

Atık gazete kağıdı liflerinin biyokompozit üretiminde kullanılabilirliği

The usability of old newspaper fibers in the production of biocomposite

Emrah PEŞMAN¹, Hüseyin Emrah YILDIZ², Sevda BORAN TORUN³, Ayfer DÖNMEZ ÇAVDAR⁴

¹Artvin Çoruh Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği, Artvin

²Artvin Çoruh Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Artvin

³Karadeniz Teknik Üniversitesi, Of Teknoloji Fakültesi Ağaççisleri Endüstri Mühendisliği, Trabzon

⁴Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği, Trabzon

Eser Bilgisi / Article Info

Araştırma makalesi / Research article

DOI: 10.17474/artvinofd.1027482

Sorumlu yazar / Corresponding author

Sevda BORAN TORUN

e-mail: sboran@ktu.edu.tr

Geliş tarihi / Received

24.11.2021

Düzeltilme tarihi / Received in revised form

15.01.2022

Kabul Tarihi / Accepted

19.01.2022

Elektronik erişim / Online available

15.05.2022

Anahtar kelimeler:

Polilaktik asit

Biyopolimer

Atık gazete kağıdı

Mekanik özellikler

Termal özellikler

Keywords:

Polyactic acid

Biopolymer

Recycled newspaper fiber

Mechanical properties

Thermal properties

Özet

Bu çalışmada, polilaktik asidin (PLA) atık gazete kağıdı lifi (AGKL) ile kullanılabilirliği araştırılmıştır. Mekanik, termal ve optik özellikler açısından incelenmiştir. Plastik kompozitlerin eğilme direnci sonuçları incelendiğinde atık gazete kağıdı lifi oranının eğilme direncini azalttığı tespit edilmiştir. Plastik kompozitlerin eğilmede elastikiyet modülü, ilave edilen lif miktarı ile artmıştır. Atık gazete kağıdı ilavesi ile çekme dirençleri azalmıştır. Ortama ilave edilen atık gazete kağıdı lifi ile termal dayanım daha da azalmıştır. DSC analiz sonuçları incelendiğinde atık gazete kağıdı lifinin camı geçiş sıcaklığını 1 °C düşürdüğü ve soğumayı yavaşlattığı görülmüştür. FTIR-ATR karakterizasyonu ile PLA ile AGKL'nin karakteristik piklerinin benzer bağ türlerinden dolayı üst üste çakıştığı tespit edilmiştir. PLA geçiren bir malzeme iken optik özelliklerde AGKL ilavesi ile geçirgenlik azalmıştır. Bu nedenle %10 lif ilave edildiğinde ISO parlaklığı kontrole göre %55' ten %5.15' e düşmüş, lif oranı %30'a çıkarıldığında ise parlaklık %6.07' ye yükselmiştir. Sonuç olarak PLA ve atık gazete kağıdını birlikte kullanımının olumlu etkisi olduğu tespit edilmiştir. AGKL ve PLA'nın diğer termoplastiklere göre birbiriyle çok daha uyumlu ve doğada kolayca parçalanabilen iki bileşen olduğu görülmüştür.

Abstract

In this study, the usability of polylactic acid (PLA) with recycled newspaper fiber was investigated. It was examined in terms of mechanical, thermal and optical properties. When the results of flexural strength values of plastic composites were examined, it was determined that the ratio of recycled newspaper fiber decreased the flexural resistance. The flexural modulus of elasticity of plastic composites increased with the amount of added fiber. The tensile strengths decreased with the addition of recycled newspaper fiber. The thermal resistance decreased further with the recycled newspaper fiber added to the medium. When the DSC analysis results were examined, it was observed that the glass transition temperature of the recycled newspaper paper fiber decreased by 1 °C and slowed down the cooling. With FTIR-ATR characterization, it was determined that the characteristic peaks of PLA and recycled newspaper fiber overlapped due to similar bond types. While PLA is a permeable material, the permeability for optical properties decreased with the addition of fiber. Therefore, the SO brightness decreased from 55% to 5.15% with 10% fiber addition compared to the control, and the brightness increased to 6.07% by increasing the ratio to 30%. As a result, it has been determined that there is no harm in using PLA and waste newspaper fiber together, and it has a positive effect. It has been seen that recycled newspaper and PLA are two organic components that are much more compatible with each other than other thermoplastics and that they are easily degradable in nature.

GİRİŞ

Teknolojideki inanılmaz hızlı gelişmeler, sentetik veya yarı sentetik polimerlerden elde edilen plastiklerin elektronik cihazlardan otomotiv endüstrisine, inşaattan medikal ve ev aletlerine kadar birçok alanda kullanılmasına yol açmıştır (Güler ve Çobnaoğlu 1997, Gümüşderelioğlu 2012). Günümüzde plastik esaslı bileşikler her alanda kullanılmaktadır. Plastikler tasarım kolaylığı, düşük

maliyet ve hafiflik gibi birçok özelliğinden dolayı birçok sektörde kullanılan inorganik malzemelerin yerine kullanılarak değerli bir malzeme haline gelmiştir (Pei ve ark. 2011).

Birkaç yüz yıllık bir ömre sahip olan petrol bazlı polimerler genellikle biyolojik olarak parçalanamazlar. Bu polimerler kullanımdan sonra çevreye atılırsa zararlı hale gelmektedirler. Polimer hammaddesi olarak genellikle

petrol ve petrol kaynakları kullanılmaktadır. Günümüzde petrol rezervlerinin sınırlı olması nedeniyle plastik sektöründe yeni hammadde keşifleri başlamıştır. Doğal kökenli yenilenebilir polimerler plastik malzemelerin üretiminde tercih edilmeye başlanmıştır. Doğal monomerlerden sentezlenen doğal kaynaklı polimerler, doğada bulunan polimerler ve bakteriyel polimerler olarak adlandırılır (Gümüşderelioğlu ve Kesgin 2004). Petrol ve türevlerinden üretilen ticari polimerlerin temel sorunu çevreyi kirletmesi ve yenilenemeyen kaynaklardan üretilmesidir. Doğada mikroorganizmalar tarafından yok edilebildiği için biyolojik olarak parçalanabilen plastikler bu sorunlara çözüm olduğu için ilgi odağı olmuştur. Biyoplastikler ayrıca çevre dostu ve yenilikçi malzemelerle üretilmektedir (Sarasa ve ark. 2008). Biyoplastikler diğer plastiklerden üstündür, çünkü geri dönüştürülmeleri kolaydır, işlenmesinde enerji tasarrufu sağlarlar ve yenilenebilirler (Luengo ve ark. 2003). Petrol ve biyoplastiklerden elde edilen plastik malzemeler karşılaştırıldığında, biyoplastikler üstün özellikler göstermektedir. Normal plastiğe göre biyoplastikler daha az karbondioksit emisyonu göstermektedir (Shen ve ark. 2009, Özdemir ve Erkmen 2013).

Gazete kağıdının lifli yapısı sayesinde plastik malzemelerle birlikte odun/plastik kompozitler oluşturması mümkündür. Bu kompozitlerin geri dönüşümünün plastikten daha uygun olması ülke ekonomisine katkı sağlamaktadır. Dünya çapında, bu pazar her yıl büyümekte olup, ABD %71,2 ile atık gazete kağıdı geri dönüşümünde dünya lideridir. Gazete kağıdı yüksek oranda mekanik kağıt hamuru içermektedir. Gazete kağıdı yapmak için en uygun ağaç türleri çam, ladin ve kavak ağaçlarıdır. Uygun maliyetli, sert, güçlü ve mekanik olarak iyi ahşap plastik kompozitler, selüloz içeren polimer kompozitlerden oluşturulmaktadır (Huda ve ark. 2005a). Atık gazete kağıdı polimer ile birleştirilmekte ve malzeme maliyetini düşürmek amaçlı nihai ürünün özelliğini iyileştirmek için son yıllarda orman endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır (Huda ve ark. 2005b).

Bu çalışmada biyobozunur PLA ve atık gazete kağıdı liflerinin kompozit levha üretiminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla atık gazete kağıdı liflerinin üretimi ve PLA ile kombinasyonları sağlanmış ve üretilen kompozit ürünlerin mekanik, termal ve optik özellikleri incelenmiştir.

MATERYAL ve YÖNTEM

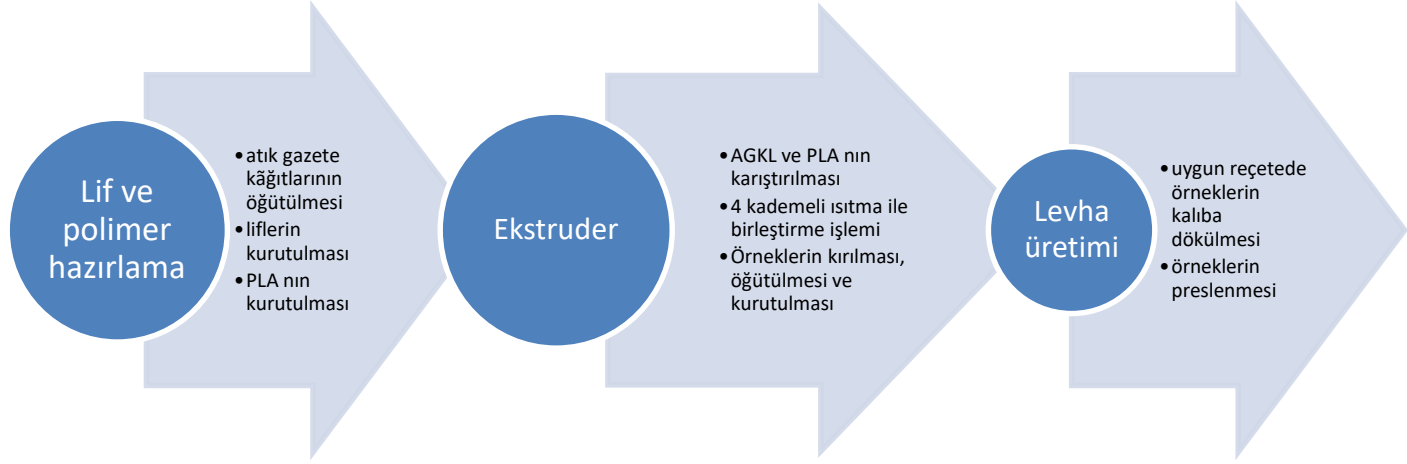
Materyal

Lignoselülozik malzeme olarak atık gazete kağıdı kullanılmıştır. Çalışmada 2007 yılı basılı atık gazete kağıtları kullanılmıştır. Lif bileşiminin ve baskı oranının etkileri, aynı gün gazetelerinin kullanılmasıyla en aza indirilmiştir. Çalışmada biyoplastik olarak ise Total-Luminy LX175 polilaktik asit kullanılmıştır.

Yöntem

Lignoselülozik dolgular ile termoplastik kompozitlerin üretimi

Atık gazete kağıdı/plastik kompozit üretim iş akışı Şekil 1'de verilmiştir. Atık gazete kağıtları önce Willey tipi bir değirmen kullanılarak kuru lif haline getirilmiştir. Liflendirme işleminden sonra, ekstruder aşaması için malzemelerin nemi uzaklaştırılmıştır. Kurutulmuş atık gazete kağıdı lifleri 60 °C'de 5 saat süreyle kurutulan PLA ile Çizelge 1'de belirtilen oranlarda karıştırılmıştır. Homojen olarak harmanlanmış AGKL ve PLA, ekstruder cihazının giriş kısmına verilmiş olup çıkışta 100 rpm vida hızı, 170 °C, 175 °C, 180 °C ve 190 °C ısıtma adımları kullanılarak kompozitler üretilmiştir. Üretilen kompozit malzeme bir kırıcı yardımıyla pelet haline getirilmiştir. Peletler su yardımı ile soğutulduğundan nemin uzaklaştırılması için tekrar kurutma işlemi uygulanmıştır. Kurutma işleminden sonra numuneler yoğunluk değerine göre pres kalıplarına dökülerek 180 °C'ye ayarlanmış preste 3 dakika preslenmiştir. Presleme işleminden sonra numuneler soğuk pres ile sac haline getirilmiştir. Üretilen kompozitler, son bir adım olarak test için boyutlandırılmıştır.



Şekil 1. Lignoselülozik dolgulu termoplastik kompozit levha üretim şeması

Çizelge 1. Atık gazete kâğıdı ile PLA karışım oranları

	Polilaktik asit (%)	Atık gazete kâğıdı lifi (AGKL) oranı (%)
Kontrol	100	-
A1	90	10
A2	80	20
A3	70	30

FTIR-ATR karakterizasyonu

Kompozitlerin yapısal özellikleri FTIR-ATR (Shimadzu IR Prestige-21/Pike Miracle ATR) cihazı ile belirlenmiştir. FTIR ölçümleri 600-4000 cm⁻¹ bant aralığında, 24 tekrar ve çözünürlüğü 16 cm⁻¹ olacak şekilde yapılmıştır.

Mekanik özellikler

Kompozitlerin eğilme özelliklerini (eğilme direnci, eğilmede elastikiyet modülü) belirlemek için ASTM D 790 standardına göre Zwick/Roell Z050 Üniversal Test Cihazı kullanılmıştır. Örnekler kurutma fırınında 20 °C ve %65 bağıl nemde bekletilmiştir. Test numuneleri 5 mm x 13 mm x 165 mm olarak boyutlandırılmıştır. İki destek arasındaki mesafe 80 mm'dir ve test hızı 5 mm/dk olarak ayarlanmıştır.

Test plakaları üzerindeki çekme deneyi (çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülü), ASTM D 638 standardına uygun olarak Zwick/Roell Z050 Üniversal Test ile gerçekleştirilmiştir. Şartlandırılmış test numuneleri 5 mm x 13 mm x 150 mm olacak şekilde boyutlandırılmıştır. Test hızı 5 mm/dak olarak ayarlanmıştır.

Termal Özellikler

Termogravimetrik analiz (TGA)

Kompozitlerin TGA analizi Perkin Elmer (Model STA 6000) marka test cihazı kullanılarak, 10 °C/dk sıcaklık artışı ile 35 °C'den 600 °C'ye, azot gazı akışı 20 mL/dk'ya ayarlanarak yapılmıştır.

Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC)

Kompozitlerin camsı geçiş, erime sıcaklığı, kristalleşme sıcaklığı gibi verileri belirlemek için DSC analizi yapılmıştır. DSC analizi için Perkin Elmer (Model DSC 8000) marka cihaz kullanılmış olup ölçüm koşulları, 35 °C ila 250 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk'lık bir yükselme hızına ve 20 ml/dk'ya ayarlanmıştır. Analiz aşamasında örnekler önce 250 °C'ye ısıtılmış, ardından tekrar soğumaya bırakılmıştır. Soğumaya bırakılan kompozitler, soğutulduktan sonra tekrar 250 °C'ye ısıtılarak test edilmiştir.

Numunelerin kristalinitesi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (Mandelkern 1964).

Kristalinitik:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_e}{\Delta H_0 \times W} \times 100 \quad (1)$$

ΔH_e : Örneğin, erime ısı (J/g)

ΔH_0 : PLA'nın erime noktası. Bu çalışma için 93 J/g alınmıştır (Tekinalp ve ark.,2019)

W: PLA oranı (%)

Optik özellikler

Test kağıtlarının ISO parlaklık ölçümü

Kompozit levhaların parlaklık değerleri ISO/DIS 2470-1977 standardına uygun olarak C/2 aydınlatma ve yayılma yöntemi (ISO/DIS 2470, 1997) kullanılarak yapılmıştır. İki kat plaka üzerinde ölçümler yapılmıştır. Ölçüm koşulları aşağıdaki gibi ayarlanmıştır.

- MASK/GLOSS: M/1+ E
- UV Settings: UV 0%
- Illuminator 1: D 65
- Illuminator 2: C
- Observer: 10 C
- Display: Diff & ABS
- Color width: B ISO 2470
- Auto Avg.: one
- Delay time: 0.05

CIE L *a* b* Test kağıtlarının renk değerlerinin ölçülmesi

Renk ölçümleri ISO/CD 5631 standardına göre dağınık yansıma yöntemi ile yapılmıştır. 1971 yılında kağıt endüstrisi için CIE (Commission Internationale l'Eclairage) tarafından önerilen bu sistem, trisitumulus (X,Y,Z) programı üzerinden L*a*b* CIELAB koordinatları hesaplanarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sarılık değerleri (Y E313) cihazdan okunarak kaydedilmiştir. İki numune arasındaki renk farkı (ΔE) aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\Delta E = [(\Delta L) + (\Delta a) + (\Delta b)] \quad (2)$$

İstatiksel analiz

Mekanik özelliklerin istatistiki açıdan değerlendirmek için SPSS 21.0 paket programı kullanılmıştır. One-Way Anova testi (basit varyans analizi) ile değişkenlerin etkilerinin anlamlı olup olmadığı belirlenmiştir. Etkilenmenin anlamlı çıkması durumunda ortalama değerler Duncan testi ile karşılaştırılmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Mekanik özellikler

Gazete kağıdı lifi ile güçlendirilmiş PLA kompozitlerinin mekanik test sonuçları ve Duncan homojenlik grupları Çizelge 2'de verilmiştir. Basit varyans analiz sonuçlarına göre %95 önem düzeyiyle gazete kağıdı takviyesinin belirlenen mekanik test sonuçlarını etkilediği ve farklı homojenlik gruplarında yer aldığı belirlenmiştir.

Eğilme özellikleri incelendiğinde; saf PLA'nın eğilme direnci 77.1 MPa olarak belirlenmiştir. Eğilme direnci %10 atık gazete kağıdı lifi ile 64.14 MPa'ya düştüğü, % 20 lif oranı ile 53.02 MPa'ya ve %30 lif oranı ile 39.1 MPa'a kadar azaldığı görülmektedir. Lif oranı arttıkça eğilme direnci doğrusal bir şekilde azalış göstermektedir. Pesman ve Şahinbaş (2017), atık gazete kağıdının %30'unu düşük yoğunluklu polietilen ile birlikte kullandıklarında eğilme direncinin 25.49 MPa olduğunu bulmuşlardır. Bu çalışmada %30 atık gazete lifi oranında eğilme direnci 39.2 MPa olarak belirlenmiştir. PLA'nın düşük yoğunluklu polietilene göre eğilme direncinde çok daha dirençli olduğu söylenebilir. Atık polipropilen ile yapılan benzer bir çalışmada, polietilende olduğu gibi eğilme direnci 25.1 MPa civarında ölçülmüştür (Pesman ve Güleç 2019). Bu sonuçlara göre en rijit olan yani eğilmeye karşı direnç gösteren plastiğin PLA olduğu söylenebilir. Bununla birlikte ilave edilen atık gazete kağıdının direnç özelliğini azaltması incelendiğinde PLA çok rijit bir malzeme olması nedeniyle çok daha büyük bir etki yapmaktadır.

Elastikiyet modülü incelendiğinde, lif oranı arttıkça elastikiyet modülü artmakta ve bu artış %30 oranında azalmaktadır. PLA'nın elastikiyet modülü 2252 MPa iken, %10 lif ilavesiyle 2614 MPa'ya, %20 lif ilavesiyle 2870 MPa'ya yükselmiştir. %30 atık gazete kağıdı eklendiğinde, eğilmede elastikiyet modülü 2816 MPa civarında kalmıştır. Bu değerdeki artış, malzemenin gazete kağıdı lifi ilavesi ile daha esnek bir yapıya dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Atık polipropilende de benzer şekilde 1100 MPa olan elastikiyet modülü gazete kağıdı ilavesi ile 2500 MPa'ya kadar çıkmıştır (Pesman ve Güleç 2019, Zabihzadeh 2010, Chaharmahali ve ark. 2010).

Çekme özellikleri sonuçlarına bakıldığında; saf PLA'nın çekme direncinin 49.45 MPa olduğu ve %10 AGKL ile 27.66 MPa'ya düştüğü görülmektedir. %20 ve %30 AGKL'de çekme direnci sırasıyla 24.04 ve 17.52 MPa olarak ölçülmüştür. Atık PP'nin çekme direnci 17.2 MPa olarak ölçülmüş ve %50 atık gazete kağıdı ile 10.8-14.9 MPa aralığına kadar bir düşüş gözlemlenmiştir (Pesman ve Güleç 2019). Polietilen ile yapılan çalışmada çekme direnci %30 AGKL ilavesi ile 13.48 MPa olarak ölçülmüştür. Bu çalışmada PLA'nın direnç özellikleri açısından diğer plastıklere göre daha üstün olduğu ortaya konmuştur.

Çekmede elastikiyet modülünde dalgalı bir azalma durumu tespit edilmiştir ve atık gazete kağıdı lifi oranının çekmede elastikiyet modülünü önemli ölçüde düşürmediği veya arttırmadığı belirlenmiştir. Çekme direncindeki azalmaya rağmen elastikiyet modülünün değişmediği ve ortalama 1600 MPa civarında kaldığı söylenebilir.

Örneklerin uzama miktarları incelendiğinde PLA'nın deformasyon oranı %4.2 civarında ölçülmüştür. %10 AGKL ilavesi ile bu değer %2 civarına düşmüştür. Uzama miktarı %20 AGKL ilavesiyle %1.5'e, %30 AGKL ilavesiyle %1.4'e düşmüştür. Pesman ve Güleç'in (2019) çalışmasında atık PP ile uzama %3.8'e benzer şekilde %1.8'e düşmüştür.

Optik özellikler

Çizelge 3 kompozitlerin optik özelliklerini göstermektedir. Üst üste yerleştirilmiş örnekler üzerinde yapılan ölçümlerde PLA'nın parlaklığının %55 olduğu belirlenmiştir. PLA geçirgen bir yapıya sahip olduğundan, bu sonuç ışığın iki kat malzemede kırılması sonucu yansıyan değerdir. Lif oranı ile geçirgenlik azalmış olup malzemenin rengi koyu yeşile dönmüştür. %10 lif oranında parlaklık değeri %5.15'e düşmektedir. Ancak %30 lif içeriğinde parlaklık %10 lif oranına göre azalmak yerine %1 oranında artış göstermiştir. Bunun nedeni ise malzemenin geçirgenliğinin azalması ve camı yapısından dolayı ayna görevi görerek ışığı daha fazla yansıtmasıdır. Bu açıdan bu çalışmada ölçülmemiş olsa da yansıyan ışığın bir glossmetre ile ölçülmesi büyük önem

taşımaktadır. Sarılığın lif oranı ile %20 atık gazete kağıdı lif ilavesine kadar 12.25'ten 17.38'e yükseldiği, ardından %30 lif oranı ile 16.72'ye düştüğü görülmektedir.

Bilindiği gibi CIE L*a*b* değerleri malzemelerin renk koordinatlarını gösteren önemli bir parametredir. L* değeri, aydınlık düzeyi ve parlaklık değerine benzer bir eğilimdeki değişiklikleri gösterir. Kontrol numunesinin L* değeri 58.59 iken, atık gazete kağıdı lifi içeren numunelerin L* değerleri 29 ile 31 arasında değişmektedir. Belirtilen parlaklık artışı L* değerinde de tespit edilmiştir. ΔE değerleri, kontrole kıyasla numunelerin renk değişikliklerini gösterir. Malzemedeki lif içeriği arttıkça renk farkı artmak yerine azalmıştır. Bu artış, çıplak gözle fark edilemeyecek kadar küçük değerlerde olmasına rağmen, malzemenin ışık geçirgenliğinin azalması ve yansıtıcılığının artmasından kaynaklanmaktadır. "a*" değeri pozitif ekseninde kırmızıyı, negatif ekseninde ise yeşili gösterir. Kontrol örneğinin a* değeri pozitif ekseninde 1.09 olarak ölçülürken, negatif ekseninde %10, %20 ve %30 lif oranı için -0.46, -0.63 ve -0.57 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar malzemenin koyu yeşil rengini açıklamaktadır. Bilindiği gibi saf PLA sarımsı renkte iken, sarı ve siyah karışımından gazete kağıdı gridir ve üç bileşenin birleşimi ile koyu yeşil numuneler elde edilmektedir. CIE b* değeri, pozitif ekseninde sarıyı ve negatif ekseninde maviyi gösterir. Lif ilavesi ile sarı renk azalmaktadır. Kontrole kıyasla CIE b değeri %30 lif içeriğinden 7.22'den 4.61'e düşmüştür.

FTIR-ATR karakterizasyonu

Polilaktik asit ve atık gazete kağıdı lifi ile hazırlanan polimerlerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 2'de gösterilmektedir. Sadece PLA kullanılan örneklerde 1750 cm^{-1} 'de tekrarlanan ester birimlerinden kaynaklanan karbonil gruplarının (-C=O) oluşturduğu baskın pik (Rahman ve ark. 2014; Park ve ark. 2019) gözlenmektedir. Bu pik aynı zamanda atık gazete kağıdı lifinden 1732 cm^{-1} (Marchessault ve Liang 1962) elde edilen hemiselülozlarla bağlantılı karbonil pikini de tarif etmektedir. Ayrıca PLA'nın 1180 cm^{-1} , 1129 cm^{-1} ve 1080 cm^{-1} bantlarında pik oluşturduğu görülmektedir. Bu pikler, ester ve karbonil gruplarının -C-O geriliminden kaynaklanmaktadır (Rahman ve ark. 2014, Park ve ark. 2019). Bu tepe, selülozun karakteristik C-O zirvesi ile

Çizelge 2. Kompozitlerin mekanik özellikleri

Örnekler	Çekme direnci (MPa)	Çekmede elastikiyet modülü (MPa)	Kopmada uzama miktarı (%)	Eğilme direnci (MPa)	Eğilmede elastikiyet modülü (MPa)
%100 PLA	49.45a (0.44)*	1643a (211)	4.22a (0.44)	77.10a (7.14)	2252b (335.8)
%90 PLA-%10 AGKL	27.66b (1.64)	1464b (217)	2.04b (0.15)	64.14b (7.80)	2614a (216.8)
%80 PLA-%20 AGKL	24.04c (2.27)	1752a (140)	1.54c (0.17)	53.02c (5.14)	2870a (340)
%70 PLA-%30 AGKL	17.53d (2.60)	1415b (142)	1.40c (0.24)	39.10d (6.62)	2816a (321.4)

PLA: Polilaktik asit, AGKL: atık gazete kağıdı lifi

* Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir. Harfler homojenlik gruplarını göstermektedir.

Çizelge 3. Kompozitlerin optik özellikleri

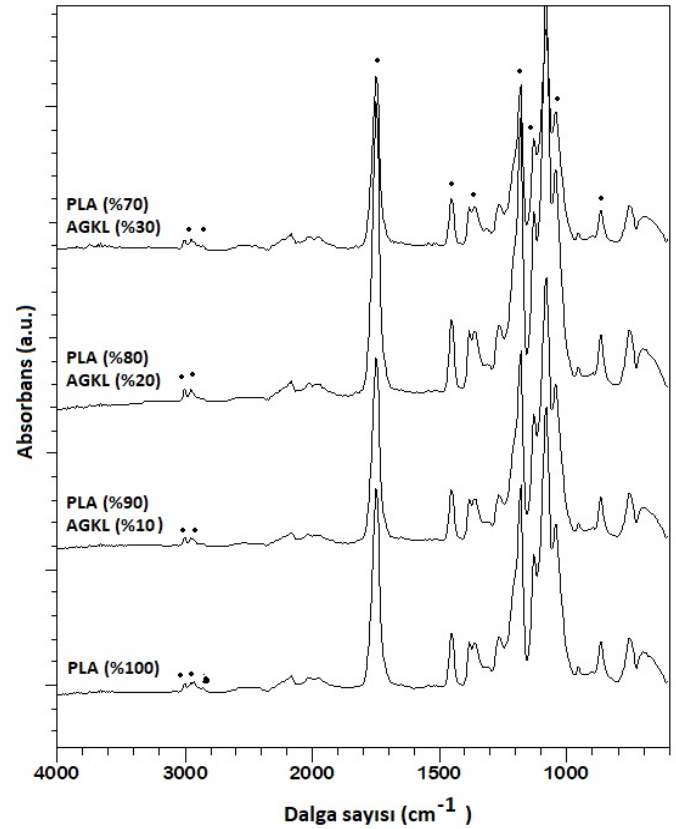
Örnekler	ISO Parlaklığı (%)	Sarıklık (YI-E313)	L*	a*	b*	ΔE
%100 PLA	55.00	12.25	58.59	1.09	7.22	-
	0.45*	0.60*	0.63*	0.04*	0.69*	-
%90 PLA-%10 AGKL	5.15	16.45	29.03	-0.46	5.54	29.65
	0.32*	1.26*	0.66*	0.16*	0.79*	-
%80 PLA-%20 AGKL	5.03	17.38	29,50	-0.63	4.97	29.3
	0.10*	1.43*	0.34*	0.15*	0.21*	-
%70 PLA-%30 AGKL	6.07	16.73	30.73	-0.57	4.61	28.03
	0.72*	1.36*	0.52*	0.13*	0.28*	-

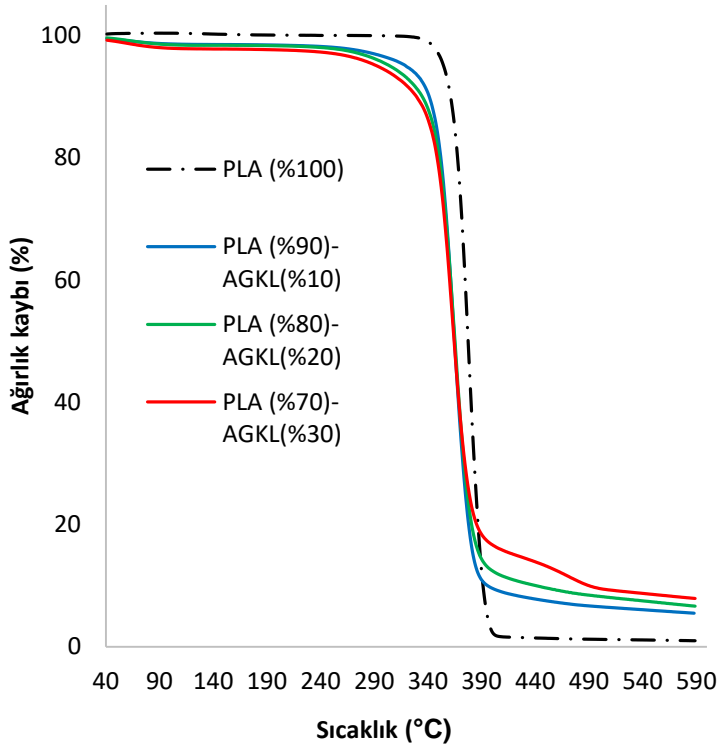
* Sayısal değerler standart sapmayı göstermektedir.

çakışmaktadır (Liang ve Marchessault 1959). Spektrumlar detaylı olarak incelendiğinde, eklenen atık gazete kağıdı lifinin spektrumunda fazla bir değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir. Bunun nedeni, yukarıda açıklandığı gibi, iki organik bazlı malzemenin aynı bantlarda pikler oluşturması ve piklerin örtüşmesidir. PLA'nın nişasta bazlı olduğu ve gazete kağıdının ağırlıklı olarak selüloz bazlı olduğu düşünüldüğünde, bu beklenen bir sonuçtur. Bununla birlikte, 2917 cm⁻¹'deki saf PLA'daki pik, gazete kağıdının ilavesiyle ya azalmış ya da tamamen ortadan kalkmıştır. PLA'nın ana pikleri olan 2998 ve 2948 cm⁻¹ bantları tüm örneklerde görülmektedir. Bu pikler ana zincirdeki -CH- grupları ile ilişkilidir (Rahman ve ark. 2014).

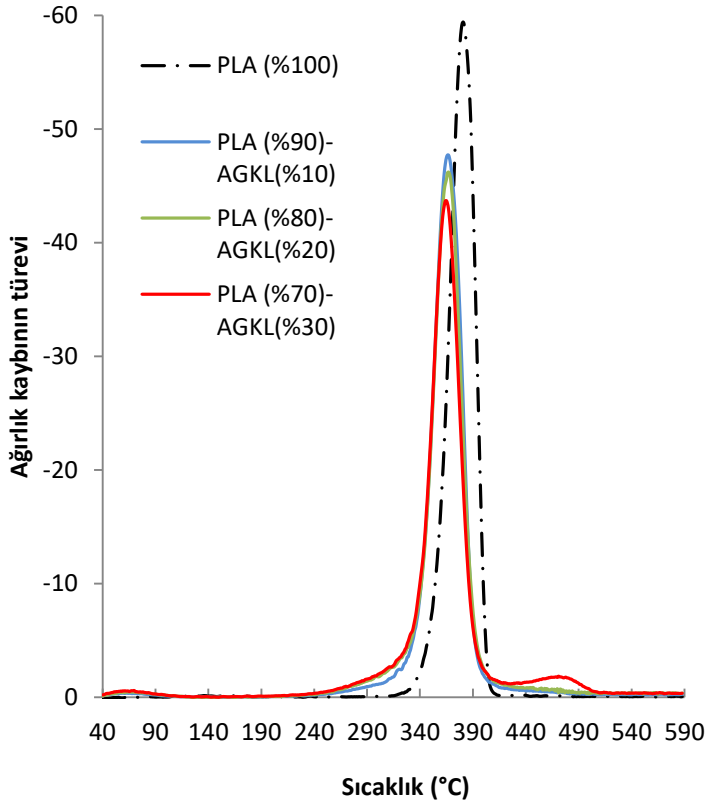
Termal özellikler

Şekil 3'de kompozitlerin termogravimetrik analiz sonuçlarına ait ağırlık değişimi grafiği görülmektedir.

**Şekil 2.** Atık gazete kağıdı lifi ve PLA içeren kompozitlerin FTIR-ATR spektrumları



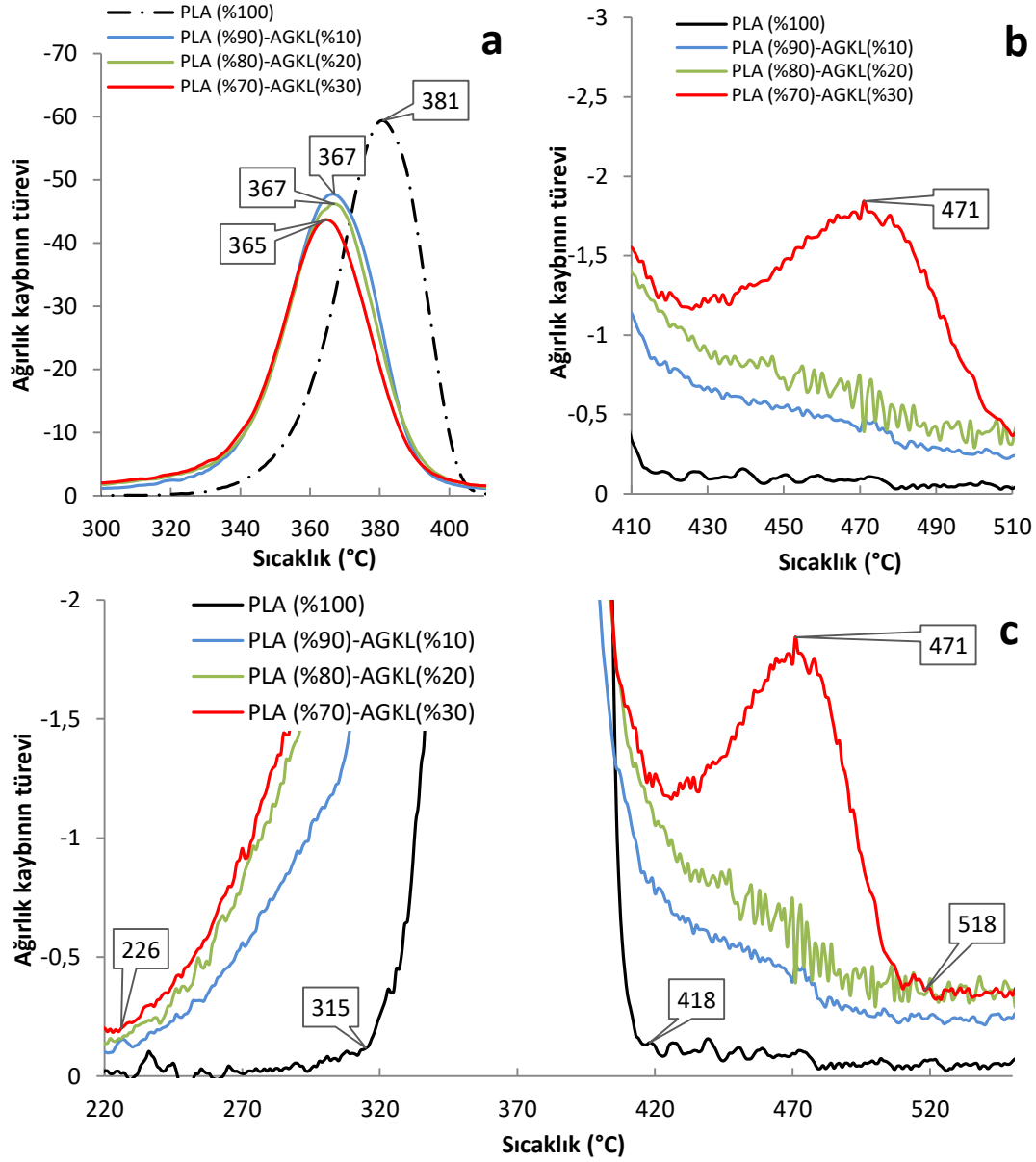
Şekil 3. Kompozitlerin TGA grafikleri



Şekil 4. Kompozitlerin DTGA grafikleri

Grafikten görüldüğü gibi PLA çok temiz bir basamak halinde piroliz olurken, atık gazete kâğıdı ilaveli örnekler daha eğimli ve 400 °C dan sonra sonlanmayan daha düşük bir eğimle bozunmaya devam etmiş ve bozunma 600 °C sıcaklıkta bile bitmemiş ve kalıntı oluşturmuştur. PLA daha düşük sıcaklıklarda pirolize uğradığı için diğer plastiklerde oluşan iki basamaklı bozunma grafiği burada tersi bir şekilde oluşmaktadır. İlk basamak PLA ve atık kâğıt lifinin hemiselüloz ve selüloz ile ilişkili iken özellikle %30 lif oranında oluşan ve devam eden basamak lignin ve selülozdan kaynaklanmaktadır. Şekil 4'de ise bu basamakların türevine ait grafikler görülmektedir.

Ayrıntılı bir inceleme için 1. basamak ve 2. basamağın spektrumları sırasıyla Şekil 5'de verilmiştir. PLA'nın bozunma basamağı kesik çizgi ile belirtilmiştir. PLA'nın 381 °C de pik oluşturduğu görülmektedir. Hesaplanan dönüm noktası sıcaklığı da 381.15 °C dir. Atık gazete kâğıdı ilavesi ile bu sıcaklığın azaldığı grafiklerden net bir şekilde görülmektedir. %10 ve %20 atık gazete kâğıdı lifi ilavesi ile pik sıcaklığı 367 °C' a düşmüştür. Hesaplanan dönüm noktası sıcaklıkları ise sırasıyla 365.45 °C ve 367.77 °C dir. %30 atık gazete kâğıdı lifi katkılı örneklerde pik sıcaklığı 365°C ye kadar düşmüştür ki hesaplanan dönüm noktası sıcaklığı daha düşük olup 362.89 °C'dir. Açıkça görüldüğü gibi atık gazete ilavesi örneklerin termal dayanımını daha da düşürmektedir. %100 PLA ile %70 PLA-%30 AGKL örneği arasında 18.26 °C gibi önemli bir sıcaklık farkı bulunmaktadır. Sıcaklıktaki bu düşüş büyük oranda atık gazete kâğıdının bileşiminden kaynaklanmaktadır. Gazete kâğıdı bilindiği gibi hemiselüloz, selüloz ve lignin içermektedir. PLA ise nişasta bazlı olup selüloza yakın bir bozunma sıcaklığına sahiptir. Hemiselülozlar çok kolay degrade olabilen bileşenler olup bozunma 220-315 °C arasında gerçekleşmektedir. Selüloz ise 315-400 °C arasında bozunmaktadır. AGKL katkılı örneklerin dönüm noktası sıcaklıklarının düşüşü bu piroliz sıcaklıklarından kaynaklanmaktadır. Atık gazete kâğıdı ilavesi ile özellikle %30 lif oranında Şekil 5 b'de görüldüğü gibi ikinci bir pik ve bozunma basamağı oluşmuştur. Bu pikin gazete kâğıdının içerdiği lignin kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Ligninin bilindiği gibi termal dayanımı yüksek olup 900 °C ye kadar çıkmaktadır (Yang ve ark. 2007).



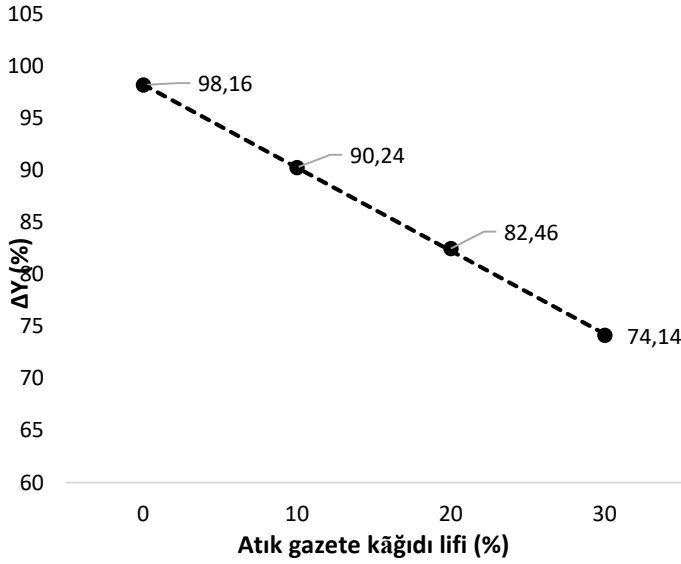
Şekil 5. PLA ve AGKL katkılı PLA kompozitlerin DTGA grafikleri

Şekil 6'da örneklerin bozunma piklerinin başlangıç ve sonlanma sıcaklıkları görülmektedir. PLA çok daha düzenli bir dallanma yapan polimer olmasından dolayı çok temiz ve daha dik bir pik oluşturmuştur. Bununla birlikte ortama PLA ve selüloz dışında çok amorf özellikte karmaşık bir dallanma gösteren hemiselüloz ve lignin içeren atık gazete kâğıdı lifi katkısı ile örneklerin pik genişliğinin çok daha geniş olduğu görülmektedir. Yukarıda açıklandığı gibi bu farklılık değişen piroliz sıcaklıklarından kaynaklanmaktadır. PLA da pik 315-418 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşirken, atık gazete kâğıdı lifi katkılı örneklerde 226-518 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşmiştir.

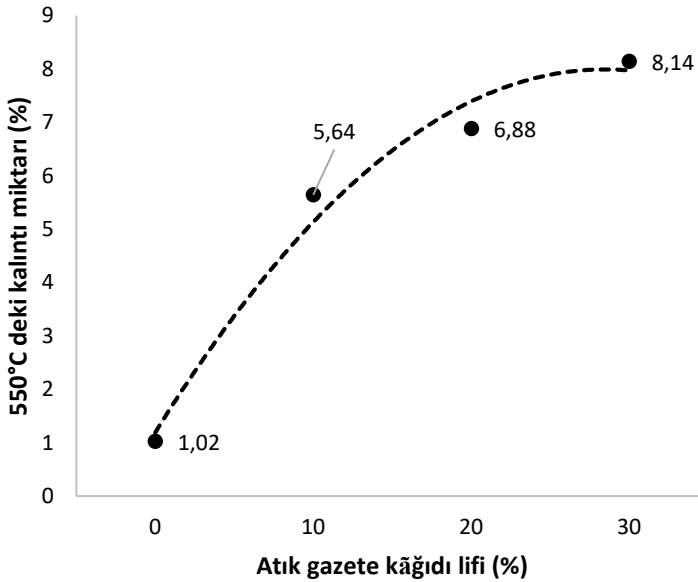
Şekil 6'da kompozit levhaların ΔY değerleri görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi artırılan lif oranı ile birlikte ΔY oranı doğrusal bir şekilde azalmaktadır. %98,16 olan PLA'nın bozunma oranı %10, %20 ve %30 AGKL oranı ile sırasıyla %90,24, %82, %46 ve %74,14 olarak belirlenmiştir. Ayrıca %30 lif oranında ikinci bir bozunma basamağı oluşmuş ve o basamaktaki bozunma oranı (ΔY) %3,46 olarak tespit edilmiştir.

Şekil 7'de kompozit levhaların termal analiz sonrası 550 °C'deki kalıntı miktarları görülmektedir. Atık gazete kâğıdı lifi oranının artırılması ile birlikte kül miktarının da

artış gösterdiği görülmektedir. Bunun nedeni bozunmanın tam olarak sonuçlanmamasıdır.



Şekil 6. Lif miktarının ΔY değeri üzerine etkisi



Şekil 7. Lif miktarının 550 °C sıcaklıktaki kalıntı madde miktarına etkisi

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri

Çalışmada tüm örnekler üç kademeli olarak önce 35 °C'den 250 °C'ye kadar ısıtılmış sonra geri soğutulmuş ve tekrar ısıtılmıştır. Çizelge 4'de kompozitlerinin DSC analizi sonuçları yer almaktadır.

PLA'nın 154 °C civarında eridiği, %10 AGKL ilavesi ile erime sıcaklığının 153 °C'ye düştüğü, %20 AGKL ile 152 °C'ye ve %30 AGKL ile 151 °C'ye düştüğü görülmektedir. Atık gazete kağıdının her %10 luk oranı ile erime sıcaklığının yaklaşık 1 °C azaldığı görülmektedir. PLA'nın pik yüksekliği oldukça düşük 0.75mW olarak ölçülmüştür. Dolgu maddesi olarak %10 atık gazete kağıdı ilavesi ile pik yüksekliği 1.73 mW'a ve %20 atık gazete kağıdı lifi ile birlikte 2.53 mW'a kadar çıkmıştır. %30 lif ilavesi ile kontrolün neredeyse dört katı oranda 3.92 mW pik yüksekliği ölçülmüştür.

Kontrol örneği olan PLA'nın kristallenliğinin oldukça düşük olduğu 120 °C civarında neredeyse hiç pik oluşturmamasından anlaşılmaktadır. Ortama atık gazete kağıdı lifi ilavesi ile kristalleşme artmakta ve pik oluşumu zayıf olsa da gözlenebilmektedir. 118-122 °C aralığında %30 atık gazete kağıdı lifi içeren örneklerde kristalleşme piki çok daha net bir şekilde görülmektedir. Kontrol örneğinin kristallenliği çok düşük olup ancak %3.02 olarak hesaplanmıştır. %10 atık gazete kağıdı lifi ile kristallenlik %7.63'e ve %20 lif oranıyla %15.98'e kadar çıkmıştır. %30 lif ilavesi ile kristallenlik en yüksek değerini almış ve %23.75 olarak hesaplanmıştır.

Çalışmada kullanılan PLA'nın literatürdeki birçok çalışmada kullanılan PLA'ya göre kristallenliğinin oldukça düşük olduğu hatta kristalleşme pikinin zorlukla seçilebildiği tespit edilmiştir. Zhang ve arkadaşları (2020) yaptıkları çalışmada PLA'nın tek başına kristallenliğini %39.3 olarak hesaplamışlardır. Oysaki bu çalışmada ancak %3.02 değerine ulaşılmıştır. Benzer şekilde onlarda yaptıkları çalışmada ortama ilave ettikleri lignoselülozik materyal ilavesi ile kristallenliğin daha da arttığını tespit etmişlerdir. Yapılan o çalışmada farklı olarak onlar ΔH_m değerinin lif ilavesi ile azaldığını tespit ederlerken bizim çalışmada artış göstermiştir (Zhang ve ark. 2020). Buna karşın PLA'nın düşük kristalizasyonu bilinen bir dezavantajdır (Wang ve ark. 2019). Aynı çalışmaya göre PLA'nın termal dayanımı da oldukça düşüktür. Wang ve arkadaşları (2019) yaptıkları çalışmada saf PLA'nın kristalizasyon pikinin çok geniş olduğunu bu yüzden fark edilmesinin zor olduğunu ve bunun nedeninin de çok yavaş kristalleşmesinden kaynaklandığını açıklamışlardır.

Çizelge 4. Kompozitlerinin termal ve kristallenlik özellikleri

	T	T	Pik	ΔH	X
	soğ.	erime,	yüks.erime,	erime,	corr.,
	°C	°C	mW	J/g	%
%100 PLA	-	153.9	0.75	2.81	3.02
%90 PLA-	127	152.9	1.73	6.39	7.63
%10 AGKL					
%80 PLA-	120	151.7	2.53	11.89	15.98
%20 AGKL					
%70 PLA-	118	151.2	3.92	15.46	23.75
%30 AGKL					

SONUÇ

Bu çalışmada, PLA'nın AGKL ile kullanılabilirliği mekanik, termal ve optik özellikler açısından araştırılmış ve diğer termoplastiklerle karşılaştırılmıştır.

- FTIR-ATR ile yapılan ölçümlerde, nişasta ve şeker bazlı PLA ile yine selüloz ve hemiselülozun hakim olduğu atık gazete kağıdının karakteristik piklerinin benzer bağ türlerinden dolayı örtüştüğü tespit edilmiştir.
- Kompozitlerin eğilme direnci sonuçları incelendiğinde atık gazete kağıdı lifi oranının eğilme direncini azalttığı belirlendi. Diğer taraftan diğer termoplastiklere göre daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir.
- Kompozitlerin eğilme elastikiyet modülü, ortama eklenen lif miktarı ile artış göstermiştir.
- Kompozitlerin çekme dirençleri dolgu maddesi ilavesi ile azalmıştır.
- Çekmede elastikiyet modülü değerleri dolgu maddesi ilavesi ile çok büyük bir değişime uğramamıştır.
- Bilindiği gibi PLA'nın en önemli dezavantajlarından birisi termal dayanımının düşük olmasıdır. Ortama ilave edilen atık gazete kağıdı ile termal dayanım daha da azalmıştır. PLA'nın 381.15 °C olan dönüm noktası sıcaklığı %30 atık gazete kağıdı lifi katkısı ile 362.89°C'a kadar düşmüştür. Ayrıca %30 lif oranında dönüm noktası 471 °C olan ikinci bir bozunma basamağı oluşmuştur. Dönüm noktası sıcaklığındaki düşüş ve ikinci pik atık gazete kağıdının içerdiği hemiselüloz ve ligninden kaynaklanmaktadır.

Ayrıca artırılan lif oranı kompozitlerin 550 °C'deki kalıntı miktarlarını da artırmıştır.

•DSC analiz sonuçları irdelendiğinde atık gazete kağıdı lifinin camı geçiş sıcaklığını bir derece azalttığı ve soğumayı yavaşlattığı tespit edilmiştir. Kristallenme piki ortama ilave edilen atık gazete kağıdı lifi ile daha belirginleşmiştir. Erime ile ilgili pik sıcaklıkları ortama ilave edilen atık gazete kağıdı lifi oranı ile birlikte 154 °C'den 151 °C' ye gerilerken pik yüksekliği artırılan lif ile birlikte artmıştır. PLA' nın hesaplanan kristallenliği çok düşük olup %3.02 iken %30 lif oranıyla %23.75'e kadar çıkmıştır.

•Levhaların ayrıca optik özellikleri de belirlenmiştir. PLA geçirgen bir malzeme iken lif ilavesi ile geçirgenlik azalmaktadır. ISO parlaklığı bu nedenle %10 lif ilavesi ile kontrole göre %55'ten %5.15'e düşmüş ve oranın %30'a artırılması ile parlaklık %6.07'ye çıkmıştır. Örneklerin sarılık değeri artırılan lif oranı ile birlikte artmıştır. CIE L*a*b renk koordinatı değerlerine göre örneklerin koyu yeşil rengi içerdiği tespit edilmiştir.

BİLGİLENDİRME

Bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası FBA-2020-8464 dir. Ayrıca, bu çalışma Hüseyin Emrah YILDIZ'ın Artvin Çoruh Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı'ndaki "Atık Gazete Kağıdı Liflerinin Biyokompozit Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması" başlıklı yüksek lisans tezinden üretilmiştir. Bu çalışma IV. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresinde sunulmuştur.

KAYNAKLAR

- ASTM D 638 (2004) Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM International: West Conshohocken, PA.
- ASTM D 790 (2004) Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. ASTM International: West Conshohocken, PA.
- Chaharmahali M, Mirbagheri J, Tajvidi M, Najafi SK, Mirbagheri (2010) Mechanical and physical properties of wood-plastic composite panels. Journal of Reinforced Plastics and Composites 29:310-319.
- Güler Ç, Çobanoğlu Z (1997) Plastikler: Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, No:46, Ankara, ISBN 975-8088-51-3.
- Gümüşderelioğlu M, Kesgin D (2004) Çevreyle dost polimerler. Bilim ve Teknik 438: 82-84.

- Gümüşderlioğlu M (2012) Biyoplastikler. Polimer Bilim ve Teknolojisi, Ders Notları, Hacettepe Üniversitesi, 76-79.
- Huda MS, Mohanty A, Drzal LT, Misra M (2005a) Mechanical and thermo-mechanical studies of poly(lactic acid) PLA/talc/recycled newspaper fiber hybrid composites, In: Global Environmental Conference, USA, 1-12.
- Huda MS, Drzal LT, Misra M, Mohanty AK, Williams K, Mielewski DF (2005b) A study on biocomposites from recycled newspaper fiber and poly(lactic acid). Industrial & Engineering Chemistry Research 44:5593-5601.
- ISO/ DIS 2470 (1997) Paper, Board and Pulps- Measurement of Diffuse Blue Reflectance Factor (ISO Brightness).
- ISO/CD 5631 (2015) Paper and Board-Determination of Colour by Diffuse Reflectance –Part 1:Indoor Daylight Conditions(C/2 degrees).
- Liang CY, Marchessault RH (1959) Infrared spectra of crystalline polysaccharides. 2 Native cellulose in the region from 640 to 1700 cm⁻¹. Journal of Polymer Science 39:269-278.
- Luengo JM, García B, Sandoval A, Naharro G, Olivera ER (2003) Bioplastics from microorganisms. Current Opinion in Microbiology 6: 251–260.
- Mandelkern L (1964) Crystallization of Polymer. Series in Advanced Chemistry. New York: McGraw-Hill.
- Marchessault RH, Liang CY (1962) The infrared spectra of crystalline polysaccharides VIII. Xylans. Journal of Polymer Science 59:357-378.
- Özdemir N, Erkmen J (2013) Yenilenebilir biyoplastik üretiminde alglerin kullanımı. The Black Sea Journal of Sciences 3 (8): 89-104.
- Park CW, Youe WJ, Kim SJ, Han SY, Park JS, Lee EA, Kwon GJ, Kim YS, Kim NM, Lee SH (2019) Effect of lignin plasticization on physico-mechanical properties of lignin/poly(lactic acid) composites. Polymers 11:2089.
- Pei L, Schmidt M, Wei W (2011) Conversion of biomass into bioplastics and their potential environmental impacts. Biotechnology of Biopolymers 3:58- 74.
- Pesman E, Güleç T (2019) The effects of ink presence on mechanical, physical, morphological and thermal properties of office and newspaper fiber-polypropylene composites. Materials Science (Medziagotyra) 25(2):195-201.
- Peşman E, Şahinbaş S (2017) Alkali muamele edilmiş eski gazete kağıdı lifleri ile takviye edilmiş yüksek yoğunluklu polietilen kompozitlerinin fiziksel, mekanik ve termal özellikleri, In: IV. IMCOFE International Multidisciplinary Congress of Eurasia, Roma.
- Rahman MM, Afrin S, Haque P, Islam MM, Islam MS, Gafur MA (2014) Preparation and characterization of jute cellulose crystals-reinforced poly(l-lactic acid) biocomposite for biomedical applications. International Journal of Chemical Engineering 842147.
- Sarasa J, Gracia JM, Javierre C (2008) Study of the biodegradation of a bioplastic material waste. Bioresource Technology 100: 3764-3768.
- Shen L, Haufe J, Patel M (2009) Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation.
- Tekinalp HL, Meng X, Lu Y, Kunc V, Love LJ, Peter WH, Ozcan A (2019) High modulus biocomposites via additive manufacturing: Cellulose nanofibril networks as “microsponges”. Composites Part B 173:106817.
- Wang G, Zhang D, Li B, Wan G, Zhao G, Zhang A (2019) Strong and thermal-resistance glass fiber-reinforced polylactic acid (PLA) composites enabled by heat treatment. International Journal of Biological Macromolecules 129:448-459.
- Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH, Zheng C (2007) Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. Fuel 86(12):1781-1788.
- Zabihzadeh SM (2010) Flexural properties and orthotropic swelling behavior of bagasse/thermoplastic composites. Bioresources 5(2):650-660.
- Zhang X, Li S, Xu C, Li J, Wang Z (2020) Study on mechanical and the thermal properties of poly(lactic acid)/office waste paper fiber composites. Journal of Applied Polymer Science e49390.