örnekler test işlemi öncesinde 24 saat 50 ± 2 sıcaklıkta etüvde bekletilmiştir. Etüvden çıkartılan örnekler bekletilmeden virgülden sora üç hane olan hassas (Prceisa marka) terazide tartılmıştır. Ölçümleri yapılan örnekler Memmert marka su banyosuna konulmuştur. Tamamen su içerisine daldırılıp örneklerin suyun üst yüzeyine çıkmaları önlenmiştir. Örnekler 20 gün sonra su içerisinden çıkartılarak kalınlık ve ağırlıkları ölçülmüştür. Aynı işlem 50. ve 250 gün sonunda tekrarlanmıştır. Literatürde odun plastik kompozitlerin 2 saat ile 120 güne kadar su alma miktarları ölçülmüştür (Najafi vd., 2007; Yatigala vd., 2018; Chang., 2009). Çalışmamızda odun biyopolimer kompozitlerin uzun dönem su alma performansları (20, 50 ve 250. gün) ölçümü yapılmıştır. Örneklerin su alma miktarları Eşitlik 3'e göre hesaplanmıştır.

$$W (\%) = \left(\frac{W_{son} - W_{ilk}}{W_{ilk}} \right) \times 100 \quad (3)$$

W: Kompozitlerin yüzde (%) cinsinden su alma değeri.

W_{son} : Örneklerin su ile doymuş ağırlıkları.

W_{ilk} : Örneklerin tam kuru ağırlıkları.

Örneklerin kalınlığına şişme miktarlarının belirlenmesi için su alma deneyinde kullanılan örnekler kullanılmıştır. Ağırlıkları ölçülen örneklerin kumpas ile kalınlık uzunluk ve genişlik değerleri de ölçülerek kaydedilmiştir. Örneklerin kalınlığına şişme miktarları eşitlik 4 ile hesaplanmıştır.

$$G (\%) = \left(\frac{K_{son} - K_{ilk}}{K_{ilk}} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

G: Kompozitlerin yüzde (%) cinsinden kalınlığına şişme değeri.

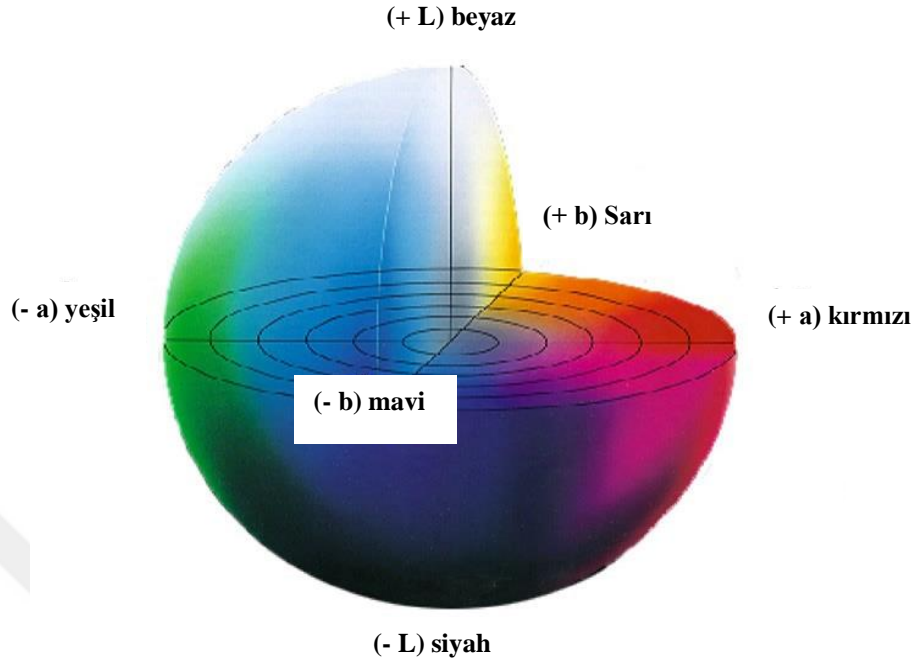
K_{son} : Su içerisinden çıkarıldıktan sonra ölçülen kalınlık.

K_{ilk} : Kompozitlerin tam kuru haldeki kalınlıkları.

3.3.1.3 Renk Ölçümü

Örneklerin renk ölçümü ISO 7724 standardına bağlı kalarak gerçekleştirilmiştir. CIELab sistemi Şekil 3.2'de görüldüğü gibi; L, a ve B (renklilik koordinatları) olmak üzere üç parametreden oluşmaktadır. $a > 0$ kırmızı, $a < 0$ yeşil, $b > 0$ sarı, $b < 0$ mavi rengi temsil

etmektedir. L sıfır (siyah) ile 100 (beyaz) arasında değişmekte olduğunu ifade etmektedir.



Şekil 3.2: CIELab renk uzayı (URL-4)

Renk ölçümü için D65 ışık kaynağı cihazı kullanılmıştır. Örneklerin renk koordinatlarındaki değerleri kaydedilmiş ve bu değerler örneklerin renk değişimlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Hesaplamalar için Eşitlik 5, 6, 7 ve 8 kullanılmıştır.

$$\Delta L = L_f - L_i \quad (5)$$

$$\Delta a = a_f - a_i \quad (6)$$

$$\Delta b = b_f - b_i \quad (7)$$

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (8)$$

ΔL , Δa ve Δb : renklerin ilk hali.

L_i , a_i ve b_i : renklerin son hali.

L_f , a_f ve b_f : renkler arasında oluşan değişiklikleri ifade etmektedir.

3.3.2 Mekanik Özellikler

Üretilen kompozitlerin mekanik direnç özelliklerini belirlemek amacı ile kullanılan çekme direnci, çekmede elastikiyet modülü, eğilme direnci, eğilmede elastikiyet modülü ve çentikli şok direnci yöntemleri aşağıda açıklanmıştır.

3.3.2.1 Çekme Direnci ve Çekmede Elastikiyet Modülü

Kompozitlerin çekme dirençlerinin hesaplanmasında ASTM D 638 standardı kullanılmıştır. Her kompozitten 7 örnek alınmıştır. Örnekler kompozit levhalardan 165mm x 18,6mm x 2mm ölçülerinde kesilmiştir. Test için UTEST Universal test cihazı kullanılmıştır. Kuvvete maruz kalan örneklerin enine kesit alanları 0,01 mm hassaslıkta ölçülmüştür. Kırılma anındaki makine üzerinde ölçülen kuvvet değeri kullanılarak çekme direnci cihaza bağlı olan bilgisayar yardımı ile hesaplanmıştır. Çekme direnci hesaplanmasında kullanılan formül eşitlik 9'da verilmiştir.

$$\text{ÇD} = P_{\max}/(a.b) \quad (9)$$

ÇD: çekme direnci (Mpa), P_{max}: Maksimum kuvvet (Newton), a ve b: Örneklerin en kesit alanları (mm²).

Örneklerin çekme testi için cihaza bağlanması ve kopma anı Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Çekme deneyi

3.3.2.2 Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü

Kompozitlerin eğilme dirençlerinin hesaplanmasında ASTM D 638 standardı kullanılmıştır. Her kompozit için 7 adet örnek kesilmiştir. Örnek kesitleri 160 mm x 14 mm x 2 mm olacak şekilde daire testerede kesilerek hazırlanmıştır. Örneklerin eğilme dirençlerinin belirlenmesi için UTEST Universal test cihazı kullanılmıştır. Eğilme direnci için cihaz mesnet açıklığı 12cm olarak ayarlanmıştır. Örnekler üzerine yük uygulaması için makine hızı 3mm/dk hız kullanılmıştır. Cihaza bağlı bilgisayar yardımı ile kırılma anındaki ve elastikiyet sınırındaki uygulanan kuvvet kaydedilmiş ve örneklerin eğilme direnci (σ_e) ve elastikiyet modülü (E) hesaplanmıştır. Eğilme direncinin ve eğilmede elastikiyet modülü hesaplanmasında kullanılan formüller eşitlik 10 ve eşitlik 11’de verilmiştir.

Eğilme Direnci;

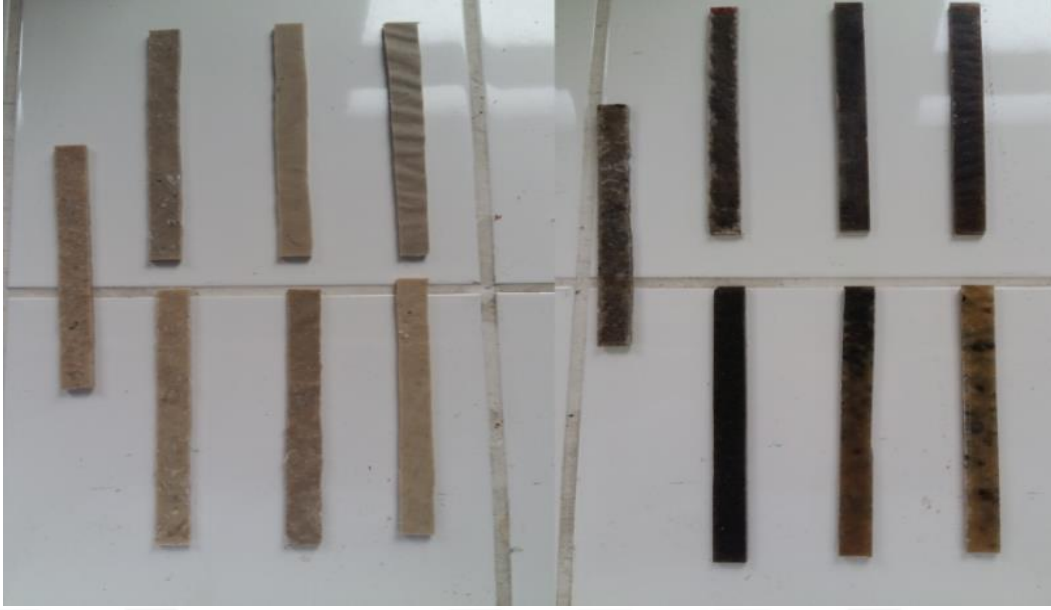
$$\sigma_e = \frac{3.F.L}{2.b.d^2} (MPa) \quad (10)$$

Eğilmede elastikiyet modülü;

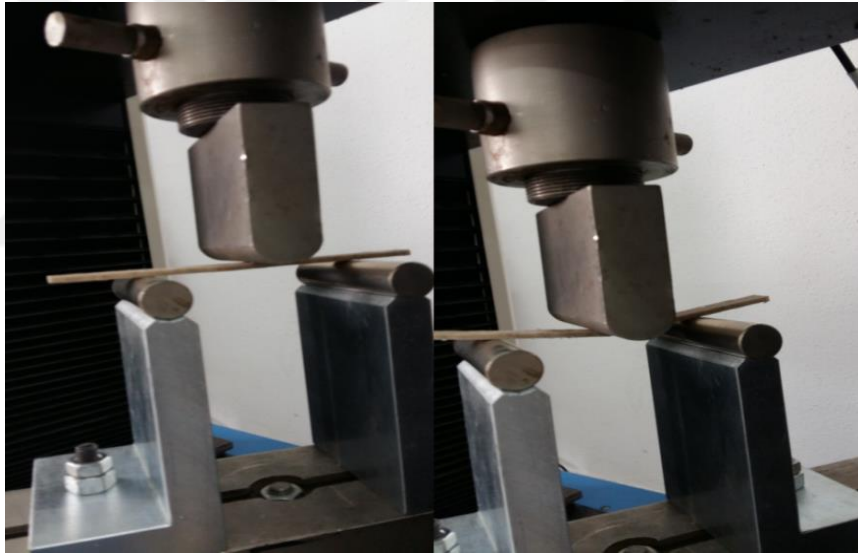
$$E = \frac{F.L^3}{4.b.d^3.\Delta} (Mpa) \quad (11)$$

F: Kırılma anında uygulanan maksimum kuvvet, L: Mesnetler arasındaki açıklık, d: Örnek kalınlığı, b: Örnek genişliği, Δ : Eğilme miktarı.

Eğilme ve eğilmede elastikiyet direncinin hesaplanmasında kullanılan örnekler Şekil 3.4’te ve örneklerin cihaza bağlanmış şekilleri Şekil 3.5’te gösterilmiştir.



Şekil 3.4: Eğilme deneyi numuneleri



Şekil 3.5: Eğilme deneyi

3.3.2.3 Çentikli şok direnci

Çentikli şok direnci ASTM 256 standardına göre Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Orman End. Müh. Laboratuvarında yapılmıştır. 2mm kalınlığındaki levhalardan çentikli şok direnci için 65mm x 15mm x 2mm ölçülerinde örnekler kesilmiştir. Test örnekleri için eğilme direncinden artan örneklerin sağlam olan kısımları kullanılmıştır. Test örneklerine polytest rayran marka cihaz ile çentik açılmıştır. Tüm numuneler test öncesinde 0,01mm hassasiyetle ölçülmüş ve veriler bilgisayara kaydedilmiştir. Verilerin kaydedilmesinden

sonra ZwickRoell marka şok direnci ölçüm cihazı ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Hazırlanmış olan çentikli şok direnci örnekleri Şekil 3.6’te gösterilmiştir.



Şekil 3.6: Çentikli şok direnci numuneleri

3.3.3 Morfolojik Özellikler

Biyo kompozitlerin morfolojik özelliklerinin belirlenebilmesi için taramalı elektron mikroskobu görüntüleme metodu kullanılmıştır.

3.3.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elektron mikroskobu analizleri için örnekler sıvı azot içerisinde kırılған hal alıncaya kadar bekletilmiş ve sonrasında kırılmıştır. Bu şekilde örnekler üzerinde temiz kırık bir yüzey elde edilmiştir. Pürüzsüz olan yüzeyler üzerinde parlama olmasını önlemek için örnek yüzeyleri altın tozu ile kaplanmıştır. Test örnekleri Şekil 3.7’de gösterilen Tescan marka (MAIA3 XMU) cihaz kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen veriler CD’ye kaydedilmiştir.



Şekil 3.7: SEM mikroskobu

3.3.4 Termal Özellikler

Biyokompozit örneklerin ısı ve zamana bağlı termal dayanıklılığının belirlenebilmesi için termogravimetrik analiz metodu kullanılmıştır.

3.3.4.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA testi ile örneklerin sıcaklık karşısında zamanla ağırlığındaki değişimler tespit edilmiştir. DTG ile de örneklerin TGA ile elde edilen eğrilerinin birinci türevleri alınmıştır (Aydemir, 2012). Test için tüm gruplardan 10mg'lık örnekler alınmıştır. Ölçüm için Perkin Elmer marka TGA-TDA cihazı kullanılmıştır. Oksidasyonun önlenmesi için dakikada 20 ml Azot gazı akışı kullanılmıştır. Ölçüm sırasında sıcaklık oda sıcaklığından başlanarak dakikada 10°C sıcaklık artımı ile 600°C sıcaklığa kadar çıkarılmıştır.

3.3.5 Yapısal Özellikler

Üretilen biyokompozitlerin kimyasal içeriklerinin belirlenebilmesi için kızıl ötesi ışın spektrometresi (FTIR) ve kristalinite özelliklerinin belirlenebilmesi için X ışını kırınım

(XRD) analizi gerçekleştirilmiştir.

3.3.5.1 Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR)

Örnek analizleri için Shimadzu IRAffinity-1 marka cihaz kullanılmıştır. Her örnek için 32 tarama yapılmıştır. 4 cm^{-1} çözünürlükte tarama işlemi gerçekleştirilmiştir. FTIR analizi ile kompozitlerin moleküler yapıları incelenmiştir. Moleküllerin yaptığı titreşim hareketlerinin frekansları analiz edilerek kompozitlerin kimyasal yapıları hakkında ölçümler yapılmıştır. Ölçüm yapılan cihaz Şekil 3.8’de gösterilmiştir.



Şekil 3.8: FTIR cihazı

3.3.5.2 X-ışını kırınım analizi (XRD) ve Partikül Kristallik İndeksinin Belirlenmesi

Örneklerin X-ışını kırınım analizi yapılarak kristallik dereceleri araştırılmıştır. Test sırasında; 40 kV voltaj ve 30mA elektrik akımına sahip Rigaku Smartlab marka cihaz kullanılmıştır. Cihaz Şekil 3.9’da gösterilmiştir.



Şekil 3.9: XRD cihazı

Örneklerin kristallik derecelerinin hesaplanmasında eşitlik 12 kullanılmıştır (Rabiej 1991).

$$Kİ(\%) = \frac{\sum A_c}{\sum (A_c + A_a)} \quad (12)$$

A_c: Kristalin tepeler arasındaki toplam alan.

A_a: Amorf üst noktalar altındaki toplam alan.

Kİ: % cinsinden kristalinite indeks değeri.

3.3.6 Çok Kriterli Karar Verme Yöntemi

Çok kriterli karar verme yöntemi mühendislik alanında ve insan faaliyetlerinin diğer alanlarında karışık problemlerin çözümlenmesinde ve karar vermede kullanılan bir yöntemdir. Karar verme aşamasında dikkate alınacak kriterlerin fazla olması karar sürecini oldukça zor hale getirmektedir. Bu durumda kriterlerin analiz ve değerlendirilmesi yapılarak çok kriterli karar verme tekniği kullanılır. Karar mümkün olarak ifade edilir, kriter ise alternatiflerin tesirini ölçmede kullanılan ve değerlendirme çalışmalarına esas oluşturan hususlardan oluşur (Göksu ve Güngör, 2008; Timor, 2011).

Bu çalışmada malzeme seçiminde çok kriterli karar verme (Multi-Criteria Decision Making – MCDM) yöntemlerinden TOPSIS ve PROMETHEE yöntemleri kullanılmıştır. TOPSIS yöntemi mesafeye dayalı değerlendirmeyi tercih ederken, PROMETHEE ikili

karşılaştırma yaklaşımını benimsemiştir. MCDM yöntemlerinde bu iki yaklaşım grubunun temsilcileri olarak TOPSIS ve PROMETHEE tercih edilmiştir. Çalışmada yöntemlerin sonuçlarının bu iki gruptan karşılaştırılması amaçlanmıştır. Ölçütlerin anlamlılık düzeylerini belirlemek için objektif ağırlıklandırma yöntemlerinden biri olan entropi yöntemi kullanılmıştır.

3.3.6.1 Entropy Metodu

Entropi kavramı ilk olarak Shannon (1948) tarafından bilgi teorisindeki belirsizliğin bir ölçüsü olarak tanımlanmıştır. Daha sonra ölçüt ağırlıklandırma sürecinde entropinin kullanılabileceği ortaya çıkmıştır (Nijkamp, 1977; Zeleny, 1974). Entropi ağırlıklandırma yöntemi aşağıdaki adımlardaki işlemleri içerir (Apan, Öztel ve İslamoğlu, 2018; Aydemir, Alsan, Altuntas ve Oztel, 2019; Kurniawan, Adrianto, Bengen ve Prasetyo, 2019):

D m alternatif ve n kriter içeren çok kriterli bir karar verme yöntemi problemi için karar matrisi olsun.

$$D = \begin{matrix} & X_1 & X_2 & \dots & X_j & \dots & X_n \\ \begin{matrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_i \\ \vdots \\ A_m \end{matrix} & \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1j} & \dots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2j} & \dots & x_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{i1} & x_{i2} & \dots & x_{ij} & \dots & x_{in} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{m1} & x_{m2} & \dots & x_{mj} & \dots & x_{mn} \end{bmatrix} \end{matrix} \quad (13)$$

Burada; x_{ij} , i^{th} kritere göre ulaşılan j^{th} alternatif değeri ifade etmektedir. $i = 1, 2, \dots, m$ ve $j = 1, 2, \dots, n$.

1. Basamak: Eşitlik 14 normalleştirilmiş karar matrisini verir $R = [r_{ij}]_{m \times n}$.

$$r_{ij} = \frac{x_{ij}}{\sum_{p=1}^m x_{pj}} \quad , i = 1, 2, \dots, m, j = 1, 2, \dots, n. \quad (14)$$

2. Basamak: Eşitlik 15 ile her kriter için entropi değeri hesaplanır. Burada e_j değeri j^{th} kriterin entropi değerini gösterir.

$$e_j = -\frac{1}{\ln m} \sum_{i=1}^m r_{ij} \ln r_{ij}, \quad j = 1, 2, \dots, n. \quad (15)$$

3. Basamak:

$$w_j = \frac{1 - e_j}{\sum_{p=1}^n (1 - e_p)}, \quad j = 1, 2, \dots, n. \quad (16)$$

Eşitlik 16 ile kriter ağırlıkları hesaplanır. Burada ağırlıklar toplamı bire eşittir. Diğer bir deyişle $\sum_{j=1}^n w_j = 1$ 'dir.

3.3.6.2 TOPSIS (Technique for Order of Preference by Similarity to Ideal Solution) Metodu

Yoon ve Hwang (1981) tarafından geliştirilen TOPSIS yöntemi, ideal çözüme en yakın ve negatif-ideal çözüme en yakın olan alternatifi seçme ilkesine dayanmaktadır. Kriterlerin başarı değerlerinin monoton bir şekilde arttığı (veya azaldığı) varsayılır. Diğer bir deyişle, bir fayda kriteri için en yüksek değer ve bir maliyet kriteri için en küçük değer tercih edilir. İdeal çözüm, mevcut en iyi kriter değerleri olarak tanımlanır ve negatif-ideal çözüm, ulaşılabilecek en kötü kriter değerleri olarak tanımlanır. TOPSIS, en iyi çözümü bulmak için aynı anda ideal çözüme en yakın, negatif-ideal çözüme en uzak olanı elde etmemizi sağlar. TOPSIS süreci şu şekilde özetlenebilir: (Chen, 2019; C.-L. Hwang & Yoon, 1981; Mahmudova, 2020; Wang, Wen ve Li, 2020). Karar matrisi eşitlik 13'teki gibidir.

1. Basamak: Normalleştirilmiş karar matrisinin oluşturulması: Bu süreç, ölçütleri ölçütlerden kaldırarak ölçütler arasında bir karşılaştırma yapılmasına izin verir. Bunu yapmanın bir yolu, her bir ölçüt değerini, ölçütünün tüm değerlerinin normuna bölmektir. Normalleştirilmiş karar matrisinde r_{ij} eşitlik 17 ile hesaplanır.

$$r_{ij} = \frac{x_{ij}}{\sqrt{\sum_{p=1}^m (x_{pj})^2}}, \quad i = 1, 2, \dots, m, j = 1, 2, \dots, n \quad (17)$$

2. Basamak: Ağırlıklı normalleştirilmiş karar matrisinin oluşturulması: Bu adımda, R matrisinin sütun elemanları, karşılık gelen ağırlık değeri w_j ile çarpılır. Böylece ağırlıklı

normal karar matrisi V elde edilir (Eşitlik 18).

$$V = \begin{bmatrix} v_{11} & v_{12} & \dots & v_{1j} & \dots & v_{1n} \\ v_{21} & v_{22} & \dots & v_{2j} & \dots & v_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ v_{i1} & v_{i2} & \dots & v_{ij} & \dots & v_{in} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ v_{m1} & v_{m2} & \dots & v_{mj} & \dots & v_{mn} \end{bmatrix}_{m \times n}$$

Yani;

$$V = \begin{bmatrix} w_1 r_{11} & w_2 r_{12} & \dots & w_j r_{1j} & \dots & w_n r_{1n} \\ w_1 r_{21} & w_2 r_{22} & \dots & w_j r_{2j} & \dots & w_n r_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ w_1 r_{i1} & w_2 r_{i2} & \dots & w_j r_{ij} & \dots & w_n r_{in} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ w_1 r_{m1} & w_2 r_{m2} & \dots & w_j r_{mj} & \dots & w_n r_{mn} \end{bmatrix}_{m \times n} \quad (18)$$

3. Basamak: İdeal ve negatif-ideal çözümlerin belirlenmesi: İki yapay alternatif A* (ideal çözüm) ve A⁻ (negatif-ideal çözüm) Eşitlik 19 ve Eşitlik 20 ile hesaplanır.

$$A^* = \left\{ \left(\max_i v_{ij} | j \in J \right), \left(\min_i v_{ij} | j \in J' \right) \mid i = 1, 2, \dots, m \right\} = \{v_1^*, v_2^*, \dots, v_j^*, \dots, v_n^*\} \quad (19)$$

$$A^- = \left\{ \left(\min_i v_{ij} | j \in J \right), \left(\max_i v_{ij} | j \in J' \right) \mid i = 1, 2, \dots, m \right\} = \{v_1^-, v_2^-, \dots, v_j^-, \dots, v_n^-\} \quad (20)$$

$$J = \{j = 1, 2, \dots, n \mid \text{Fayda kriteriyle ilgili değişken}\}$$

$$J' = \{j = 1, 2, \dots, n \mid \text{Maliyet kriteriyle ilgili değişken}\}$$

Burada; Oluşturulan iki alternatif A* ve A⁻ sırasıyla en çok tercih edilen alternatifi (ideal çözüm) ve en az tercih edilen alternatifi (negatif-ideal çözüm) göstermektedir. Tabi bu iki çözüm yapay alternatiflerdir.

4. Basamak: Ayırma ölçüsünün hesaplanması: Her alternatif arasındaki ayırım, n boyutlu Öklid mesafesi ile ölçülebilir. Her alternatifin ideal olandan ayrılması daha sonra Eşitlik 21 ile belirlenir.

$$S_{i^*} = \sqrt{\sum_{j=1}^n (v_{ij} - v_j^*)^2}, \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (21)$$

Benzer şekilde, the separation from the negative-ideal one is given Eşitlik 22 ile belirlenir.

$$S_{i^-} = \sqrt{\sum_{j=1}^n (v_{ij} - v_j^-)^2}, \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (22)$$

5. Basamak: İdeal çözüme göreceli yakınlığın hesaplanması: A_i 'nin A^* 'ya göre göreceli yakınlığı Eşitlik 23 ile belirlenir.

$$C_i^* = \frac{S_{i^-}}{S_{i^*} + S_{i^-}}, \quad 0 < C_i^* < 1, \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (23)$$

6. Basamak: Tercihlerin sıralanması: Bir dizi alternatif artık azalan C_i^* sırasına göre sıralanabilir.

3.3.6.3 PROMETHEE Metodu

PROMETHEE, ikili karşılaştırma yaparak alternatifler arasında tercih sıralaması yapan bir yöntemdir. Aşağıda yöntemlere ait adımlar alınmıştır (Aydemir vd., 2019; Brans, Vincke ve Mareschal, 1986; Vulević ve Dragović, 2017) Karar matrisinin yapısı Entropy yöntemindeki Eşitlik (13) ile aynıdır.

1. Basamak: Tercih Fonksiyonlarının Seçimi: Karar matrisindeki her kriter için uygun bir tercih fonksiyonu belirlenmelidir. PROMETHEE yönteminde altı tür tercih işlevi vardır: Sıradan, U Tipi, V Tipi, Seviye, Doğrusal ve Gauss. Bu çalışmada, Gauss fonksiyonu tüm kriterler için seçilmiştir (Eşitlik 24).

$$P(d) = \begin{cases} 0, & d \leq 0 \\ 1 - e^{-\frac{d^2}{2\sigma^2}}, & d \geq 0 \end{cases} \quad (24)$$

Burada; σ ilgili kriterlerin standard sapma değeridir.

2. Basamak: Sapmaların Büyüklüğünü Belirleme: Bu adımda her bir kriterde elde edilen iki alternatifin değerleri arasındaki farklar Eşitlik 25 ile hesaplanır.

$$d_j(a, b) = g_j(a) - g_j(b) \quad (25)$$

3. Basamak: Tercih İndekslerinin Belirlenmesi: Alternatifler seti A olsun. Her $(a, b) \in A$ alternatif çifti için tercih fonksiyonu, alternatif a ve alternatif b seçimini ifade eder (Eşitlik 26, Eşitlik 27).

$$P_j(a, b) = F_j[d_j(a, b)] \quad \forall a, b \in A \quad (26)$$

$$0 \leq P_j(a, b) \leq 1 \quad (27)$$

Tercih index değerleri Eşitlik 28 ve Eşitlik 29 ile hesaplanır.

$$\pi(a, b) = \sum_{j=1}^n P_j(a, b) \cdot w_j \quad (28)$$

$$\pi(b, a) = \sum_{j=1}^n P_j(b, a) \cdot w_j \quad (29)$$

Burada, w_j değeri j^{th} 'nin ağırlığını ifade etmektedir.

4. Basamak: Olumlu ve Olumsuz Geçiş Akışları:

$$\phi^+(a) = \frac{1}{n-1} \sum_{x \in A} \pi(a, x) \quad (30)$$

$$\phi^-(a) = \frac{1}{n-1} \sum_{x \in A} \pi(x, a) \quad (31)$$

5. Basamak: Net Geçiş Akışı ve Sıralama Alternatifleri:

$$\phi(a) = \phi^+(a) - \phi^-(a) \quad (32)$$

$$-1 \leq \phi(a) \leq 1 \quad (33)$$

$$\sum_{x \in A} \phi(a) = 0 \quad (34)$$

Burada, net geçiş akışının yüksek değeri $\phi(a)$, alternatif a'nın b'den daha tercih edilebilir olduğunu gösterir. Hesaplanan net geçiş değerleri, tercih sıralamasını elde etmek için yüksekten düşüğe doğru sıralanır.

3.3.6.4 Gri İlişkisel Analiz Yöntemi

Gri İlişkisel Analiz yöntemi birden fazla performans özelliğinin optimizasyonunu sağlamak için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Bu yöntemde kullanılan adımlar (Pawade and Joshi, 2011; Khan, et al. 2012; Panda et al., 2016);

1. Deney tasarımının yapılması ve uygulanması: elde edilen verilerden (x_0) oluşan n boyutlu seri Eşitlik 35'deki gibi ifade edilmektedir.

$$x_0 = (x_0(1), x_0(2), x_0(3), \dots, x_0(n)) \quad (35)$$

2. Verilerin normalizasyonunun yapılarak ve normalleştirilmiş veriler ağırlıklandırılır. Normalize edilirken problemin ihtiyacına uygun denklem kullanılır. Bu denklemler, Büyük-Daha İyi, Daha Küçük - Daha İyi ve Nominal Daha İyi 'dir. Çalışmada mekanik özelliklerin yüksek olması istendiğinden Büyük-Daha İyi (Eşitlik 36) kullanılmıştır.

$$x_i(k) = \frac{x_i^0(k) - \min x_i^0(k)}{\max x_i^0(k) - \min x_i^0(k)} \quad (36)$$

Burada; $i = 1, \dots, m$; $k = 1, \dots, n$, m deneysel verilerin sayısı ve n yanıtların sayısıdır. $x_i(k)$ orijinal diziyi gösterir, $x_i^*(k)$, veri ön işlemeden sonraki sırayı gösterir, $\max x_i(k)$, $x_i(k)$ 'nin en büyük değerini gösterir, $\min x_i(k)$, $x_i(k)$ 'nin en küçük değerini gösterir ve x

istenen değeri ifade eder.

3. Normalize edilmiş karar matrisi oluşturulur (Eşitlik 37).

$$x_i = (x_i(j)) \quad i = 1,2, \dots m; \quad j = 1,2, \dots n \quad (37)$$

4. Faktörlerin veya seçeneklerin sıralama puanları Eşitlik (38) ile hesaplanır.

$$\xi_i(k) = \frac{\Delta_{min} - \xi \Delta_{max}}{\Delta_{0i}(k) + \xi \Delta_{max}} \quad (38)$$

Burada; [0.1] aralığında yer alan ξ , ayırıcı katsayı veya zıtlık kontrol katsayısı olarak tanımlanır. Literatürdeki çalışmalarda yaygın olarak $\xi = 0.5$ kullanılmaktadır. Δ_{min} ve Δ_{max} , tüm karşılaştırma dizilerinin mutlak farklılıklarının (Δ_{0i}) minimum ve maksimum değerleridir (Eşitlik 39).

$$\begin{aligned} \Delta_{0i}(k) &= |x_0(k) - x_j(k)| \\ \Delta_{min} &= \min_i \min_j \Delta_{0i}(k) \\ \Delta_{max} &= \max_i \max_j \Delta_{0i}(k) \end{aligned} \quad (39)$$

5. Gri ilişkisel derece hesaplanır. Eğer karar matrisindeki kriterlerin önem dereceleri eşit düzeyde ise Eşitlik 40 yardımıyla gri ilişkisel derece (Γ_{0i}) bulunur.

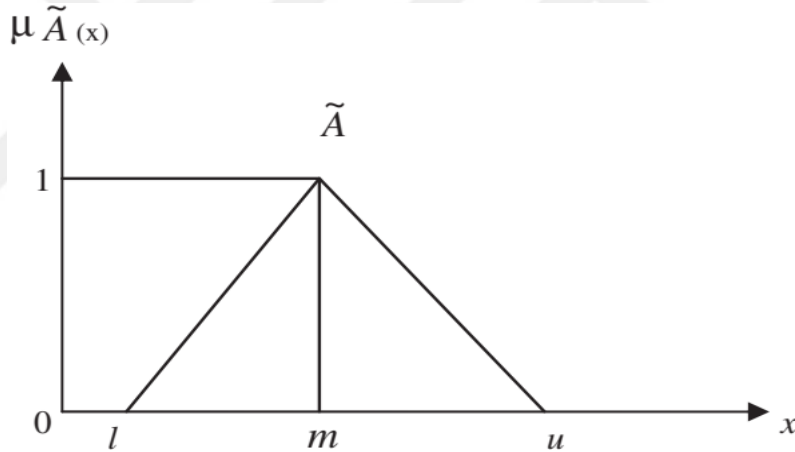
$$\Gamma_{0i} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \xi_i(k) \quad (40)$$

3.3.6.5 Fuzzy Yöntemi

Dil genellikle algıları ve ifadeleri belirtmek için kullanılan öznel, belirsiz ve yetersiz bir kavramdır. Anlatımdaki bu tür belirsizlik ve öznellik, uzun zamandır olasılık ve istatistiklerle birlikte değerlendirilmiştir (Govindan, Khodaverdi ve Jafarian, 2013). Çünkü sayılar kelimelere göre daha kesin ifadelerdir. Dilsel değişken kavramı, geleneksel nicel terimlerle açıklamalarına uygun olamayacak kadar karmaşık veya yanlış tanımlanmış bir fenomenin yaklaşık karakterizasyonunun bir ölçüsünü sağlama amacına hizmet eder

(Herrera & Herrera-Viedma, 2000). Diğ er bir deyiş le matematik aleminin ordusuyla dil d ünyasını fethetmek zor ama ç ok ö nemli bir g örevi olarak değ erlendirilebilir. Bu g örevi baş armak i ç in bulanık kü me teorisi Zadeh (1965, 1976) tarafından tanıtıldı. Bellman ve Zadeh (Bellman & Zadeh, 1970) MCDM problemlerini bulanık sayılarla ç özmeyi ö nererek FMCDM metodolojisini tanıttı. Ç alışmamızda DM'lerin tercihlerini değ erlendirmek i ç in ü ç gen bulanık sayılar (TFN'ler) kullanılmıştır. TFN'ler, hesaplama kolaylığ ı ve nispeten basit yapıları nedeniyle tercih edilmektedir. Bir TFN, ü ç lü (l, m, u) olarak tanımlanabilir; bulanık \tilde{A} sayısının üyelik fonksiyonu Eş itlik 41 ve Ş ekil 3.10 ile tanımlanır.

$$\mu_{\tilde{A}}(x) = \begin{cases} 0, & x < l, \\ \frac{x-l}{m-l}, & l \leq x \leq m, \\ \frac{u-x}{u-m}, & m \leq x \leq u, \\ 0, & u < x. \end{cases} \quad (41)$$



Ş ekil 3.10: A triangular fuzzy number

\tilde{A} ve \tilde{B} , sırasıyla ü ç lü (l_1, m_1, u_1) ve (l_2, m_2, u_2) ile parametrelenmiş iki ü ç gen bulanık sayı (TFN) olsun, bu durumda bu iki ü ç gen bulanık sayının ç alışma yasaları aş ađ ıdaki gibidir (Eş itlik 42-47) (Erol, Sencer, & Sari, 2011; Rashidi & Cullinane, 2019):

$$\text{Addition: } \tilde{A} \oplus \tilde{B} = (l_1 + l_2, m_1 + m_2, u_1 + u_2) \quad (42)$$

$$\text{Subtraction: } \tilde{A} \ominus \tilde{B} = (l_1 - u_2, m_1 - m_2, u_1 - l_2) \quad (43)$$

$$\text{Multiplication: } \tilde{A} \otimes \tilde{B} = (l_1 \times l_2, m_1 \times m_2, u_1 \times u_2) \quad (44)$$

$$\text{Division: } \tilde{A} \oslash \tilde{B} = (l_1/u_2, m_1/m_2, u_1/l_2) \quad (45)$$

$$\text{Scalar product: } k\tilde{A} = (kl_1, km_1, ku_1) \quad (46)$$

$$\text{Reciprocal: } (\tilde{A})^{-1} = (1/u_1, 1/m_1, 1/l_1) \quad (47)$$

Vertex yöntemine göre (Chen, 2000) ve fuzzy sayıları arasındaki mesafe Eşitlik 48 ile hesaplanır.

$$d(\tilde{A}, \tilde{B}) = \sqrt{\frac{1}{3}[(l_1 - l_2)^2 + (m_1 - m_2)^2 + (u_1 - u_2)^2]} \quad (48)$$

3.3.6.6 Fuzzy ANP

Saaty (1988) tarafından geliştirilen Analitik Hiyerarşi Süreci (AHP), hem nitel hem de nicel verileri hiyerarşik olarak çok ölçütlü bir karar verme probleminde yapılandırılan bir yöntemdir. Chang (1996) tarafından önerilen AHP yönteminin bulanık uzantısı, belirsiz ortamda bir karar vermek söz konusu olduğunda Saaty'nin bulanık küme teorisi ile entegre edilerek AHP daha da geliştirilmiştir. Bu çalışmada, hesaplama süresinin daha az olması ve diğer bulanık AHP prosedürlerinden çok daha basit olması nedeniyle AHP'nin bulanık uzantısı önerilmiştir. AHP'nin bulanık uzantısı, kriterlerin ağırlıklarını hesaplamak için kullanılır. Çeşitli yazarlar tarafından önerilen birçok bulanık AHP yöntemi vardır (Buckley, 1985; D.-Y. Chang, 1996; D. Y. Chang, 1992; Cheng, 1997; Mikhailov, 2004).

Bu çalışmada ilk olarak, kriterlerin önem ağırlıklarını belirlemek için bulanık AHP kullanılmıştır. Kriterlerin ve alt kriterlerin belirsiz ikili karşılaştırmaları için Chang'ın (1996) kapsam analizi kullanılmıştır. Kapsam analizinin aşamaları aşağıda özetlenmiştir (Gul, Celik, Gumus, & Guneri, 2018; PRASAD, Rajesh, & Thirumalaikumarasamy, 2020; Y.-M. Wang, Luo, & Hua, 2008; Zhu, Jing, & Chang, 1999). Öncelikle grup kararlarını bir araya getirmek gerekmektedir. Geometrik ortalama işlemleri, grup kararlarının toplanması için AHP uygulamasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Davies, 1994):

$$l_{ij} = \left(\prod_{k=1}^K l_{ijk} \right)^{1/K}, m_{ij} = \left(\prod_{k=1}^K m_{ijk} \right)^{1/K}, u_{ij} = \left(\prod_{k=1}^K u_{ijk} \right)^{1/K} \quad (49)$$

Burada;

$(l_{ijk}, m_{ijk}, u_{ijk})$ Örnek sayılarının fuzzy değerlendirmelerini ifade eder $k (k = 1, 2, \dots, K)$. Geometrik ortalamanın tercih edilmesinin en önemli nedeni, kriter ağırlıkları için bulanık karar matrisinde bir $\tilde{a}_{ij} = \frac{1}{\tilde{a}_{ji}}$ özelliğinin sağlanmasıdır (Eşitlik 50).

$$\tilde{A} = \begin{pmatrix} \tilde{1} & \tilde{a}_{12} & \tilde{a}_{13} & \dots & \tilde{a}_{1n} \\ \tilde{a}_{21} & \tilde{1} & \tilde{a}_{23} & \dots & \tilde{a}_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{a}_{n1} & \tilde{a}_{n2} & \dots & \dots & \tilde{1} \end{pmatrix} \quad (50)$$

$X = \{x_i\} i = 1, \dots, n$ eleman kümesi ve $G = \{g_j\} j = 1, \dots, n$ hedef kümesi olsun ve ardından her eleman için m-kapsam analiz değeri Eşitlik 51 ile elde edilir:

$$M_{g_i}^1, M_{g_i}^2, \dots, M_{g_i}^m, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (51)$$

$M_{g_i}^j (j = 1, 2, \dots, m)$ 'nin tüm elemanları TFN'leri ifade eder. i'inci öge açısından bulanık sentetik kapsamın değeri Eşitlik 52 ile hesaplanır:

$$S_i = \sum_{j=1}^m M_{g_i}^j \otimes \left[\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m M_{g_i}^j \right]^{-1} \quad (52)$$

$\sum_{j=1}^m M_{g_i}^j$ elde etmek için bulanık sayılar Eşitlik 53 ile toplanır:

$$\sum_{j=1}^m M_{g_i}^j = \left(\sum_{j=1}^m l_{ij}, \sum_{j=1}^m m_{ij}, \sum_{j=1}^m u_{ij} \right) \quad (53)$$

Daha sonra $\left[\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m M_{g_i}^j \right]^{-1}$, hesaplanabilmesi için Eşitlik 54 ve 55 kullanılır:

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m M_{gi}^j = \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m l_{ij}, \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m m_{ij}, \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m u_{ij} \right) \quad (54)$$

$$\left[\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m M_{gi}^j \right]^{-1} = \left(\frac{1}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m u_{ij}}, \frac{1}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m m_{ij}}, \frac{1}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m l_{ij}} \right) \quad (55)$$

Üçgen bulanık sayıları karşılık gelen en iyi bulanık olmayan performans (BNP) değerlerine dönüştürmek için alan merkezi (COA) yöntemi (Eşitlik 56) (Zhao & Govind, 1991) kullanılmıştır.

$$BNP_i = \frac{1}{3}(l_i + m_i + u_i), i = 1, 2, \dots, n \quad (56)$$

Son olarak, BNP değerleri normalize edilerek kriter ağırlıkları elde edilir (Eşitlik 57).

$$w_i = \frac{BNP_i}{\sum_{i=1}^n BNP_i}, i = 1, 2, \dots, n \quad (57)$$

3.3.6.7 EDAS Yöntemi

EDAS (Evaluation Based on Distance from Average Solution) yöntemi, Ghorabae ve arkadaşları (2015) tarafından geliştirilmiş bir ÇKKV yöntemidir. Bu yöntemin temel fikri, alternatiflerin kriterlerdeki ortalama değerlere olan uzaklıkların hesaplanması üzerine kurulmuştur. TOPSIS, VIKOR ve CP gibi ideal veya anti-ideal çözüme uzaklıkları hesaplamak yerine, ortalamadan pozitif uzaklık (PDA) ve ortalamadan negatif uzaklık (NDA) hesaplanır. Yöntem aşağıdaki adımları takip ederek uygulanabilir (Apan & Öztel, 2020; Keshavarz Ghorabae et al., 2015; Kundakcı, 2019):

Adım 1: Alternatifleri açıklayan en önemli kriterleri Eşitlik 58 ile belirlenir.

$$X_1 \quad X_2 \quad \dots \quad X_j \quad \dots \quad X_n$$

$$D = \begin{matrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_i \\ \vdots \\ A_m \end{matrix} \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1j} & \dots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2j} & \dots & x_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{i1} & x_{i2} & \dots & x_{ij} & \dots & x_{in} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{m1} & x_{m2} & \dots & x_{mj} & \dots & x_{mn} \end{bmatrix} \quad (58)$$

Adım 2: m tane alternatifi ve n tane kriteri içeren bir ÇKKV probleminin karar matrisi Eşitlik 41'deki gibi inşa edilir.

Adım 3: Ortalama çözüm Eşitlik 59 ile belirlenir:

$$AV = [AV_j]_{1 \times n}, \quad (59)$$

Burada;

$$AV_j = \frac{\sum_{i=1}^m x_{ij}}{m}. \quad (60)$$

Adım 4: Ortalamadan pozitif uzaklık (PDA) ve ortalamadan negatif uzaklık (NDA), kriterin tipine göre (fayda veya maliyet) aşağıdaki gibi hesaplanır (Eşitlik 61-66):

$$PDA = [PDA_{ij}]_{m \times n}, \quad (61)$$

$$NDA = [NDA_{ij}]_{m \times n}, \quad (62)$$

eğer j 'inci kriter fayda yönlü ise (Eşitlik 63-64):

$$PDA_{ij} = \frac{\max(0, (x_{ij} - AV_j))}{AV_j}, \quad (63)$$

$$NDA_{ij} = \frac{\max(0, (AV_j - x_{ij}))}{AV_j}, \quad (64)$$

eğer j 'inci kriter maliyet yönlü ise (Eşitlik 65-66):

$$PDA_{ij} = \frac{\max(0, (AV_j - x_{ij}))}{AV_j}, \quad (65)$$

$$NDA_{ij} = \frac{\max(0, (x_{ij} - AV_j))}{AV_j}, \quad (66)$$

Adım 5: Tüm alternatifler için PDA ve NDA uzaklıklarının ağırlıklı toplamları aşağıda gösterildiği gibi belirlenir (Eşitlik 67-68):

$$SP_i = \sum_{j=1}^n w_j PDA_{ij}, \quad (67)$$

$$SN_i = \sum_{j=1}^n w_j NDA_{ij}, \quad (68)$$

Burada w_j , j 'inci kriterin ağırlığıdır.

Adım 6: Her alternatif için SP ve SN değerlerinin normalleştirilmiş değerleri bulunur (Eşitlik 69-70):

$$NSP_i = \frac{SP_i}{\max_i SP_i}, \quad (69)$$

$$NSN_i = 1 - \frac{SN_i}{\max_i SN_i}, \quad (70)$$

Adım 7: Alternatiflerin AS , değerlendirme skorları Eşitlik 71 ile hesaplanır:

$$AS_i = \frac{1}{2} (NSP_i + NSN_i), \quad (71)$$

Adım 8: AS değerlerinin azalan sırasına göre alternatifler sıralanır. En yüksek AS değerine sahip olan alternatif en iyi alternatiftir.

3.3.7 İstatistik Yöntem

Üretilen kompozitlerin analizleri sonucunda elde edilen veriler basit varyans analizi (BVA) ile değerlendirilmiştir. Örneklerin arasındaki değişimlerin anlamlı olup olmadıkları değerlendirilmiştir. Değerlerin anlamlı farklılık oluşturduğu durumlarda farklılıklar DUNCAN testi ile karşılaştırılmıştır. İstatistiki analizler için SPSS 16.0 paket programı kullanılmıştır. Ayrıca Microsoft Office Programları kullanılarak örneklere ait verilerin aritmetik ortalamaları, standart sapma ve varyasyon katsayıları hesaplanmıştır. İstatistiksel analizler %95 güven aralığında gerçekleştirilmiştir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Polihidroksibütürat (PHB) ve Polilaktik asit (PLA) biyopolimerlerinin odun partikülleri ile karışımları çalışılmıştır. Böylece biyopolimer odun karışımlarının malzeme özellikleri çalışılmış olacaktır. Polimer ve odun arasında uyumluluğu iyileştirmek için Maleik anhidrid polietilen (MAPE) kullanılmıştır. Ayrıca polipropilen (PP) matrikslerin PLA ve PHB polimerlerle karışımları ve odun karışımları çalışılmıştır.

Bu araştırma iki kısımda gerçekleştirilmiştir. Birinci kısımda PHB ve PLA termoplastikler içerisine odun unu ilavesi yapılarak 16 grup elde edilmiştir. İkinci kısımda ise PP matrksine; PLA, odun unu ve MAPE ilave edilerek farklı 16 grup elde edilmiştir. Toplamda bu çalışma için 32 farklı örnek üzerinde yapılan deney ve ölçümlere ait bulgular ve tartışma kısmı bu bölümde verilmiştir.

4.1 I. Kısım: PHB ve PLA Odun Kompozitlerine Ait Bulgular

Bu kısımda biyoplastiklerin özellikleri üzerinde ısı işlem görmüş odun ununun etkilerini belirlemek için PHB ve PLA kompozitleri içerisine %10 ve %30 oranında ısı işlem görmüş ve görmemiş odun unu ilave edilmiştir. Elde edilen kompozitlerin fiziksel, mekanik, morfolojik, termal ve yapısal özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen fiziksel, mekanik ve termal özelliklere ait veriler kullanılarak çok kriterli karar verme yöntemiyle kompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin optimizasyonu ve detaylı malzeme analizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan testlere ait bulgular ve tartışma başlıklar halinde aşağıda verilmiştir.

4.1.1 Fiziksel Özellikler

Kompozitlerin fiziksel özellikleri, kullanım yerlerinde mekanik performansı ve dayanıklılığını etkilemektedir. Bu sebeple kompozitlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacı ile örneklere yoğunluk, su alma ve kalınlığına şişme miktarının tayini aşağıda belirtilen yöntemler ile yapılmıştır.

4.1.1.1 Yoğunluk

Çalışmada elde edilen yoğunluk verilerinin gruplar içerisinde ve gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığına varyans analizi ile bakılmıştır. Varyans analizi Tablo 4.1’de verilmiştir. Elde edilen verilere göre kompozitlerin yoğunlukları anlamlı bir farklılık göstermiştir. Duncan analizi yapılan yoğunluk değerlerinin farklı olduğu ve yoğunluklar arasındaki ilişkinin anlamlı olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi sonuçları Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.1: Kompozitlerin yoğunluk değerlerine ait varyans analizi

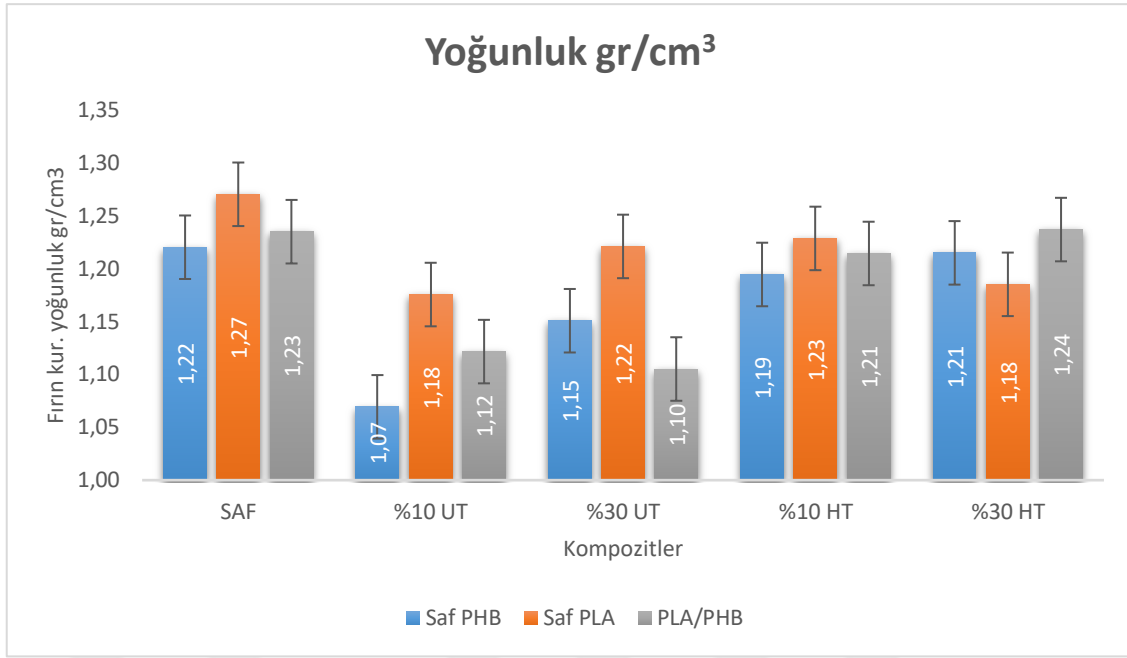
	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F*	Önem Seviyesi
Gruplar Arasında	0,03	14	0,00218	2,6	0,0042
Gruplar İçinde	0,06	75	0,00084		
Toplam	0,09	89			

* $p \leq 0.05$

Tablo 4.2: Kompozitlerin yoğunluk değerlerine ait Duncan testi

Örnekler	Yoğunluk (g/cm³)	Duncan Test
Saf PHB	1,22	A
PHB/PLA+%30UT	1,21	AB
PHB+%10HT	1,22	ABC
PLA/PHB	1,22	ABC
PHB+%10UT	1,22	ABCD
PHB+%30UT	1,23	ABCDE
PHB+%30HT	1,24	BCDE
PLA+%30HT	1,24	BCDE
PHB/PLA+%10HT	1,24	BCDE
PLA+%30UT	1,24	BCDE
PHB/PLA+%10UT	1,25	BCDE
Saf PLA	1,25	CDE
PLA+%10UT	1,25	CDE
PHB/PLA+%30HT	1,26	DE
PLA+%10HT	1,27	E

Yoğunluk, özellikle mekanik özellikler üzerinde büyük etkiye sahiptir. Elde edilen karışımların yoğunlukları ile mekanik özellikleri arasındaki ilişkiyi anlayabilmek için kompozitlerin yoğunluk değerleri belirlenmiştir. Kompozitlerin yoğunlukları Şekil 4.1’de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Saf ve odun unu ilaveli PLA PHB biyokompozitlerinin yoğunluk değerleri

Şekle bakıldığında saf biyopolimere odun ilavesi, odunda hava boşluklarının olması sebebiyle yoğunluğu azalmıştır (Buna karşın odun unu ilavesi artarken yoğunlukta bir artış olmuştur). Isıl işlemlili odun da ise bu azalma daha azdır. Bu durum ısıl işlem sürecinde meydana gelen hücre çökmeleri ve kısmi yoğunlaşma ile açıklanabilir. Odun unu artarken de artışlar daha az olmuştur.

Kompozitlerin içerisinde; en yüksek yoğunluk %30 HT odun unu ilaveli PLA/PHB kompozit için 1.24 gr/cm³ olarak tespit edilmiştir. En düşük yoğunluk 1.079gr/cm³ olarak %10 UT ilaveli PHB kompozitlerinde bulunmuştur. PHB örneklerine ısıl işlem görmüş ve görmemiş odun unu ilavesinin PHB kompozitlerinin yoğunluğunu %2-16 oranında düşürdüğü tespit edilmiştir. PLA örneklerinde de UT ve HT odun unu ilavesinin yoğunluğu düşürdüğü ve azalma oranı %3-7 arasında değiştiği bulunmuştur. PHB/PLA karışımında odun unu ilavesinin diğer kompozitlere göre yoğunluğu daha az düşürdüğü tespit edilmiştir. Sonuç olarak odun ısıl işlem görmüş ya da görmemiş olsun yoğunluğu azalmıştır. Yapılan tek yönlü varyans analizi sonucunda bu azalma oranlarının istatistikî olarak anlamlı olduğu görülmüştür.

Al (2015) benzer bir çalışmada PLA ve PHB biyopolimerleri içerisine nano fibril selüloz ve nano kil ilave etmiş sonrasında örneklerin yoğunluklarını kontrol örnekleri ile

karşılaştırmıştır. Tüm örneklerin yoğunluklarının kontrol örneklerinden daha düşük olduğunu ve PHB örneklerinin PLA örneklerine göre yoğunluklarının daha fazla düştüğünü rapor etmiştir. Çalışmamızda benzer sonuçlar elde edilmiştir. Farklı bir çalışmada PLA içerisine ilave edilen %20 ligninin kompozitin yoğunluğunu %15,8 artırdığı belirtilmiştir (Liu vd., 2019). Çalışmamızda ise odun unun PLA kompozitlerin yoğunluğunu düşürdüğü tespit edilmiştir.

4.1.1.2 Su Alma ve Kalınlığına Şişme

Çalışmada elde edilen su alma ve kalınlığına şişme verilerinin gruplar içerisinde ve gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığına varyans analizi ile bakılmıştır. Varyans analiz sonuçları Tablo 4.3'te verilmiştir. Elde edilen verilere bakıldığında örneklerin su alma miktarları arasında anlamlı bir farklılık olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen verilere yapılan Duncan testi Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.3: Kompozitlerin kalınlığına şişme değerlerine ait varyans analizi

	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F*	Önem Seviyesi
Gruplar Arasında	15763,93	14	1126	15	0
Gruplar İçinde	5550,17	75	74		
Toplam	21314,1	89			

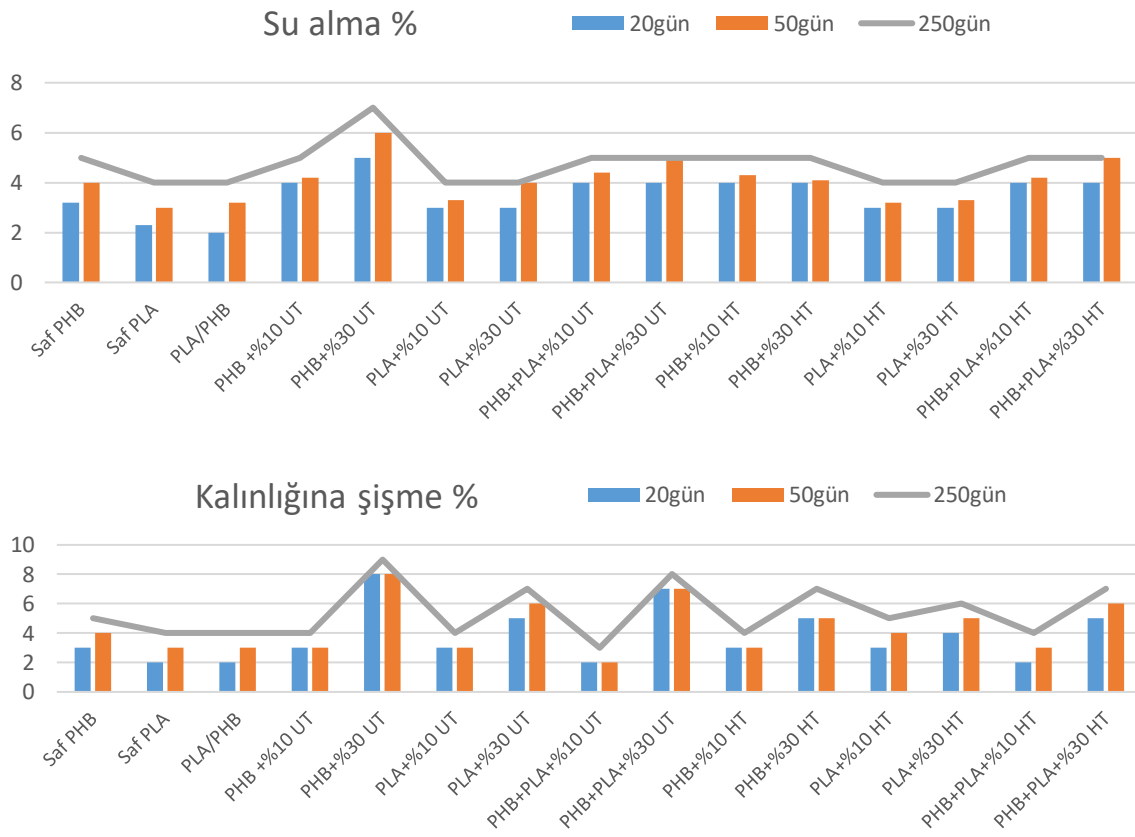
*p ≤ 0.05

Tablo 4.4: Kompozitlerin kalınlığına şişme değerlerine ait Duncan analizi

Örnekler	Duncan Test
Saf PHB	A
PLA+%30HT	AB
PLA+%30UT	ABC
PHB+%10HT	ABC
PHB/PLA+%10HT	BC
PLA/PHB	BC
PHB+%30UT	BC
PLA+%10HT	CDE
PHB+%30HT	CDE
PHB/PLA+%30UT	EF
PHB/PLA+%30HT	EF
PHB/PLA+%10UT	EF
PHB+%10UT	EF
Saf PLA	E
PLA+%10UT	F

Örneklerin 20 gün 50 gün ve 250 gün sonundaki su alma ve şişme miktarlarına ait değerler Şekil 4.2’te verilmiştir. Fırın kurusu kalınlık ile 20. gün sonunda su içerisinde çıkarılan örneklerin kalınlıkları karşılaştırıldığında en fazla kalınlığına şişmenin 8. grup olan %30 odunu ilaveli PLA kompozitlerinde olduğu tespit edilmiştir. Üretilen kompozitlerden odunu miktarı artışının şişme miktarının da artmasına sebep olduğu tespit edilmiştir. 50 gün sonunda örneklerin şişme miktarlarında %1’lik bir artış tespit edilmiştir. 250. gün sonunda da aynı şekilde %1-2’lik bir artış tespit edilmiştir.

Örneklerin 20.gün sonunda su alma miktarlarına bakıldığında en az su alma miktarının ise 9. grup olan %10 ısıtılmış odunu ilaveli PLA örneklerinde olduğu tespit edilmiştir. Yapılan deneyde odunu ilavesinin örneklerin su alma miktarlarını artırdığı görülmektedir. Şişme miktarındaki benzer şekilde su alma miktarlarında da 50. ve 250. gün sonunda örneklerde %1-2’lik bir artış tespit edilmiştir.



Şekil 4.2: Biyokompozitlerin kalınlığına şişme ve su alma miktarları

4.1.1.3 Renk Ölçümü

Kompozitlerin renkleri ve görünüşü uygulama yerinde önemli bir faktör olduğu için özellikle ısıtma işlemi uygulanmış kompozitlerin nasıl bir farklılık oluşturduğu araştırılmıştır. Bu bağlamda da %30 UT ve HT ilaveli kompozitler kullanılmıştır. Üretilen kompozitlerin renk parlaklığı (L), kırmızı renk tonu (a) ve sarı renk tonu (b) değerleri Tablo 4.5'te verilmiştir. Isıtma işlemi görmüş odun unu ilavesinin kompozitlerin L değerlerini azalttığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde ısıtma işlemi görmüş odun unu ilavesi kompozitlerin a ve b değerlerini düşürmüştür.

Tablo 4.5: Kompozitlerin renk ölçümü sonuçları

Formülasyonlar	RENK DEĞERLERİ		
	L	a	b
Saf PHB	67.95	1.68	-0.34
Saf PLA	47.79	-0.46	3.45
PLA/PHB	73.71	-0.88	3.09
PHB+%30 UT	65.00	3.46	0.45
PLA+%30 UT	56.77	3.39	4.63
PHB+PLA+%30 UT	55.12	3.27	-6.53
PHB+%30 HT	40.27	0.11	-0.05
PLA+%30 HT	31.87	2.15	1.09
PHB+PLA+%30 HT	38.77	1.40	0.46

Michel ve Billington (2012) kenevir lifi ilave ettikleri PHB kompozitlerin hızlı yaşlandırma sonucunda hızlı bir şekilde moleküler ağırlık kaybı yaşadığı ve renk değerlerinde solma meydana geldiğini rapor etmişlerdir. Benzer şekilde PLA ve PHB biyo polimerlerini Maleik anhidrit (MA) ile muamele etmiş ve 2000 saat ultra violet (UV) ışık ile hızlı yaşlandırma yapmıştır. Örneklerin kontrol örneklerine göre renk değişiminin fazla olduğunu rapor etmişlerdir. MA ilavesinin yaşlandırma öncesinde kompozit özelliklerini iyileştirirken hızlı yaşlandırma sonrasında bir değişim yapmadığını belirtmiştir. Odun unu ilavesi ile yapılan bazı çalışmalarda biyokompozit örneklerinde oluşan ağarmaların ligninin UV ışını altında fotodegradasyona ve oksidasyona uğraması sebebiyle gerçekleştiği bildirilmiştir (Peng vd., 2014; Chen vd., 2016).

4.1.2 Mekanik Özellikler

Elde edilen biyopolimere kompozitlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için örneklerin çekme direnci, çekmede elastikiyet modülü, eğilme direnci, eğilmede elastikiyet modülü

ve çentikli şok direncine bakılmıştır. Test sonuçlarına ait bulgular ve tartışmalar aşağıda verilmiştir.

4.1.2.1 Çekme Direnci ve Çekmede Elastikiyet Modülü

Çekme ve çekmede elastikiyet modülü verilerinin anlamlı olup olmadığına varyans analizi yapılarak bakılmıştır. Elde edilen verilere göre üretilen kompozitler arasındaki çekme ve çekmede elastikiyet modülü değerlerinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu tespit edilmiştir. Çekme direncine ait varyans analizi Tablo 4.6'da ve çekmede elastikiyet modülüne ait varyans analizi Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.6: Biyopolimer kompozitlerinin çekme direncine ait varyans analizi

	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F*
Gruplar Arasında	17082,778	14	1220,198	516,174
Gruplar İçinde	196,206	83	2,364	
Toplam	17278,984	97		

* $p \leq 0.05$

Tablo 4.7: Biyopolimer kompozitlerinin çekmede elastikiyet modülüne ait varyans analizi

	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F*
Gruplar Arasında	7,286	14	,520	47,811
Gruplar İçinde	,795	73	,011	
Toplam	8,081	87		

* $p \leq 0.05$

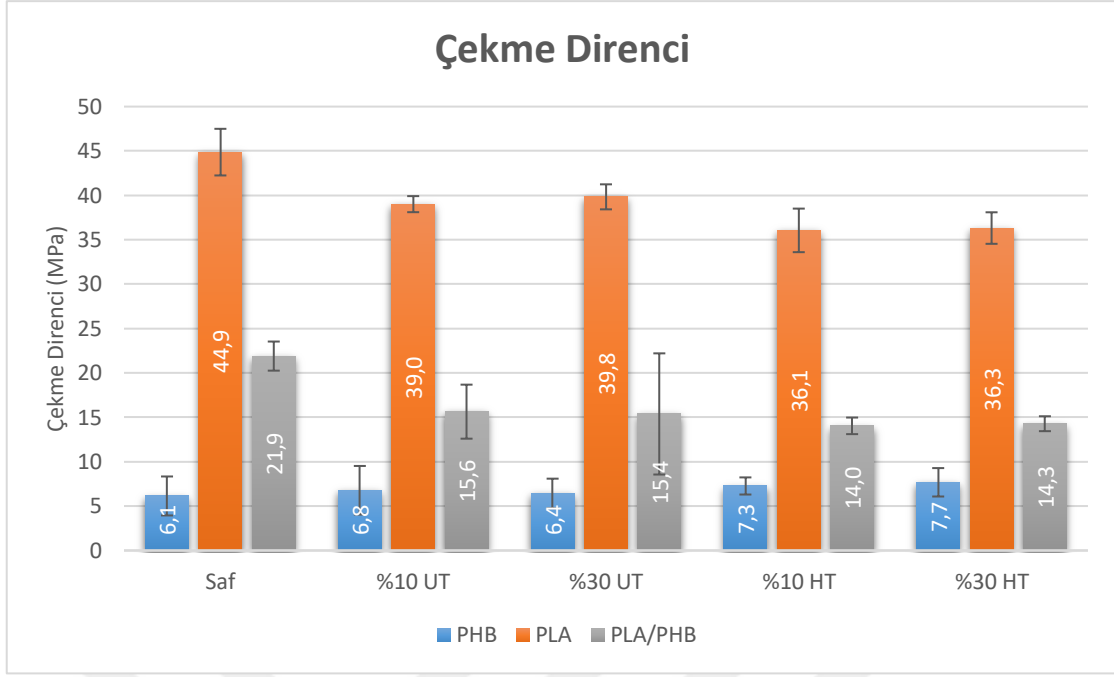
Çekme direncine ve çekmede elastikiyet değerlerine Duncan testi yapılmış ve değerlerin benzerlik göstermediği ve aralarında anlamlı farklar olduğu tespit edilmiştir. Duncan testine ait veriler Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8: Kompozitlerin çekme ve çekmede elastikiyet modülü Duncan testi

Kompozitler	Çekme Direnci (MPa)	Çekmede Elastikiyet Modülü (GPa)
Saf PHB	6.1 (± 0.5) A	0.6 (± 0.1) AB
PHB+% 10UT	6.8 (± 0.9) A	0.6 (± 0.1) AB
PHB+% 30UT	6.4 (± 0.3) A	0.5 (± 0.1) A
PHB+% 10HT	7.3 (± 1.0) A	0.5 (± 0.0) AB
PHB+% 30HT	7.7 (± 1.1) A	0.6 (± 0.0) B
Saf PLA	44.9 (± 2.7) G	1.2 (± 0.1) FG
PLA+% 10UT	39.0 (± 2.6) F	1.3 (± 0.1) G
PLA+% 30UT	39.8 (± 0.9) F	1.5 (± 0.2) H
PLA+% 10HT	36.1 (± 2.0) E	1.2 (± 0.1) FG
PLA+% 30HT	16.3 (± 1.8) C	1.2 (± 2.0) FG
PLA/PHB	21.9 (± 1.7) D	0.9 (± 0.0) CD
PHB/PLA+% 10UT	15.6 (± 1.4) BC	0.8 (± 0.1) C
PHB/PLA+% 30UT	15.4 (± 1.1) BC	1.1 (± 0.0) EF
PHB/PLA+% 10HT	14.0 (± 0.9) B	0.9 (± 0.0) CD
PHB/PLA+% 30HT	14.3 (± 0.9) B	1.0 (± 0.1) DE

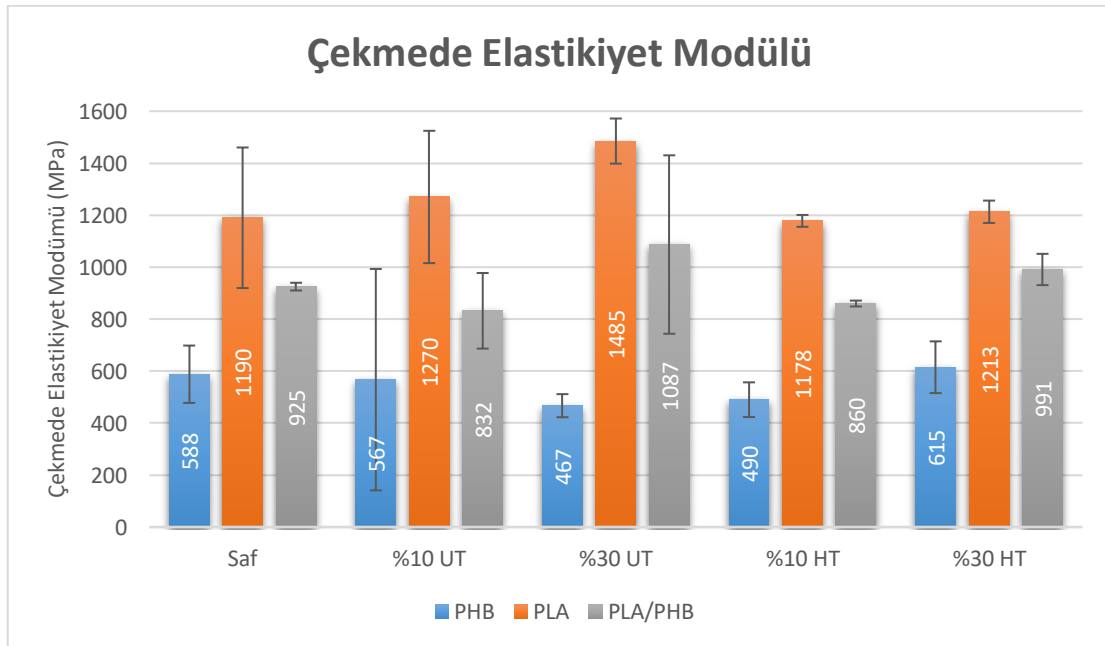
Şekil 4.3'e bakıldığında PHB'nin çekme direncinin PLA ile karışımı ile arttığı görülmektedir. Bu durum PHB ile PLA'nın %50-50 karışımlarının PHB'nin saf kullanımlarına göre daha iyi olduğu görülmüştür. Saf PHB'nin çekme direnci hem UT hemde HT ilavesi ile %5-25 oranında artmıştır. PLA'nın çekme direnci ise hem UT hemde HT ilavesi sonucu düşmüştür. En yüksek azalma oranı da HT ilavesi sonucunda olduğu belirlenmiştir.

Odun unu ilavesi sonrasında en yüksek %30 odun unu ilave edilmiş PLA örneklerinde çekme direnci 39,3 Mpa olarak belirlenmiştir. Çekme direnci en düşük olan kompozit ise %30 odun unu ilave edilmiş PHB örneği için 7,4 Mpa olarak tespit edilmiştir. PHB içeren örneklerin diğer örneklere göre daha düşük çekme direncine sahip olduğu Şekil 4.3'te görülmektedir. Bu durumun sebebi PHB'nin en büyük dezavantajı kırılğan yapısından kaynaklanmaktadır bu sebeple PLA ile karışımlarının kullanılması daha doğru olacaktır. PLA içeren kompozitler için odun ilavesi olumsuz sonuçlar göstermiştir. PLA/PHB karışımlarına bakıldığında ise PLA'ya benzer bir eğilim görülmektedir. Sonuç olarak Hem PLA hemde PLA/PHB karışımlarının çekme direnci hem UT hemde HT ilavesi ile azalmıştır buna karşın PHB için odun unu ilavesi olumlu sonuçlar göstermiştir.



Şekil 4.3: Çekme direnci sonuçları

Çekmede elastikiyet modülüne bakıldığında saf polimerler için en düşük modül (588 MPa) PHB için ve en yüksek değer (1190 MPa) PLA için belirlenmiştir. İki polimer karışımı sonucu çekme modülü iki polimer molekülü arasında 925 MPa olarak gerçekleştiği bulunmuştur.



Şekil 4.4: Biyokompozitlerin çekmede elastikiyet modülü sonuçları

Odon unu ilavesi PHB kompozitlerin çekme direncini düşürmüştür. Aynı şekilde %10 HT odun unu ilavesi de çekme modülünü 490 MPa'ya kadar (%17 oranında) düşürmüştür. Buna karşın %30 HT odun unu ilavesi sonrasında çekme modülü %5 artışı ve 655 MPa ile en yüksek çekme modülüne ulaşmıştır.

PLA polimeri içerisine odun unu ilavesi arttıkça çekmede elastikiyet modülünü artırdığı tespit edilmiştir. Buna karşın %10 HT ilavesi ile düştüğü belirlenmiştir. %30 HT odun unu ilavesi ile çekme modülü artarak 1213 MPa olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.4). PLA/PHB karışımları içerisine %10 odun unu ilavesi çekmede elastikiyet modülünü düşürürken %30 ilave edildiğinde 1087 MPa'ya yükselttiği tespit edilmiştir. Odun unu miktarı arttıkça kompozit içerisinde daha elastik bir yapı oluşmuştur. Odun unu %30 miktarının altında kompozit matriks içerisinde homojen bir dağılım göstermemiş ve elastikiyete bir etkisi olmamıştır. Odun unu miktarındaki artışın matriks içerisinde daha homojen bir dağılım oluşturduğu sonucu çıkartılabilir. PLA ve PHB karışımlarında ısı işlem görmüş odun ilavesiyle %10 ilave oranı için 860 MPa ve %30 ilave oranı ile çekme modülünün 990 MPa'ya ulaştığı belirlenmiştir. Yapılan bir çalışmada kompozit yoğunluklarının çekme direncini etkilediği ve yoğunluk azaldıkça çekme direncinin de azaldığı belirtilmiştir (Bhagia vd., 2020). Çalışmamızda da benzer sonuç elde edilmiştir kompozitlerin yoğunlukları azaldıkça çekme dirençlerinde azalma tespit edilmiştir. Saf PLA içerisine ilave edilen odun unu kompozit yoğunluklarını azaltmış ve çekme direncini düşürmüştür.

Literatür incelendiğinde biyopolimerlerin selüloz ve odun ilavesi ile kompozitleri çalışılmıştır. Yapılan bir çalışmada Jonoobi ve arkadaşları (2010) PLA kompozitlerin içerisine %5 selüloz nanofibril (CNF) ilavesi ile çekme direncini 58.9 Mpa'dan 71 Mpa'ya çıkarttığı belirlenmiştir. Bu artışa selüloz nanofibrillerin PLA matriks içerisinde iyi bir karışım sağladığı ve selülozun lif yapısı ile de matriks içerisinde moleküllerin birbirine tutunmasını artırdığını rapor etmişlerdir. Plastikleştirici ilave kimyasallarda çekme direncini artırmak için kullanılmaktadır. Herrera vd (2015) yaptıkları bir çalışmada plastikleştirici ilaveli PLA kompozitlerin içerisine %1 CNF ekleyerek çekme direncini artırmayı başarmışlardır. CNF eklenmesiyle PLA'nın elastikiyet modülündeki artış hidrojen bağlarının artması, oluşan sertlik ve liflerin yüksek kristalinite değerleriyle ilişkili olduğu düşünülmektedir.

4.1.2.2 Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü

Eğilme direncine ait varyans analizi Tablo 4.9’de ve eğilmede elastikiyet modülüne ait veriler Tablo 4.10’da verilmiştir. Eğilme direncine ve eğilmede elastikiyet değerlerine Duncan testi yapılmış ve değerlerin farklılık gösterdiği ve aralarında anlamlı olduğu tespit edilmiştir. Duncan testine ait veriler Tablo 4.11’de verilmiştir.

Tablo 4.9: Biyopolimer kompozitlerinin eğilme direncine ait varyans analizi

	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F*
Gruplar Arasında	46219,313	14	3301,380	981,367
Gruplar İçinde	292,673	87	3,364	
Toplam	46511,987	101		

*p ≤ 0.05

Tablo 4.10: Biyopolimer kompozitlerinin eğilmede elastikiyet modülüne ait varyans analizi

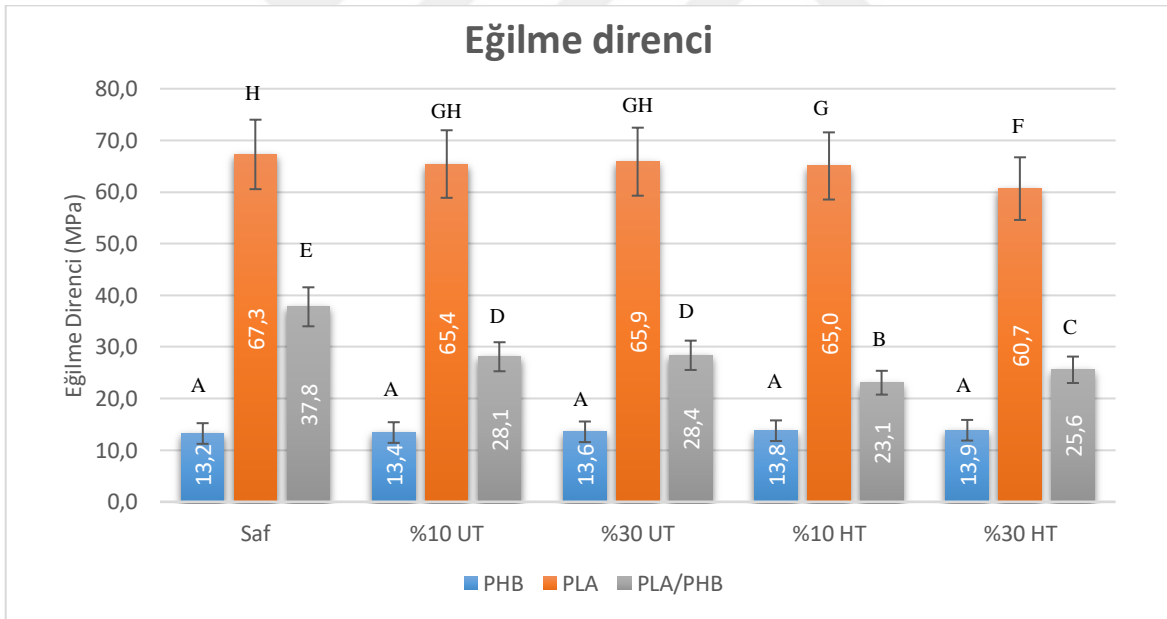
	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F*
Gruplar Arasında	91,151	14	6,511	357,122
Gruplar İçinde	1,623	89	0,018	
Toplam	92,774	103		

*p ≤ 0.05

Tablo 4.11: Eğilme ve eğilmede elastikiyet modülüne ait duncan analizi

Kompozitler	Eğilme Direnci (MPa)	Eğilmede Elastikiyet Modülü (GPa)
Saf PHB	13.2 (±1.3) A	0.9 (±0.1) A
PHB+% 10UT	13.4 (±0.9) A	1.1 (±0.0) B
PHB+% 30UT	13.6 (±0.7) A	1.3 (±0.2) C
PHB+% 10HT	13.8 (±0.6) A	1.1 (±0.1) B
PHB+% 30HT	13.9 (±0.3) A	1.6 (±0.3) D
Saf PLA	67.3 (±2.2) H	3.1 (±0.1) G
PLA+% 10UT	65.4 (±2.6) GH	3.4 (±0.1) H
PLA+% 30UT	65.9 (±2.7) GH	4.0 (±0.2) I
PLA+% 10HT	65.0 (±1.7) G	3.4 (±0.1) H
PLA+% 30HT	60.7 (±3.8) F	3.4 (±0.2) H
PLA/PHB	37.8 (±2.3) E	2.1 (±0.1) F
PHB/PLA+% 10UT	28.1 (±1.4) D	1.9 (±0.1) E
PHB/PLA+% 30UT	28.4 (±1.3) D	2.3 (±0.1) F
PHB/PLA+% 10HT	23.1 (±0.9) B	1.7 (±0.1) D
PHB/PLA+% 30HT	25.6 (±1.4) C	2.1 (±0.2) F

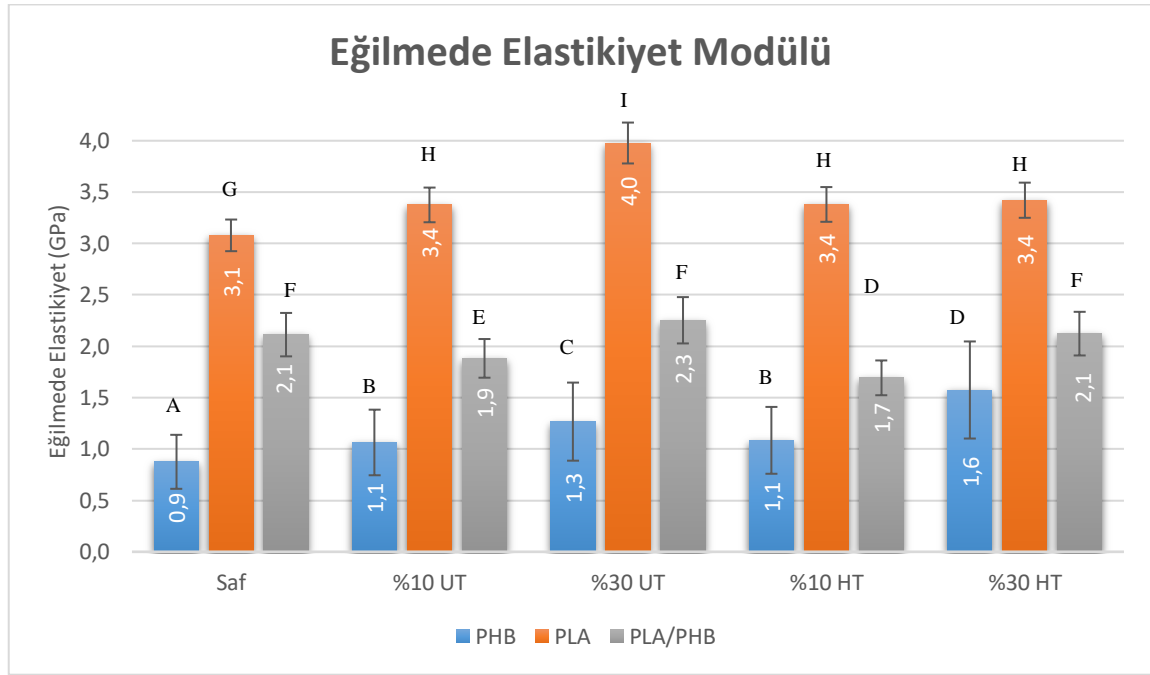
Saf PHB, PLA ve PLA/PHB karışımların eğilme dirençlerine bakıldığında en düşük eğilme direnci 13,2 MPa ile PHB, en yüksek eğilme direnci 67,3 MPa ile PLA polimerlerinde belirlenmiştir. İki polimerin karışımı olan PLA/PHB’de ise eğilme direnci 37,5 MPa olarak saptanmıştır. PHB biyopolimerine odun unu ilavesi eğilme direncini artırmıştır. Ayrıca ısı işlem görmüş odun ilavesi sonrasında eğilme direncindeki artış hayli düşük olarak gerçekleşmiştir. PLA polimerine ısı işlem görmüş ve görmemiş odun unu ilavesi genellikle eğilme direncini düşürmüştür. Bu durumun PLA’nın poroz yapısından kaynaklandığı ayrıca her iki odun tipi de bu poroz yapıda kırılabilirliği artırdığı için PLA kompozitlerinde eğilme direnci düşmüştür. Isıl işlem görmüş odun da ise daha ciddi düşüşler meydana gelmiş ve %30 HT odun unu ilavesi sonucunda eğilme direnci 60,7 MPa’ya kadar düşmüştür. PLA/PHB karışımına bakıldığında ise odun unu ilavesinin eğilme direncini düşürdüğü ve PLA ile benzer bir azalma trendine sahip olduğu saptanmıştır. Isıl işlemli odun unu ve kontrol odun unu ilaveli kompozitlere ait eğilme dirençleri Şekil 4.5’te verilmiştir.



Şekil 4.5: PHB, PLA ve PHB/PLA karışımlarına ait eğilme direncine ait sonuçlar

Eğilmede elastikiyet modülüne bakıldığında en düşük elastikiyetin saf PHB biyopolimerinde olduğu tespit edilmiştir. PHB biyopolimerine odun unu ilavesi sonrasında eğilmede elastikiyet modülü %30 UT ilavesi ile 1,3GPa ve %30 HT ilavesi ile 1,6 GPa’ya ulaşmıştır. Buradan da odun unu ilavesinin iki tipinin de PHB’nin eğilmede elastikiyet direncini artırdığı tespit edilmiştir. En yüksek elastikiyet modülüne sahip olan PLA

polimerine odun unu ilavesi sonrasında eğilmede elastikiyet modülü yükselmiş ve en yüksek elastikiyet modülü %30 UT ilavesinde 4 GPa olarak belirlenmiştir. PHB/PLA karışımına odun unu ilavesi eğilmede elastikiyet modülünü %30 ilave oranında kısmen artırarak 2,3 GPa'a çıkarmıştır. Diğer ilave oranlarında herhangi bir iyileşme tespit edilmemiştir. Kompozitlerin eğilmede elastikiyet modülleri Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6: PHB, PLA ve PHB/PLA karışımlarına ait eğilmede elastikiyet modülüne ait sonuçlar

Yapılan benzer çalışmalarda Gunning vd. (2013) yaptıkları bir çalışmada Kenevir/PHB ve Liyosel/PHB kompozitlerin eğilmede elastikiyet modülünü araştırmışlardır. Örneklerin lif ilavesi arttıkça eğilmede elastikiyet modüllerinin arttığını tespit etmişlerdir. Benzer şekilde Singh ve Mohanty (2007) odun unu ilavesinin PHB kompozitlerin elastikiyet modülünü artırdığını bildirmişlerdir. Odun unu ilaveli PHBV örneklerinin eğilme direncini 30 Mpa olarak rapor etmişlerdir. Dong vd. (2014) PLA matriks içerisine Hindistan cevizi (CF) dolgu maddesi kullanarak ürettikleri örneklere eğilme testi yapmışlardır. CF oranının artırılması ile elastikiyet modülünün de arttığını rapor etmişlerdir. Buna karşın lif takviyesinin eğilme direncini düşürdüğü tespit etmişlerdir. Sebep olarak ise CF ile PLA arasında oluşan zayıf arayüzey bağlarını neden göstermişlerdir (Dong vd., 2014). Arwinfar vd. (2016) yaptıkları bir çalışmada 120°C, 150°C ve 180°C sıcaklıklarda 30 veya 120 dakika ısıl işlem görmüş odun unu (%50 oranında) ilave ettikleri PP (%3 MAPE

uyumlaştırıcısı kullanarak ürettikleri) kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Genel olarak ısı işlem görmüş odun unu ilavesinin örneklerin mekanik özelliklerini azalttığını rapor etmişlerdir. En iyi örneğin ise 150°C’de 30 dakika ısı işlem görmüş odun ilaveli örnek olduğunu belirtmişlerdir.

4.1.2.3 Çentikli Şok Direnci

Hazırlanan kompozitlerin çentikli şok direnci değerlerinin sonuçlarının anlamlı olup olmadığına varyans analizi ile bakılmıştır. Yapılan analiz sonucunda elde edilen değerlerin anlamlı olup olmadığı görülmüştür (Tablo 12). Elde edilen verilere yapılan Duncan testi sonucunda kompozitlerin çentikli şok direncinin farklı olduğu ve istatistiksel olarak aralarında anlamlı olduğu görülmüştür. Tablo 4.13’de kompozitlerden elde edilen verilere uygulanan Duncan testi sonuçları gösterilmiştir.

Tablo 4.12: Biyopolimer kompozitlerinin çentikli şok direncine ait varyans analizi

	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F*
Gruplar Arasında	28,471	14	2,034	59,908
Gruplar İçinde	2,037	60	,034	
Toplam	30,507	74		

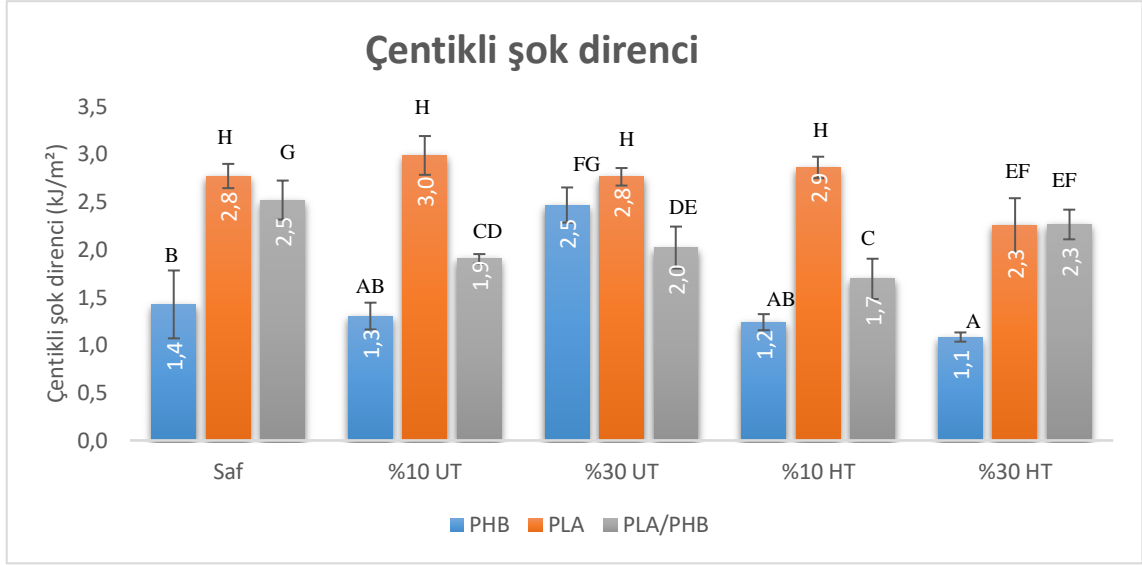
*p ≤ 0.05

Tablo 4.13: Kompozitlerin çentikli şok direncine ait Duncan testi

Kompozitler	Çentikli Şok Direnci (kJ/m²)
Saf PHB	1.4 (±0.4) B
PHB+% 10UT	1.3 (±0.1) AB
PHB+% 30UT	2.5 (±0.2) FG
PHB+% 10HT	1.2 (±0.1) AB
PHB+% 30HT	1.1 (±0.0) A
Saf PLA	2.8 (±0.1) H
PLA+% 10UT	3.0 (±0.2) H
PLA+% 30UT	2.8 (±0.1) H
PLA+% 10HT	2.9 (±0.1) H
PLA+% 30HT	2.3 (±0.3) EF
PLA/PHB	2.5 (±0.2) G
PHB/PLA+% 10UT	1.9 (±0.0) CD
PHB/PLA+% 30UT	2.0 (±0.2) DE
PHB/PLA+% 10HT	1.7 (±0.2) C
PHB/PLA+% 30HT	2.3 (±0.2) EF

Saf polimerlere bakıldığında en düşük şok direnci $1,4 \text{ kJ/m}^2$ ile PHB için tespit edilirken en yüksek direnç 3 kJ/m^2 ile PLA+10UT polimeri için tespit edilmiştir. PHB biyopolimerine %30 HT ilavesi sonrası en yüksek direnç değeri ($1,6 \text{ kJ/m}^2$) elde edilmiştir. PLA polimerine odun unu ilavesi sonrasında en yüksek şok direnci %10 UT için elde edilmiştir. Gerek PLA ve gerekse PHB polimerinde diğer ilave oranlarında önemli bir değişim meydana gelmemiştir. PHB/PLA karışımına odun ilavesi sonrasında hem ısıl işlem görmüş hem de görmemiş odun unu ilavesi çentikli şok direncinde olumlu bir değişime yol açmamıştır. En yüksek azalma oranı ise %10 HT ilavesi sonrasında $1,7 \text{ kJ/m}^2$ olarak gerçekleşmiştir. Çentikli şok direncine ait değerler Şekil 4.7’de gösterilmiştir.

Singh vd. (2008) yaptıkları bir çalışmada PHBV kompozitlere odun lifi ilavesinin çentikli şok direncini düşürdüğünü rapor etmişlerdir. Gunning vd. (2013) PHB kompozitler içerisine ilave ettikleri %10, %20 ve %30 oranlarında jüt, kenevir ve liyosel lifinin çentikli şok direnci etkilerini incelemişlerdir. Şok direncinin eğilme direnci değerleri ile ters orantılı olarak değişim gösterdiğini rapor etmişlerdir. Lif ilavesinin şok direncini azalttığı sonucuna varmışlardır. Wang vd. (2014) PLA kompozitler üzerine yaptıkları benzer çalışmalarda bambu lifini kompozitlerin mekanik özelliklerini azalttığını ve uyumlaştırıcılar kullanılmadan matriks ile dolgu maddeleri arasında iyi bir bağlanma sağlanamadığı rapor etmişlerdir. %5 ve %10 Chitosan ilaveli PLA kompozitlere %10 ve %20 odun unu ilavesinin kompozitlerin eğilme ve çekme dirençlerine paralel olarak çentikli şok direncinde de düşmeye neden olduğu bildirilmiştir (Altuntas ve Aydemir, 2019). Aydemir ve Gardner (2020) benzer şekilde odun unu miktarının artığında PHB kompozitlerin çentikli şok direnci değerlerinin azaldığını bildirmişlerdir.



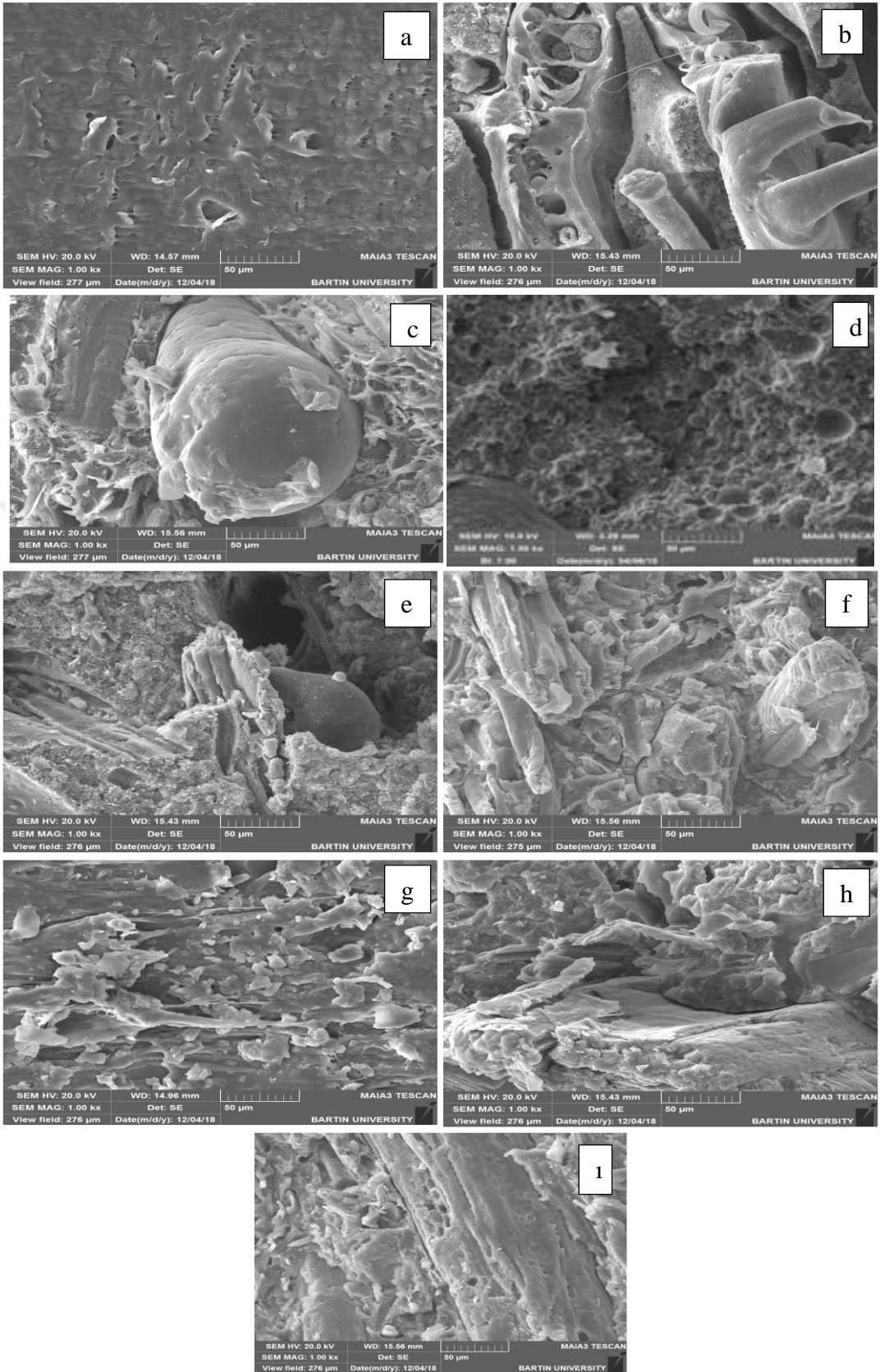
Şekil 4.7: PHB biyokompozitlerin çentikli şok direnci değerleri

4.1.3 Morfolojik Özellikler

PHB ve PLA termoplastiklerine ısıl işlem görmüş ve görmemiş odun unu ilavesi ile hazırlanan biyokompozit örneklerin partikül, lif ve matris etkileşimleri SEM testi ile incelenmiştir.

4.1.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM ile çekme testi örneklerinin kırılma kesitlerinin incelenmesiyle morfolojik yapı analiz edilmiştir. Şekil 4.8 Saf PHB, PLA, PHB/PLA ve ısıl işlem görmüş ve görmemiş odun unu ilaveli biyokompozitlerin morfolojik yapılarını ve dolgu maddesi ile polimer matris etkileşimlerini göstermektedir. SEM ile analizde %10 odun ilaveli kompozitlerin analizi %30 ilavelilere benzediği için gerçekleştirilmemiştir. Ayrıca SEM ile morfolojik ve partikül matris etkileşimi incelendiği için %10 UT ve %10 HT kompozitler incelenmiştir.



Şekil 4.8: Isıl işlem görmüş ve görmemiş odun unu ilaveli PLA,PHB ve PLA/PHB örnekleri: (a): Saf PHB, (b): PHB+% 30UT, (c): PHB+% 30HT, (d): Saf PLA, (e): PLA+% 30UT, (f): PLA+% 30HT, (g): PLA/PHB, (h): PHB/PLA+% 30UT, (i): PHB/PLA+% 30HT

PHB içerisine ilave edilen ısıtıl işlem görmemiş odun unu örneklerinin kesit SEM görüntüleri incelendiğinde ısıtıl işlem görmemiş odun ununun PHB matris içerisinde homojen bir dağılım oluşturmadığı, bazı bölgelerinde topaklanmalar oluşturduğu görülmektedir (Şekil 4.9b). Saf PHB ve ısıtıl işlem görmüş odun unu ilaveli örneklerin SEM görüntülerinde matris içerisinde boş alanların olmadığı fakat dolgu maddesi ilavesinin homojen bir dağılım oluşturmadığı görülmektedir (Şekil 4.9a,b). PHB içerisine ilave edilen ısıtıl işlem görmüş odun unu (%30 HT) örneklerinin SEM görüntüleri incelendiğinde ısıtıl işlem görmemiş odun ilaveli örnekler göre kesit görüntülerinde odun partiküllerinin daha kaba bir görüntü verdiği girinti ve çıkıntılı yapıda topaklanmalar görülmektedir (Şekil 4.9c). Saf PLA ve ısıtıl işlem görmüş (%30HT) ve görmemiş (%30UT) odun unu ilaveli örneklerin morfolojik yapıları incelendiğinde matris içerisinde homojen bir dağılım olmadığı, büyük gruplar halinde topaklanmalar olduğu görülmektedir (Şekil4.9d,e). Bu duruma başka araştırmacılar tarafından da karşılaşılmış ve bu durum hakkında odun ununun polimer yapısındaki düşük ağırlıklı moleküllerin sebep olduğu rapor edilmiştir (Way, 2014). Çeşitli uyumlaştırıcıların (Silan, MAPE (Maleikanhidritpolietilen) vb.) kullanılmasının organik ve inorganik malzemelerin bağlanmalarını artıracığı ve daha homojen bir yapı oluşturabileceği belirtilmiştir.

Yapılan başka bir çalışmada Teymoorzadeh, H. (2016) PLA içerisine keten lifleri ilave etmiş ve SEM görüntülerini incelediğinde PLA matris ile keten lifleri arasında iyi bir bağlanma gerçekleştiğini ve homojen bir dağılım oluştuğunu tespit etmiştir. Krishnaiah, P. (2017) yaptığı çalışmada PLA içerisine ligno selülozik bir malzeme olan %15 sisal lifi eklemiş ve SEM görüntülerini incelediğinde lifler arasında büyük boşluklar olduğunu tespit etmiştir. Ayrıca örneklerin kesit SEM görüntülerini incelediğinde çok sayıda çatlak oluşumu rapor etmiştir. Bu oluşumlara sebep olarak ise odun ununun hidrofilik amorf yapısının neden olduğunu belirtmiştir. Way, C. (2014) yaptığı bir çalışmada akçaağaç odunu ilave ettiği PLA örneklerinin yüzey SEM görüntülerini incelemiş ve pek çok şeritler halinde çıkıntılar tespit etmiştir. Bu durumu odun liflerin yapısında bulunan düşük moleküler ağırlığa sahip bileşenler (pektin, yağlar, parafin vb.)’den kaynaklandığını belirtmiştir. Viel (2013) bambu odunu ile yaptığı bir çalışmada PLA ile bambu lifleri karışımının SEM görüntülerini incelemiş ve matris içerisinde bambu odun liflerinin krater benzeri boşluklar oluşturabileceği belirtilmiştir.

4.1.4 Termal Özellikler

Üretilen kompozitlerin yüksek sıcaklıklar altında zamanla değişimleri Termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiş ve veriler kayıt altına alınmıştır. TGA testi ile kompozitlerin %10 ($T_{10\%}$) ve %50 ($T_{50\%}$) kütle kaybı verdiği sıcaklıklar, birim zamanda maksimum kütle kaybı verdiği sıcaklık (DTG_{max}), derivatif termal analiz (DTA) ile erime (T_m), ve degradasyon (bozulma) (T_d) sıcaklıkları araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda alt başlıklar halinde irdelenmiştir.

4.1.4.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Örneklerin TGA ve DTA testleri sonucunda elde edilen bazı önemli termal özelliklerine ait veriler Tablo 4.14’te gösterilmiştir.

Tablo 4.14: PLA ve PHB biyokompozitlerin TGA ve DTA analiz verileri

Formülasyonlar	TGA (°C)			DTG (°C)	DTA (°C)	
	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{85\%}$ (°C)	DTG_{max} (°C)	T_m (°C)	T_d (°C)
PHB	250	290	421	292	160	295
PLA	249	328	468	299	168	291
PHB/PLA	247	290	471	289	167	292
PHB+%30UT	254	299	431	290	168	298
PLA+%30UT	252	332	416	293	165	295
PHB/PLA+%30UT	254	292	463	285	170	295
PHB+%30HT	248	291	440	296	167	298
PLA+%30HT	246	289	426	294	162	305
PHB/PLA+%30HT	253	296	467	293	165	302

Örneklerin TGA değerlerine bakıldığında ısıl işlem görmüş odun unu ilavesinin PHB örneklerinde sadece $T_{85\%}$ sıcaklığını saf PHB sıcaklık değerini artırdığı belirlenmiştir. $T_{10\%}$ ve $T_{50\%}$ sıcaklık değerlerinin ise saf PHB değerleri ile benzer olduğu tespit edilmiştir. PLA örneklerinde ise odun unu ilavesiyle $T_{50\%}$ sıcaklık değeri dışında diğer sıcaklıklarda saf PLA değerinden daha düşük değerler elde edilmiştir. PLA/PHB örneklerine bakıldığında $T_{85\%}$ sıcaklık değerleri dışında odun unu ilavesi ile PLA/PHB karışımının sıcaklık değerlerinden daha yüksek değerler elde edilmiştir. Örneklerin birim zamandaki maksimum kütle kaybı sıcaklık değerlerine (DTG_{max}) bakıldığında saf PHB’nin daha düşük değerler verdiği görülmüştür. Isıl işlem görmemiş odun unu ilaveli PLA/PHB karışımlarının ise DTG_{max} değerlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Örneklerin

erime (T_m) değerlerine bakıldığında en düşük sıcaklık değeri saf PHB (160°C) ve %30 UT ilaveli PLA/PHB karışımlarında belirlenmiştir. En yüksek erime sıcaklık (T_m) %30 HT ilaveli PLA (170°C) örneklerinden elde edilmiştir. Örneklerin bozulma sıcaklık değerleri (T_d) incelendiğinde en düşük sıcaklıkta bozulan örneğin 291°C ile saf PLA örneklerinde olduğu en yüksek sıcaklıkta bozulmaya uğrayan örneğin ise 305°C ile %30 UT ilaveli PLA örneğinin olduğu tespit edilmiştir.

TGA analiz; polimerlerin erime ve bozulma sıcaklıklarının belirlenmesinde sıkça kullanılan bir analiz yöntemidir (Gabbott, 2008). Jia ve arkadaşları (2014) yaptıkları benzer bir çalışmada saf PLA'nın TGA analizini yapmış ve polimerde kütle kaybına neden olan, bozulmanın başladığı sıcaklık değerini 350°C ve kütle kaybının %0'a yakın değere düştüğü sıcaklık değerini 381°C olarak rapor etmiştir. Immonen (2018) yaptığı çalışmada iğne yapraklı odun liflerinin PLA'nın erime noktası değerini %1,5-2 oranında artırdığını tespit etmiştir. Bunun sebebi olarakta polimer zincirleri arasındaki hareketlerin erime esnasında lifler tarafından engellendiği ve bu sebepten dolayı T_m 'nin arttığını belirtmiştir. PLA polimerin bozulma sıcaklığı (T_d) kompleks bir süreç olarak görülmekte ve erime sıcaklıkları farklı araştırmalarda farklı değerler olarak elde edilebildiği belirtilmektedir. (Babanalbandi vd., 1999; Lee ve Kim, 2012; Aoyagi vd., 2002).

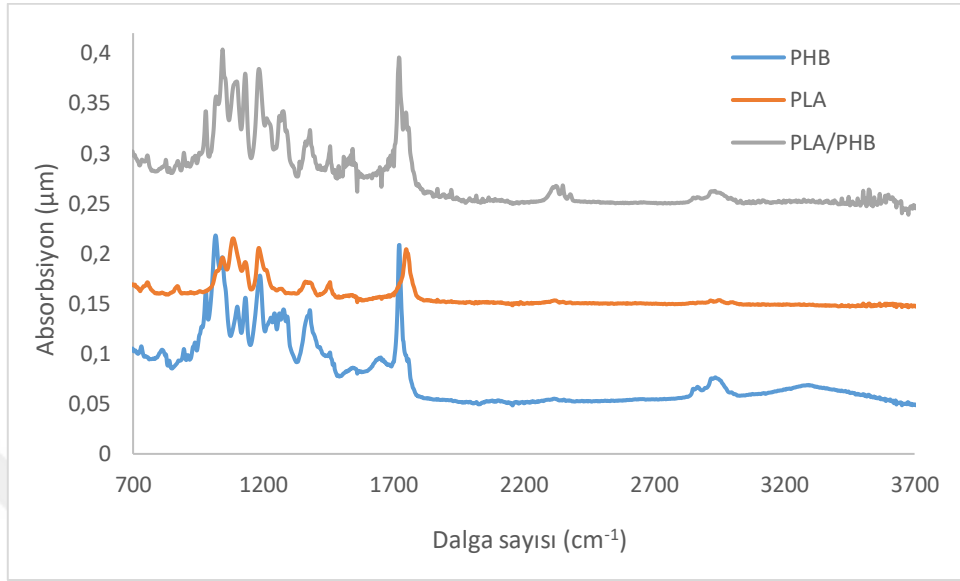
4.1.5 Yapısal Özellikler

PLA, PHB ve PLA/PHB karışımlarının ve odun unu ilavesi sonrası meydana gelen yapısal değişimler malzemenin performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu sebeple yapısal değişimlerin nasıl olduğunu belirlemek büyük önem arz etmektedir. Bu sebeple Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) ve X-ışını kırınım analizleri kimyasal ve yapısal değişimleri belirlemek için kullanılmıştır. Bu amaç için benzer sonuçlar vereceği için her iki kompozitten %30 UT ve HT ilaveli kompozitler kullanılmıştır.

4.1.5.1 FTIR Analizi

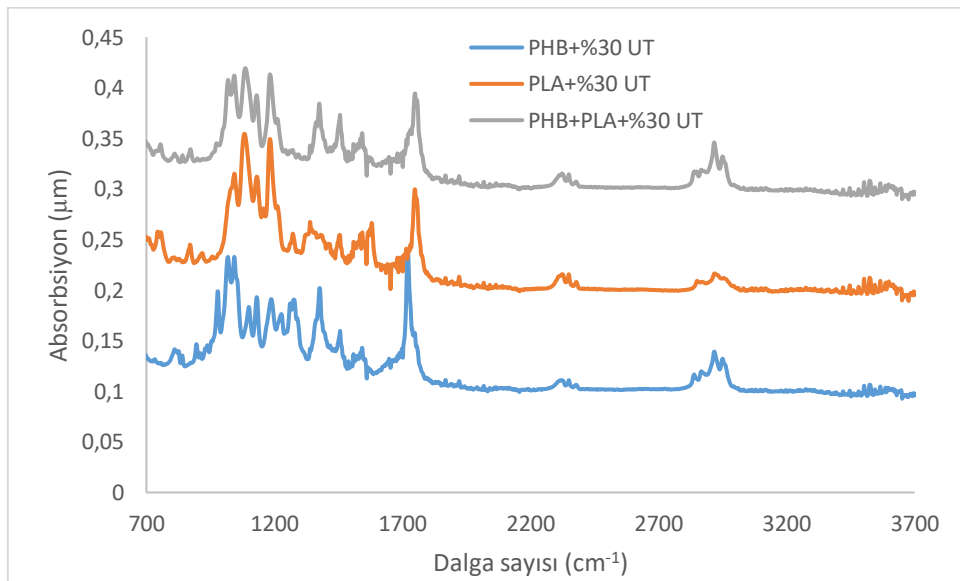
Isıl işlem görmüş ve görmemiş odun unu ilavesi yapılan PHB, PLA ve PLA/PHB kompozitlerinin FTIR analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de verilmiştir. Odun unu ilavesinin PHB ve PLA kompozitlerinin kimyasal yapısında değişim oluşturup oluşturmadığının tespiti için saf PHB, PLA ve PHB/PLA karışımının FTIR analizi

yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 4.9’de verilmiştir. Tüm örneklerin FTIR analiz sonuçları ise Şekil 4.12’de tek grafikte verilmiştir.



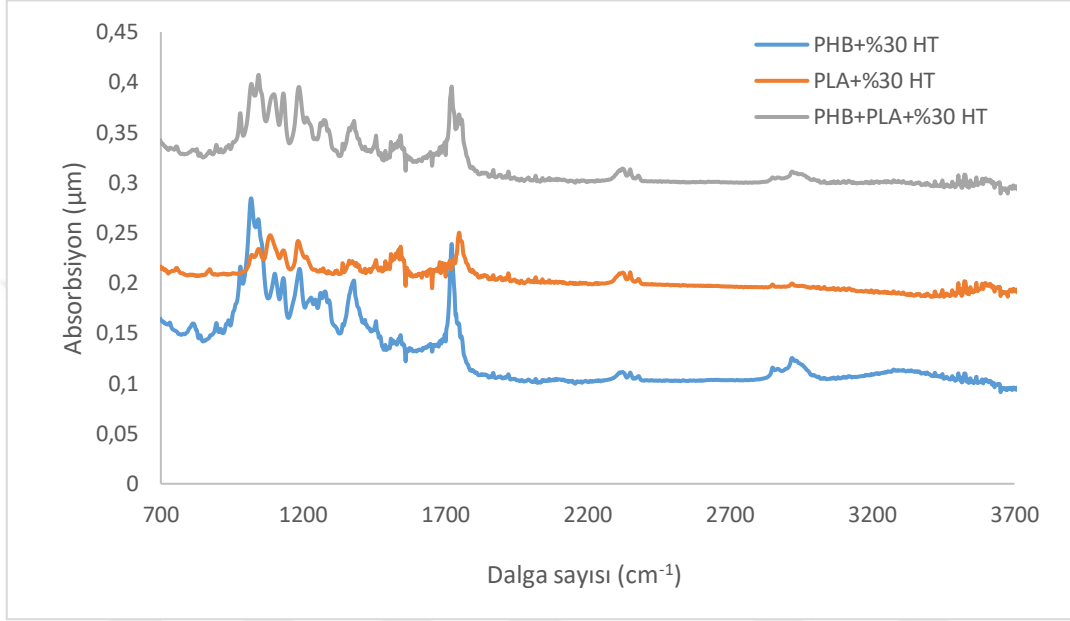
Şekil 4.9: Saf PHB, PLA ve PHB/PLA karışımı örneklerin FTIR analizi

Örneklerin geçirgenlik ölçümlerinde farklı bir pik noktası gözlemlenmemiştir. Isıl işlem görmüş odun unu ilavesinin PHB ve PLA kompozitlerde yeni bir kimyasal bağ oluşturmadığı tespit edilmiştir. Şekil 4.11’e bakıldığında benzer dalga boylarında pikler gözlenmektedir. Elde edilen bulgulara göre örneklerin genel kimyasal içeriklerinin benzer olduğu söylenebilir.

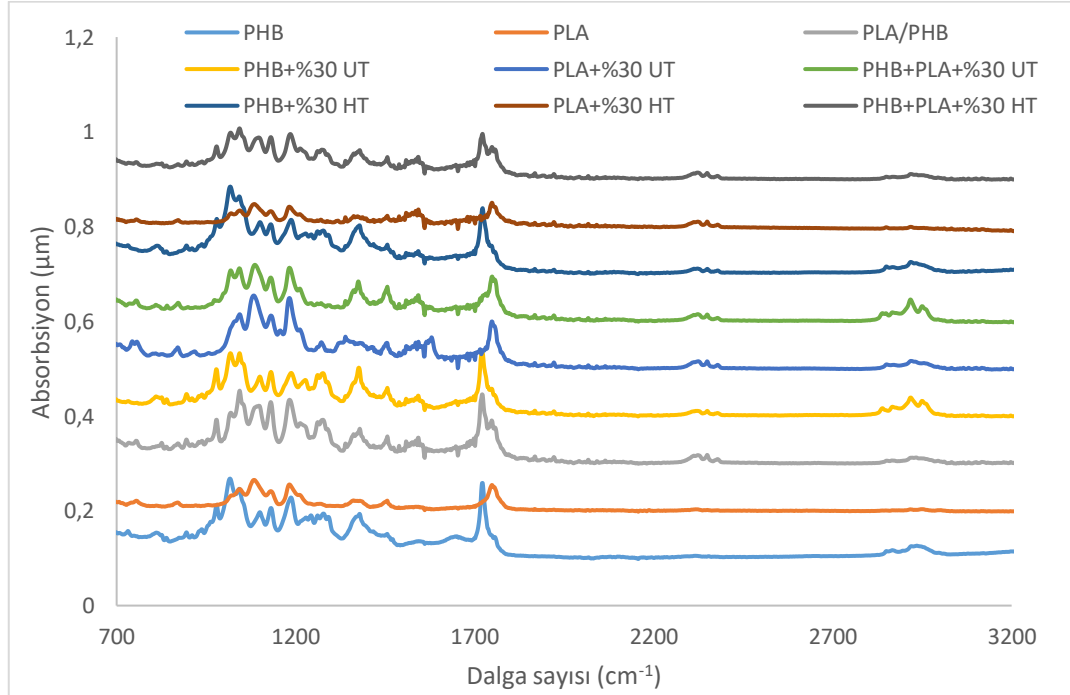


Şekil 4.10: Isıl işlem görmemiş odun unu ilaveli örneklerin FTIR analizi

3000-3700 cm^{-1} bant aralığında odunun yapısında bulunan -OH gruplarındaki hidrojen bağlarının varlığına rastlanmıştır. 2900 cm^{-1} bant aralığında C-H bağlarının varlığı tespit edilmiştir. 1430 cm^{-1} bant aralığında ise C-OH alkol gruplarının varlığı tespit edilmiştir. 1730 cm^{-1} bandında C-H esnemesi ve 1058-1035 cm^{-1} aralığında C-O titreşimi varlığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.11: HT odunu ilaveli kompozitlerin FTIR analizi



Şekil 4.12: Isıl işlem görmüş ve görmemiş odunu ilaveli örneklerin FTIR analizi

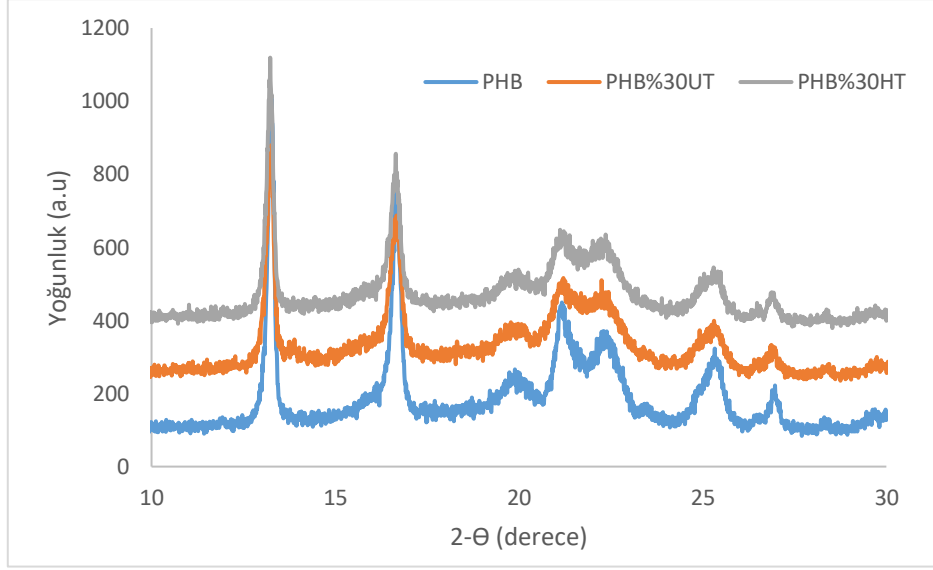
1740 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik noktasının semikristalin PHB' deki amorf bölgeler içindeki C=O uzaması olduğu belirlenmiştir. PHB'nin geçirgenlik eğrileri 1723 cm^{-1} (C=O uzaması) ve ester grupları 1224 cm^{-1} (C-O-C uzaması) olarak bulunmuştur. PLA polimerinde 1700 cm^{-1} ve 800-1600 cm^{-1} dalga boylarında pik noktaları olduğu belirlenmiştir (Singh ve Mohanty, 2007).

PHB'nin soğurum eğrileri 1723 cm^{-1} (C=O uzaması) ve ester grupları 1.224 cm^{-1} (C-O-C uzaması) olarak bulunmuştur. PLA için bakıldığı zaman 1700 cm^{-1} ve 800 – 1600 cm^{-1} değerlerinde pik tepelikleri görünmektedir (Singh vd., 2007).

Thomas vd. (2019) PHB biyo polimer içerisine yine doğal malzemeler olan kil, peat ve huş ağacı odun ununu dolgu maddesi olarak kullanmışlardır. Örneklere yaptıkları FTIR analizinde polimer matriks ile dolgu maddeleri arasında kimyasal bir bağ oluşmadığını karışımın mekanik bir karışım oluşturduğu sonucuna varmışlardır. Frone vd. (2020) PLA/PHB polimerleri içerisinde selüloz nano kristali (NC) dolgu maddesi olarak kullanmışlar ve matriks içerisine uyumlaştırıcı olarak dicumyl peroxide (DCP) ilave etmişlerdir. FTIR analizi sonucunda NC ve DCP ilavesinin çekirdeklenme aktivitesi gösterdiğini ve bunun sonucunda kompozitin kristalinite değerinin arttığını rapor etmişlerdir.

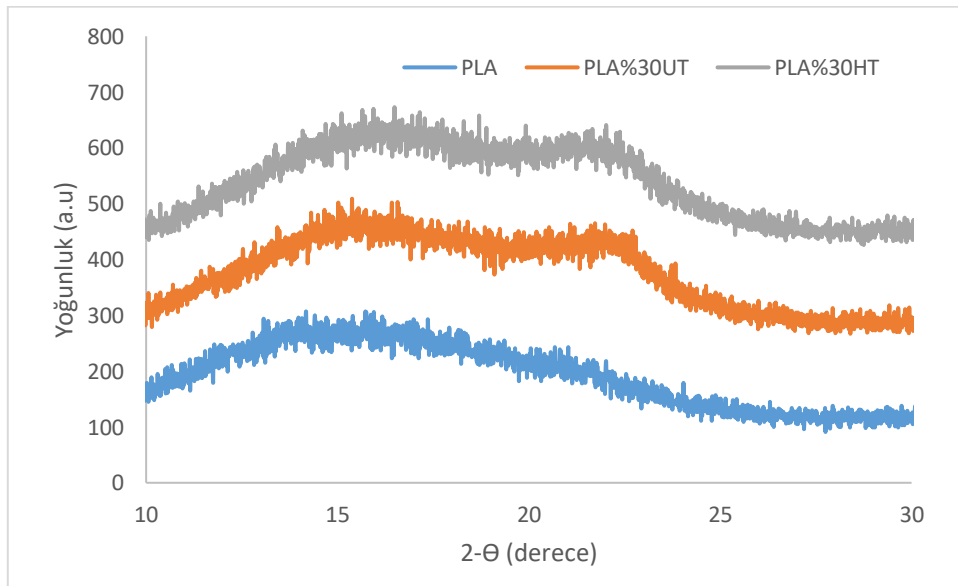
4.1.5.2 X-Işını Kırınım Analizi (XRD)

Polimer kompozitlerin kristalin faz analizi ve yapı analizinde yaygın olarak kullanılan XRD analizi çalışmamızda kompozitlerin yapılarının analizinde kullanılmıştır. PHB örneklerinin XRD analizi sonucunda elde edilen pik değerleri Şekil 4.13'de gösterilmiştir. PHB polimer içerisine ilave edilen ısıtılmış işlem görmüş %30 odun unu ilaveli kompozitlerin 5 pik noktası verdiği tespit edilmiştir. Kristalinite yüzdesi (X_c) ise 40,54 olduğu bulunmuştur. Isıtılmış işlem görmemiş odun unu ilaveli kompozitlerinde 5 pik noktasına sahip olduğu ve X_c değerlerinin %40,5 olduğu belirlenmiştir. Saf PHB'nin X_c değerinin %40,96 civarında olduğu düşünüldüğünde odun unu ilavesi PHB'nin kristalinite değerinde anlamlı bir farklılık oluşturmadığı tespit edilmiştir.



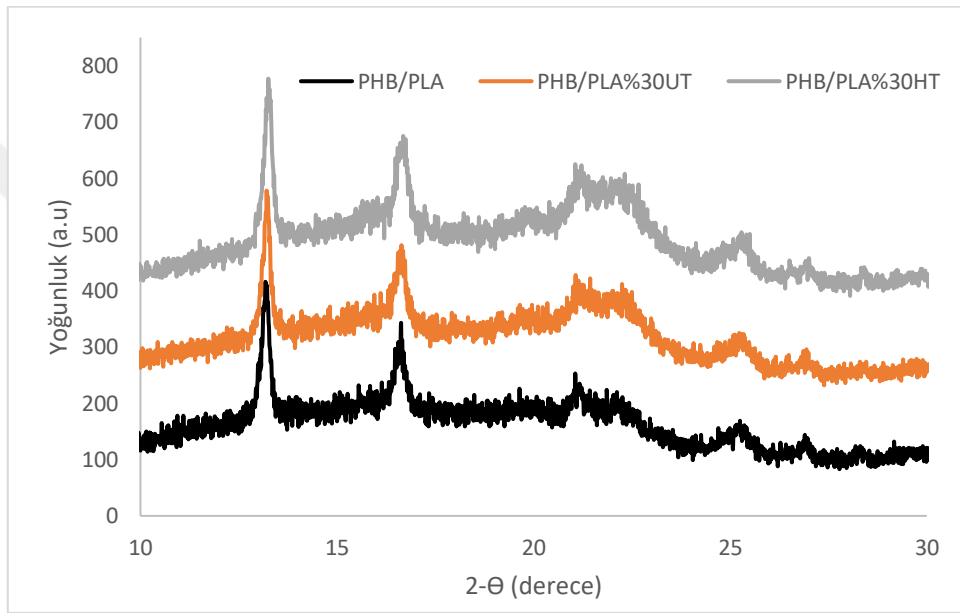
Şekil 4.13: PHB ve kompozitlerinin XRD deseni

PLA ve odun unu ilaveli PLA kompozitlerin XRD desenine ait pik noktaları Şekil 4.14’de gösterilmiştir. Saf PLA’nın 3 pik noktası verdiği buna karşın küçükte olsa odun ilaveli kompozitlerde, 20-25°’lerde oduna ait piklerinde yer aldığı görülmüştür. XRD verileri kullanılarak belirlenen X_c değeri saf PLA için %46,43 iken ısıtılmış kompozitlerde %50,12 olarak bulunmuştur. Isıtılmamış odun unu ilaveli PLA kompozitlerin X_c değeri %48,34 olarak saptanmıştır. Isıtılmış odun unu daha kristal yapıda olduğu ve bu özelliğini matris içerisinde koruduğu söylenebilir. Ayrıca odun ununa ısıtılmış uygulanması kristal yapının artmasına neden olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.14: PLA'ya odun unu ilavesi kristalinite değeri değişimi grafiği

PLA/PHB kompozitlerin ve odun unu ilavesi ile XRD deseni ve pik noktaları Şekil 4.15’de gösterilmiştir. Isıl işlem görmüş odun unu ilaveli PLA/PHB kompozitlerin 5 pik noktası verdiği tespit edilmiştir. X_c değeri ise %37,32 olduğu belirlenmiştir. Isıl işlem görmemiş odun unu ilaveli PLA/PHB kompozitlerin benzer şekilde 5 pik noktası verdiği tespit edilmiştir. X_c değerinin %36,31 olduğu hesaplanmıştır. Saf PLA/PHB’nin X_c değerinin 35,09 olduğu düşünüldüğünde ısıl işlem görmüş odun unu ilavesinin X_c değerini görmemiş olana göre daha fazla artırdığı tespit edilmiştir. Örneklerin XRD analizi sonucunda elde edilen toplam kristalinite değerleri (X_c) Tablo 4.15’te gösterilmiştir.



Şekil 4.15: PLA/PHB örneklere odun unu ilavesi kristalinite değeri değişimi grafiği

Kristalinite değerindeki artış kompozitlerin daha tabakaları arasında daha düzgün bir yapı olduğunu göstermektedir. Bu sebeple kristalinite oranındaki artışın, kompozitin tabakaları arasındaki düzgün yapının artışıyla doğru orantılı olarak mekanik özelliklerinde de artış göstermesi beklenmektedir. Çalışmamızda tam tersi sonuçlar elde edilmiştir. Odun unu ilavesi kompozitin kristalinite değerini artırmış fakat mekanik özelliklerde iyileşme yapmamıştır. Bu sonuç odun ununun matriks içerisinde homojen dağılışı göstermemesi ile açıklanabilir.

Yapılan benzer bir çalışmada Macedo vd. (2010) PHB matriks içerisine ligno selülozik bir malzeme olan hindistan cevizi lifleri ekledikten sonra örneklere XRD analizi uygulamışlar ve PHB kompozitlerinde yeni pik noktaları oluşmadığını fakat pik noktalarında x ışını yoğunluklarını artırdığını rapor etmişlerdir. PHB örneklere plastikleştirici ilavesinin ise

örneğe gönderilen ve yansıyan x ışını yoğunluğunu azalttığını dolayısı ile düşük yoğunlukta pik noktaları verdiğini rapor etmişlerdir. Sebep olarak ta plastikleştiricilerin PHB'nin kristalinite değerini azalttığını bildirmişlerdir. PLA içerisine %1 ve üzeri asitlenmiş mikro kristalin selüloz (AC-MCC) ilavesinin PLA'nın kristalin yapısında bir değişiklik yapmadığı ve pik noktalarında x ışını yoğunluğunu artırdığı bulunmuştur (Mukherjee vd.,2013). PLA üzerine yapılan çalışmalarda PLA'nın dört farklı ana pik değeri (16.4°, 19.1°, 22.6°, ve 44.2°) verdiği tespit edilmiştir. Elde edilen bu dört farklı değer farklı kristal yapılara denk gelmektedir (Furuhashi ve Yoshie, 2012, Chen vd., 2011). PHB içerisine %0,5-2 oranında ilave edilen lignin (L), alfa selüloz (AC) ve nanokristalin selüloz (CNF)'nin kompozitlerin (%0,5 CNF ilavesi dışında) kristalinite değerlerini düşürdüğü bildirilmektedir (Uzun, 2016). PHB/PLA karışımı üzerine yapılan bir çalışmada dicumyl peroxide (DCP) ilavesinin kompozitin X_c değerini artırdığı bildirilmiştir. Bu artışa sebep olarak ta DCP'nin ara yüzeylerdeki bağlanma kuvvetini artırdığı belirtilmektedir (Frone vd., 2020). Çalışmamızda ise PLA kompozitlerde HT ve UT ilavesi X_c değeri artırırken PHB ve PLA/PHB kompozitlerde azalttığı tespit edilmiştir. Bu durum polimerlerin karışımların birbirleri içerisine homojen bir karışım oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum SEM analizleri ile de ortaya konulmuştur.

Tablo 4.15: PHB ve PLA biyokompozitlerinin XRD ile elde edilen kristalinite indeks değerleri

Formülasyonlar	X_c (%)
Saf PHB	40,96
PHB+%30UT	40,50
PHB+%30HT	40,54
Saf PLA	46,43
PLA+%30UT	48,34
PLA+%30HT	50,12
PLA/PHB	35,09
PHB/PLA+%30UT	36,31
PHB/PLA+%30HT	37,32

4.1.6 Çok Kriterli Karar Verme Yöntemi ile Parametre Optimizasyonu

Çok kriterli karar verme yöntemlerinden TOPSIS, PROMETHEE, FUZZY ve GRİ İlişkisel Analiz yöntemleriyle en iyi özelliklere sahip biyopolimerler sıralanmıştır.

4.1.6.1 TOPSIS ve PROMETHEE yöntemleriyle elde edilen performans sıralamaları

Tablo 4.16’da en iyi özelliklere sahip örnek seçimi için karar matrisini ve entropi yöntemi ile hesaplanan kriter ağırlıklarını ve kriterlerin optimum özelliklerini gösterilmiştir. 0.2479 ağırlık değeri ile C7 kriteri en yüksek önem düzeyinde olduğu belirlenmiştir. Sırasıyla C5, C4 ve C3 yüksek öneme sahip diğer kriterlerdir. Öte yandan C1 ve C2, 0.0001 ve 0.0012 ağırlık değerleri ile en düşük anlamlılık düzeyinde olduğu bulunmuştur. Bunun en önemli nedeni, ilgili kriterdeki alternatiflerin değerleri arasındaki sapmanın ölçüsüdür. Yüksek sapma, yüksek ağırlık, düşük sapma düşük ağırlık verir. Örneğin, C7 kriterindeki değişim katsayısı yaklaşık% 68 iken, C1’de sadece% 1,5’tir.

Tablo 4.16: Entropi kriter ağırlıkları ve optimum karakteristikleri olan karar matrisi

	Optimum	Max.	Max.	Min.	Min.	Max.	Max.	Max.	Max.	Max.
		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
Saf PHB	A1	11.995	12.200	3	5	132.329	0.8756	61.420	0.5883	14.260
PHB+10%UT	A2	12.224	10.692	3	4	134.186	10.639	67.867	0.5677	13.040
PHB+30%UT	A3	12.290	11.506	8	7	135.620	12.666	64.200	0.4677	24.680
PHB+10%HT	A4	12.200	11.943	2	2	137.714	10.844	72.686	0.4905	12.400
PHB+30%HT	A5	12.412	12.147	4	3	138.620	15.744	76.800	0.6155	10.840
Saf PLA	A6	12.498	12.700	3	2	672.771	30.791	448.703	11.906	27.720
PLA+10%UT	A7	12.537	11.753	7	6	654.143	33.754	390.114	12.707	29.880
PLA+30%UT	A8	12.419	12.208	11	10	658.700	39.777	398.343	14.852	27.640
PLA+10%HT	A9	12.659	12.283	2	1	650.443	33.799	360.557	11.782	28.620
PLA+30%HT	A10	12.401	11.849	5	3	606.543	34.210	163.183	12.140	22.580
PLA/PHB	A11	12.197	12.347	3	5	377.671	21.129	218.971	0.9259	25.200
PHB/PLA+10%UT	A12	12.454	11.214	4	5	280.988	18.822	156.386	0.8326	19.040
PHB/PLA+30%UT	A13	12.058	11.050	5	6	283.800	22.529	153.800	10.873	20.220
PHB/PLA+10%HT	A14	12.421	12.141	2	2	230.663	16.927	140.414	0.8603	16.940
PHB/PLA+30%HT	A15	12.601	12.367	4	3	255.700	21.228	142.800	0.9910	22.640
Weights		0.0001	0.0012	0.1534	0.1601	0.2099	0.1101	0.2479	0.0662	0.0511

Tablo 4.17’de TOPSIS ve PROMETHEE yöntemleriyle elde edilen performans sıralamaları verilmiştir. TOPSIS yönteminin sıralamasında A6 birinci, A9 ikinci, PROMETHEE yöntemi ise A9 birinci A6 ikinci sırada yer almıştır. A7 her ikisinde de üçüncü sırada yer alırken, her ikisinde de son üç sıra A3, A1 ve A2 olarak gerçekleşmiştir. Aslında, her iki yöntem de neredeyse aynı sonuçları elde edilmiştir. Spearman’ın sıralamalar arasındaki korelasyonu bunu 0,986 gibi yüksek bir değer olarak gösteriyor. İki yöntem farklı MCDM yöntem gruplarında olduğundan, biraz farklı sıralamaların olması beklenmektedir.

Tablo 4.17: TOPSIS ve PROMETHEE yöntemleriyle elde edilen performans sıralamaları

	TOPSIS			PROMETHEE	
		C^*	Rank	ϕ	Rank
Saf PHB	A1	0.3561	14	-0.2846	14
PHB+10%UT	A2	0.3778	13	-0.2489	13
PHB+30%UT	A3	0.1957	15	-0.4268	15
PHB+10%HT	A4	0.4306	9	-0.1745	11
PHB+30%HT	A5	0.3873	12	-0.2143	12
Saf PLA	A6	0.9060	1	0.5093	2
PLA+10%UT	A7	0.6751	3	0.2792	3
PLA+30%UT	A8	0.5361	5	0.1527	5
PLA+10%HT	A9	0.8553	2	0.5208	1
PLA+30%HT	A10	0.5605	4	0.1962	4
PLA/PHB	A11	0.5278	6	0.0325	6
PHB/PLA+10%UT	A12	0.4256	10	-0.1275	9
PHB/PLA+30%UT	A13	0.3894	11	-0.1345	10
PHB/PLA+10%HT	A14	0.4901	7	-0.0396	7
PHB/PLA+30%HT	A15	0.4558	8	-0.0401	8

4.1.6.2 GRİ İlişkisel Analiz Yöntemi ile Performans Sıralamaları

Gri İlişkiler Analizininin ilişki katsayıları ve deney sıralamalarına ait sonuçlar Tablo 4.18'de verilmiştir. Burada, her bir biyokompozitler için ölçülen mekanik özelliklere ilişkin değerler Eşitlik 1-3 yardımıyla normalize karar matrisi haline dönüştürülmüş, daha sonra denklem 4 ve denklem 5 kullanılarak tabloda yer alan Grey katsayıları bulunmuştur. En son denklem 6 dan yararlanarak Grey dereceleri elde edilmiş ve deneysel sonuçlar sıralanmıştır. Buna göre Saf PLA en iyi deneysel sonuç olarak belirlenirken bunu PLA+%30 UT takip etmiştir.

Tablo 4.18: Gri ilişkiler analizi sonuçları

Biyokompozitler		Grey Katsayıları									Grey Derecesi	Sıralama
		ADM	ODM	FS	FM	TS	TM	IIS	S	WA		
Saf PHB	-	0,333	0,668	0,33 3	0,33 3	0,33 3	0,36 2	0,37 9	1,00 0	1,00 0	0,5268	8
PHB	%10U T	0,433	0,333	0,33 4	0,34 7	0,33 7	0,35 7	0,36 1	0,99 3	0,89 2	0,4875	14
PHB	%30U T	0,474	0,457	0,33 5	0,36 4	0,33 5	0,33 3	0,64 7	0,98 8	0,79 9	0,5256	9
PHB	%10H T	0,420	0,570	0,33 6	0,34 9	0,34 0	0,33 8	0,35 3	0,98 0	0,88 1	0,5074	12
PHB	%30H T	0,574	0,645	0,33 6	0,39 2	0,34 2	0,36 9	0,33 3	0,97 7	0,68 9	0,5175	10
<i>Saf PLA</i>	-	0,673	1,000	1,00 0	0,63 3	1,00 0	0,63 3	0,81 5	0,33 3	0,41 3	0,7224	1
PLA	%10U T	0,731	0,515	0,93 6	0,72 0	0,76 8	0,70 3	1,00 0	0,34 1	0,38 3	0,6774	4
<i>PLA</i>	%30U T	0,580	0,671	0,95 1	1,00 0	0,79 4	1,00 0	0,81 0	0,33 9	0,33 3	0,7197	2
<i>PLA</i>	%10H T	1,000	0,707	0,92 4	0,72 2	0,68 7	0,62 4	0,88 3	0,34 3	0,38 2	0,6968	3
PLA	%30H T	0,563	0,541	0,80 3	0,73 6	0,40 4	0,65 2	0,56 6	0,36 3	0,37 9	0,5563	6
PLA/PHB	-	0,418	0,740	0,47 8	0,45 4	0,45 7	0,47 6	0,67 0	0,52 4	0,55 6	0,5305	7
PHB/PLA	%10U T	0,619	0,403	0,40 8	0,42 5	0,39 8	0,43 8	0,46 8	0,64 5	0,60 6	0,4901	13
PHB/PLA	%30U T	0,356	0,378	0,41 0	0,47 3	0,39 6	0,56 1	0,49 6	0,64 1	0,53 0	0,4713	15
PHB/PLA	%10H T	0,583	0,642	0,37 9	0,40 4	0,38 6	0,44 9	0,42 4	0,73 3	0,65 5	0,5173	11
PHB/PLA	%30H T	0,851	0,751	0,39 3	0,45 5	0,38 8	0,50 7	0,56 8	0,68 7	0,55 4	0,5727	5

Tablo 4.19: PLA/PHB, UT ve HT oranlarının malzemenin teknolojik özelliklerine etkisine ilişkin ANOVA analiz sonuçları

Properties	Source Value	Degree of Freedom (DoF)		Sum Squares (SS)		Mean Square (MS)		F Ratio	P Value
		Between Groups	Within Groups	Between Groups	Within Groups	Between Groups	Within Groups		
Hav.Kur. Yoğ. gr/cm ³	PLA/PHB	2	12	0,002	0,003	0,001	0,000	3,675	0,057
	UT	2	12	0,000	0,005	0,000	0,000	0,420	0,666
	HT	2	12	0,001	0,004	0,000	0,000	1,145	0,351
Fr.Ku Yoğ. gr/cm ³	PLA/PHB	2	12	0,006	0,038	0,003	0,003	0,996	0,398
	UT	2	12	0,025	0,019	0,012	0,002	7,748	0,007
	HT	2	12	0,005	0,039	0,002	0,003	0,745	0,496
Şişme %	PLA/PHB	2	12	11,200	78,400	5,600	6,533	0,857	0,449
	UT	2	12	54,044	35,556	27,022	2,963	9,120	0,004
	HT	2	12	23,378	66,222	11,689	5,519	2,118	0,163
Su alma %	PLA/PHB	2	12	0,133	78,800	0,067	6,656	0,010	0,990
	UT	2	12	53,378	25,556	26,689	2,130	12,532	0,001
	HT	2	12	40,044	38,889	20,022	588,38	6,178	0,014
Eğilme Direnci (MPa)	PLA/PHB	2	12	6951,34	149,34	3475,67	12,445	279,275	0,000
	UT	2	12	0,284	7100,68	0,142	591,70	0,000	1,000
	HT	2	12	40,754	7059,9	20,377	588,38	0,035	0,966
Eğilmede Elastikiyet Modülü (GPa)	PLA/PHB	2	12	13,250	0,902	6,625	0,075	88,164	0,000
	UT	2	12	0,319	13,833	0,160	1,153	0,138	0,872
	HT	2	12	0,154	13,999	0,077	1,167	0,066	0,937
Çekme Direnci (MPa)	PLA/PHB	2	12	2086,95	530,03	1043,48	44,169	23,625	0,000
	UT	2	12	11,448	2605,53	5,724	217,13	0,026	0,974
	HT	2	12	183,261	2433,72	91,631	202,81	0,452	0,647
Çekmede Elastikiyet Modülü (GPa)	PLA/PHB	2	12	1,299	0,127	0,650	0,011	61,409	0,000
	UT	2	12	0,036	1,390	0,018	0,116	0,156	0,857
	HT	2	12	0,021	1,405	0,011	0,117	0,091	0,914
Çentikli Şok Direnci (kJ/m ²)	PLA/PHB	2	12	3,750	1,952	1,875	0,163	11,529	0,002
	UT	2	12	0,374	5,328	0,187	0,444	0,421	0,666
	HT	2	12	0,426	5,276	0,213	0,440	0,485	0,627

ANOVA'nin varsayımları olan normal dağılım ve varyansların homojenliği koşulları sağlandıktan sonra PLA/PHB ile UT-HT karışımlarının malzemenin teknolojik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Tablo 3' incelendiğinde %5 anlamlılık seviyesinde PLA/PHB kullanımının genel olarak malzemenin mekanik özellikleri üzerinde anlamlı sonuçlar verdiği görülürken, UT kullanımının fırın kurusu yoğunluk, şişme ve su alma

üzerinde, HT kullanımının ise sadece su alma üzerinde anlamlı sonuçlar verdiği görülmektedir.

Tablo 4.20: Malzemenin teknolojik özelliklerine ilişkin regresyon modelleri

Properties	Regression Model	R (%)	R-sq (%)
Hav.Kur. Yoğ. gr/cm³	$HKY=1,24444 - 0,01400_{PHB} + 0,01400_{PLA} - 0,0000_{PLA/PHB} - 0,01000_{UT (\%10)} - 0,00333_{UT (\%30)} + 0,00556_{HT (\%10)} + 0,00889_{HT (\%30)}$	79,40	63,05
Fr.Ku Yoğ. gr/cm³	$FKY=1,1533 - 0,0200_{PHB} + 0,0280_{PLA} - 0,0080_{PLA/PHB} - 0,0500_{UT (\%10)} - 0,0167_{UT (\%30)} - 0,0100_{HT (\%10)} - 0,0100_{HT (\%30)}$	86,42	74,70
Şişme %	$Şişme=5,333 - 0,400_{PHB} + 1,200_{PLA} - 0,800_{PLA/PHB} - 0,556_{UT (\%10)} + 2,778_{UT (\%30)} - 1,111_{HT (\%10)} + 1,222_{HT (\%30)}$	90,54	81,99
Su alma %	$SA= 4,444 - 0,067_{PHB} + 0,133_{PLA} - 0,067_{PLA/PHB} - 0,556_{UT (\%10)} + 2,111_{UT (\%30)} - 1,222_{HT (\%10)} + 0,111_{HT (\%30)}$	88,43	78,21
Eğilme Direnci (MPa)	$ED=33,16 - 22,10_{PHB} + 29,18_{PLA} - 7,09_{PLA/PHB} - 1,36_{UT (\%10)} - 1,07_{UT (\%30)} - 1,62_{HT (\%10)} - 2,22_{HT (\%30)}$	99,42	98,85
Eğilmede Elastikiyet Modülü (GPa)	$EEM=2,3344 - 1,0380_{PHB} + 1,2380_{PLA} - 0,2000_{PLA/PHB} - 0,1033_{UT (\%10)} + 0,2900_{UT (\%30)} - 0,0978_{HT (\%10)} + 0,2222_{HT (\%30)}$	98,72	97,46
Çekme Direnci (MPa)	$ÇD=16,20 - 12,58_{PHB} + 15,78_{PLA} - 3,19_{PLA/PHB} - 1,30_{UT (\%10)} - 1,23_{UT (\%30)} + 0,39_{HT (\%10)} - 5,97_{HT (\%30)}$	93,72	87,85
Çekmede Elastikiyet Modülü (GPa)	$ÇEM= 0,9289 - 0,3707_{PHB} + 0,3493_{PLA} + 0,0213_{PLA/PHB} - 0,0467_{UT (\%10)} + 0,0800_{UT (\%30)} - 0,0522_{HT (\%10)} + 0,0444_{HT (\%30)}$	97,27	94,63
Çentikli Şok Direnci (kJ/m²)	$ÇŞD= 2,012 - 0,599_{PHB} + 0,625_{PLA} - 0,025_{PLA/PHB} - 0,177_{UT (\%10)} + 0,177_{UT (\%30)} - 0,082_{HT (\%10)} - 0,146_{HT (\%30)}$	87,48	76,53

Tablo 4.20’de Malzemenin teknolojik özelliklerine ilişkin kurulan regresyon modelleri verilmiştir. Kurulan regresyon modelleri incelendiğinde modellerin anlamlı ve geçerli olduğu ve R² değerlerinin kabul edilebilir sınırlarda olduğu görülmektedir. Kurulan modeller incelendiğinde PLA kullanımının mekanik özellikler üzerinde pozitif bir etki yaptığı yani mekanik özellikleri iyileştirdiği görülmektedir. Örneğin PLA kullanımının malzemenin eğilme direncinde +29,18’lik bir artış sağladığı söylenebilir. Yine %10’luk UT ve HT kullanımının malzemenin su alma ve şişme özelliklerini iyileştirdiği gözlemlenirken %30’luk kullanımın tam tersi bir etki yaptığı görülmektedir.

4.2 II. Kısım: PP Polimer İçerisine İlave Edilen PLA ve PHB Kompozitlerine Ait Bulgular

İkinci kısımda piyasada çok yaygın kullanılan ve çalışılması/işlenmesi çok kolay bir polimer olan polipropilen polimerin özelliklerinin PHB ve PLA ilavesi ile değişimi

araştırılmıştır. Burada amacımız yapı bakımından benzer oldukları polimer matrikslerin (PP) yapılarını ve özelliklerini nasıl etkileyeceğini belirlemek için yapılmıştır. Bir petrokimya türeviden olan PP'nin doğada uzun süre kalması ve bu durumun çevreye ciddi zararlarının önüne geçmek için gerçekleştirilmiştir. Böylece PP-biyopolimer karışımları biyopolimerlerin yardımıyla biyobozunur bir biyopolimer kompozit elde edilmiştir. Ayrıca bu biyobozunur kompozitlerin odun ve MAPE ilavesi sonrasında özellikleri araştırılmıştır.

Bu kısımda PP polimeri içerisine ağırlığına oranla %10-30 oranında PHB ve PLA biyopolimeri ilave edilmiştir. Ayrıca bu karışımlara dolgu maddesi olarak %30 oranında odun unu ve matriks odun unu arası etkileşimi artırmak için %3 oranında MAPE ilave edilmiştir. Elde edilen kompozitlerin fiziksel, mekanik, morfolojik, termal ve yapısal testler yapılmıştır. Elde edilen kompozitlere yapılan test sonuçlarına ait bulgular ve tartışma aşağıda belirtilmiştir.

4.2.1 Fiziksel Özellikler

PP matriksine PLA ve PHB biyopolimerlerinin ilavesi ile üretilen kompozitler odun unu ilavesi ile fiziksel özelliklerinde oluşan değişimler yoğunluk, su alma ve kalınlığına şişme analizleri ile ortaya konulmuştur.

4.2.1.1 Yoğunluk

Örneklerin yoğunluk değerleri arasında gruplar içinde ve arasında anlamlılık seviyesine varyans analizi ile bakılmıştır. Varyans analizi sonuçları Tablo 4.21'de gösterilmiştir. Yoğunluk değerlerine ait Duncan testi Tablo 4.22'de gösterilmiştir.

Tablo 4.21: Yoğunluk testi varyans analizi

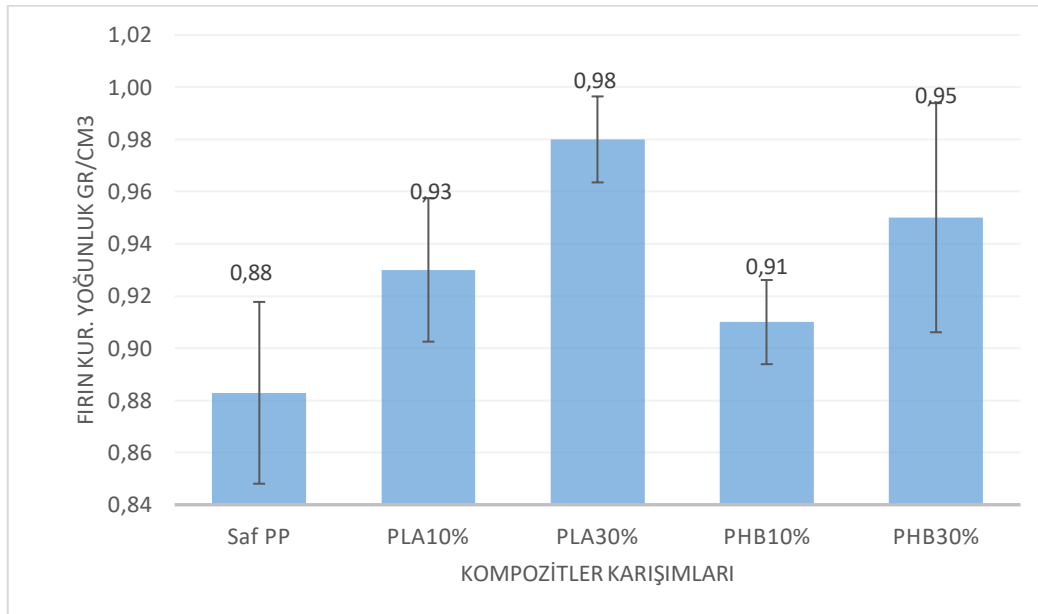
	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F*	Önem Seviyesi
Gruplar Arasında	0.38	16.00	0.02	18.42	0.00
Gruplar İçinde	0.11	85.00	0.00		
Toplam	0.49	101.00			

* $p \leq 0.05$

Tablo 4.22: Yoğunluk testi Duncan analizi

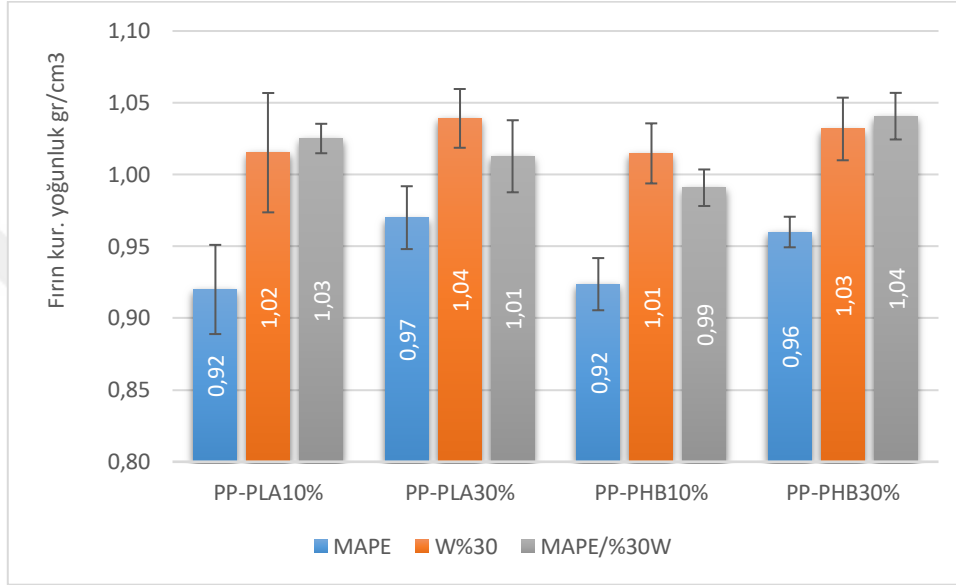
Örnekler	Yoğunluk (g/cm ³)	Duncan Testi
PP+MAPE+% 10PHB	0,87	A
Neat PP	0,90	AB
PP+MAPE+% 30PHB	0,90	AB
PP+MAPE+% 10PLA	0,91	ABC
PP+% 10PLA	0,91	BC
PP+% 10PHB	0,93	BC
PP+MAPE+% 30PLA	0,94	BC
PP+% 30PLA	0,94	BC
PP+% 30PHB	0,95	BC
PP+% 10PLA+% 30W	0,95	C
PP+MAPE+% 10PHB+% 30W	1,02	D
PP+MAPE+% 30PHB+% 30W	1,03	D
PP+% 10PHB+% 30W	1,04	D
PP+MAPE+% 10PLA+% 30W	1,04	D
PP+% 30PLA+% 30W	1,04	D
PP+MAPE+% 30PLA+% 30W	1,04	D
PP+% 30PHB+% 30W	1,05	D

PP, PLA ve PHB karışımlarının yoğunlukları fırın kurusu yoğunluk olarak ölçülmüştür. Ölçüm sonuçlarına göre en düşük yoğunluk saf PP ve en yüksek yoğunluk %30 PLA ilave edilen kompozitten elde edilmiştir. Yoğunluk sonuçları Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16: PP içerisine PLA ve PHB ilavesi sonucu yoğunluk değişimi

PP'nin yoğunluğu PLA ve PHB'den daha düşüktür. Bu sebeple PLA ve PHB ilavesi kompozitin yoğunluğunu artırmıştır. PP içerisine PLA ilavesi PHB'ye göre %3 daha fazla yoğunluk artımına neden olduğu tespit edilmiştir. Sonraki aşamada PP-PLA ve PP-PHB karışımları içerisine %30 oranında odun unu ve tutunmayı artırmak için %3 MAPE ilave edilmiştir. Odun unu ve MAPE ilavesinin kompozitlerden meydana getirdiği yoğunluk değişimi Şekil 4.17'te gösterilmiştir.



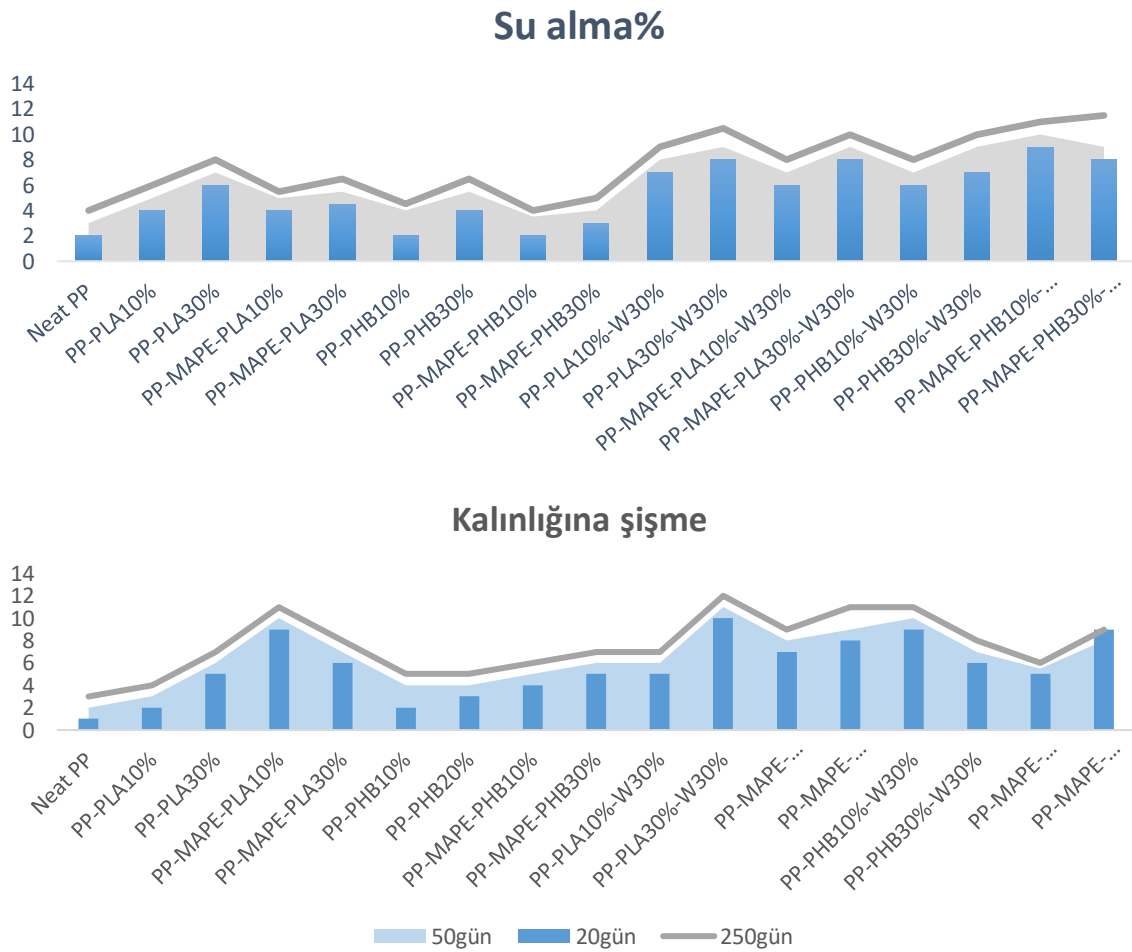
Şekil 4.17: Odun unu ve MAPE ilaveli kompozitlerin yoğunluk dağılımları

PP-PLA ve PP-PHB karışımları içerisine MAPE ilavesinin yoğunluklarda önemli bir değişim yapmadığı belirlenmiştir. Fakat PP-PLA ve PP-PHB karışımları içerisine %30 odun unu ilavesi kompozitlerin yoğunluğunu %10 PLA ekli olanlarda %8, %30 PLA ekli olanlarda %6, %10 PHB ekli olanlarda %10 ve %30 PHB ekli olanlar da ise %8 artırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca kompozitlere %30 odun unu ilavesi ile %3'lük MAPE ilavesinin kompozitlerin yoğunluklar üzerinde belirgin bir fark oluşturmadığı tespit edilmiştir.

Karakuş vd. (2017) ısıtma işlem görmüş odun unu ilave ettikleri Polietilen (PE) örneklerinin yoğunluklarını incelediklerinde örneklerin kontrol örnekleri arasında anlamlı bir farklılık olmadığını rapor etmişlerdir.

4.2.1.2 Su Alma ve Kalınlığına Şişme

Örneklerin 20.gün, 50.gün ve 250. gün sonundaki su alma ve şişme miktarları Şekil 4.18’de verilmiştir. Örneklerin şişme değerlerine bakıldığında en az şişme saf PP örneklerinden elde edilmiştir. En fazla şişme miktarı ise 250. gün sonunda PP+%30PLA+%30W örneklerinden elde edilmiştir. PP içerisine %10PLA ilavesi şişme miktarını 20. gün 50. gün ve 250. gün sonunda sırasıyla %2-3-4 şeklinde gerçekleşmiştir. PLA miktarı %10’dan %30’ye çıkarıldığında bu değerler %5-6-7 şeklinde gerçekleşmiştir. Su alma miktarlarında ise %10 PLA ilavesi 20. gün 50.gün ve 250.gün sonunda sırasıyla %4-5-6 şeklinde artış göstermiştir. PLA miktarı %10’dan %30’ye çıkarıldığında ise bu değer %6-7-8 şeklinde gerçekleşmiştir. PP içerisine %10PHB ilavesi şişme miktarını sırasıyla %2-4-5 şeklinde gerçekleşmiştir. PHB miktarı %10’dan %30’ye çıkarıldığında bu değerler sırasıyla %5-6-7 şeklinde gerçekleşmiştir.



Şekil 4.18: PLA-PHB+MAPE ilaveli PP kompozitlerin şişme ve su alma miktarları

PP ve türevleri kompozitlerin içerisinde odun unu ilavesi, PHB ilaveli örneklerinde PLA örneklerine göre daha az kalınlığına şişmeye neden olurken su alma miktarının daha fazla olmasına neden olduğu tespit edilmiştir.

Benzer bir çalışmada ısıtıl işlem görmüş *Fagus orientalis* L. türü odun unu ilaveli PP örneklerin 2, 24, 72, 168, 240, 432, 624, 768, 912 ve 1056 saatlik süre sonunda su alma miktarları araştırılmış ve odun unu ilavesi artırıldıkça örneklerin su alma miktarlarının düştüğü bildirilmiştir (Hosseinihashemi vd., 2016).

4.2.1.3 Renk Ölçümü

Kompozitlerin renk ölçümü değerlerine bakıldığında en yüksek L değeri PP+%30 PHB kompozitinde olduğu belirlenmiştir. En düşük L değeri ise PP+%30 PLA+W+MAPE kompozitine ait olduğu belirlenmiştir. En yüksek a değeri PP+%30 PLA+W kompozitine ve en düşük a değerinin de PP+%30 PLA+MAPE kompozitinde olduğu belirlenmiştir. En yüksek ve en düşük b değerine sahip kompozitlerin ise sırasıyla PP+%30 PLA+W ve PP+%30 PLA+MAPE olduğu belirlenmiştir. Kompozitlerin renk analizi sonuçları Tablo 4.23'de verilmiştir.

Tablo 4.23: Karışımların renk analizi sonuçları

Formülasyonlar	RENK DEĞERLERİ		
	L	a	b
PP	44.08	-1.68	-2.22
PP+%30 PLA	55.62	-1.32	-1.44
PP+%30 PLA+MAPE	57.15	-3.23	-4.51
PP+%30 PHB	76.10	-0.77	2.08
PP+%30 PHB+MAPE	60.87	0.39	-2.79
PP+%30 PLA+W	47.43	4.49	5.52
PP+%30 PLA+W+MAPE	42.42	2.75	2.44
PP+%30 PHB+W	50.27	3.67	2.67
PP+%30 PHB+W+MAPE	46.00	1.97	-0.38

Yatigala (2017) %30 odun unu karışımı ile hazırladığı PHB ve PLA kompozit örnekleri üzerine Maleikanhitrit (1-2 wt% MA) etkisini araştırmıştır. 2000 saat UV ışını altında hızlı

yaşlandırma sonucunda örneklerin renk değişimi ve diğer özelliklerinin MA ilavesi ile önemli bir değişime uğramadığını tespit etmiştir. MA ilavesinin yaşlandırma öncesinde örneklerin morfolojik ve mekanik özelliklerini iyileştirdiğini rapor etmiştir. Peng vd. (2014) yaptıkları bir çalışmada PP örnekleri üzerine lignin, odun unu ve selüloz ilavesinin etkisini incelemişlerdir. Örneklerin renk değişimi sonucunu tüm dolgu maddeleri için örneklerin yüzeylerinin fotodegradasyonunu hızlandırdığını rapor etmişlerdir. En az renk değişimini ise selüloz ilaveli örneklerden elde etmişlerdir. Kiguchi vd. (2007) yaptıkları bir çalışmada %45 odun unu ilave ettikleri PP kompozitlerine %10 w/w koyu renk pikmenti eklemişler ve örneklere 2000 saat hızlı yaşlandırma uygulamışlardır. Yaşlandırma sonrasında renk analizi yaptıkları örneklerde koyu renk pikmenti eklenen örneklerin daha az renk değişimine uğradığını tespit etmişlerdir. Aydemir vd. (2019b). Çeşitli oranlarda odun unu ilave ettikleri PP örneklerine 500 saat hızlı yaşlandırma uygulamışlar ve renk analizine baktıklarında odun unu ilavesinin %5'ten %20'ye çıkarıldığında örneklerin renk değişimi miktarında artış tespit etmişlerdir. Odun unu partikül boyutunun renk değişiminde anlamlı bir fark oluşturmadığını rapor etmişlerdir. Bir çalışmada Isıl işlem görmüş odun unu ilaveli örneklerin kontrol örneklerine göre fazla renk değişimi gösterdiğini ve UV ışığı dayanıklılığının daha az olduğunu belirtilmiştir (Xing vd., 2015). Isıl işlem uygulanmış odun partikülleri ile desteklenmiş stiren maleik anhidrit (SMA) kompozitlerin renk analizinde dolgu maddesi ilavesi arttıkça renk değişiminin arttığı bildirilmektedir (Uzun, 2017). Yapılan benzer çalışmalarda odun ununun kompozitlerin renklerinde benzer (ΔE) renk değişimleri verdiği bildirilmektedir (Temiz vd., 2007; Evans vd., 2002; Aloui vd., 2007; Custódio vd., 2006; Deka vd., 2008; jebrane vd., 2009; Zang vd., 2009; Özgenç ve Yıldız 2011; Özgenç vd., 2012).

4.2.2 Mekanik Özellikler

Elde edilen kompozitlerin fiziksel özellikleri yanında uygulama yerlerinde mekanik özellikleri de önem arz etmektedir. İlk kısımda PP içerisine PLA ve PHB ilave edilmiş örneklerin mekanik testlerinden elde edilen bulgular sunulmuş ve sonuçları tartışılmıştır. İkinci aşamada ise PP/PLA ve PP/PHB karışımlarına MAPE ve odun unu ilave edilerek hazırlanan kompozitlerin mekanik özelliklerine ait bulgular sunulmuş ve sonuçlar tartışılmıştır.

4.2.2.1 Çekme Direnci ve Çekmede Elastikiyet Modülü

Hazırlanan örneklerin çekme dirençlerinin ve çekmede elastikiyet modülü değerlerinin istatistiki olarak anlamlı olup olmadığına varyans analizi ile bakılmıştır. Varyans analizine ait veriler Tablo 4.24 ve Tablo 4.25’de verilmiştir. Elde edilen değerlerin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür. Yapılan Duncan testi ile çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülü değerlerinin farklı olduğu ve istatistiksel olarak aralarında anlamlı olduğu sonucuna varılmıştır. Tablo 4.26’de çekme ve çekmede elastikiyet modülüne ait Duncan testi sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.24: Biyopolimer kompozitlerinin çekme direncine ait varyans analizi

	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F*
Gruplar Arasında	1412,801	16	88,300	96,440
Gruplar İçinde	75,079	82	,916	
Toplam	1487,880	98		

*p ≤ 0,05

Tablo 4.25: Biyopolimer kompozitlerinin çekmede elastikiyet modülüne ait varyans analizi

	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F*
Gruplar Arasında	1,207	16	0,075	1,925
Gruplar İçinde	3,996	102	0,039	
Toplam	5,203	118		

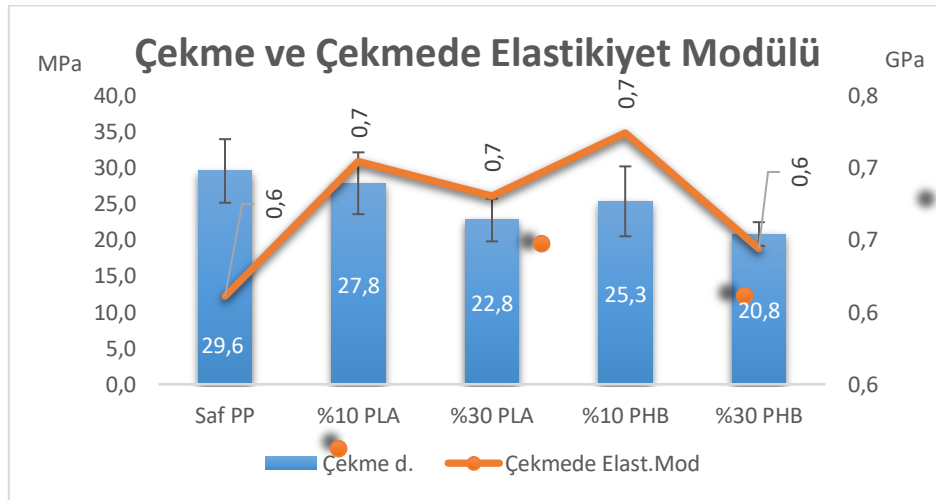
*p ≤ 0,05

Tablo 4.26: Biyopolimer kompozitlerinin mekanik özelliklerine ait ortalamalar ve bazı istatistiki veriler

Kompozitler	Çekme Direnci (MPa)	Çekmede Elastikiyet Modülü (GPa)
Neat PP	29.6 (±0.4) I	0.6 (±0.1) AB
PP+% 10PLA	27.8 (±1.3) H	0.7 (±0.1) BC
PP+% 30PLA	22.8 (±1.2) E	0.7 (±0.0) BC
PP+MAPE+% 10PLA	23.2 (±0.7) EF	0.6 (±0.1) AB
PP+MAPE+% 30PLA	21.2 (±0.5) D	0.7 (±0.0) ABC
PP+% 10PHB	25.3 (±0.4) G	0.7 (±0.0) BC
PP+% 30PHB	20.8 (±0.6) D	0.6 (±0.0) ABC
PP+MAPE+% 10PHB	23.7 (±1.0) EF	0.6 (±0.0) AB
PP+MAPE+% 30PHB	20.9 (±0.8) D	0.6 (±0.0) AB
PP+% 10PLA+% 30W	17.9 (±1.0) BC	0.8 (±0.1) BC
PP+% 30PLA+% 30W	16.9 (±0.7) B	0.9 (±0.0) BC
PP+MAPE+% 10PLA+% 30W	23.7 (±0.6) EF	0.9 (±0.0) BC
PP+MAPE+% 30PLA+% 30W	24.2 (±1.8) F	0.7 (±0.1) A
PP+% 10PHB+% 30W	18.6 (±0.6) C	0.8 (±0.0) BC
PP+% 30PHB+% 30W	13.4 (±0.2) A	0.6 (±0.0) AB
PP+MAPE+% 10PHB+% 30W	23.4 (±1.5) EF	0.8 (±0.0) BC
PP+MAPE+% 30PHB+% 30W	20.3 (±1.3) D	0.8 (±0.0) BC

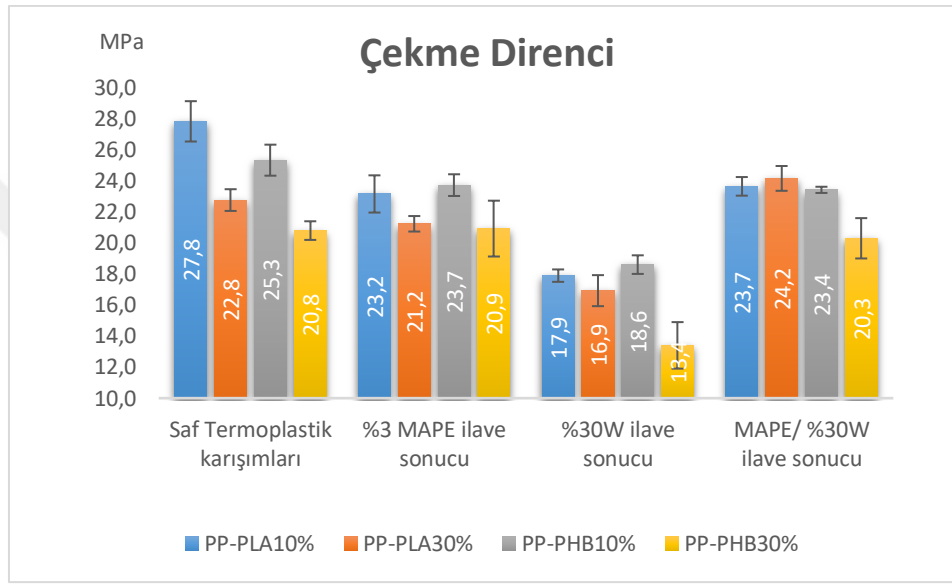
PP içerisine ilave edilen PLA ve PHB biyopolimerleri genel olarak çekme direncini düşürmüştür. En fazla direnç düşüklüğü 20,8 Mpa ile PP+%30PHB kompozitlerinde olduğu tespit edilmiştir. Elastikiyet modüllerinde ise tam tersine artış tespit edilmiştir. En fazla artış (0,6 Gpa'dan 0,72 Gpa'ye artış ile) PP+%10PHB örneklerinden elde edilmiştir. Çekme ve çekmede elastikiyet modülüne ait veriler Şekil 4.19'da gösterilmiştir.

MAPE uyumlaştırıcısı ilavesi ile çekme ve çekmede elastikiyet modülünü artırdığı tespit edilmiştir. Kompozitler içerisinde en yüksek çekme direnci 27,8 Mpa ile PP+%10PLA örneklerinden elde edilmiştir. Odun katkılı kompozitlerde en düşük çekme direnci ise 13,4 MPa ile PP+%10 PHB+%30W örneklerinden elde edilmiştir. PP+%10 PHB karışımına %30 odun unu ilavesi sonrası 18,6MPa elde edilirken %10 PLA ve %30 PLA karışımlarına %30 odun unu ilavesi çekme direncini 17,9 MPa ve 16,9 MPa olarak vermiştir. Sonuç olarak çekme direncine sadece odun unu ilavesi özellikleri olumsuz etkilemiştir. Fakat MAPE ile çekme direnci artmıştır. Buradan da şu sonuç çıkarılabilirki MAPE ilavesi matriks odun etkileşimini artırarak çekme direncinin yükselmesinde önemli bir görev almıştır. PLA ilavesi sonrasında elde edilen PP/PLA karışımlarının çekme direnci %10 PLA ilavesi ile düşmüştür (27,8MPa). PLA oranı %30'ye ulaştığında çekme direnci daha fazla düşmüştür (22,8 MPa). Çekme elastikiyet modülü ise PLA ilavesi ile artarak 0,7 GPa'la ulaşmıştır. Fakat %10 ile %30 PLA ilavesi arası değişim meydana gelmemiştir.



Şekil 4.19: PP içerisine değişik oranlarda ilave edilen PLA ve PHB'nin çekme direnci sonuçları

Çekmede elastikiyet modülüne bakıldığında MAPE ve odun unu ilavesinin genellikle kompozitlerin elastikiyet modülünü artırdığı saptanmıştır. En yüksek çekmede elastikiyet modülü PP+%10 PLA+%30W kompozitlerinde 0,9 GPa olarak gerçekleşirken en düşük çekmede elastikiyet modülü 0,6 GPa ile genellikle polimer karışımlarının MAPE ile karıştırılması sonrası elde edilmiştir. Termoplastiklere MAPE ve odun unu ilavesinin çekme değeri sonuçları Şekil 4.20’de ve kompozitlere MAPE ve odun unu ilavesinin çekmede elastikiyet modülü değeri sonuçları Şekil 4.21’de verilmiştir.

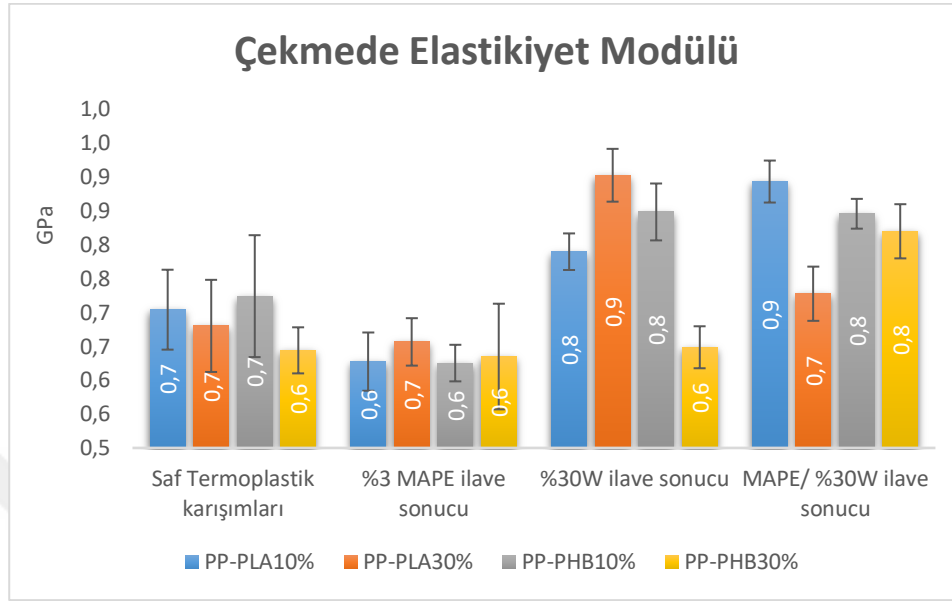


Şekil 4.20: Termoplastiklere MAPE ve odun unu ilavesinin çekme değeri sonuçları

PP/PLA ve PP/PHB kompozitlere MAPE ilavesinin çekme dirençlerini düşürdüğü Şekil 4.20’de görülmektedir. Benzer şekilde odun unu ilavesi de kompozitlerin çekme dirençlerini düşürmüştür. Odun unu ilavesi MAPE uyumlaştırıcısı ile kullanıldığında çekme dirençlerinin daha iyi oldu belirlenmiştir. Şekil 4.21’de eğilmede elastikiyet modülüne bakıldığında MAPE ilavesinin PP/PLA ve PP/PHB kompozitlerinin Eğilmede elastikiyet modülü değerlerini azalttığı görülmektedir. Odun ilavesinin ise çekme dirençlerinin aksine eğilmede elastikiyet modülü değerlerini artırdığı belirlenmiştir.

Delviawan vd. (2019) yaptıkları bir çalışmada çam türü odununun partikül boyutlarının PP matriks içerisindeki dağılımı ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda partikül boyutları küçüldükçe PP kompozitlerin mekanik özelliklerinde iyileşme elde etmişlerdir. Özmen vd. (2014) PP polimer içerisine %20 oranında MDF tozu ve sarıçam odun unu ilave etmişler ve hazırladıkları örneklerin mekanik özelliklerine

bakmışlardır. Sarıçam odunu ilaveli örneklerin MDF tozu ilave edilen örneklere göre %13 daha iyi çekme direnci gösterdiğini rapor etmişlerdir.



Şekil 4.21: Termoplastiklere MAPE ve odunu ilavesinin çekmede elastikiyet modülü değeri sonuçları

Lima vd. (2019) Qualea sp. Türü odunu farklı oranlarda (w/w %20-30-40) PP içerisine karıştırmışlar ve örneklerin mekanik özelliklerindeki değişimi incelemişlerdir. Odunu ilave edilen örneklerin kontrol örneklerine göre anlamlı bir farklılık oluşturmadığını rapor etmişlerdir. Yapılan bir çalışmada farklı türlerdeki odunları tekrar öğütülmüş ve 200-350 mikron boyutlarında PP içerisine ilave edilerek test örnekleri hazırlanmıştır. Kompozitlerin çekme değerlerinin 200 ve 350 mikron odunu ilavesi ile arttığını tespit etmişlerdir. Böylece odununun partikül boyutları mikron boyutlarında öğütülerek ilavesinin kompozitlerin mekanik dirençlerini artırdığını ortaya koymuşlardır (Haque vd., 2019). Çalışmamızda ise 80 mesh (0,185mm) boyutlarındaki odunu ilavesi çekme dirençlerini düşürmüştür. Benzer şekilde Stark ve Rowlands (2003) 35, 70, 120 ve 235 mesh odunu kullanarak elde ettikleri PP kompozitlerin çekme dirençlerini artırdığını ve odunu kalınlıkları azaldıkça çekme direncinin daha fazla arttığını rapor etmişlerdir.

4.2.2.2 Eğilme Direnci ve Eğilmeye Elastikiyet Modülü

Hazırlanan örneklerin eğilme direnci ve eğilmeye elastikiyet modüllerine ait sonuçların anlamlı olup olmadığına yapılan varyans analizi ile bakılmıştır. Varyans analizine ait

veriler Tablo 4.27 ve Tablo 4.28’de gösterilmiştir. Yapılan Duncan testi sonucunda örneklerin eğilme ve eğilmede elastikiyet değerlerinin benzer olmadığı ve aralarındaki farklılıkların aralarında anlamlı olduğu görülmüştür. Duncan testine ait veriler Tablo 4.29’da verilmiştir.

Tablo 4.27: Biyopolimer kompozitlerinin eğilme direncine ait varyans analizi

	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F*
Gruplar Arasında	3387,981	16	211,749	33,337
Gruplar İçinde	431,925	68	6,352	
Toplam	3819,905	84		

* $p \leq 0.05$

Tablo 4.28: Biyopolimer kompozitlerinin eğilmede elastikiyet modülüne ait varyans analizi

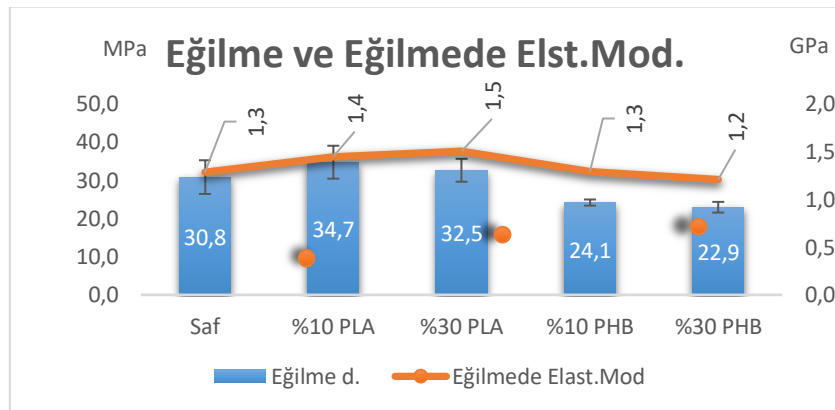
	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F*
Gruplar Arasında	20,483	16	1,280	130,205
Gruplar İçinde	1,003	102	,010	
Toplam	21,486	118		

* $p \leq 0.05$

Tablo 4.29: Biyokompozitlerin eğilme elastikiyet modülü Duncan analizi

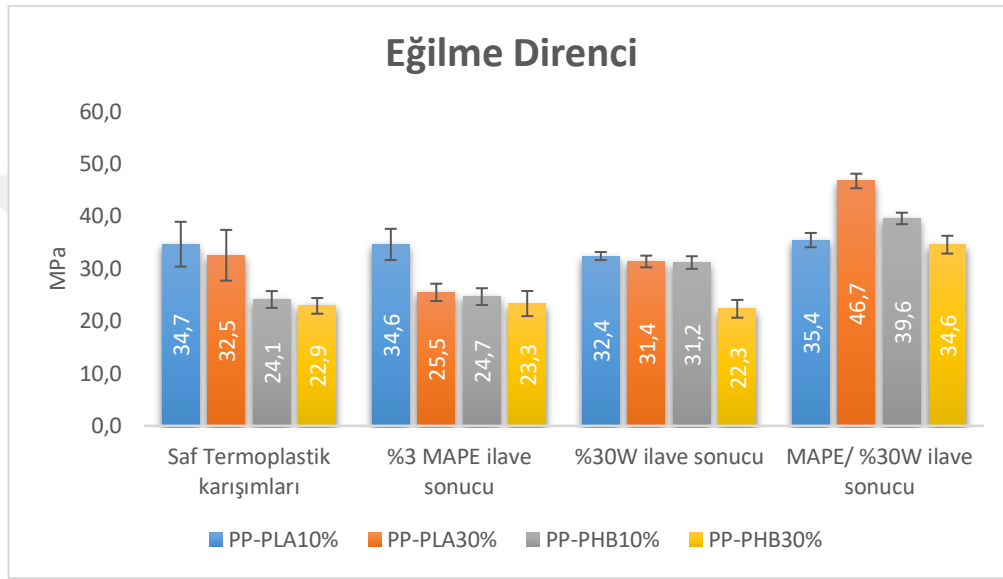
Kompozitler	Eğilme Direnci (MPa)	Eğilmede Elastikiyet Modülü (GPa)
Neat PP	30.8 (±4.4) B	1.3 (±0.1) AB
PP+% 10PLA	34.7 (±4.3) C	1.4 (±0.1) CD
PP+% 30PLA	32.5 (±3.0) BC	1.5 (±0.1) D
PP+MAPE+% 10PLA	34.6 (±4.8) BC	1.5 (±0.1) DE
PP+MAPE+% 30PLA	25.5 (±1.7) A	1.4 (±0.1) BC
PP+% 10PHB	24.1 (±0.8) A	1.3 (±0.1) AB
PP+% 30PHB	22.9 (±1.4) A	1.2 (±0.1) A
PP+MAPE+% 10PHB	24.7 (±1.1) A	1.2 (±0.0) A
PP+MAPE+% 30PHB	23.3 (±1.4) A	1.2 (±0.1) A
PP+% 10PLA+% 30W	32.4 (±1.6) BC	2.0 (±0.1) G
PP+% 30PLA+% 30W	31.4 (±1.6) B	2.2 (±0.1) H
PP+MAPE+% 10PLA+% 30W	35.4 (±1.5) C	2.4 (±0.1) I
PP+MAPE+% 30PLA+% 30W	46.7 (±2.4) E	2.6 (±0.1) J
PP+% 10PHB+% 30W	31.2 (±1.2) B	1.8 (±0.1) F
PP+% 30PHB+% 30W	22.3 (±1.1) A	1.3 (±0.1) AB
PP+MAPE+% 10PHB+% 30W	39.6 (±1.7) D	1.8 (±0.1) F
PP+MAPE+% 30PHB+% 30W	34.6 (±1.7) C	1.6 (±0.1) E

PP ile yapılan PLA ve PHB karışımlarının eğilme direnç değerleri PLA ilavesi ile arttı buna karşın eğilme direnci PLA oranı artarken hafif düştü. Buna karşın PHB ilavesi kompozitlerin eğilme direncini 30,8 MPa'dan 24,1 MPa (%10 PHB için) ve PHB oranı %30'ye çıktığında 22,9 MPa'a düşmesine sebebiyet vermiştir. Kompozitler içerisinde en yüksek eğilme direnci 34,7 MPa ile PP+%10PLA örneklerinden elde edilmiştir. En düşük eğilme direnci ise %30 PHB ilavesi ile 22,9 MPa olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.22: Saf PP ve PP içerisine %10 ve %30 oranında ilave edilen PLA, PHB karışımlarına ait eğilme ve eğilmede elastikiyet modülü değerleri

PLA ilavesi PP kompozitlerinin eğilme dirençlerinde ortalama olarak %9 artış sağlamıştır. PHB ilavesi ise PP kompozitlerinin eğilme dirençlerinde ortalama olarak %24'lük bir azalmaya neden olmuştur. Şekil 4.22'de eğilmede elastikiyet modülü değerlerine bakıldığında en yüksek elastikiyetin %30 PLA ilavesi ile 1,5 GPa'a ulaşmıştır. PHB ilavesi eğilmede elastikiyet modülünde önemli bir değişim sağlamamıştır. Buna karşın %30 PHB ilavesi ile 1,2 GPa'a düşmesine sebep olmuştur. Sonuç olarak diyebiliriz ki PLA ve PHB ilavesi PP'nin eğilmede elastikiyet modülünü genellikle iyileştirmiştir.



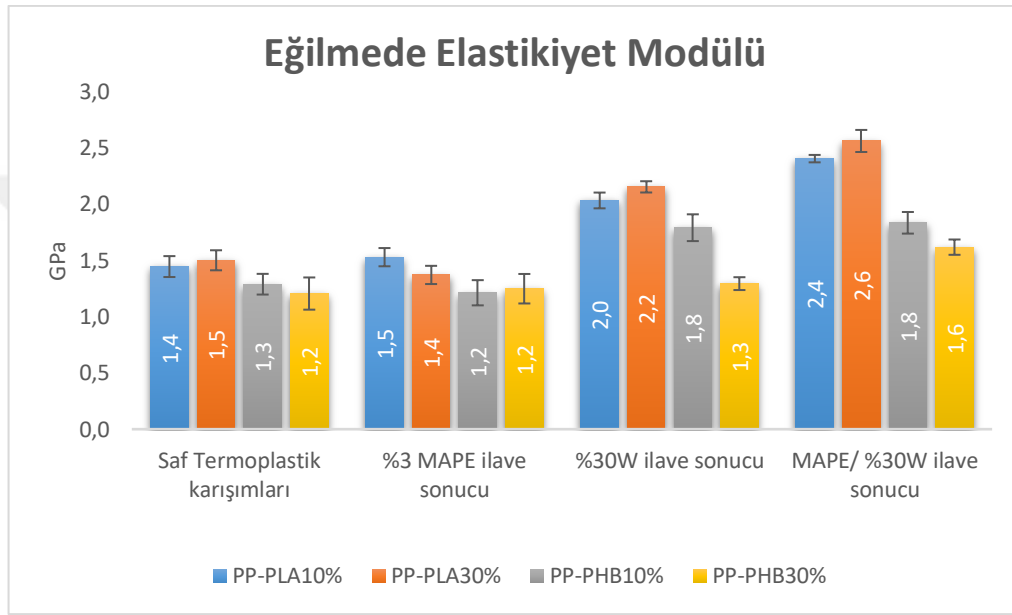
Şekil 4.23: Odun unu ve MAPE ilaveli kompozitlere ait eğilme dirençleri

Eğilme dirençlerine bakıldığında polimer karışımlarına %30 odun ilavesi sonrası iyileşme sadece MAPE ilavesinden daha fazladır. Buna karşın odun unu ve MAPE ilavesi kompozitlerin eğilme direncini önemli ölçüde iyileştirmiştir. Bu durumda MAPE'nin odun plastik arasındaki tutunmayı artırdığını sonucuna varılabilir. Odun unu ve MAPE ilaveli kompozitlere ait eğilme dirençleri Şekil 4.23'te verilmiştir.

MAPE ve odun ilavesi sonucunda elde edilen eğilmede elastikiyet modülü değerleri Şekil 4.24'te gösterilmiştir. En yüksek eğilme direnci 46,7 MPa ile PP+%30PLA+%30MAPE+%30W örneklerinden elde edilmiştir. En düşük eğilme direnci ise 22,3 MPa ile PP+%30PHB+%30W örneklerinden elde edilmiştir. PP kompozitleri içerisine ilave edilen %3MAPE genel olarak eğilme dirençlerinde %5'lik bir azalmaya sebep olmuştur. PP örnekleri içerisine %30 odun unu ilavesi ise genel olarak eğilme dirençlerinde %3'lük bir artışa sebep olmuştur. MAPE ilave edilen PP örneklerine aynı

anda %30W ilavesi örneklerin eğilme dirençlerinde genel ortalama olarak %37'lik bir artışa neden olmuştur.

Bu sonuçlara göre MAPE ve odun unu ilavesinin aynı zamanda yapılması kompozitlerin eğilme direncini önemli ölçüde artırdığı belirlenmiştir. Bu nedenle kompozitlerde uyumlaştırıcı kimyasal kullanımı mekanik özellikleri iyileştirmek için önemli bir faktör olduğu söylenebilir.



Şekil 4.24: Odun unu ve MAPE ilaveli kompozitlere ait eğilme dirençleri

Eğilmede elastikiyet modülü değerlerine bakıldığında çekme direnci değerlerine benzer sonuçlar gösterdiği söylenebilir. Özellikle odun ilavesi ve odun+MAPE ilaveli kompozitlerin eğilmede elastikiyet modüllerinin diğer formülasyonlara göre hayli iyi olduğu söylenebilir.

Şekil 4.24'te eğilmede elastikiyet modülü değerlerine bakıldığında en yüksek elastikiyet değerine 2.6 GPa ile PP+%30PLA+%3MAPE+%30W örneklerinde olduğu görülmektedir. En düşük elastikiyet değeri ise PP+%10PHB+%3MAPE örneklerinde 1,2 GPa olarak elde edilmiştir. MAPE ilavesi PP+PLA ve PP+PHB örneklerinin elastikiyet değerlerinde anlamlı bir fark oluşturmamıştır. PP kompozitleri içerisine ilave edilen %30W'nin örneklerin elastikiyet modülü değerlerini genel ortalama olarak %34 oranında artırdığı tespit edilmiştir. Odun unu ile %3MAPE ilavesinin de örneklerin elastikiyet değerlerini

%54 artırdığı tespit edilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda, Guo ve Kethineni (2020) PP içerisine farklı oranlarda cam lifi ve karbon lifi ilave etmişler ve direk enjeksiyon kalıp yöntemi ile ürettikleri örneklerin eğilme ve eğilmede elastikiyet modülünü incelemişlerdir. Cam lifi ve karbon lifi ilavesinin eğilme direncini sırasıyla %26 ve %30 oranında artırdığını rapor etmişlerdir. Wang vd. (2019) yaptıkları bir araştırmada atık olarak topladıkları PP matriks içerisine ilave ettikleri nano partüüllerin örneklerin eğilme dirençlerini %6 oranında iyileştirdiğini bildirmişlerdir. Ligno selülozik bir malzeme olan mısır sapı atıklarını PP matriks içerisinde dolgu malzemesi olarak kullanılmasının kompozitin eğilme direncini %34,5'e kadar artırdığı bildirilmiştir (Liu vd., 2019). Odununun PP matriks ile uyumunu sağlamak için %3wt Maleic anhydride-grafted polypropylene (PP-g-MA) kullanımının kompozitin eğilme direncinde %35 oranında iyileşme sağladığı bildirilmiştir (Lin vd., 2016). Çalışmamızda da benzer şekilde MAPE uyumlaştırıcısı eğilme direncini odununu kullanılan kompozitlerde artırmıştır. MAPE'nin tek başına kullanıldığı PP/PLA ve PP/PHB kompozitlerde ise MAPE eğilme direnlerinde anlamlı bir farklılık göstermemiştir.

4.2.2.3 Çentikli Şok Direnci

Elde edilen çentikli şok direnci verilerinin istatistiki olarak anlamlı olup olmadığına varyans analizi ile bakılmıştır. Varyans analizi değerleri Tablo 4.30'da gösterilmiştir. Değerlerin istatistiki olarak anlamlı olduğu görülmüştür. Duncan testi ile elde edilen verilerin benzer olduğu ve aralarında anlamlı olduğu görülmüştür. Yapılan Duncan testine ait veriler Tablo 4.31'te verilmiştir.

Tablo 4.30: Biyopolimer kompozitlerinin çentikli şok direncine ait varyans analizi.

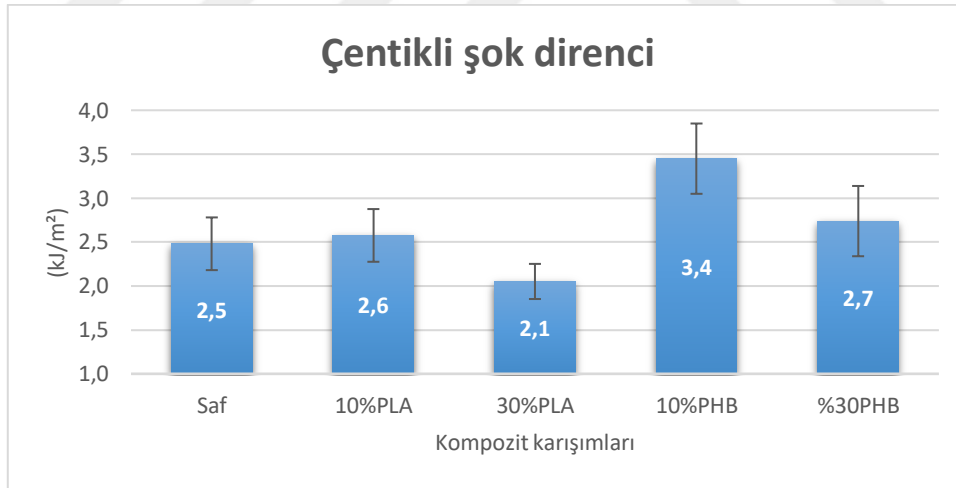
	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F*
Gruplar Arasında	19,076	16	1,192	14,690
Gruplar İçinde	8,116	100	,081	
Toplam	27,191	116		

*p ≤ 0.05

Tablo 4.31: Biyopolimer kompozitlerinin çentikli şok direncine ait ortalamalar ve bazı istatistiksel veriler

Kompozitler	Çentikli Şok Direnci (kJ/m ²)
Neat PP	2.5 (±0.3) BCD
PP+%10PLA	2.6 (±0.3) CD
PP+%30PLA	2.1 (±0.2) A
PP+MAPE+%10PLA	2.3 (±0.2) ABC
PP+MAPE+%30PLA	2.5 (±0.2) CD
PP+%10PHB	3.4 (±0.4) F
PP+%30PHB	2.7 (±0.4) DE
PP+MAPE+%10PHB	3.5 (±0.4) F
PP+MAPE+%30PHB	3.2 (±0.5) F
PP+%10PLA+%30W	2.3 (±0.2) ABC
PP+%30PLA+%30W	2.2 (±0.2) AB
PP+MAPE+%10PLA+%30W	2.5 (±0.1) BCD
PP+MAPE+%30PLA+%30W	2.4 (±0.1) ABC
PP+%10PHB+%30W	2.6 (±0.3) CD
PP+%30PHB+%30W	2.5 (±0.2) CD
PP+MAPE+%10PHB+%30W	2.9 (±0.2) E
PP+MAPE+%30PHB+%30W	2.7 (±0.3) DE

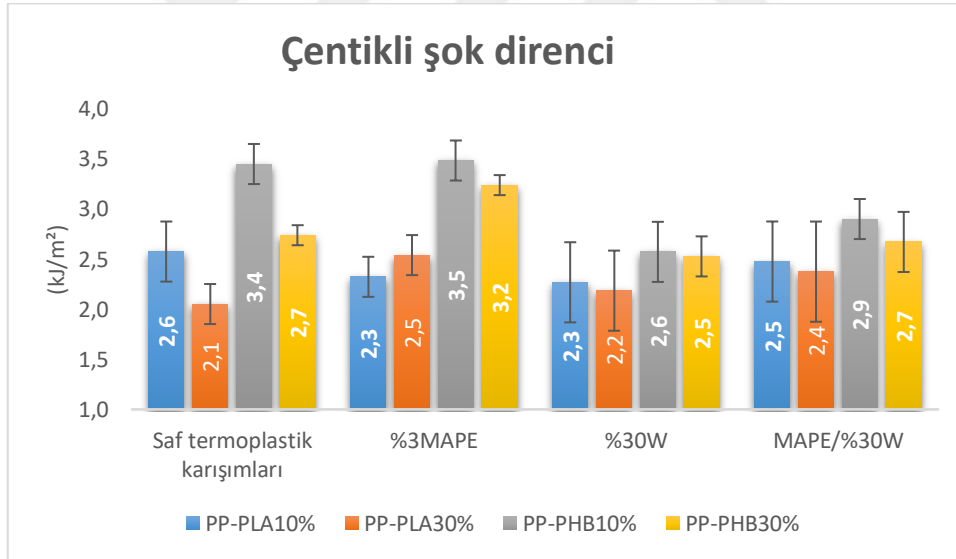
PP, PLA ve PHB kompozitlerine ait çentikli şok direnci değerleri Şekil 4.25'te gösterilmiştir



Şekil 4.25: PP içerisine ilave edilen PLA ve PHB kompozitlerinin çentikli şok direnci değerleri

Şekle göre en yüksek şok direnci değeri PP+%10PHB+%3MAPE örneğinden 3,4 kJ/m² olarak elde edilmiştir. En düşük değer ise PP+%30PLA karışımlarından 2,1 kJ/m² olarak elde edilmiştir. PP içerisine %10PLA ilavesi direnci %4 artırırken %30PLA direnci %17 düşürmüştür. Aynı şekilde PP içerisine ilave edilen PHB örneklerinde %10PHB ilavesi

direnç değerini %39 artırırken %30PHB ilavesi direnci daha az (%10) artırmıştır. Bu sonuçlardan da PP ile PLA ve PHB karışım oranlarının %10 üzerinde olumsuz etkiler yaptığı anlaşılmaktadır. Özellikle MAPE ilaveli karışımlarla karşılaştırıldığında şok direncinin daha düşük olması MAPE eklenmesi bağlanma derecelerinin daha düşük oranlarda kaldığını da göstermektedir. PP kompozitleri içerisine %3MAPE ve %30W (odun unu) ilave edilerek çentikli şok dirençlerine bakılmıştır ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.26’te verilmiştir. Şekle göre PP kompozitleri içerisine ilave edilen %3MAPE PP+%10PLA karışımlarında anlamlı bir farklılık oluşturmamıştır fakat PP+%30PLA ve PP+%10ve %30 PHB örneklerinde ise MAPE direnç değerlerini artırdığı tespit edilmiştir. PP örnekleri içerisine %30W (odun unu) ilavesi ise kompozitlerin şok direnci değerlerini genel ortalama olarak %12 oranında düşürmüştür. Odun unu ilave edilen örneklere %3MAPE eklendikten sonra direnç değerlerinde %9 artış tespit edilmiştir. Fakat bu artış kontrol örneğinden daha düşüktür. Buna rağmen MAPE’nin odun ve plastik arasındaki yapıyı artırdığı söylenebilir.



Şekil 4.26: MAPE ve odun unu ilavesinin çentikli şok direncine etkisi

Elde edilen veriler ışığında şok direnci değerleri genellikle kontrol PP’nin direnç değerlerinden daha düşük olduğu söylenebilir. Literetüre bakıldığında; Yapılan bir çalışmada PP içerisine değişik oranlarda (%10-25-50-75-90) ilave edilen PLA’nın kompozitin şok direncini artırdığı bildirilmiştir. %50 oranında en fazla artış olduğu (4,5 kgJ/m²’den 8,2 kgJ/m²’e kadar) sonrasında PLA oranı artırıldıkça (%75 ve %95) şok direncinde düşüş olduğu rapor edilmiştir (Ebadi-Dehaghani vd., 2015). Yapılan başka bir

çalışmada PLA'nın PP'ye göre daha hidrofilik bir malzeme olduğu ve lignoselülozik malzemelerle PP'ye oranla daha iyi bir bağlanma oluşturduğu bildirilmiştir (Heinemann ve Fritz, 2005). Heinemann ve Fritz'in çalışma sonuçlarına benzer şekilde Bax ve Müssig (2008) PLA içerisine %10-20-30-40 oranında ilave ettikleri cordenka liflerinin kompozitin şok direncini PP+odun lifi kompozitlerine göre daha fazla artırdığını rapor etmişlerdir. Bucci vd. (2005) PHB biyopolimerinden gıdada kullanım amaçlı kavanoz üretmişler ve kompozitlerin şok direnci (14 gün 20-30 °C ve 14 gün 55 °C'de bekletmişler sonrasında 7 gün -18 °C ve 14 gün 6 °C'de bekletmişler) sonuçları PP kavanozlar ile karşılaştırmışlar ve PHB kavanozların PP'ye göre şok direnç değerlerinin çok düşük olduğunu (60/100 oranında) bildirmişlerdir. PHB içerisine PP ve Lignocresol (LC) ilavesi ile hazırlanan PHB/PP/LC kompozitlerinde %8wt PP ve %3wt LC oranının PHB kompozitlerin mekanik özellikleri iyileştirdiği rapor edilmiştir (Qian vd., 2016). PP matrik içerisine dolgu maddesi ilaveli çalışmalarda ise; Lopez vd. (2020) PP içerisine ilave ettikleri *Cedrela odorata* L. türü odun unu karışımlarından elde ettikleri kompozitlerin mekanik özelliklerini incelediklerinde odun unu miktarının %50 üzerine çıktığında mekanik özelliklerin azaldığını bildirmişlerdir. Benzer şekilde Xu vd. (2019) nano silika ilaveli PP bazlı odun plastik kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemişler ve kontrol örneklerine göre mekanik özelliklerin daha iyi olduğunu rapor etmişlerdir. Tufan vd. (2016) ısıtılmış görmüş kızılgağaç odun ununu farklı oranlarda (%30-40-50) ilave ederek ve %3MAPE uyumlaştırıcısı kullanarak elde ettikleri örneklerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar doğrultusunda ısıtılmış görmüş odun ununun kompozitlerin mekanik özelliklerini eğişilmede elastikiyet modülü dışında düşürdüğünü bildirmişlerdir. Isıtılmış görmüş odun unu ilavesinin örneklerin mekanik özelliklerini düşürmesine rağmen termal kararlılığını bir miktar artırdığını rapor etmişlerdir.

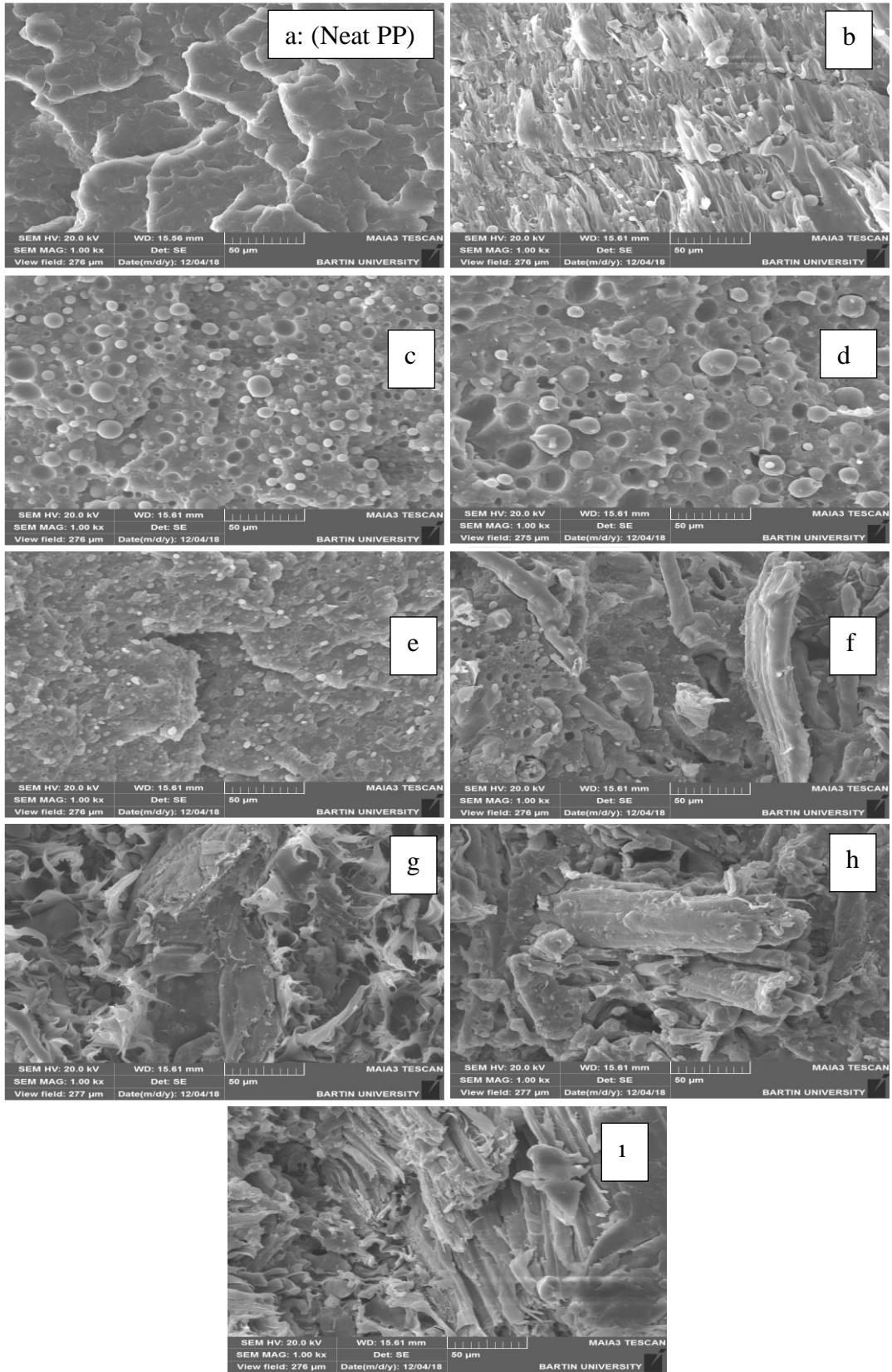
4.2.3 Morfolojik Özellikler

PP polimer ile PLA, PHB, MAPE ve odun unu etkileşimlerinin kompozitlerin iç yapılarındaki analizleri SEM mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

4.2.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

PP içerisine ilk olarak PLA ve PHB biyopolimerleri %10 ve %30 oranlarında eklenerek morfolojik özelliklerine bakılmış sonra örneklere %3MAPE ve %30W (odun unu) ilave

edilerek örneklerin morfolojisindeki değişimler incelenmiştir.



Şekil 4.27: PP içerisine ilave edilen PLA ve PHB örneklerinin SEM görüntüleri: (a): Neat

PP, (b): PP+%30PLA, (c): PP+MAPE+%30PLA, (d): PP+%30PHB, (e): PP+MAPE+%30PHB, (f): PP+%30PLA+%30W, (g): PP+MAPE+%30PLA+%30W, (h): PP+%30PHB+%30W, (i): PP+MAPE+%30PHB+%30W

PP+%30PLA+W SEM görüntülerine bakıldığında odun ununun matriks içerisinde küçük parçalar halinde görülmektedir (Şekil 4.27f). Ayrıca odun parçalarının matriksle tam olarak etkileşiminin iyi olmadığı ve lif kopmaları ve parçaların birbirleri ile homojen olmadığı görülmektedir. Ayrıca lif matriks arası boşlukların olduğu ve PP+PLA odun karışımının yeterince iyi olmadığı da görülmektedir. PP+%30PLA+odun karışımlarına MAPE ilavesinin şekil 4.27(g)'den de görüldüğü gibi odun matriks arası boşlukların kapandığı görülmektedir. Ayrıca yapının daha homojen olduğu da göze çarpmaktadır. Ayrıca MAPE ilavesinin lif matriks etkileşimini artırdığı görülmektedir. PP+%30PHB+W kompozit resimlerinde bazı bölgelerinde odunun homojen dağılmadığı görülmektedir. Ayrıca partikül odun arası boşluklar bunun dışında partiküllerin bir arada bulunduğu alanların homojen olmadığı da tespit edilmiştir (Şekil 4.27h). Matriks içerisine ilave edilen MAPE ile odun ununun matriks içerisinde daha homojen bir dağılım gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 4.27g). Ayrıca odun matriks arasında boşlukların kapandığı ve kompozit yapısının MAPE olmayan numuneye göre daha iyi olduğu gözlenmiştir.

Yapılan benzer çalışmalara bakıldığında, Macedo ve arkadaşları (2010) Hindistan cevizi tozu ilave ettikleri PHB kompozitlerini SEM görüntülerini incelemişler ve dolgu partiküllerinin matriks içerisinde enine kesitte kaba bir yapı oluşturduklarını tespit etmişlerdir. PHB matriks içerisinde Hindistan cevizi tozunun heterojen bir dağılım gösterdiğini rapor etmişlerdir. Öneri olarak ta çeşitli uyumlaştırıcıların bu heterojenliği giderebileceği önerisinde bulunulmuştur. Yapılan bir başka çalışmada Singh ve Mohanty (2007) odun unu PHBV (polyhydrokxybutyrate valerate) içerisine ilave etmiş ve hazırlanan örnekleri SEM ile incelemişlerdir. Örneklerin eni kesitlerinde odun ununun PHBV içerisinde yeterince homojen bir dağılım göstermediğini tespit etmişlerdir.

Krishnaiah (2017) yaptığı çalışmada %35 sisal lifleri ilave ettiği PP örneklerinin SEM görüntülerini incelediğinde örneklerin kesit görüntülerinde liflerin matriks içerisinde iyi bir dağılım gösterdiğin fakat içerdikleri rutubet ve hava kabarcıkları oluşumu sebebiyle lif ile matriks arası bağlanmanın zayıf olduğunu rapor etmiştir. Aynı çalışmasında hallosit (Haloosite) ve uyumlaştırıcı madde olarak silan (3-Aminopropyltriethoxysilane) ilave ettiği PP örneklerine SEM ile görüntüleme yapmış ve PP matriks içerisinde Silan

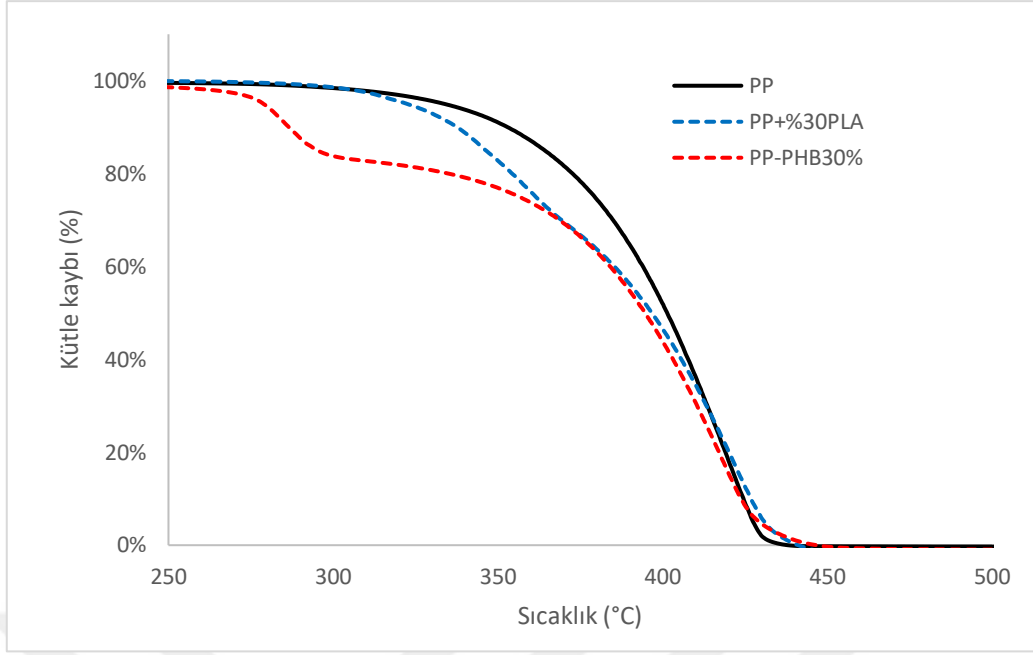
kullanılmamış örneklerde dolgu maddesi (hallosit) topakları tespit etmiştir. Silan kullanılan halosit dolgulu PP örneklerinin SEM görüntülerinde ise daha az topaklanma ve daha iyi bir dolgu maddesi matriks bağlanması tespit etmiştir. PHB içerisine ilave edilen dolgu maddelerinin homojenliğini artırmak için Adorna vd. (2020) %20 mısır nişastası ilaveli PHB kompozitlerin matriks ile dolgu maddesi homojenliğini artırmak için lauric asit (LA) kullanmışlar ve homojenliğin arttığını rapor etmişlerdir. Benzer bir çalışmada PP ve PHB kompozitlerin odun hamuru ile uyumlaştırıcı olarak kullanılan amino silan ($(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)$) uyumlaştırıcısının PHB kompozitlerden çok PP kompozitlerde işe yaradığını bildirmişlerdir (Ren vd., 2015).

4.2.4 Termal Özellikler

Bu kısımda PP örnekleri PLA ve PHB polimerleri ile değişik oranlarda karıştırılarak TGA değerlerine bakılmış ayrıca odun unu-PP-PHB/PLA karışımlarında termal değişimleri araştırılmıştır. Termal çalışma yapılırken %10 ile %30 oranlarının benzer sonuç vereceği düşünülmüş ve sadece PLA ve PHB ilavesinin %30 oranları test edilmiştir.

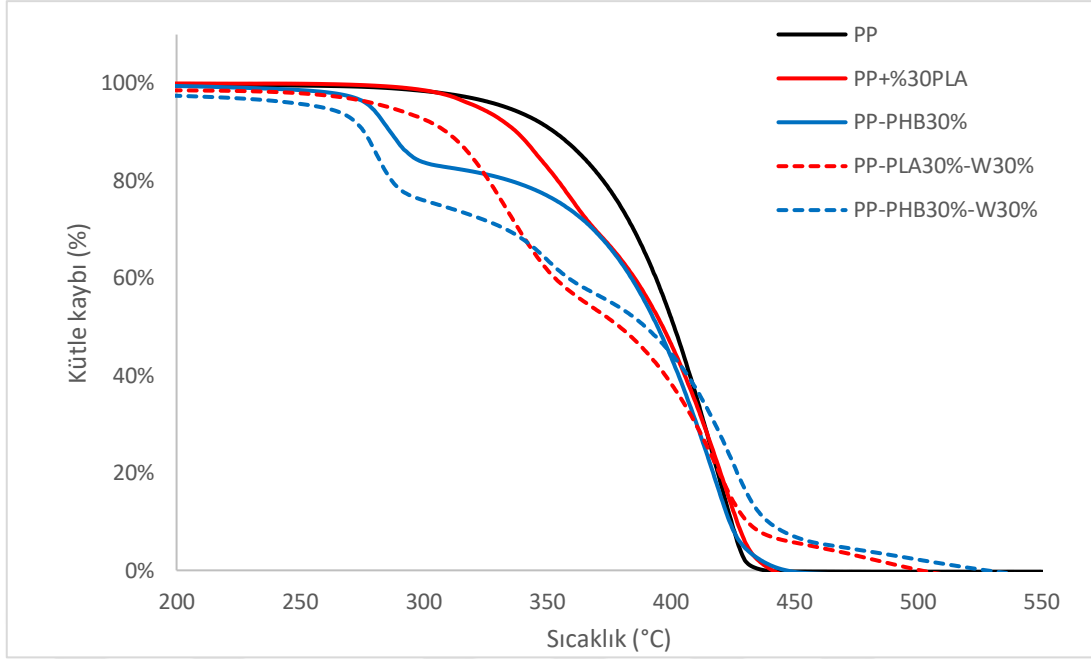
4.2.4.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Örneklerin ısı etkisinde kütle kaybı ($T_{10\%}$, $T_{50\%}$ ve $T_{85\%}$), erime (T_m), bozulma (T_d) ve birim zamanda maksimum kütle kaybına uğradığı sıcaklık (DTG_{max}) değerleri Tablo 4.32’de verilmiştir.



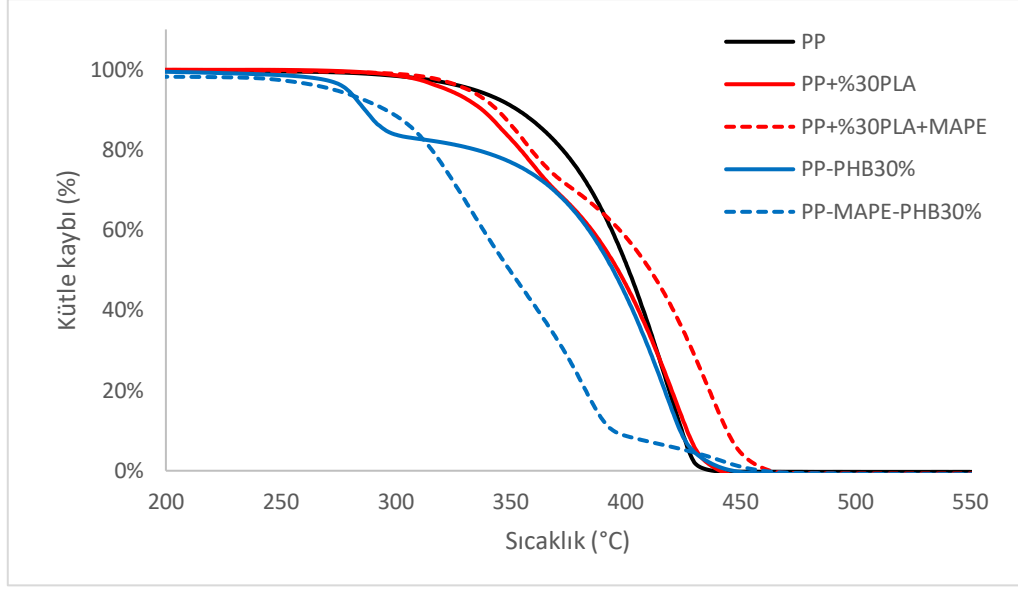
Şekil 4.28: PP-PLA-PHB kompozitlerin TGA eğrileri

Şekil 4.28'e bakıldığında en iyi termal kararlılığa sahip kompozitin saf PP olduğu görülmektedir. %30PLA ilavesi kompozitin termal kararlılığını düşürmüştür. %30PHB ilavesi %30PLA'ya göre kompozitin termal kararlılığını daha fazla düşürmüştür. Bu durumun PHB'nin akışkanlığının PLA'dan fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. PLA ve PHB ilavesi PP kompozitlerin sadece $T_{%85}$ değerini iyileştirmiştir (440 °C'den 460°C'ye). $T_{%10}$ ve $T_{%50}$ değerlerini ise düşürmüştür (298°C'den 253°C'ye). Kompozitlerin erime sıcaklıklarında anlamlı bir farklılık tespit edilmemiştir. Bozunma (T_d) sıcaklıklarında ise PHB bozunma sıcaklığını 422°C'den 290°C'a düşürmüştür. PLA ilavesi ise bozunma sıcaklık değerinde anlamlı bir farklılık oluşturmamıştır.



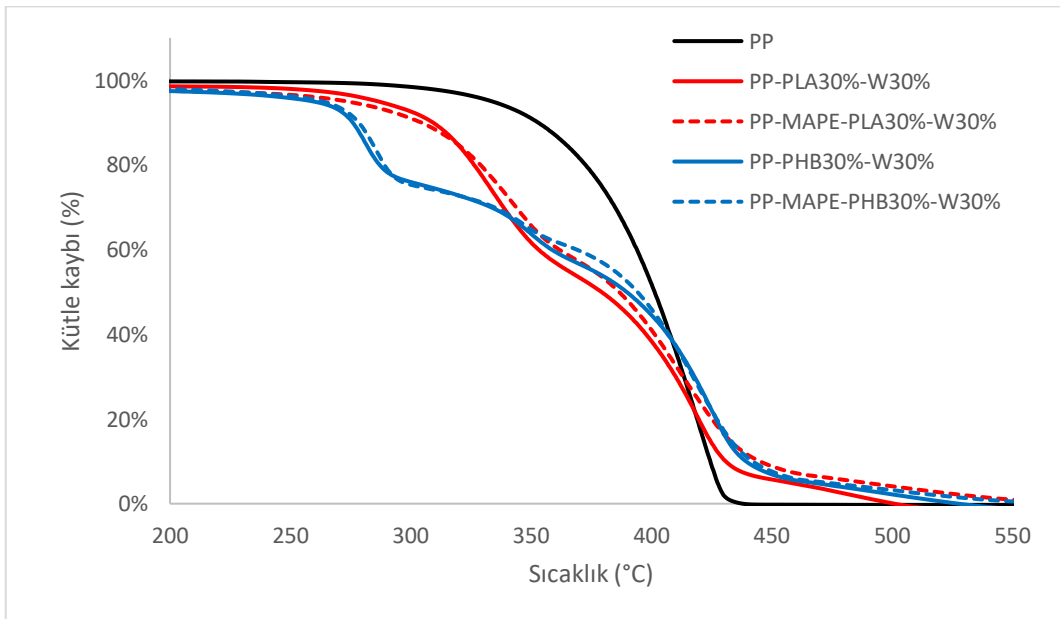
Şekil 4.29: %30 odun unu ilaveli kompozitlerin TGA eğrileri

Şekil 4.29'a bakıldığında odun unu ilavesinin kompozitlerin termal kararlılıklarını düşürdüğü görülmektedir. En fazla düşüş benzer şekilde PP+%30PHB+W kompozitlerde olduğu görülmektedir. Odun unu ilavesi hem PP+PLA hemde PP+PHB kompozitlerin $T_{%10}$ ve $T_{%50}$ sıcaklık değerlerini azaltmasında rağmen (298°C 'den 239°C 'e) $T_{%85}$ sıcaklık değerini artırmıştır (440°C 'den 464°C 'e). Odun unu ilavesi ile kompozitlerin erime sıcaklıklarında anlamlı bir farklılık olmamasına rağmen kompozitlerin bozunma sıcaklık değerlerinin (422°C 'den 282°C 'e) azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.30: MAPE ilaveli (%3) kompozitlerin TGA eğrileri

Şekil 4.30'a bakıldığında PP+%30PLA kompozitine %3 MAPE ilavesinin kompozitin termal kararlılığını artırırken PP%30PHB kompozitlerinde düşürdüğü görülmektedir. Burada MAPE'nin PHB biyopolimerinde PLA kadar etkili olmadığı söylenebilir. MAPE ilavesi ile örneklerin T_{10} , T_{50} ve T_{85} sıcaklık değerlerinde anlamlı bir farklılık oluşturmadığı belirlenmiştir. Benzer şekilde MAPE ilavesi kompozitlerin erime ve bozunma sıcaklık değerlerinde anlamlı bir farklılık oluşturmamıştır. Anlamlı farklılıkların odun unu ve PLA-PHB ilavesi ile gerçekleştiği belirlenmiştir.



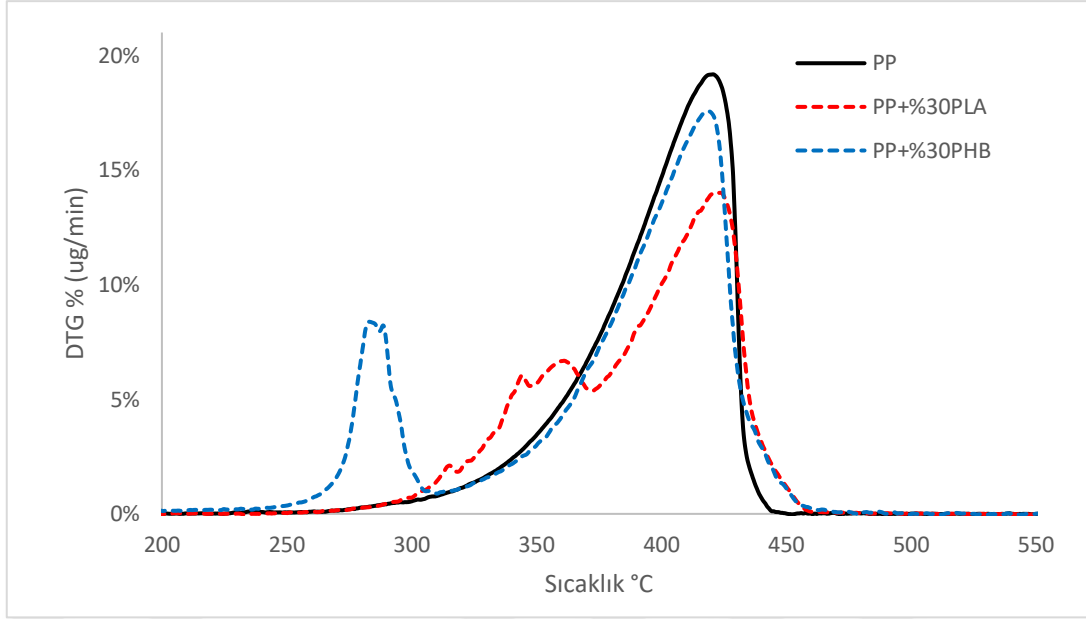
Şekil 4.31: MAPE ve odun unu ilaveli kompozitlerin TGA eğrileri

Şekil 4.31'e bakıldığında PP+%30PLA+W kompozitine %3 MAPE ilavesinin benzer şekilde kompozitin termal kararlılığını artırdığı fakat PP+%30PHB+W kompozitlerinde düşürdüğü görülmektedir. Fakat bu değişiklikler %95 güven aralığında anlamlı farklılıklar oluşturmaktadır. Anlamlı farklılıkların odun unu ve PLA-PHB ilavesi ile gerçekleştiği belirlenmiştir.

Tablo 4.32: Örneklerin TGA, DTG ve DTA analiz sonuçlarına ait veriler

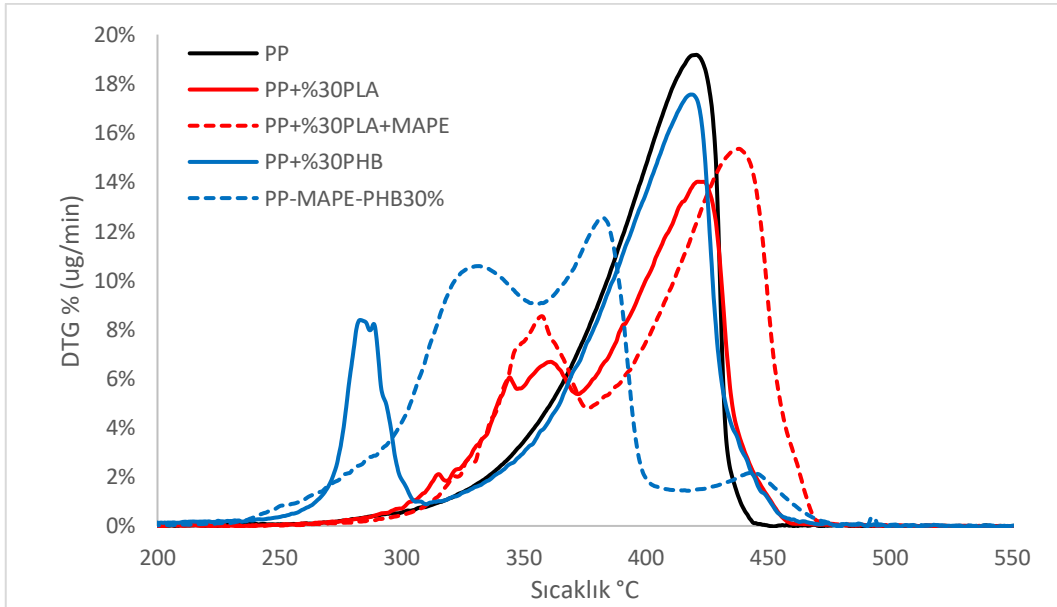
Formülasyonlar	TGA (°C)			DTG (°C)	DTA (°C)	
	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{85%} (°C)	DTG _{max} (°C)	T _m (°C)	T _d (°C)
Neat PP	298	404	440	422	167	422
PP+%30PLA	280	396	460	420	168	420
PP+MAPE+%30PLA	286	411	472	436	167	436
PP+%30PHB	253	395	458	419	167	290
PP+MAPE+%30PHB	238	351	471	387	166	330
PP+%30PLA+%30W	248	379	482	421	166	327
PP+MAPE+%30PLA+%30W	242	387	471	412	167	331
PP+%30PHB+%30W	239	390	464	425	166	282
PP+MAPE+%30PHB+%30W	244	394	468	418	166	288

Örneklerin TGA sonuçlarına bakıldığında tüm örneklerin T_{10%} ve T_{50%} sıcaklık değerlerinin saf PP örneklerine göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Kompozitlerin T_{85%} sıcaklık değeri ise saf PP örneğine göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Termal kararlılığı en iyi örneğin PP+%30PLA+%30W örnekleri olduğu tespit edilmiştir. Kompozitlerin en yüksek hızda bozulmaya uğradığı sıcaklık değerleri DTG_{max} sıcaklıklarına bakıldığında değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. En yüksek DTG_{max} değeri PP+MAPE+%30PLA karışımlarından elde edilmiştir. Kompozitlerin erime sıcaklıklarının da saf PP polimeri ile benzer olduğu görülmüştür. Örnekler arasında en anlamlı fark T_{10%} ve T_{50%} sıcaklıklarında olduğu ve saf PP'ye göre de düşüş olduğu görülmüştür.



Şekil 4.32: PLA ve PHB ilave edilmiş PP kompozitlerin DTG eğrileri

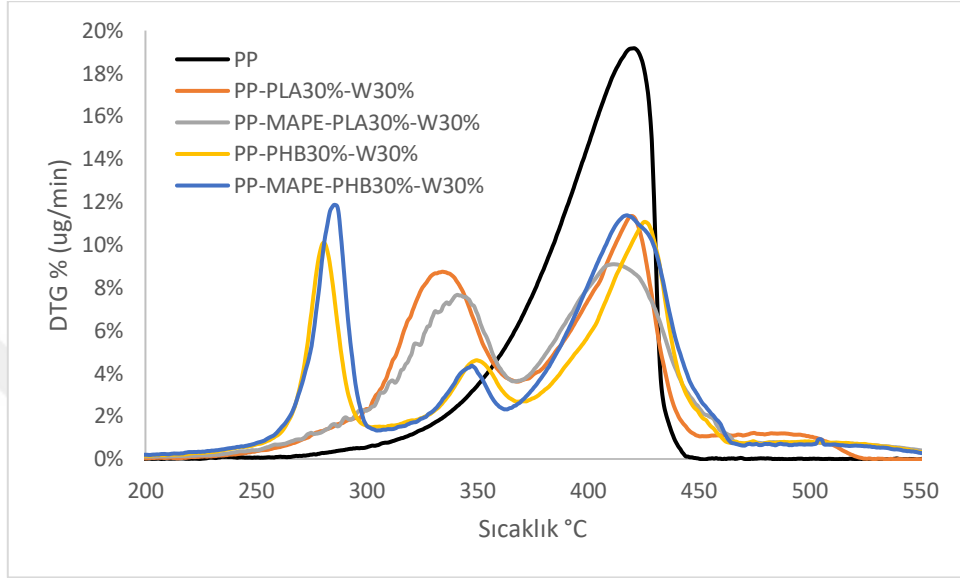
Şekil 4.32 incelendiğinde 250-300 °C arasında PP+%30PHB kompozitin bir pik oluşturduğu görülmektedir. PP+%30PLA kompozitinde ise bu pik noktasının daha ileride 275-375 °C arasındadır. Saf PP ise tek pik noktası vererek en yüksek hızda kütle kaybı 400-420 °C arasında gerçekleşmiştir.



Şekil 4.33: MAPE ilaveli (%3) kompozitlerin DTG eğrileri

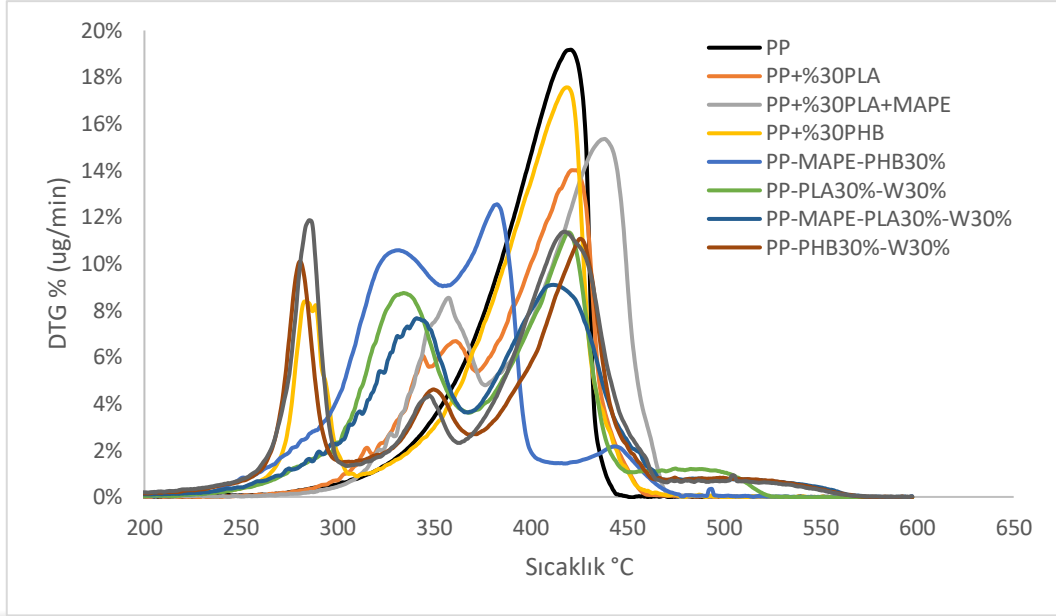
Şekil 4.33 incelendiğinde %3MAPE ilavesinin PP+%30PHB’de görülen 250-300 °C arasındaki pik noktasını daha ileriye (300-350 °C) taşıdığı ve maksimum hızda kütle

kaybını gösteren pik noktasını ise düşürdüğü görülmektedir. PP+%30PLA kompozitinde ise %3MAPE ilavesi birinci pik noktasının yerini değiştirmemiş fakat ikinci pik noktasını daha ileri taşımıştır (430-450°C). Aynı zamanda en yüksek hızda kütle kaybını da artmıştır.



Şekil 4.34: MAPE ve %30 odun unu ilaveli kompozitlerin DTG eğrileri

Şekil 4.34 incelendiğinde MAPE ve odun unu ilavesinin kompozitlerin en yüksek hızda kütle kaybını gösteren pik noktasını 400-450 °C aralığında azalttığı fakat 250-300 °C ve 300-350 °C arasında yeni pikler oluşturduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.35: Tüm kompozitlerin karşılaştırmalı DTG eğrileri

Şekil 4.35'te tüm kompozitlerin DTG eğrileri aynı grafikte verilmiştir. Grafik incelendiğinde PP+%30PLA+MAPE kompoziti ve PP+%30PHB+MAPE kompozitinin diğer kompozitlerden daha farklı DTG eğrilerine sahip olduğu görülmektedir. PP+%30PLA+MAPE kompozitinde pik noktası en ileri noktadadır (430-450 °C). PP+%30PHB+MAPE ise en yüksek hızda bozunmanın olduğu pik noktası diğerlerinden daha yüksek ve ileridedir. PP'nin termal kararlılığını 400 °C PHB'nin 268 °C olduğunu ve T_{max} değerinin PP için 430 °C PHB için 285 °C olduğunu bildirmektedir (Park vd., 2011; Arrieta vd., 2013). PP matriks içerisinde kullanılan odun onunun kompozitin TGA analizinde selülozun neden olduğu iki aşamalı bir kütle kaybı grafiği oluşturduğu bildirilmektedir (Ren vd., 2015). Çalışmamızda da TGA eğrilerinde benzer iki aşamalı eğriler elde edilmiştir. Benzer çalışmalarda PP/PLA ve PP/PHB kompozitler iki aşamalı bir termal bozulma eğrisi vermişlerdir. Bu duruma ilk aşamada biyopolyesterin bozulması ikinci aşamada PP'nin bozulmasının neden olduğu bildirilmektedir. PP+15%PLA kompozitlerde $T_0 = 315$ °C ve PP+15%PHB kompozitlerde $T_0 = 315$ °C olarak tespit edilmiştir (Samper vd., 2018). PP ve farklı dolgu maddeleri ile yapılan benzer çalışmalarda ise;

Rajan (2016) yaptığı bir çalışmada PP ve PLA örneklerinin TGA değerlerini Kissinger metoduna göre incelemiş ve PLA örneklerinin termal bozulma başlangıcı için gerekli aktivasyon enerji miktarının 161 kJ/mol olduğunu tespit etmiştir. PP örneklerinin ise

termal bozulma için gerekli aktivasyon enerji miktarını 197 kJ/mol olarak bulmuştur. Örnekler içerisine çeşitli uyumlaştırıcılar ilave ettiğinde ise PLA örneklerinin aktivasyon enerjisinin yükselirken PP örneklerinin aktivasyon enerjilerinin düştüğünü tespit etmiştir. Benzer bir çalışmada ZiaeiTabari ve Khademieslam (2012) PP çeşitli oranlarda ilave ettikleri nano kil ve odun unu örneklerinin termal özelliklerini çeşitli uyumlaştırıcılar kullanarak iyileştirildiğini bildirmişlerdir. Benzer bir çalışmada Marquesz ve arkadaşları (2012) PLA örneklerinin aktivasyon enerji değerini 153 kJ/mol olarak bulmuşlardır. Mofokeng (2012) yaptığı bir çalışmada PP ve PLA örnekleri içerisine ağırlığına oranla %6 sisal lifi karıştırmış ve TGA analizini yapmıştır. Örneklerin %20 ve %70 kütle kaybına uğradıkları sıcaklıkları ($T_{g20\%}$ ve $T_{g70\%}$) PLA için 350°C ve 363°C ve PP için 435°C ve 460°C olarak bulmuştur. Isıl işlem uygulanmış lignoselülozik dolgu maddelerinin plastik kompozitlerin ısıl kararlılıklarını artırdığı belirtilmektedir (Kaboarani, 2009).

4.2.5 Yapısal Özellikler

PP'nin PLA, PHB, MAPE ve odun unu ilavesinin örneklerin kimyasal ve yapısal özelliklerinde meydana gelen değişimi tespit etmek amacıyla Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) ve X-Işını Kırınım yöntemi (XRD) ile analizler yapılmıştır.

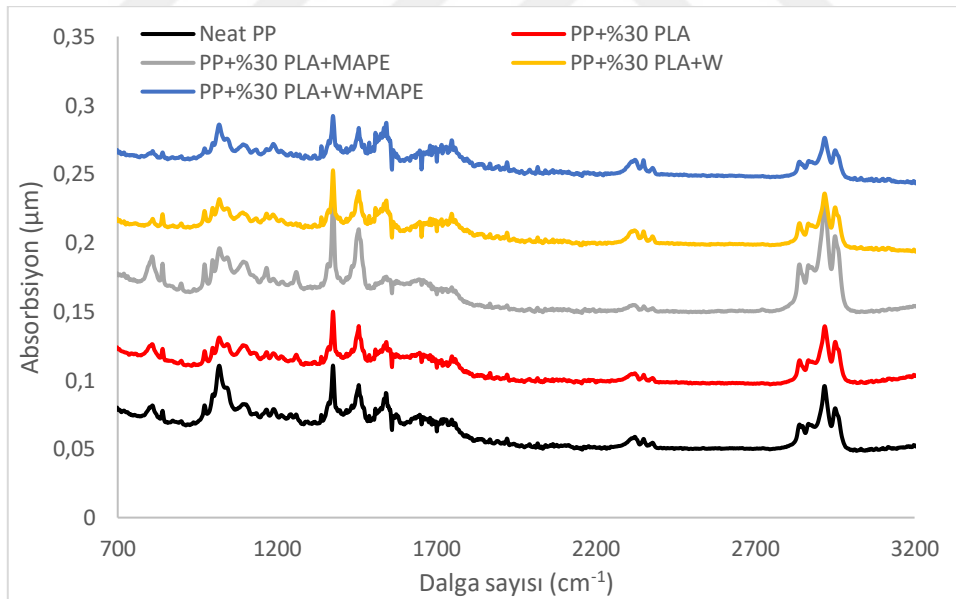
4.2.5.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Kompozitlerin kimyasal yapısal özelliklerini araştırmak için FTIR analizi yapılmıştır. PP polimer kompozitlerin yapısal özelliklerini, faz davranışlarını ve kimyasal etkileşimlerini belirlemek için örneklere FTIR analizi yapılmıştır. PP içerisine PLA, MAPE ve odun unu ilaveli örneklerin FTIR analizleri Şekil 4.28'da verilmiştir. PP içerisine PHB, MAPE ve odun ilaveli örneklerin FTIR analizleri Şekil 4.29'da verilmiştir. Polimer ve fonksiyonel grupların dalga boyları Tablo 4.33'de verilmiştir.

Tablo 4.33: Polimer ve fonksiyonel grupların dalga boyları

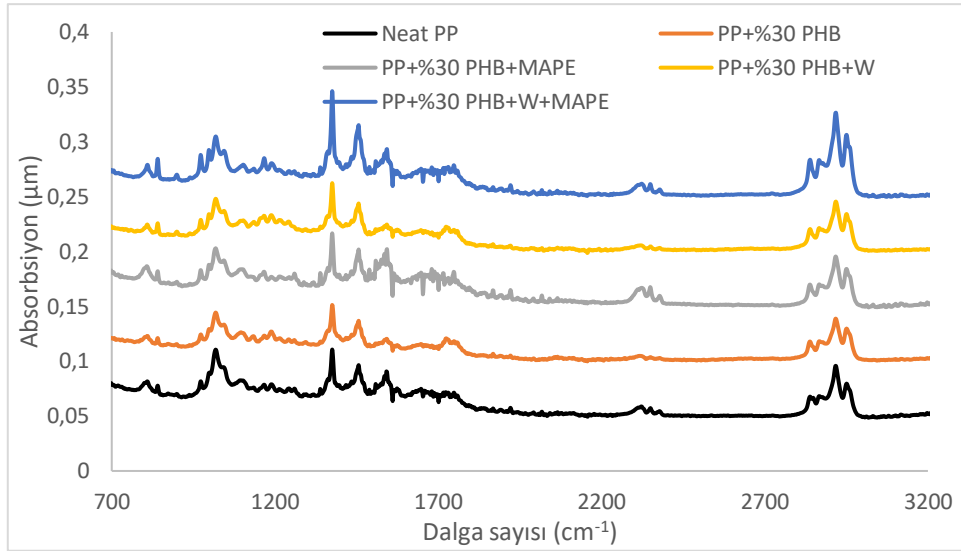
Polimerler ve Fonksiyonel gruplar	Dalga boyu pik noktaları (cm ⁻¹)
PHB	1276, 1726 (Sindhu vd., 2011)
PLA	1746 (Chieng vd., 2014)
PP	1457 (Chun vd., 2015)
Odun	1157 (Zor, 2017)
C-H uzama titreşimi	2950, 2918, 2868, 2839
Selülozun hidroksil grupları (-OH)	3300
Hemiselülozdan C=C uzaması	1601
-CH ₂ eğilme titreşimi	1457
-CH ₃ eğilme titreşimi	1376
Simetrik -CH ₃ deformasyon titreşimi	1167
Selüloz ve ligninin C-O-C ve C-O grupları	1043
-CH ₃ sallanma titreşimi	998, 973

Bu değerler; 3000 cm⁻¹ , 3350 cm⁻¹ ve 3400 cm⁻¹ - 3500 cm⁻¹ arası O-H bağı, 2880 cm⁻¹ , 2800 cm⁻¹ - 2900 cm⁻¹ arası C-H bağı, 1100 cm⁻¹ - 1160 cm⁻¹ C-O-C bağı, 1035 cm⁻¹ - 1060 cm⁻¹ arası C-O bağı, 1300 cm⁻¹ C-H bağı ve 1400 cm⁻¹ CH₂ bağı göstermektedir (Halib vd., 2012; Gomes vd., 2013).



Şekil 4.36: Odun unu, PLA ve MAPE ilaveli PP karışımlarının FTIR analizi

Şekil 4.36'ya bakıldığında örnekler arasında farklı bir pik noktası tespit edilmemiştir. Genel olarak PP ve içerisine PLA, MAPE ve odun unu ilave edilen kompozitlerin kimyasal içerikleri birbirine benzer olduğu tespit edilmiştir.

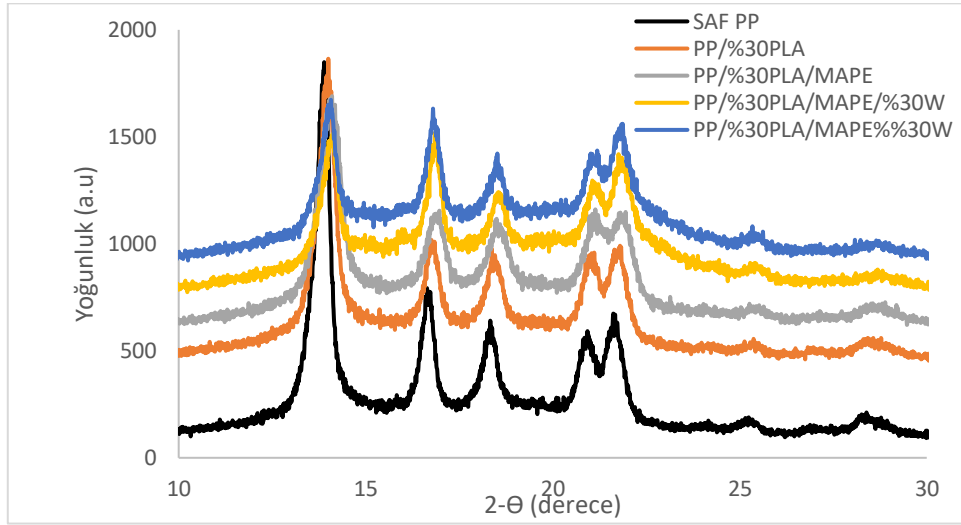


Şekil 4.37: Odun unu, PHB ve MAPE ilaveli PP örnekleri FTIR analizi

Şekil 37'ye bakıldığında PP içerisine ilave edilen PHB, MAPE ve odun ununun örneklerin kimyasal yapısında anlamlı bir farklılık oluşturmadığı tespit edilmiştir. Örneklerin geçirgenlik pik noktaları benzer dalga boylarında elde edilmiştir. Yapılan benzer bir çalışmada Santos vd. (2019) PHB biyo kompoziti içerisine %10 ve %30 oranında atık olarak toplanan piassava (Palmye ağacı yaprak sapları) lifi eklemişler ve kompozitlerin yapısal analizini yapmışlardır. FTIR analizi sonucunda 3400 cm^{-1} dalga boyu band selüloz, 1723 cm^{-1} dalga boyunda hem selüloz ve $1605, 1246, 1046, 823\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda lignin varlığını tespit etmişlerdir. 2931 ve 2882 cm^{-1} bant aralığında CH bağları varlığını (Metil ve metilen varlığını) rapor etmişlerdir.

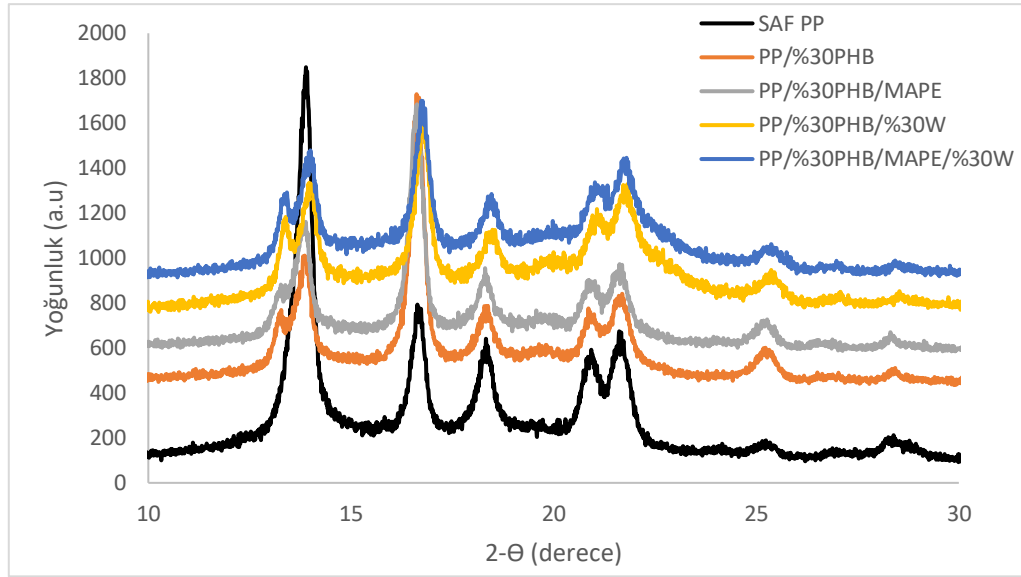
4.2.5.2 X-Işını Kırınım Analizi (XRD)

PP ile PLA/PHB biyokompozitlerin oluşturduğu örneklerin kristalinite pik noktaları Şekil 4.38'de gösterilmiştir. Şekle bakıldığında en yüksek kristal pik noktasının Saf PP örneklerinden elde edildiği görülmektedir. Şekilde karakteristik olarak PP'nin 5 pik noktası görülmektedir. Bu noktalarının $[13,9]$, $[16,8]$, $[18,7]$, $[21,3]$ ve $[21,9]$ noktalarında olduğu belirlenmiştir. PP içerisine %30 PLA biyopolimer ilavesi kompozitin kristalinite değerini %8 oranında düşürmüştür. PLA ile %30 odun unu ilavesi kristalinite değerini %23 oranında azaltmıştır. Aynı örneğe %3 MAPE ilavesi bu düşüşü %21 seviyesine getirmiştir. Ayrıca karışımlara bakıldığında gerek PLA gerekse PHB'nin karakteristik piklerinin baskılandığı ve PP'nin piklerinin daha baskın olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.38: PP ve PLA türevi kompozitlerin kristalinite değer değişim grafiği

PP içerisine ilave edilen %30 PHB biyokompozit kompozitin kristalinite değerini %7 oranında azaltmıştır. PHB ile beraber ilave edilen %30 odununu ise kompozitin kristalinite değerini %19 oranında azaltmıştır. Aynı kompozite %3 MAPE ilavesi bu düşüşü %18 seviyesine getirmiştir. Kompozitlere ilave edilen MAPE'nin dolgu maddeleri ile matriks arasında kristal yapı oluşumunu artırdığı tespit edilmiştir. PP ve PHB türevi kompozitlerin kristalinite değer değişim grafiği Şekil 4.31'da verilmiştir. PLA'nın dört farklı ana pik (16.4°, 19.1°, 22.6°, ve 44.2°) verdiği bilinmektedir (Chen vd., 2011). PHB'nin ise 13.53°: 16.57°, 13.02°: 16.44° ve 13.37° açılarında ana pik noktaları verdiği bildirilmektedir (Sabancı vd., 2017).



Şekil 4.39: PP ve PHB türevi kompozitlerin kristalinite değer değişim grafiği

Şekil 4.39 incelendiğinde kompozitlerin aynı noktalarda pik oluşturduğu görülmektedir. Tüm kompozitler 5 noktada pik noktası vermiştir. 10° - 15° arası tek, 15° - 20° arası iki ve 20° - 30° arası iki pik noktası tespit edilmiştir. 10° - 15° arası piklerde saf PP en yüksek pik noktasına sahiptir. PHB, MAPE ve odun unu ilavesi kompozitin kristalinitesini 10° - 15° arasında düşürmüştür. 15° - 20° arasında ise kristaliniteyi kısmen artırmıştır ve 20° - 30° arasında anlamlı bir farklılık oluşmamıştır. Biyo kompozitlerin kristalinite değerleri Tablo 4.34’de gösterilmiştir.

Tablo 4.34: Kompozitlerin kristalinite değerleri

Formülasyonlar	Xc (%)
Neat PP	44,44
PP+% 30PLA	40,67
PP+MAPE+% 30PLA	38,67
PP+% 30PHB	41,14
PP+MAPE+% 30PHB	40,92
PP+% 30PLA+% 30W	34,44
PP+MAPE+% 30PLA+% 30W	34,98
PP+% 30PHB+% 30W	36,00
PP+MAPE+% 30PHB+% 30W	36,40

PP içerisine PHB ilavesi PLA’ya göre daha fazla kristal yapı göstermiştir. En yüksek kristalinite değeri saf PP örneğinden elde edilmiştir. Odun ilavesi örneklerin kristalinite değerlerini düşürmüştür. MAPE ilavesi bu düşüşü hem PLA hemde PHB örneklerinde azaltmıştır.

PP ve PLA/PHB biyo polimerlerin kristalinite değerlerinin tayini için yapılan benzer çalışmalarda ZiaeiTabari ve Khademieslam, H. (2012) nano kil ve MAPP uyumlaştırıcı ilave ettikleri PP örneklerinin XRD analizi yapmışlar ve nano kilin PP içerisinde iyi bir dağılım yaptığı sonucuna varmışlardır. Benzer bir araştırmada Ghasemi ve Kord (2009) nano kil takviyeli PP kompozitlerin XRD analizlerini incelemişler ve MAPP uyumlaştırıcısı ile PP kompozitlerin morfolojik özelliklerinin iyileştirilebileceğini bildirmişlerdir. Lin ve arkadaşları (2016) %4 odun unu ilave ettikleri PP örneklerine uzun dalga boyunda kızıl ötesi ışın muamele etmişler ve sonrasında XRD analizi yapmışlardır. Uzun dalga boyuna sahip kızıl ötesi ışınların PP kompozitlerin kristalizasyon sıcaklığını yükselttiği fakat kristalleşme yapısal özelliğine etkisi olmadığını bulmuşlardır. Ying-Chen ve arkadaşları (2010) PP ve PLA termoplastikler ile yaptıkları bambu lifi takviyeli odun plastik kompozit örneklerine uyguladıkları XRD ve diğer morfolojik analizler sonucunda en iyi karışım oranlarını PP/PLA/BF/MAH-g-PP karışımı için yüzdesel olarak 48.75/13/35/3.25 olduğunu bulmuşlardır. Al (2015) PLA ve PHB polimer matriksler üzerine yaptığı bir çalışmada ağırlığına oranla %1 nano bor nitrür ilaveli örneklerin XRD verilerini incelemiş ve örneklerin genelde aynı açıklıklarda (16.2° , 22.95° ve 26.31° , $45,08^\circ$) pik noktalarını verdiğini rapor etmiştir.

4.2.6 Çok Kriterli Karar Verme Yöntemi İle En İyi Örneğin Seçimi

İkinci kısımda en iyi özelliklere sahip kompozitin seçiminde fuzzy AHP, EDAS yöntemi kullanılmıştır.

4.2.6.1 FUZZY-AHP yöntemi

Kriterlerin önem düzeyini belirlemek için fuzzy-AHP yöntemi tercih edilmiştir. Öncelikle 11 tane uzmandan dilsel değişken olarak alınan görüşler, Tablo 4.35'deki dönüşümler kullanılarak üçgensel bulanık sayılara dönüştürüldü. Daha sonra Eşitlik 49 kullanılarak uzman görüşlerinin geometrik ortalaması alınarak Tablo 4.36'daki fuzzy karar matrisi elde edilir. Eşitlik 52-55 uygulanarak fuzzy ağırlıklar ve Eşitlik 56-57 ile kriter ağırlıkları hesaplanmıştır.

Tablo 4.35: Dil değişkenleri ve üçgen bulanık sayıdaki ölçüt derecelendirmeleri

Fuzzy number	Linguistic variables	Triangular fuzzy numbers
$\tilde{9}$	Extreme importance	(9,9,9)
$\tilde{8}$	Very strong to Extreme importance	(7,8,9)
$\tilde{7}$	Very strong importance	(6,7,8)
$\tilde{6}$	Strong to very strong importance	(5,6,7)
$\tilde{5}$	Strong importance to strong importance	(4,5,6)
$\tilde{4}$	Moderate	(3,4,5)
$\tilde{3}$	Moderate importance	(2,3,4)
$\tilde{2}$	Equal to moderate importance	(1,2,3)
$\tilde{1}$	Equal importance	(1,1,1)

Tablo 4.32’de fuzzy AHP yöntemi ile hesaplanan ağırlıklar yer almaktadır. 0,2281 ağırlık değeri ile C5 kriteri önem düzeyi en yüksek kriter olmuştur. Onu 0,1836 ile C6 ve 0,1331 ile C7 kriterleri takip etmiştir. C2, C4 ve C3 ise en düşük önem düzeyindeki kriterler olmuştur.

Tablo 4.36: Kriter ağırlıklarının bulanık karar matrisi

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9
C_1	(1,1,1)	(3.053,3.88,4.775)	(0.915,1.198,1.673)	(0.811,1.009,1.335)	(0.21,0.246,0.298)	(0.209,0.25,0.309)	(0.292,0.344,0.415)	(0.302,0.366,0.46)	(0.305,0.364,0.453)
C_2	(0.21,0.258,0.328)	(1,1,1)	(0.501,0.658,0.875)	(0.373,0.472,0.606)	(0.201,0.235,0.281)	(0.204,0.243,0.299)	(0.254,0.314,0.389)	(0.263,0.313,0.385)	(0.24,0.295,0.389)
C_3	(0.598,0.834,1.094)	(1.143,1.519,1.996)	(1,1,1)	(0.883,1.073,1.335)	(0.393,0.483,0.595)	(0.403,0.501,0.634)	(0.492,0.611,0.741)	(0.479,0.653,0.851)	(0.34,0.454,0.587)
C_4	(0.749,0.991,1.233)	(1.65,2.12,2.683)	(0.749,0.932,1.133)	(1,1,1)	(0.209,0.251,0.314)	(0.215,0.26,0.329)	(0.301,0.363,0.449)	(0.316,0.41,0.536)	(0.3,0.386,0.476)
C_5	(3.354,4.06,4.77)	(3.559,4.261,4.968)	(1.681,2.07,2.546)	(3.19,3.98,4.781)	(1,1,1)	(1.407,1.808,2.167)	(2.548,3.124,3.799)	(3.378,4.256,5.087)	(2.344,2.885,3.447)
C_6	(3.233,4.003,4.79)	(3.342,4.117,4.908)	(1.578,1.995,2.48)	(3.038,3.846,4.658)	(0.462,0.553,0.711)	(1,1,1)	(1.616,2.063,2.561)	(2.077,2.602,3.12)	(1.354,1.748,2.365)
C_7	(2.411,2.909,3.426)	(2.569,3.186,3.941)	(1.349,1.636,2.031)	(2.225,2.754,3.317)	(0.263,0.32,0.392)	(0.39,0.485,0.619)	(1,1,1)	(1.734,2.351,2.933)	(0.96,1.264,1.564)
C_8	(2.174,2.731,3.31)	(2.598,3.198,3.806)	(1.175,1.53,2.085)	(1.864,2.438,3.163)	(0.197,0.235,0.296)	(0.32,0.384,0.482)	(0.341,0.425,0.577)	(1,1,1)	(0.815,1.058,1.362)
C_9	(2.207,2.745,3.281)	(2.574,3.389,4.157)	(1.704,2.201,2.936)	(2.101,2.59,3.331)	(0.29,0.347,0.427)	(0.423,0.572,0.739)	(0.639,0.791,1.042)	(0.734,0.945,1.228)	(1,1,1)

Tablo 4.37: Bulanık AHP ağırlığı, BNP, normalleştirilmiş BNP (veya ağırlıklar) ve her bir kriterin sıralaması

Criteria	Fuzzy importance weight	BNP values	Normalized BNP values	Rank
C_1	(0.0490,0.0727,0.1107)	0.0775	0.0734	6
C_2	(0.0224,0.0318,0.0470)	0.0337	0.0320	9
C_3	(0.0396,0.0598,0.0913)	0.0636	0.0602	7
C_4	(0.0379,0.0564,0.0842)	0.0595	0.0564	8
C_5	(0.1551,0.2303,0.3365)	0.2406	0.2281	1
C_6	(0.1222,0.1840,0.2748)	0.1937	0.1836	2
C_7	(0.0891,0.1335,0.1986)	0.1404	0.1331	3
C_8	(0.0724,0.1091,0.1661)	0.1159	0.1098	5
C_9	(0.0806,0.1224,0.1874)	0.1301	0.1233	4

Tablo 4.38: Karar matrisi, kriterlerin optimum durumları, kriter ağırlıkları ve AV (ortalama) değerleri

Kompozitler	Hav.Kur. Yoğ. gr/cm3	Fr.Ku Yoğ. gr/cm3	Şime %	Su alma %	Eğilme Direnci (MPa)	Eğilmede Elastikiyet Modülü (GPa)	Çekme Direnci (MPa)	Çekmede Elastikiyet Modülü (GPa)	Çentikli Şok Direnci (kJ/m ²)
Neat PP	0.9003	0.8829	1	2	30.7557	1.2816	29.5500	0.6110	2.4804
PP+%10PLA	0.9128	0.8922	2	3	34.6514	1.4450	27.8471	0.7041	2.5754
PP+%30PLA	0.9424	0.9266	5	5	32.5443	1.5008	22.7714	0.6802	2.0514
PP+MAPE+%10PLA	0.9087	0.9377	9	8	34.6143	1.5285	23.1657	0.6274	2.3233
PP+MAPE+%30PLA	0.9351	0.9168	6	7	25.4643	1.3706	21.2414	0.6565	2.5400
PP+%10PHB	0.9252	0.9314	2	3	24.1114	1.2883	25.3429	0.7241	3.4493
PP+%30PHB	0.9455	0.8908	3	4	22.8886	1.2052	20.8043	0.6441	2.7386
PP+MAPE+%10PHB	0.8651	0.9237	4	2	24.6629	1.2123	23.7343	0.6253	3.4843
PP+MAPE+%30PHB	0.9000	0.9298	5	3	23.3386	1.2482	20.9317	0.6349	3.2386
PP+%10PLA+%30W	0.9529	1.0153	5	7	32.3943	2.0325	17.9000	0.7897	2.2688
PP+%30PLA+%30W	1.0381	1.0391	10	11	31.3557	2.1533	16.9317	0.9026	2.1850
PP+MAPE+%10PLA+%30W	1.0361	1.0251	7	6	35.4386	2.4041	23.6557	0.8932	2.4757
PP+MAPE+%30PLA+%30W	1.0437	1.0128	8	8	46.7143	2.5611	24.1675	0.7277	2.3750
PP+%10PHB+%30W	1.0358	1.0148	9	6	31.1543	1.7903	18.6100	0.8484	2.5725
PP+%30PHB+%30W	1.0452	1.0318	10	8	22.3271	1.2935	13.4033	0.6486	2.5271
PP+MAPE+%10PHB+%30W	1.0240	0.9908	8	9	39.5643	1.8339	23.4300	0.8457	2.9000
PP+MAPE+%30PHB+%30W	1.0312	1.0807	9	10	34.5643	1.6176	20.3067	0.8198	2.6714
OPTIMUM	MAX	MAX	MIN	MIN	MAX	MAX	MAX	MAX	MAX
WEIGHT	0.0734	0.0320	0.0602	0.0564	0.2281	0.1836	0.1331	0.1098	0.1233
AV	0.9672	0.9672	6.0588	6.0000	30.9732	1.6333	21.9879	0.7284	2.6386

Tablo 4.35'te malzeme seçimi için karar matrisi, kriterlerin ideal (optimum) durumları, fuzzy-AHP yöntemiyle hesaplanan kriter ağırlıkları ve Eşitlik 60 ile hesaplanan AV (ortalama) değerleri yer almaktadır. Eşitlik 43-46 kullanılarak hesaplanan alternatiflerin ortalamadan pozitif uzaklıkları (PDA) ve ortalamadan negatif uzaklıkları (NDA) Tablo 4.36 ve Tablo 4.37'de görülmektedir.

Tablo 4.39: PDA matrisi

0	0	0.8350	0.6667	0	0	0.3439	0	0
0	0	0.6699	0.5000	0.1188	0	0.2665	0	0
0	0	0.1748	0.1667	0.0507	0	0.0356	0	0
0	0	0	0	0.1176	0	0.0536	0	0
0	0	0.0097	0	0	0	0	0	0
0	0	0.6699	0.5	0	0	0.1526	0	0.3072
0	0	0.5049	0.3333	0	0	0	0	0.0379
0	0	0.3398	0.6667	0	0	0.0794	0	0.3205
0	0	0.1748	0.5	0	0	0	0	0.2274
0	0.0497	0.1748	0	0.0459	0.2444	0	0.0841	0
0.0734	0.0744	0	0	0.0124	0.3183	0	0.239	0
0.0713	0.0599	0	0	0.1442	0.4719	0.0759	0.2263	0
0.0792	0.0471	0	0	0.5082	0.568	0.0991	0	0
0.0710	0.0492	0	0	0.0058	0.0961	0	0.1647	0
0.0807	0.0668	0	0	0	0	0	0	0
0.0587	0.0245	0	0	0.2774	0.1228	0.0656	0.161	0.0991
0.0662	0.1174	0	0	0.1159	0	0	0.1255	0.0124

Tablo 4.40: NDA Matrisi.

0.0692	0.0871	0	0	0.007	0.2153	0	0.1612	0.06
0.0562	0.0776	0	0	0	0.1153	0	0.0334	0.024
0.0257	0.0419	0	0	0	0.0811	0	0.0662	0.2225
0.0605	0.0305	0.4854	0.3333	0	0.0642	0	0.1387	0.1195
0.0332	0.0521	0	0.1667	0.1779	0.1608	0.0339	0.0987	0.0374
0.0434	0.037	0	0	0.2215	0.2112	0	0.006	0
0.0224	0.0789	0	0	0.261	0.2621	0.0538	0.1158	0
0.1056	0.045	0	0	0.2037	0.2578	0	0.1416	0
0.0695	0.0387	0	0	0.2465	0.2358	0.048	0.1283	0
0.0147	0	0	0.1667	0	0	0.1859	0	0.1402
0	0	0.6505	0.8333	0	0	0.23	0	0.1719
0	0	0.1553	0	0	0	0	0	0.0617
0	0	0.3204	0.3333	0	0	0	0.0011	0.0999
0	0	0.4854	0	0	0	0.1536	0	0.0251
0	0	0.6505	0.3333	0.2791	0.2081	0.3904	0.1096	0.0423
0	0	0.3204	0.5	0	0	0	0	0
0	0	0.4854	0.6667	0	0.0096	0.0765	0	0

Tablo 4.41: SP, SN, NSP, NSN ve AS değerleri ile sıralama

Kompozit	SP	SN	NSP	NSN	AS	Sıra
Neat PP	0.1337	0.0741	0.5553	0.6765	0.6159	5
PP+% 10PLA	0.1311	0.0344	0.5447	0.8498	0.6972	3
PP+% 30PLA	0.0362	0.0528	0.1506	0.7693	0.4599	10
PP+MAPE+% 10PLA	0.0339	0.0952	0.141	0.5843	0.3627	14
PP+MAPE+% 30PLA	0.0006	0.1036	0.0024	0.5479	0.2751	16
PP+% 10PHB	0.1268	0.0943	0.5266	0.5882	0.5574	6
PP+% 30PHB	0.0539	0.1317	0.2239	0.425	0.3244	15
PP+MAPE+% 10PHB	0.1082	0.1185	0.4494	0.4825	0.466	9
PP+MAPE+% 30PHB	0.0668	0.1263	0.2774	0.4485	0.3629	13
PP+% 10PLA+% 30W	0.0767	0.0525	0.3186	0.7707	0.5447	7
PP+% 30PLA+% 30W	0.0953	0.138	0.3958	0.3976	0.3967	12
PP+MAPE+% 10PLA+% 30W	0.1616	0.017	0.6714	0.9259	0.7986	2
PP+MAPE+% 30PLA+% 30W	0.2407	0.0505	1	0.7794	0.8897	1
PP+% 10PHB+% 30W	0.0438	0.0528	0.1822	0.7696	0.4759	8
PP+% 30PHB+% 30W	0.0081	0.2291	0.0335	0	0.0167	17
PP+MAPE+% 10PHB+% 30W	0.1295	0.0475	0.5381	0.7926	0.6654	4
PP+MAPE+% 30PHB+% 30W	0.0504	0.0788	0.2093	0.6561	0.4327	11

Eşitlik 67-71 ile hesaplanan SP, SN, NSP, NSN ve AS değerleri ile AS değerlerinin azalan sıralamasına göre başarı sıralaması Tablo 7’de görülmektedir. PP+MAPE+% 30PLA+% 30W sıralamada en iyi kompozit seçilirken, PP+MAPE+% 10PLA+% 30W ve PP+% 10PLA onu takip etmişlerdir. PP+% 30PHB+% 30W, PP+MAPE+% 30PLA ve PP+% 30PHB kompozitleri ise en düşük performans değerleriyle sıralamanın sonunda yer almışlardır.

4.2.6.2 Gri İlişkisel Analiz Yöntemi ile Performans Sıralamaları

Gri İlişkiler Analizininin ilişki katsayıları ve deney sıralamalarına ait sonuçlar Tablo 4.42’de verilmiştir. Burada, her bir nanokompozit için ölçülen mekanik özelliklere ilişkin değerler denklem 1-3 yardımıyla normalize karar matrisi haline dönüştürülmüş, daha sonra denklem 4 ve denklem 5 kullanılarak tabloda yer alan Grey Relation Coefficient değerleri bulunmuştur. En son denklem 6’dan yararlanarak Grey Relation Grade ler elde edilmiş ve deneysel sonuçlar sıralanmıştır. Buna göre PP+MAPE+% 10PLA+% 30W en iyi deneysel sonuç olarak belirlenirken bunu PP+MAPE+% 30PLA+% 30W takip etmiştir.

Tablo 4.42: GRİ ilişkisel analiz sonuçları

Control Factors for Composites	Grey Relation Coefficient									Grey Relation Grade	Rank
	ADM	ODM	FS	FM	TS	TM	IIS	S	WA		
Neat PP	0,383	0,333	0,433	0,346	1,000	0,333	0,416	1,000	1,000	0,5829	3
PP+%10PLA	0,405	0,344	0,503	0,378	0,826	0,424	0,441	0,818	0,818	0,5507	8
PP+%30PLA	0,467	0,391	0,463	0,390	0,544	0,396	0,333	0,529	0,600	0,4570	15
PP+MAPE+%10PLA	0,398	0,409	0,502	0,396	0,558	0,346	0,382	0,360	0,429	0,4199	17
PP+MAPE+%30PLA	0,450	0,376	0,365	0,363	0,493	0,372	0,431	0,474	0,474	0,4219	16
PP+%10PHB	0,429	0,398	0,350	0,348	0,657	0,450	0,953	0,818	0,818	0,5802	4
PP+%30PHB	0,475	0,343	0,339	0,333	0,480	0,361	0,490	0,692	0,692	0,4671	14
PP+MAPE+%10PHB	0,333	0,386	0,356	0,335	0,581	0,345	1,000	0,600	1,000	0,5485	9
PP+MAPE+%30PHB	0,383	0,396	0,343	0,341	0,484	0,353	0,745	0,529	0,818	0,4878	12
PP+%10PLA+%30W	0,494	0,602	0,460	0,562	0,409	0,564	0,371	0,529	0,474	0,4961	11
PP+%30PLA+%30W	0,927	0,704	0,443	0,624	0,390	1,000	0,355	0,333	0,333	0,5679	5
PP+MAPE+%10PLA+%30W	0,909	0,640	0,520	0,812	0,578	0,940	0,415	0,429	0,529	0,6413	2
PP+MAPE+%30PLA+%30W	0,984	0,593	1,000	1,000	0,600	0,455	0,392	0,391	0,429	0,6493	1
PP+%10PHB+%30W	0,906	0,600	0,439	0,468	0,425	0,729	0,440	0,360	0,529	0,5440	10
PP+%30PHB+%30W	1,000	0,669	0,333	0,348	0,333	0,365	0,428	0,333	0,429	0,4710	13
PP+MAPE+%10PHB+%30W	0,809	0,524	0,630	0,482	0,569	0,719	0,551	0,391	0,391	0,5631	7
PP+MAPE+%30PHB+%30W	0,865	1,000	0,501	0,418	0,466	0,638	0,468	0,360	0,360	0,5641	6

Tablo 4.43: PLA/PHB, MAPE ve W oranlarının malzemenin teknolojik özelliklerine etkisine ilişkin ANOVA analiz sonuçları

Properties	Source Value	Degree of Freedom (DoF)		Sum Squares (SS)		Mean Square (MS)		F Ratio	P Value
		Between Groups	Within Groups	Between Groups	Within Groups	Between Groups	Within Groups		
Hav.Kur. Yoğ. gr/cm3	PLA/PHB	4	12	0,008	0,055	0,002	0,005	0,442	0,776
	MAPE	4	12	0,000	0,064	0,000	0,004	0,002	0,963
	W	4	12	0,052	0,012	0,052	0,001	67,539	0,000
Fr.Ku Yoğ. gr/cm3	PLA/PHB	4	12	0,008	0,053	0,002	0,004	0,475	0,754
	MAPE	4	12	0,002	0,059	0,002	0,004	0,379	0,547
	W	4	12	0,053	0,008	0,053	0,001	96,570	0,000
Şişme %	PLA/PHB	4	12	33,941	107,000	8,485	8,917	0,952	0,468
	MAPE	4	12	13,386	127,556	13,386	8,504	1,574	0,229
	W	4	12	72,552	68,389	72,552	4,559	15,913	0,001

Tablo 4.44: (devam ediyor)

Su alma %	PLA/PHB	4	12	32,500	95,500	8,125	7,958	1,021	0,435
	MAPE	4	12	5,903	122,097	5,903	8,140	0,725	0,408
	W	4	12	68,236	59,764	68,236	3,984	17,126	0,001
Eğilme Direnci (MPa)	PLA/PHB	4	12	193,501	508,081	48,375	42,340	1,143	0,383
	MAPE	4	12	64,875	636,875	64,875	42,447	1,528	0,235
	W	4	12	156,281	545,301	156,281	36,353	4,299	0,056
Eğilmede Elastikiyet Modülü (GPa)	PLA/PHB	4	12	0,976	1,974	0,244	0,164	1,484	0,268
	MAPE	4	12	0,119	2,831	0,119	0,189	0,630	0,440
	W	4	12	1,620	1,330	1,620	0,089	18,277	0,001
Çekme Direnci (MPa)	PLA/PHB	4	12	106,133	144,583	26,533	12,049	2,202	0,130
	MAPE	4	12	5,283	245,434	5,283	16,362	0,323	0,578
	W	4	12	72,293	178,424	72,293	11,895	6,078	0,026
Çekmede Elastikiyet Modülü (GPa)	PLA/PHB	4	12	0,028	0,135	0,007	0,011	0,628	0,652
	MAPE	4	12	0,000	0,163	0,000	0,011	0,000	0,988
	W	4	12	0,099	0,063	0,099	0,004	23,446	0,000
Çentikli Şok Direnci (kJ/m ²)	PLA/PHB	4	12	1,678	1,072	0,420	0,089	4,689	0,016
	MAPE	4	12	0,191	2,559	0,191	0,171	1,119	0,307
	W	4	12	0,303	2,447	0,303	0,163	1,860	0,193

ANOVA'nin varsayımları olan normal dağılım ve varyansların homojenliği koşulları sağlandıktan sonra PLA/PHB ile UT-HT karışımlarının malzemenin teknolojik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Tablo 4.43 incelendiğinde %5 anlamlılık seviyesinde W kullanımının genel olarak malzemenin tüm özellikleri üzerinde anlamlı sonuçlar verdiği görülürken, PLA/PHB kullanımının ise sadece Çentikli Şok Direnci üzerinde anlamlı sonuç verdiği görülmektedir.

Tablo 4.45: Malzemenin teknolojik özelliklerine ilişkin regresyon modelleri

Properties	Regression Model	R (%)	R-sq (%)
Hav.Kur. Yoğ. gr/cm³	$HKY = 0,5544 - 0,0654 \text{ PLA } (\%10) + 0,0997 \text{ PLA } (\%30) - 0,0216 \text{ PHB } (\%10) + 0,0582 \text{ PHB } (\%30) - 0,0150 \text{ MAPE} + 0,2422 \text{ W}$	93,73	87,86
Fr.Ku Yoğ. gr/cm³	$FKY = 0,4371 + 0,0052 \text{ PLA } (\%10) + 0,0307 \text{ PLA } (\%30) - 0,0044 \text{ PHB } (\%10) + 0,0688 \text{ PHB } (\%30) + 0,0191 \text{ MAPE} + 0,2178 \text{ W}$	95,02	90,29
Şişme %	$Şişme = 0,5267 - 0,0044 \text{ PLA } (\%10) + 0,1289 \text{ PLA } (\%30) - 0,0044 \text{ PHB } (\%10) + 0,0844 \text{ PHB } (\%30) + 0,0556 \text{ MAPE} + 0,1667 \text{ W}$	82,72	68,43
Su alma %	$SA = 0,4422 + 0,0133 \text{ PLA } (\%10) + 0,1689 \text{ PLA } (\%30) - 0,0756 \text{ PHB } (\%10) + 0,0356 \text{ PHB } (\%30) + 0,0333 \text{ MAPE} + 0,1667 \text{ W}$	84,31	71,09
Eğilme Direnci (MPa)	$ED = 0,4171 + 0,0749 \text{ PLA } (\%10) + 0,0665 \text{ PLA } (\%30) - 0,0695 \text{ PHB } (\%10) - 0,2038 \text{ PHB } (\%30) + 0,0675 \text{ MAPE} + 0,1050 \text{ W}$	77,86	60,63
Eğilmede Elastikiyet Modülü (GPa)	$EEM = 0,3654 + 0,1165 \text{ PLA } (\%10) + 0,1425 \text{ PLA } (\%30) - 0,0730 \text{ PHB } (\%10) - 0,1852 \text{ PHB } (\%30) + 0,0394 \text{ MAPE} + 0,1802 \text{ W}$	92,80	86,11
Çekme Direnci (MPa)	$ÇD = 0,5751 + 0,0074 \text{ PLA } (\%10) - 0,0849 \text{ PLA } (\%30) - 0,0105 \text{ PHB } (\%10) - 0,2047 \text{ PHB } (\%30) + 0,0527 \text{ MAPE} - 0,0850 \text{ W}$	82,66	68,32
Çekmede Elastikiyet Modülü (GPa)	$ÇEM = 0,4105 + 0,0808 \text{ PLA } (\%10) + 0,0482 \text{ PLA } (\%30) + 0,1007 \text{ PHB } (\%10) - 0,1023 \text{ PHB } (\%30) - 0,0190 \text{ MAPE} + 0,2022 \text{ W}$	84,37	71,18
Çentikli Şok Direnci (kJ/m²)	$ÇŞD = 0,4091 - 0,1085 \text{ PLA } (\%10) - 0,1771 \text{ PLA } (\%30) + 0,2772 \text{ PHB } (\%10) + 0,1054 \text{ PHB } (\%30) + 0,0572 \text{ MAPE} - 0,0846 \text{ W}$	89,73	80,51

Tablo 4.44'te Malzemenin teknolojik özelliklerine ilişkin kurulan regresyon modelleri verilmiştir. Kurulan regresyon modelleri incelendiğinde modellerin anlamlı ve geçerli olduğu ve R2 değerlerinin kabul edilebilir sınırlarda olduğu görülmektedir. Kurulan modeller incelendiğinde PLA kullanımının mekanik özellikler üzerinde pozitif bir etki yaptığı yani mekanik özellikleri iyileştirdiği görülmektedir. Örneğin %30 PLA kullanımının malzemenin eğilmede elastikiyet modülünde +0,14'lük bir artış sağladığı söylenebilir. Yine %30'luk W kullanımının malzemenin bazı mekanik özelliklerini iyileştirdiği gözlemlenirken su alma ve şişme özelliklerinde ise tam tersi bir etki yaptığı görülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Polypropilen (PP), Polihidroksibütirat (PHB) ve Polilaktasit (PLA) Biyo polimerlerinin ve bu polimerlerin karışımlarının ısıtma işlemi görmüş ve görmemiş odun unu ilavesi ile üretilen kompozitlerin özellikleri arasındaki farkları ortaya koymak amaçlanmıştır. Artan çevresel kaygılar plastik sektörünü geri dönüşümü kolay biyo plastikler üzerinde daha fazla araştırma yapmaya yöneltmiştir. Doğada kendiliğinden bozulan plastikler son yıllarda bir pazar haline gelmeye başlamıştır. Bu pazarın her geçen yıl dahada büyüyeceği şüphesizdir. Biyo plastikler yapıları gereği doğada çabuk bozuldukları için fiziksel ve mekanik özellikleri petrol türevi plastiklere göre oldukça düşüktür. Biyo plastiklerin doğada kendiliğinden çözünme özelliğinin yanında termal, mekanik ve fiziksel özelliklerinin de iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmanın bir diğer amacı da biyo plastik kompozitlerin termal, mekanik ve fiziksel özelliklerini iyileştirmektir.

Araştırma iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda PLA ve PHB biyo polimerlerin üzerine ısıtma işlemi görmüş ve görmemiş odunu ilavesinin etkileri incelenmiştir. İkinci kısımda ise PP polimerinin belirli oranlarda PLA ve PHB biyopolimerleri ile oluşturduğu kompozit yapının odun unu ilavesi ile karakterizasyonu yapılmıştır. Yapılan analizler ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Örneklerin yoğunluk değişimlerine bakıldığında PLA ve PHB biyo kompozitlere ilave edilen odun ununun kompozitlerin yoğunluklarını düşürdüğü tespit edilmiştir. Isıtma işlemi görmüş odun unu ilavesi örneklerin yoğunluklarını ısıtma işlemi görmemiş olanlara göre daha az düşürmüştür. Saf PHB yoğunluklarının saf PLA yoğunluğundan daha az bulunmuştur.
- PP içerisine ilave edilen PLA yoğunluğu PHB'ye göre daha fazla artırmıştır. PLA ile birlikte ısıtma işlemi görmüş odun unu ilavesi yoğunluğu düşürdüğü tespit edilmiştir. Aynı şekilde PP ve PHB karışımı kompozite ısıtma işlemi görmüş ve görmemiş odun unu ilavesinin yoğunlukları azalttığı tespit edilmiştir.
- Örneklerin su alma ve kalınlığına şişme değerlerine 20. gün 50.gün ve 250. gün sonunda bakılmıştır. PLA ve PHB örnekleri içerisine ilave edilen ısıtma işlemi görmüş ve

görmemiş odun ununun örneklerin su alma ve kalınlığına şişme miktarını kontrol örneklerine göre %1-2 oranında artırdığı tespit edilmiştir. PP kompozitleri içerisine ilave edilen odun unu da kompozitin su alma ve kalınlığına şişme miktarını artırmıştır. En uygun su alma miktarı 250. gün sonunda PP+%30PLA+%30W örneklerinden elde edilmiştir

- Örneklerin çekme ve çekmede elastikiyet modüllerine bakıldığında PHB ve PLA biyokompozitlerin içerisine odun unu ilavesinin çekme ve çekmede elastikiyet modülü değerlerini kontrol örneklerine göre düşürdüğü tespit edilmiştir. Isıl işlem görmüş odun unu ilavesinin görmemiş olana göre çekme ve çekmede elastikiyet modülü değerlerinde anlamlı bir farklılık oluşturmadığı tespit edilmiştir. PLA örneklerinin çekme ve çekmede elastikiyet modülü değerleri PHB kompozitlerin çekme ve çekmede elastikiyet modülü değerlerinden daha iyi olduğu belirlenmiştir. PP biyo polimeri PLA ve PHB ile karıştırıldığında genel olarak çekme ve çekmede elastikiyet modülü değerlerinin azaldığı görülmüştür. Odun unu ilavesi örneklerin elastikiyet modülü değerlerini artırmıştır. MAPE uyumlaştırıcısı kullanılan örneklerin çekme ve çekmede elastikiyet değerleri kullanılmayan örneklere göre daha iyi sonuç vermiştir.
- Örneklerin çentikli şok direnci değerlerine bakıldığında PHB örnekleri içerisine ilave edilen ısıl işlem görmüş ve görmemiş odun unu ilavesi %30UT ilavesi dışında çentikli şok direncini %9-24 arasında düşürmüştür. %30UT ilavesi %73 oranında artırmıştır. PLA örnekleri içerisine %10 odun unu ilavesi şok direncini artırırken miktar %30 çıkarıldığında düşürmüştür. PLA örnekleri içerisine ilave edilen odun unu ısıl işlem görmüş olanlarda şok direncinin değiştirmezken ısıl işlem görmemişlerde %3 oranında artırmıştır. PLA/PHB karışımına odun unu ilavesinin tüm örnekler için çentikli şok direnci değerlerini düşürdüğü tespit edilmiştir.
- Çentikli şok direncinde PP kompozitler içerisine ilave PLA ve PHB'nin %10 oranında ilave edilmesi çentikli şok direncini artırırken bu oran %30 çıkarıldığında düşürmüştür. PP kompozitleri içerisine ilave edilen %3MAPE PP+PLA örneklerinde istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık oluşturmamıştır. PP örnekleri içerisine %30W (odun unu) ilavesi ise kompozitlerin direnç değerlerini genel ortalama olarak %12 oranında düşüğü tespit edilmiştir. Odun unu ilave edilen örneklere %3 MAPE

eklendikten sonra direnç değerlerinde %9 artış tespit edilmiştir. Fakat bu artış kontrol örneğinden daha düşüktür.

- Örneklerin XRD analizleri sonucunda PLA ve PHB biyo polimerleri içerisine ısıtılma işlemi görmüş ve görmemiş odun unu ilavesinin örneklerin kristalinite değerlerini azalttığı tespit edilmiştir. Isıtılma işlemi görmüş odun unu görmemiş olana göre PHB kompozitlerin kristalinite değerlerini daha az düşürmüştür. PLA kompozitlerin kristalinite değerleri PHB kompozitlere göre daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır. PLA içerisine ilave edilen ısıtılma işlemi görmüş odun ununun görmemiş odun ununa göre kristaliniteyi daha az düşürdüğü belirlenmiştir. İkinci kısımda örneklerin kristalinite değerlerine bakıldığında odun unu ilavesinin PP ve PLA/PHB karışımı ile elde edilen kompozitlerin kristalinite değerlerini azalttığı tespit edilmiştir. Kompozitlere MAPE ilavesinin kristalinite değerlerini artırdığı belirlenmiştir.
- Örnek kesitlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde odun ununun PHB içerisinde homojen bir dağılım oluşturmadığı görülmüştür. Isıtılma işlemi görmüş odun unu matris içerisinde daha kaba bir görüntü oluşturmuştur. Benzer sonuç PLA örneklerinde de gözlemlenmiştir. Isıtılma işlemi görmüş odun unu matris içerisinde homojen bir dağılım oluşturmamıştır. Buna PLA polimerinin yapısındaki düşük moleküler ağırlığa sahip olan bileşiklerin sebep olduğu düşünülmektedir.
- SEM görüntülerinde PP içerisine ilave edilen %30 PLA'nın matris içerisinde homojen bir dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. PHB polimerinin PP matris içerisinde homojen dağılım gösterdiği fakat PLA kadar homojen olmadığı görülmüştür. %3 MAPE ilavesi dolgu maddelerinin matris içerisinde homojen dağılım oluşturmalarına yardımcı olduğu SEM görüntüleri ile tespit edilmiştir.
- TGA analiz sonuçları incelendiğinde PHB örneklerine ısıtılma işlemi görmüş odun unu ilavesi $T_{%85}$ değeri dışında kompozitin termal dayanımını azalttığı tespit edilmiştir. Isıtılma işlemi görmemiş odun unu ilavesinin ısıtılma işlemi görmüş odun ilavesine göre üretilen PHB kompozitin termal dayanımını artırma konusunda daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir.

- TGA analizinde PLA kompozitlerin ısıtılma işlem görmüş ve görmemiş odun unu ile karakterizasyonu bakıldığında ısıtılma işlem görmüş odun ununun PLA kompozitin termal kararlılığını kontrol örneğine ve ısıtılma işlem görmemiş odun ilaveli örneklerle göre azalttığı belirlenmiştir.
- TGA analizinde %50-50 oranında PHB/PLA kompozitlerine ilave edilen ısıtılma işlem görmüş ve görmemiş odun unu ilavesinin karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında ısıtılma işlem görmüş odunun diğer kompozitler ile benzer şekilde kompozitin $T_{%85}$ değeri dışında termal kararlılığı azalttığı tespit edilmiştir. Odun unu ilavesinde ısıtılma işlem kompozitin erime sıcaklığını artırırken DTG_{max} değerini azaltmıştır.
- TGA analizinde PP polimerinin PLA, PHB, odun unu ve MAPE ilavesi ile karakterizasyonuna bakıldığında PLA, PHB, odun unu ve MAPE ilavesinin $T_{%85}$ değeri dışında termal kararlılığı azalttığı tespit edilmiştir. Örneklerin DTG_{max} ve erime sıcaklıklarında anlamlı bir değişiklik bulunamamıştır.
- Örneklerin FTIR analiz sonuçlarına bakıldığında 1. kısımda örneklerin geçirgenlik ölçümlerinde farklı bir pik noktası gözlemlenmemiştir. Isıtılma işlem görmüş odun unu ilavesinin PHB ve PLA kompozitlerde yeni bir kimyasal bağ oluşturmadığı tespit edilmiştir. Elde edilen bulgulara göre örneklerin genel kimyasal içeriklerinin benzer olduğu söylenebilir. 2. Kısımda ise benzer şekilde PP ve içerisine PLA, MAPE ve odun unu ilave edilen kompozitlerin kimyasal içerikleri birbirine benzer olduğu tespit edilmiştir.
- Örneklerin renk analizi sonuçlarına bakıldığında, 1. kısımda ısıtılma işlem görmüş odun unu ilavesinin PLA ve PHB kompozitlerin L değerlerini azalttığı tespit edilmiştir. Benzer şekilde ısıtılma işlem görmüş odun unu ilavesi kompozitlerin a ve b değerlerini düşürmüştür. İkinci kısımda ise en yüksek L değeri PP+%30 PHB kompozitinde olduğu belirlenmiştir. En düşük L değeri ise PP+%30 PLA+W+MAPE kompozitine ait olduğu belirlenmiştir. En yüksek a değeri PP+%30 PLA+W kompozitine ve en düşük a değerinin de PP+%30 PLA+MAPE kompozitinde olduğu belirlenmiştir. En yüksek ve en düşük b değerine sahip kompozitlerin ise sırasıyla PP+%30 PLA+W ve PP+%30 PLA+MAPE olduğu belirlenmiştir.

- Çok kriterli karar verme yöntemlerinden TOPSIS yöntemine göre en iyi özelliklere sahip örnek saf PLA sonra PLA+%10HT ve üçüncü PLA+%10UT olarak tespit edilmiştir. PROMETHEE yöntemin de ise ilk üçte aynı örnekler bulunmuş farklı olarak 2. ile 1.'nin yeri değişmiştir. En kötü özelliklere sahip örnekler ise PHB %10 UT, Saf PHB ve üçüncü olarak PHB+%30UT örneği olduğu belirlenmiştir. Gri ilişkisel analiz yöntemine göre Saf PLA en iyi deneysel sonuç olarak belirlenirken bunu PLA+%30 UT takip etmiştir. GRİ ilişkisel analiz yöntemine göre ise en iyi özelliğe sahip örnek Saf PLA ikinci PLA+%30UT üçüncü ise PLA+%10HT olmuştur.
- Çok kriterli karar verme yöntemlerinden elde edilen ortak sonuçlara göre PLA polimeri en iyi özelliklere sahip örnek olmuştur. PHB kompoziti ile üretilen kompozitler ilk üçte yer alamamıştır. HT ilavesi UT ilavesine göre daha iyi sonuç verdiği TOPSIS ve PROMETHEE yöntemi ile belirlenmiştir.
- Çalışmanın ikinci kısmında ise GRİ ve FUZZY çok kriterli karar verme yöntemi kullanılarak en iyi özelliğe sahip örnek tespit edilmiştir. PP+MAPE+%30PLA+%30W örneği en iyi özellikteki örnek olduğu belirlenmiştir. İkinci örnek PP+MAPE+%10PLA+%30W olmuştur. Üçüncü örnek ise FUZZY yöntemine göre PP+%10PLA GRİ yöntemine göre ise saf PP olmuştur. Çok kriterli karar verme yöntemi sonuçlarına göre MAPE, odun unu (W) ve PLA ilavesinin kompozitin fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirdiği belirlenmiştir.
- Çalışmanın 1. kısımdaki amacı PLA ve PHB biyokompozitlerin mekanik, fiziksel ve termal özelliklerinin odun unu ve MAPE karışımları kullanarak iyileştirmek üzerine olmasına rağmen çalışma sonuçlarında odun unu kullanımının kompozitlerin mekanik özelliklerinde genel olarak bir iyileşme oluşturmadığı belirlenmiştir.
- Çalışmanın 2. Kısımdaki amacı PP polimerin içerisine PLA, PHB, MAPE ve odun unu ilave ederek, ilk olarak PP polimerin doğada daha kısa sürede çözünür olmasını sağlamak ve ikinci olarak termal, mekanik ve fiziksel özelliklerini iyileştirmektir. Çok kriterli karar verme yöntemleri sonuçlarına bu amacın 2. Kısımına kısmen sonucuna varılabilir. Üretilen kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1: Üretilen kompozitlerin fiziksel ve mekanik sonuçları

Kompozitler	Hav. Kur. Yoğ. gr/cm ³	Şime %	Su alma %	Eğil. Dir. (MPa)	Eğilm. Elast. Modülü (GPa)	Çekme Direnci (MPa)	Çekm. Elast. Mod. (GPa)	Çent. Şok Dir. (kJ/m ²)
Saf PHB	1,20	3	5	13,2	0,9	6,1	0,6	1,4
PHB+10% UT	1,22	2	2	13,4	1,1	6,8	0,6	1,3
PHB+30% UT	1,23	2	2	13,6	1,3	6,4	0,5	2,5
PHB+10% HT	1,22	3	4	13,8	1,1	7,3	0,5	1,2
PHB+30% HT	1,24	8	7	13,9	1,6	7,7	0,6	1,1
Saf PLA	1,25	3	2	67,3	3,1	44,9	1,2	2,8
PLA+10% UT	1,25	7	6	65,4	3,4	39,0	1,3	3,0
PLA+30% UT	1,24	11	10	65,9	4,0	39,8	1,5	2,8
PLA+10% HT	1,27	2	1	65,0	3,4	36,1	1,2	2,9
PLA+30% HT	1,24	5	3	60,7	3,4	16,3	1,2	2,3
PLA/PHB	1,22	3	5	37,8	2,1	21,9	0,9	2,5
PHB/PLA+10% UT	1,25	4	5	28,1	1,9	15,6	0,8	1,9
PHB/PLA+30% UT	1,21	5	6	28,4	2,3	15,4	1,1	2,0
PHB/PLA+10% HT	1,24	2	2	23,1	1,7	14,0	0,9	1,7
PHB/PLA+30% HT	1,26	5	3	25,6	2,1	14,3	1,0	2,3
Neat PP	0,90	1	2	30,8	1,3	29,6	0,6	2,5
PP+% 10PLA	0,91	2	3	34,7	1,4	27,8	0,7	2,6
PP-PLA30%	0,94	5	5	32,5	1,5	22,8	0,7	2,1
PP+MAPE+% 10PLA	0,91	9	8	34,6	1,5	23,2	0,6	2,3
PP+MAPE-PLA30%	0,94	6	7	25,5	1,4	21,2	0,7	2,5
PP+% 10PHB	0,93	2	3	24,1	1,3	25,3	0,7	3,4
PP-PHB30%	0,95	3	4	22,9	1,2	20,8	0,6	2,7
PP+MAPE+% 10PHB	0,87	4	2	24,7	1,2	23,7	0,6	3,5
PP+MAPE-PHB30%	0,90	5	3	23,3	1,2	20,9	0,6	3,2
PP+% 10PLA+% 30W	0,95	5	7	32,4	2,0	17,9	0,8	2,3
PP+% 30PLA+% 30W	1,04	10	11	31,4	2,2	16,9	0,9	2,2
PP+MAPE+% 10PLA+% 30W	1,04	7	6	35,4	2,4	23,7	0,9	2,5
PP+MAPE+% 30PLA+% 30W	1,04	8	8	46,7	2,6	24,2	0,7	2,4
PP+% 10PHB+% 30W	1,04	9	6	31,2	1,8	18,6	0,8	2,6
PP+% 30PHB+% 30W	1,05	10	8	22,3	1,3	13,4	0,6	2,5
PP+MAPE+% 10PHB+% 30W	1,02	8	9	39,6	1,8	23,4	0,8	2,9
PP+MAPE+% 30PHB+% 30W	1,03	9	10	34,6	1,6	20,3	0,8	2,7

- Çalışmada PLA ve PHB biyokompozitlerin mekanik, fiziksel ve termal özelliklerinin iyileştirmesi için ısıtma işlemi görmüş (HT) ve ısıtma işlemi görmemiş sarıçam (*Pinus sylvestris*) odunu (UT) kullanılmıştır. Çalışma sonucunda istenilen iyileşme sağlanamamıştır. İyileşmenin sağlanabilmesi için lif yapısı daha uzun olan ağaç türleri kullanılabilir.
- Kompozitler üretilirken kullanılan PLA ve PHB biyo kompozitlerin kompozitlerin üretilmesinde her iki polimerin öğütülerek karıştırılması önerilir. Bu sayede üretim aşamasında karşılaşılabilecek heterojen karışımın önüne geçilebilir ve böylece daha homojen karışım sağlanabilir.

- Polimer karışımlarının preste kalıplanmadan önce içerisindeki suyun tam olarak uzaklaştırılması önem arz etmektedir. Aksi durumda pres altında yüksek sıcaklıkta buharlaşan su molekülleri polimer karışımının formasyonuna zarar verebilmektedir ve özellikle kompozitler içerisinde baloncuk oluşumuna sebep olabilmektedir.
- Polimer karışımlarının mekanik karıştırıcıda çok yüksek hızlarda karıştırılarak polimerin de oda sıcaklığının üzerinde sıcaklıklara çıkartılması önerilmemektedir. Aksi durumda presleme öncesinde polimer ön ısıtma işlemine maruz kalmakta ve termal bozunmaya uğrayabilmektedir ve bu durum kompozitlerin mekanik özelliklerini zayıflatabilmektedir. Mekanik kırıcıda polimer karışımlarının yüksek hızlarda uzun süre karıştırılması önerilmemektedir. Mekanik kırıcıda polimer karışımlarının homojen bir dağılım sağlayıncaya kadar dağıtılması önerilmektedir.
- PHB kompozitlerin pres altında PLA'ya göre daha düşük sıcaklıkta preslenmesi önerilmektedir. Pres süresi sonunda pres plakası soğutulurken PHB kompozitlerde sıcaklık 80°C altına düştüğünde pres açılması ve PHB kalıplar presten sıcak olarak çıkarılması önerilmektedir. Aksi durumda ani soğuma PHB kompozitlerde kırılma ve çatlamalara sebep olabilmektedir.
- Presleme aşaması kompozitlerin üretilmesinde en önemli aşamalardan birisidir. Bu aşamada kalıpların dikkatli bir şekilde pres plakaları arasına yerleştirilmesi, presleme sonunda presten dikkatli bir şekilde çıkarılması ve sonrasında presten çıkarılan plakaların üzerine plaka şeklinde bir ağırlık konularak soğumaya bırakılması önerilmektedir. Bu sayede üretilen polimer plakaların soğuma aşamasında boyutsal değişimin önüne geçilebilir.
- Üretilen polimer plakalarının 4mm kalınlığında kalıplarda üretilmesi önerilmektedir. 4mm altında üretilen polimer plakalar presleme sonrasında çatlayabilmektedir. Bu durum üretim sürecinin uzamasına sebep olabilir. Kompozitlerin 4mm kalınlıkta üretilmesi önerilmektedir.

- Örneklerin hazırlanmasında, daire testerede örnekler kesilirken kenarlarının düzgün çıkmasına dikkat edilmelidir. Aksi durumda örneklerin labaratuvar testleri anlamlı sonuçlar vermeyecektir.
- Örnekler arasındaki sonuçların anlamlı olması gerektiği düşünülen örneklerin istenilen sonuç elde edilemediğinde üretimleri tekrarlanması önerilmektedir. Matriks içerisinde dolgu maddelerinin homojen karışımı sağlanmamış olabilir. Bu durum anlamsız sonuçların çıkmasına neden olabilir.
- Matriks içerisinde dolgu maddelerinin daha iyi bir tutunma sağlaması için uyumlaştırıcı (MAPE) miktarının artırılması önerilmektedir. Kompozitlerden daha iyi mekanik ve fiziksel özelliklerin elde edilebilmesi için uyumlaştırıcı çeşidi ve miktarı değiştirilebilir.
- Çalışma hakkında genel bir değerlendirme yapılacak olursa, çalışma sonucunda elde edilen veriler istatistiksel olarak %95 güven aralığında gerçekleştirilmiş çalışma sonucunda PLA ve PHB biyokompozitlerin ısıl işlem görmüş ve görmemiş odun unu kullanarak mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacına ulaşamamıştır. Çalışma yapılacak olan benzer çalışmalarda;
 - Farklı ağaç türleri kullanılarak,
 - Farklı uyumlaştırıcı kullanılarak,
 - Farklı odun unu kalıkları (mesh) kullanılarak,
 - Farklı örnek kalınlıkları kullanılarak,
 - Değişik lignoselülozik dolgu maddeleri kullanarak çalışma zenginleştirilebilir.

Biyopolimer ürünlerin kullanımının yaygınlaştırılması ve bu sayede ekolojik dengenin korunması biyopolimer kompozit üzerine yapılan çalışmaların hedefini oluşturmaktadır. Bu hedefe ulaşmak yapılacak olan çalışmaların amacına ulaşması ile mümkün olacaktır. Bu bağlamda biyopolimer üzerine yapılan çalışmalar dünyada hergeçen gün daha da artmaktadır. Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü olarak biyopolimer üretimi çalışmalarında daha fazla yer alınması ve biyopolimer üzerine çalışmaların artırılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Abdelwahab M. A., Flynn A., Chiou B-S., Imam S., Orts W. ve Chiellini E. (2012). Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA/PHB blends. *Polymer Degradation and Stability*, 97: 1822-1828.
- Abdulahkni, A., Hosseinzadeh, J., Ashori, A., Dadashi, S. and Takzare, Z. (2014). Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocomposite. *Polymer Testing*, 35: 73-79.
- Adorna, J. A., Aleman, C. K. A., Gonzaga, I. L. E., Pangasinan, J. N., Sisican, K. M. D., Dang, V. D., ... & Ventura, J. R. S. (2020). Effect of Lauric Acid on the Thermal and Mechanical Properties of Polyhydroxybutyrate (PHB)/Starch Composite Biofilms. *International Journal of Polymer Science*, 2020.
- Ahmed, B., M. (2000). The Effects of Boron-Treated Timbers Against Coptotermes Species in Australia, Doktora Tezi, The University of Melbourne, Institute of Land and Food Resource, School of Frestry, Australia. 335 s.
- Akmala D., Azizanc M.N. ve Majida, M.I.A. (2003). Biodegradation of microbial polyesters P(3HB) and P(3HB-co-3HV) under the tropical climate environment. *Polymer Degradation and Stability*, 80: 513–518.
- Aktürk, L. (2017). Polihidroksibutirat biyopolimerinin termal, morfolojik ve yapısal özellikleri üzerine selülozik liflerin etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği A.B.D. Bartın, 45s.
- Al (2015). Nanopartikül İlaveli Pla Ve Phb Biyokompozitlerinin Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Batın Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Bartın, 157 s.
- Al, G., Aydemir, D., Ayrilmis, N., Kaygin, B., & Gunduz, G. (2018). Učínak nanočestica boron-nitrida na neka svojstva biopolimernih nanokompozita s celuloznim nanovlaknima i nanočesticama gline. *DRVNA INDUSTRIJA*, 69(1), 43-48.
- Aloui F., Ahajji A., Irmouli Y., George B., Charrier B. ve Merlin A. (2007). Inorganic UV absorbers for photostabilisation of wood-clearcoating systems: Comparison with organic UV absorbers. *Applied Surf Sci* 253: 3737-374.
- Alsan, M. (2016). Isıl işlem görmüş odunun polipropilen kompozitlerin özellikleri üzerine etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Bartın, 57s.
- Altuntaş, E., Salan, T., & Alma, M. H. (2016). Farklı bor bileşik kullanılarak md-f-aype odun plastik kompozitlerin yangına dayanıklılığının araştırılması. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 19(3), 19-23.
- Altuntas, E., & Aydemir, D. (2019). Effects of wood flour on the mechanical, thermal and

- morphological properties of poly (L-lactic acid)-chitosan biopolymer composites. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 21(4), 611-618.
- Apan, M., Öztel, A., & İslamoğlu, M. (2018). Comparative Empirical Analysis of Financial Failures of Enterprises with Altman Z-Score and VIKOR Methods: BIST Food Sector Application. *Australasian Accounting, Business and Finance Journal*, 12(1), 77–101.
- Apan, M., & Öztel, A. (2020). Bütünleşik Entropi-EDAS Yöntemi ile Nakit Akım Odaklı Finansal Performans Analizi: BIST Orman, Kâğıt, Basım Endeksi'nde İşlem Gören Firmaların 2011-2018 Dönem Verisinden Kanıtlar. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 22(1), 170–184.
- Armentano I., Fortunati E., Burgos N., Dominici F., Luzi F., Fiori S., Jimenez A., Yoon K., Ahn J., Kang S., Yoon K., Ahn J., Kang S. (2015). Bio-based PLA-PHB plasticized blend films: Processing and structural characterization. *LWT - Food Science and Technology*, 64: 980-988.
- Arrieta M.P., Fortunati E., Dominici F., Rayon E., Lopez J., Kenny J.M. (2013). PLA-PHB/cellulose based films. *Mechanical, barrier and disintegration properties*, 139-149.
- Arwinfar, F., Hosseinihashemi, S.K., Latibari, A.J., Lashgari, A., ve Ayırmis, N. (2016). Mechanical properties and morphology of wood plastic composites produced with thermally treated beech wood. *BioResources*, 11(1): 1494-1504.
- Aoyagi, Y., Yamashita, K. ve Doi, Y. (2002). Thermal degradation of poly [(R)-3-hydroxybutyrate], poly [ϵ -caprolactone], and poly [(S)-lactide]. *Polymer Degradation and Stability*, 76(1): 53-59.
- Auvinen, K. (2013). Entrepreneurial Guide to Starting up a Plastics Extrusion Business. Lisans Tezi, Plastics Technology, Arcada, 100 s.
- Avella, M., Martuscelli, E., ve Raimo, M. (2000). *Journal of Materials Science*, vol. 35, 523-545.
- Averous, L. (2004). Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *Journal of Macromolecular Science, Polymer Reviews*, C44(3): 231-274.
- Awal A., M. Rana, M. ve Sain. (2014). Thermorheological and mechanical properties of cellulose reinforced PLA bio-composites. *Mechanics of Materials*, 80: 87–95.
- Aydemir, D., Alsan, M., Altuntas, E., ve Öztel, A. (2019)a. Mechanical, thermal and morphological properties of heat-treated wood-polypropylene composites and comparison of the composites with PROMETHEE method. *Plastics, Rubber and Composites*, 48(9), 389-400.
- Aydemir, D., Alsan, M., Can, A., Altuntas, E., ve Sivrikaya, H. (2019)b. Accelerated weathering and decay resistance of heat-treated wood reinforced polypropylene composites. *Drvna industrija: Znanstveni časopis za pitanja drvne tehnologije*, 70(3): 279-285.

- Aydemir, D., Kiziltas, A., Gardner, D. J., Han, Y., & Gunduz, G. (2015). Thermal analysis of micro-and nano-lignocellulosic reinforced styrene maleic anhydride composite foams. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 20(3), 231-239.
- Aydemir, D. (2012). Selülozik nano/makro partiküllerle desteklenmiş stiren maleik anhidrit (sma) kompozitlerinin köpüklendirilmesi ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Bartın, 175 s.
- Aydemir, D., ve Gündüz, G. (2009). Ahşabın Fiziksel, Kimyasal, Mekaniksel ve Biyolojik Özellikleri Üzerine Isıyla Muamelenin Etkisi. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 11(15): 61-70.
- Aydemir, D., & Gardner, D. J. (2020). The effects of cellulosic fillers on the mechanical, morphological, thermal, viscoelastic, and rheological properties of polyhydroxybutyrate biopolymers. *Polymer Composites*, 41(9), 3842-3856.
- Ayrilmis, N. (2011). Effect of fire retardants on surface roughness and wettability of wood plastic composite panels. *BioResources*, 6(3), 3178-3187.
- Ayrilmis, N., Jarusombuti, S., Fueangvivat, V., & Bauchongkol, P. (2011). Effect of thermal-treatment of wood fibres on properties of flat-pressed wood plastic composites. *Polymer Degradation and Stability*, 96(5), 818-822.
- Ayrilmis, N., Kariž, M., & Kitek Kuzman, M. (2019). Effect of wood flour content on surface properties of 3D printed materials produced from wood flour/PLA filament. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 24(7), 659-666.
- Azehir, A. L., ve Tanisamdin, R. (2003). *Annals of Microscopy*, 3: 221-225.
- Babanalbandi, A., Hill, D. J. T., Hunter, D. S. ve Kettle, L. (1999). Thermal stability of poly (lactic acid) before and after γ -radiolysis. *Polymer international*, 48(10): 980-984.
- Bax, B., Müssig, J. (2008). Impact and tensile properties of PLA/ Cordenka and PLA/flax composites. *Composites Science Technology*, 68 (7–8): 1601–1607.
- Bellman, R. E., & Zadeh, L. A. (1970). Decision-making in a fuzzy environment. *Management Science*, 17(4), B-141.
- Bhagia, S., Lowden, R. R., Erdman III, D., Rodriguez Jr, M., Haga, B. A., Solano, I. R. M., ... & Ragauskas, A. J. (2020). Tensile properties of 3D-printed wood-filled PLA materials using poplar trees. *Applied Materials Today*, 21, 100832.
- Bin Abdol Zahar, A.A. (2009). Effects of Injection Molding Gate Mechanism on Parameters Machining and Defects of Book Tray. Lisans Tezi, Universiti Malaysia Pahang Faculty of Mechanical Engineering, Kuantan, 78 s.

- Blümm, E. ve Owen, A. J. (1995). Miscibility, crystallization and melting of poly (3-hydroxybutyrate)/poly (L-lactide) blends. *Polymer*, 36(21), 4077-4081.
- Bogoeva-Gaceva, G., Avella, M., Malinconico, M., Buzarovska, A., Grozdanov, A., Gentile, G., Errico, M.E. (2007). "Natural fiber composites", *Polymer Composite*, v. 28, n. 1, pp. 98-107.
- Boran, S. (2016). Uyumsuzluk Giderici Kullanımının Mikrokrystalen Selüloz ve Nanokil Esaslı Yüksek Yoğunluklu Polietilen Kompozitlerin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkileri. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(2), 474-483.
- Bozkurt, A.Y. & Erdin N. (2012). *Odun Anatomisi*. İstanbul Üniversitesi, ISBN: 9789754049329. İstanbul.
- Bozkurt, A.Y. & Göker Y. (1996). *Fiziksel ve Mekanik Ağaç Teknolojisi*. İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Brans, J.-P., Vincke, P., & Mareschal, B. (1986). How to select and how to rank projects: The PROMETHEE method. *European Journal of Operational Research*, 24(2), 228–238.
- Brydson J. (1999). *Plastics Materials*, 8th Edition, London, England: Butterworth Heineman, pp. 1-250.
- Bucci, D. Z., Tavares, L. B. B., & Sell, I. (2005). PHB packaging for the storage of food products. *Polymer testing*, 24(5), 564-571.
- Buckley, J. J. (1985). Fuzzy hierarchical analysis. *Fuzzy Sets and Systems*, 17(3), 233–247.
- Butylina, S., Martikka, O., & Kärki, T. (2010). Comparison of water absorption and mechanical properties of wood–plastic composites made from polypropylene and polylactic acid. *Wood Material Science and Engineering*, 5(3-4), 220-228.
- Chang, W. P., Kim, K. J., & Gupta, R. K. (2009). Moisture absorption behavior of wood/plastic composites made with ultrasound-assisted alkali-treated wood particulates. *Composite Interfaces*, 16(7-9), 937-951.
- Chang, D.-Y. (1996). Applications of the extent analysis method on fuzzy AHP. *European Journal of Operational Research*, 95(3), 649–655.
- Chang, D. Y. (1992). *Extent analysis and synthetic decision, optimization techniques and applications* (Vol. 1, p. 352). Singapore: World Scientific.
- Chavez-Montes, W.M., Gonzalez-Sanchez, G., Lopez-Martinez, E.I., Lira-Gomez, D., Ballinas-Casarrubias, L. ve Flores-Gallardo, S. (2015). Effect of artificial weathering on PLA/nanocomposite molecular weight distribution. *Polymers*, 7(4): 760-776.

- Chen, Y., Stark, N. M., Tshabalala, M. A., Gao, J., & Fan, Y. (2016). Weathering characteristics of wood plastic composites reinforced with extracted or delignified wood flour. *Materials*, 9(8): 610.
- Chen, P. (2019). Effects of normalization on the entropy-based TOPSIS method. *Expert Systems with Applications*, 136, 33–41. <https://doi.org/10.1016/J.ESWA.2019.06.035>.
- Chen, C.-T. (2000). Extensions of the TOPSIS for group decision-making under fuzzy environment. *Fuzzy Sets and Systems*, 114(1), 1–9.
- Chen, X., Kalish, J., Hu ve S.L. (2011). Structure evolution of α' -phase poly(lactic acid) by addition of non-solvents. *Journal of Polymer Science*, 49: 1446–1454.
- Cheng, S., Lau, K.T., Liu, T., Zhao, Y., Lam, P.M., Yin, Y. (2009). Mechanical and thermal properties of chicken feather fiber/PLA green composites. *Composites Part B: Engineer*, 40 (7): 650–654.
- Cheng, C.-H. (1997). Evaluating naval tactical missile systems by fuzzy AHP based on the grade value of membership function. *European Journal of Operational Research*, 96(2), 343–350.
- Chieng, B. W., Azowa, I. N., Wan Md Zin, W. Y., & Hussein, M. Z. (2014). Effects of graphene nanoplatelets on poly (lactic acid)/poly (ethylene glycol) polymer nanocomposites. In *Advanced Materials Research* (Vol. 1024, pp. 136-139). Trans Tech Publications Ltd.
- Chun, K. S., Husseinsyah, S., & Osman, H. (2015). Utilization of cocoa pod husk as filler in polypropylene biocomposites: effect of maleated polypropylene. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 28(11), 1507-1521.
- Chung, C.I. (2000). *Extrusion of Polymers: Theory and Practice*. Hanser Publications, Munich, pp.365.
- Crank, M., Patel, M., Marsheider-Weidemann, F., Schleich, J. ve Husing, B. (2005). Techno-Economic feasibility of large scale production of Bio-based polymers in Europe. *Technical reporties EUR 221003EN*, 1-251.
- Custódio, J.E.P. ve Eusébio, M.I. (2006). Waterborne acrylic varnishes durability on wood surfaces for exterior exposure. *Prog in Org Coating*, 56: 59-67.
- Darie, R.N., Bodirlau, R., Teaca, C.A., Macyszyn, J., Kozlowski, M., & Spiridon, I. (2013). Influence of accelerated weathering on the properties of polypropylene/polylactic acid/eucalyptus wood composites. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 18(4): 315-327.
- Davies, M. A. P. (1994). A multicriteria decision model application for managing group decisions. *Journal of the Operational Research Society*, 45(1), 47–58.
- Deka, M. ve Petrič, M. (2008). Photo-degradation of water borne acrylic coated modified and non-modified wood during artificial light exposure. *BioResources* 3(2): 346-

- Delviawan, A., Kojima, Y., Kobori, H., Suzuki, S., Aoki, K., & Ogoe, S. (2019). The effect of wood particle size distribution on the mechanical properties of wood-plastic composite. *Journal of Wood Science*, 65(1): 1-11.
- Deniz, İ. (2012). Odun Kimyası. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Trabzon, 200s.
- Deniz, M. (2009). Sanayileşme perspektifinde kentleşme ve çevre ilişkisi. *Coğrafya Dergisi*, (19), 95-105.
- DIN 4768 (1990). Determination of values of surface roughness parameters Ra, Rz, Rmax using electrical contact (stylus) instruments Concepts and measuring conditions. 1990 Edition, Deutsches Institut für Normung E.V. (DIN).
- Dinigüzel, Ö., (2007). Türkiye’den PHB Üreticisi Halofilik Bakterilerin İzolasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Ankara, 58s.
- DMA Guide (2008) Introduction to dynamic mechanical analysis (DMA). DMA Guide of Parkin Elmers, USA, 23 s.
- Doi, Y., (1991). Microbial Polyester. *VCH publishers*, New York; Chapter 1. 1-156.
- Dong, Y., Ghataura, A., Takagi, H., Harrosh, H.J, Nakagaito, A.N. ve Lau K. (2014). Polylactic acid (PLA) biocomposites reinforced with coir fibres: Evaluation of mechanical performance and multifunctional properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 63: 76-84.
- Ebadi-Dehaghani, H., Khonakdar, H. A., Barikani, M., & Jafari, S. H. (2015). Experimental and theoretical analyses of mechanical properties of PP/PLA/clay nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 69, 133-144.
- Erol, I., Sencer, S., & Sari, R. (2011). A new fuzzy multi-criteria framework for measuring sustainability performance of a supply chain. *Ecological Economics*, 70(6), 1088–1100. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLECON.2011.01.001>
- Ersoy, H.Y. (2001). *Kompozit Malzeme*, Literatür Yayınları: 66, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 227s.
- Evans, P.D., Owen, N.L., Schmid, S. ve Webster, R.D. (2002). Weathering and photostability of benzoylated wood. *Poly Degr and Stabil*, 76: 291-303.
- Ezdeşir A, Erbay E, Taşkiran İ, Yağcı A, Cöbek M, ve Bilgiç T, (1999). Polimerler-I, 1. baskı, İstanbul, Türkiye: Pagev Yayınları, 1999, ss. 1-254.
- Fengel D., Wegener G. (1989). *Wood*. Walter de Gruyter and co, Berlin. New York.
- Feist W.C. ve Sell J. (1987). Weathering Behavior of dimensionally stabilized Wood

Treated by Heating under Pressure of Nitrogen Gas, *Wood and Fiber Science*, 19(2): 183-195.

- Fourier, M.J., Mason, T.L. ve Tirrel, D.A. (1995). Genetic Engineering of Polymers, *In molecular biology and biotechnology a comprehensive desk reference*, Eds. R.A. Meyers, VHC Publications Inc, New York.
- Frone, A.N., Batalu, D., Chiulan, I., Oprea, M., Gabor, A.R., Nicolae, C.A., ... ve Panaitescu, D. M. (2020). Morpho-Structural, Thermal and Mechanical Properties of PLA/PHB/Cellulose Biodegradable Nanocomposites Obtained by Compression Molding, Extrusion, and 3D Printing. *Nanomaterials*, 10(1): 51.
- Furuhashi, Y. ve Yoshie, N. (2012). Stereocomplexation of solvent-cast poly(lactic acid) by addition of non-solvents. *Polymer International*, 60: 301–306.
- Gabbott, P. (2008). Principles and applications of thermal analysis, John Wiley & Sons. Blackwell Publishing: Oxford, UK.
- Ghanbarzadeh, B. ve Almasi, H. (2013). Biodegradation-Life of Science. *Biodegradable Polymers*, Eds. R. Chamy ve F. Rosenkranz, InTech, 141-185.
- Ghasemi, E. ve Kord, B. (2009). Long-term water absorption behaviour of polypropylene/wood flour/organoclay hybrid nanocomposite. *Iranian Polymer Journal*, 18 (9): 2009, 683-691
- Godbole, S., Gote, S., Latkar, M. ve Chakrabarti, T. (2003). Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate–starch blend films. *Bioresource technology*, 86(1), 33-37.
- Gomes, F.P., Silva, N.H.C.S., Trovatti, E., Serafim, L.S., Duarte, M.F., Silvestre, A.J.D., Neto, C.P., Freire, C.S.R. (2013). Production of bacterial cellulose by *Gluconacetobacter sacchari* using dry olive mill residue. *Biomass and Bioenergy*, 55: 205-211.
- Gosselin, R., Rodrigue, D. ve Riedl, B. (2006). Injection molding of postconsumer wood–plastic composites II: mechanical properties. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 19(6): 659-669.
- Govindan, K., Khodaverdi, R., & Jafarian, A. (2013). A fuzzy multi criteria approach for measuring sustainability performance of a supplier based on triple bottom line approach. *Journal of Cleaner Production*, 47, 345–354. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.04.014>
- Göksu, A. ve Güngör İ. (2008). “Bulanık analitik hiyerarşi proses ve üniversite tercih sıralamasında uygulanması.” Süleyman Demirel Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 13 (3): 1-26.
- Graupner, N., Herrmann, A.S. ve Müssig, J., (2009). Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: an overview about mechanical characteristics and application areas. *Composites Part A: Applied Science Manufactory* 40 (6–7): 810–821.

- Gul, M., Celik, E., Gumus, A. T., & Guneri, A. F. (2018). A fuzzy logic based PROMETHEE method for material selection problems. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 7(1), 68–79.
- Gunning, M.A., Geever, L.M., Killion, J.A., Lyons, J.G. ve Higginbotham, C.L. (2013). Mechanical and biodegradation performance of short natural fibre polyhydroxybutyrate composites. *Polymer Testing*, 32: 1603-1611.
- Guo, G., ve Kethineni, C. (2020). Direct injection molding of hybrid polypropylene/wood-fiber composites reinforced with glass fiber and carbon fiber. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 106(1-2): 201-209.
- Güler, F.D. (2010). Bazı ağaç türlerinde ısıtma işlem uygulamasının vernik katman özellikleri üzerine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Düzce Üniversitesi, Düzce, 166 s.
- Halib, N., Amin, M.C.I.M., Ahmad, I. (2012). Physicochemical properties and characterization of nata de coco from local food industries as a source of cellulose. *Sains Malaysiana*, 41(2): 205–211.
- Halkman, A. K., Atamer, M., & Ertaş, A. H. (2000). Endüstri ve çevre ilişkileri. *Türkiye Ziraat Mühendisliği*.
- Haque, M. M. U., Goda, K., Ito, H., Ogoe, S., Okamoto, M., Ema, T., ... & Nogami, H. (2019). Melt-viscosity and mechanical behaviour of polypropylene (PP)/wood flour composites: Effect of pulverization of wood flour with and without water. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2(1), 42-50.
- Heinemann, M., & Fritz, H. G. (2005). Polylactid-Struktur, Eigenschaften and Anwendungen. 19. In *Stuttgater, Plastic Congress*.
- Herrera, F., & Herrera-Viedma, E. (2000). Linguistic decision analysis: steps for solving decision problems under linguistic information. *Fuzzy Sets and Systems*, 115(1), 67–82. [https://doi.org/10.1016/S0165-0114\(99\)00024-X](https://doi.org/10.1016/S0165-0114(99)00024-X)
- Herrera, N., Mathew A.P. and Oksman, K. (2015). Plasticized polylactic acid/cellulose nanocomposites prepared using melt-extrusion and liquid feeding: Mechanical, thermal and optical properties. *Composites Science and Technology*, 106: 149-155.
- Hillis W.E (1975). The Role of Wood Characteristics in High Temperature Drying. *J Inst. Wood Sci*, 7(2): 60-67.
- Hosseinihashemi, S.K., Arwinfar, F., Najafi, A., Nemli, G., ve Ayrilmis, N. (2016). Long-term water absorption behavior of thermoplastic composites produced with thermally treated wood. *Measurement*, 86: 202-208.
- Hwang, C.-L., & Yoon, K. (1981). *Multiple attribute decision making: methods and applications a state-of-the-art survey* (Vol. 186). Springer Science & Business Media.

- Hwang, C. R., & Yoon, K. (1981). Technique for Ordered Preference by Similarity to the Ideal Solution. *Lecture Notes in Economics and Mathematical Systems, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York*.
- Immonen, K. (2018). Ligno-cellulose fibre poly (lactic acid) interfaces in biocomposites. Doktora Tezi, Acta Üniversitesi, 115s.
- Imre, B. (2013). Modification of Biopolymers – Chemistry, Interactions, Structure and Properties. Doktora Tezi, Budapest University of Technology and Economics Institute of Materials and Environmental Chemistry, Budapest, 128 s.
- Innocentini-Mei, L.H., Bartoli, J. R. ve Baltieri, R.C. (2003). Mechanical and thermal properties of poly (3-hydroxybutyrate) blends with starch and starch derivatives. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 197, No. 1, pp. 77-88). Weinheim: WILEY-VCH Verlag.
- İskender, M. A. (2000). Dispers Boyarmaddelerin Genel Özellikleri, Yapısı ve Poliester Liflerinde Diffüzyon Özellikleri, *Tekstil & Teknik Dergisi, Türkiye*.
- Jain, R.A., (2000). The manufacturing techniques of various drug loaded biodegradable poly(lactide-coglycolide) (PLGA) devices. *Biomaterials*, 21: 90-2475.
- Jebrane, M., Sèbe, G., Cullis, I. ve Evans, P.D. (2009). Photostabilisation of wood using aromatic vinyl esters. *Poly Degr and Stabil*, 94(2): 1-7.
- Jia, W., Gong, R. H., & Hogg, P. J. (2014). Poly (lactic acid) fibre reinforced biodegradable composites. *Composites Part B: Engineering*, 62, 104-112.
- Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, A.P. ve Oksman, K. (2010). Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Composites Science and Technology*, 70: 1742-1747.
- Kaboorani, A., ve Faezipour, M. (2009). Effects of wood preheat treatment on thermal stability of HDPE composites. *J Reinf Plast Compos*, 28(24):2945–55.
- Kaçtıoğlu, S., Şengül, Ü. (2010). Erzurum Kenti Ambalaj Atıklarının Geri Dönüşümü İçin Tersine Lojistik Ağı Tasarımı ve Bir Karma Tam Sayılı Programlama Modeli. *Atatürk Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, 24, 1.
- Karakuş, K., Aydemir, D., Öztel, A., Gunduz, G., ve Mengelöglu, F. (2017). Nanoboron nitride-filled heat-treated wood polymer nanocomposites: comparison of different multicriteria decision-making models to predict optimum properties of the nanocomposites. *Journal of Composite Materials*, 51(30): 4205-4218.
- Kartal, S. N., Aysal, S., Terzi, E., Yılıgör, N., Yoshimura, T., & Tsunoda, K. (2013). Wood and bamboo-PP composites: fungal and termite resistance, water absorption, and FT-IR analyses. *BioResources*, 8(1): 1222-1244.
- Kazemi, Y., Cloutier, A., & Rodrigue, D. (2013). Mechanical and morphological properties of wood plastic composites based on municipal plastic waste. *Polymer*

composites, 34(4), 487-493.

- Keshavarz Ghorabae, M., Zavadskas, E. K., Olfat, L., & Turskis, Z. (2015). Multi-criteria inventory classification using a new method of evaluation based on distance from average solution (EDAS). *Informatica*, 26(3), 435–451.
- Kelleci, O., Aksu, S., Aydemir, D., İstek, A., ve Köksal, S. E. (2016). Wood Plastic Composite (Wpc) Applications In Indoor Furniture Sector. In *Ind International Furniture Congress*, Muğla, s 310-314.
- Kıvanç, M. R., & Yönten, V. (2020). A statistical optimization of methylene blue removal from aqueous solutions by *Agaricus Campestris* using multi-step experimental design with response surface methodology: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Surfaces and Interfaces*, 18, 100414.
- Kiguchi, M., Kataoka, Y., Matsunaga, H., Yamamoto, K., ve Evans, P.D. (2007). Surface deterioration of wood-flour polypropylene composites by weathering trials. *Journal of Wood Science*, 53(3): 234-238.
- Kowalczyk, M., Piorkowska, E., Kulpinski, P. and Pracella, M. (2011). Mechanical and thermal properties of PLA composites with cellulose nanofibers and standard size fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42: 1509-1514.
- Krishnaiah, P. (2017). Development of polylactide and polypropylene composites reinforced with sisal fibres and halloysite nanotubes for automotive and structural engineering applications. Doctoral Thesis, University of Nottingham, 216s.
- Krishnaprasad, R., Veena, N.R., Maria H.J., Rajam, R., Skrifvars M. ve Joseph K. (2009). Mechanical and Thermal Properties of Bamboo Microfibril Reinforced Polyhydroxybutyrate Biocomposites. *Journal of Polymers and Environment*, 17: 109-114.
- Kundakcı, N. (2019). An integrated method using MACBETH and EDAS methods for evaluating steam boiler alternatives. *Journal of Multi-Criteria Decision Analysis*, 26(1–2), 27–34.
- Kurniawan, F., Adrianto, L., Bengen, D. G., & Prasetyo, L. B. (2019). The social-ecological status of small islands: An evaluation of island tourism destination management in Indonesia. *Tourism Management Perspectives*, 31, 136–144.
- Laksman, K. (2004). Studies on the Production of Biopolymers by *Rhizobium sps.* Their Isolation and Characterization. Doktora Tezi, Mysore University Food Microbiology Department, Mysore, 327s.
- Lafferty, R.M., Korsatko, B., Korsatko, W., (1988). Microbial production of poly-f-hydroxybutyric acid. Chapter 6 Ed: Rehm and G. Reed, Biotechnology Vol 6B, Special microbial processes, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 135-176.
- Lee, H.S., ve Kim, J.D. (2012). Effect of a hybrid compatibilizer on the mechanical properties and interfacial tension of a ternary blend with polypropylene, poly

- (lactic acid), and a toughening modifier. *Polymer Composites*, 33(7): 1154-1161.
- Lemoigne, M., (1926). Products of dehydration and of polymerization of C- hydroxy butyric acid, Bull, soc. *Chemical Biology*, 8: 770-782.
- Lima, D.C., de Melo, R.R., Pimenta, A.S., Pedrosa, T.D., de Souza, M.J.C., ve de Souza, E.C. (2019). Physical–mechanical properties of wood panel composites produced with *Qualea* sp. sawdust and recycled polypropylene. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-8.
- Lin, J. H., Huang, C. L., Lin, Z. I. ve Lou, C. W. (2016). Far-infrared emissive polypropylene/wood flour wood plastic composites: Manufacturing technique and property evaluations. *Journal of Composite Materials*, 50(15): 2099-2109.
- Liu, L., Fishman, M.L., Hicks, K.B., Liu, C.K. (2005). Biodegradable composites from sugar beet pulp and poly(lactic acid). *Journal Agric Food Chemical*, 53 (23): 9017–9022.
- Liu, L., Lin, M., Xu, Z., & Lin, M. (2019). Polylactic Acid-based Wood-plastic 3D Printing Composite and its Properties. *BioResources*, 14(4), 8484-8498.
- Lopez, Y.M., Paes, J.B., Gustave, D., Gonçalves, F.G., Méndez, F.C., ve Nantet, A.C.T. (2020). Production of wood-plastic composites using *cedrela odorata* sawdust waste and recycled thermoplastics mixture from post-consumer products-A sustainable approach for cleaner production in Cuba. *Journal of Cleaner Production*, 244: 118723.
- Macedo, J. de S., Costa, M.F., Tavares, M.I.B ve Thiré, R.M.S.M. (2010). Preparation and characterization of composites based on polyhydroxybutyrate and waste powder from coconut fibers processing. *Polymer Engineering and Science*, 50: 1466-1475.
- Maddock, B. (1959). A visual analysis of flow and mixing in extruder screw. *Society of Plastic Engineers Journal*, 15(5): 383-389.
- Madison, L.L., ve Huisman, G.W., (1999). Metabolic engineering of Poly (3-Hydroxyalkanoates): From DNA to plastics. *Microbiological Molecular Biology Reviews*, 63: 21-53.
- Mahmudova, S. (2020). Application of the TOPSIS method to improve software efficiency and to optimize its management. *Soft Computing*, 24(1), 697–708.
- Markarian, J., (2005a). Wood-Plastic Composites: Current Trends in Materials and Processing. *Plastics, Additives and Compounding*, 7 (5) : 20–26.
- Markarian, J. (2005b). Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites. *Plastics, Additives and Compounding*, 7(6), 18-21.
- Marquesz, Y., Franco, L. ve Puiggalí, J. (2012). Thermal degradation studies of poly (trimethylene carbonate) blends with either polylactide or

- polycaprolactone. *Thermochimica acta*, 550: 65-75.
- Mathew, A.P., Oksman, K. ve Sain, M. (2006). The effect of morphology and chemical characteristics of cellulose reinforcements on the crystallinity of polylactic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 101: 300-310.
- McCrum, N.G., Buckley, C.P. ve Bucknall, C.B. (1997) *Principles of Polymer Engineering*, 2nd edn, Oxford University Press, New York.
- Mengelöglu F. ve Karakuş K. 2008. Thermal degradation, mechanical properties and morphology of wheat straw flour filled recycled thermoplastic, *Sensors*, 8, 500-519.
- Mengelöglu F., Karakuş K. 2016. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE) Esaslı Polimer Kompozitlerin Mekanik Özellikleri Üzerine Nişasta Oranının Etkisi. *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 2016, 16 (1): 285-292
- Miandad, R., Nizami, A.S., Rehan, M., Barakat, M.A., Khan, M.I., Mustafa, A., ... & Murphy, J.D. (2016). Influence of temperature and reaction time on the conversion of polystyrene waste to pyrolysis liquid oil. *Waste Management*, 58, 250-259.
- Michel, A.T. ve Billington, S.L. (2012). Characterization of poly-hydroxybutyrate films and hemp fiber reinforced composites exposed to accelerated weathering. *Polymer degradation and stability*, 97(6): 870-878.
- Mikhailov, L. (2004). A fuzzy approach to deriving priorities from interval pairwise comparison judgements. *European Journal of Operational Research*, 159(3), 687-704. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0377-2217\(03\)00432-6](https://doi.org/10.1016/S0377-2217(03)00432-6)
- Millett M.A., Gerhards C.C. (1972). Accelerated Aging: Residual Weight and Flexural Properties of Wood Heated in Air At 115 C° to 175 C°. *Wood Sci.*, 4(4): 193-201.
- Mizgin A. (2016). Isıl İşlem Görmüş Odunun Polipropilen Kompozitlerin Özellikleri Üzerine Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Bartın, 57s.
- Mofokeng, J. P., Luyt, A. S., Tábi, T. ve Kovacs, J. (2012). Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 25(8): 927-948.
- Mohamed A.M.E. (2010). Synthesis And Characterisation Of Novel Biopolymers Via Click Chemistry. Doktora Tezi, Durham University Department of Chemistry, Durham, 247 s.
- Mohanty, A.K., Misra, M. ve Drzal, L.T. (2005). Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, Eds.; Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T., Selke S.E., Harte B.R. and Hinrichsen G, Taylor&Francis, Florida, pp.1-36.

- Momani, B., (2009). *Assessment of the Impacts of Bioplastics*: Energy usage, fossil fuel usage, pollution, health effects, effects on the food supply, and economic effects compared to petroleum based plastics. An Interactive Qualifying Project Report Submitted to the Faculty of the Worcester Polytechnic Institute in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Bachelor Science. 1-58.
- Mousavioun, P., Doherty, W.O. ve George, G. (2010). Thermal stability and miscibility of poly (hydroxybutyrate) and soda lignin blends. *Industrial Crops and Products*, 32(3), 656-661.
- Mukherjee, T., Sani, M., Kao, N., Gupta, R.K., Quazi, N. ve Bhattacharya, S. (2013). Improved dispersion of cellulose microcrystals in polylactic acid (PLA) based composites applying surface acetylation. *Chemical Engineering Science*, 101: 655-662.
- Murti, B. (2010). Simulation and Analysis of Injection Moulding product and rapid prototyping. Lisans Tezi, Arcada University of Applied Science Industrial Management, Helsinki, 74s.
- Najafi, N., Heuzey, M.C. ve Carreau, P.J. (2012). Polylactide (PLA)-clay nanocomposites prepared by melt compounding in the presence of a chain extender. *Composites Science and Technology*, 72: 608-615.
- Najafi, S. K., Kiaefar, A., Hamidina, E., & Tajvidi, M. (2007). Water absorption behavior of composites from sawdust and recycled plastics. *Journal of reinforced plastics and composites*, 26(3), 341-348.
- Nijkamp, P. (1977). Stochastic quantitative and qualitative multicriteria analysis for environmental design. *Papers of the Regional Science Association*, 39(1), 174–199. <https://doi.org/10.1007/BF01936213>.
- Njobet, N.L. (2012). Energy Analysis in The Extrusion of Plastics. Lisans Tezi, Arcada University of Applied Science Plastics Technology Engineering, Helsinki, 54s.
- Nourbakhsh, A., ve Ashori, A. (2008). Fundamental studies on wood–plastic composites: Effects of fiber concentration and mixing temperature on the mechanical properties of poplar/PP composite. *Polymer Composites*, 29(5): 569-573.
- Ochi, S., (2008). Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/PLA composites. *Mechanical Materials*, 40 (4–5): 446–452.
- Oksman K. (2008). Wood-Polymer Composites. *Interactions between wood and synthetic polymers*, Eds. K Oksman, ve M, Sain; Woodhead Publishing, 41-69s.
- Oksman, K. ve Bengtsson, M. (2007). Handbook of Engineering Biopolymers; Homopolymers, Blends and Composites. *Wood fibre thermoplastic composites; processing, properties and future developments*, Eds. S, Fakirov and D; Bhattacharyya, Hansa Publisher, 655-671s.
- Oksman, K., Lindberg, H. ve Holmgren, A. (1998). The nature and location of SEBS–MA

- compatibilizer in polyethylene–wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 69: 201-209.
- Okubo, K., Fujii, T., Thostenson, E.T., (2009). Multi-scale hybrid biocomposite: Processing and mechanical characterization of bamboo fiber reinforced PLA with microfibrillated cellulose. *Composites Part A: Applied Science*, 40 (4), 469–475.
- Östergen, A. (2013). Prediction of Residual Stresses in Injection Moulded Parts. Yüksek Lisans Tezi, Chalmers University Department of Applied Mechanics, Göteborg, 54s.
- Özçifçi A., Altun S., Yapıcı F. (2009). Isıl işlem uygulamasının ağaç malzemenin teknolojik özelliklerine etkisi. In. 5.Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS'09), Karabük, 1171-1175.
- Özgenç, O., Hızıroğlu, S. ve Yıldız, U.C. (2012). Weathering properties of wood species treated with different coating applications. *BioResources*, 7(4): 4875-4888.
- Özgenç, Ö. ve Yıldız, Ü.C. (2011). Induline SW 900 Su bazlı empenye maddesi uygulanan odunun hızlandırılmış dış ortam testine olan dayanımı, KSU Mühendislik Bil. Der. Özel sayı.
- Özmen, M. (2011). Katı destek yüzeyleri üzerine koloidal yapıların mikro ve nano desenlenmesi ve onların fonksiyonlandırılması. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Konya, 110s.
- Özmen, N., Çetin, N. S., Narlıoğlu, N., Çavuş, V., & Altuntaş, E. (2014). MDF atıklarının odun plastik kompozitlerin üretiminde değerlendirilmesi. *SDÜ Orman Fakültesi Dergisi*, 15, 65-71.
- Pappas, W.L. (2011). Characterization And Comparison of Stress History in Various Sized Twin-Screw Extruders Using Residence-Stress Distributions. Yüksek Lisans Tezi, Maryland University Department of Mechanical Engineering, Colege Park, 150 s.
- Park H.j., Heo, H.S., Yoo, K.S., Yim, J.H., Jeon, K.E. and Park Y.K. (2011). Thermal degradation of plywood with block polypropylene in Tg and batch reactor system, *Journal of Industrial and Engineering chemistry*,17(3), 549-553.
- Pawade, R. S., & Joshi, S. S. (2011). Multi-objective optimization of surface roughness and cutting forces in high-speed turning of Inconel 718 using Taguchi grey relational analysis (TGRA). *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 56(1-4), 47-62.
- Peacock, A.J. ve Calhoun, A. (2006). *Polymer Chemistry – Properties and Applications*. Hanser Publisher, p. 418.
- Peng, Y., Liu, R., Cao, J., ve Chen, Y. (2014). Effects of UV weathering on surface properties of polypropylene composites reinforced with wood flour, lignin, and cellulose. *Applied Surface Science*, 317: 385-392

- Petersson, L., Kvien, I. ve Oksman, K. (2007). Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Composites Science and Technology*, 67: 2535-2544.
- Pizzoli, M., Scandola, M., & Ceccorulli, G. (1994). Crystallization kinetics and morphology of poly (3-hydroxybutyrate)/cellulose ester blends. *Macromolecules*, 27(17), 4755-4761.
- Plackett, D., Lgstrup, Andersen, T., Batsberg Pedersen, W., Nielsen, L.,(2003). Biodegradable composites based on -polylactide and jute fibres. *Composites Science Technology* 63 (9): 1287–1296.
- PRASAD, R. V, Rajesh, R., & Thirumalaikumarasamy, D. (2020). Selection of coating material for magnesium alloy using Fuzzy AHP-TOPSIS. *Sādhanā*, 45(1), 1–20.
- Rabiej, S. (1991). A comparison of two X-Ray diffraction procedures for crystallinity determination. *European Polymer Journal*, 27(9): 947-954.
- Rajan, K. P. (2016). Studies on Nanocomposites of Polypropylene and Polylactic Acid Blends Reinforced with Halloysite Nanotubes. Doktora Tezi, DİVİSİON OF Chemistry/Nanotechnology Vfstr University, Hindistan, 205 s.
- Raghupathi, N. (1990). Composite Materials Technology, Chapter 7: *Long fiber thermoplastic composites*, Eds., P.K, Mallick ve S, Newman; Hanser Publishers, Munich, pp. 237–264.
- Rashidi, K., & Cullinane, K. (2019). A comparison of fuzzy DEA and fuzzy TOPSIS in sustainable supplier selection: Implications for sourcing strategy. *Expert Systems with Applications*, 121, 266–281.
- Raunwedaal, C. (2009). *Polymer Extrusion*. Fourth edition. Antec, p.1157.
- Rauwendaal, C. (2001). *Polymer extrusion*. Fourth edition, Hanser Publications.
- Ren, H., Liu, Z., Zhai, H., Cao, Y., & Omori, S. (2015). Effects of lignophenols on mechanical performance of biocomposites based on polyhydroxybutyrate (PHB) and polypropylene (PP) reinforced with pulp fibers. *BioResources*, 10(1), 432-447.
- Saaty, T. L. (1988). What is the analytic hierarchy process? In *Mathematical models for decision support* (pp. 109–121). Springer.
- Sabancı, Ş., Allahverdiev, S., Çabuk, A., & Gündüz, G. (2017). Mikrokristalin selüloz ve odun unu ilaveli polihidroksibütirat (phb) kompozitlerinin solvent yöntemiyle hazırlanması ve karakterizasyonu. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 19(1), 123-131.
- Samper, M. D., Bertomeu, D., Arrieta, M. P., Ferri, J. M., & López-Martínez, J. (2018). Interference of biodegradable plastics in the polypropylene recycling process. *Materials*, 11(10), 1886.

- Santos, E.B.C., Barros, J.J.P., de Moura, D.A., Moreno, C.G., de Carvalho Fim, F. ve da Silva, L.B. (2019). Rheological and thermal behavior of PHB/piassava fiber residue-based green composites modified with warm water. *Journal Of Materials Research and Technology*, 8(1): 531-540.
- Santyanarayana, K.G., Arizaga, G.G.C., Wypych, F. (2009). “Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - an overview”, *Progress Polymer Science*, v. 34, pp. 982–1021.
- Sawpan, M.A., Pickering, K.L., Fernyhough, A. (2007). Hemp fibre reinforced poly (lactic acid) composites. *Advanges Materias Resorces* 29–30: 337–340.
- Sawyer, D.J. (2003). Bioprocessing—no longer a field of dreams. In *Macromolecular symposia* (Vol. 201, No. 1, pp. 271-282). Weinheim: WILEY-VCH Verlag.
- Shannon, C. E. (1948). A mathematical theory of communication. *The Bell System Technical Journal*, 27(3), 379–423.
- Shivaram, S. ve Singh, R.P. (2003). *Biodegradable Plastics Myths and Realities. In Plastics for environment and sustainable development, monograph*. Thomas Press India Ltd, New Delhi.
- Silviya, E.K., Varma, S. ve Unnikrishnan, G. (2009). Advances in Polymer Processing, Chapter 4. *Compounding and Mixing of Polymers*, Eds., S, Thomas ve Y, Weimin, Cambridge, pp. 71-104.
- Sindhu, R., Ammu, B., Binod, P., Deepthi, S. K., Ramachandran, K. B., Soccol, C. R., & Pandey, A. (2011). Production and characterization of poly-3-hydroxybutyrate from crude glycerol by *Bacillus sphaericus* NII 0838 and improving its thermal properties by blending with other polymers. *Brazilian archives of Biology and Technology*, 54(4), 783-794.
- Singh, A.S.T. ve Vijay, K., (2008). Fabrication of Hibiscus Sabdariffa fiber reinforced polymer composites. *Iranian Polymer Journal*, 17: 54 -541.
- Singh, S., Mohanty, A.K., Sugie, T., Takai, Y. ve Hamada, H. (2008). Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39: 875-886.
- Singh, S. ve Mohanty, A:K. (2007). Wood fiber reinforced bacterial bioplastic composites: Fabrication and performance evaluation. *Composites Science and Technology*, 67: 1753-1763.
- Spiridon, I., Paduraru, O. M., Zaltariov, M. F., & Darie, R. N. (2013). Influence of keratin on polylactic acid/chitosan composite properties. Behavior upon accelerated weathering. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(29): 9822-9833.
- Stark, N. M., & Rowlands, R. E. (2003). Effects of wood fiber characteristics on

- mechanical properties of wood/polypropylene composites. *Wood and fiber science*. Vol. 35, no. 2 (2003): Pages 167-174.
- Sunny, A.T. ve Thomas, S. (2009). Advances in Polymer Processing, Chapter 3. *Polymeric Materials: Elastomers, Plastics, Fibers, Composites, Nanocomposites and Blends*, Eds., S, Thomas ve Y, Weimin; Cambridge, pp. 47-70.
- Şahin, R. (2019). Amorf Silika İçeren Polipropilen Dokusuz Yüzeylerin Boyanabilirlik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği A.B.D, Kayseri, 7s.
- Şahin, Y. (2006). Kompozit Malzemelere Giriş: *Kompozit – Nanokompozit Malzemeler ve İstatiksel Modeller Oluşturulması*. 1. basım, Teknik Bilimler Dizisi: 16, Seçkin Yayıncılık San. Ve Tic A.Ş, Ankara, 424s.
- Şekeroğlu, A., Eleroğlu, H., Sarıca, M., & Camcı, Ö. (2013). Yerde üretimde kullanılan altlık materyalleri ve altlık yönetimi. *Tavukçuluk Araştırma Dergisi*, 10, 27-28.
- Tanasea, E.E., Elena, M.P., Râpâ, M.O. Popa. (2015). PHB/Cellulose fibers based materials: physical, mechanical and barrier properties. *Agriculture and Agricultural Science Procedia* 6: 608-615.
- Teklehaimanot, S. (2011). Simulation and Design of a Plastic Injection Mold. Lisans Tezi, Arcada University of Applied Science Plastic Technology, Helsinki, 53s.
- Temiz, A., Terziev, N., Eikenes, M. ve Hafren, J. (2007). Effect of accelerated weathering on surface chemistry of modified wood. *Applied Surf Sci*, (253): 5355-5362.
- Teymoorzadeh, H. (2016). Composites and foams based on polylactic acid (PLA). Doktora Tezi, Laval University, Canada, 119s.
- Thomas, S., Shumilova, A.A., Kiselev, E.G., Baranovsky, S.V., Vasiliev, A.D., Nemtsev, I. V., ... ve Volova, T.G. (2019). Thermal, mechanical and biodegradation studies of biofiller based poly-3-hydroxybutyrate biocomposites. *International journal of biological macromolecules*.
- Timor, M., (2011). “Analitik hiyerarşi prosesi” İstanbul: Türkmen Kitabevi.
- Tsuji, H., Fukui, I., (2003). Enhanced thermal stability of poly (lactide)s in the melt by enantiomeric polymer blending. *Polymer*, 44: 2891-6.
- Tsuji, H., (2005). Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications. *Macromolecular Bioscience*, 5: 569-597.
- Tufan, M., Güleç, T., Peşman, E., ve Ayrilmis, N. (2016). Technological and thermal properties of thermoplastic composites filled with heat-treated alder wood. *BioResources*, 11(2): 3153-3164.
- Türkoğlu, T. ve Gökoğlu, C. (2017). Kızılcım Ormanları Hasat Artıklarından Yapılan Odun Peletinin Yakıt Özelliklerinin Belirlenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi*

Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 21(1), 58-63.

URL-1 (2020). <https://www.makeitfrom.com/> 25.Nisan 2020.

URL-2 (2019). https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-a-typical-twin-screw-extruder_fig1_271420534, 23 Ağustos 2019.

URL-3 (2019). <https://injectionmouldingworld.com/3-basic-steps-of-the-injection-molding-process/>, 23 Ağustos 2019.

URL-4 (2020). <https://kubracosar.blogspot.com/2018/05/goruntu-isleme-renk-uzaylari.html> 25.Nisan 2020.

Uzun, G., ve Aydemir, D. (2017). Biocomposites from polyhydroxybutyrate and bio-fillers by solvent casting method. *Bulletin of Materials Science*, 40(2), 383-393.

Uzun, G. (2016). Biyo partikül katkılı PHB biyo kompozitlerinin bazı özelliklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği A.B.D. Bartın, 66s.

Xing, D.; Wang, S.; Li, J., 2015: Effect of artificial weathering on the properties of industrial scale thermally modified wood. *BioResources*, 10 (4): 8238-8252.

Xu, X., Feng, K., Bi, Z., Ma, W., Zhang, G., & Peng, Q. (2019). Single-junction polymer solar cells with 16.35% efficiency enabled by a platinum (II) complexation strategy. *Advanced Materials*, 31(29), 1901872.

Verhoogt, H., Ramsay, B.A., Favis, B.D. (1994). Polymer blends containing poly(3-hydroxyalkanoate)s. *Polymer*, 35: 5155–5169.

Viel, Q. (2013). Interface properties of bio-based composites of polylactic acid and bamboo fibers. Yüksek Lisans Tezi, Faculty of The Graduate College at the University of Nebraska, 79s.

Viitanen H., Jamsa S., Paajanen L., Nurmi A. ve Viitaniemi P. (1994). The Effect of Heat Treatment on the Properties of Spruce. IRG/WP/40032 Annual Meeting, May 29-June 3, Indonesia, Section 4, 1-4.

Volova, T. (2004). Polyhydroxyalkanoates–Plastic Materials of The 21st Century: Production, Properties, Applications. *Nova Science Publishers*, New York, chapter 1. 1-274.

Vulević, T., & Dragović, N. (2017). Multi-criteria decision analysis for sub-watersheds ranking via the PROMETHEE method. *International Soil and Water Conservation Research*, 5(1), 50–55.

Wang, T.-C., & Chang, T.-H. (2007). Application of TOPSIS in evaluating initial training aircraft under a fuzzy environment. *Expert Systems with Applications*, 33(4), 870–880.

- Wang, Y. (2000). *Compounding in Co-Rotating Twin-Screw Extruders*. Rapra Publishing.
- Wang, Y.-M., Luo, Y., & Hua, Z. (2008). On the extent analysis method for fuzzy AHP and its applications. *European Journal of Operational Research*, 186(2), 735–747.
- Wang, Y., Weng, Y. ve Wang L. (2014). Characterization of interfacial compatibility of polylactic acid and bamboo flour (PLA/BF) in biocomposites. *Polymer Testing*, 36: 119-125.
- Wang, S., Xue, P., Jia, M., & Chen, K. (2019). Extrusion foaming behavior of wood plastic composites based on PP/POE blends. *Materials Research Express*, 6(11), 115345.
- Wang, Y., Wen, Z., & Li, H. (2020). Symbiotic technology assessment in iron and steel industry based on entropy TOPSIS method. *Journal of Cleaner Production*, 120900.
- Way, C. (2014). Fundamental understanding of polylactic acid-lignocellulose composites. Doktora tezi, Faculty of Science, Engineering and Technology, Swinburne University of Technology, 319s.
- Wechsler, A., & Hiziroglu, S. (2007). Some of the properties of wood-plastic composites. *Building and Environment*, 42(7): 2637-2644.
- Wei, L. (2015). Characterization and modification of selected bioplastics. Doktora Tezi, University of Idaho, Moscow, Amerika Birleşik Devletleri, 188 s.
- White, J.L., Potente, H. ve Berghaus, U. (2003). *Screw Extrusion: Science and Technology*. Hanser Gardner Publications, p.444.
- Yamaguchi, M. ve Arakawa, K. (2007). Control of structure and mechanical properties for binary blends of poly (3-hydroxybutyrate) and cellulose derivative. *Journal of applied polymer science*, 103(5), 3447-3452.
- Yapıcı F., Esen R., Yörür H., Likos L. (2012). The effects of heat treatment on the modulus of rupture and modulus of elasticity of scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood, *eJournal of New World Sciences Academy*, 8(1): 1-6.
- Yatigala, N. (2017). Thermal, Physico-Mechanical and Degradation Characteristics of Compatibilized Biodegradable Biopolymers and Composites. Doktora Tezi, North Dakota State University Agricultural and Biosystems Engineering, North Dakota, 128 s.
- Yatigala, N. S., Bajwa, D. S., & Bajwa, S. G. (2018). Compatibilization improves performance of biodegradable biopolymer composites without affecting UV weathering characteristics. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(11), 4188-4200.
- Yıldız S. (2002). Isıl işlem uygulanan doğu kayını ve doğu ladini odunlarının fiziksel, mekanik, teknolojik ve kimyasal özellikleri. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik

Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Trabzon, 285 s.

- Ying-Chen, Z., Hong-Yan, W. ve Yi-Ping, Q. (2010). Morphology and properties of hybrid composites based on polypropylene/polylactic acid blend and bamboo fiber. *Bioresource Technology*, 101(20): 7944-7950.
- Youngquist, J.A., 1995. Unlikely Partners?, The Marriage of Wood and Nonwood Materials, *Forest Products Journal*, 45, 10, 25-30.
- Zadeh, L. A. (1965). Fuzzy sets. *Information and Control*, 8(3), 338–353. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0019-9958\(65\)90241-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0019-9958(65)90241-X)
- Zadeh, L. A. (1976). A fuzzy-algorithmic approach to the definition of complex or imprecise concepts. *International Journal of Man-Machine Studies*, 8(3), 249–291. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0020-7373\(76\)80001-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0020-7373(76)80001-6)
- Zeleny, M. (1974). *Linear multiobjective programming* (Vol. 95). Springer Science & Business Media.
- Zhang, J., Kandem, D.P. ve Temiz, A. (2009). Weathering of copper-amine treated wood. *Applied Surf Sci*, (256): 842-846.
- Zhang, M. (2010). Development of Polyhydroxybutyrate Based Blends for Compostable Packaging. Doktora Tezi, Loughborough University Department of Materials, Leicestershire, 169 s.
- Zembouai, I., Kaci, M., Bruzaud S., Benhamida A., Corre Y-M., Grohens Y.,(2013). A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly(3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing. *Polymer Testing* 32 (2013). 842–851.
- Zheng, R., Tanner, R.I. ve Fan, X.J. (2011). *Injection Molding: Integration of Theory and Modeling Methods*. Springer, p.185.
- Zhang, J., H. Sato, T. Furukawa, H. Tsuji, I. Noda and Y Ozaki. (2006). *The Journal of Physical Chemistry B*, , vol. 110, 24463-24471.
- Zhao, R., & Govind, R. (1991). Algebraic characteristics of extended fuzzy numbers. *Information Sciences*, 54(1–2), 103–130.
- Zhu, K.-J., Jing, Y., & Chang, D.-Y. (1999). A discussion on extent analysis method and applications of fuzzy AHP. *European Journal of Operational Research*, 116(2), 450–456
- ZiaeiTabari, H. ve Khademieslam, H. (2012). A study on nanocomposite properties made of polypropylene/nanoclay and wood flour. *World Applied Sciences Journal*, 16(2): 275-279.
- Zor, M. (2017). Isıl işlem uygulanmış odun partikülleri ile desteklenmiş stiren maleik

anhidrit (SMA) kompozitlerinin karakterizasyonu. Doktora tezi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Bartın, 102 s.

- Qi G. (2013). Fabrication and Characterization of PLA, PHBV and Chitin Nanowhisker Blends, Composites and Foams for High Strength Structural Applications. Master of Applied Science. Mechanical and Industrial Engineering University of Toronto.1-79.
- Qian, S., Ren, H., Dai, H., & Omori, S. (2016). Characterization of Polypropylene Fiber and Lignocresol Enhanced Poly (3-hydroxybutyrate) Composite Films. *BioResources*, 11(3), 7036-7045.



ÖZGEÇMİŞ

