

Araştırma Makalesi

Plastik Enjeksiyon Yöntemi ile Fındık Kabuğu ve Pirina Katkılı Biyokompozitlerin Üretimi

Nergizhan ANAÇ¹ , Abdurrahim TEMİZ² , Oğuz KOÇAR^{1,*} , Ahmet Serdar GÜLDİBİ³ 

Gönderim: 25.01.2024

Kabul: 03.05.2024

¹ Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Zonguldak, Türkiye; nergizhan.kavak@beun.edu.tr;

oguz.kocar@yahoo.com.tr

² Karabük Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Endüstriyel Tasarım Mühendisliği Bölümü, Karabük, Türkiye; abdurrahimtemiz@karabuk.edu.tr

³ Karabük Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, İmalat Mühendisliği Bölümü, Karabük, Türkiye; aserdarguldibi@karabuk.edu.tr

*Sorumlu yazar

Özet: Yeşil kompozit malzemelerin uygulama alanları, sürdürülebilir kalkınmanın yeşil ekonomide doğal kaynak kullanımını teşvik etmesiyle hızla artmıştır. Bu çalışma, doğal dolgular ile güçlendirilmiş biyo malzemelerin mekanik özelliklerinin değişimi hakkındadır. Biyobozunur polilaktik asit (PLA) malzemesine, iki farklı boyutta (63 µm ve 300 µm) ve üç farklı ağırlık oranlarında (%5, %15 ve %20) fındık kabuğu tozu ve prina tozu eklenmiştir. Üretilen biyokompozit malzemelerin mukavemet ve sertlik değerleri incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskopuyla görüntüleri alınmış ve termal özellikleri için termogravimetrik analiz yapılmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde, tarımsal atık olan fındık kabuğu tozunun ağırlıkça %5 oranında katkı olarak kullanılması sayesinde kompozitin mukavemetinin artırdığı görülmüştür. Bu malzemeden yüksek değerli ürün şeklinde kompozit dolgu maddesi olarak yararlanılabileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Biyokompozit; plastik enjeksiyon; sürdürülebilirlik; fındık kabuğu tozu; prina tozu; mekanik özellikler

Production of Biocomposites with Hazelnut Shell and Pomace Additives by Plastic Injection Molding

Abstract: The application areas of green composite materials have been increasing rapidly thanks to the promotion of the use of natural resources by the green economy in order to ensure sustainable development. This study is about the change of mechanical properties of biomaterials reinforced with natural fillers. Hazelnut shell powder and pomace powder were added to the biodegradable PLA material in two different sizes (63 µm and 300 µm) and three different weight ratios (5%, 15% and 20%). The strength and hardness values of the produced biocomposite materials were investigated. Images were taken with a scanning electron microscope (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA) was performed for thermal properties. When the results were evaluated, it was seen that the strength of the composite was increased by using 5% by weight of hazelnut

shell powder, which is an agricultural waste, as an additive. It is understood that this material can be utilized as a composite filler in the form of a high value product.

Keywords: Biocomposite; plastic injection molding; sustainability; hazelnut shell powder; olive pomace powder; mechanical properties

1. Giriş

Giriş Dünya nüfusunun gün geçtikçe artması hâlihazırda sınırlı olan kaynakların ve enerjinin tasarruflu kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Yeşil teknoloji; doğa ve insan dostu, geri dönüşümü destekleyen, kaynak kullanımındaki verimli süreçlerin tamamını kapsamaktadır. Günümüzde üretim faaliyetlerinin devam edebilmesi için maliyet ve sürdürülebilirlik arasındaki ilişkinin önemi büyüktür. Karbon ayak izini en aza indirmeye çalışan Avrupa Yeşil Mutabakatı, endüstrinin yeşil devrimi olarak nitelendirilmiş ve ekonomik büyüme stratejilerinin ekosistemin bütüncüllüğünü bozmadan planlanmasını hedeflemiştir [1]. Bu nedenle, birçok sektörde (inşaat, gıda, makine, mobilya vb.) temiz ve sürdürülebilir sistemleri oluşturabilecek yeşil kompozitler gibi yenilikçi malzemelerin üretiminde inovatif yaklaşımlara ihtiyaç doğmuştur. Üreticinin isteği ucuz, hafif, yüksek mukavemetli ve temin edilmesi (ulaşılabilirliği) kolay olan malzemelerle üretimini gerçekleştirmektir. Kompozit malzemeler, bu gereksinimleri karşılamak üzere ortaya çıkmıştır. İki veya daha fazla bileşenden bir araya gelen matris ve takviye malzemeler (seramik, polimer veya metal malzemeler) kompozitleri oluşturur [2]. Yeşil kompozit malzemeler olarak bilinen biyokompozitler ise, matris ve takviyesinden en az birinin yenilenebilir veya biyobozunabilir maddelerden oluşan malzemelerdir [3-4]. Günümüzde matris malzemesi olarak en fazla kullanılan biyopolimerlerden biri polilaktik asittir (PLA) [5-8]. Polilaktikasit ve doğal liflerin bir araya gelmesiyle oluşturulmuş yeşil kompozitlerin, geleneksel polipropilen/cam takviyeli kompozitlerin performansına benzediği bilinmektedir [9]. Düşük maliyet ve temin kolaylığı nedeniyle kompozit üretiminde geleneksel sentetik malzemeler yerine takviye malzemesi olarak sıklıkla tercih edilen doğal lifler veya katkılar, gıda ve tarım atıklarının değerlendirilmesiyle elde edilebilmektedirler [9-14].

Odun kökenli doğal lifler [15-18], lif kabağı atıkları, kahve çekirdeği zarı, arpa sapı atığı, muz, ananas, keten, kenevir, pamuk gibi bitkisel kaynaklar [19-22], atık manda boynuzu [23], midye kabukları [24] veya atık yengeç kabukları [25] literatürde kullanılmış çeşitli takviye malzemeleridir. Biyokompozitler, doğal parçalanma sürecine sahip, ömrünü tamamladıktan sonra geri dönüşebilir ve kompostlanabilir olması sayesinde tercih edilmektedirler [26].

Biyopolimerler, yenilenebilir doğal ve sürdürülebilir kaynakları kullanıldığı biyokompozitlerdir. Petrol rezervlerinin sınırlı ve geri dönüşebilmesinin zor olması biyopolimerlere talebi artırmıştır. Araştırmacılar, şimdiye kadar biyokompozitlerin üretilme yöntemleri, malzeme çeşitleri ve mekanik özellikleri hakkında çok çeşitli çalışmalar yapmışlar ve gelecekte de yapmaya devam edeceklerdir. Bu çalışmalardan bazılarına kısaca değinilmiştir. Kaya, farklı oranlarda cam elyaf, ceviz kabuğu ve ayçiçeği sapı karışımlarının kullanılması ile üretilen lif levhaların fiziksel ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Hammadde türü ve miktarı, reçine oranı, reçine ile hammaddenin karıştırılmasındaki homojenlik ve presleme şartlarına bağlı olarak fiziksel ve mekanik özelliklerin değişkenlik gösterdiğini fakat üretilen çoğu levhada standartlarda istenilen değerlerin sağlandığını belirtmiştir [27].

Taşdemir, polipropilen içerisine zeytin çekirdeği ve badem kabuğu tozlarını ekleyerek polimer kompozit üretmiştir. Kompozitteki zeytin çekirdeği ve badem kabuğu tozlarının oranının artmasıyla su emme miktarının ve ısıl çarpılma sıcaklığının arttığını rapor etmiştir. Ayrıca, numunelerin sürtünme katsayısının ve aşınma oranının da artan zeytin çekirdeği ve badem kabukları oranı ile arttığı sonucuna ulaşmıştır [28].

Taşdemir ve Kaştan, zeytin çekirdeği tozlarını polipropilen polimer içerisine belli oranlarda (%5, 10, 15 ve 20) ekleyerek kompozit malzeme üretmişlerdir. Fiziksel ve aşınma özelliklerini incelemek için çeşitli testler yapmışlardır. Kompozitlerde toz oranı arttıkça elastiklik modülü, sertlik ve yoğunluk değerlerinin yükseldiğini fakat akma mukavemeti, çekme mukavemeti, % uzama ve darbe mukavemeti değerlerinin düştüğünü gözlemlemişlerdir [29, 30].

Oral ve arkadaşları, fındık kabuğu tozlarını farklı kimyasal işlemlere (asetik anhidrit ve sodyum hidroksit) maruz bırakmışlardır. Bu tozların %10–50 oranlarında biyo bazlı reçineye eklenmesiyle oluşturdukları biyokompozitlerin elastik özellikleri, ultrasonik dalga hızları ve sönümlenme özelliklerini incelemişlerdir. Katkısız olanlara kıyasla biyokompozitlerin yoğunluk, ultrasonik dalga hızları ve elastik modül değerlerinde önemli bir artış görmüşlerdir. Elde ettikleri elastik modül değerlerine göre saf biyo reçine ve fındık kabuğu tozu-NaOH arasındaki en uygun kombinasyon oranı 50:50 olarak belirlenmiştir [31].

Karakuş ve arkadaşları, PLA malzemeye kızılçam odununu ve titanyum-dioksit nano toz ekleyerek polimer kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Kızılçam odununu oranının artırılmasıyla kompozitlerin çekme dayanımı ve uzama miktarının azaldığını tespit etmişlerdir [32].

Avcı ve arkadaşları karaçam kabuğu, meşe kabuğu, polipropilen, polietilen ve bağlayıcı ajanın farklı kombinasyonları ile yeni bir biyokompozit üretmiş ve ürettikleri biyokompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir [33].

Bir başka çalışmada, epoksi reçineye %10-50 aralığında prina ile ceviz kabuğu takviyesi eklenmiş ve üretilen kompozitlerin mekanik, elektriksel, iletkenlik ve termal özelliklerine dolgu maddesi oranının etkisi araştırılmıştır [34]. Çalışmanın sonucuna göre, sade epoksinin çekme uzama değerinin prina ve ceviz kabuğu takviyesi eklenmesiyle azaldığı ortaya çıkmıştır. Yapılan biyobozunurluk testi, doğal katkıyla hazırlanan kompozitlerin petrol bazlı malzemelere alternatif olabileceğini göstermiştir.

Torun ve arkadaşları polietilen malzemeye kestane kupula lifini belirli oranlarda (%30, 40 ve 50) ilave etmişlerdir. Lifler alkali modifikasyonu ve Kestane kupula lifi katkılı termoplastik kompozitlerin mekanik, fiziksel ve termal özelliklerini incelemişlerdir [35].

Cengiz ve arkadaşları farklı ağırlık oranlarında (%5, 10, 15 ve 20) fındık kabuklarını polipropilen matrisli polimer kompozitlerin üretiminde kullanmışlardır. Enjeksiyon makinesinde çekme ve eğme test numunelerinin üretiminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesiyle, tarımsal atık olarak sınıflandırılan fındık kabuklarının polimer kompozitlerin üretiminde dolgu malzemesi olarak kullanılabilceğini ifade etmişlerdir [36].

Njoku ve arkadaşları, deniz salyangozu kabuk takviyeli polyeester kompozitin çekme mukavemeti ve young modülü üzerindeki etkilerini (400, 600, 800, 1000 µm parça boyutu ve %10, 20, 30, 35, 40 ve 45 ağırlık değişimine bağlı olarak) incelemişlerdir. Çekme mukavemeti ve elastisite modülü, parça ağırlığının artmasıyla artmış ve parça boyutunun azalmasıyla iyileşmiştir [37].

Tüm bu bilgiler ışığında biyokompozit çeşitliliğinin, kompozit içerisine eklenen malzeme çeşitliliği doğrultusunda devamlı artma potansiyeli taşıdığı anlaşılmaktadır. Tüklenen kaynaklar, artan çevre kirliliği, yüksek maliyetler ve sentetik ürünlerin geri dönüşüm problemleri araştırmacıları doğal malzemelere yönlendirmiştir. Yeni kompozitlerin geliştirilmesi için, doğadan ilham alan çözümler incelenmekte ve doğal malzemelerin dolgu maddesi olarak kullanımının uygun olup olmadığı araştırılmaktadır. Literatürde yer alan araştırma sonuçlarına göre %10 odun veya odun türevi katkı miktarının uygun olduğu bildirilmiştir [38, 39]. Bu amaç doğrultusunda yapılan çalışmada, fındık kabuğu ve prina tarımsal atıklarının kompozit üretiminde dolgu malzemesi olarak kullanımının geliştirilmesine odaklanılmıştır. Kompozit oluşturmak için PLA'ya eklenen tozlar, tarımsal atık malzemelerden elde edilmiştir. PLA eklemeli imalatı çok kullanılan bir sarf malzemesidir. Buna rağmen, nemden çabuk etkilenmesi ve düşük erime noktasına sahip olması dezavantajlarıdır. Bu nedenle, PLA'nın performansını artırmak amacıyla katkı maddeleri eklenerek yeni türevleri/versiyonları geliştirilmektedir [40]. Fındık kabukları Türkiye'de bol miktarda bulunmaktadır. Fındık kabuğu yakacak olarak veya orman endüstrisinde kontraplak üretiminde kullanılmaktadır [41]. Prina çoğunlukla yakıt olarak, sabun yapımında veya gübre sanayinde kullanılır. Prinanın yapısı, %40 selüloz ve %19 ligninden oluşmaktadır [42].

Farklı oranlarda tarımsal atık takviyeler ile güçlendirilmiş PLA esaslı kompozitlerin çekme testleri yapılmıştır. Ayrıca biyokompozit içerisindeki katkıların dağılımı SEM ile görüntülenmiş ve TGA analizi ile katkıların erime sıcaklıklarına etkisi araştırılmıştır. Deneylerin sonuçları, kompozitlerin mekanik mukavemeti hakkında ayrıntılı bilgi sağlamıştır. Bu çalışmada kompozitlere eklenen tüm takviyelerin boyut ve katkı oranları için elde edilen sonuçların analizi sunulmuş ve sonuçlar tartışılmıştır.

2. Materyal ve Metod

2.1. Malzeme Özellikleri

Granül halindeki saf polilaktik asit malzeme Frekans 3D firmasından temin edilmiştir. Saf granül ile organik takviyelerle homojen bir karışım elde etmek için öğütücü makine ile granül toz haline getirilmiştir. PLA malzemeler, biyouyumlu oldukları için kompozit üretiminde ve 3B yazıcılarda sıklıkla filament olarak kullanılmaktadırlar. Bu çalışmada kullanılan fındık kabukları Zonguldak ilinden temin edilmiştir. Prina ise Ege bölgesinde faaliyet gösteren bir zeytinyağı firmasından temin edilmiştir.

2.2. Kompozitlerin Hazırlanması

Kompozit malzemelerin üretilmesinde homojen bir yapı elde etmek amacıyla PLA granülleri ve katkı malzemeleri (prina ve fındık kabuğu), granül öğütücü yardımıyla ayrı ayrı toz haline getirilmiştir. Elmas makine plastik mikronize marka granül öğütücü kullanılmıştır. Elenen tozlar titreşimli bir elek yardımıyla elenmiştir. Eleme sonrası PLA partikül boyutları 288-666 µm arasında değişmektedir. Çalışmada kullanılan katkı oranları literatürden görülen araştırma sonuçlarına göre belirlenmiştir. Katkı malzemeleri elemeyen sonra boyutlara ayrılmıştır. Buna göre ağırlıkça sırasıyla %5, 10 ve 15 oranlarında fındık kabuğu ve prina kullanılmıştır. Katkılar iki farklı tane boyutlarında olup tane büyüklükleri 300 µm ve 63 µm değerindedir. Karışımlar hassas terazi ile ölçülerek hazırlandıktan sonra, homojen bir karışım elde etmek amacıyla çok yönlü mekanik karıştırıcı yardımıyla 4 saat karıştırılmıştır. Karışımlar çift vidalı ekstrüderden geçirilmeden önce içlerinde olabilecek nemin giderilmesi amacıyla kurutma fırınında 60 °C sıcaklıkta 24 saat süreyle bekletilmiştir. Fırında kurutulan numuneler çift vidalı L/D oranı 44 olan ekstrüder makinasında (Polartek Polymer Research Technologies Inc. Trade Co. Ltd. İstanbul, Türkiye) filament haline getirilmiştir. Çift vidalı ekstrüder 3 farklı ısıtma bölgesine sahiptir. İlk ısıtma bölgesi 120 °C ve sonraki iki bölge ise 190 °C sıcaklık değerlerine ayarlanmıştır. Seçilen sıcaklık değerleri ile aglomerasyonun engellenmesi amaçlanmıştır ve bu sıcaklık değerleri seçilmeden önce birçok deneme yapılmıştır.

Bütün karışımlar aynı sıcaklık değerlerinde ve aynı ilerleme oranında 60 rpm olacak şekilde üretilmiştir. Üretilen filamentler kırıcı kullanılarak tekrar granül haline getirilmiştir ve daha sonra tekrar son üretim öncesi içlerinde nem etkisini elimine etmek için 60 °C sıcaklıkta 72 saat süre ile bekletilmiştir. Hazırlanan karışımlardan çekme test numunelerinin üretimi enjeksiyon kalıp makinesinde ASTM D638 Type I standartlarında çekme numunesi kalıplarına basılarak üretilmiştir. İstatistiksel olarak değerlendirme yapabilmek için her kompozit bileşiminden beşer adet hazırlanmıştır. Enjeksiyon kalıplama işlemi sırasında bir kompozit malzeme bileşiminden diğer kompozit bileşime geçiş sırasında elde edilen numuneler ise değerlendirme dışında bırakılmıştır.

Enjeksiyon makinesi de benzer şekilde üç farklı ısıtma bölgesine sahiptir. Enjeksiyon kalıplama işlemi 30 rpm hızında ve 185 °C giriş sıcaklığı ve 190 °C son iki bölgenin sıcaklığı olacak şekilde ayarlanarak yapılmıştır. Şekil 1'de deneylerde kullanılan ekipmanlar verilmiştir ve Şekil 2'de de bi-yokompozit üretimindeki aşamalar gösterilmiştir.



Şekil 1. Deney ekipmanları



Şekil 2. Biyokompozit üretim aşamaları

2.3. Mekanik ve Mikroyapı Özelliklerinin Belirlenmesi

Çekme testleri ASTM D638'e göre 2 mm/dk çene hızında ve oda sıcaklığında uygulanmıştır. Çekme testi cihazı 5 KN kapasiteli WDW-5 model universal çekme cihazıdır. Deneyler, beş tekrarlı olarak yapılmıştır. Değerlerin ortalaması alınarak grafikler oluşturulmuştur. Biyokompozitlerin termal kararlılığını belirlemek için TGA analizleri yapılmıştır. TGA analizleri, Shimadzu DTG 60H marka cihazda 30°C-800°C sıcaklıklarında 10°C/dk ısıtma hızında nitrojen atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Ek olarak, FEI Quanta FEG 250 taramalı elektron mikroskobu kullanılarak katkı malzemelerinden ve biyokompozitlerden SEM görüntüleri alınmıştır.

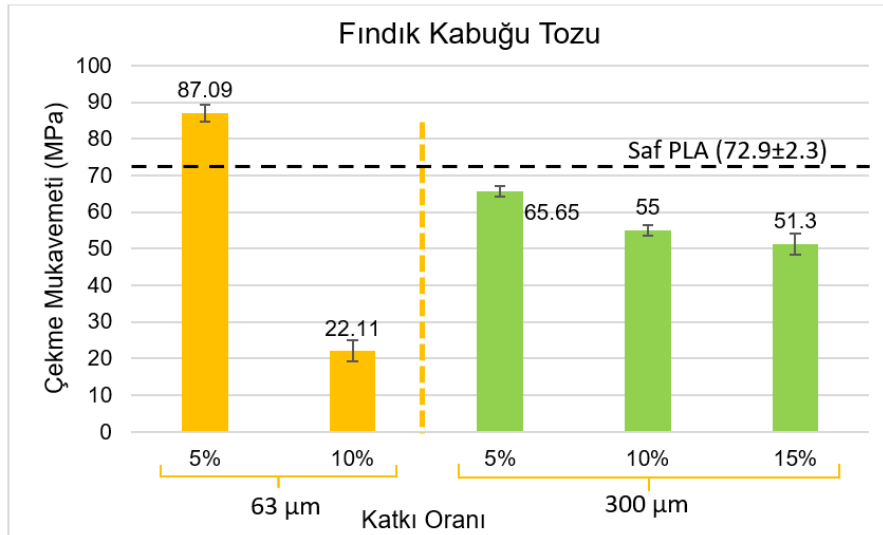
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Çekme Test Sonuçları

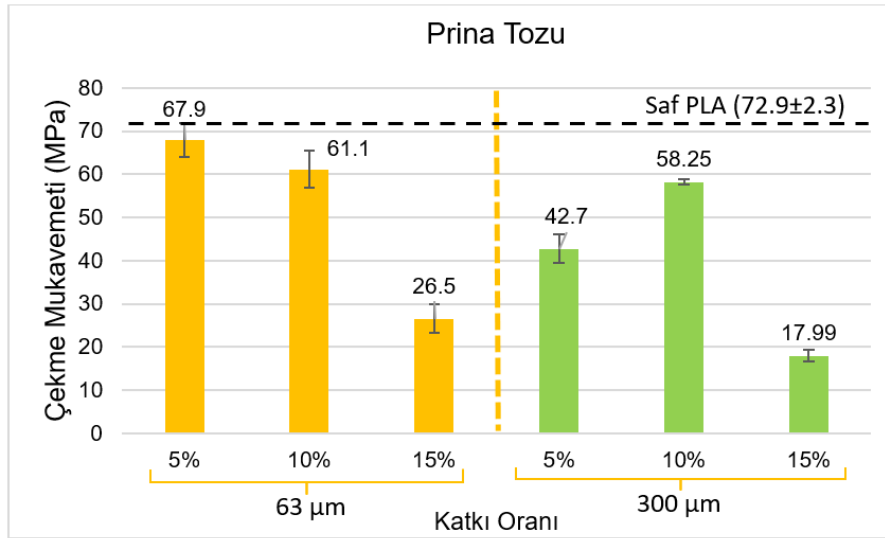
Bu çalışmada plastik enjeksiyon ile üretilen saf PLA ile, ağırlıkça %5, %10, %15 oranlarında fındık kabuğu ve prina takviyeli PLA esaslı kompozitlerin mekanik özellikleri çekme testleri ile incelenmiştir. Şekil 3'te kompozit malzemede fındık kabuğu tozunun boyut ve katkı oranlarına bağlı olarak mukavemet değerleri verilmiştir. Sonuçlar, katkısız PLA numunesinin çekme mukavemetinin 72,9 MPa olduğunu göstermiştir. Özellikle 63 µm boyutunda ve ağırlıkça %5 fındık tozu katkısı ile elde edilen kompozitin çekme mukavemeti katkısız kompozite kıyasla %19,4 artmıştır. Buna rağmen, 300 µm boyutunda ve ağırlıkça %5 fındık tozu katkısı ile elde edilen kompozitin çekme mukavemeti katkısız kompozite kıyasla %8,57 azalmıştır. Bu durum kompozit malzemelerde düşük toz boyutu ve düşük toz katkı oranında fındık kabuğu tozu kullanımının avantajları bulunduğunu göstermektedir. Kompozite eklenen fındık kabuğu tozunda boyuta bağlı olmaksızın katkı oranı arttıkça çekme mukavemeti düşmüştür. 63 µm boyutta %15 fındık tozu katkı oranı kompozit malzeme elde etmek için denenmiş fakat plastik enjeksiyon makinası tıkandığı için işlem gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle, 63 µm boyutunda ağırlıkça %10 fındık kabuğu tozu katkı oranı eklenmesiyle mukavemette çok büyük azalma görülmüştür. %10 ve %20 katkı oranlarında 300 µm'luk fındık kabuğu tozunun mukavemetinin 63 µm fındık kabuğu tozuna kıyasla yüksek çıkması plastik enjeksiyonda akışın sorunsuz gerçekleşmesi sebebiyledir.

Şekil 4'te kompozit malzemelerde prina tozunun boyut ve katkı oranlarına bağlı olarak mukavemet değerleri verilmiştir. Katkısız PLA malzemeye göre, her iki boyut ve tüm katkı oranlarında prina tozu eklemek kompozit malzemelerin mukavemetinin düşmesine sebep olmuştur. Prina tozları kendi içinde değerlendirildiğinde, en yüksek mukavemet değeri 67,94 MPa olarak 63 µm boyutta ağırlıkça %5 katkı oranında bulunmuştur. En düşük mukavemet değeri ise 17,99 MPa olarak 300 µm boyutta ağırlıkça %15 katkı oranında görülmüştür. Prina tozları ile PLA matris arasındaki atomik bağın uyumsuz olması nedeniyle kuvvetli bağlanma gerçekleştirilememiştir.

Şekil 3 ve Şekil 4'te verilen grafiklerde her iki tozun mukavemete etkisi incelendiğinde, toz boyutunun ve katkı oranının yüksek tutulmasının kompozit üretiminde mukavemet avantajı sağlamadığı anlaşılmıştır. Şekil 5'te çekme sonrası prina 63 µm katkılı numunelerin örnekleri verilmiştir.



Şekil 3. Fındık kabuğu tozu katkılı biyokompozitlerin mukavemet değerleri.



Şekil 4. Prina tozu katkılı biyokompozitlerin mukavemet değerleri



Şekil 5. Çekme sonrası numune örnekleri

Tablo 1' de fındık kabuğu ve prina tozları katkılı kompozit malzemelerin %uzama miktarları verilmiştir. Saf PLA' ya kıyasla katkılı kompozitlerin tamamında % uzama miktarı düşmüştür.

Tablo 1. Fındık kabuğu ve prina tozlarının % uzama miktarları.

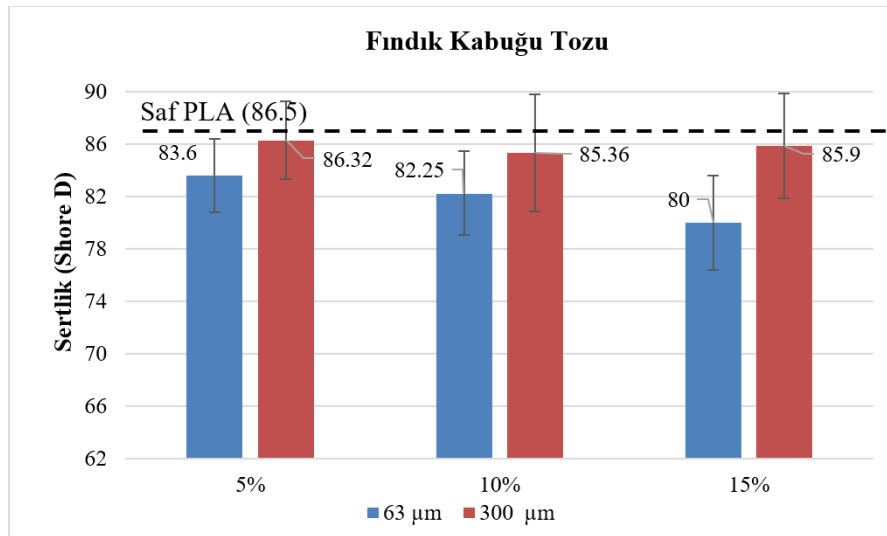
Sıra	Toz Boyutu (µm)	Organik Katkı	Oran (%)	% Uzama
Referans		Saf PLA		4,92±0,14
1	63	Fındık	5	4,53±0,17
2	63	Fındık	10	1,64±1,24
3	63	Fındık	15	0
4	300	Fındık	5	1,62±0,26
5	300	Fındık	10	1,13±0,25

6	300	Fındık	15	0,95±0,13
7	63	Prina	5	2,93±0,22
8	63	Prina	10	3,38±0,33
9	63	Prina	15	1,22±0,17
10	300	Prina	5	2,69±0,24
11	300	Prina	10	2,95±0,65
12	300	Prina	15	0,64±0,45

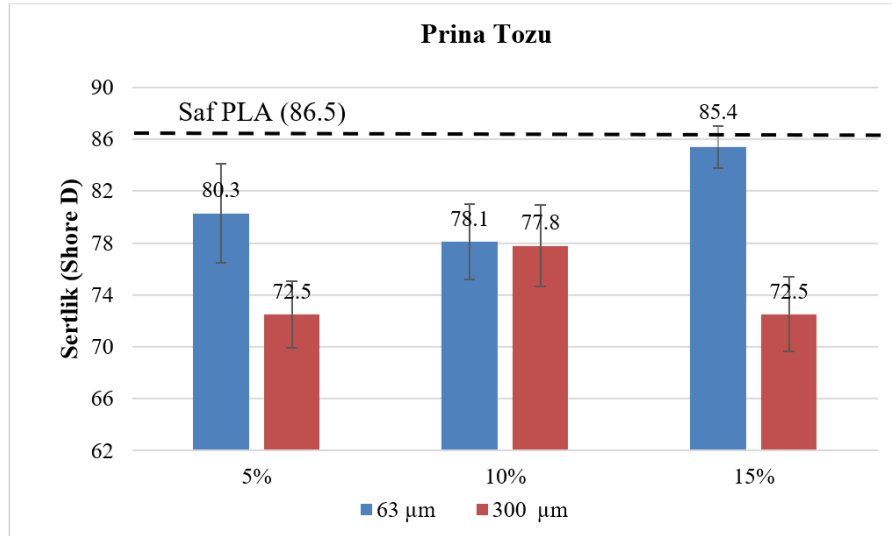
3.2. Sertlik Test Sonuçları

Şekil 6'da kompozit malzemede fındık kabuğu tozunun boyut ve katkı oranlarına bağlı olarak sertlik değerleri verilmiştir. Sertlik ölçümleri on tekrarlar yapılmıştır. Saf PLA Shore D sertlik değeri 86,5 olarak ölçülmüştür. Kompozite katılan fındık kabuğu tozunun boyutu 63 μm 'dan 300 μm 'a çıktığında malzemenin sertlik değeri artış göstermiştir. Buna rağmen katkılı numunelerin sertliği katkısız PLA'dan düşük bulunmuştur. Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde katkı miktarının artışıyla kompozit malzemenin sertliğinin düştüğü söylenebilir.

Şekil 7'de kompozit malzemede prina tozunun boyut ve katkı oranlarına bağlı olarak sertlik değerleri ölçülmüştür. Tüm deney numunelerinin sertlik değerleri, katkısız PLA numunenin sertlik değerine ulaşamamıştır. Prina tozu katkısının kompozit malzemenin sertliğiyle ilişkisi de boyut ve katkı miktarına bağlı olarak değişiklik göstermiştir. En yüksek sertlik değeri %15 katkı oranı 63 μm ile elde edilirken, %10 katkı oranında toz boyutu fark etmeksizin sertlik değerleri birbirine yakın çıkmıştır.



Şekil 6. Fındık kabuğu tozu katkılı biyokompozitlerin sertlik değerleri



Şekil 7. Deney Prina tozu katkılı biyokompozitlerin sertlik değerleri

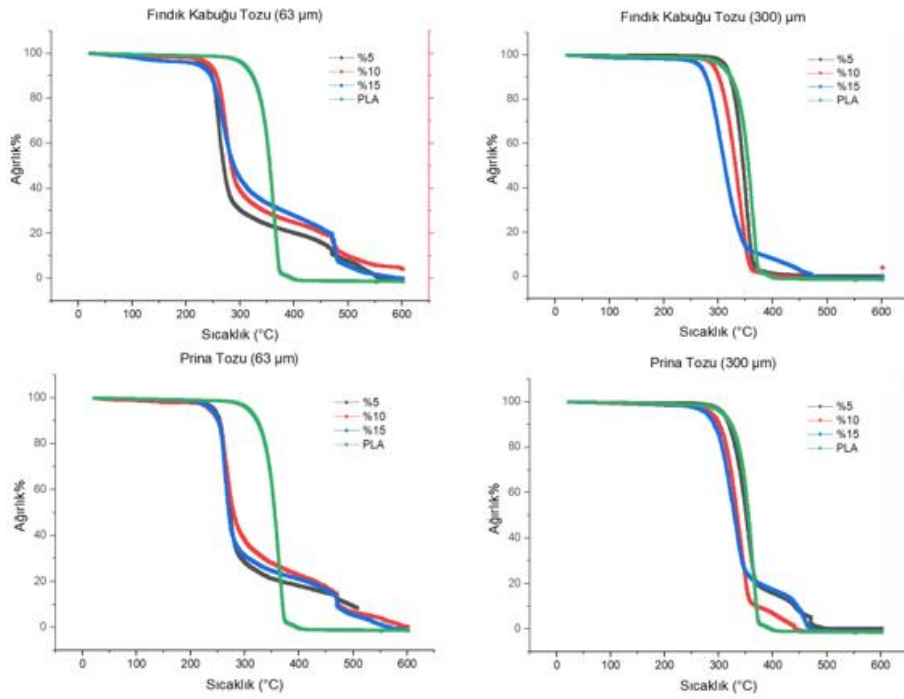
3.3. Isıl Özelliklerin Değerlendirilmesi

Deneylerde hazırlanan PLA ve PLA/prina, PLA/fındık bileşimindeki biyokompozitlerin tamamının termal gravimetrik analiz sonuçları Şekil 8'de gösterilmiştir.

Organik tozların PLA'ya eklenmesi sonucu ergime sıcaklıklarında düşüş gözlemlenmiştir. Eklenen tozların benzer selülozik yapılarda olmalarından kaynaklı katılan fındık tozunun veya prina tozunun türü ergime sıcaklığı düşüşüne etkileri benzerdir.

Eklenen tozun ebadına göre ince tozların ergime başlangıç sıcaklığını düşürmesine karşın yapının bozunma dayanımına katkısı daha yüksektir. Bu durum TGA spektrumlarında 63 mikron fındık ve prina tozu katkıları eklenme oranınca ergime sıcaklığının düşüşü ve bozunma sıcaklığı değerini yükseltmesi olarak görülmektedir. 300 mikronluk toz eklentileri için bu ergime ve bozunma başlama-bitiş sıcaklıkları daha dar bir aralıkta gerçekleşmekte, saf PLA'ya yakın termal davranışlar izlenmektedir.

Durumun olası yorumu daha düşük tane boyutundaki organik tozların homojen dağılımı sonucu birçok bölgede mikro parçacık olarak ısıl etkileri kendinde absorbe edip daha geniş bir aralıkta PLA'nın bozulma etkilerini desteklemeleridir. Eklenen tozların katkı yüzdelerinin artışı PLA'nın termal davranışlarına etkisi ince taneli organik tozlar için bozunma sıcaklığında olumlu yöndedir. Artan katkı oranınca kompozitin termal davranış esnekliği iyileşme göstermiştir.



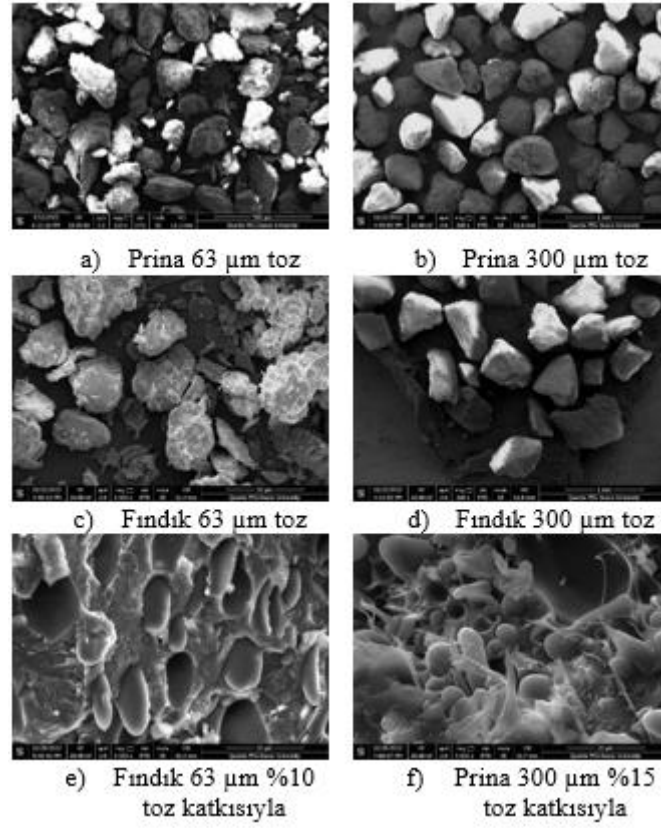
Şekil 8. Deneysel Prina tozu katkılı biyokompozitlerin sertlik değerleri

3.4. Mikroskop Görüntülerinin Değerlendirilmesi

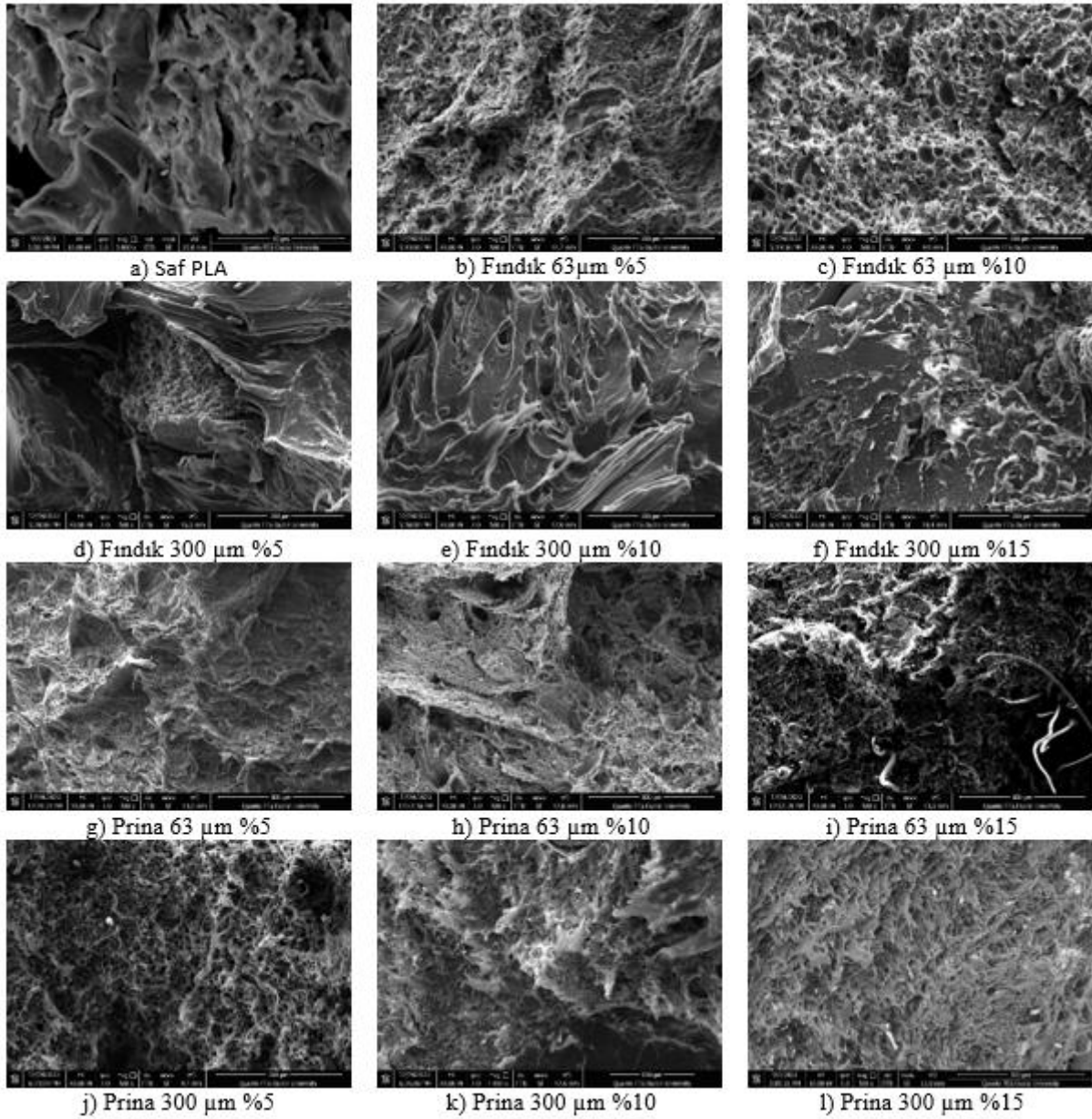
Prina ve fındık kabuğu tozunun morfolojisi (Şekil 9) ve biyokompozitlerin kırılma yüzeylerinin tamamı (Şekil 10) taramalı elektron mikroskobu kullanılarak değerlendirilmiştir. Görüntü alma işlemi öncesinde tüm numuneler altın paladyumla kaplanmıştır.

63 µm boyutlarındaki prina ve fındık kabuğu tozlarının 300 µm boyutlarındaki tozlara kıyasla daha pürüzlü bir dış yüzey yapısına sahip oldukları görülmektedir (Şekil 9 a,b,c ve d). Şekil 9e ve Şekil 9f'de ise PLA içinde farklı miktarlarda bulunan tozların görünümü için iki örnek verilmiştir. Burada kompozit içerisinde bulunan fındık ve prina tozlarının (boyuta bağlı olmaksızın) pürüzlü yapılarını kaybettikleri ve yuvarlaklaştıkları gözlenmiştir. Bunun sebebinin, tozların dış çeperinin PLA ile kaplanması yüzünden olduğu tahmin edilmektedir.

Şekil 10'da ise biyokompozit malzemelerin içindeki tozların dağılımı görülmektedir. 300 µm fındık tozu kompozit içerisinde yer yer topaklanmışken, aynı boyuttaki prina tozunda herhangi bir topaklanma durumu görülmemiştir.



Şekil 9. Tozların mikro yapı görüntüleri



Şekil 10. Tozların mikro yapı görüntüleri.

4. Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmada 63µm ve 300 µm boyutlarında ve farklı ağırlık oranlarında (%5, %10 ve %15) prina ve fındık kabuğu tozu dolgulı PLA kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen başlıca sonuçlar şunlardır:

Polilaktik asit'e %5 fındık kabuğu tozu eklenmesiyle elde edilen biyokompozitlerin çekme dayanımı sade PLA'ya kıyasla %16,3 oranında artmış olup, diğer katkı miktarlarında çekme dayanımında azalma görülmüştür. Fındık kabuğu toz boyutu 300 µm'da biyokompozit malzemenin çekme mukavemeti %5 toz katkı oranında en iyi sonuç elde edilirken, %10 ve %15 toz katkı oranı arasında fazla bir değişiklik olmamıştır.

Prina tozu katılan kompozitlerde de çekme dayanımı düşmüştür. Prina toz boyutları 63 µm olan kompozitin çekme mukavemeti, 300 µm toz katkılı biyokompozit malzemenin çekme mukavemetinden daha yüksektir. Prina katkılı kompozitlerde en yüksek çekme mukavemeti %5 katkı oranında ve 63 µm toz boyutunda elde edilmiştir.

Fındık kabuğu toz boyutları 63 µm'dan 300 µm'a çıktığında biyokompozit malzemenin sertlik değeri yükselmiştir. Prina tozuyla kıyaslandığında, fındık tozu katkısı malzemenin sertliğini daha fazla artırmıştır.

TGA analizi sonuçlarına göre katkıların PLA'ya eklenmesi ergime sıcaklıklarını düşmesine sebep olmuştur. Fındık kabuğu ve prina tozunun ergime sıcaklığına etkileri benzerdir.

Prina tozu katkılı malzemelerin enjeksiyon işleminde herhangi bir sorun yaşanmazken, fındık kabuğu tozu katkılı malzemelerde tozların boyut veya miktarıyla ilişkili topaklanmaya bağlı tıkanma problemleri olabilmektedir. Biyokompozitlerin mekanik özelliklerini araştırmak için çekme testi ve termal özelliklerini belirlemek için termo-gravimetrik analizi yapıldıktan sonra alınan sonuçlar incelendiğinde, düşük miktarlarda fındık kabuğu tozunun polilaktik asit (PLA) matris malzemesinde dolgu malzemesi amacıyla kullanılabileceği anlaşılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma Karabük Üniversitesi bilimsel araştırma projeleri birimi tarafından KBÜ-BAP-22-DS-126 koduyla desteklenmiştir, destekleri için teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması

Yazarlar bu makaleyle ilgili herhangi bir çıkar çatışması olmadığını bildirir.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

Kaynaklar

- [1] Mirici, M.E. and Berberoğlu, S. (2022). Türkiye perspektifinde yeşil mutabakat ve karbon ayak izi: tehdit mi? fırsat mı?. *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*. 8(1), 156-164.
- [2] Hamamci, B. (2018). Yeşil kompozitlerde biyopolimerlerin kullanımının önemi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*. 8(1), 12-24.
- [3] Rafiee, K., Schrit, H., Pleissner, D., Kaur, G., and Brar, S.K. (2021). Biodegradable green composites: It's never too late to mend. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 30, 100482.
- [4] Abhram, Y., A. Das, and Sharma, K.K. (2021). Green composites for structural and non-structural applications: A review. *Materials today: proceedings*. 44, 2658-2664.
- [5] Yu, L., K. Dean, and Li., L. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in polymer science*. 31(6), 576-602.
- [6] Willberg-Keyriläinen, P., Orelma, H. and Ropponen, J. (2018). Injection molding of thermoplastic cellulose esters and their compatibility with poly (lactic acid) and polyethylene. *Materials*. 11(12), 2358.
- [7] İbrahim, Ü. and Koçak, E.D. (2012). Poli (laktik asit)'in kullanım alanları ve nano lif üretimdeki uygulamaları. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*. 11(22), 79-88.
- [8] Karakuş, S. (2023). Design And Manufacturing of A Two-Stage Reduction Gearbox with 3d Printer. *International Journal of 3D Printing Technologies and Digital Industry*. 7(1), 18-28.
- [9] Çakır Yiğit, N. and Karagöz, İ. (2021). *Ceviz Kabuğu Esaslı Polilaktik Asit (PLA) Kompozit*

- Filamentlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*. Uluslararası Lif ve Polimer Araştırmaları Sempozyumu, 19-20 Kasım 2021, Uşak, Türkiye.
- [10] Peşman, E., Yıldız, H.E., Torun, S.B. ve Çavdar, A.D. (2022). Atık gazete kağıdı liflerinin biyokompozit üretiminde kullanılabilirliği. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*. 23(1), 44-50.
- [11] Bahçe, H.T. and Temiz, Ş. (2019). Vakum İnfüzyon Yöntemi İle Üretilen Kayısı Çekirdeği Kabuğu Tozu Katkılı Tabakalı Kompozitlerin Kiyaslanması. *Kırklareli Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*. 5(2), 125-146.
- [12] Kolak, M.N. and Oltulu, M. (2021). Atık Malzeme İçeren Polimer Bazlı Kompozitlerin Isıl İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi. *International Journal of Engineering Research and Development*. 13(2), 310-320.
- [13] Öztürk, N.K., Sever, K., Seydibeyoğlu, M.Ö., Sütçü, M., Sarıkanat, N., Seki, Y. (2015). Pirina Atığı Katkılı Termoplastik Kompozitlerin Gelimat Mikser İle Üretimi. *XIX. Ulusal Mekanik Kongresi. 24-28 Ağustos 2015*. Trabzon, Türkiye.
- [14] Abd Mohammed, A. (2016). The experimental study and statistical evaluation of the wear and hardness of epoxy reinforced with natural materials. *Journal of Engineering and Sustainable Development*. 20(3), 14-24.
- [15] Aydın, H.Y. and Altun, S. (2020). Odun Kökenli Malzemelerin Takviyesi ile Oluşturulan Polilaktik Asit Matrisli Kompozitler. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*. 22(3), 1061-1076.
- [16] Bal, B.C. (2023). *Some mechanical properties of WPCs with wood flour and walnut shell flour*. *Polímeros*. **33**, e20230020.
- [17] Narlioğlu, N. (2021). 3B yazıcı kullanılarak odun-PLA kompozit filamentinden mobilya bağlantı elemanlarının yazdırılması ve katman kalınlıklarının mekanik özelliklere etkisinin incelenmesi. *Mobilya ve Ahşap Malzeme Araştırmaları Dergisi*. 4(2), 83-192.
- [18] Lamm, M.E., Wang, L., Kishore, V., Tekinalp, H., Kunc, V., Wang, J., Gardner, D.J. ve Ozcan, S. (2020). Material extrusion additive manufacturing of wood and lignocellulosic filled composites. *Polymers*. **12**(9), 2115.
- [19] Çelik, M. and Kiliç, E. (2020). Bitkisel Kaynaklı Biyopolietilenin Biyokompozit Üretiminde ve Polimer Karışımlarında Kullanımı. *Tekstil ve Mühendis*. 27(119), 197-215.
- [20] Mohan Kumar, K., Naik, V., Kaup, V., Waddar, S., Santhosh, N., Harish, H.V. (2023). Nontraditional Natural Filler-Based Biocomposites for Sustainable Structures. *Advances in Polymer Technology*. 8838766,
- [21] İlhan, R. and R. Feyzullahoğlu. (2019). Natural fibers and filler materials used in glass fiber reinforced polyester (GFRP) composite materials. *El-Cezerî Journal of Science and Engineering*. 6(2), 355-381.
- [22] Kaya, N., Atagur, M., Akyuz, O., Sarıkanat, M., Sutcu, M., Seydibeyoğlu, M.O. Sever, K. (2018). Fabrication and characterization of olive pomace filled PP composites. *Composites Part B: Engineering*. 150: p. 277-283.
- [23] Ermeydan, M.A. and Aykanat, O. (2019). Pla/Boynuz Biyokompozitlerin Termal Ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. *Engineering Sciences*. 14(4), 226-231.
- [24] Gigante, V., Cinelli, P., Righetti, M.C., Sandroni, M., Tognotti, L., Seggiani, M., Lazzeri, A.

- (2020). Evaluation of mussel shells powder as reinforcement for pla-based biocomposites. *International journal of molecular sciences*. 21(15), 5364.
- [25] Yang, F., Ye, X., Zhong, J., Lin, Z., Wu, S., Hu, Y., Zheng, W., Zhou, W., Wei, Y., Dong, X. (2023). Recycling of waste crab shells into reinforced poly (lactic acid) biocomposites for 3D printing. *International Journal of Biological Macromolecules*. 234,122974.
- [26] Yoruç, A.B.H. and Uğraşkan, V. (2017). *Yeşil Polimerler ve Uygulamaları*. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi. 17(1), 318-337.
- [27] Kaya, N. (2018). Investigation of mechanical and physical properties of glass fiber reinforced fiber plates (MDF) produced from agricultural wastes. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*. 33(3), 905-916.
- [28] Taşdemir, M. (2017). Effects of olive pit and almond shell powder on polypropylene. *Key Engineering Materials*. 733, 65-68.
- [29] Taşdemir, M. and Kaştan, A. (2022). Zeytin çekirdeği tozu ilave edilmiş polipropilen kompozitinin mekanik özellikleri. *Uluslararası Batı Karadeniz Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*. 4(1), 36-49.
- [30] Taşdemir, M. and Kaştan, A. (2021). Zeytin çekirdeği tozu ilave edilmiş polipropilen kompozitinin aşınma ve fiziksel özellikleri. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*. 10(2), 568-576.
- [31] Oral, I., Kocaman, S., Cerit, A., Ahmetli, G. (2023). Determination of mechanical and damping properties of hazelnut shell powder reinforced biocomposites by ultrasonic method. *Journal of Applied Polymer Science*, e54368.
- [32] Kadir Karakuş, F.M., Başboğa, H.İ., Atar, İ. (2016). <Polilaktik asit PLA esash polimer kompozitler mdrshavakosullar m daki performanslan m nincelenmesi.pdf>, in *1st International Mediterranean Science and Engineering Congress*. Adana/Türkiye.
- [33] Avcı, E., Acar, M., Gonultas, O., Candan, Z. (2018). Manufacturing biocomposites using black pine bark and oak bark. *BioResources*. 13(1), 15-26.
- [34] Kocaman, S., Ahmetli, G. and Soğancıoğlu, M. (2018). Doğal Atık Malzemeler ve Biyoçarları ile Biyobozunur Özellikte Yeni Epoksi-bazlı Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*. 33(2), 261-272.
- [35] Boran Torun, S., Peşman, E. and Dönmez A. (2019). *Alkali muameleli kupula lifi katkılı yüksek yoğunluklu polietilen kompozitlerin teknolojik özellikleri*.
- [36] Cengiz, Ö., İ. Karagöz, and H. Demirel. (2021). Fındık Kabuğu ve Talk Dolgulu Polipropilen Kompozitlerin Mekanik ve Isıl Özelliklerinin İncelenmesi. 8. *Uluslararası Lif ve Polimer Araştırmaları Sempozyumu*. 18-19 Haziran 2021. Eskişehir. 152-159.
- [37] Njoku, R., Okon, A. and Ikpaki, T. (2011). *Effects of variation of particle size and weight fraction on the tensile strength and modulus of periwinkle shell reinforced polyester composite*. Nigerian journal of technology. 30(2), 87-93.
- [38] Tokdemir, V. and Altun, S. (2022). A case study of wood thermoplastic composite filament for 3D printing. *BioResources*. 17(1), 21.
- [39] Mimini, V., Sykacek E., Hashim, S.A.S., Holzweber, J., Hettgger, H., Fackler, K. (2019). Compatibility of kraft lignin, organosolv lignin and liginosulfonate with PLA in 3D printing.

Journal of wood chemistry and technology. 39(1), 14-30.

- [40] Mahir, U. and Erdođdu, Y.E. (2020). Eriyik yığma modellemesi ile üretimde takviyesiz ve takviyeli PLA kullanımının mekanik özelliklere etkisinin araştırılması. *Journal of the Institute of Science and Technology*. 10(4), 2800-2808.
- [41] Çöpür, Y., Güler, C., Taşçıoğlu, C., Tozluođlu. (2008). *Incorporation of hazelnut shell and husk in MDF production*. *Bioresource Technology*. 99(15), 7402-7406.
- [42] Badawy, W. and Smetanska, I. (2020). Utilization of olive pomace as a source of bioactive compounds in quality improving of toast bread. *Egyptian Journal of Food Science*. 48(1), 27-40.