



**3D YAZICILAR İÇİN AHŞAP BİYO-KOMPOZİT
FİLAMENT ÜRETİMİ VE
BAZI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Veysel TOKDEMİR

**2022
DOKTORA TEZİ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı
Doç.Dr. Suat Altun**

**3D YAZICILAR İÇİN AHŞAP BİYO-KOMPOZİT
FİLAMENT ÜRETİMİ VE
BAZI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Veysel TOKDEMİR

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında
Doktora Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Suat Altun**

**KARABÜK
OCAK 2022**

Veysel TOKDEMİR tarafından hazırlanan “3D YAZICILAR İÇİN AHŞAP BİYO-KOMPOZİT FİLAMENT ÜRETİMİ VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Suat ALTUN

Tez Danışmanı, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Orman Endüstri Mühendisliği Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir. 17/01/2022

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Şeref KURT (KÜ)

Üye : Prof. Dr. Deniz AYDEMİR (BÜ)

Üye : Doç. Dr. Hüseyin YÖRÜR (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. Suat ALTUN (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. Raşit ESEN (KBÜ)

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Veysel TOKDEMİR

ÖZET

Doktora Tezi

3D YAZICILAR İÇİN AHŞAP BİYO-KOMPOZİT FİLAMENT ÜRETİMİ VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Veysel TOKDEMİR

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Suat ALTUN

Ocak 2022, 136 sayfa

Bu çalışmada, 3D, FDM (fused deposition modelling) yazıcılar için ahşap katkılı biyo filamentler üretilmiştir. PLA (polilaktik asit) ve biyo TPU (termoplastik poliüretan) matris olarak kullanılmış, lignin (L) ve arboform (ARB) ağırlıkça %10 oranında matrislere eklenmiştir. Ligninin toz formda olması sebebiyle ve daha homojen bir karışım elde edebilmek amacıyla PLA ve biyo TPU'nun bir kısmı öğütülerek toz hale getirilmiştir. ARB karışımları için granül formda polimerler kullanılmıştır. Elde edilen fiziki karışımlar eriyik karıştırma işlemi için çift vidalı ekstrüder de çekilmiş ve granül hale getirilmişlerdir. Sonrasında elde edilen biyo-kompozitlerin bir kısmı tek vidalı ekstrüderde 1,75mm çapında filamentler haline getirilmiş, bir kısmı da enjeksiyon kalıplama ile numune üretiminde kullanılmıştır. Elde edilen biyo-kompozitlerin, ve 3D yazdırılmış örneklerin yoğunluk, su alma ve boyutsal stabilizasyon, yazdırma

doğruluğu, çekme dayanımı, termal özellikleri (DSC, TGA/DTA), SEM görüntüleri ve biyobozunma özellikleri incelenmiştir. Ayrıca yazdırma parametrelerinin çekme direnci üzerine etkisini incelemek amacıyla, iki farklı sıcaklık parametresi ve 2 farklı yazdırma hızı kullanılarak örnekler yazdırılmış ve sonuçları incelenmiştir.

Yapılan testler sonucunda, L ve ARB katkılarının saf PLA ve TPU ya kıyasla termal bozunma sıcaklıklarını düşürdüğü, L katkısının PLA matrisinin erime sıcaklığını az da olsa düşürdüğü, ARB katkısının ise artırdığı, hem enjeksiyon prosesinden elde edilen örneklerde, hem de yazdırılmış örneklerde L ve ARB katkılarının mekanik özelliklerde düşüşe sebep oldukları belirlenmiştir. Özellikle L katkısının TPU matrisli örneklerde zayıf TPU-L ara yüz bağından dolayı ciddi oranda değerleri düşürdüğü tespit edilmiştir. Yazdırma parametrelerinin mekanik özellikler üzerine etkileri değerlendirildiğinde, her iki matriste de en yüksek mekanik değerlerin düşük yazdırma hızı ve düşük yazdırma sıcaklıklarında elde edildiği belirlenmiştir. SEM mikrograflarında PLA matrisli örneklerde hem katmanlar arası yapışmanın hem de dolgu geometrisi ile perimetre arası yapışmanın verimli şekilde gerçekleştiği; TPU matrisli örneklerde ise özellikle TPU-L örneklerin yazdırılmış örneklerinde katmanlar arası yapışmanın zayıf olduğu, ancak doldurma geometrisi ile perimetre arası yapışmanın verimli gerçekleştiği görülmüştür. Hem PLA, hem de TPU matrisli örneklerde yazdırılmış örneklerin özelliklerinin, enjeksiyon kalıplama ile üretilen örneklerle kıyaslanabilir olduğu görülmüştür.

Anahtar Sözcükler : PLA, biyo TPU, TPU, ahşap filament, FDM ahşap filament, yazdırma parametreleri, termal analizler, biyo-kompozitler, lignin, arboform

Bilim Kodu : 120403

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

WOOD BIO-COMPOSITE FILAMENT PRODUCTION FOR 3D PRINTER AND EXAMINATION OF SOME PROPERTIES

Veysel TOKDEMİR

**Karabük University
Institute of Graduate Programs
Department of Forest Industrial Engineering**

Thesis Advisor:

Assoc.Prof.Dr. Suat ALTUN

January 2022, 136 pages

In this study, wood-based bio-filaments were produced for 3D, FDM (fusion deposition modeling) printers. PLA (polylactic acid) and bio TPU (thermoplastic polyurethane) were used as matrices, lignin (L) and arboform (ARB) were added to the matrices at a rate of 10% by weight. Because lignin is in powder form and in order to obtain a more homogeneous mixture, some of PLA and bio TPU were ground into powder. Polymers in granular form were used for ARB mixtures. The resulting physical mixtures were extruded and granulated in a twin screw extruder for the melt mixing process. Afterwards, some of the obtained bio-composites were turned into filaments with a diameter of -1.75 mm in a single screw extruder, and some were used

in injection molding processes. Density, water absorption and dimensional stabilization, printing accuracy, tensile strength, thermal properties (DSC and TGA/DTA), SEM analyzes and biodegradation properties of the obtained biocomposites and 3D printed samples were investigated. In addition, in order to examine the effect of printing parameters on tensile strength, samples were printed using two different temperature parameters and 2 different fill rates and the results were examined.

As a result of the tests, it was found that L and ARB additives decreased the thermal degradation temperatures compared to pure PLA and TPU. L additive slightly decreased the melting temperature of the PLA matrix, and ARB additive increased, both in the samples obtained from the injection process and in the printed samples. It was observed that they caused a decrease in mechanical properties, especially the L additive significantly reduced the values in TPU matrix samples due to the weak TPU-L interface bond. It was seen that the highest mechanical values were obtained at low printing speed and low printing temperatures in both matrices. In the SEM micrographs, it was observed that both interlayer adhesion and interlayer adhesion between the filler geometry and the perimeter were realized efficiently in PLA matrix samples. The interlayer adhesion was weak especially in the printed samples of the TPU-L samples, but the adhesion between the filling geometry and the perimeter was efficient. Properties of the printed samples in both PLA and TPU matrices samples were found to be comparable to injection molded samples.

Key Word : PLA, biyo TPU, TPU, lignin, arboform, wooden filament, printing parameters, thermal analyses, biyo-composites,

Science Code : 120403

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araőtırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıőmamı bilimsel temeller ışığında őekillendiren sayın hocam Doç. Dr. Suat ALTUN'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Malzeme tedariki ve analizlerin yorumlanmasında yardımlarını esirgemeyen kıymetli hocalarım Prof.Dr. Deniz AYDEMİR ve Doç.Dr. Hüseyin YÖRÜR' e, ayrıca her konuda yanımda olan kıymetli arkadaşım Arő.Gör. Fatih Huzeyfe ÖZTÜRK'e teőekkürü borç bilirim.

Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Merkezine, KBÜBAP-17-DR-407 kodlu proje desteği için teşekkür ederim.

Sevgili eőim Huriye TOKDEMİR, kızlarım Ayőe Sena ve Ceyda TOKDEMİR'e bu uzun süreçte yanımda oldukları ve desteklerini eksik etmedikleri için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
KISALTMALAR	xx
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	4
EKLEMELİ İMALAT	4
2.1. EKLEMELİ İMALAT YÖNTEMLERİ	5
2.1.1. Eriyik Yığıma Modelleme (FDM).....	6
2.1.2. Seçici Lazer Sinterleme (SLS).....	8
2.1.3 Direkt Metal Lazer Sinterleme (DMLS).....	9
2.1.4 Stereolitgrafi (SLA).....	11
2.1.5 Poly Jet-İnk Jet Baskı	12
2.1.6 Three Dimensional Printing (3DP).....	13
2.1.7 Lamine Nesne İmalatı (LOM)	15
2.2.8 Elektron Işını Eritme (EBM)	16
2.2. FDM 3D YAZICILARDA KULLANILAN KOMPOZİT MALZEMELER..	
.....	18
2.2.1. Kompozit Filament Matris Malzemeleri	19
2.2.1.1 Polilaktik Asit (PLA)	19

2.2.1.2. Termoplastik Poliüretan (TPU).....	22
2.2.2. Kompozit Filamentlerde Kullanılabilecek Ahşap Kökenli Katkı Maddeleri.....	26
2.2.2.1. Lignin.....	26
2.2.2.2. Arboform®	28
2.2.2. Ahşap Katkılı Filamentler.....	30
BÖLÜM 3	32
LİTERATÜR ÖZETİ.....	32
BÖLÜM 4	42
MATERYAL VE METOD	42
4.1. MATERYAL.....	42
4.1.1. Matrisler.....	42
4.1.1.1. Polilaktik Asit (PLA)	43
4.1.1.2. Biyobazlı Termoplastik Poliüretan (Biyo TPU)	44
4.1.2. Katkı Maddeleri	45
4.1.2.1.Lignin.....	46
4.1.2.2. Arboform® LV-4.....	46
4.2. METOD.....	47
4.2.1. Matrislerin Öğütülmesi ve Fiziksel Karışımların Hazırlanması.....	48
4.2.2. Eriyik Akış İndeksi (Melt Flow Index)	50
4.2.3. Biyo-kompozitlerin Hazırlanması	51
4.2.4. Enjeksiyon Kalıplama ile Test Örneklerinin Hazırlanması	52
4.2.5. Filamentlerin Hazırlanması	53
4.2.6. Test Örneklerinin Yazdırılması	54
4.2.7. Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi	57
4.2.7.1. Özgül Ağırlığın (Bağıl Yoğunluğun) ve Yoğunluğun Belirlenmesi	57
4.2.7.2. Su Alma ve Boyutsal Stabilizasyon.....	59
4.2.7.3. Yazdırma Doğruluğunun Belirlenmesi.....	61

	<u>Sayfa</u>
4.2.7. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi.....	62
4.2.8. Termal Özelliklerin Belirlenmesi	64
4.2.8.1. DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri).....	64
4.2.8.2. TGA/DTA (Termogravimetrik Analiz, Diferansiyel Termal Analiz) Analizi.....	65
4.2.9. Morfolojik Karakterizasyon.....	66
4.2.10. Biyodegradasyon	66
4.2.10.1. Örneklerin ve Reaktörlerin Hazırlanması,	66
4.2.11.2. Hesaplamalar.....	70
4.2.12. Verilerin Analizi	71
BÖLÜM 5	73
BULGULAR.....	73
5.1.FİZİKSEL ÖZELLİKLER	73
5.1.1.Kompozitlerin Yoğunluğu ve Özgül Ağırlığı.....	73
5.1.2. Su Alma ve Boyutsal Stabilizasyon.....	74
5.1.3.Yazdırma Doğruluğunun Belirlenmesi.....	79
5.2.MEKANİK ÖZELLİKLER.....	80
5.3.TERMAL ÖZELLİKLER	101
5.3.1. DSC Analizi.....	101
5.3.2. TGA-DTG Analizi.....	103
5.4. MORFOLOJİK KARAKTERİZASYON	104
5.4.1. SEM Analizi	104
5.6. BİYODEGRASYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	106
5.6.1. Tüketilen Hidroklorik Asit Miktarı	107
5.6.2. Evrimleşen Karbondioksit Miktarı	109
BÖLÜM 6	115
SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	115
KAYNAKLAR	118
EK AÇIKLAMALAR A	128

Sayfa

BİYODEGRASYONDA TÜKETİLEN HİDROKLORİK ASİT ve EVRİMLEŞEN CO ₂ MİKTARLARI.....	128
ÖZGEÇMİŞ	135

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. FDM yazıcı şeması [16].....	7
Şekil 2.2. SLS cihazı [17].	9
Şekil 2.3. DMLS cihazı [18].	10
Şekil 2.4. SLA cihazı [20].....	12
Şekil 2.5. Poly jet cihazı [21].	13
Şekil 2.6. 3DP cihazı [14].	14
Şekil 2.7. LOM cihazı [14].	15
Şekil 2.8. EBM cihazı [14].....	16
Şekil 2.9. L ve D laktik asitten pla sentezi [31].	20
Şekil 2.10. Biyobazlı termoplastik poliüretan formülü [49].	22
Şekil 2.11. Biyobazlı termoplastik poliüretan yapısı [49].....	22
Şekil 2.12. Ön polimer (iki adım) poliüretan üretim süreci.	25
Şekil 2.13. Ligninin (monolignollerin) üç ana öncüsü ve bunların lignin polimerlerindeki karşılık gelen yapıları [57].....	28
Şekil 4.1. Granul haldeki pla.....	44
Şekil 4.2. Granül haldeki biyo tpu	45
Şekil 4.3. Organasolv lignin.....	46
Şekil 4.4. ARB 1v-4.....	47
Şekil 4.5. (a) Öğütücü, (b) PLA'nın sıvı azot içerisinde bekletilmesi, (c) Öğütülmüş matris (PLA), (d) Sarsak elek.....	49
Şekil 4.6. (a) Çok yönlü mekanik karıştırıcı, (b) Granül karışımlar, (c) Toz karışımlar	50
Şekil 4.7. (a) Çift vidalı ekstrüder, (b) Kırıcı.....	51
Şekil 4.8. (a) TPU-L Biyokompozit, (b) PLA-ARB biyokompozit.....	52
Şekil 4.9. Enjeksiyon kalıplama cihazı	52
Şekil 4.10. Tek vidalı ekstrüder	54
Şekil 4.11. Üretilen filamentler (a) PLA-ARB, (b) PLA-L, (c) Saf PLA, (d) TPU-ARB, (e) TPU-L, (f) Saf TPU	54
Şekil 4.12. 3D Baskıların yapıldığı 3D printer	55
Şekil 4.13. 3D yazıcıda yazdırılan örneklerin yazdırma parametreleri.....	56

Şekil 4.14. Özgül ağırlık ve yoğunluğun belirlenmesi.....	59
Şekil 4.15. Su alma ve boyutsal stabilizasyon örnekleri yazdırma eksenleri.....	60
Şekil 4.16. Yazdırma doğruluğu kontrolü örnekleri	61
Şekil 4.17. Çekme testi numune boyutları (mm)	63
Şekil 4.18. 3D Yazıcıda yazdırılan çekme testi örnekleri.....	63
Şekil 4.19. Mettler Toledo DSC 1/700.....	64
Şekil 4.20. Mettler-Toledo/TGA/DSC 1 HT	66
Şekil 4.21. Toprak pH değeri ölçümü.	67
Şekil 4.22. Biyodegrasyon testi örnekleri, (a) ARB, (b) Saf PLA, (c) PLA-L, (d) PLA-ARB, (e) Saf L, (f) Saf TPU, (h) TPU-L, (i) TPU-ARB.....	68
Şekil 4.23. Biyodegrasyon reaktörleri.....	69
Şekil 4.24. Reaktör yerleşim şeması: (1) Potasyum hidroksit, (2) Saf su, (3) Numune içeren toprak.	69
Şekil 4.25. Titrasyon işlemi.	70
Şekil 5.1. Biyo-kompozitlerin su alma oranları (%)	75
Şekil 5.2. Suda bekletmede boyut artışı (%)	77
Şekil 5.3. Yazdırma sırasında oluşan boşluklar	79
Şekil 5.4. Çekme dayanımı değişimi (N/mm ²).	81
Şekil 5.5. Kopmada uzama değerleri değişimi (%).....	84
Şekil 5.6. (a) PLA matrisli örneklerin Gerilme-Uzama eğrileri, (b) TPU matrisli örneklerin Gerilme-Uzama eğrileri.	86
Şekil 5.7. DSC analizi sonuçları, (a) PLA matrisli kompozitler, (b) TPU matrisli kompozitler.....	102
Şekil 5.8. TGA/DTG analizi sonuçları, (a) PLA matrisli kompozitler, (b)TPU matrisli kompozitler	104
Şekil 5.9. (a) PLA, (b) PLA-L, (c) PLA-ARB, (d) TPU, (e) TPU-L, ve (f) TPU-ARB	105
Şekil 5.10. Biyobozunurluk testinde reaktörlerden elde edilen HCl miktarları.....	108
Şekil 5.11. Kontrol (Toprak) Reaktöründen evrimleşen CO ₂	110
Şekil 5.12. Kontrol (Toprak) Reaktöründen evrimleşen kümülatif CO ₂	110
Şekil 5.13. PLA Matrisli Biyo-kompozitlerden evrilen CO ₂	111
Şekil 5.14. PLA Matrisli Biyo-kompozitlerden evrilen kümülatif CO ₂	111
Şekil 5.15. TPU Matrisli Biyo-kompozitlerden evrilen CO ₂	113
Şekil 5.16. TPU Matrisli Biyo-kompozitlerden evrilen kümülatif CO ₂	113
Şekil 5.17. ARB ve L katkılarından evrilen CO ₂	114

	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.18. ARB ve L katkılarından evrilen kümülatif CO ₂	114
Şekil 6.1. Elde edilen filamentlerden yazdırılan örnekler.....	115

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2. 1. ASTM standartları eklemeli imalat teknolojisi sınıflandırması [15]	6
Çizelge 4.1. Purapol lx175 pla özellikleri [98]	43
Çizelge 4.2. Biyobazlı tpu özellikleri.....	45
Çizelge 4.3. ARB lv4 özellikleri	47
Çizelge 4.4. Matrislere eklenen katkı maddeleri ve oranları	48
Çizelge 4.5. Matris ve katkı karışımlarının MFI değerleri.....	51
Çizelge 4.6. Tek vidalı ekstruder uygulama parametreleri	53
Çizelge 4.7. Xperia 3D printer teknik bilgiler [103].....	56
Çizelge 4.8. 3D yazıcıda yazdırılan örneklerin yazdırma parametreleri.....	56
Çizelge 5.1. Kompozitlerin ağırlık ve yoğunlukları.....	73
Çizelge 5.2. Biyo-kompozitlerin su alma oranları (%)	74
Çizelge 5.3. Suda bekletmede boyut artışı değerleri (%).....	77
Çizelge 5.4. PLA matrisli örneklerin RMS hataları	79
Çizelge 5.5. PLA matrisli enjeksiyon ve 3D baskı prosesleriyle elde edilmiş örneklerin maksimum çekme dayanımı, kopmada uzama değerleri ve homojenlik grupları.	82
Çizelge 5.6. TPU matrisli enjeksiyon ve 3D baskı prosesleriyle elde edilmiş örneklerin maksimum çekme dayanımı, kopmada uzama değerleri ve homojenlik grupları.	83
Çizelge 5.7. PLA matrisli enjeksiyon kalıplama örneklerinde çekme dayanımına ait varyans analizi sonuçları	87
Çizelge 5.8. PLA matrisli enjeksiyon kalıplama örneklerinde çekme dayanımı homojenlik grupları	88
Çizelge 5.9. TPU matrisli enjeksiyon kalıplama örneklerinde çekme direncine ait varyans analizi sonuçları	88
Çizelge 5.10. TPU matrisli enjeksiyon kalıplama örneklerinde çekme direnci homojenlik grupları	89
Çizelge 5.11. PLA matrisli örneklerde yazdırma parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları.....	89
Çizelge 5.12. PLA matrisli örneklerde yazdırma parametrelerine göre çekme dayanımı homojenlik grupları	90
Çizelge 5.13. TPU matrisli örneklerde yazdırma parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları.....	91

Çizelge 5.14. TPU matrisli örneklerde yazdırma parametrelerine göre çekme dayanımı homojenlik grupları	91
Çizelge 5.15 PLA matrisli örneklerde yazdırma parametrelerinin kopmada uzama değerlerine etkisine ait varyans analizi sonuçları.....	92
Çizelge 5.16. PLA matrisli örneklerde yazdırma parametrelerine göre kopmada uzama homojenlik grupları.....	92
Çizelge 5.17. TPU matrisli örneklerde yazdırma parametrelerinin kopmada uzama değerlerine etkisine ait varyans analizi sonuçları.....	93
Çizelge 5.18. TPU matrisli örneklerde yazdırma parametrelerine göre kopmada uzama homojenlik grupları.....	94
Çizelge 5.19. PLA matrisli enjeksiyon kalıplama örneklerinde kopmada uzama değerlerine ait varyans analizi sonuçları	95
Çizelge 5.20. PLA matrisli enjeksiyon kalıplama örneklerinde kopmada uzama homojenlik grupları	95
Çizelge 5.21. TPU matrisli enjeksiyon kalıplama örneklerinde kopmada uzama değerlerine ait varyans analizi sonuçları	95
Çizelge 5.22. TPU matrisli enjeksiyon kalıplama örneklerinde kopmada uzama homojenlik grupları	96
Çizelge 5.23. PLA örneklerinde üretim parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları	96
Çizelge 5.24. PLA Örneklerde üretim parametrelerine göre çekme dayanımı homojenlik grupları	97
Çizelge 5.25. PLA-L örneklerinde üretim parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları.....	97
Çizelge 5.26. PLA-L Örneklerde üretim parametrelerine göre çekme dayanımı homojenlik grupları	98
Çizelge 5.27. PLA-ARB örneklerinde üretim parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları.....	98
Çizelge 5.28. PLA-ARB Örneklerde üretim parametrelerine göre çekme dayanımı homojenlik grupları	98
Çizelge 5.29. TPU örneklerinde üretim parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları	99
Çizelge 5.30. TPU Örneklerde üretim parametrelerine göre çekme dayanımı homojenlik grupları	99
Çizelge 5.31. TPU-L örneklerinde üretim parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları.....	100
Çizelge 5.32. TPU-L Örneklerde üretim parametrelerine göre çekme dayanımı homojenlik grupları	100

Sayfa

Çizelge 5.33. TPU-ARB örneklerinde üretim parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları.....	101
Çizelge 5.34. TPU-ARB Örneklerde üretim parametrelerine göre çekme dayanımı homojenlik grupları	101

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

C	: Karbon
O ₂	: Oksijen
H	: Hidrojen
CO ₂	: Karbondioksit
KOH	: Potasyum Hidroksit
HCl	: Hidroklorik Asit
mL	: Mililitre
µL	: Mikrolitre
H ₂ O	: Su
CH ₄	: Metan gazı
K ₂ CO ₃	: Potasyum Karbonat
KCl	: Potasyum Klorür
H ₂ O ₃	: Dihidrojen Trioksit

KISALTMALAR

PHA	: Polihidroksialkonat
T _m	: Erime Sıcaklığı
T _g	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
LDPE	: Düşük Yoğunluklu Polietilen
PE	: Polietilen
PP	: Polipropilen
PS	: Polistren
DMF	: Dimetilformamid
DMAc	: Dimetilasetamid
SS	: Sert Segment
YS	: Yumuşak Segment
L	: Lignin
Arb	: Arboform LV-4
LW	: Sıvı Ahşap
CNF	: Selüloz Nanofibril
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DTG	: Diferansiyel Termal Gravimetri
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
CNC	: Computer Numeric Control
FDM	: Eriyik Yığılma Modelleme
SLS	: Seçici Lazer Sinterleme
DLP	: Dijital Işık İşleme
SLA	: Stereolithography
PLA	: Polilaktik Asit
ABS	: Akrlonitril Bütadien Stiren
TPU	: Termoplastik Poliüretan
BDT	: Bilgisayar Destekli Tasarım
AM	: Additive Manufacturing (Eklemeli İmalat)
CAD	: Computer Aided Design (Bilgisayar Destekli Tasarım)
DMLS	: Direkt Metal Lazer Sinterleme
SLM	: Seçici Lazer Sinterleme

LDF : Düşük Yoğunluklu Lif Levha
MDF : Orta Yoğunluklu Lif Levha
3DP : 3 Boyutlu Baskı
DMA : Dinamik Mekanik Analiz
FTIR : Furier Transform Infra-red Spektroskopisi
XRD : X Işını Kırınımı
MFI : Eriyik Akış İndeksi
ISO : Uluslararası Standardizasyon Kuruluşu
ASTM: Amerikan Standardizasyon Enstitüsü
DIN : Alman Standardizasyon Enstitüsü
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
RMS : Root Mean Square (Karekökler Ortalaması)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Ahşap, doğal ve estetik olması, kolay işlenebilirliği ve yenilenebilir bir malzeme olması sebebiyle insanoğlunun varoluşundan itibaren vazgeçilmez bir malzeme olmuştur. Ancak artan nüfusa paralel olarak ahşap malzemeye ihtiyaç da artmış, verimli ve etkili kullanılması zorunlu hale gelmiştir. Ahşap malzemeyi koruma ve etkili kullanma yöntemlerinden biri de mümkün olduğunca az fire ile ürün elde etmektir.

Talaşlı üretim yöntemleri öngörülen ürün şeklini elde etmek için parçadan istenmeyen yerlerin kaldırılmasıyla karakterize edilir. Ahşap işleme aletlerinin çoğu talaşlı üretime dayanmaktadır, CNC (Computer Numeric Control) freze ve tormalama, ahşap oyma, veya zımparalama bu yöntemlere örnektir. Elde edilen ahşap parçalar birleştirildiğinde genellikle mobilya ve çeşitli dekorasyon öğeleri elde edilir. Bunun aksine, stereolitografi ve eriyik yığıma modelleme (FDM) gibi eklemeli imalatlarda, malzeme bileşenleri, malzemenin katman katman biriktirilmesiyle veya kaynaştırılmasıyla elde edilir [1]. Eklemeli imalatın, yani 3D baskının avantajları açıktır. Talaşlı imalatın aksine aşırı karmaşık ürünler üretilebilir, bu da 3D baskıyı düşük hacimli özelleştirilmiş ürünlerin prototiplerini geliştirmek için ideal hale getirir. Parça karmaşıklığı ne kadar fazlaysa, 3D baskının talaşlı üretime göre avantajı daha fazladır. [2].

Eklemeli imalat, bir ürünün hem üretim süresini hem de maliyetini düşürmek için oldukça büyük bir potansiyele sahiptir. Bu teknoloji için birçok yöntem kullanılmakta olup, yöntemler arasındaki farklılıklar genellikle katmanların nasıl oluşturulduğu ile ilgilidir. Seçici lazer sinterleme (Selective Laser Sintering (SLS)), eriyik yığıma modelleme (Fused Deposition Modeling (FDM)), Stereolithography (SLA), dijital ışık işleme (Digital Light Processing (DLP)) teknolojileri eklemeli imalat için en çok

uygulanan teknolojiler arasındadır. 3 Boyutlu Baskı teknolojisi yöntemlerinden biri de dünya da en çok kullanılan ve ekonomik anlamda daha ulaşılabilir olduğu için FDM (Eriyik Yığılma Yöntemi) baskı teknolojisidir. Eriyik yığılma modelleme yöntemi birleştirme yoluyla yığılma teknolojisi olup, bu yöntemde ısı ile şekil alabilen termoplastik (PLA, ABS vb.) malzemeler kullanılmaktadır [3]. Basılacak objenin kullanım amacı ve özelliklerine göre farklı materyaller tercih edilmektedir. Esnek yapısı nedeni ile TPU; tamamen biyo bozunur ve biyo kaynaklı olması sebebiyle ise PLA yoğun ilgi görmektedir. Ancak üretim maliyeti, gevrekliği, zayıf ısı direnci ve çekme özellikleri sebebiyle PLA'nın, yine yüksek maliyet, sınırlı mekanik özellikler ve yazdırma sırasında yaşanan problemler sebebiyle ise TPU'nun 3D baskıda kullanımını sınırlıdır [4,5].

Günümüz üretim yöntemlerinde maliyeti azaltmak ve üretim sürecinin çevre dostu olması önemlidir. Son yıllarda petrol kökenli ürünlerin tükenmesi ve petrol rezervlerinin sınırlı olması plastik üretiminde etkili olmuştur. Petrol esaslı ve fosil yakıtlara bağımlı olarak üretilen plastiklerin doğada bozunma sürelerinin uzun olması, çevrede birikmesi ve çevreye verdiği zararlardan dolayı çevre kirliliğinin en önemli nedenlerinden biridir. Bu dezavantajların etkisiyle son yıllarda doğal kaynaklı, yenilenebilir polimerler, diğer deyişle biyo kökenli biyoplastiklerin üretimi ve kullanımını gündeme gelmekle birlikte araştırmacıların da yoğun ilgi odağı haline gelmiştir. Petrol bazlı ürünlerden sonra, sentetik polimerlerden hazırlanan plastik ürünler ucuzluk, işlenebilirlik kolaylığı ve çeşitliliği gibi çok sayıda avantaja sahip olması sebebiyle biyo esaslı kaynaklar üzerinde önem artmaktadır [6]. Doğal polimerlerin en önemli avantajları çevreyle dost malzemeler olması, çoğunun suda çözünmesi ve bu nedenle de doğada çok hızlı bozunmaları olmakla birlikte bu durum uzun süreli kullanım gerektiren uygulamalar açısından önemli dezavantajlarındandır [6].

Odun tozu, kenevir ve keten lifi, hindistan cevizi kabuğu gibi doğal atık tarımsal atıklar polimerlere eklenerek biyolojik olarak daha hızlı parçalanabilen kompozit malzemeler elde edilebilmektedir [84]. Odun-plastik kompozit malzeme sadece odun ve plastiği bir araya getirmekle kalmaz, aynı zamanda malzemelerin bireysel eksikliklerini tamamlayarak avantajlı yeni materyaller elde etmemizi sağlar [7,8]. Pek çok bilim

adamı, 3D baskı için PLA bazlı odun-plastik kompozitlerin performansının iyileştirilmesi üzerine araştırmalar yürütmüş ve kompozitlerdeki bitki liflerinin türü ve içeriğinin, malzemenin performansını önemli ölçüde etkilediğini belirtmişlerdir [4].

FDM'de PLA bazlı biyo-kompozit filamentler hakkındaki çalışmalar sınırlı sayıdadır. Hazır ticari filamentlerin kullanılmadığı, filamentlerin araştırmacıların kendileri tarafından üretildiği çalışmalar son zamanlarda görülmekle birlikte, katkı maddelerinin formülasyonunun, filament hazırlama prosesi ve parametrelerinin, yazdırma geometrisi ve desenlerinin etkilerinin derinlemesine incelendiği çalışma bulunmamaktadır [9]. Ayrıca TPU matrisli, ahşap katkılı filament üretilmiş bilimsel çalışma yalnızca bir tanedir [9,10].

Bu çalışmada, FDM yazıcılar için biyobazlı filamentler üretilerek ahşap görünümü ve hissinde yazdırılabilir filamentler üretmek amaçlanmıştır. Matris olarak % 100 biyo kaynaklardan elde edilen polilaktik asit (PLA) ve % 65 biyo kaynaklardan elde edilen termoplastik poliüretan (TPU) kullanılmıştır. Matrislere yine biyo materyaller olan lignin ve piyasada sıvı ahşap olarak bilinen ARB® % 10 oranında eklenerek önce ahşap plastik kompozitler elde edilmiş, sonrasında ise kompozitlerden filamentler üretilmiştir. Elde edilen filamentlerin fiziksel, mekanik, morfolojik ve termal testlerinin yanı sıra biyo bozunurluk testleri gerçekleştirilmiştir. Test sonuçları literatür ile karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

BÖLÜM 2

EKLEMELİ İMALAT

Son 50 yıla kadar imalat yöntemleri talaşlı imalat ve talaşsız imalat yöntemleri olarak iki başlık altında incelenmekteydi. Talaşlı imalat yöntemleri, ürün elde edebilmek için parçadan talaş kaldırmak suretiyle üretim yapılan yöntemlerdir. Tornalama, frezeleme, cnc işleme yöntemleri gibi üretim yöntemleri talaşlı üretimin başlıcalarıdır. Bu yöntemlerin seri üretime uygunluğu ve yüksek hassasiyetli ürüne olanak tanımları avantajlarıdır. Ancak üretim sırasında oluşan talaşlar yani fire verimliliğin düşmesine sebep olmaktadır, ayrıca kesme takımlarının boyut ve şekillerinden dolayı karmaşık şekilli parçaların imalatı zordur [11].

Talaşsız imalat yöntemlerinde ise üretim yöntemleri ve içerikleri birbirlerinden çok farklı olsa da temel olarak özellikleri son ürün için parçaya şekil verilirken talaş kaldırma işlemi olmamasıdır. Döküm, haddeleme, ekstrüzyon ve presleme talaşsız imalat yöntemlerindedir. Bu yöntemlerin ilk kurulum maliyetleri genel olarak yüksektir ancak seri üretime de uygundur. Ayrıca birkaç döküm yöntemi dışında karmaşık şekilli ürünlerin imalatı da mümkün değildir. Talaşsız imalat yöntemleriyle plastikler, seramikler ve metaller gibi çoğu mühendislik malzemeleri işlenebilir olsa da, tüm malzemelerde uygulanamaması dezavantajıdır [12].

Eklemeli imalat yöntemleri ise hem talaşlı imalat yöntemlerinin avantajları olan hassas imalat ve karmaşık yapıları ürünlerin üretimini, hemde talaşsız imalat yöntemlerinin en önemli avantajı olan verimlilik özelliklerini bünyesinde barındırır.

Eklemeli imalat teknolojilerinin ortaya çıkmasına bilgisayarlar, lazer teknolojileri, kontrol sistemleri ve yazılım programlarındaki gelişmeler yardımcı olmuştur. 1984 yılında Fransa'da Andre ve arkadaşları, Japonya'da Murutani ve Amerika'da Hull birbirine oldukça benzer yöntemler için patent başvurularını gerçekleştirdiler. Bu

patentlerin ortak noktası bir üç boyutlu parçanın üretilmesi için malzemenin katmanlar halinde biriktirilmesinden bahsetmeleriydi. Eklemeli imalat teknolojisinde stereolitgrafi cihazı ile ticari girişimi başaran ilk şirket 3D Systems olmuştur. Bu cihazın üretilmesi ve başarılı bir şekilde kullanılması eklemeli imalat teknolojisinin başlangıcını oluşturmuştur [13].

Eriyik yığma modelleme yöntemini 1989 yılında Scott Crump patentleyerek Stratasys şirketini kurmuştur. Aynı yıl MIT’te bir grup araştırmacı üç boyutlu yazdırma (3DP) yönteminin patentini almışlardır. Bu araştırmacılar şirket kurmak yerine patentlerini eklemeli imalat teknolojisi ile ilgilenmek isteyen şirketlere lisanslamışlardır. Mürekkep püskürtme yöntemini 1994 yılına gelindiğinde Sanders bulmuştur. 2001 yılında ise Objet şirketi bu yöntemi reçineyi damlalar halinde püskürterek yazdırma işlemi yapmak için kullanmıştır. 2010 yılına gelindiğinde eklemeli imalat teknolojisindeki patentlerin sürelerinin sona ermesi bu teknolojiye yöntemlerin gelişimini hızlandırmış ve kullanıcı sayısının artmasını sağlamıştır [14].

2.1. EKLEMELİ İMALAT YÖNTEMLERİ

Gelişen teknolojiyle birlikte eklemeli imalat teknolojilerine her geçen gün yeni yöntemler dahil olmaktadır. ASTM standartlarına göre eklemeli imalat teknolojisi yedi kategoride değerlendirilmiştir. Bunlar malzeme ekstrüzyonu, toz yatak füzyonu, fotopolimerizasyon, malzeme püskürtme, bağlayıcı püskürtme, tabaka laminasyonu ve yönlendirilmiş enerji birikimidir [15]. Bu kategoriler Şekil 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. ASTM standartları eklemeli imalat teknolojisi sınıflandırması [15].

Yöntem	Teknoloji	Kullanılan Malzeme	Kullanılan Enerji
Malzeme Ekstrüzyonu	Eriyik Yığıma Modelleme (FDM)	Termoplastik	Termal Enerji
		Seramik Çamurları	
		Metal Macunları	
Toz Füzyonu	Seçici Lazer Sinterleme (SLS)	Poliamid/Polimerler Metal Tozları Seramik Tozları	Yüksek Güçte Lazer Işını
	Direkt Metal Lazer Sinterleme (DMLS)		
	Seçici Lazer Eritme (SLM)		
	Elektron Işını Eritme (EBM)		Elektron Işını
Fotopolimerizasyon	Stereolitografi (SLA)	Fotopolimer	Ultraviyole Lazer
		Seramikler	
Malzeme Püskürtme	Polyjet-Inkjet Baskı	Fotopolimer Vaks	Termal Enerji
Bağlayıcı Püskürtme	Dolaylı Mürekkep Püskürtmeli Baskı (Binder 3DP)	Polimer Tozları	Termal Enerji
		Seramik Tozları	
		Metal Tozları	
Katman Laminasyonu	Lamine Nesne İmalatı (LOM)	Polimer Film	Lazer Işını
		Metal Saç	
		Seramik Bant	
Yönlendirilmiş Enerji Birikimi	Lazerle Tasarlanmış Net Şekil (LENS)	Erimiş Metal Tozu	Lazer Işını
	Elektronik Işın Kaynağı (EBW)		

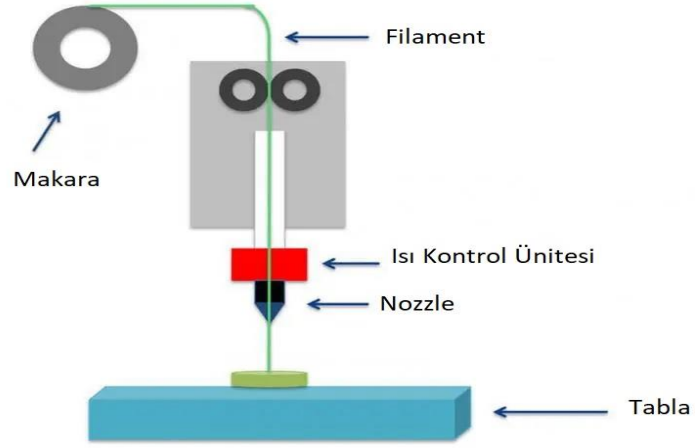
2.1.1. Eriyik Yığıma Modelleme (FDM)

Bu yöntem, parçaları oluşturmak için ekstrüzyon yöntemi kullanan eklemeli imalat (AM) teknolojisini ele almaktadır. Bu teknoloji, bir haznede bulunan malzemenin basınç uygulandığında bir memeden dışarı itilmesiyle pasta kremasına benzer şekilde görselleştirilebilir. Basınç sabit kalırsa, elde edilen ekstrüde malzeme sabit bir hızda akacak ve sabit bir kesit çapında kalacaktır. Bu çap, memenin bir çökme yüzeyindeki hareketi de akış hızına karşılık gelen sabit bir hızda tutulursa sabit kalacaktır. Ekstrüde edilen malzeme, nozuldan çıktığında yarı katı halde olmalıdır. Bu malzeme, bu şekilde kalırken tamamen katılaşmalıdır. Ayrıca malzeme, sağlam bir yapının oluşabilmesi için önceden ekstrüde edilmiş malzemeye bağlanmalıdır [14].

Malzeme ekstrüde edildiğinden, AM makinesi yatay bir düzlemde tarama yapabilmeli ve tarama sırasında malzeme akışını başlatıp durdurabilmelidir. Bir katman tamamlandığında, başka bir katmanın üretilebilmesi için makine yukarı doğru hareket etmeli veya parçayı aşağı doğru hareket ettirmelidir.

Herhangi bir ekstrüzyon tabanlı sistemde ortak olan bir dizi temel özellik vardır:

- Malzemenin yüklenmesi
- Malzemenin eritilmesi
- Malzemeyi nozuldan geçirmek için basınç uygulanması
- Ekstrüzyon
- Önceden tanımlanmış bir yola göre ve kontrollü bir şekilde hareket yapma
- Tutarlı bir yapı oluşturmak için malzemenin kendisine veya ikincil yapı malzemelerine yapıştırılması
- Karmaşık geometrik özellikleri etkinleştirmek için destek yapılarının dahil edilmesi [14].



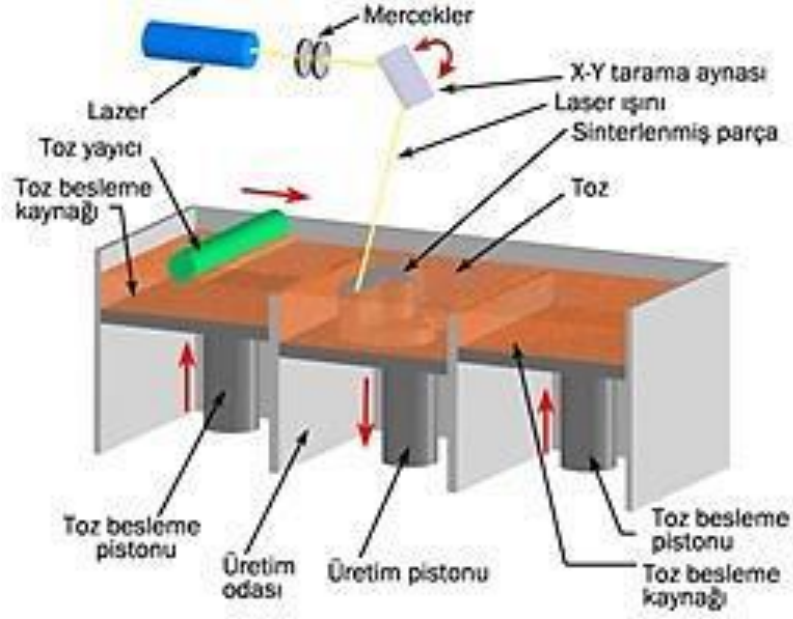
Şekil 2.1. FDM yazıcı şeması [16].

Eriyik biriktirme modelleme yönteminde üretimin gerçekleşebilmesi için ilk önce tasarım datasına ihtiyaç vardır. Bir CAD programında tasarlanan parçanın datası STL formatına çevrilir. Daha sonra STL formatındaki bu data parçanın platform üzerindeki konumlandırılmasının yapılabilmesi ve işlem basamaklarının belirlenebilmesi için üretim koduna dönüştürülür. Üretim için gerekli olan data istenilen formata dönüştürüldükten sonra cihaz üretim için hazır hale getirilmelidir. İlk katmanın üzerine inşa edileceği cihazın tablası kullanılacak malzemeye göre belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılır ve üretim boyunca bu sıcaklıkta kalması istenir. Bunun sebebi basılacak ilk katmanın cihazın platformunun yüzeyine tutunmasına yardımcı olmak ve üretim boyunca doğru bir baskı için ilk katmanın yüzeyde sabit kalmasını sağlamaktır. Platformun ısınması gerçekleşirken aynı zamanda eriyik malzemeyi basacak ekstrüder

kafası da malzemenin özelliğine göre belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılır ve üretim boyunca bu sıcaklıkta sabit kalması istenir. Bu yöntemde üretimde kullanılan malzeme filament şeklindedir. Bir bobine sarılmış olan malzeme ekstrüder kafasındaki bir motor yardımı ile çekilir. Ekstrüder kafasında uygun sıcaklıkta eriyik hale gelen bu malzemeyi ekstrüder kafası dataya uygun bir şekilde ilk katmanı iki boyutta basmaya başlar. İlk katmanın basımı tamamlandıktan sonra ekstrüder kafası bir katman kalınlığında yükselir ve yeni katmanı biten katmanın üstüne basar. Datadaki parçanın yüksekliği elde edilene kadar imalat süreci bu şekilde katman katman ilerler. Parçanın geometrisine ve cihazda konumlandırılmasına göre bazı katmanların basılabilmesi için destek yapıları üretim sırasında basılmaktadır. Bu destek parçaları parçanın üretimi bittikten sonra kolaylıkla parçadan ayrılarak temizlenebilirler [13].

2.1.2. Seçici Lazer Sinterleme (SLS)

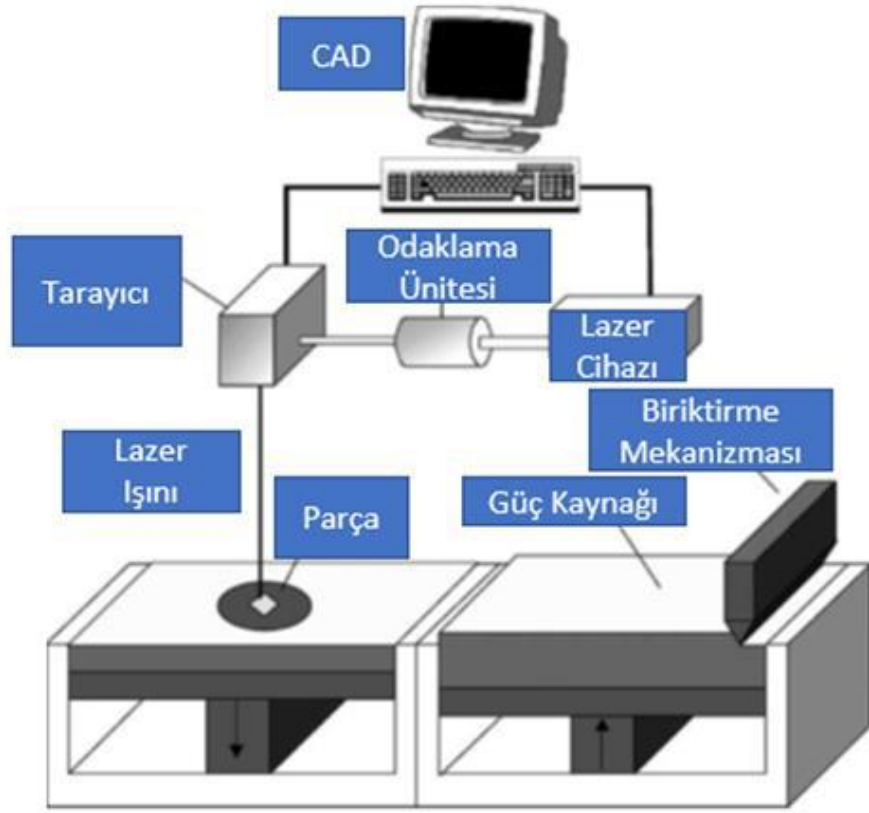
SLS, ters yönde dönen bir toz tesviye silindiri kullanarak yapı alanına yayılmış ince toz katmanlarını (tipik olarak ~0,1 mm kalınlığında) birleştirir. Parça oluşturma işlemi, toz halindeki malzemenin oksidasyonunu ve bozulmasını en aza indirmek için nitrojen gazı ile doldurulmuş kapalı bir oda içinde gerçekleşir. Yapı platformundaki toz, toz haline getirilmiş malzemenin erime noktasının ve/veya cam geçiş sıcaklığının hemen altında yüksek bir sıcaklıkta tutulur. Kızılötesi ısıtıcılar, inşa platformunun üzerine yerleştirilir. Kızılötesi ısıtıcılar, yapı alanına yayılmadan önce tozu önceden ısıtmak için besleme kartuşlarının yanı sıra oluşturulmakta olan parça çevresinde yüksek bir sıcaklığı korumak için yapı platformunun üzerine yerleştirilir. Bazı durumlarda, yapı platformu, yapı platformunun etrafındaki dirençli ısıtıcılar kullanılarak da ısıtılır. Tozun bu ön ısıtması ve yapı platformu içinde yükseltilmiş, tek tip bir sıcaklığın korunması, işlemin lazer gücü gereksinimlerini en aza indirmek (ön ısıtma yapıldığında füzyon için daha az lazer enerjisi gerekir) ve parçanın bükülmesini önlemek için gereklidir [14].



Şekil 2.2. SLS cihazı [17].

2.1.3 Direkt Metal Lazer Sinterleme (DMLS)

Direkt metal lazer sinterlemenin ilk çalışmaları 1990'lı yıllarda Leuven Üniversitesi'nde yapılmıştır. Direkt metal lazer sinterleme yöntemi adından da anlaşılacağı üzere metal tozlarını lazer ışınları ile sinterleyen bir eklemeli imalat yöntemidir. Bir CAD programında tasarlanan data daha sonra STL formatına çevrilir. Üretilen parçanın geometrisi dijital ortamda dilimlenir. Cihaz parçanın üretimi için konumlandırılır. Lazer ışını ile toz katmanı dataya uygun bir şekilde sinterlenmeye başlanır. İlk katmanın üretimi bittikten sonra diğer katmanlar sırasıyla biten katmanın üzerine inşa edilerek parçanın üretimi tamamlanır. Lazer sistemi metal tozunu dataya uygun olarak eritir ve tozlar birbiri ile kaynarak şekillenirler. İlk katmanın imalatı bittikten sonra bir rulo toz malzemeyi eriyen bölgeye dağıtır ve diğer katmanın inşasına başlanır. Bu işlem ürün elde edilene kadar her katmanda tekrarlanır. Direkt metal lazer sinterleme yöntemi, kullanılan toz malzemelerin kimyasal yapısından önemli ölçüde etkilenirler. Titanyum, paslanmaz çelik ve alüminyum tozları bu yöntemde parça üretmek için kullanılabilirler.



Şekil 2.3. DMLS cihazı [18].

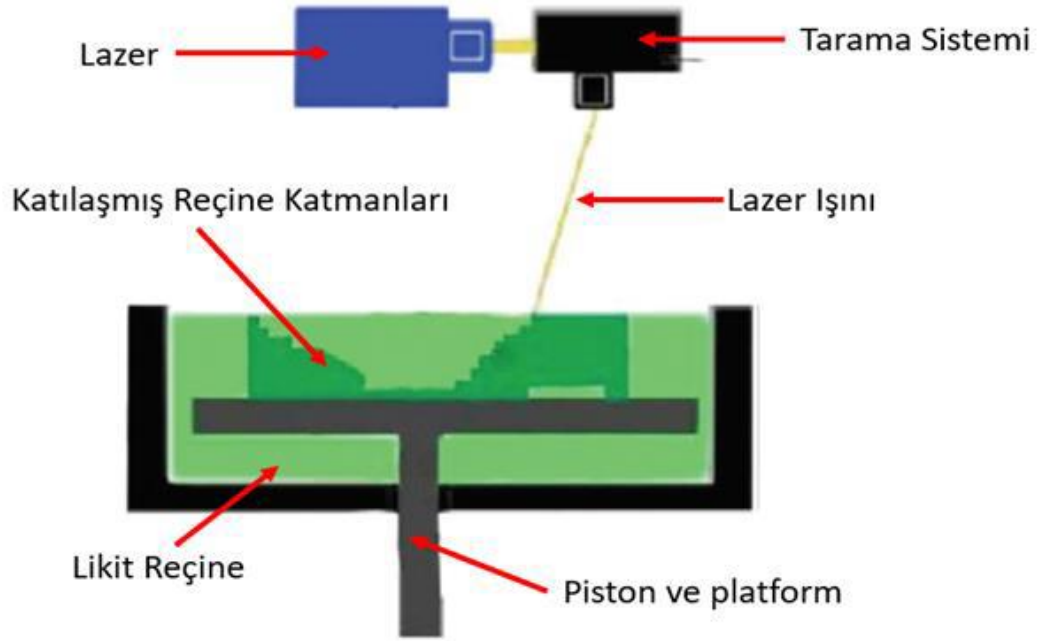
Direkt metal lazer sinterleme cihazının bölümleri Şekil 2.4' te gösterilmiştir. Direkt metal lazer sinterleme yöntemi parçanın boyutsal doğruluğu açısından avantaj sağlar. Fakat bunun yanında bir parçanın üretilebilmesi için geçen süre oldukça fazladır. Küçük boyutlu bir parça üretilmek istense bile üretimde tercih edilen proses parametrelerine bağlı olarak üretim süresi 12 saati bulabilmektedir. Direkt metal lazer sinterleme yöntemi ile karmaşık geometriye sahip parçalar fonksiyonel bir şekilde üretilebilmektedir. Tıp ve havacılık sektörlerinde kullanımının tercih edilme nedenlerinden biridir. Tıpta protez parçaların üretilmesinde tercih edilirler. Havacılık sektöründe de belirli parçaların son ürün olarak kullanılabilmesi için bu yöntem ile parçaların üretimleri gerçekleştirilir [13].

2.1.4 Stereolitgrafi (SLA)

Stereolitgrafi teknolojisinde fotopolimer reçine dolu bir hazneye gönderilen ışınlar sayesinde reçinenin katmanlar halinde sertleştirilmesi prensibine dayanır. Hareketli bir masa veya asansör, başlangıçta sıvı fotopolimer reçinesi ile doldurulmuş bir teknenin yüzeyinin hemen altındaki bir konuma yerleştirilir (Şekil 2.5). Bu malzeme, kendisine doğru renkte ışık çarptığında sıvıdan katıya dönüşme özelliğine sahiptir. Kullanılan en yaygın fotopolimer malzemeler bir ultraviyole ışık gerektirir, ancak görünür ışıkla çalışan reçineler de kullanılır. Sistem, reçineden duman çıkmasını önlemek için kapatılmıştır. Nesnenin enine kesitinin geometrisini izlemek için sıvı fotopolimerin yüzeyi üzerinde bir lazer ışını hareket ettirilir. Bu, lazerin çarptığı alanlarda sıvının sertleşmesine neden olur. Lazer ışını, bir tarayıcı sistemi tarafından X-Y yönünde hareket ettirilir. Bunlar, aynaları çalıştıran ve CAD verilerinden gelen bilgilerle yönlendirilen hızlı ve yüksek düzeyde kontrol edilebilir motorlardır [19].

Lazerin izlediği tam model, nesnenin geometrisini tanımlayan CAD sisteminde yer alan bilgiler ile fabrikasyon nesnenin aslına uygunluğunu optimize eden hızlı prototipleme uygulama yazılımından alınan bilgilerin bir kombinasyonudur. Tabii ki, her hızlı prototipleme yöntemi için uygulama yazılımı, makinelerin çalışmasını sağlamak ve eksiklikleri telafi etmek için CAD verilerini şu veya bu şekilde değiştirir [19].

Tabaka tamamen çizildikten ve çoğunlukla lazer ışını ile sertleştirildikten sonra tabla, bir tabakanın kalınlığına eşit bir mesafede tekneye indirilir. Bununla birlikte reçine genellikle oldukça viskozdur. Bu yeniden kaplama sürecini hızlandırmak için, erken stereolitografi sistemleri, yüzeyi düzleştirmek için bir bıçak kenarı çizer. Daha yakın zamanlarda, pompa tahrikli yeniden kaplama sistemleri kullanılmıştır. Nesne tamamen üretilene ve tekne içindeki masaya oturana kadar izleme ve yeniden kaplama adımları tekrarlanır [19].

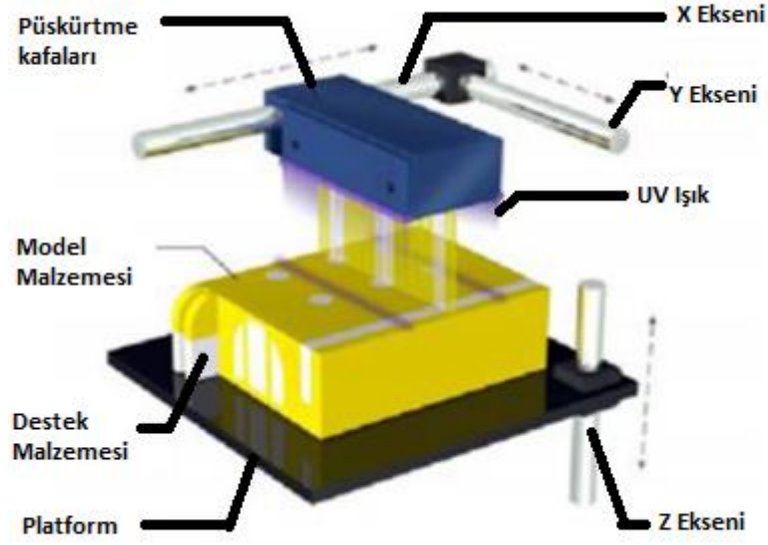


Şekil 2.4. SLA cihazı [20].

İmalat işleminin tamamlanmasının ardından, nesne tekneden kaldırılır ve boşalmasına izin verilir. Fazla reçine yüzeylerden elle silinir. Nesneye genellikle, Post-Kurleme Aparatı (PCA) adı verilen, bir fırına benzeyen bir kutuda yoğun ışık uygulanarak son bir sertleştirme yapılır. Ancak bazı reçineler ve stereolitografi ekipmanı türleri bu işlemi gerektirmez [19].

2.1.5 Poly Jet-İnk Jet Baskı

Poly jet veya ink jet 3D baskı teknolojisi mürekkep püskürtmeli yazıcı teknolojisine dayanmaktadır. Bu teknoloji geçmişte balistik parçacık üretimi (BPM) olarak da adlandırılmıştır. Yapı ve destek malzemelerinin her biri için ayrı bir jet kullanılmaktadır. Tüm faz değişimli inkjet teknolojileri, bir katı oluşturmak üzere soğuyan veya sertleşen bir yapı malzemesinin sıvı veya erimiş halde püskürtülmesine dayanır. 3D Systems ayrıca ThermoJet Modeler™ adı verilen ve birkaç yüz püskürtme ucu kullanan bir mürekkep püskürtmeli makine de üretmektedir [19].

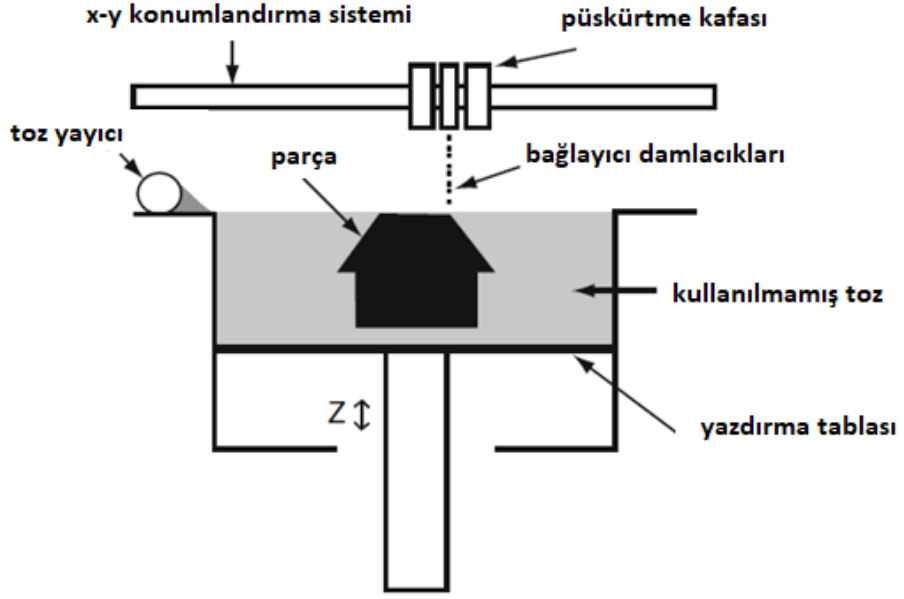


Şekil 2.5. Poly jet cihazı [21].

Haznelerde yüksek sıcaklıkta erimiş sıvı halde tutulan plastik nesne, mum ve destek malzemeleri, termal olarak yalıtılmış borular aracılığıyla ayrı püskürtme başlıklarına beslenir. Püskürtme kafaları, yan yana hareket ettirilirken malzemelerin küçük damlacıklarını püskürtür. Nesnenin katmanını oluşturmak için gerekli geometri başlıklarla kontrol edilir ve yalnızca damlacıkları gerekli yerlere püskürtür. Malzemeler, biriktirildikçe sıcaklıkları hızla düşerek sertleşir [19]. Şekil 2.6'da görülen sistemde püskürtme kafalarından reçine malzeme püskürtülürken, UV ışık yardımı ile de bu reçinelerin kürleşmesi sağlanır.

2.1.6 Three Dimensional Printing (3DP)

Bu bölümde daha önce açıklanan baskı işlemlerinin aksine, 3DP bir parçayı imal etmek için bir bağlayıcıyı toz yatağına yazdırır (Şekil 2.7). Bu nedenle, 3DP'de, parça malzemesinin yalnızca küçük bir kısmı baskı kafasından iletilir; parça malzemesinin çoğu, toz yatağındaki tozdan oluşur. Tipik olarak, bağlayıcı damlacıkları (80 mm çapında), bağlayıcı sıvı ve toz parçacıklarının küresel aglomeralarını oluşturur ve ayrıca önceden basılmış katmana bağlanma sağlar. Bir katman yazdırıldıktan sonra, toz yatağı alçaltılır ve üzerine (tipik olarak ters dönen bir haddeleme mekanizması yoluyla) yeni bir toz katmanı yayılır [14].



Şekil 2.6. 3DP cihazı [14].

Yazıcı kafası birkaç püskürtme nozulu içerdiğinden, 3DP, desen oluşturma için birkaç paralel tek boyutlu yola sahiptir. İşlem, yalnızca yazıcı püskürtme uçlarının sayısı artırılarak ekonomik olarak ölçeklenebildiğinden, işlem, hat bazında bir desen oluşturma işlemi olarak kabul edilir. Bu tür düzenlemeler tipik olarak, 3DP makineleri için geçerli olan (yüksek güçlü bir enerji kaynağının olmaması nedeniyle) nispeten düşük bir maliyetle yüksek bir biriktirme hızına sahiptir [14].

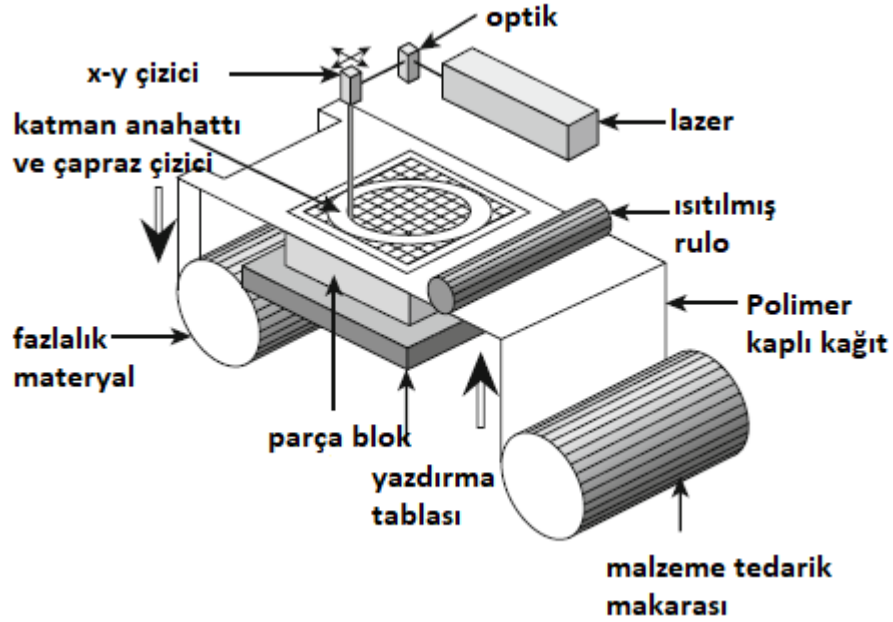
Basılı kısım, bağlayıcının tamamen sertleşmesi ve sertleştirilmeyen kısmın güç kazanması için tamamlandıktan sonra tipik olarak toz yatağında bırakılır. İşlem sonrası, parçanın toz yatağından çıkarılmasını, bağlı olmayan tozun basınçlı hava yoluyla çıkarılmasını ve parçayı daha güçlü hale getirmek ve muhtemelen başka mekanik özellikler kazandırmak için bir infiltrant ile süzmeyi içerir [14].

3DP işlemi, toz yatağı işlemlerinin birçok avantajını paylaşır. Parçalar, toz yatağında kendi kendini destekler, böylece destek yapılarına ihtiyaç duyulmaz. Diğer işlemlere benzer şekilde, parçalar tek bir katmanda dizilebilir ve tek seferde oluşturulabilecek parça sayısını büyük ölçüde artırmak için toz yatağında istiflenebilir. Son olarak,

parçalar arasındaki gevşek toz çıkarılabildiğinden, parça grupları ve kinematik bağlantılar üretilebilir [14].

2.1.7 Lamine Nesne İmalatı (LOM)

İlk ticarileştirilmiş (1991) eklemeli imalat tekniklerinden biri Lamine Nesne İmalatıdır (LOM). LOM, bir CO₂ lazer kullanılarak kesilen kağıt malzeme levhalarının katman katman laminasyonunu içerir ve her levha parçanın CAD modelinin bir kesit katmanını temsil eder (Şekil 2.8). LOM'da, kağıt yaprağının son kısmında yer almayan kısmı, çapraz taramalı kesme işlemi kullanılarak malzeme küpleri halinde dilimlenir [14].



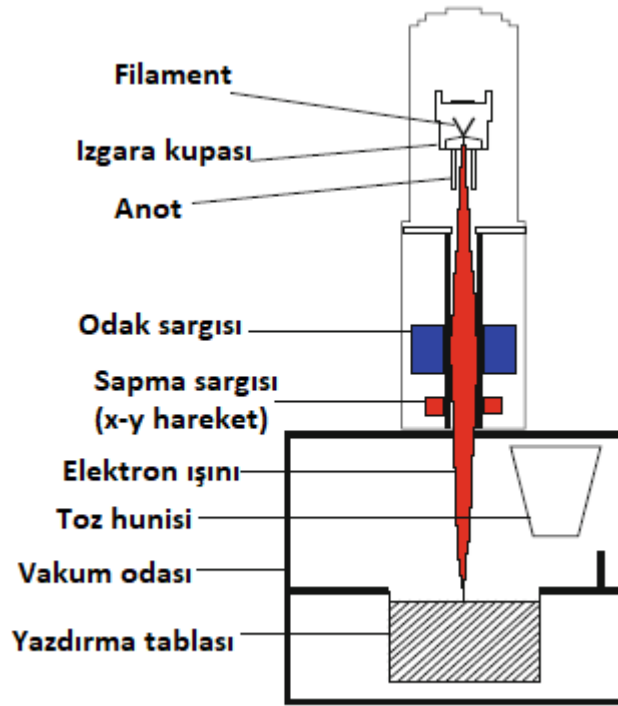
Şekil 2.7. LOM cihazı [14].

Bu yönteme dayalı olarak diğer yapı malzemeleri ve kesme stratejilerini içeren bir dizi başka işlem de geliştirilmiştir. Yapım prensibi nedeniyle, parçaların sadece dış konturları kesilir ve levhalar ya kesilip sonra istiflenebilir ya da istiflenebilir ve sonra kesilebilir. Bu işlemler, katmanlar arasında bağlanmayı sağlamak için kullanılan yapıştırma veya yapışkanla bağlama, termal bağlama, pesleme ve ultrasonik kaynak gibi mekanizmalara göre daha fazla kategorize edilebilir [14].

2.2.8 Elektron Işını Eritme (EBM)

Elektron Işını Eritme (EBM), lazer tabanlı sistemlerin aksine, metal tozu parçacıkları arasında füzyonu indüklemek için yüksek enerjili bir elektron ışını kullanır. Bu süreç, İsveç'teki Chalmers Teknoloji Üniversitesi'nde geliştirilmiş ve 2001 yılında İsveç'teki Arcam AB tarafından ticarileştirilmiştir [14].

SLM'ye benzer şekilde; EBM işleminde, odaklanmış bir elektron ışını, önceden serilmiş ince bir toz tabakası boyunca tarar ve dilim kesimine göre lokal erime ve yeniden katılaşmaya neden olur. Ancak, EBM'deki enerji kaynağı elektronlar olduğundan aralarında birtakım farklılıklar vardır [14].



Şekil 2.8. EBM cihazı [14].

Elektron ışınları, ışık hızına yakın hareket eden bir elektron akışından oluştuğundan, lazer ışınları ışık hızında hareket eden fotonlardan oluştuğundan, doğal olarak lazer ışınlarından farklıdır. Örneğin atmosfer basıncında bir gazdan bir elektron demeti geçirildiğinde, elektronlar gazdaki atomlarla etkileşir ve yön değiştirir. Buna karşılık,

bir lazer ışını, gaz lazer dalga boyunda şeffaf olduğu sürece etkilenmeden bir gazdan geçebilir. Bu nedenle, EBM düşük kısmi basınçlı bir vakum ortamında uygulanır (gaz halindeki yan ürünleri ve oksijeni uzaklaştırmak için az miktarda soy gaz süpürülür), oysa SLM atmosferik basınçta bir soy gaz atmosferinde uygulanır [14].

Elektronlar negatif bir yüke sahiptir ve manyetik olarak odaklanır ve saptırılırken, fotonlar optik olarak odaklanır ve motorlara bağlı aynalar kullanılarak saptırılır. Sonuç olarak, manyetik bobinler değişen giriş koşullarına neredeyse anında tepki verdiği için, bir elektron ışını yavaş veya çok hızlı taranabilir. Özünde, bir elektron ışını, aradaki alanı geçmeye gerek kalmadan anında bir konumdan diğerine hareket ettirilebilir. Aksine, galvanometreler motorlara bağlı aynalardır. Bir lazer ışını odak noktasının A noktasından B noktasına hareket etmesi için galvanometre motorlarının aynaları buna göre hareket ettirmesi gerekir. Bu nedenle, neredeyse anlık hareket mümkün değildir ve tarama hızı, aynaların kütlesi, motorların özellikleri ve aynalardan toz yatağına olan mesafe tarafından belirlenir [14].

EBM'nin en umut verici yönlerinden biri, ışını neredeyse anında hareket ettirme yeteneğidir. EBM makineleri için mevcut kontrol sistemi bu yeteneği kullanmasına rağmen, tarama stratejilerinde gelecekteki iyileştirmeler, EBM'nin yapım hızını önemli ölçüde artırabilir ve belirli uygulamalar için onu SLM'den daha da ayırt etmeye yardımcı olabilir. Örneğin, katı olmayan kesitler oluşturulduğunda, özellikle kırılgan benzeri yapılar taranırken (tasarlanmış iç gözenekliliğe sahip), bir tarama konumundan diğerine anlık ışın hareketi, genel ürünün üretimini önemli ölçüde hızlandırabilir. Ek olarak, gelecekteki tarama stratejileri, toz yatağı füzyon süreçlerinde artık gerilimlerin birikmesini azaltmaya yardımcı olabilir. Gelecekteki EBM tarama stratejileri, bir temel alt tabakaya eklenmeden karmaşık serbest biçimli bileşenlerin yapılmasını sağlayabilir. Metal destek yapılarının çıkarılması ihtiyacı, EBM ve SLM parçalarının sonradan işlenmesinin önemsiz olmadığı anlamına geldiğinden, bunun kullanıcılar için önemli faydaları olacaktır [14].

2.2. FDM 3D YAZICILARDA KULLANILAN KOMPOZİT MALZEMELER

Kompozitler, farklı fiziksel veya kimyasal özelliklere sahip iki veya daha fazla materyalin bir araya gelmesiyle oluşan ve tek tek bileşenlerden farklı özelliklere sahip yeni malzemelerdir. Tipik bir sentetik kompozit, sert, güçlü ve sürekli bir matris fazı ve takviye fazından oluşmaktadır. Kompozitlerin tercih edilmesinin nedeni daha güçlü, daha hafif ve daha ucuz olmalarıdır. Kompozit malzemelere yapılar da kullanılan (çimento, beton), takviyeli plastikler (fiber takviyeli polimerler), metal kompozitler ve seramik kompozitler örnek gösterilebilir [22].

Biyokompozitler, iki veya daha fazla materyalin bir araya geldiği ve bu materyallerden en az birinin biyo kaynaklardan üretilmiş olduğu malzemelerdir. Biyokompozitler doğal fiberler ve biyolojik olarak bozunamayan petrol bazlı polimerlerden (PE, PS) elde edilebildiği gibi, biyolojik olarak bozunabilen polimerlerden (PLA) de elde edilebilir. Ayrıca insan yapımı fiberler de (Karbon) biyokompozitlerde kullanılabilir [6]. Biyokompozitlerde takviye veya dolgu (süreksiz faz) çoğunlukla doğal liflerdir. Lifler dayanıklılık ve sertlik sağlar. Biyokompozitlerin özellikleri çoğunlukla bu liflerin doğal özelliklerine bağlıdır [22].

Biyokompozitlerdeki diğer bileşen ise sürekli bir matristir. Matris, elyafları bir arada tutmak için kullanılan bir bağlayıcı görevi görür, harici yükleri elyaflara aktarır ve mekanik dayanım sağlar [22,23]. Biyokompozitlerde doymamış polyesterler, epoksiler ve fenolikler gibi termoset matrisler ile PE, PP, TPU ve elastomerik malzemeler gibi termoplastik matrisler yaygın olarak kullanılmaktadır [23].

Doğal liflerden ve biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerden yapılan biyokompozitler daha çevre dostudur ve "yeşil kompozitler" olarak adlandırılabilirler. Anaerobik veya aerobik biyolojik süreçlerle tamamen bozulurlar ve bozunma sonucunda su, karbondioksit, metan, biyokütle ve mineral tuzlar oluşur. Tüm bunların bir sonucu olarak, yeşil kompozitlerin çevreye zararlı olmadığı söylenebilir [24].

Biyokompozitlerin mekanik özellikleri, cam elyafı ile güçlendirilmiş yaygın olarak kullanılan plastiklere yakındır. Biyokompozitlerle sandviç plakalar, tüpler, araba kapı

panelleri gibi farklı yapı türleri üretilmiştir. Tatmin edici mekanik özelliklerin yanı sıra, diğer bazı uygulamalarda kullanmak için alev direnci gerekir. Biyokompozitler organik esaslı malzemeler olduğu için yanıcıdır. Bu nedenle hava taşıtlarında veya demiryollarında kullanılmak üzere belirli ölçüde alev dayanımına ihtiyaç duyulmaktadır. Biyokompozitlerin mobilya endüstrilerinde, sulama sistemlerinde, spor ve eğlence ürünlerindeki diğer uygulamaları yakın zamanda incelenmiştir [6].

Biyokompozitler 3D baskı teknolojisinde de son yıllarda yoğun ilgi görmektedir. 3D baskılı örneklerin hem görünüm olarak ahşaba benzemesi hem de mekanik ve fiziksel özelliklerinde iyileştirme sağlamak amacıyla ahşap tozu ve ahşap lifi katkı filamentlerin yanı sıra, ahşabın yapı taşı oluşturulan ve doğada en yaygın bulunan iki polimer olan selüloz ve lignin de FDM baskı teknolojisinde kullanılmak üzere filament yapımında katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Biyo bazlı matrislere (PLA, Biyo TPU, Biyo ABS vb.) yine biyo kaynaklar olan ahşap ve ahşap yapı taşlarının dahil edilmesi, filament maliyetlerinin düşürülmesi, biyo uyumluluk ve biyo bozunurluk anlamında önemli çalışmalara kaynak oluşturmaktadır [25].

2.2.1. Kompozit Filament Matris Malzemeleri

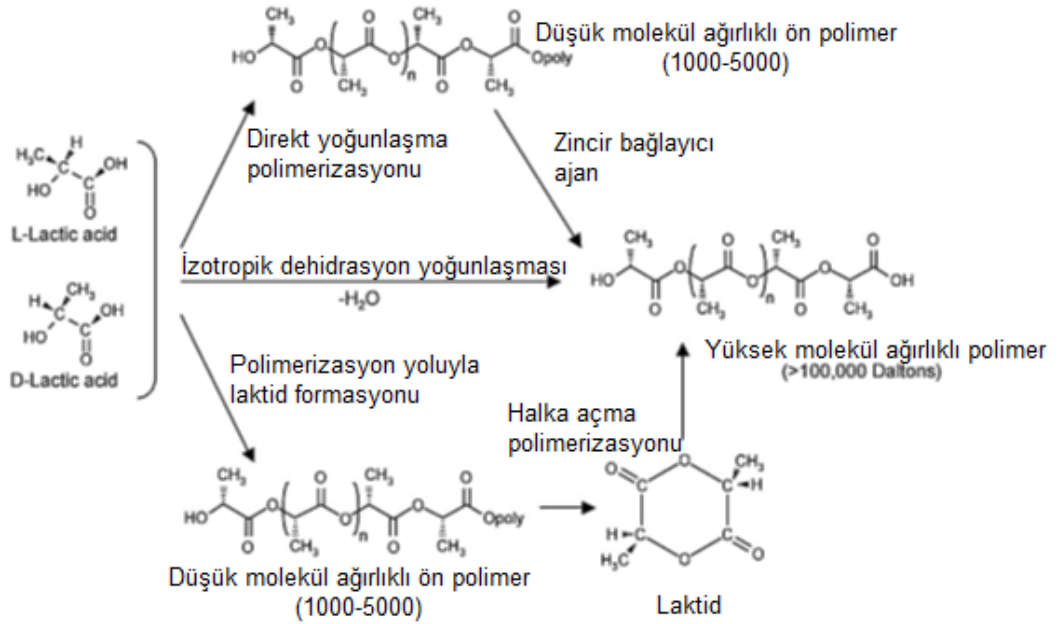
Piyasada bakır, pirinç, bronz vb. metal katkı ve karbonfiber, cam fiber ve ahşap gibi lif katkı kompozit filamentler bulmak mümkündür. Bu kompozit filamentlerde kullanılan başlıca matris malzemesi PLA olmakla birlikte ABS, PETG ve TPU da sınırlı olarak kullanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında yaygın kullanımından dolayı PLA; üretimi ve kullanımı zor da olsa esnek yapısı dolayısı ile de biyo TPU kullanıldığından bu iki matris malzemesi hakkında bilgiler verilmiştir.

2.2.1.1 Polilaktik Asit (PLA)

Günümüzde yeşil kimyada, geleneksel petrol bazlı polimerlerin neden olduğu çevresel riskler nedeniyle sürdürülebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir biyopolimerlerin kullanımı artmıştır. Biyopolimerler, tarım, mikrobiyal kaynaklar ve biyokütleler dahil olmak üzere yenilenebilir kaynaklardan üretilebilir. Ayrıca biyopolimerlerin bozunması sırasında toksik veya tehlikeli maddeler açığa çıkmaz. Bu nedenle, petrol

bazlı polimerlerin biyopolimerlerle değiştirilmesine odaklanan birçok çalışma vardır [26].

PLA, mısır, patates, pekmez, tapyoka, şeker kamışı ve pirinç gibi yıllık olarak yenilenebilir kaynaklardan üretilebilen alifatik bir polyester biyopolimerdir [27,28]. Bu yenilenebilir kaynakların fermentasyon ürününden elde edilen laktik asit, doğrudan yoğunlaşma polimerizasyonu yoluyla PLA'yı sentezlemek için monomer olarak kullanılır [29–31]. Bununla birlikte, çalışmaların ve ticari ürünlerin çoğu, laktit dimerlerinin halka açma polimerizasyonuna odaklanmıştır çünkü doğrudan yoğunlaştırma tekniğinde eser miktarda suyun varlığı, PLA'nın istenen moleküler ağırlığının üretimini sınırlar [30,32]. İki tür laktik asit vardır (Şekil 2.11); L (-) laktik asit, laktik asidin en yaygın ve doğal şeklidir, aynı zamanda D (+) laktik asit de mevcuttur [28,29,33].



Şekil 2.9. L ve D laktik asitten PLA sentezi [31].

Bileşen izomerleri, işlem yöntemi, moleküler ağırlığı ve kaynaklar PLA'nın özelliklerini etkileyen ana faktörlerdir [28]. PLA, polimer omurgasının stereokimyasına bağlı olarak yarı kristal veya tamamen amorf olabilir. D-laktik asit birimlerinin PLA'nın kristalleşme kinetiğini optimize ettiği bildirilmektedir. D içeriği

~%10'dan fazla olan PLA, amorf olma eğilimindeyken, daha düşük optik saflığa sahip olanlar kristalindir [31]. Optik olarak aktif enantiyomerlerin bileşimine bağlı olarak PLA, erime sıcaklığı (T_m), cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve bariyer özellikleri üzerinde etkili olan birçok formda kristalleşebilir [31,34].

Çevre dostu özelliklerinin yanı sıra PLA, yüksek mekanik özellikleri, mükemmel optik ve bariyer özelliklerine sahiptir [7, 8]. Bu özelliklerinden dolayı PLA, birçok alanda polipropilen (PP), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), polistiren (PS) ve poliamid (PA) gibi geleneksel petrol bazlı polimerlerin yerini almak üzere endüstriyel ve akademik ilgi çekmiştir [27,35]. PLA, ambalaj, tarım ürünleri, cerrahi ve ilaç alanlarında potansiyel uygulamalar sunan benzersiz biyolojik olarak parçalanabilirlik, termoplastik işlenebilirlik ve çevre dostu özelliklere sahiptir [32,36,37].

PLA ayrıca, yavaş kristalleşme hızı ve düşük erime özelliğinden kaynaklanan yüksek kırılma ve düşük tokluk, düşük servis sıcaklığı, zayıf işlem yeteneği ve köpüklenme gibi sıralanabilecek bir dizi dezavantajlara sahiptir [27,29,34,36,38,39]. Son yirmi yılda, belirtilen dezavantajların üstesinden gelmek için birçok çalışma yapılmıştır. Önerilerden bazıları, kopolimerizasyon [27,40], diğer polimerlerle harmanlama [27,39,41], katı dolguların eklenmesiyle kompozit geliştirme [42], plastikleştirme [43,44] ve kimyasal modifikasyonlardır [27,40]. Nihayetinde, PLA, gerilimle indüklenen kristalize edilme, termal olarak kristalize edilme, darbe modifiye etme, doldurma, kopolimerize etme ve çoğu polimer işleme ekipmanında işlenebilme yeteneği nedeniyle geniş uygulama yelpazesine sahip bir polimerdir. Özellikle gıda ile temas ve ilgili ambalaj uygulamaları için birçok uygulama için şeffaf filmler, lifler veya enjeksiyonla kalıplanabilir [28,45].

PLA doğal ortamda karbondioksit, su ve humusta bozunabilen bir polimerdir [42]. PLA'nın biyobozunması, ortamdaki nemin hidroliz yoluyla ester bağlarını koparması ile başlar ve hidroksil grubu ve karboksil grubu oluşur. Bu yeni karboksil uç grupları diğer ester bağlarının hidrolizini katalize eder [46]. PLA bazlı materyallerin biyotik ortamlarda parçalanması birkaç ay sürer [47]. PLA yenilenebilir kaynaklardan üretildiği ve biyobozunur olduğu için petrol bazlı plastiklere bağımlılığı ve atık yönetimi sorunlarını azaltmak için çözüm olabilir.

Reaktanların seçimindeki esneklik çok çeşitli fiziksel özelliklere sahip poliüretan polimerler elde edilmesini sağlamaktadır. Bu çeşitliliği sebebiyle, sentetik poliüretanlar polimerlerden elde edilen ürünlere ait dünya pazarında önemli bir yere sahiptir. Poliüretan tüketimi dünyada her yıl yaklaşık %5 civarında artmaktadır. Bu artış oranı gelişmekte olan ülkeler arasında yer alan Türkiye'de %7- 8'e ulaşmaktadır [52].

Poliüretan yapımında kullanılan ve petrolden üretilen izosiyanatlar, reaktif $-N=C=O$ grubu içerirler. İzosiyanatlar taşıdıkları NCO yüzdesine göre adlandırılırlar. İzosiyanatların reaktifliği ise kimyasal yapılarına bağlıdır [53]. Poliüretanların üretiminde yaygın olarak toluendiizosiyanat (TDI) ve metilendifenil diizosiyanat (MDI) kullanılmaktadır. Genellikle aromatik izosiyanatlar, alifatik izosiyanatlardan daha reaktiftir. Maliyeti en düşük alifatik diizosiyanat hegzametilendiizosiyanat (HDI)'dir. HDI kullanımını TDI kullanımına kıyasla hidroliz ve termal bozulmaya daha dayanıklıdır ve nihai rengini koruyabilen poliüretanların oluşturulmasını sağlar. HDI, medikal alanda yara örtüleri, kateterler, implantlar ve kan torbalarının yapımında kullanılan polimerin sentezinde kullanılır [52].

Poliüretanların üretiminde polioller olarak genellikle molekül ağırlığı 400 ile 5000 arasında değişen polieter ve poliester temelli bileşikler kullanılır. Ana zinciri hidrokarbon olan bileşikler de polioller olarak kullanılmaktadır. Polioller ana zincire yüksek elastikiyet sağlarlar dolayısıyla yumuşak segment olarak adlandırılırlar [53].

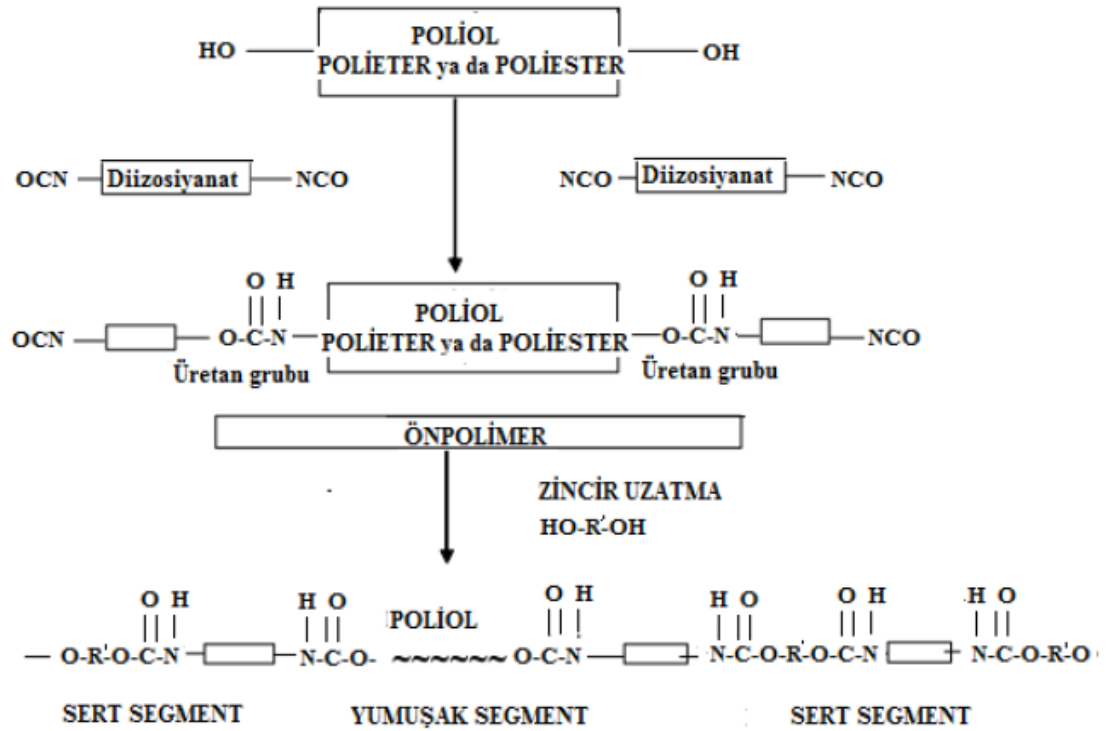
Başlangıçta poliüretan üretiminde poliester polioller hammadde olarak seçilmiştir. Ancak, 1990'larda nispeten daha ucuz olan polieter polioller poliüretan piyasasına hükmetmiştir. Poliüretanların üretiminde kullanılan poliester polioller düşük molekül ağırlıklıdır. Ekonomik olmayan aromatik poliesterler sert köpük uygulamalarında kullanılmaktadır. Etilen ve propilen oksit ya da bu iki oksit kombinasyonuna dayalı polieter polioller en yaygın ticari poliollerdendir.

Poliüretan üretiminde ön polimer prosesi daha çok kullanılır. Bu proseste, polioller diizosiyanatın fazlasıyla reaksiyona sokularak, diizosiyanat son gruplu, molekül ağırlığı (poliollerin molekül ağırlığı ve 2 reaktanın oranına bağlı olarak) 1000-5000

arasında ön polimer elde edilir. Elde edilen ön polimer viskoz akışkan ya da düşük erime noktalı katı haldedir. İkinci adımda ön polimer, yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etmek üzere diol veya diamin zincir uzatıcı ile reaksiyona sokulur. Bu adım “zincir uzatma” olarak da bilinir [54]. Düşük molekül ağırlıklı reaktif polifonksiyonel yapılar, izosiyanatlar ile birlikte kullanıldıklarında çapraz bağlayıcılar veya zincir uzatıcılar olarak adlandırılırlar. İki adımda elde edilen poliüretanın yapısı, tek adımda elde edilenden daha düzenlidir. Bunun nedeni, polioller, diizosiyanatın ilk önce reaksiyona girerek oligomeri oluşturması ve daha sonra zincir uzatmanın olmasıdır. Bu yüzden polimer zinciri “sert segment-yumuşak segment-sert segment” olarak dizilirken, tek adımda gelişigüzel dağılım gözlenebilir. Bu yüzden iki adım prosesinde sert segment boyut dağılımı, tek adımdakinden daha dardır. Bu yapısal düzenlilik, poliüretana daha iyi mekaniksel özellikler kazandırır [55]. Sentezde kullanılan zincir uzatıcılar düşük molekül ağırlıklı diol ve diaminlerdir.

Zincir uzatıcı kullanılmadan yapılan poliüretanlar, genellikle düşük fiziksel özellikler sergilemektedir. Genel olarak alifatik zincir uzatıcıların kullanımı, aromatik zincir uzatıcıların kullanımına göre daha yumuşak malzeme elde edilmesi sağlanmaktadır. Ayrıca, zincir uzatıcılar hidrojen bağı yoğunluğunu ve molekül ağırlığını arttırmak içinde kullanılır. Ticari olarak kullanılan zincir uzatıcıların bazıları; 1,4-bütandiol, etilen daimin ve etilen glikoldür. Poliüretanlar, çözelti veya kütle polimerizasyonu ile elde edilebilir. Polimerizasyon, ön polimer prosesi (iki basamaklı) ve tek adım prosesi (one-shot) ile yapılabilir. Ticari olarak kütle polimerizasyonu (tek veya iki basamaklı) çevre kirliliği yaratmaması sebebiyle tercih edilirken, çözelti polimerizasyonu laboratuvar şartlarında çalışma kolaylığından ötürü tercih edilir. İki farklı proseste farklı verim ve hızlar elde edilebilir. Örneğin kütle polimerizasyonunda, reaktanlar arası uyumsuzluktan ötürü reaksiyon başlarında sistem heterojen olur ya da polimerizasyon heterojen bir sistem oluşturur. Bu sebeple nihai ürünün kompozisyonu, reaktanların bir fazdan diğerine difüzyon hızları ile kontrol edilir. Ayrıca viskozite artışı çok hızlı olduğundan kontrol edilmesi zordur. Ancak çözelti polimerizasyonunda, reaktanların birlikte çözünerek tek faz oluşturmasıyla, uyumsuzluk (heterojenlik sorunu) ortadan kalkar [52].

Poliüretan sentezinde çözücü olarak N,N'-dimetil asetamid (DMAc), dimetilformamid (DMF) gibi dipolar çözücüler kullanılır. Çözelti polimerizasyonu tek ya da iki adım prosesi olabilir. Reaksiyon sonunda, çözücü ortamdan uzaklaştırılarak madde saflaştırılır. Ancak kullanılan çözücülerin (örneğin N,N dimetil asetamid k.n: 164-167°C) kaynama noktalarının yüksek olması ayrıca çöktürme ve yıkama işlemleri sırasında TPU'nun ortamda bulunabilecek safsızlıklardan etkilenebilecek olması bu yöntem ile çalışılmasını zorlaştırır. Şekil 2.13'te poliüretanın üretim şeması verilmiştir [52].



Şekil 2.12. Ön polimer (iki adım) poliüretan üretim süreci.

Bir poliüretan elastomer bloğunda, kopolimerin sert segmenti (SS), zincir uzatıcının diizosiyanata katılmasıyla oluşur. Yumuşak segment (YS) ise uzun, esnek polieter ya da poliester zincirini içerir. Sert ve yumuşak segmentler üretan grupları vasıtasıyla bağlanırlar. Oda sıcaklığında, düşük erime noktasına sahip yumuşak segmentler, polar ve yüksek erime noktasına sahip sert segmentlerle uyumlu değildir. Bu yüzden poliüretan, yapısında bulunan yumuşak ve sert segmentlerin kimyasal uyumsuzluğundan ötürü iki fazlı mikro yapıya sahiptir. Sert, rijit segment, camsı ya da yarı kristalin alanları oluştururken, poliöl yumuşak segmentler, sert segmentlerin farklı

oranlarda dağılmış olduğu amorf ya da kauçuğumsu yapıdadır. Bu iki fazlı mikro yapıda, SS, fiziksel çapraz bağlanma noktası iken, YS, elastik matristir. Bu mikro faz ayrımının neticesinde yüksek modül ve yüksek tersinir deformasyon gibi iyi fiziksel ve mekaniksel özellikler gösterirler. SS'lerin erime sıcaklığının üzerinde ısıtılmaları durumunda polimer, homojen viskoz eriyik hale gelerek enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyon, üfleme ile kalıplama vb. gibi termoplastik tekniklerle işlenebilmektedir. Poliüretanlar, termoplastik olarak işlenebilen ilk homojen elastomerlerdir. Bu faz ayrımının derecesi, sert/yumuşak segmentlerin ağırlık bakımından oranına, zincir uzatma reaktifinin tipine, yumuşak segmentin tipine ve molekül ağırlığına, üretan bağları arasındaki H bağı oluşumuna, proses ve reaksiyon şartlarına bağlıdır [52].

2.2.2. Kompozit Filamentlerde Kullanılabilecek Ahşap Kökenli Katkı Maddeleri

Termoplastik kompozitlerde, odun ve tarımsal yıllık bitkilerden elde edilen lignoselülozik çeşitli doğal lifler katkı veya takviye malzemesi olarak kullanılmaktadır. Lifler çeşitli boyutlarda öğütülerek kullanılabildiği gibi, bu lignoselülozik malzemelerden elde edilen selüloz, manoselüloz, lignin olarak ta kullanılabilmektedir. Bu çalışmada katkı malzemesi olarak lignin ve lignin temelli ticari bir biopolimer olan arboform kullanıldığından yalnızca bu malzemelere ilişkin bilgiler verilmiştir.

2.2.2.1. Lignin

Fransız kimyager Anselme Payen'in (1795-1871) ahşabı nitrik asit ve kostik soda ile işleyerek iki farklı ürünü geri kazanmasının üzerinden yaklaşık 170 yıllık bir süre geçti [56]. Birincisine "selüloz" adını verdi ve daha yüksek karbon içeriğine sahip diğer malzeme, elyaf oluşturan selülozun gömüldüğü kabuklanma malzemesi olarak kabul edildi. Payen'in "kabuklaşma teorisi" , Latince lignumdan türetilen ve odun anlamına gelen bir kelime olan "lignin" olarak adlandırılan şeyin tarihinin başlangıcını işaret eder [57].

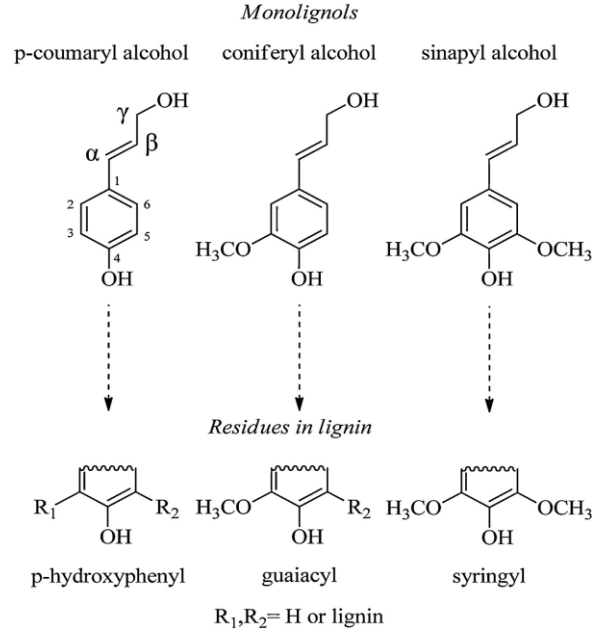
Lignoselülozik biyokütle, iç içe geçmiş selüloz (%35-83 kuru ağırlık bazında), hemiselüloz (kuru ağırlık bazında %0–30), lignin (%1-43 kuru ağırlık bazında) ve

diğer bazı bileşiklerden (ksiloz, arabinoz, tanen vb.) oluşmaktadır. Lignin odunsu bitkilerde önemli bir rol oynar, hücre duvarlarına güç ve yapı katar, sıvı akışını kontrol eder ve diğer bileşenlerin enzimatik bozunmasını inhibe ederek biyokimyasal streslere karşı korur [58].

Doğada lignin, biyoküttele selülozdan sonra en çok bulunan ikinci biyopolimerdir. Lignin karmaşık bir çapraz bağlı yapıya sahiptir ve genellikle hemiselüloz ile ester bağıyla oluşturulur. Lignin, hidroksil, metoksi, karbonil, karboksil ve benzen gibi bazı aktif fonksiyonel grupları içerir; burada koniferil alkol (G), p-kumaril alkol (H) ve sinapil alkol (S) lignin moleküllerinde öncülerdir (Şekil 2.14) [59].

Biyolojik lignifikasyon işlemi sırasında, monolignol birimleri, tipik olarak yaklaşık %50 β -O-4 eter bağlantılarına sahip çok çeşitli bağlar içeren karmaşık bir üç boyutlu moleküler mimari oluşturmak için radikal bağlantı reaksiyonları yoluyla birbirine bağlanır. Yumuşak ağaç lignininin bir bölümündeki ana karakteristik bağlantılar Şekil.2.15' te gösterilmektedir. Lignin bileşimi ve içeriği türlerden ve ayrıca çevreden etkilenir. Sert ağaç lignini esas olarak G ve S birimlerinden ve eser miktarda H biriminden [60] oluşurken, yumuşak ağaç lignini çoğunlukla düşük seviyelerde H birimleri ile G birimlerini içerir. 1977'de Adler tarafından önerilen ilk tam lignin yapısına dayalı olarak, lignin, alifatik ve fenolik hidroksiller, karboksilik, karbonil ve metoksil grupları olmak üzere çeşitli fonksiyonel gruplara sahip oldukça dallı bir polimer olarak kabul edilmektedir [60–62].

Lignin, termoplastik bir malzeme gibi davranan, izolasyon yöntemine, emilen suya, moleküler ağırlığa ve termal geçmişe bağlı olarak büyük ölçüde değişen bir cam geçiş sıcaklığı Tg sergileyen amorf bir polimerdir [63]. Bu nedenle, ligninde sadece iki lokal mod gevşemesi beklenir, yani Tg ve ayrışma sıcaklığı Td [57].



Şekil 2.13. Ligninin (monolignollerin) üç ana öncüsü ve bunların lignin polimerlerindeki karşılık gelen yapıları [57].

Tg genellikle diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile belirlenir, ancak dilatometri, viskoelastik ölçümler ve geniş açılı X-ışınının (WAXS) sıcaklığa bağımlılığı gibi diğer teknikler de kullanılmaktadır. İzole edilmiş lignin örneklerinin Tg'sinin belirlenmesi, lignin yapısının geniş heterojenliği ve moleküler ağırlık nedeniyle genellikle zordur. WAXS sonuçları, moleküller arası mesafenin geniş dağılımını ortaya koyarken, farklı sıcaklıklarda ligninin IR spektrumları, moleküller arası hidrojen bağının kırıldığını ve moleküler hareketlerin Tg yakınında arttığını göstermektedir. Ortalama molar kütle arttıkça Tg daha yüksek sıcaklıklara geçer. Daha önce tartışıldığı gibi, Tg bir gevşeme fenomeni olduğundan, ilgili örneklerin termal geçmişinden belirgin şekilde etkilenir [64]. İlk olarak 127 ila 277 °C arasında değişebilen farklı odunözlerinin Tg'si bildirilmiştir [65]. Daha sonraki çalışmalarda, Tg'nin esas olarak bitki türlerine ve ekstraksiyon prosedürlerine bağlı olarak 90 ila 150 °C arasında değiştiğini bulmuşlardır [57].

2.2.2.2. Arboform®

Sıvı ahşap (LW) olarak bilinen ve otomotiv iç mekanlarında, mobilya endüstrisinde, elektronikte, tüketici eşyalarında vb. alanlarda geniş bir uygulama alanı olan ARB®,

lignin (%30-60), doğal takviye lifleri, biyobazlı proses yardımcıları, darbe iyileştiriciler ve yangın geçiriricilerin (%10'a kadar) karışımıdır. Lignin (10'dan fazla tip) matrise bağlanarak, sertlik veren, sıkıştırmaya ve bükülmeye karşı dayanıklı bir kompozit oluşturulmasında destek görevi görür (3-5). Düşük yoğunluk avantajına sahip (yaklaşık 1,5 g/cm³) doğal lifler (kenevir, keten, yumuşak ve sert ağaç vb.) sertlik ve mukavemet arasında iyi bir denge sağlayarak mekanik özellikleri geliştirir [66].

Matris ve liflerin yanı sıra diğer bileşenler işlenebilirliği, darbe dayanımını (2 kJ/m²) ve alev geciktirme özelliklerini (ULV1 ve UL HB yangın sınıflandırmaları) geliştirir. Ligninin kendisi alev geciktirici olduğu için az miktarda ekstra spesifik katkı maddeleri kullanılmaktadır (%10' dan daha fazla değil) [67].

%100 doğal bir ürün olan Arboform® tamamen parçalanabilir ve tekrar kullanılabilir. Plastiklere kıyasla benzer mekanik özelliklere sahip olan LW, en beğenilen çevreci malzemelerden biri olan yağlı plastiklerin yerini almak için ciddi bir adaydır. Üretim maliyetleri polipropilenden daha yüksek olsa da LW'nin fiyat / performans dengesi ekonomik sürdürülebilirliği sağladığı görülmektedir [67] .

Arboform®, daha önce bahsedildiği gibi, amorf lignin ve kristalin liflerin bir karışımı olan yarı kristal bir biyopolimerdir. Farklı (termal) koşullar ve işlemler altında kristalliği korumak, (termal) stabilitesini ortaya çıkarabilir. Deneyler, birkaç kez ısıtıldıktan ve soğutulduktan sonra hala yeniden şekillendirilebileceğini ve geri dönüştürülebileceğini ortaya koymaktadır. Lignin matrisli kompozit Arboform®'un tam kabulü, açıkça onun termo-mekanik özelliklerine ve mühendislik uygulamaları için temel bir kalite koşulu olarak stabilitesine bağlıdır. Isıtma ve yükleme sırasında meydana gelen olayları anlamak, işleme özellikleri ve genel özellikleri hakkında değerli bilgiler verir. Daha yüksek erime sıcaklıkları enerji tüketimini artırır, polimeri bozar ve boyutsal olarak kararlı bir parça oluşturmak için gereken soğutma süresini uzatır [68].

2.2.2. Ahşap Katkılı Filamentler

Çevre dostu ve geri dönüştürülmüş malzemelerin geliştirilmesi ve test edilmesi de dahil olmak üzere biyolojik olarak parçalanabilir 3D baskıya son yıllarda büyük ilgi vardır. Bu sadece ahşabı değil, aynı zamanda selülozu, şekeri veya lignini de kapsamaktadır. Bir 3D yazıcı, temelde uygun bir parçacık boyutuna kadar toz haline getirilebilen her şeyi kullanabilir. Bu nedenle kilit nokta, bir tozu bir polimere karıştırabilmek için uygun incelik ve dokuda öğütmektir. Şu anda, 3D baskı için kullanılan standart polimerler, akrilnitril bütadien stiren (ABS), polilaktik asit (PLA) ve polihidroksialkanoatlarla (PHA) PLA gibi farklı karışımlardır. Her geçen gün farklı polimerlerden farklı türde filamentler üretilmekte ve sayıları artmaktadır. Polietilen, polipropilen veya PLA ile birleştirilmiş farklı ağaç türleri vardır. PLA biyokompozitlerinin, biyomateryal ve PLA matrisi arasında gerekli olan iyi bir arayüzey bağlanması ile 3D baskıda kullanılabileceği gösterilmiştir [69].

Daha önce de belirtildiği gibi, eklemeli imalat ile, karmaşık yapıdaki ürünler üretilebilirler. Ahşap gibi görünmesi gereken veya yüzeysel olarak ahşap üzerine basılmış karmaşık nesnelere, gelecekteki potansiyel bir uygulama olarak görülebilir. Mobilya için ahşap panellerde süslemeler, baskılı kulplar, alet sapları, ahşap yüzeylerdeki sanat eserleri, ahşap saatler ve genel olarak diğer özel karmaşık şekilli ürünler örnek olarak gösterilebilir. Kullanıcılar, ahşap esaslı filamentlerle basıldıklarından "ahşap benzeri" malzemelerin sıcak görünümünü takdir etmektedirler [69].

3D baskı, kendi kendini kopyalayan bir teknoloji olduğundan, bu konsept ahşaba genişletilebilir. 3D baskı, yeni ortaya çıkan başka bir teknoloji, yani x-ışını hesaplamalı mikrotomografi ile birleştirilir. Bu teknoloji halihazırda ahşabın ve ilgili malzemelerin 3 boyutlu yapısal karakterizasyonu için kullanılmıştır [70]. Son zamanlarda, tomografik yöntemler çözünürlük ve hesaplama kapasitesi açısından büyük ölçüde gelişmiştir [70]. Ticari olarak temin edilebilen tarama sistemleri (Phoenix x-ray, GE Sensing & Inspection Technologies GmbH, Wunstorf, Almanya) artık mikron altı seviyesinde çözülebilmektedir. Bu tür sistemler kullanılarak farklı gerçek ahşap yapılar tomografik olarak taranabilir ve ardından 3D baskı yapılabilir.

3D baskı burada farklı büyütme ölçeklerinde ahşap hücre yapılarının kendi kendine kopyalanmasını kolaylaştırmak için kullanılır. Bitki bazlı malzemelerin kendi kendine kopyalanması, yapısal-işlevsel değerlendirme ve biyomimetik malzeme tasarımına yönelik mekanik karakterizasyon için yeni bir yaklaşım sunar. Basılı "gerçek" ahşap yapılar, "3D ahşap-anatomik atlas" üreterek, öğretim amaçlı olarak kullanılma potansiyeline de sahiptir [69].

BÖLÜM 3

LİTERATÜR ÖZETİ

Literatürde termoplastik kompozit FDM filamentlerine, ve odun plastik kompozitlerine yönelik birçok çalışma bulunmaktadır. Bu bölümde çalışmada katkı maddesi olarak kullanılan lignin ve ARB içeren odun plastik kompozitleri; odun-PLA ve odun-TPU kompozitleri, kompozitlerin biyobozunurluğu ve ahşap katkılı filamentler ile ilgili çalışmalar ele alınmıştır.

PLA ve PHB biyo polimerlerinin mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla selüloz nanofibrillerin (CNF) kullanıldığı çalışmada, taramalı elektron mikroskobu (SEM) karakterizasyonundan biyopolimerlerin ve CNF arasındaki etkileşimin arttığı, saf PLA'nın PHB eklenerek termal stabilizesinin arttığı, CNF eklenmesinin PLA kompozitlerinde herhangi bir termal değişime sebep olmadığı bildirilmiştir [71].

Selüloz nanofibrillerin ve nanokillerin PHB ve PLA biyopolimerlerinin mekanik, termal ve morfolojik özelliklerine etkilerinin araştırıldığı çalışmada, biyopolimer nanokompozitlerin yoğunluklarının, biyo dolguların eklenmesiyle azaldığı ve biyopolimer nanokompozitlerde gözenekliliğin artması nedeniyle yoğunluğun azaldığı belirtilmiştir. Biyopolimer nanokompozitlerin gözenekliliğindeki artışın, taramalı elektron mikroskobunda görünmesine karşın, biyopolimer nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin saf biyopolimerlere kıyasla genellikle arttığı ifade edilmiştir. TGA ve DSC termal analiz sonuçlarında, biyopolimer nanokompozitlerin termal stabilitesinin genel olarak saf biyopolimere göre geliştiği belirtilmiştir [72].

Uzun G. ve Aydemir D., 2017 tarihli çalışmalarında PHB ve lignin (L), alfa selüloz (AC) ve selüloz nanofibriller (CNF'ler) gibi bazı biyo-dolgu maddelerinden biyo-dolgu maddelerinin PHB'nin özellikleri üzerindeki etkisini çözücü döküm yöntemiyle araştırmışlardır. Çalışma sonuçlarında TGA eğrilerinin, biyokompozitlerin T%10,

T%50 için en yüksek değerlerin, PHB +%2 AC için 278.2 °C ve PHB +%2 CNF'ler için 291.7 °C olduğunu ancak T%75 için en iyi değer PHB +%2 L için 381.5 °C olarak bildirmişlerdir. DTG eğrilerine göre, en iyi sonuçların PHB +%0,5 L ve PHB +%0,5 CNF'ler için bulunduğunu ifade etmişlerdir. DTA, lignin ve CNF'lerin yüklenmesi ile maksimum bozunma sıcaklığında bir artış gösterdiğini biyo-dolgu maddelerinin eklenmesiyle, hem ilk soğutma / ısıtma hem de ikinci soğutma / ısıtma için Tc ve Tm'yi artırdığını bildirmişlerdir. İlk soğutma / iyileştirme için Tc ve Tm değerleri, ikinci soğutma / iyileştirmeye kıyasla daha düşük bulmuşlardır. Ayrıca, biyo-dolgu maddelerinin eklenmesinin, PHB'de çekirdekleştirici bir ajan görevi gördüğünü ve SEM resimlerinin, tüm biyokompozitlerde gözenekli yapıyı gösterdiğini ifade etmişlerdir [73].

Mimini ve arkadaşlarının, kraft lignin, organosolv lignin ve lignosülfonat gibi üç farklı tipteki ligninin uyumlaştırıcı olmadan PLA ile uyumluluğunun araştırıldığı çalışmada, PLA matrisine ağırlıkça %5, 10 ve 15 oranında lignin ilave edilmiş ve mekanik testler, kimyasal dönüşüm, termal davranış ve morfolojik olarak incelenmiştir. Kraft lignin-PLA karışımları için zayıf mekanik özelliklerin gözlemlendiği ancak organosolv lignin-PLA karışımlarının daha yüksek uyumluluk gösterdiği belirtilmiştir [74].

Fernandes ve arkadaşları TPU (termoplastik poliüretan) matrisine ağırlıkça %4 oranında lignin, nişasta ve selüloz ekleyerek kompozitler elde etmiş ve bu kompozitlerin biyolojik olarak bozunurluklarını, *Aspergillus niger* ATCC1604 mantarları, Gram-negatif bakteri *Pseudomonas aeruginosa* ATCC9027 ve her ikisinin birleşimi (konsorsiyum) ve 37 °C ve 58 °C'de toprak testleri ile agar plaka testleri kullanılarak değerlendirmişlerdir. Elde edilen sonuçların test edilen biyo bazlı katkı maddelerinin olumlu etkisini kanıtladığını bildirmişler ve en olumlu etkinin lignin ile elde edildiğini bildirmişlerdir [75].

Floros ve arkadaşlarının biyo bazlı TPU ve selüloz karışımı kompozitler üzerine yaptıkları çalışmada, 200-250 nm ortalama uzunluklu ve 4-5 nm ortalama çaplı nano kristalin selülozları (NC) ağırlıkça %0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ve 2.5 oranlarında tamamen oleik asitten türetilmiş ve tamamen biyo-bazlı bir termoplastik poliüretan (TPU) içine kovalent olmayan şekilde dağıtarak nanokompozitler elde edilmiştir.

Nanokompozitlerin saf TPU ile karşılaştırılması sonucunda kırılmada gelişmiş gerilim ve uzama, iyileştirilmiş termal stabilite görüldüğünü bildirmişlerdir. En iyi sonuçların TPU' da %0,5 NC ile elde edildiğini, bu örneklerin kırılma uzamasının %178'den %269'a ve kırılma geriliminin 29,3'ten 40,5 MPa'a geliştirildiğini bildirmişlerdir. Tüm numunelerde camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı ve kristalleşme davranışının etkilenmediği belirtilmiştir. Bu bulguların, polimerin diğer fiziko kimyasal özelliklerini değiştirmeden tipik olarak kırılma ve zayıf lipit bazlı TPU'ların mukavemetini ve uzamasını artırmanın potansiyel bir yöntemi olduğunu belirtmişlerdir [76].

Sapuan ve arkadaşlarının toprağa gömülü kenevir elyaf takviyeli termoplastik poliüretan (TPU) kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine yaptıkları çalışmada, eriyik karıştırma yöntemiyle %30 oranında elyaf takviyeli kompozitler hazırlamışlar ve nem emiliminin kompozitler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla toprağa gömme işlemine tabi tutmuşlardır. 20,40,60, ve 80 günlük gömme işlemlerinden önce ve sonra kompozitlere çekme ve eğilme özelliklerini incelemek amacıyla testler uygulamışlardır. Kenevir lifi takviyeli TPU kompozitlerin çekme dayanımının 80 günlük toprak gömme testinden sonra düştüğü belirtilmiştir. Ayrıca toprağa gömme işleminden sonra kompozitlerin eğilme dirençlerinde önemli bir değişiklik kaydedilmediği belirtilmiştir [77].

Surender ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, hidroksile kenevir yağından tamamen biyo kaynaklı termoplastik poliüretan (TPU) sentezlenmiş, termal stabilite ve bozunma davranışları, TG çalışmalarını incelemiştir. TPU yapısında hidroksile kenevir tohumu yağının bulunmasının termal stabiliteyi azalttığını ve bozunma mekanizmasını değiştirmediğini belirtmişlerdir. Termal bozunma çalışmalarında CO₂ aminin, ayrışma sırasında gelişen başlıca bozunma türleri olduğunu ve hidroksile kenevir tohumu yağı eklenmesiyle TPU'ların termal stabilitelerinin azaldığı belirtilmiştir [78].

Nedelcu ve arkadaşları ARB, LV3 üzerine çalışma gerçekleştirmişler ve farklı ısıtma oranlarında çeşitli özelliklerini incelemiştir. İşlenmemiş granüller ve işlenmiş örneklerin FTIR spektrumlarını incelemişler, fonksiyonel moleküler grupların

(metoksil, aldehit ve fenolik-OH grupları) korunduğunu belirtmişlerdir. SEM analizlerine matris-lif arayüz bağında ısıl işlemler sonrasında çözülme olmadığı, genel sonuçların süreç teknolojilerinin geliştirilmesinde fırsatlar doğuracağı belirtilmiştir [67].

Nedelcu Arbofill Fitchie, Arboblend V2 Nature ve ARB LV3 Nature biyo polimerlerinin mikro indentasyon ve DSC analizleri üzerine yaptığı çalışmada, mikro sertlik değerlerini, azaltılmış girinti modülü ve Young modülünü incelemiştir. İncelenen numunelerin geri kazanım değerlerini, Arbofill Fitchie için 45,9170 μm , ARB LV3 Nature için 17,7430 μm ve Arboblend V2 Nature için 22,2783 μm değerler ölçüldüğünü bildirmişlerdir. Bulunan bu değerlerin mikro sertlik ve elastisite modülü ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. DSC analizi sonuçlarına göre ise Arboblend V2 Nature ve ARB LV3 Nature'in biri endotermal ve diğeri ekzotermal olmak üzere iki dönüşüm geçirdiğini belirtmişler, Arbofill Fitchie örneğinin termal olarak kararlı olduğunu belirtmişlerdir [79].

Spiridon ve Tanase PLA-lignin biyokompozitlerinin morfolojisi ve mekanik özellikleri ile su alma davranışı üzerine yaptıkları araştırmada, %7 lignin ilavesinin Young modülünü geliştirdiğini, saf PLA matrisine kıyasla gerilme mukavemetinde azalmaya sebep olduğunu ayrıca su emme kapasitesini yavaşça azalttığını, %15 lignin katkılı biyokompozitlerin ise gerilme mukavemetinde bir miktar artışa ve su emme kapasitesinde bir miktar düşüşe sebep olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca PLA-lignin biyokompozitlerinin simule edilmiş vücut sıvısına daldırıldıktan sonra mekanik performanslarında azalma olduğunu, ancak tıbbi uygulamalar için yeterince iyi sonuçlar verdiğini, yapılan biyouyumluluk sonuçlarına göre lignin katkısının pla matrisine eklenmesinin, hücre metabolik aktivitesinde, pla'ya kıyasla önemli bir değişikliğe neden olmadan nihai özelliklerinin uyarlanmasına izin verdiği belirtilmiştir [80].

Spiridon ve arkadaşları yumuşak ve sert ağaçtan elde edilen iki tür lignini PLA matrisine ekleyerek kompozitler elde etmişlerdir. Elde edilen kompozitlerin morfolojik, mekanik ve termal özelliklerini ayrıca su alımı hızını iklimlendirme öncesi ve sonrasında değerlendirmişlerdir. Lignin katkısının PLA matrisine eklenmesinin

PLA'nın darbe mukavemetinde ve termal stabilitesini artırdığını, SEM mikrograflarında ise lignin agregası ve matris arasında iyi bir yapışma sergilediğini belirtmişlerdir. Hızlandırılmış iklimlendirme sonrasında ise gerilme ve darbe mukavemetlerinin tüm örneklerde düşüş gösterdiğini, su emme kapasitesinde ise yumuşak ağaç türünden elde edilen lignin kompozitlerinde ise artış kaydedildiği belirtilmiştir. Sonuç olarak elde edilen kompozitlerin, hammaddenin kendisinden daha yüksek değerler sunan lignin içeren çevre dostu malzemeler elde edildiğini bildirmişlerdir [81] .

Gordobil ve arkadaşları, PLA matrisi ile Kraft lignin (KL) ve esterleştirilmiş Kraft lignin (AKL) %0,5, 1, 5, 10 ve 20 oranlarında karıştırarak biyokompozitler elde etmiş ve HPLC, FT-IR, GPC, DSC ve TGA analizlerini gerçekleştirmişlerdir. KL 2000 g/mol civarında küllü içeriği ve molekül ağırlığının sadece %0,3'ünü bıraktığını, esterleştirmenin molekül ağırlığını artırdığını ve AKL'nin polidispersitesini düşürdüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca AKL'nin, modifiye edilmemiş Kraft ligninden, daha düşük camsı geçiş sıcaklığına ve daha yüksek termal stabiliteye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Maksimum kuvvet üzerinde her iki lignin türünde düşük konsantrasyonlarda bir etkisinin olmadığını ancak %10, %20 KL içeren kompozitlerde önemli ölçüde azalma gösterdiğini bildirmişlerdir. Kırılma anındaki uzamanın düşük AKL konsantrasyonlarında arttığını, her iki lignin türünde ise yüksek konsantrasyonlarında ise kompozitlerin oldukça kırılğan hale geldiğini bildirmişlerdir [82] .

Gomez'in biyobozunurluk üzerine yaptığı çalışmada, kompostlama, anaerobik çürütme ve toprak inkübasyonu sırasında piyasada bulunan çok çeşitli plastik alternatif materyallerin mineralizasyon hızı ve kapsamını araştırmışlardır. Biyolojik bozunabilirliği bu üç ortamı simule eden koşullar altında inkübasyon sırasında bu malzemelerden mineralize edilmiş karbon miktarını ölçerek değerlendirmişlerdir. Sonuçların 660 günlük bir toprak inkübasyonu sırasında polihidroksiakonat plastikler, nişasta bazlı plastikler ve komposttan yapılan malzemeler için önemli mineralizasyon gözlemlendiğini, polietilen ve polipropilen plastikler için herhangi bir parçalanabilirliğin gözlenmediğini bildirmişlerdir. Aneorobik bozunma sırasında

biyobazlı malzemelerin %20-25 oranında bozunma gösterirken plastik içeren katkı maddelerinin %2'sinden azının biyogaza ($CH_4 + CO_2$) dönüştürüldüğü bildirilmiştir. Bazı biyo-bazlı plastikler ve doğal liflerin her üç ortamda da bozunmuş olsalarda yalnızca polihidroksialkonat bazlı bir reçinenin atık yönetimi için kullanılan kompostlama ve oksijensiz bozunma süreçlerinin zaman ölçeğined önemli ölçüde biyolojik olarak bozunduğunu bildirmişlerdir [83].

Temizel, benzer kullanım alanlarına sahip PLA ve PET plastiklerinin biyobozunurlukları üzerine yaptığı çalışmada, ASTM D5988-12 standart test metodunu izleyerek toprağa gömme deneyi gerçekleştirmiş, seçilen plastik malzemelerin aerobik biyobozunurluğunu belirlemiştir. Bu amaçla mikroorganizmalar tarafından ortama salınan karbondioksit miktarını ölçerek zamanın bir fonksiyonu olarak biyobozunurluklarını hesaplamıştır. PLA bazlı numunelerin 190 günlük toprağa gömme testinin sonunda %1,0775 biyobozunurluk gösterdiğini, PET bazlı numunelerin ise %0,3683 biyobozunurluk gösterdiğini belirtmiştir [84].

Boonmee ve arkadaşları, PLA'nın toprağa gömülerek biyobozunurluğunu araştırdıkları çalışmalarında, 90 günlük gömme süresinde PLA'nın ağırlığını %90 oranında kaybettiğini, bozunma işlemi sırasında PLA örneklerinin küçük parçalara ayrıldığını ve termal bozunma değerlerinin $387,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $289,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye düştüğünü ve moleküler yapısındaki karbon yüzdesinin %49,46'dan %45,42'ye düştüğünü bildirmişlerdir [85].

Altun vd. [78], FDM yöntemi ile piyasada satılan ahşap filamentler kullanılarak yazdırılan örneklerin yüzey pürüzlülüğü ve boyutsal kararlılığını incelemiştir. Deney sonuçlarına göre örneklerin yan yüzeylerinden ölçülen yüzey pürüzlülükleri, üst yüzeylerinin pürüzlülüğünden fazla olduğunu, katman kalınlığı ve duvar kalınlığı arttıkça yüzey pürüzlülüğünün de arttığını ve katman kalınlığı fazla iken yazdırma hızı arttıkça yüzey pürüzlülüğünün azaldığını bildirmişlerdir. Ayrıca 10 gün iklimlendirme odasında bekletilen parçaların ağırlık ve boyutlarında önemli bir değişim olmadığını ve hacimsel genişlemenin %1'den az olduğunu, 8 gün su içerisinde bekletilen örneklerin ağırlık artışı ve hacimsel genişlemelerinin %4'ten az olduğunu bildirmişlerdir.

Kariz vd 3D baskı malzemelerindeki ahşap içeriğinin 3 boyutlu yazdırılan parçaların özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Ağırlıkça %0 ila %50 arasında değişen oranlarda ahşap partikülleri PLA matrisine eklenerek filament üretmişlerdir. Çalışmalarında 3D baskılı parçaların yoğunluğunu, artan odun içeriği ile bir miktar azaldığını, gerilme mukavemeti değerlerinin ise %10 odun ilavesiyle 55 MPa'dan 57 MPa'ya yükseldiğini ancak %50 ahşap içerikli filamentlerde 30 MPa'ya düştüğünü bildirmişlerdir. Ahşap katkılı yazdırılmış örneklerin yüzey pürüzlülüğünün, saf PLA'dan elde edilen filamentler ile yazdırılan örneklere kıyasla daha pürüzlü olduğunu, ahşap oranı arttıkça daha pürüzlülüğün arttığını ve gözle görülebilen boşluk miktarının arttığını ayrıca yine gözle görülen ahşap kümelerine sahip olduğunu bildirmişlerdir [86] .

Tanase ve arkadaşları, ladin biyokütlesinden soda hamurlaştırma yöntemiyle lignin elde edilerek PLA matrise %20 ve %40 oranında eklenerek biyokompozit filamentlerin elde ettikleri araştırmada, ligninin gerilme mukavemetinde ve elastikiyet modülünde azalmaya sebep olduğu bildirilmiştir. Ayrıca sonuçlar ligninin bir nükleasyon ajanı olarak hareket ettiğini ve böylece PLA'nın daha fazla kristalleşmesine yol açtığını bildirilmiştir [87].

Nguyen ve arkadaşlarının, lignin katkılı kauçuklar üzerine yaptıkları çalışmada, hidroksil (ligninden) ve nitril (kauçuk ve ABS'den) içeren bol fonksiyonel grupların, karbon fiberlerin (CF) 'lerin biriken katmanlar arasında kritik bir köprü rolü oynadığı, hidrojen bağlı yapıların kombinasyonlarına izin verdiği, sonuç olarak, % 100 geliştirilmiş katmanlar arası yapışma mukavemetine sahip, oldukça karışmış bir baskılı yapı elde edildiği belirtilmiştir [88].

Li ve arkadaşları TEMPO oksidasyon yöntemi ile selüloz ve cam elyafı PLA ile harmanlayarak 3D baskı için filamentler elde etmişlerdir. Elde edilen filamentlerin fiziksel ve mekanik testleri gerçekleştirmişler, makro ve mikro açıdan değerlendirmişlerdir. Makro açıdan görünüm, kırılma dokunma ve diğer yönlerini incelemişlerdir. Sonuçlara göre saf PLA filament daha yüksek kırılma göstermiş, güç ve dayanıklılığının çok da iyi olmadığı ve ciddi şekilde büküldüğünde geri dönüşü olmayan şekilde kırılma ve deformasyonlar gösterdiği belirtilmiştir. %4 mikro hücreli selüloz eklendikten sonra filamentlerin tokluğun ve bükülme kapasitesinde

büyük ölçüde artış olduğu, esneklik artarken kırılgenlığında azaldığı belirtilmiştir. %8 mikro hücre selüloz eklenirken, sertlik değerlerinde önemli bir artışın olduğu, kırılma ve kesilmede dayanımın arttığı belirtilmiştir. %4 cma elyaf ilave edildiğinde sertlikte artış olurken tokluğun azaldığı ancak kırılgenlığın bir miktar arttığı, %8 cam elyaf eklendiğinde ise %4 cam elyaf eklentisine kıyasla kırılgenlik ve sertlikte büyük ölçüde artış olduğu belirtilmiştir [89].

Gkartzou ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada düşük maliyetli Kraft lignin ile PLA biyo karışımlarından filamentler elde edilmiş ve FDM baskı yönteminde örnekler yazdırılmıştır. Farklı oranlardaki PLA/lignin karışımlarının mekanik (çekme test), termal (DSC) ve morfolojik (SEM) özelliklerini incelemişler. 3D baskı filamentlerinin üretimi için optimum özelliklere sahip kompozisyonu seçerek, eriyik hızına ve gerilmeye katkıda bulunan, ekstrüzyon sıcaklığı, baskı hızı ve elyaf genişliği olan üç işlem parametresinin ekstrüdatların morfolojisi üzerindeki etkilerini değerlendirmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre PLA-lignin karışımlarının tamamının heterojen sistemler oluşturduğunu, ara yüzey ayrımı ve lignin agregaları ile bunları çevreleyen PLA matrisi arasında çok zayıf ikincil etkileşim olduğunu belirtmişlerdir. Faz ayrımının aynı zamanda lignin agregaları ile PLA matrisi arasında, PLA'nın kırılgenliğini artıran ve gerilme-gerinim eğrilerinin plastik deformasyon bölgesinde önemli bir azalmaya ve akma noktasının kaybolmasına neden olan küçük etkili gerilim transferine neden olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca lignin katkısının Young modülü üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Lignin agregalarının PLA'nın çift erime davranışını desteklediği, çekirdeklenmeyi ve kristal büyümesini etkilediği, muhtemelen yineden kristalleşmeyi veya soğuk kristalleşme işlemi sırasında daha kalın kristal yapıların oluşumunu teşvik ettiğini belirtmişlerdir. Kraft ligninin termogravimetrik analizinin termal ayrışmasının geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştiğini gösterdiğini belirtmişlerdir. Lignin içeriğinin artması, ekstrüzyon sırasında malzemenin kırılgenlığında ve eriyik görünür viskozitesinde ciddi aglomerasyona ve artışa neden olduğundan, 3D baskı filamentleri üretimi için %5 lignin içerikli bileşim seçilerek testlerin gerçekleştirildiği belirtilmiştir. Lignin ilavesinin liflerin yüzey pürüzlülüğünde, saf PLA ya kıyasla ciddi bir artışa neden olduğunu belirtmişler bunun sebebinin ise lignin agregalarının boyutu ve eşit olmayan dağılım olduğunu belirtmişlerdir [90].

Pringle ve arkadaşları, mobilya endüstrisi atıklarını değerlendirmek amacıyla yaptıkları çalışmalarında PLA matrisine ağırlıkça LDF (düşük yoğunluklu lif levha) MDF (orta yoğunluklu lif levha) ve yonga lam (melamin reçinesi emdirilmiş kâğıt kaplı yonga levha) katkılarını eklemişler ve 3d baskı için filamenteler elde etmişlerdir. En başlıca odun atığı katkısı oranının %30 olduğunu belirtmişler ve elde ettikleri filamentlerden RepRap yazıcı yardımıyla içi boş silindirik örnekler yazdırdıklarını bildirmişlerdir [91].

Xiao ve Gao yaptıkları çalışmada, 3D baskıda kullanılmak üzere tıbbi sınıf termoplastik poliüretanlardan (TPU) yapılmış filamentler elde etmişler ve farklı yazdırma parametreleriyle çekme numuneleri elde etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre en iyi mekanik özelliklere sahip TPU örneklerinin 46,7 MPa gerilme mukavemetine ve %702 kopma uzamasına sahip olduklarını ve bu örneklerin 215 °C sıcaklık ve 45° açılı dolgu parametreleriyle gerçekleştirildiğini bildirmişlerdir [92].

Islam ve arkadaşları 3D baskı işleminde üretilen parçaların boyutsal doğruluğu üzerine yaptıkları çalışmada, prizmatik parçalarda karşılaşılan iki tür hata olan doğrusal boyuttaki ve delik çapındaki varyasyonları incelemişlerdir. Çalışma sonuçları olarak xy düzlemindeki boyutların daima orijinal boyutlardan küçük olduğunu, z eksenindeki boyutların ise büyük olduğunu, delik çaplarının her zaman küçük olduğunu ve çan ağzı şeklinin tüm deliklerde mevcut olduğunu paylaşmışlardır [93] .

Dixit ve arkadaşları FDM yazıcıların yazdırma doğruluğu üzerine yaptıkları çalışmada raster genişliği, katman yüksekliği ve yazdırma hızı gibi parametrelerin katkısının ürünün boyutsal doğruluğunu önemli derecede etkilediğini belirtmişlerdir. Çalışmalarında Taguchi parametre tasarımını test örneklerinin uzunluk (L1), genişlik (L2) ve yükseklik (H) eksenlerindeki yüzde değişimini en aza indirmek için optimum parametre seviyesini bulmak için kullanmışlardır. Deney sonuçlarının her bir eksenindeki boyutsal özellik için farklı parametre seviye ayarı olduğunu ortaya koyduğunu bildirmişlerdir. Bu sebeple her boyutsal özelliğin aynı anda optimum faktör seviyesini elde etmek için gri ilişkisel yöntem kullanılması gerektiğini belirtmişlerdir [94].

Azhikannickal ve Uhrin, 3D baskılı parçanın toplam boyut hatası üzerindeki dört işlem parametresinin yani dolgu şekli, dolgu yoğunluğu ve katman başına oluşturulan çevre sayısı ve katman yüksekliğinin boyutsal stabilizasyon üzerine etkisini araştırmışlardır. 50x50x5 mm ölçülerinde ABS (akrilonitril bütadien stiren) plakalar yazdırmışlar ve her bir yön boyunca yazdırma sonrası ölçü ile teorik ölçüyü alarak RMS (ortalama karekök hatası) hesaplamışlardır. Parçaların boyutsal kararlılığında çevre sayısının önemli bir rol oynadığı, çevre sayısının 5'e çıktıkça RMS hatasının azalığını belirtmişlerdir. Bununla birlikte 5 çevrenin ötesinde parçanın köşelerindeki aşırı eğrilik nedeniyle RMS hatasının arttığını belirtmişlerdir. Sonuç olarak %100 yoğunlukta, 0,4 mm katman yüksekliğinde ve 5 çevrede bir ızgara dolgu şeklinin en düşük hata eğrisini ürettiği belirtilmiştir [95].

Malenka ve Schofield, MakerBot Replicator 2 masaüstü 3D yazıcının malzeme özellikleri ve boyutsal doğruluğu üzerine yaptıkları araştırmada, katman yüksekliği, yüzde dolgu oranı ve baskı yönünün etkilerini araştırmışlardır. Deney sonuçlarına göre yüzde doluluk oranının test numunelerinin uzunlamasına elastik modulu ve nihai mukavemeti üzerine önemli bir etkiye sahip olduğunu gösterdiği, baskı yönü ve katman kalınlığının ise anlamlı bir değişikliğe sebep olmadığını belirtmişleridir. Ayrıca MakerBot Replicator 2'nin boyutsal kararlılık anlamında istatistiksel olarak önemli sapmalar gösterdiği belirtilmiştir [96].

Dimitrov ve Wijck yaptıkları çalışmada, elde edilebilir boyutsal ve geometrik doğruluk açısından üç boyutlu baskı (3DP) sürecini karakterize etmeyi amaçlamışlardır. Çalışmalarında, geometrik doğruluğun kullanılan malzemenin türüne bağlı olduğunu, plaster esaslı malzemelerin nişasta bazlı olandan önemli ölçüde iyi sonuçlar verdiğini, hem nişasta bazlı hemde plaster esaslı malzemelerin teorik boyutlara kıyasla daha büyük boyutta parçalarla sonuçlandığı yani pozitif sapmanın gerçekleştiği belirtilmiştir [97].

BÖLÜM 4

MATERYAL VE METOD

Bu çalışmanın ana amacı; biyotemelli ve biyobozunur, hem görünüş olarak hem de his olarak ahşaba benzeyen 3D yazıcı filamentleri elde etmektir. En uygun parametreleri belirlemek amacıyla çeşitli ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar hem kompozit ve filament üretimini kapsayan ekstruzyon süreci çalışmalarını hem de elde edilen filamentlerle 3D yazıcıda kullanılacak yazdırma parametrelerinin belirlenmesine yönelik çalışmaları kapsamaktadır. Biyokompozit ve filament üretimi süreci ön çalışmalarında farklı ahşap ve ahşap kökenli katkı maddeleri, farklı katkı oranlarında denenmiş ancak yalnızca tatminkâr seviyede başarılı üretim yapılabilen paramentrelere bu çalışma kapsamında yer verilmiştir. Aynı şekilde 3D yazıcıda yazdırma parametreleri açısından da çeşitli ön denemeler yapılmış ve kabul edilebilir seviyede başarılı parça basılabilen parametreler bu çalışma kapsamında değerlendirilmiştir.

4.1. MATERYAL

Bu çalışmada biyo bazlı kompozit ahşap filament üretilebilmesi için kompozit bileşenlerinden hem matris hem de katkı maddeleri biyo materyallerden seçilmiştir.

4.1.1. Matrisler

Çalışmada kompozit filament matris malzemesi olarak tamamen biyo materyallerden elde edilen PLA ve %65 oranında biyo materyallerden elde edilmiş biyo TPU matrisleri kullanılmıştır. Aşağıda kullanılan malzemelere ilişkin detaylı bilgiler verilmiştir.

4.1.1.1. Polilaktik Asit (PLA)

Çalışmada kullanılan matrislerden biri, Purapol LX175 ticari adlı PLA, Kumru Kimya San. ve Tic. LTD.ŞTİ. (İstanbul/Türkiye)'den temin edilmiştir.

PLA, doğal kaynaklardan elde edilen biyo bazlı bir polimerdir ve petrol bazlı plastiklere kıyasla karbon ayak izinde önemli bir azalma sunar. PURAPOL LX175, film ekstrüzyonu, ısıyla şekillendirme veya elyaf eğirme için uygun yüksek viskoziteli, düşük akışlı, amorf, şeffaf bir PLA reçinesidir. Granul haldeki (Şekil 4.1) Purapol LX175 adlı PLA matrise ait özellikler Çizelge.4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Purapol lx175 pla özellikleri.

Yoğunluk (Literatür Değeri)	1,24 g/cm ³
Eriyik Akış İndeksi (ISO 1133-A, 210 °C/2,16 kg)	8 g/10 dk
Eriyik Akış İndeksi (ISO 1133-A, 190 °C/2,16 kg)	3 g/10 dk
Stereokimyasal saflık (Corbion metod)	96 (% L-izomer)
Görünüm	Kristalin beyaz pelet
Artık monomer (Corbion metod)	Max. %0,3
Su/Nem (Kulometrik Karl Fisher)	Max. 400 ppm
Erime Sıcaklığı (T _m) (DSC)	155 °C
Camsı Geçiş Sıcaklığı (T _g) (DSC)	55-60 °C
Gerilme Modülü (ISO 527-1)	3500 MPa
Gerilme Kuvveti (ISO 527-1)	45 MPa
Kopmada Uzama (ISO 527-1)	Max. %5
Çentikli Darbe Direnci, Charpy, 23 °C (ISO 179-1eA)	Max. 5 Kj/m ²



Şekil 4.1. Granul haldeki pla.

4.1.1.2. Biyobazlı Termoplastik Poliüretan (Biyo TPU)

%65 oranında biyo kaynaklardan üretilmiş bir polimer olan biyo TPU (Covestro Bio Grade Series: DESMOPAN DP.33085AU DPS300) Albis Plastik San.Tic.LTD.ŞTİ. (İstanbul/Türkiye)'den granül olarak temin edilmiştir (Şekil 4.2). Tedarikçi firma tarafından sağlanan verilere göre biyobazlı içerik oranının ASTM-D6866'ya göre belirlendiği belirtilmektedir. Ürünler, biyo-bazlı süksinik asit ve ayrıca biyo-bazlı propandiol (Bio-PDO) 'dan yapılmıştır. Petrol türevli TPU'larla karşılaştırıldığında, karbon ayak izini %20'den fazla azaltabilir ve aynı kalite ve performansa sahiptir. Deneylede kullanılan termoplastik poliüretan, geniş bir sıcaklık aralığında yüksek aşınma direnci ve esneklik sunar. Ayrıca malzeme yumuşak ve elastiktir, plastikleştirici kullanmaya ihtiyaç yoktur. Desmopan® DP.33085AU DPS300, değişken esnek (yumuşak) ve sert segmentlere sahip doğrusal polimer zincirlerinden oluşur. Ek olarak, Bluesign onayı (Bluesign® standardı, tüm imalat sürecini göz önünde bulunduran ve çevreye etkiyi en aza indirip insan sağlığını korumayı amaçlayan, endüstriler için bağımsız bir onay sistemidir) [98] ile sunulabilir ve ürünlerin sorumlu kaynak kullanımıyla üretilmesi ve insanlar ve çevre üzerinde mümkün olan en düşük etkiye sahip olması sağlanır [49]. Biyobazlı TPU ile ilgili özellikler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Biyobazlı tpu özellikleri.

Shore Hardness, Metod A	-	ISO 868	87
Ultimate Çekme Direnci (MPa)	200 mm/dk	DIN 53504	42.0
Kopmada Uzama (%)	200 mm/dk	DIN 53504	680
% 100 Gerinimde, Gerilim (MPa)	200 mm/dk	DIN 53504	5.0
% 300 Gerinimde, Gerilim(MPa)	200 mm/dk	DIN 53504	8.5
Aşındırıcı Direnci (mm ²), Metod B	-	ISO 4649	120
Yırtılma Yayılma Direnci (Kn/m)	500 mm/dk	ISO 34-1	90
Yoğunluk (Kg/m ³)	-	ISO 1183-1	1270
Erime Sıcaklığı (°C)	-	-	165-185
Kalıp Sıcaklığı (°C)	-	-	20-40
Maksimum Kurutma Sıcaklığı (°C)	-	-	100



Şekil 4.2. Granül haldeki biyo tpu.

4.1.2. Katkı Maddeleri

3D baskıda kullanmak için biyobazlı matrislere yine tamamen biyo esaslı ve biyobozunur katkı maddeleri olan lignin ve lignin temelli bir termoplastik olan ARB® eklenmiştir.

4.1.2.1.Lignin

Deneyleerde kullanılan lignin Lignol Inovations Inc. (Kanada)'dan temin edilmiştir (Şekil 4.3). Yapraklı ağaç yongalarından ekstrakt edilen organosolv lignin, koyu kahverenkli ve toz formdadır. Ahşabı oluşturan temel yapı taşlarından doğal ve termoplastik özellikte bir bileşendir. Çalışmalarda kullanmadan önce lignin partikülleri boyutlandırmak amacıyla sarsak elek (Loyka ESM 200) kullanılarak elenmiş ve tüm lignin partikülleri 150 mesh (109 mikron) altındaki elekte birikmiştir.



Şekil 4.3. Organosolv lignin.

4.1.2.2. Arboform® LV-4

Katkı malzemesi olarak kullanılan ticari adı ARB LV4 (ARB) olan lignin bazlı termoplastik malzeme, Albis Plastik San.Tic.LTD.ŞTİ. (İstanbul/Türkiye)'den granül olarak (Şekil 4.4) temin edilmiştir. Doğal liflerden ve doğal katkı maddelerinden üretilen, %100 yenilenebilir ve biyo bozunur bir malzeme olan ARB LV4, düşük oranda çalışması ve orta seviyede termal dayanımı olan kokusuz bir materyaldir. ARB® LV4 biyo-polimerine ait bilgiler Çizelge 4.3' de verilmiştir.

Çizelge 4.3. ARB lv4 özellikleri.

	Değer	Test Standard
Eriyik Akış İndeksi (cm ³ /10dk)	10	ISO 1133
Sıcaklık (°C)	190	-
Yük (kg)	2,16	-
Yoğunluk (kg/cm ³)	1270	ISO 1183
Gerilim Modulu (MPa)	6600	ISO 527
Gerilme Direnci (MPa)	28	ISO 527
Kopmada Gerilim (MPa)	27	ISO 527
Kopmada Gerinim (%)	0,4	ISO 527
Charpy Darbe Direnci (23 °C) (kJ/m ²)	14	ISO 179/1eU
Darbe Direnci (Charpy, 23 °C) (kJ/m ²)	3	ISI 179/1eA



Şekil 4.4. ARB lv4.

4.2. METOD

Ahşap katkılı biokompozit filament üretimi için öncelikle polimer matris ve katkıları karıştırılmış, çift vidalı ekstrüderde granül halde elde edilen biokompozit ile tek vidalı

ekstrüderde filament üretilmiştir. Granül biokompozitten enjeksiyon kalıplama, üretilen filamentler ile de 3D yazıcıda örnekler yazdırılarak testleri gerçekleştirilmiştir. Hem kompozit üretimi hem de numune yazdırma süreçlerinde birçok faktör kullanılarak ön denemeler yapılmış, bu ön denemeler sonucunda başarılı sonuçlar elde edilebilen parametreler doğrultusunda süreç yönlendirilmiştir. Bu süreç ilerleyen bölümlerde detaylı olarak açıklanmıştır.

4.2.1. Matrislerin Öğütülmesi ve Fiziksel Karışımların Hazırlanması

PLA, TPU ve ARB granül formda, L ise toz formda temin edilmiştir. L karışımlarının eriyik karıştırma işleminde homojen kompozitler oluşturması için, PLA-L ve TPU-L grupları toz olarak, PLA-ARB ve TPU-ARB grupları ise granül olarak karıştırılmıştır. Bu sebeple PLA ve TPU'nun bir kısmı öğütücüde (Mipro MLD) öğütülerek toz hale getirilmiş, sonrasında boyutlandırmak için sarsak elek (Loyka ESM 200) ile elenmiştir. PLA'nın camsı geçiş sıcaklığının düşük olması sebebiyle öğütme sırasında sürtünmeden kaynaklı yapışmalar oluşmaması için, PLA granülleri önce sıvı azot içerisinde -195 °C'de 5 dakika bekletilmiş daha sonra, öğütücüye yüklenmiştir. Eleme işleminden sonra 25-50 mesh (288-666 mikron) aralığında kalan malzemeler karışımlarda kullanılmıştır. Şekil 4.5'te toz öğütme ve eleme aşamaları verilmiştir.

L ve ARB katkı maddeleri ana matrislere ağırlıkça %10 oranında eklenmiştir. Çalışmada üretilen kompozitlerin bileşimi Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Matrislere eklenen katkı maddeleri ve oranları.

Kompozit malzeme	Matris	Matris oranı (%)	Katkı maddesi	Katkı maddesi oranı (%)
PLA-L	PLA	90	Lignin	10
PLA-ARB	PLA	90	Arboform	10
TPU-L	TPU	90	Lignin	10
TPU-ARB	TPU	90	Arboform	10

PLA-L:%90 PLA+%10 L, PLA-ARB:%90 PLA+%10 ARB, TPU-L:%TPU+%10 L, TPU-ARB:%90 TPU+%10 ARB

Matrisler ve katkı maddeleri 0,001g hassasiyetli terazide tartılarak her grup ayrı kavanozlarda birleştirilmiştir. Homojen karışımlar elde etmek için çok yönlü mekanik toz karıştırıcıda (Turbula TF2 3D) (Şekil 4.6.a), toz haldeki gruplar için 4'er saat, granül haldeki gruplar için 2'şer saat karıştırılmışlardır. Karıştırılan gruplar, çift vidalı ekstruderde kompozit haline getirilmeden önce 12 saat 60 °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur.



(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.5. (a) Öğütücü, (b) PLA'nın sıvı azot içerisinde bekletilmesi, (c) Öğütülmüş matris (PLA), (d) Sarsak elek.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.6. (a) Çok yönlü mekanik karıştırıcı, (b) Granül karışımlar, (c) Toz karışımlar.

4.2.2. Eriyik Akış İndeksi (Melt Flow Index)

Karışımlar eriyik karıştırma prosesine sokulmadan önce optimum proses sıcaklıklarını belirlemek amacıyla eriyik akış indeksleri belirlenmiştir. MFI (Melt Flow Index) analizleri Hitit Üniversitesi Bilimsel Teknik Uygulama Merkezinde (HUBTUAM) yapılmıştır. Analizler Instron/Ceast MF20 marka test cihazında ISO 1133 [99] standardında gerçekleştirilmiştir. MFI değerleri Çizelge.4.4'te verilmiştir. Ekstrüzyon işleminin karmaşıklığı nedeni ile MFI değerleri doğrudan kullanılamasa da, bu değerler yapılan ön denemlerde referans olarak kullanılmıştır.

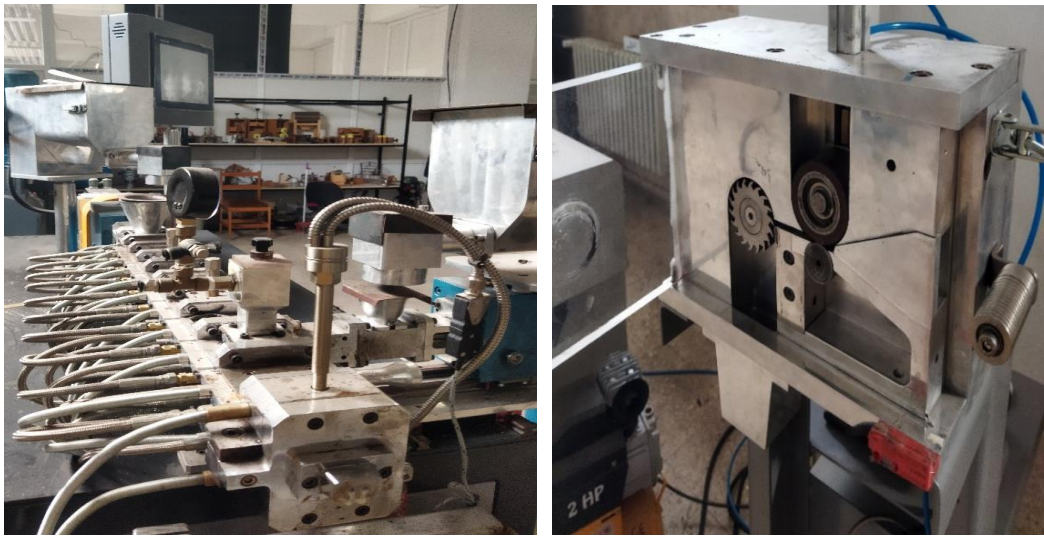
Çizelge 4.5. Matris ve katkı karışımlarının MFI değerleri.

	Standard	Sıcaklık (°C)	Ağırlık (kg)	Deney Sonuçları (g/10dk)
PLA-L	ISO 1133 B	170	2,16	25,296 ± 1,251
PLA-ARB	ISO 1133 B	190	2,16	29,266 ± 2,073
TPU-L	ISO 1133 B	200	2,16	49,477 ± 7,837
TPU-ARB	ISO 1133 B	200	2,16	64,030 ± 7,262

PLA-L:%90 PLA+%10 L, PLA-ARB:%90 PLA+%10 ARB, TPU-L:%TPU+%10 L, TPU-ARB:%90 TPU+%10 ARB

4.2.3. Biyo-kompozitlerin Hazırlanması

Etüvde kurutulmuş toz numuneler 18 mm çaplı, L/D oranı 44 olan çift vidalı ekstrüder (Polartek Polimer Araştırma Teknolojileri Tic.Ltd.Şti.)’de eritilerek karıştırılmıştır. Tüm gruplar 190 °C sıcaklık ve 15 m/dk besleme hızı ile çekilerek kompozit haline getirilmiştir. Kırıcı yardımıyla granül hale getirilen kompozitler, etüvde 60 °C sıcaklıkta 72 saat kurutulmuştur. Çift vidalı ekstrüder ve kırıcının görüntüleri Şekil 4.7’de, TPU-L ve PLA-ARB biyokompozitlerinin eriyik karıştırma prosesi ve kırma işleminden sonraki görüntüleri ise Şekil 4.8’de verilmiştir.



(a)

(b)

Şekil 4.7. (a) Çift vidalı ekstrüder, (b) Kırıcı.



Şekil 4.8. (a) TPU-L biyokompozit, (b) PLA-ARB biyokompozit.

4.2.4. Enjeksiyon Kalıplama ile Test Örneklerinin Hazırlanması

Kurutulan biyokompozitlerin bir kısmı, yazdırılmış örneklerle kıyaslamak ve yazdırma parametrelerinin etkilerini tam olarak incelemek amacıyla enjeksiyon yöntemiyle ASTM D638 [100] tip IV standardında çekme testi örnekleri elde etmek için kullanılmıştır. Her grup için 5 örnek olmak üzere 6 grup için toplamda 30 örnek hazırlanmıştır. Enjeksiyon cihazı 3 ısıtma hücrelerinden oluşmaktadır. İlk ısıtma hücresi olan besleme hücresi 160 °C, diğer ısıtma hücreleri 180 °C sıcaklık değerlerine ayarlanmış, eriyik itme hızı 25 rpm olarak enjeksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Enjeksiyon kalıplama cihazı.

4.2.5. Filamentlerin Hazırlanması

Kurutulan kompozit granüller 16 mm çaplı, L/D oranı 25 olan tek vidalı ekstruder (Polartek Polimer Araştırma Teknolojileri Tic.Ltd.Şti.) ile 1,75 mm çapında filamentler haline getirilmiştir. Filament çekme işleminde sıcaklık ayarları ve besleme hızı büyük önem arz etmektedir. Aksi durumda filament çapında tutarsızlıklar ya da çekme sırasında filamentte kopmalar, sarkmalar meydana gelmektedir. Özellikle TPU filamentlerinin çekilmesi sırasında, sünmeler ve çap kontrolünde yaşanan zorluklar nedeniyle ekstruder üzerinde modifiye işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ekstruder nozzluna soğutucu fan eklemek, sarkmaları önlemek amacıyla soğutma havuzlarından sonra destek eklemek, sarma makarası gergisini minimumda tutmak bunlardan bazılarıdır. Filament üretiminde çap kontrolü sensörler tarafından anlık okuma yapılarak ölçülmüş ve 1,65 mm-1,85 mm çap aralığında filamentler üretilmiştir (Şekil 4.11).

Çalışılan ekstruder (Şekil 4.10) 3 ısıtma hücresinden oluşmaktadır. Her gruba ait sıcaklık ayarları ve besleme hızı Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

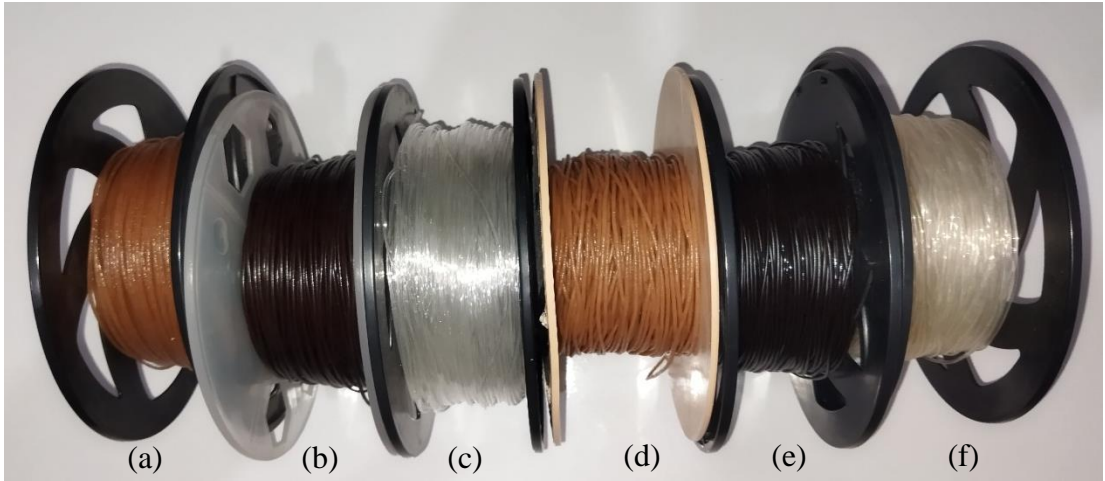
Çizelge 4.6. Tek vidalı ekstruder uygulama parametreleri.

Grup Adı	Sıcaklıklar (°C)			Besleme Hızı (r/dk)
	1.Hücre	2.Hücre	3.Hücre	
PLA	170	175	175	13,7
PLA-L	190	190	190	14,5
PLA-ARB	190	195	195	12,2
TPU	195	200	200	10,4
TPU-L	190	198	198	9,7
TPU-ARB	195	200	200	10,1

*PLA:Saf PLA, PLA-L:%90 PLA+%10 L, PLA-ARB:%90 PLA+%10 ARB, TPU:Saf TPU, TPU-L:% TPU+%10 L, TPU-ARB:%90 TPU+%10 ARB



Şekil 4.10. Tek vidalı ekstrüder.

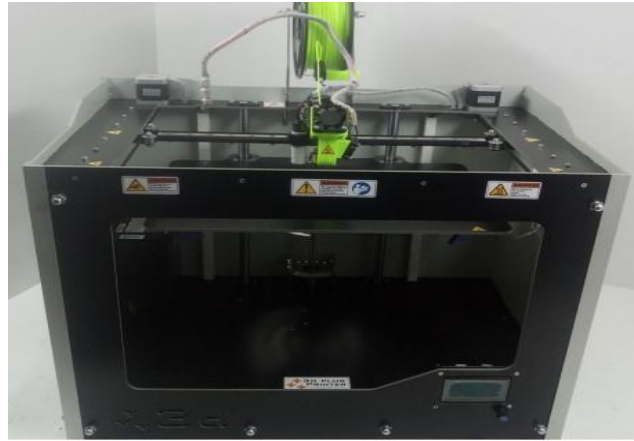


Şekil 4.11. Üretilen filamentler (a) PLA-ARB, (b) PLA-L, (c) Saf PLA, (d) TPU-ARB, (e) TPU-L, (f) Saf TPU.

4.2.6. Test Örneklerinin Yazdırılması

Elde edilen kompozit filamentlerle 3D yazıcılarla üretilen parçalarda yazdırma parametrelerinin parçanın mekanik özelliklerine etkisini belirlemek için çekme direnci testi yapılmıştır. ASTM D638-14 [100], tip IV çekme testi numuneleri Autocad (Student Version, Autodesk, San Rafael, CA, USA) yazılımı kullanılarak modellenmiş ve stl formatında kaydedilmiştir. G kodları oluşturmak, dilimlemek ve yazdırma parametrelerinin düzenlenmesi için Simplify 3D (Simplify 3D, Cincinnati, USA) programı kullanılmıştır. FDM yazıcı (Xperia, Yapılcın Makine San. ve Tic. LTD.

ŞTİ. Çorum/Türkiye) ile 0,6 mm çaplı nozzle kullanılarak her grup için 5'er adet olacak şekilde örnekler yazdırılmıştır (Şekil 4.12). Birçok farklı yazdırma parametresi olmakla beraber, 3D yazdırılmış bir parçada mekanik özellikleri etkileyen en önemli faktör yazdırma katmanları arasındaki bağlanmadır. Doğal lif katkılu filamentlerle yazdırılmış parçalarda en çok test edilen yazdırma faktörleri nozzle çapı, yazdırma sıcaklığı, yatak sıcaklığı, yazdırma hızı ve katman kalınlığıdır [84]. Nozzle çapı, katman kalınlığı, yazdırma geometrisi, doluluk oranı gibi parametreler, tüm filamentler için benzer etkiler göstermektedir. Ancak filament katmanları arası bağlanmayı etkileyen en önemli faktörler ise yazdırma sıcaklığı ve yazdırma hızıdır. Bu amaçla birçok farklı yazdırma hızı ve sıcaklıklarında denemeler yapılmış ve bu çalışmada yalnızca başarılı parça basımı yapılabilen parametrelere ait sonuçlar verilmiştir. 3D yazıcı ekstrüder ısıtma toleransı ± 5 °C olduğu için parametreler arası en az 10 °C sıcaklık farkı olması öngörülmüş ve yazdırma sıcaklığı olarak, 200 °C ve 210 °C kullanılmıştır. Yazdırma hızı ise kullanılan 3D yazıcının yazılımında bu polimerler için öngörülen optimum yazdırma hızları (PLA için 3600 mm/dk, TPU için 1500 mm/dk) ve bu optimum hızların 1/3 oranında azaltılmasıyla elde edilen hızlar (PLA için 2400 mm/dk, TPU için 1000 mm/dk) olarak belirlenmiştir. Doluluk oranı %100, doldurma geometrisi Rectilinear ve katman kalınlığı 0,4 mm olarak kullanılmıştır.



Şekil 4.12. 3D Baskıların yapıldığı 3D printer.

Çizelge 4.7. Xperia 3D printer teknik bilgiler.

•X:320 mm Y:240 mm Z:280 mm ebatlarında geniş baskı alanında çalışabilir
•0.9 derece Step motorlar ile yüksek çözünürlüklü Core XY sistemli hızlı, rijit ve sessizdir
•Profesyonel amaçlı çalışmalarınızda minyatür seri Kızak Ray yataklama sistemi ile X ve Y eksenlerinde mükemmel hassasiyet sağlar
•Z eksenini Vidalı Mil ve Bilyalı Somun ile hassas hareket iletme sistemine sahiptir.
•Endüstriyel Hassas Lazer tezgâhları ile kesilmiş, paslanmaz metalden üretilmiştir
•1.75 mm kalınlıktaki ABS , PLA Flex PVA vb. 280 °C derece sıcaklığa kadar filamentlere uygundur
•0.1 Nozul ile 50 mikron hassasiyette baskı yapabilir
•Flament bitti Sensörü ile kaldığı yerden başlama özelliği
•Lazer, Drill ve özel amaçlı kullanıma uygun ekstruder bağlantısına sahiptir
•Kapasitif Autonics Sensör ile Autolevel otomatik kalibrasyon Sistemine sahiptir
•128x64 Full Grafik LCD Ekranına sahiptir
•SD Kart ile makineyi bilgisayardan bağımsız veya bilgisayara bağlı çalıştırabilirsiniz
•Bastığınız ürün küçük hareketler yapacağı için daha hassas baskılara olanak tanır

Çekme testi, yazdırma doğruluğu, su alma ve boyutsal stabilizasyon ve biodegrasyon testi örnekleri yukarıda bilgileri verilen 3D yazıcıda yazdırılmıştır. Yukarıda sayılan deneyler Çizelge 4.8’de verilen bilgilere göre yazdırılmıştır. Toplamda 186 test örneği yazdırılmış ve bu numuneleri yazdırmak için 385,384 metre filament kullanılmıştır.

Şekil 4.13. 3D Yazıcıda yazdırılan örneklerin yazdırma parametreleri.

Filament	Yazdırma Sıcaklığı (°C)	Yazdırma Hızı (mm/dk)	Doluluk Oranı (%)	Yazdırma Geometrisi
PLA	200	2400	100	Rectilinear
		3600	100	Rectilinear
	210	2400	100	Rectilinear
		3600	100	Rectilinear
PLA-L	200	2400	100	Rectilinear

		3600	100	Rectilinear
	210	2400	100	Rectilinear
		3600	100	Rectilinear
PLA-ARB	200	2400	100	Rectilinear
		3600	100	Rectilinear
	210	2400	100	Rectilinear
		3600	100	Rectilinear
TPU	200	1000	100	Rectilinear
		1500	100	Rectilinear
	210	1000	100	Rectilinear
		1500	100	Rectilinear
TPU-L	200	1000	100	Rectilinear
		1500	100	Rectilinear
	210	1000	100	Rectilinear
		1500	100	Rectilinear
TPU-ARB	200	1000	100	Rectilinear
		1500	100	Rectilinear
	210	1000	100	Rectilinear
		1500	100	Rectilinear

*PLA: Saf PLA, PLA-L: %90 PLA+%10 L, PLA-ARB:%90 PLA+%10 ARB, TPU: Saf TPU, TPU-L:%90TPU+%10 L, TPU-ARB:%90 TPU+%10 ARB, Rectilinear:Doğrusal Doldurma Geometrisi

4.2.7. Fiziksel Özelliklerin Belirlenmesi

Yazdırılan örneklerin ve biyokompozitlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, özgül ağırlık (bağlı yoğunluk), su alma ve boyutsal stabilizasyon, yazdırma doğruluğu ve Shore A sertlik deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bağlı yoğunluk ve Shore A sertlik ölçümleri enjeksiyon kalıplama yöntemiyle elde edilmiş biyokompozit örneklerden, su alma ve boyutsal stabilizasyon deneyleri hem enjeksiyon kalıplama yöntemiyle elde edilen hemde yazdırılmış örneklerden, yazdırma doğruluğu deneyleri ise yazdırılmış örnekler üzerinde gerçekleştirilmiştir.

4.2.7.1. Özgül Ağırlığın (Bağlı Yoğunluğun) ve Yoğunluğun Belirlenmesi

Katkı maddelerinin, elde edilen biyokompozitlerin özgül ağırlıkları ve yoğunlukları üzerine etkilerini incelemek amacıyla, ASTM D 792-00 [101] Test Metod A

standardına uygun olarak testleri gerçekleştirilmiştir. Bir katının özgül ağırlığı veya yoğunluğu, bir malzemeyi tanımlamak, bir numunedeki fiziksel değişiklikleri takip etmek, farklı numune alma birimleri veya numuneler arasındaki tekdüzelik derecesini belirtmek veya büyük bir örneğin ortalama yoğunluğunu belirtmek için uygun şekilde ölçülebilen bir özelliktir. Özgül Ağırlık (bağıl yoğunluk) 23°C'de malzemenin geçirimsiz kısmının birim hacmindeki havadaki kütesinin, aynı sıcaklıkta eşit hacimde gazsız damıtılmış suyun eşit yoğunluğundaki kütleyle oranı olarak ifade edilmektedir [101].

Kompozitlerin yoğunluğunu belirlemek amacıyla, örnekler enjeksiyon kalıplama yöntemiyle elde edilen çekme testi örneklerinin uygun kısımlarından, düzgün yüzeylere sahip ve tek parça olarak hazırlanmıştır. Numunelerin kalınlıkları 4 mm'dir ve hacimleri 1 cm³'ten az olmayacak şekilde boyutlandırılmıştır. Her bir grup için 5 örnek olmak üzere toplamda 30 örnek hazırlanmıştır.

Bu amaçla katı plastikten numunenin havadaki kütlesi belirlenir, daha sonra saf suya daldırılırlar, daldırıldığında görünen kütlesi belirlenir (Şekil 4.13) ve özgül ağırlığı (bağıl yoğunluğu) aşağıdaki formüle göre hesaplanır [101].

$$Sp. Gr. 23/23 \text{ }^{\circ}\text{C} = a/(a-b) \text{ burada;} \quad (4.1)$$

Sp.Gr. = Specific Gravimetry (Bağıl Yoğunluk, Özgül Ağırlık)

a = havada tartılan numunenin kütlesi

b = tamamen suya daldırılmış numunenin kütlesi

Yoğunluk ise aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$D^{23^{\circ}\text{C}}, \text{ kg/m}^3 = sp \text{ gr } 23/23 \text{ }^{\circ}\text{C} \times 997,5 \quad (4.2)$$



Şekil 4.14. Özgül ağırlık ve yoğunluğun belirlenmesi.

4.2.7.2. Su Alma ve Boyutsal Stabilizasyon

Hidrofilik özellikteki katkı maddelerinin, elde edilen biyo-kompozitlerin su alma ve boyutsal özellikleri üzerine etkilerini incelemek amacıyla, yazdırılmış örneklerin testleri ASTM D570-98 [102] standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle elde edilen örnekler ve yazdırma doğruluğu için 3D printer da basılan 20x20x5mm ölçülerinde kare ve 20 mm çapında, 5 mm yükeklüğündeki silindirik parçalar bu deney için kullanılmıştır. Her grup için 3'er adet örnek suda bekletilerek ölçümleri yapılmıştır. Deney örnekleri 50 ± 3 °C 'de 24 saat kurutulmuş ve soğutulmuştur, numuneler daha sonra 0,001 g hassasiyetli terazide tartılarak tam kuru ağırlıkları, 0,01 mm hassasiyetli kumpas ile ölçülerek tam kuru haldeki boyutları belirlenmiştir. Örneklerin her ayrıtı için iki farklı konumdan ölçüm yapılmış ve ortalamaları hesaplamalarda kullanılmıştır. Tam kuru ağırlıkları ve boyutları belirlenen örnekler 23 ± 1 °C 'deki saf suya daldırılmış ve ağırlıkları, ilk daldırmadan 24 saat sonunda, sonrasında 1 hafta sonunda tartılmış sonraki tartımlar ise 2 haftada bir gerçekleştirilmiştir. Örneklerin ölçümleri, ardışık iki ölçümün toplam

ağırlığın %1'inden ya da 5 mg dan daha düşük değer elde edilene kadar devam etmiştir. Her ölçüm işleminde örnekler kuru bir bezle kurularak yüzeyindeki su temizlenmiş ardından 0,001 g hassasiyetli terazide ölçülerek ağırlıkları ve boyutları kaydedilmiştir.

Daldırma sonrasındaki yüzde su alma oranı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\%m = \frac{mt - mo}{mo} \times 100 \quad (4.3)$$

burada;

$\%m$: su emme oranı

mt : daldırılmış örnek ağırlığı (gr)

mo : kuru örnek ağırlığı (gr) olarak belirtilmiştir.

Daldırma sonrası örneklerin boyutsal değişimleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

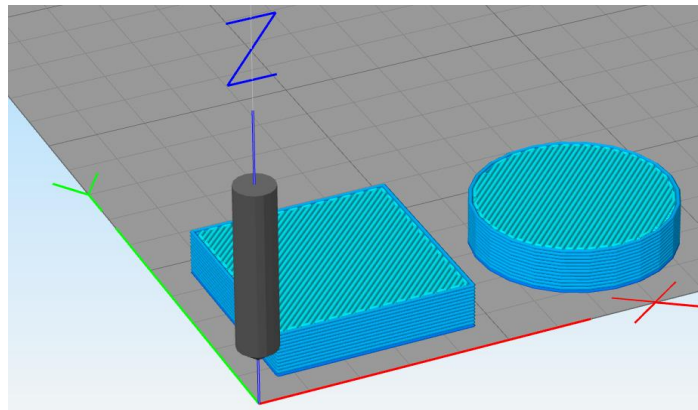
$$\%V = \frac{Vt - Vo}{Vo} \times 100 \quad (4.4)$$

burada;

$\%V$: Boyutsal değişim (%)

Vt : Daldırma sonrası ölçülen boyut (mm)

Vo : kuru örnek boyutu (mm) olarak belirtilmiştir.



Şekil 4.15. Su alma ve boyutsal stabilizasyon örnekleri yazdırma eksenleri.

4.2.7.3. Yazdırma Doğruluğunun Belirlenmesi

Elde edilen biyo-kompozitlerin yazdırılan örneklerinin, CAD geometrisi ile aralarında fark olup olmadığını, varsa oranlarını belirlemek amacıyla yazdırma doğruluğu testi gerçekleştirilmiştir. Yazdırma doğruluğu için takip edilebilecek bir standart bulunmamasıyla birlikte bu yöntem için Elizabeth Azhikannickal ve Aaron Uhrin [95] prosedürü takip edilmiştir. Bu prosedürde, son parçanın boyutlarıyla, orjinal olarak girilen bilgisayar destekli tasarım (CAD) geometrisi karşılaştırılmıştır. Yazdırılan parça üzerinde doluluk oranı parametresinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 20x20x5mm ölçülerinde kare ve 20 mm çapında ve 5 mm yüksekliğinde silindirik parçalar, herbir grup için 5 tekrar olarak yazdırılmıştır (Şekil 4.15). Yazdırılan kare şekilli örneklerin en-boy-yükseklik ayrıtları, silindirik şekilli örneklerin ise x eksenini çapı-y eksenini çapı -yükseklik ayrıtları 0,01 mm hassasiyetli kumpas ile ölçülerek kaydedilmiştir. Elde edilen bu veriler herbir örneğin ortalama karekök (RMS) hatası (yani uzunluk, genişlik ve kalınlık yönleri boyunca karelenmiş hataların ortalamasının karekökü) hesaplandı.



Şekil 4.16. Yazdırma doğruluğu kontrolü örnekleri.

İki farklı doldurma oranı, %20 ve %100 oranlarında kullanıldı ve RMS'leri hesaplandı.

Ortamala karekök hataları aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{RMS hatası} = \sqrt{\frac{\sum_i^n [(l_{mi} - l_{ti})^2 + (w_{mi} - w_{ti})^2 + (t_{mi} - t_{ti})^2]}{3n}} \quad (4.5)$$

burada;

RMS: Ortalama karekök hatası,

l_{mi} : yazdırılan i örneğinin ölçülen uzunluğu,

l_{ti} : yazdırılan i örneğinin teorik uzunluktur (CAD geometrisinden),

w_{mi} : yazdırılan i örneğinin ölçülen genişliği,

w_{ti} : yazdırılan i örneğinin ölçülen teorik genişliği (CAD geometrisinden),

t_{mi} : yazdırılan i örneğinin ölçülen kalınlığı,

t_{ti} : yazdırılan i örneğinin ölçülen teorik kalınlığı (CAD geometrisinden),

n : yazdırılan örnek sayısını ifade etmektedir.

4.2.7. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

Biyo-kompozitlerin maksimum gerilme direnci, % uzama ve gerinim değerlerini tespit etmek amacıyla enjeksiyon kalıplama yöntemiyle elde edilen örneklerin ve 3D yazıcıda yazdırılan örneklerin çekme testi deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Çekme testi ASTM D638-14 [100] standartlarına uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu test yöntemi, belirli ön işlem koşulları, sıcaklık, nem ve test makinesi hızı altında test edildiğinde, standart dambıl biçimli test numuneleri (Şekil 4.16) formundaki katkısız ve katkılı plastiklerin gerilme özelliklerinin belirlenmesini kapsar. Bu test standardında tip IV standardına uygun örnekler hem enjeksiyon kalıplama yöntemiyle hem de 3D yazıcıda yazdırılarak hazırlanmıştır. Çekme testi örnekleri her bir grup için 5 örnek olmak üzere, 6 grup için toplamda enjeksiyon kalıplama ile 30 örnek, belirlenen yazdırma parametrelerine uygun olarak toplamda 120 örnek 3D yazıcıda hazırlanmıştır (Şekil 4.17). Her bir örneği yazdırabilmek için 2,5782 m filament kullanılmış, toplamda 120 örnek için 309,384 m filament kullanılmıştır.

Deneysel Shimadzu marka çekme test cihazında, PLA matrisli örnekler için 5 mm/dk hızda, biyo TPU matrisli örnekler için ise 50 mm/dk çekme hızında gerçekleştirilmiştir. Çekme testi sonuçları aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\delta_T = \frac{F_{max}}{axb} \text{ N/mm}^2 \quad (4.6)$$

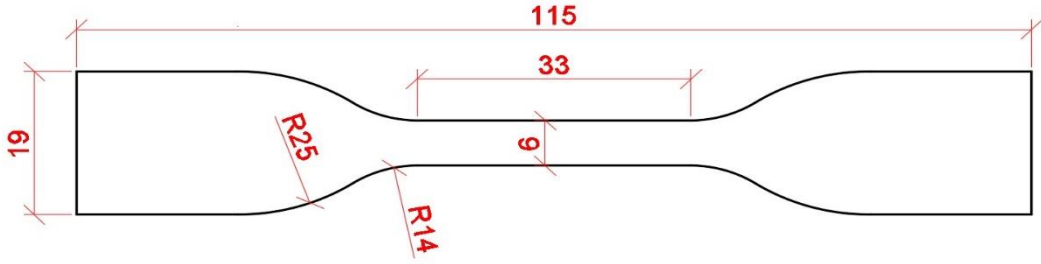
burada;

δ_T = Çekme Direnci (N/mm²)

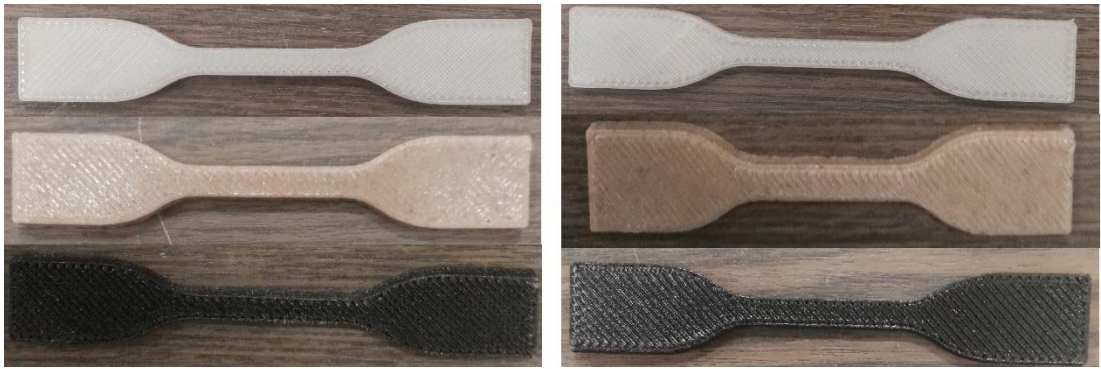
F_{max}= Kopma anındaki maksimum kuvvet (N)

a= Numunenin kırılan kısmındaki kalınlığı (4 mm)

b=Numunenin kırılan kısmındaki genişliği (6 mm)



Şekil 4.17. Çekme testi numune boyutları (mm).



Şekil 4.18. 3D Yazıcıda yazdırılan çekme testi örnekleri.

4.2.8. Termal Özelliklerin Belirlenmesi

Elde edilen biyokompozitlerin termal özelliklerini belirlemek amacıyla DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) ve TGA/DTG (Termogravimetrik Analiz/ Diferansiyel Termal Gravimetri) analizleri yapılmıştır. Analizler Hitit Üniversitesi Bilimsel Teknik Uygulama Merkezinde (HUBTUAM) gerçekleştirilmiştir.

Testi gerçekleştirebilmek amacıyla herbir grup için 6 örnek, toplamda 6 grup için 36 adet örnek bastırılmıştır. 1 örneği yazdırabilmek amacıyla 2,3 m, 36 örnek yazdırabilmek için ise toplamda 43,9 m filament kullanılmıştır.

4.2.8.1. DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)

Diferansiyel taramalı kalorimetre, numune ısıtılırken, soğutulurken veya sabit bir sıcaklıkta tutulurken, soğurulan (endotermik) veya salıverilen (ekzotermik) enerji miktarını ölçer. Bu test yönteminde referans ile numuneden gelen veya uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. Elde edilen kompozitlerin camı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, kristalizasyon pikleri ve termal degradasyon sıcaklıklarını tespit etmek amacıyla DSC analizleri yapılmıştır. Analizler için yaklaşık 10 mg kompozit örnekleri kullanılmıştır.

Analizler Mettler Toledo DSC 1/700 termal analiz cihazı ile 0 °C-600 °C sıcaklık aralığında ve azot ortamında yapılmıştır (Şekil 4.18).



Şekil 4.19. Mettler Toledo DSC 1/700.

4.2.8.2. TGA/DTA (Termogravimetrik Analiz, Diferansiyel Termal Analiz) Analizi

TG ya da DTA genellikle örnek maddenin sıcaklıkla bozunmasına (dekompozisyon), süblimlesmesine, yapısından uçucu bileşiklerin uzaklaşmasına ya da tepkimeye girip tepkime sonucu oluşan ürünlerin desorpsiyonuna bağlı olarak kütle kaybı şeklinde olmaktadır, ancak örnek maddenin oksidasyonu ile uçucu olmayan oksitlerin oluşması sonucunda kütle artışı da gözlenebilir. Termogram bazen % Kütle Kaybını ($\Delta m/m_0$) x100 sıcaklığa karşı gösterecek şekilde de verilebilir. TG analizinde ağırlık değişimleri sıcaklığın fonksiyonu olarak (mg veya %ağırlık) kaydedilebildiği gibi, dW/dT olarak da kaydedilebilir. Bu durumda yapılan analiz DTG (diferansiyel termal gravimetre) analizidir. Ağırlık kaybı hızı, sıcaklığın veya sürenin fonksiyonu olarak kaydedilir. DTG'nin kullanılmasının asıl amacı ağırlık kaybının en fazla (maksimum) hangi sıcaklıkta oluştuğunun görsel olarak gözlenmesini kolaylaştırmaktır.

Elde edilen biyokompozitlerin ağırlık değişimlerini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelemek, ayrıca kompozitleri oluşturan matris ve katkı maddelerinin sıcaklığa bağlı olarak yapılarında gerçekleşecek bozunmaları gözlemek amacıyla TGA-DTG analizleri yapılmıştır.

TGA analizleri Mettler-Toledo/TGA/DSC 1 HT (Şekil 4.19) marka cihazı ile yapılmıştır. Cihazda 25 °C-1000 °C (Isıtma Hızı: 10°C/dk), artışla (Azot: 50 mL/dk) ölçüm yapılmıştır. Örneklerin %10,50 ve 90 ağırlık kayıplarına hangi sıcaklıklarda eriştikleri TGA analiziyle, maksimum ağırlık kaybının hangi sıcaklıkta gözlemlendiği ve maksimum % ağırlık kayıp oranı ise DTG analiziyle belirlenmiştir.



Şekil 4.20. Mettler-Toledo/TGA/DSC 1 HT.

4.2.9. Morfolojik Karakterizasyon

Elde edilen kompozitlerin karakterizasyonlarını gerçekleştirmek amacıyla örnekler taramalı elektron mikroskobu (SEM) altında incelenmiştir. SEM analizleri Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında, TESCAN/MAIA3 XMU taramalı elektron mikroskobuyla gerçekleştirilmiştir. Görüntü örnekleri çekme numunelerinin kopma yüzeylerinden kesitler alınarak ve görüntüleme öncesi iletken hale gelebilmeleri amacıyla altın-paladyum karışımı ile kaplanarak karakterizasyona hazırlanmıştır.

4.2.10. Biyodegradasyon

4.2.10.1. Örneklerin ve Reaktörlerin Hazırlanması

Biyokompozitlerin biyolojik bozunma oranını belirlemek için laboratuvar ölçekli toprak gömme testi yapılmıştır. Bunun için ASTM D5988- 03 [103] standardının bir türü olan ve Lori Rosario ve Elizabeth Dell'in [104] geliştirdikleri test yöntemi takip edilmiştir. Bu test yöntemi, laboratuvar koşulları altında toprakla veya toprak ve olgun kompost karışımıyla temas halindeki plastik malzemelerin (biyolojik olarak bozunabilecek formülasyon katkı maddeleri dahil) aerobik biyodegradasyon derecesinin ve oranının belirlenmesini kapsar.

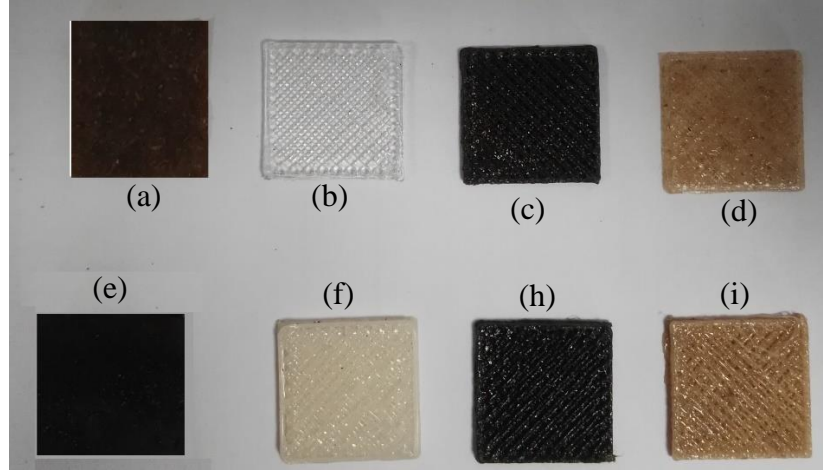
Bu test yönteminde örnekler toprağa gömülür ve toprak test sırasında kapalı reaktörde inkübe edilir. Üretilen karbondioksit, biyolojik bozunma sürecinde belirlenen soğurucu çözelti ile tutulur. Çözeltinin yakalama kapasitesi aşılmadan önce reaktörler açılır ve inkübasyon süresince oluşan karbondioksit çözeltinin titre edilmesiyle ölçülür. Bu hesaplanan veriler, zaman içindeki biyolojik bozunma oranının gözlemlenmesini sağlar. Deney standartda önerildiği üzere 180 gün sürmüştür.

Testte gerçek bir ortam simülasyonu oluşturmak amacıyla Karabük ili Safranbolu ilçesi Yukarı Danaköy mevkiindeki orman yüzey katmanlarından toplanan doğal ve verimli toprak kullanılmıştır. Toprak, biyolojik çeşitliliği en üst düzeye çıkarmak ve toprağın mikrobiyal popülasyonda önemli bozulmalara neden olan kirletici maddelere maruz kalmadığından emin olmak için çok sayıda ve farklı yerlerden alınmıştır. Toprak, içerisindeki taşlar, bitki kalıntıları, yabancı maddelerden arındırmak ve standartta belirtilen uygun boyutlara getirmek amacıyla, 2 mm'den küçük partikül boyutuna elenmiş ve pH ve nem içerikleri tespit edilmiştir (Şekil 4.20). Çalışmanın bu aşamasında, takip edilen metodolojide belirtildiği gibi pH'ın 6.0 ile 8,0 arasında, rutubetin ise %80 ila %100 arasında olmasına dikkat edilmiştir.



Şekil 4.21. Toprak pH değeri ölçümü.

Standartda belirtildiği üzere her 500 g toprak için 200 mg ila 1000 mg arasında numuneler kullanılmıştır. Numunelerden L ve ARB eritilip levha haline getirilerek, diğer kompozitler ise 3D yazıcıda 20x20x4 mm ölçülerinde yazdırılarak hazırlanmıştır (Şekil 4.21).

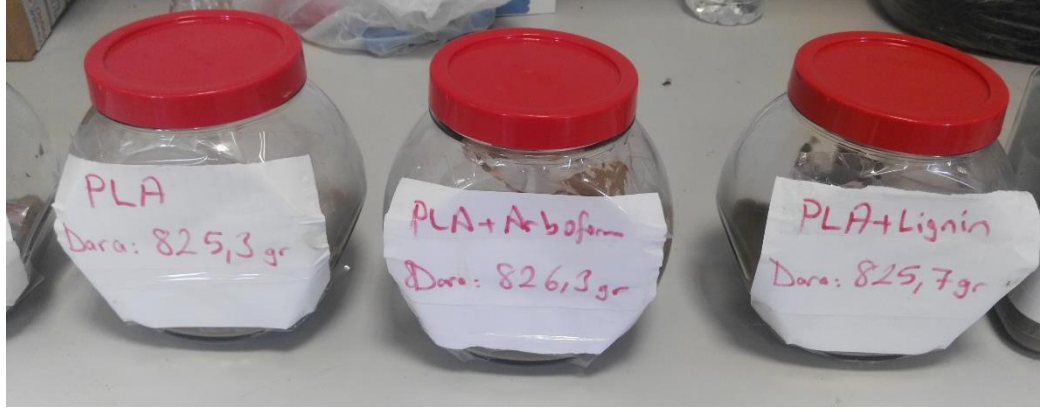


Şekil 4.22. Biyodegradasyon testi örnekleri, (a) ARB, (b) Saf PLA, (c) PLA-L, (d) PLA-ARB, (e) Saf L, (f) Saf TPU, (h) TPU-L, (i) TPU-ARB.

İlgili biyobozunurluk deneyinde, takip edilen prosedürde olduğu gibi reaktör olarak biyometre şişeleri yerine düşük maliyetli cam kavanozlar kullanılmıştır. Deney yöntemi için 1 adet kontrol reaktörü ve 8 adet biyokompozit içeren reaktör hazırlanmıştır.

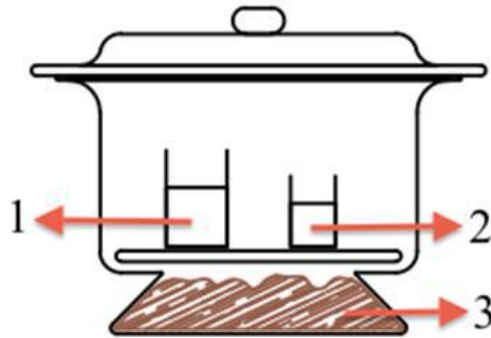
Reaktörlerin tabanına 500 gr toprak yerleştirildi. Toprak, uygun hacimde amonyum fosfat çözeltisi ilave edilerek 10:1 ve 20:1 (ağırlıkça) arasında Karbon: Azot (C: N) oranı verecek şekilde nitrojen ile değiştirildi. Toprağın nem içeriğini %80 ila %100 arasına getirmek için damıtılmış su eklendi. Reaktörlerin ağırlıkları kaydedilmiş ve toprağa numuneler eklenmiştir (Şekil 4.22).

Reaktörlerin içerisine 100 mL beherler içerisine, 50 mL damıtılmış su ve 50 mL, 0,5 N KOH (Potasyum Hidroksit) çözeltisi yerleştirilmiş ve oda sıcaklığında ışık almayan bir kabinde saklanmıştır.



Şekil 4.23.Biyodegrasyon reaktörleri.

Bu deneyde, biyolojik bozunmayı gösteren parametre, kapalı sisteme salınan karbondioksit miktarıdır. Bu amaçla, üretilen karbondioksit, potasyum hidroksit ile reaksiyona girer ve potasyum karbonat olarak çökelir. Reaktöre nem sağlamak için karbondioksit absorbe edici solüsyonun yanı sıra, 100 mL'lik beherde 50 mL saf su bir plaka üzerinde reaktöre yerleştirilir. Üretilen karbon dioksit miktarı, kalan potasyum hidroksitin 0.05 N hidroklorik asit ile 100 µL fenolftalein uç noktasına titre edilmesiyle belirlenmiştir. Potasyum hidroksit tuzakları, kapasiteleri aşılmadan çıkarılıp titre edilmiştir. Test prosedürü, titrasyon sıklığını ilk 2 ila 3 haftada her 3-4 günde bir ve daha sonra 1 ila 3 haftada bir tavsiye etmektedir. Reaktör yerleşim şeması Şekil 4.23'te verilmiştir.



Şekil 4.24. Reaktör yerleşim şeması: (1) Potasyum Hidroksit, (2) Saf su, (3) Numune içeren toprak.

Bu testte izlenen prosedür, reaktörlerin minimum 15-60 dakika arasında açık kalmasını önerir. Bu sebeple deney sırasında tüm reaktörler yaklaşık 40 dakika açık bırakılmıştır. Reaktörlerdeki hava, 20 mL taze potasyum hidroksit ve 50 mL saf su ile değiştirilmeden ve reaktörler yeniden kapatılmadan önce tazelenmiştir. Tüm reaktörler, topraktan nem kaybını takip etmek için tartılmış ve reaktörlerin başlangıç ağırlığını korumak için saf su periyodik olarak toprağa eklenmiştir. Sonrasında tüm reaktörler kapatılmış ve bir sonraki titrasyon gününe kadar karanlık kabinde tekrar beklemeye alınmıştır.



Şekil 4.25. Titrasyon işlemi.

4.2.11.2. Hesaplamalar

Titrasyon sonuçları toplandıktan sonra, evrimleşen karbondioksit ve numunelerden mineralizasyon yüzdesini elde etmek için aşağıdaki hesaplamalar kullanılmıştır.

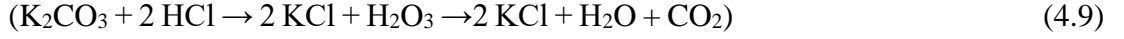
Bir reaktöre yüklenen karbon (C) içeriği, oksijen (O₂) ile birlikte, biyodegradasyon işlemi sonucunda kapalı ve sızdırmaz reaktörde karbondioksit olarak serbest kalır. Oluşan karbondioksiti hesaplamak için aşağıdaki denklemler kullanılır;

KOH ve Karbondioksit reaksiyonu için;



Bu nedenle CO₂'nin HCl'ye oranı 1 mol'dür.

Titrasyon Reaksiyonu



Polimerde ve / veya toprakta 12 gram karbon 44 gram CO₂ verir

$$\text{Zn} = \text{Zb} - \text{Zt}; \quad (4.11)$$

*Zn = CO₂' i sadece örnekten titre etmek için gerekli HCl (mL)

*Zb = boşluğu titre etmek için gerekli HCl (mL) gereklidir (Titrasyonda KOH kullanılır)

*Zt = Test maddesini titre etmek için gerekli HCl (mL)

Mineralleşmenin yüzdesini hesaplamak için, önce karbon dioksit, CO₂'nin Molar Kütle (MM) hesaplanmalıdır.

•Karbondioksit formülü bir karbon atomu ve iki oksijen atomundan oluşur.

•Karbon atomunun kütlesi = 12.01 (Periyodik Tablodan).

Oksijen atomunun kütlesi = 16.00 (Periyodik Tablodan).

•Karbondioksit için Molar Kütle (MM)

= atomik kütle karbon + (2 x atomik kütle oksijen).

Molar Mass (MM) = 12.01 + (2 x 16.00)

= 12.01 + 32.00

= 44.01g/mol

Bu nedenle, CO₂ kütle olarak 12.01 / 44.01 x 100 =%27,3 karbon içerir.

4.2.12. Verilerin Analizi

Çalışma kapsamında elde edilen veriler paket istatistik yazılımları kullanılarak değerlendirilmiştir. Faktöriyel denemelerdeki faktör etkilerinin tespiti için tek yönlü

varyans analizi, ortalamalar arasındaki farkların tespiti için de ikili karşılaştırma testleri kullanılmıştır.

BÖLÜM 5

BULGULAR

5.1.FİZİKSEL ÖZELLİKLER

5.1.1.Kompozitlerin Yoğunluğu ve Özgül Ağırlığı

Elde edilen kompozitlerin yoğunluk ve özgül ağırlıkları Çizelge 5.1’de verilmiştir. PLA matrisinde L katkısının saf PLA’ya kıyasla yoğunluk ve özgül ağırlığı %5,6 artırdığı, ARB katkısının ise %2,4 düşürdüğü görülmektedir.

Çizelge 5.1. Kompozitlerin ağırlık ve yoğunlukları.

Kompozit Adı	Ağırlık (gr)	Sudaki Ağırlık (23 °C)	Yoğunluk (gr/cm ³)
PLA	2,078	0,405	1,24 A
PLA-L	2,191	0,521	1,31 A
PLA-Arb	2,563	0,450	1,21 A
TPU	2,168	0,461	1,27 A
TPU-L	2,376	0,669	1,39 A
TPU-Arb	2,653	0,487	1,22 A

TPU matrisinde ise yine L katkısının %9,4 artırdığı, ARB katkısının ise %3,9 düşürdüğü görülmektedir. L yoğunluğunun (1,37 gr/cm³), PLA’ya kıyasla (1,24 g/cm³) [107] daha fazla olması nedeniyle kompozitin yoğunluğunu arttırmıştır. ARB katkısının yoğunluğunun (1,27 g/cm³) PLA ile yakın olmasına karşın, çalışmalar sırasında gözlemlenen, ARB’nin ısı ile etkileşimi sonucu ortaya çıkan hacimce genişlemenin kompozitlerin yoğunluğunun düşmesine sebep olduğu düşünülmektedir. ARB katkısının bu davranışının sebebi olarak enjeksiyon kalıplama amacıyla üretilen bir materyal olması bu nedenle kalıpta genişlemesi ve kalıbı doldurması amacıyla

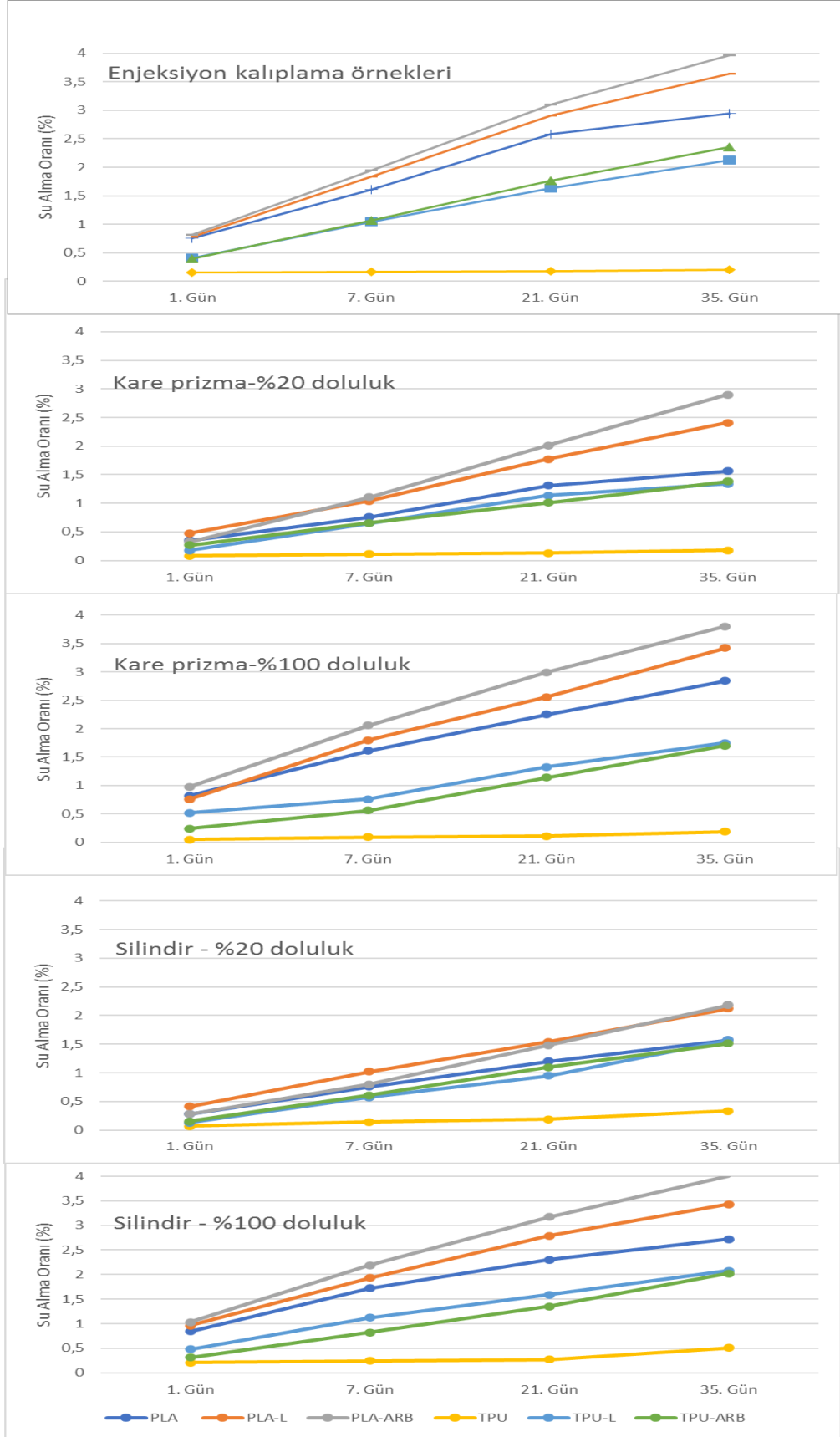
böyle bir davranış sergilediği düşünülmektedir. Ayrıca ARB katkısının SEM analizlerinde de görülen porozlu yapısının bu düşüğe neden olduğu söylenebilir. Literatürde de biyo dolguların eklenmesiyle nanokompozitlerde gözenekliliğin artması nedeniyle yoğunluğun azaldığı belirtilmiştir [72].

5.1.2. Su Alma ve Boyutsal Stabilizasyon

3D yazıcıda yazdırılan ve enjeksiyon kalıplama yöntemiyle elde edilen örnekler saf su içerisinde bekletilerek su alma oranları ve boyutsal değişimleri incelenmiştir. Örneklerin suda bekletme sonucu su alma oranları Çizelge 5.2’de ve Şekil 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Biyo-kompozitlerin su alma oranları (%).

		PLA (%)	PLA-L (%)	PLA-ARB (%)	TPU (%)	TPU-L (%)	TPU-ARB (%)
1.Gün	Enjeksiyon	0,75	0,78	0,81	0,15	0,41	0,39
	%20 Kare	0,35	0,48	0,33	0,08	0,18	0,27
	%100 Kare	0,82	0,76	0,98	0,05	0,52	0,24
	%20 Silindir	0,28	0,41	0,28	0,07	0,13	0,15
	%100 Silindir	0,84	0,96	1,03	0,21	0,48	0,31
7.Gün	Enjeksiyon	1,61	1,84	1,94	0,17	1,05	1,07
	%20 Kare	0,76	1,04	1,11	0,11	0,65	0,66
	%100 Kare	1,61	1,80	2,06	0,09	0,76	0,56
	%20 Silindir	0,76	1,02	0,80	0,14	0,57	0,61
	%100 Silindir	1,72	1,93	2,19	0,24	1,12	0,82
21.Gün	Enjeksiyon	2,58	2,91	3,10	0,18	1,63	1,76
	%20 Kare	1,31	1,77	2,01	0,13	1,14	1,01
	%100 Kare	2,25	2,56	2,99	0,11	1,33	1,14
	%20 Silindir	1,20	1,54	1,48	0,19	0,95	1,10
	%100 Silindir	2,30	2,79	3,17	0,27	1,59	1,35
35.Gün	Enjeksiyon	2,94	3,64	3,97	0,20	2,13	2,35
	%20 Kare	1,56	2,41	2,90	0,18	1,34	1,38
	%100 Kare	2,84	3,42	3,80	0,19	1,75	1,70
	%20 Silindir	1,57	2,12	2,18	0,33	1,57	1,51
	%100 Silindir	2,72	3,43	4,01	0,51	2,08	2,02



Şekil 5.1. Biyo-kompozitlerin su alma oranları (%).

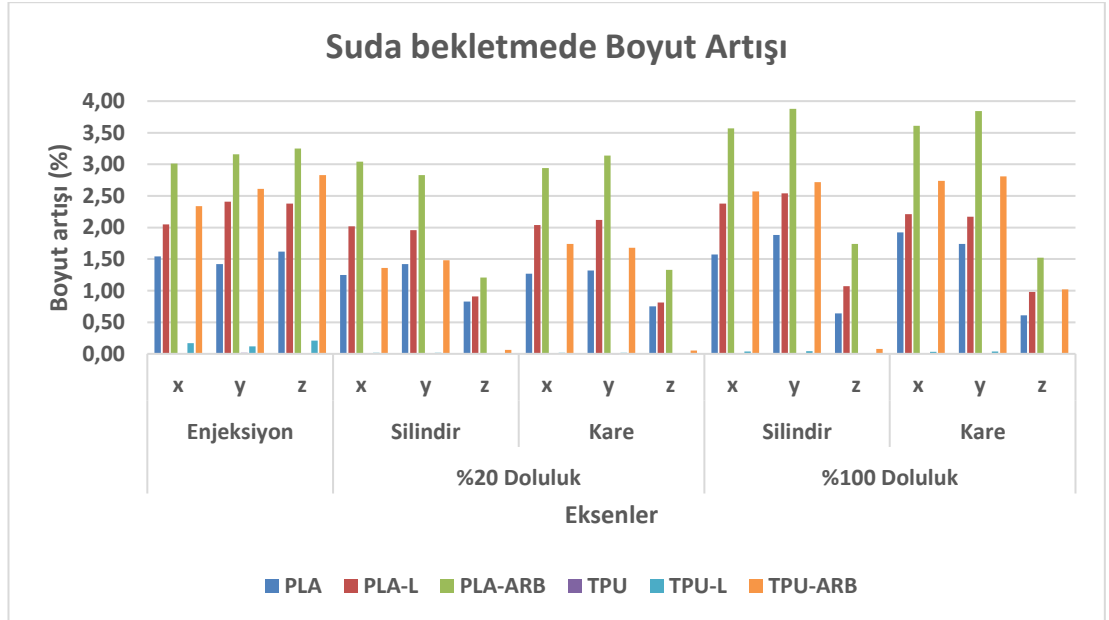
Enjeksiyon kalıplama yöntemi ve 3D baskı yöntemiyle elde edilen örneklerin su alma değerleri incelendiğinde, beklendiği üzere enjeksiyonlanmış örneklerin, 3D yazıcıda yazdırılan örneklerle kıyasla daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca yazdırma parametrelerine göre %100 doluluk oranına sahip örneklerin, %20 doluluk oranına sahip örneklerle kıyasla daha fazla su alma oranına sahip oldukları görülmektedir. En fazla su alma oranı, %3,97 ile enjeksiyon kalıplama yöntemiyle elde edilen PLA-ARB biyo-kompozitlerinde, en düşük değer ise %0,18 ile kare şekilli, %20 doluluk oranına sahip TPU örneklerinde ölçülmüştür. Literatürde de enjeksiyon kalıplama ile üretilen örneklerin, 3D yazdırılmış örneklerden daha fazla su aldığı tespiti yapılan çalışmalar [116, 117] bulunmaktadır. Biyo-kompozitler içinde su taşıma işlemi, hidrofilik özelliğe sahip L ve ARB katkıları tarafından gerçekleştirilmektedir. Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilen örneklerin daha fazla su alma nedeni, hidrofilik malzeme olan L ve ARB katkılarını kütlece daha fazla barındırması bu sebeple daha fazla su tutması şeklinde açıklanabilir. Stokke ve Gardner [106] kompozit malzemede bulunan hidrofilik yapıdaki odunsu materyal oranının artması ile su alma oranının önemli ölçüde etkilendiğini belirtmiştir.

Matrislere göre su alma oranları incelendiğinde PLA matrisli örneklerin, TPU matrisli örneklerle kıyasla daha fazla su aldığı, görülmektedir. Her ne kadar PLA doğal olarak hidrofilik bir polimer olsa da, bunun yanında metil yan grupları barındırması sebebiyle de aynı zamanda hidrofobik özellik göstermesi bu duruma gerekçe olarak gösterilebilir [107]. Her iki matris türünde de ARB katkılı örneklerin, L katkılı örneklerle kıyasla daha fazla su aldığı görülmektedir. Selüloz ve hemiselüloz hidrofilik özellik göstermelerine karşın L hidrofobik özellikte olup odunun su almasını sınırlamaktadır [105]. ARB katkısı, L temelli bir polimer olmasına ve yapısı net olarak bilinmemesine karşın, SEM mikrograflarında odun partikülleri barındırdığı görülmektedir. Odunun L katkısına kıyasla, içerisinde lümenlerin yanı sıra hidrofilik özellik gösteren selüloz, hemiselüloz, pektin gibi bileşikler barındırması sebebiyle daha fazla su tutuma özelliğine sahiptir. Bu durum L katkısına kıyasla, ARB katkılı örneklerin neden daha fazla su emme özelliği gösterdiğini açıklamaktadır.

Su içerisinde bekletilen örneklerin boyut artışı değerleri eksenlere göre ayrı ayrı ölçülmüştür. Bu değerler Çizelge 5.3'te ve Şekil 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Suda bekletmede boyut artışı değerleri (%).

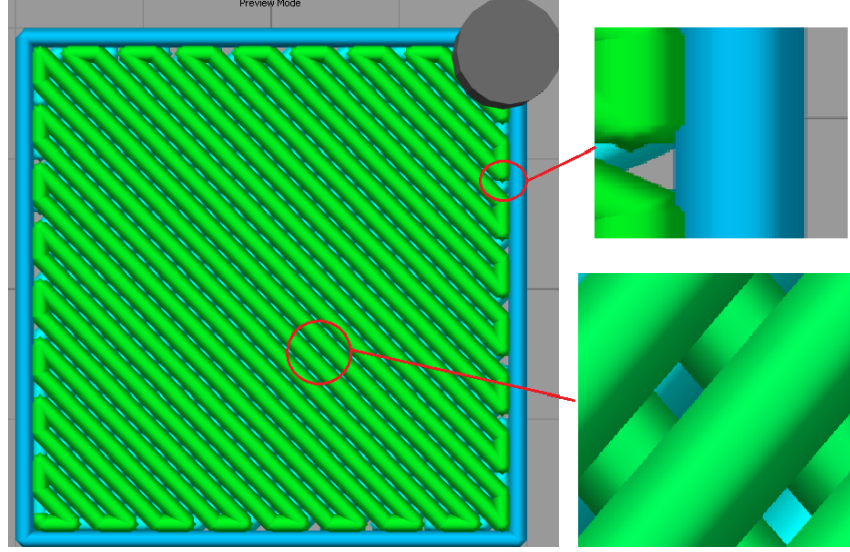
		Eksenler	PLA (%)	PLA-L (%)	PLA-ARB (%)	TPU (%)	TPU-L (%)	TPU-ARB (%)
	Enjeksiyon	x	1,54	2,05	3,01	0,01	0,17	2,34
		y	1,42	2,41	3,16	0,02	0,12	2,61
		z	1,62	2,38	3,25	0,01	0,21	2,83
%20 Doluluk	Silindir	x	1,25	2,02	3,04	0,00	0,02	1,36
		y	1,42	1,96	2,83	0,01	0,02	1,48
		z	0,83	0,91	1,21	0,01	0,01	0,06
	Kare	x	1,27	2,04	2,94	0,01	0,02	1,74
		y	1,32	2,12	3,14	0,00	0,02	1,68
		z	0,75	0,81	1,33	0,00	0,00	0,05
%100 Doluluk	Silindir	x	1,57	2,38	3,57	0,01	0,04	2,57
		y	1,88	2,54	3,88	0,00	0,04	2,72
		z	0,64	1,07	1,74	0,01	0,01	0,08
	Kare	x	1,92	2,21	3,61	0,01	0,03	2,74
		y	1,74	2,17	3,84	0,01	0,04	2,81
		z	0,61	0,98	1,52	0,01	0,01	1,02



Şekil 5.2. Suda bekletmede boyut artışı (%).

Enjeksiyon kalıplama yöntemi ve 3D baskı yöntemiyle elde edilen örneklerin boyut artışı değerleri, su alma değerleriyle paralellik göstermektedir. Su alma değerlerinde olduğu gibi boyut artışı değerlerinde de enjeksiyonlanmış örneklerin, 3D yazıcıda yazdırılan örneklerle kıyasla daha fazla arttığı görülmektedir. Yine yazdırma parametrelerine göre, %100 doluluk oranına sahip örneklerin, %20 doluluk oranına sahip örneklerle kıyasla daha fazla genişlediği görülmektedir. Ayrıca ARB katkılı örnekler, L katkılı örneklerle kıyasla daha fazla boyut artışı göstermiştir. En fazla boyut artışı, %3,57 ile %100 doluluk oranına sahip, silindirik şekilli, PLA-ARB biyokompozitlerinde, x ekseninde ölçülmüştür. Bu durum, ARB katkılı örneklerinin molekül zincirlerinde birçok hidroksil grubuna sahip doğal bir hidrofilik polimer olan odun unu barındırması, selüloz ve hemiselülozdaki serbest hidroksil gruplarının, madde molekülleri ile hidrojen bağları kurması ile açıklanabilir [108]. En düşük boyut artışları TPU matrisli örneklerde ölçülmüştür.

Ayrıca yazdırılmış örneklerin tamamında z eksenindeki boyut artışlarının, x ve y eksenindeki artışlardan düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, şu şekilde açıklanabilir; örnekler her ne kadar %100 doluluk oranına sahip olsalar da yazdırma geometrisi ve nozzle çapına bağlı olarak yazdırılan örneklerin hem doldurma geometrisi içinde hem de doldurma geometrisinin obje çeperlerine bağlandığı noktalarda boşluklar meydana gelir (Şekil 5.3). Bu boşluklar SEM analizlerinde de rahatlıkla görülmektedir. x-y düzlemindeki boşluklar sebebiyle suyun kolaylıkla iç kısımlara kadar ilerlediği ve hidrofilik özellikteki materyallerin içine girerek genişlemeye sebep olduğu düşünülmektedir. Z ekseninde katmanlar arası boşluk oluşmadığı için su yalnızca sınırlı yüzeler ile temas ettiği ve bu sebeple z ekseninde daha az genişleme oluştuğu düşünülmektedir. Ayrılmış vd. de yaptıkları benzer çalışmada, yazdırılmış örneklerdeki genişlemeyi, örneklerdeki gözeneklilik sebebiyle artan su emilimi ve buna bağlı olarak baskı katmanlarının genişlemesi şeklinde açıklamışlardır [108].



Şekil 5.3. Yazdırma sırasında oluşan boşluklar.

5.1.3. Yazdırma Doğruluğunun Belirlenmesi

PLA matrisli ve TPU matrisli örneklerin yazdırma doğruluklarının değerlendirildiği RMS hesaplanarak Çizelge 5.4’te verilmiştir.

Çizelge 5.4. PLA matrisli örneklerin RMS hataları.

Doluluk Oranı/Şekil	PLA		PLA-L		PLA-ARB	
	Baskı Sonrası	1 Gün Sonra	Baskı Sonrası	1 Gün Sonra	Baskı Sonrası	1 Gün Sonra
%20-Kare	0,08	0,08	0,13	0,16	0,15	0,17
%100-Kare	0,06	0,11	0,12	0,12	0,14	0,11
%20-Silindir	0,27	0,30	0,17	0,21	0,17	0,30
%100-Silindir	0,22	0,26	0,15	0,14	0,13	0,19
Doluluk Oranı/Şekil	TPU		TPU-L		TPU-ARB	
	Baskı Sonrası	1 Gün Sonra	Baskı Sonrası	1 Gün Sonra	Baskı Sonrası	1 Gün Sonra
%20-Kare	0,35	0,49	0,34	0,45	0,16	0,17
%100-Kare	0,29	0,34	0,24	0,38	0,12	0,13
%20-Silindir	0,58	0,76	0,60	0,80	0,38	0,40
%100-Silindir	0,44	0,53	0,40	0,48	0,20	0,27

Hem PLA matrisli hem de TPU matrisli örneklerin RMS hataları incelendiğinde hem kare şekilli örneklerde hem de silindirik şekilli örneklerde, her iki doluluk oranında da

yazdırma işleminden 1 gün sonra ölçülen değerlerin hatalarının, yazdırma işleminden hemen sonra ölçülen değerlerin hatalarından fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca doluluk oranı arttıkça PLA, PLA-L ve PLA-ARB örneklerinin RMS hatalarının düştüğü görülmektedir. Ayrıca TPU matrisli örneklerin hem yazdırma sonrası hem de yazdırma işleminden 1 gün sonrası RMS hatalarının, PLA matrisli örneklere kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Yazdırılan örnekler şekil olarak incelendiğinde silindirik şekilli örneklerin RMS hata eğrilerinin, kare şekilli örneklere kıyasla daha fazla olduğu gözlenmiştir.

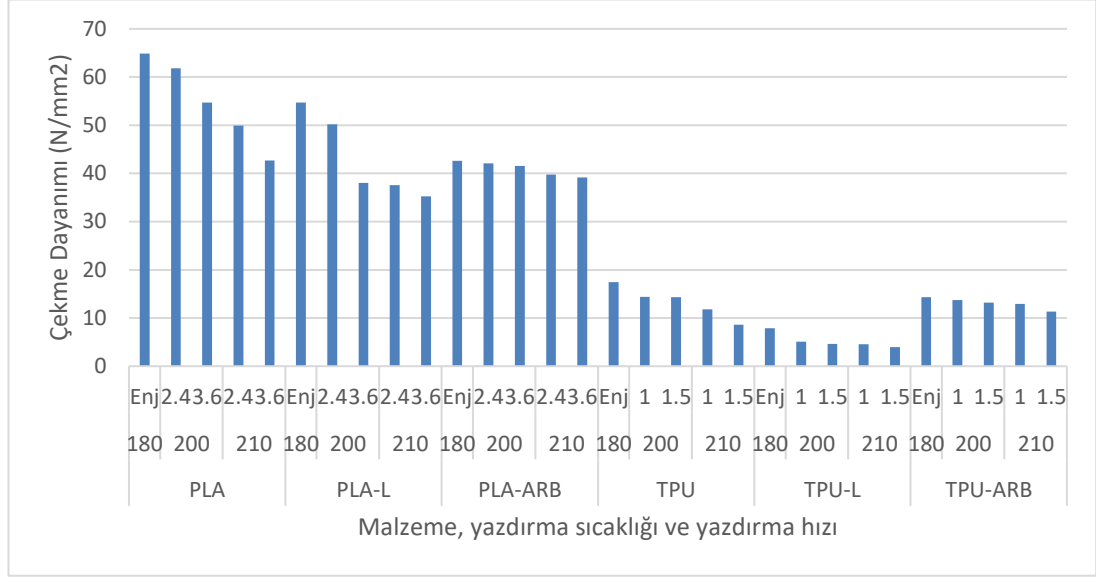
Yazdırma işleminden 1 gün sonra ölçülen değerlerin RMS hatalarının daha yüksek çıkma nedeni olarak, kompozitlerin yazdırma işleminden sonra soğuyarak büzülmesi ve ilk şeklini kaybetmesi gösterilebilir. Doluluk oranı arttıkça destek miktarı da artmakta, dolayısıyla büzülme azalmaktadır. Bu durumun şekil değişimini azalttığı ve RMS hata oranını düşürdüğü düşünülmektedir. TPU matrisli örneklerin daha sünek ve elastik yapıda olması sebebiyle, ölçme sırasında PLA'ya kıyasla daha fazla esnemekte ve ölçümler arası farkı artırdığı düşünülmektedir. Bu durum RMS hatası olarak yansımaktadır.

Azhikannickal ve Uhrin yaptıkları çalışmada, %100 doluluk oranına sahip, 0,4 mm katman kalınlığındaki ızgara dolgu geometrisindeki örneklerin en düşük RMS hata eğrisini verdiğini belirtmişlerdir [95]. Dimitrov ve Wijck yaptıkları çalışmada, elde edilebilir boyutsal ve geometrik doğruluk açısından üç boyutlu baskı (3DP) sürecini karakterize etmeyi amaçlamışlardır. Çalışmalarında, geometrik doğruluğun kullanılan malzemenin türüne bağlı olduğunu, plaster esaslı malzemelerin nişasta bazlı olandan önemli ölçüde iyi sonuçlar verdiğini, hem nişasta bazlı hemde plaster esaslı malzemelerin teorik boyutlara kıyasla daha büyük boyutta parçalarla sonuçlandığı yani pozitif sapmanın gerçekleştiği belirtilmiştir [97].

5.2.MEKANİK ÖZELLİKLER

Hem enjeksiyon yöntemiyle elde edilen hem de farklı sıcaklık ve yazdırma hızlarında 3D yazıcıda yazdırılmış örnekler ile çekme testleri gerçekleştirilmiştir. Maksimum

çekme dayanımı ve kopmada uzama ortalama ve standart sapma değerleri Çizelge 5.5'te, Çizelge 5.6'da, Şekil 5.4'te ve Şekil 5.5.'te verilmiştir.



Şekil 5.4. Çekme dayanımı değişimi (N/mm²).

Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş örneklerin çekme dayanımı değerlerinde saf PLA'ya kıyasla L yaklaşık %15, ARB ise yaklaşık %34 oranında düşüşe sebep olmuştur. Kopmada uzama değerlerinde ise L ve ARB katkılarının sırasıyla %44 ve %49 oranında düşüşe sebep olduğu görülmektedir. TPU matrisli örneklerde ise çekme dayanımı değerini L %55, ARB %18 oranında; kopmada uzama değerini ise L %78, ARB da %37 oranında düşürmüştür. Katkı maddelerinin bu etkisi yapılan varyans analizi ve Duncan testi sonuçlarına göre de istatistiksel olarak önemlidir. Ligninin sert fenolik ve aromatik yapıları nedeni ile kompozitler içinde sertliğin artmasına ve çok düşük moleküler ağırlıklı (~3000 Da) katı katkı maddesi olmasıyla da kompozitlerde genellikle kırılma bir yapıya neden olduğu ifade edilmektedir [76]. Karışımın mekanik ve fiziksel özelliklerinin lignin-lignin, matris-matris ve matris-lignin etkileşimleri tarafından büyük oranda etkilendiği, kompoziti oluşturan iki bileşen arasında gözlemlenen karışmazlık durumunun lignin agregaları ile matris arasında düşük düzeyde stress transferi sebebiyle kompozitin kırılma dayanımının artmasına neden olduğu da belirtilmektedir [90]. PLA ile L, TPU ile de ARB katkıları arasında nispeten daha iyi bir arayüz etkileşiminin olduğu söylenebilir. Bi ve arkadaşlarının (2019) yaptığı çalışmada, %30 odun tozu katılı TPU biyo kompozitinin çekme dayanımı

18,16 MPa olarak bildirilmiştir [109]. Her ne kadar belirtilen değer bu çalışmada elde edilen TPU-ARB (14,35 MPa) çekme dayanımından, daha fazla olsa da karşılaştırma açısından atıf yapılan çalışmada odun tozu kullanıldığı ve daha da önemlisi TPU ile arayüzey etkileşiminin artırılması için diphenylmethyl propane diisocyanate (MDI) and EPDM-g-MAH gibi uyumlaştırıcı ajanlar kullanıldığı ve bu malzemelerin de odun tozu ile TPU arasındaki arayüzey bağlanmasını önemli derecede arttırdığı dikkate alınmalıdır.

Çizelge 5.5. PLA matrisli enjeksiyon ve 3D baskı prosesleriyle elde edilmiş örneklerin maksimum çekme dayanımı, kopmada uzama değerleri ve homojenlik grupları.

Materyal	Sıcaklık (°C)	Yazdırma Hızı (mm/min)	Maksimum Çekme Dayanımı (N/mm ²)	HG*	Kopmada Uzama (%)	HG*
PLA	180	Enjeksiyon	64.93±2.27	-	9.13±1.413	-
	200	2400	61.85±1.64	g	6.18±0.381	c
		3600	54.69±1.46	f	5.09±0.419	abc
	210	2400	49.95±1.00	e	8.34±0.289	d
		3600	42.71±1.33	d	4.62±1.368	abc
PLA-L	180	Enjeksiyon	54.74±1.82	-	5.05±1.16	-
	200	2400	50.28±1.76	e	4.91±1.34	abc
		3600	38.02±1.37	ab	4.68±1.47	abc
	210	2400	37.57±2.22	ab	4.24±1.18	ab
		3600	35.22±2.61	a	3.93±0.397	a
PLA-ARB	180	Enjeksiyon	42.62±2.27	-	4.85±0.456	-
	200	2400	42.06±2.28	cd	5.15±1.262	abc
		3600	41.54±2.40	cd	4.81±0.285	abc
	210	2400	39.78±1.74	bc	5.91±1.491	c
		3600	39.19±2.12	bc	5.82±0.434	bc

* P=0,05. Enjeksiyon kalıplama ile üretilen örnekler istatistik analize dahil edilmemiştir.

3D yazıcı ile yazdırılan PLA matrisli örneklerin çekme dayanımı ve kopmada uzama değerleri, beklendiği üzere enjeksiyon örneklerine kıyasla bir miktar düşüş göstermekle birlikte bazı parametrelerde kıyaslanabilir seviyede olduğu

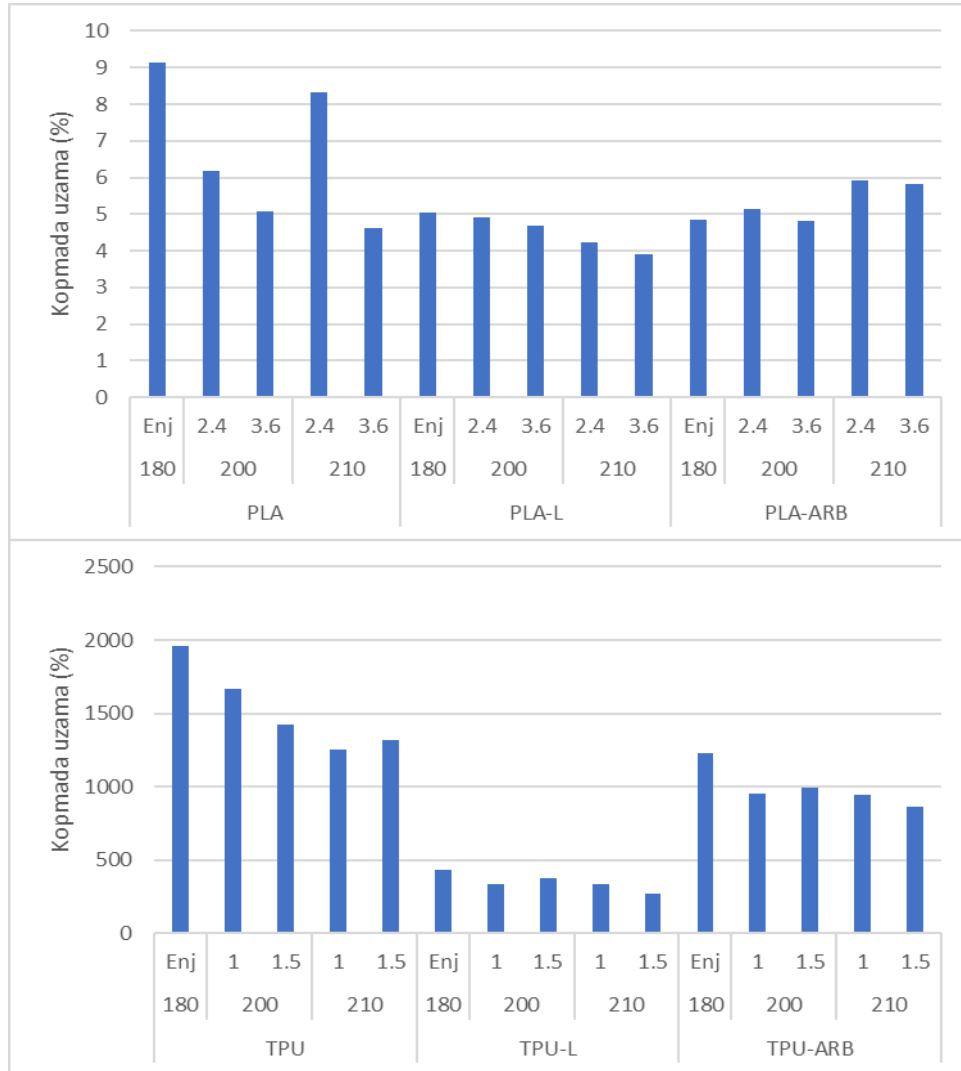
görülmektedir. 3D yazdırılmış örneklerde çekme dayanımı değerlerinin sıcaklık ve yazdırma hızı ile ters orantılı değiştiği, dolayısı ile en yüksek değerler 200 °C sıcaklıkta ve 2400 mm/dk hız ile yazdırılan örneklerde tespit edilmiştir. 10 °C yazdırma sıcaklığı artışı PLA, PLA-L ve PLA-ARB’de sırasıyla ortalama %20,5, %16,5 ve %5,5 düşüşe; yazdırma hızının %50 artması ise PLA, PLA-L ve PLA-ARB’ de sırasıyla ortalama %13, %15 ve %1,3 düşüşe neden olmuştur. İstatistik analiz sonuçları da bu değişimin istatistiksel olarak da anlamlı olduğunu göstermektedir. En fazla değişim L katkılı örneklerde görülmektedir. Her ne kadar sıcaklık artışıyla birlikte katmanlar arası yapışmanın artması beklense de, sıcaklık artışı PLA’yı kırılmalığa meyilli hale getirmektedir [110]. Benzer bir çalışmada Tanase-Opedal, 215 °C sıcaklıkta yazdırılan PLA+40% lignin örneklerinde 230 °C sıcaklıkta yazdırılanlara oranla daha yüksek çekme dayanımı değerleri elde edildiğini belirtmiştir [87]. %10 lignin katkılı PLA filament ile 205-230 °C arasında yazdırma sıcaklığının etkisinin incelendiği çalışmada da, optimum yazdırma sıcaklığının 215 °C olduğu belirtilmiştir [90].

Çizelge 5. 6. TPU matrisli enjeksiyon ve 3D baskı prosesleriyle elde edilmiş örneklerin maksimum çekme dayanımı, kopmada uzama değerleri ve homojenlik grupları.

Materyal	Sıcaklık (°C)	Yazdırma Hızı (mm/min)	Maksimum Çekme Dayanımı (N/mm ²)	HG*	Kopmada Uzama (%)	HG*
TPU	180	Enjeksiyon	17.45±0.26	-	1960±116	-
	200	1000	14.39±0.24	g	1668±67	f
		1500	14.32±0.25	g	1424±85	e
	210	1000	11.78±0.74	d	1254±92	d
		1500	8.59±0.77	c	1321±116	d
TPU-L	180	Enjeksiyon	7.93±0.29	-	435±74	-
	200	1000	5.08±0.14	b	330±74	a
		1500	4.62±0.29	ab	371±41	a
	210	1000	4.56±0.21	ab	337±66	a
		1500	3.97±0.28	a	270±17	a
TPU-ARB	180	Enjeksiyon	14.35±0.20	-	1227±98	-
	200	1000	13.74±0.32	fg	950±108	bc
		1500	13.22±0.61	ef	993±49	c
	210	1000	12.96±0.24	e	940±25	bc

		1500	11.33±0.69	d	859±49	b
* P=0,05. Enjeksiyon kalıplama ile üretilen örnekler istatistik analize dahil edilmemiştir.						

PLA matrisli filamentlerle yazdırılan örneklerde L ve ARB katkıları beklendiği üzere kopmada uzama değerlerini bir miktar düşürmüştür. 210 °C sıcaklıkta yazdırılan örneklerde biraz daha belirgin olsa da yazdırma parametrelerinin çok önemli bir etkisinin olmadığı söylenebilir. Katkı oranının düşük olması ve PLA'nın zaten kırılmalı olan yapısı bu sonucu ortaya çıkarmıştır. Tüm örneklerdeki kopmada uzama değerleri %3,9 ile %6,2 arasında değişmektedir.



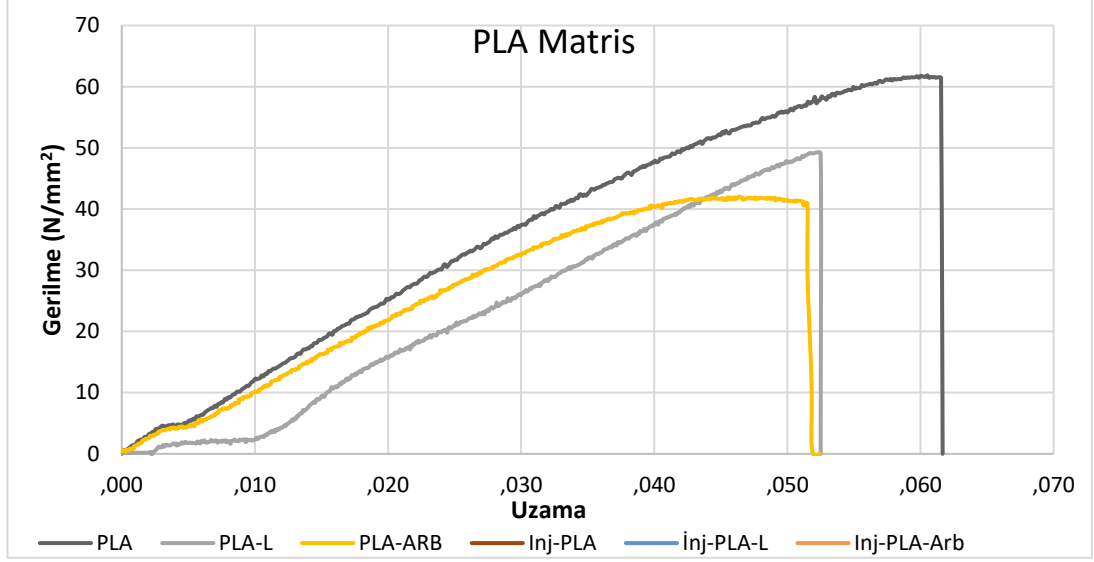
Şekil 5.5. Kopmada uzama değerleri değişimi (%).

TPU matrisli filamentlerle yazdırılan örneklerin mekanik özelliklerinde de benzer şekilde enjeksiyonla üretilen örneklerle kıyasla düşüş olmuştur. 3D yazdırılmış örneklerde L katkısı çekme dayanımı değerini önemli ölçüde (yaklaşık %60) düşürürken ARB katkısı ise çok daha az etkilemiştir. Hatta 210 °C sıcaklıkta ve 1500 mm/dk hızda yazdırılan örneklerde yaklaşık %30 artış olduğu tespit edilmiştir. Yazdırma parametreleri açısından da yine yazdırma sıcaklığı ve hızının artışı, çekme dayanımı ve kopmada uzama değerlerinde çoğunlukla düşüşe neden olmuştur. 10 °C yazdırma sıcaklığı artışının çekme dayanımı üzerindeki etkisi TPU, TPU-L ve TPU-ARB'de sırasıyla ortalama %29, %12 ve %10 düşüş olarak hesaplanmıştır. Yazdırma hızının artırılması ise TPU, TPU-L ve TPU-ARB örneklerinde sırasıyla yaklaşık %14, %11 ve %8 düşüşe neden olmuştur. Her üç filamentle yazdırılan örneklerde de en yüksek çekme dayanımı değerleri, 200 °C sıcaklık ve 1000 mm/dk yazdırma hızı parametreleriyle yazdırılan örneklerde ölçülmüştür.

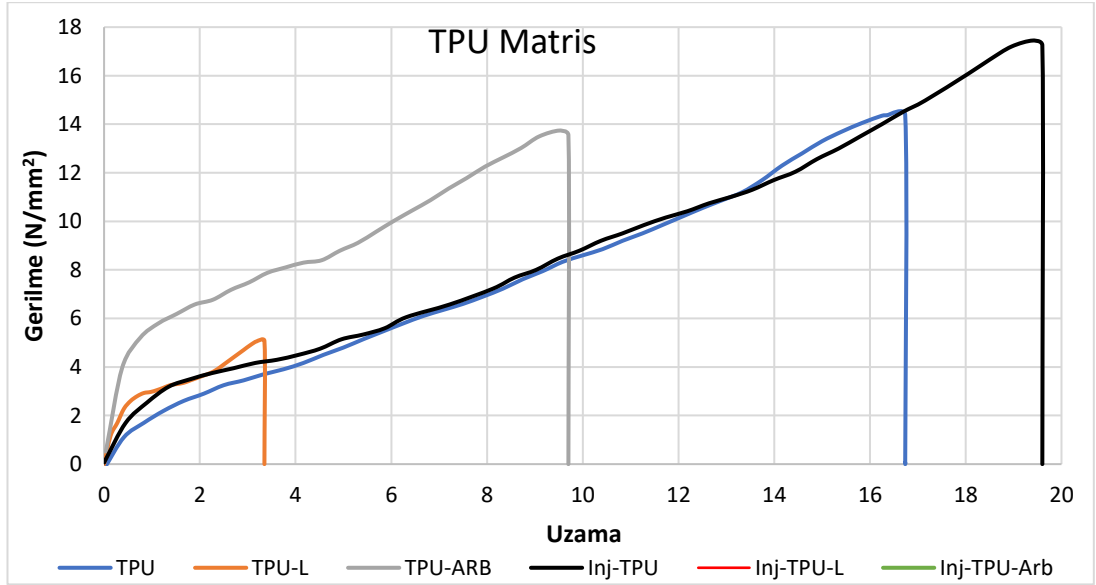
TPU-ARB kompozitinde enjeksiyon örnekleri ile yazdırılmış örneklerin çekme dayanımı değerleri birbirine yakındır. Sıvı ahşap olarak bilinen ARB, lignin (30-60%), doğal takviye lifleri (10-60%) ve darbe düzenleyici ve yangın geciktiriciler (yaklaşık 10%) içermektedir [67]. ARB (269,5 °C)'u oluşturan bu bileşenler, organosolv L (110-170 °C)'e kıyasla termal dayanımı artırmaktadır. Enjeksiyon prosesindeki sıcaklık değeri (180 °C) ve yazdırma parametrelerindeki sıcaklık değerleri (200 °C ve 210 °C), ARB'nin termal degradasyon değerinin altında kalmıştır. Ayrıca yazdırma hızı parametrelerindeki yazdırma hızı değerleri düşükçe kompozitlerin ekstrüder içerisinde kalma süresi artmış ve ARB'nin termal dayanım özelliği değerlerdeki farklılaşmayı azaltmıştır.

Enjeksiyon kalıplama ile elde edilen ve 3D yazdırılan örneklerin gerilme-uzama eğrileri Şekil 5.6'da verilmiştir. Yazdırılan örnekler kendi gruplarında benzer eğriler sergilediklerinden grafikte yalnızca en yüksek çekme dayanımı değerlerinin elde edildiği veriler kullanılmıştır. Hem L hem de ARB katkılarının örneklerin özellikle uzama değerlerinde meydana getirdiği düşüş görülmektedir. Katkı maddeleri PLA üzerinde benzer etki gösterebilir de L, TPU'nun hem uzama hem de çekme direnci değerlerinde çok ciddi negatif etki yapmıştır. ARB ise hem enjeksiyon hemde 3D yazdırılmış örneklerde TPU'nun çekme dayanımını çok azaltmazken, özellikle düşük

uzama değerlerinde aksine çekme dayanımını yaklaşık %40 arttırmıştır. TPU-ARB filament ile esnek ancak yeterli dayanıma sahip parçalar üretmek mümkündür.



(a)



(b)

Şekil 5.6. (a) PLA matrisli örneklerin gerilme-uzama eğrileri, (b) TPU matrisli örneklerin gerilme-uzama eğrileri.

3D yazdırılmış parçaların mekanik özellikleri incelenirken testlerde elde edilen maksimum değerlere odaklanmamak gerekir. Çünkü yazdırılmış örneklerde ilk deformasyon özellikle TPU matrisli olanlarda doldurma bölgesindeki katmanlar arasında gerçekleşmekte, ancak çekme eksenine paralel olan dış duvar katmanları

dayanım göstermeye devam etmektedir. Doğal lif katkılı filamentlerle üretilen örneklerde yazdırma katmanları arasındaki düşük adhesion nedeni ile boyuna yönde yazdırılmış örneklerin çekme dayanımının, diğer yönlerde yazdırılanlara oranla daha yüksek olduğu bilinmektedir [9,111]. Çekme gerilmesi altında en büyük kayma gerilmesi de çekme eksenine 45° lik açıyla olan düzlemde meydana geldiğinden [112] grafikte görülen kısmi düşüşler, doldurma geometrisinin çekme eksenine 45° lik katmanlardan oluşmasından kaynaklanmaktadır.

Mekanik testleri gerçekleştirilen örneklerin istatistiksel anlamda yorumlanabilmesi amacıyla analizleri gerçekleştirilmiştir. PLA matrisli enjeksiyon kalıplama örneklerinde çekme dayanımına ait varyans analizi sonuçları, Çizelge 5.7’de verilmiştir. Varyans analizi sonuçlarına göre $p \leq 0,05$ önem düzeyinde etkili çıkmıştır. Farklılığın hangi gruplarda önemli olduğunu belirlemek için yapılan Duncan testi sonuçları Çizelge 5.8’de verilmiştir. Yapılan Duncan testi sonuçlarına göre kontrol grubu, PLA-L ve PLA-ARB grupları arasında istatistiksel anlamda fark görülmüştür. En yüksek çekme dayanımı 64,92 MPa ile kontrol grubu olan saf PLA’da, sonrasında 54,70 MPa ile PLA-L grubunda, en düşük değer ise 42,60 MPa ile PLA-ARB grubunda görülmüştür.

Çizelge 5.7. PLA matrisli enjeksiyon kalıplama örneklerinde çekme dayanımına ait varyans analizi sonuçları.

Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	F	p
1248,39	2,00	624,19	109,68	0,00
68,29	12,00	5,69		
1316,68	14,00			

Çizelge 5.8. PLA matrisli enjeksiyon kalıplama örneklerinde çekme dayanımı homojenlik grupları.

Grup No	Homojenlik Grupları (alfa = 0.05)		
	1	2	3
PLA-ARB-Enj	42,60		
PLA-L-Enj		54,70	
PLA-Enj			64,92
Sig.	1,00	1,00	1,00

TPU matrisli enjeksiyon kalıplama örneklerinde çekme dayanımına ait varyans analizi sonuçları, Çizelge 5.9’da verilmiştir. Varyans analizi sonuçlarına göre $p \leq 0,05$ önem düzeyinde etkili çıkmıştır. Farklılığın hangi gruplarda önemli olduğunu belirlemek için yapılan Duncan testi sonuçları Çizelge 5.10’da verilmiştir. Yapılan Duncan testi sonuçlarına göre kontrol grubu, TPU-L ve TPU-ARB grupları arasında istatistiksel anlamda fark görülmüştür. En yüksek çekme dayanımı 17,45 MPa ile kontrol grubu olan saf TPU’da, sonrasında 14,35 MPa ile TPU-ARB grubunda, en düşük değer ise 7,90 MPa ile TPU-L grubunda görülmüştür.

Çizelge 5.9. TPU matrisli enjeksiyon kalıplama örneklerinde çekme direncine ait varyans analizi sonuçları.

Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	F	p
237,49	2,00	118,74	1439,32	0,00
0,99	12,00	0,08		
238,48	14,00			

Çizelge 5.10. TPU matrisli enjeksiyon kalıplama örneklerinde çekme direnci homojenlik grupları.

Grup No	Homojenlik Grupları (alfa = 0.05)		
	1	2	3
TPU-L-Enj	7,90		
TPU-ARB-Enj		14,35	
TPU-Enj			17,45
Sig.	1,00	1,00	1,00

PLA matrisli örneklerde yazdırma parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları, Çizelge 5.11’de verilmiştir. Varyans analizi sonuçlarına göre $p \leq 0,05$ önem düzeyinde etkili çıkmıştır. Farklılığın hangi gruplarda önemli olduğunu belirlemek için yapılan Duncan testi sonuçları Çizelge 5.12’de verilmiştir. Yapılan Duncan testi sonuçlarına göre, PLA-L ve PLA-ARB gruplarında yazdırma hızının istatistiksel anlamda etkili olmadığı, yazdırma sıcaklığının etkili olduğu, kontrol grubu olan PLA grubunda ise hem yazdırma hızının hem de yazdırma sıcaklığının istatistiksel anlamda etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca PLA-210-2400 kontrol grubu ile PLA-L-200-2400 grubu arasında istatistiksel anlamda bir fark görülmemiştir. Bu durum 2400 mm/dk olan aynı yazdırma hızlarında PLA-L örneklerinin kontrol grubu ile kıyaslanabilir değerlerde çekme dayanımı gösterdiğini ifade etmektedir. En yüksek çekme dayanımı 61,85 MPa ile PLA-200-2400 grubunda, en düşük değer ise 35,22 ile PLA-L-210-3600 grubunda görülmüştür.

Çizelge 5.11. PLA matrisli örneklerde yazdırma parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları.

Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	F	p
3560,47	11,00	323,68	72,48	0,00
214,35	48,00	4,47		
3774,82	59,00			

Çizelge 5.12. PLA matrisli örneklerde yazdırma parametrelerine göre çekme dayanımı homojenlik grupları.

Grup No	Homojenlik Grupları (alfa = 0.05)						
	1	2	3	4	5	6	7
PLA-L-210-3600	35,22						
PLA-L-210-2400	37,57	37,57					
PLA-L-200-3600	38,02	38,02					
PLA-ARB-210-3600		39,19	39,19				
PLA-ARB-210-2400		39,78	39,78				
PLA-ARB-200-3600			41,54	41,54			
PLA-ARB-200-2400			42,06	42,06			
PLA-210-3600				42,71			
PLA-210-2400					49,95		
PLA-L-200-2400					50,24		
PLA-200-3600						54,70	
PLA-200-2400							61,85
Sig.	0,05	0,14	0,05	0,42	0,83	1,00	1,00

TPU matrisli örneklerde yazdırma parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları, Çizelge 5.13'te verilmiştir. Varyans analizi sonuçlarına göre $p \leq 0,05$ önem düzeyinde etkili çıkmıştır. Farklılığın hangi gruplarda önemli olduğunu belirlemek için yapılan Duncan testi sonuçları Çizelge 5.14'de verilmiştir. Yapılan Duncan testi sonuçlarına göre, TPU-L gruplarında istatistiksel olarak fark yalnızca TPU-L-210-1500 grubu ile TPU-L-200-1000 grupları arasında görülmüştür. TPU-ARB gruplarında sıcaklığın etkili olduğu ancak yazdırma hızının etkili olmadığı görülmektedir. Ayrıca TPU-200-1500 ve TPU-200-1000 kontrol grupları ile TPU-ARB-200-1000 grubu arasında istatistiksel anlamda fark görülmemiştir. Bu durum aynı yazdırma sıcaklıkları olan 200 °C yazdırma sıcaklığında TPU-ARB örneklerinin kontrol grubu ile kıyaslanabilir değerlere sahip olduğunu göstermektedir. En yüksek çekme dayanımı 14,39 MPa ile TPU-200-1000 grubunda, en düşük çekme dayanımı ise 3,97 MPa ile TPU-L-210-1500 grubunda gözlenmiştir.

Çizelge 5.13. TPU matrisli örneklerde yazdırma parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları.

Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	F	p
984,57	11,00	89,51	341,26	0,00
12,59	48,00	0,26		
997,15	59,00			

Çizelge 5.14. TPU matrisli örneklerde yazdırma parametrelerine göre çekme dayanımı homojenlik grupları.

Grup No	Hojenlik Grupları (alfa = 0.05)						
	1	2	3	4	5	6	7
TPU-L-210-1500	3,97						
TPU-L-210-1000	4,56	4,56					
TPU-L-200-1500	4,62	4,62					
TPU-L-200-1000		5,08					
TPU-210-1500			8,59				
TPU-ARB-210-1500				11,33			
TPU-210-1000				11,78			
TPU-ARB-210-1000					12,96		
TPU-ARB-200-1500					13,22	13,22	
TPU-ARB-200-1000						13,74	13,74
TPU-200-1500							14,32
TPU-200-1000							14,39
Sig.	0,06	0,14	1,00	0,17	0,43	0,11	0,06

PLA matrisli örneklerde yazdırma parametrelerinin kopmada uzama değerlerine etkisine ait varyans analizi sonuçları, Çizelge 5.15'te verilmiştir. Varyans analizi sonuçlarına göre $p \leq 0,05$ önem düzeyinde etkili çıkmıştır. Farklılığın hangi gruplarda önemli olduğunu belirlemek için yapılan Duncan testi sonuçları Çizelge 5.16'da verilmiştir. Yapılan Duncan testi sonuçlarına göre, PLA-ARB gruplarında 200 °C yazdırma sıcaklığında yazdırma hızlarının etkili olmadığı, 210 °C yazdırma sıcaklığında ise istatistiksel anlamda etkili olduğu görülmektedir. PLA-L gruplarında

yazdırma sıcaklıkları ve yazdırma hızlarının istatistiksel olarak etkisi görülmektedir. En yüksek kopmada uzama değeri %8,34 ile PLA-210-2400 grubunda, en düşük değer ise %3,93 ile PLA-L-210-3600 grubunda görülmüştür.

Çizelge 5.15 PLA matrisli örneklerde yazdırma parametrelerinin kopmada uzama değerlerine etkisine ait varyans analizi sonuçları.

	Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	F	p
Gruplar arası	74,81	11,0	6,80	5,4	0,0
Gruplar içi	59,44	48,0	1,24		
Toplam	134,25	59,0			

Çizelge 5.16. PLA matrisli örneklerde yazdırma parametrelerine göre kopmada uzama homojenlik grupları.

Grup No	Homojenlik Grupları (alfa = 0.05)			
	1	2	3	4
PLA-L-210-3600	3,93			
PLA-L-210-2400	4,24	4,24		
PLA-210-3600	4,62	4,62	4,62	
PLA-L-200-3600	4,68	4,68	4,68	
PLA-ARB-200-3600	4,81	4,81	4,81	
PLA-L-200-2400	4,91	4,91	4,91	
PLA-200-3600	5,09	5,09	5,09	
PLA-ARB-200-2400	5,16	5,16	5,16	
PLA-ARB-210-3600		5,82	5,82	
PLA-ARB-210-2400			5,91	
PLA-200-2400			6,18	
PLA-210-2400				8,34
Sig.	0,14	0,06	0,06	1,00

TPU matrisli örneklerde yazdırma parametrelerinin kopmada uzama değerlerine etkisine ait varyans analizi sonuçları, Çizelge 5.17’de verilmiştir. Varyans analizi sonuçlarına göre $p \leq 0,05$ önem düzeyinde etkili çıkmıştır. Farklılığın hangi gruplarda önemli olduğunu belirlemek için yapılan Duncan testi sonuçları Çizelge 5.18’de verilmiştir. Yapılan Duncan testi sonuçlarına göre, TPU gruplarında 210 °C yazdırma sıcaklığında yazdırma hızının etkili olmadığı, ancak 200 °C yazdırma sıcaklığında yazdırma hızlarının etkili olduğu, ayrıca bu grupta yazdırma sıcaklıklarının etkili olduğu görülmektedir. TPU-ARB gruplarında ise 1500 mm/dk yazdırma hızında sıcaklıkların etkili olduğu, ancak 1000 mm/dk yazdırma hızında ise etkili olmadığı görülmektedir. TPU-L gruplarında ise hem yazdırma hızı, hem de yazdırma sıcaklığının istatistiksel fark göstermediği görülmektedir. En yüksek kopmada uzama değeri %1668,32 ile TPU-200-1000 grubunda, en düşük değer ise %270,40 ile TPU-L-210-1500 grubunda görülmüştür.

Çizelge 5.17. TPU matrisli örneklerde yazdırma parametrelerinin kopmada uzama değerlerine etkisine ait varyans analizi sonuçları.

Gruplar	Kareler		Kareler Ortalaması	F	p
	Toplamı	SD			
Gruplar arası	12500556,36	11,00	1136414,21	173,21	0,00
Gruplar içi	314928,00	48,00	6561,00		
Toplam	12815484,36	59,00			

Çizelge 5.18. TPU matrisli örneklerde yazdırma parametrelerine göre kopmada uzama homojenlik grupları.

Grup No	Homojenlik Grupları (alfa = 0.05)					
	1	2	3	4	5	6
TPU-L-210-1500	270,40					
TPU-L-200-1000	330,10					
TPU-L-210-1000	337,03					
TPU-L-200-1500	371,34					
TPU-ARB-210-1500		859,43				
TPU-ARB-210-1000		940,11	940,11			
TPU-ARB-200-1000		950,41	950,41			
TPU-ARB-200-1500			993,22			
TPU-210-1000				1254,43		
TPU-210-1500				1321,40		
TPU-200-1500					1424,44	
TPU-200-1000						1668,32
Sig.	0,08	0,10	0,33	0,20	1,00	1,00

PLA matrisli enjeksiyon kalıplama örneklerinde kopmada uzama değerlerine ait varyans analizi sonuçları, Çizelge 5.19’de verilmiştir. Varyans analizi sonuçlarına göre $p \leq 0,05$ önem düzeyinde etkili çıkmıştır. Farklılığın hangi gruplarda önemli olduğunu belirlemek için yapılan Duncan testi sonuçları Çizelge 5.20’de verilmiştir. Yapılan Duncan testi sonuçlarına göre, kontrol grubu olan PLA ile PLA-L ve PLA-ARB grupları arasında istatistiksel anlamda fark görülmüştür. Kopmada uzama değerleri sırasıyla PLA, PLA-L ve PLA-ARB değerleri için, %9,13, % 5,05 ve % 4,85 olarak görülmüştür.

Çizelge 5.19. PLA matrisli enjeksiyon kalıplama örneklerinde kopmada uzama değerlerine ait varyans analizi sonuçları.

Gruplar	Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	F	p
Gruplar arası	58,37	2,00	29,19	19,68	0,00
Gruplar içi	17,80	12,00	1,48		
Toplam	76,17	14,00			

Çizelge 5.20. PLA matrisli enjeksiyon kalıplama örneklerinde kopmada uzama homojenlik grupları.

Grup No	Homojenlik Grupları (alfa = 0.05)	
	1	2
PLA-ARB-Enj	4,85	
PLA-L-Enj	5,05	
PLA-Enj		9,13
Sig.	0,80	1,00

TPU matrisli enjeksiyon kalıplama örneklerinde kopmada uzama değerlerine ait varyans analizi sonuçları, Çizelge 5.21’de verilmiştir. Varyans analizi sonuçlarına göre $p \leq 0,05$ önem düzeyinde etkili çıkmıştır. Farklılığın hangi gruplarda önemli olduğunu belirlemek için yapılan Duncan testi sonuçları Çizelge 5.22’de verilmiştir. Yapılan Duncan testi sonuçlarına göre, TPU, TPU-L ve TPU-ARB grupları arasında istatistiksel anlamda fark görülmektedir. En yüksek kopmada uzama değeri %1960,46 ile kontrol grubu olan TPU örneklerinde, sonrasında %1227,04 ile TPU-ARB örneklerinde ve en düşük değer % 435,04 ile TPU-L örneklerinde görülmektedir.

Çizelge 5.21. TPU matrisli enjeksiyon kalıplama örneklerinde kopmada uzama değerlerine ait varyans analizi sonuçları.

Gruplar	Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	F	p
Gruplar arası	5820140,96	2,00	2910070,48	243,25	0,00
Gruplar içi	143559,90	12,00	11963,33		
Toplam	5963700,87	14,00			

Çizelge 5.22. TPU matrisli enjeksiyon kalıplama örneklerinde kopmada uzama homojenlik grupları.

Grup No	Homojenlik Grupları (alfa = 0.05)		
	1	2	3
TPU-L-Enj	435,04		
TPU-ARB-Enj		1227,04	
TPU-Enj			1960,46
Sig.	1,00	1,00	1,00

Malzeme gruplarına göre ayrı ayrı yapılan istatistik analizi sonuçları da değerlendirilmiştir. PLA örneklerinde üretim parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları, Çizelge 5.23’de verilmiştir. Varyans analizi sonuçlarına göre $p \leq 0,05$ önem düzeyinde etkili çıkmıştır. Farklılığın hangi gruplarda önemli olduğunu belirlemek için yapılan Duncan testi sonuçları Çizelge 5.24’de verilmiştir. Yapılan Duncan testi sonuçlarına göre, PLA matrisli örneklerde üretim parametreleri olan enjeksiyon kalıplama ve yazdırılmış örneklerin tüm parametreleri arasında istatistiksel olarak fark gözlenmiştir. Bu durum hem üretim yöntemlerinin, hem de yazdırma parametrelerinin istatistiksel olarak farklılık gösterdiğini ifade etmektedir. Üretim parametrelerine göre en yüksek çekme dayanımı gösteren örnek 64,92 MPa ile enjeksiyon kalıplama ile üretilmiş örneklerinde görülmüştür. En düşük değer ise 42,71 MPa ile 3D yazıcı ile 210 °C yazdırma sıcaklığı ve 3600 mm/dk yazdırma hızında üretilen örneklerinde görülmüştür.

Çizelge 5.23. PLA örneklerinde üretim parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları.

Gruplar	Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	F	p
Gruplar arası	1609,518	4	402,380	125,717	,000
Gruplar içi	64,014	20	3,201		
Toplam	1673,532	24			

Çizelge 5.24. PLA Örneklerde üretim parametrelerine göre çekme dayanımı homojenlik grupları.

Grup No	Homojenlik Grupları (alfa = 0.05)				
	1	2	3	4	5
PLA-210-3600	42,71				
PLA-210-2400		49,95			
PLA-200-3600			54,70		
PLA-200-2400				61,85	
PLA-Enj					64,92

PLA-L örneklerinde üretim parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları, Çizelge 5.25’de verilmiştir. Varyans analizi sonuçlarına göre $p \leq 0,05$ önem düzeyinde etkili çıkmıştır. Farklılığın hangi gruplarda önemli olduğunu belirlemek için yapılan Duncan testi sonuçları Çizelge 5.26’de verilmiştir. Yapılan Duncan testi sonuçlarına göre, PLA-L grupları arasında enjeksiyon kalıplama ile üretilen örnekler ve yazdırılan örnekler arasında istatistiksel fark gözlenmiştir. Yazdırılan örnekler arasında yalnızca PLA-L-200-2400 ile diğer gruplar arasında fark görülmüştür. En yüksek çekme dayanımı 54,70 MPa ile enjeksiyon kalıplama ile üretilen örneklerde, en düşük çekme dayanımı ise 35,22 MPa ile 210 °C yazdırma sıcaklığında ve 3600 mm/dk yazdırma hızında yazdırılan örneklede görülmüştür.

Çizelge 5.25. PLA-L örneklerinde üretim parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları.

Gruplar	Kareler		Kareler Ortalaması	F	p
	Toplamı	SD			
Gruplar arası	1520,258	4	380,065	75,827	,000
Gruplar içi	100,245	20	5,012		
Toplam	1620,504	24			

Çizelge 5.26. PLA-L Örneklerde üretim parametrelerine göre çekme dayanımı homojenlik grupları.

Grup No	Homojenlik Grupları (alfa = 0.05)		
	1	2	3
PLA-L-210-3600	35,22		
PLA-L-210-2400	37,57		
PLA-L-200-3600	38,02		
PLA-L-200-2400		50,24	
PLA-L-Enj			54,70

PLA-ARB örneklerinde üretim parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları, Çizelge 5.27’de verilmiştir. Varyans analizi sonuçlarına göre $p \leq 0,05$ önem düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı çıkmamıştır. Duncan testi sonuçları Çizelge 5.28’da verilmiştir.

Çizelge 5.27. PLA-ARB örneklerinde üretim parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları.

Gruplar	Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	F	p
Gruplar arası	43,655	4	10,914	1,844	,160
Gruplar içi	118,389	20	5,919		
Toplam	162,044	24			

Çizelge 5.28. PLA-ARB Örneklerde üretim parametrelerine göre çekme dayanımı homojenlik grupları.

Grup No	Homojenlik Grupları (alfa = 0.05)
	1
PLA-ARB-210-3600	39,19
PLA-ARB-210-2400	39,78
PLA-ARB-200-3600	41,54
PLA-ARB-200-2400	42,06
PLA-ARB-Enj	42,60

TPU örneklerinde üretim parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları, Çizelge 5.29’da verilmiştir. Varyans analizi sonuçlarına göre $p \leq 0,05$ önem düzeyinde etkili çıkmıştır. Farklılığın hangi gruplarda önemli olduğunu belirlemek için yapılan Duncan testi sonuçları Çizelge 5.30’de verilmiştir. Yapılan Duncan testi sonuçlarına göre, enjeksiyon kalıplama ile üretilen örnekler ile yazdırılan örnekler arasında fark görülmüştür. Yazdırılan örneklerde yalnızca TPU-200-1500 ile TPU-200-1000 grupları arasında istatistiksel fark görülmemiştir. En yüksek çekme dayanımı değeri 17,45 MP a ile enjeksiyon kalıplama ile elde edilen örneklede, en düşük çekme dayanımı ise 5,59 MPa ile TPU-210-1500 grubunda gözlenmiştir.

Çizelge 5.29. TPU örneklerinde üretim parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları.

Gruplar	Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	F	p
Gruplar arası	219,769	4	54,942	164,132	,000
Gruplar içi	6,695	20	,335		
Toplam	226,464	24			

Çizelge 5.30. TPU Örneklerde üretim parametrelerine göre çekme dayanımı homojenlik grupları.

Grup No	Homojenlik Grupları (alfa = 0.05)			
	1	2	3	4
TPU-210-1500	8,59			
TPU-210-1000		11,78		
TPU-200-1500			14,32	
TPU-200-1000			14,39	
TPU-Enj				17,45

TPU-L örneklerinde üretim parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları, Çizelge 5.31’de verilmiştir. Varyans analizi sonuçlarına göre $p \leq 0,05$ önem düzeyinde etkili çıkmıştır. Farklılığın hangi gruplarda önemli olduğunu belirlemek için yapılan Duncan testi sonuçları Çizelge 5.32’de verilmiştir. Yapılan Duncan testi sonuçlarına göre, TPU-L-210-1000 grubu ile TPU-L-200-1500 grupları

arasında istatistiksel anlamda fark görülmezken, enjeksiyon kalıplama ve diğer gruplar arasında fark görülmüştür. En yüksek çekme dayanımı 7,90 MPa ile enjeksiyon kalıplama ile üretilen örneklerde gözlemlenirken, en düşük değer 3,97 MPa ile 210 °C yazdırma sıcaklığı ve 1500 mm/dk yazdırma hızıyla üretilen örneklerde görülmüştür.

Çizelge 5.31. TPU-L örneklerinde üretim parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları.

Gruplar	Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	F	p
Gruplar arası	47,748	4	11,937	150,000	,000
Gruplar içi	1,592	20	,080		
Toplam	49,340	24			

Çizelge 5.32. TPU-L Örneklerde üretim parametrelerine göre çekme dayanımı homojenlik grupları.

Grup No	Homojenlik Grupları (alfa = 0.05)			
	1	2	3	4
TPU-L-210-1500	3,97			
TPU-L-210-1000		4,56		
TPU-L-200-1500		4,62		
TPU-L-200-1000			5,08	
TPU-L-Enjeksiyon				7,90

TPU-ARB örneklerinde üretim parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları, Çizelge 5.33’de verilmiştir. Varyans analizi sonuçlarına göre $p \leq 0,05$ önem düzeyinde etkili çıkmıştır. Farklılığın hangi gruplarda önemli olduğunu belirlemek için yapılan Duncan testi sonuçları Çizelge 5.34’te verilmiştir. Yapılan Duncan testi sonuçlarına göre, TPU-ARB örneklerinde 200 °C yazdırma sıcaklığında yazdırma hızının etkili olmadığı görülmüştür. Ayrıca TPU-ARB-210-1000 grubu ile TPU-ARB-200-1500 grupları arasında istatistiksel olarak fark görülmemiştir. Enjeksiyon kalıplama ile üretilen örnekler ile TPU-ARB-200-1000 grubu arasında da istatistiksel fark görülmemiştir. Bu durum 200 °C yazdırma sıcaklığında ve 1000 mm/dk yazdırma hızında yazdırılan örneklerin enjeksiyon

örnekleriyle kıyaslanabilir çekme dayanımı gösterdiğini ifade etmektedir. En yüksek çekme dayanımı 14,35 MPa ile enjeksiyon kalıplama ile üretilen örneklerde sonrasında 13,74 MPa ile TPU-ARB-200-1000 örneklerinde gözlenmiştir. En küçük çekme dayanımı ise 210 °C yazdırma sıcaklığında ve 1500 mm/dk yazdırma hızı ile üretilen örneklerde görülmüştür.

Çizelge 5.33. TPU-ARB örneklerinde üretim parametrelerinin çekme dayanımına etkisine ait varyans analizi sonuçları.

Gruplar	Kareler Toplamı	SD	Kareler Ortalaması	F
Gruplar arası	25,656	4	6,414	24,235
Gruplar içi	5,293	20	,265	
Toplam	30,949	24		

Çizelge 5.34. TPU-ARB Örneklerde üretim parametrelerine göre çekme dayanımı homojenlik grupları.

Grup No	Homojenlik Grupları (alfa = 0.05)			
	1	2	3	4
TPU-ARB-210-1500	11,33			
TPU-ARB-210-1000		12,96		
TPU-ARB-200-1500		13,22	13,22	
TPU-ARB-200-1000			13,74	13,74
TPU-ARB-Enjeksiyon				14,35

5.3.TERMAL ÖZELLİKLER

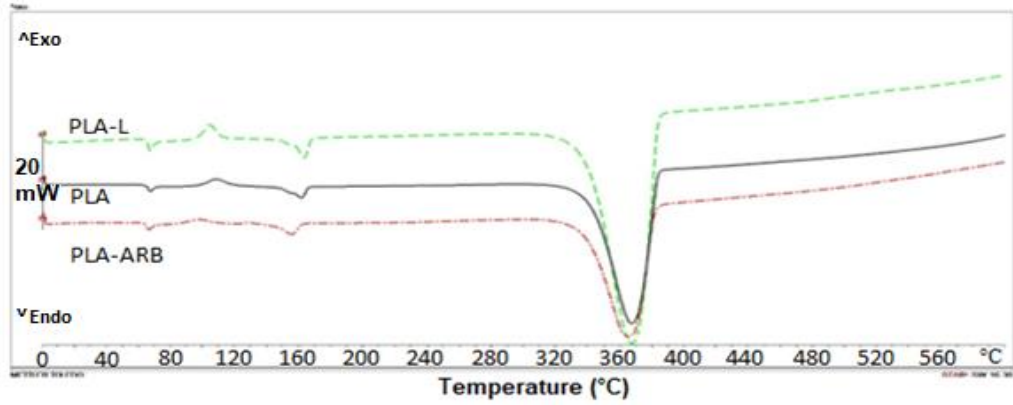
Elde edilen biyo kompozitlerin termal özelliklerini incelemek amacıyla, DSC ve TGA/DTG analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.3.1. DSC Analizi

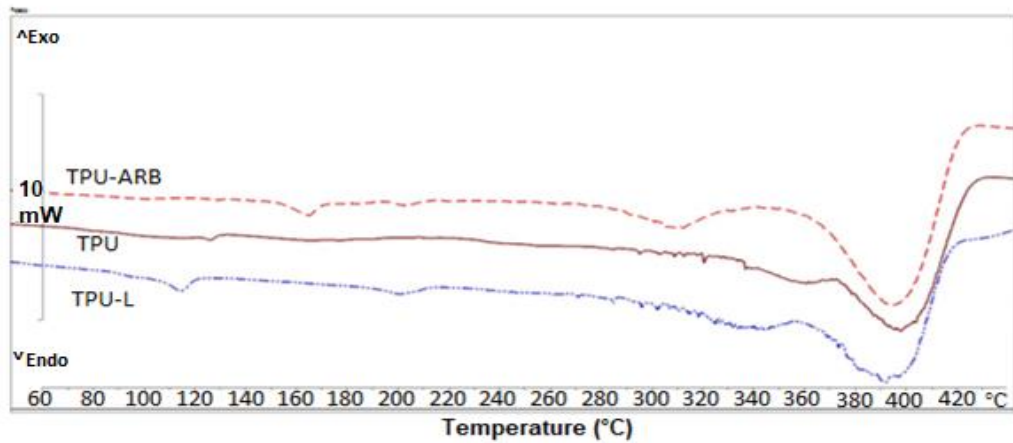
Saf PLA ve PLA matrisli kompozitlere ait DSC termogramları (Şekil 5.7), ARB ve L katkılarının camsı geçiş sıcaklığını (Tg) etkilemediğini, hepsinde tek bir camsı geçiş sıcaklığı (67 °C) olduğunu göstermektedir. Benzer bir sonuç [90] tarafından da elde

edilmiş ve bunun nedeninin, lignin katkı oranının düşük olması ve Tg'sinin PLA'nın erime pikleriyle muhtemelen örtüşmesi olabileceği belirtilmiştir. Saf PLA, PLA-L ve PLA-ARB kompozitlerinin erime sıcaklıkları (Tm) sırasıyla, 162 °C, 155 °C, 163 °C olarak tespit edilmiştir. L katkısının PLA'nın erime sıcaklığını az miktarda (7°C) düşürdüğü, ARB katkısının ise değiştirmedeği söylenebilir.

TPU ve kompozitlerinin termogramları incelendiğinde saf TPU, TPU-ARB ve TPU-L kompozitlerinin erime sıcaklığı (Tm) değerleri sırasıyla 126 °C, 165 °C ve 115 °C olarak belirlenmiştir. ARB LV4 ile benzer yapıya sahip ARB LV3 polimeri üzerinde yapılan bir çalışmada da bu polimerin erime sıcaklığının yaklaşık 175,75 °C (448,9 K) olduğu belirtilmiştir [67]. ARB katkısının TPU'nun erime sıcaklığını arttırdığı görülmektedir.



(a)

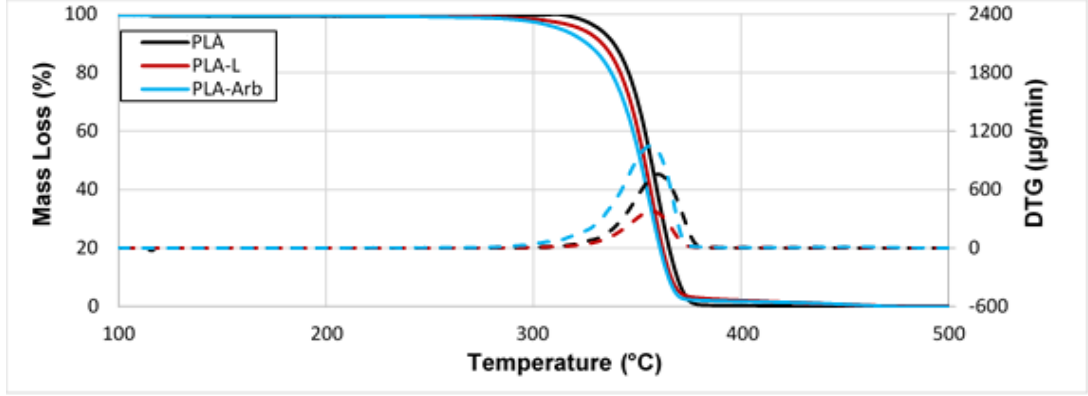


(b)

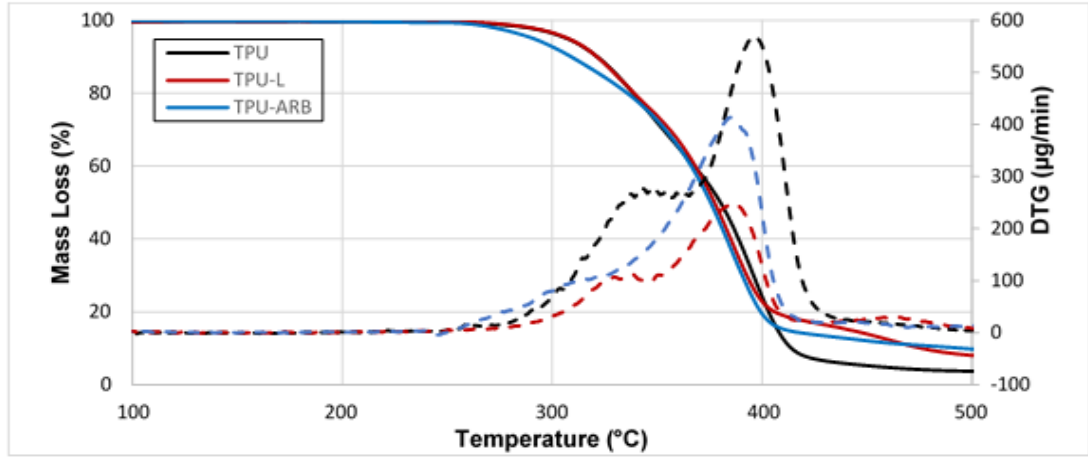
Şekil 5.7. DSC analizi sonuçları, (a) PLA matrisli kompozitler, (b) TPU matrisli kompozitler.

5.3.2. TGA-DTG Analizi

TGA verileri sıcaklık artışına bağılı ağırlık kaybını gösterir ve birinci türev (DTG) karşılık gelen ağırlık kaybı oranını gösterir [90]. PLA, PLA-L ve PLA-ARB benzer termal bozunma davranışı sergilemektedir (Şekil 5.8). Saf PLA 335 °C, PLA-L ve PLA-ARB, ise sırasıyla 315 ve 318 °C'den itibaren bozunmaya başladığı görülmektedir. Saf TPU 308 °C, TPU-L 290 °C ve TPU-ARB 289 °C sıcaklıklarda bozunmaya başlamışlardır. TPU'ya ait bu değerler Floros ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma ile örtüşmektedir [76]. L ve ARB katkıları saf PLA ve saf TPU'ya kıyasla degradasyon sıcaklıklarını düşürmüştür. 380 °C'de, saf PLA, PLA-L ve PLA-ARB kompozitlerinin kütlece %99'unun bozunduğu görülmektedir. Saf TPU, TPU-L ve TPU-ARB kompozitlerinin ise ancak 500 °C'de kütlece %90'dan fazlası bozunmuştur. Gkartzou ve Opedal yaptıkları çalışmalarda benzer termal sonuçları paylaşmışlardır [87,90]. L ve ARB katkıları PLA ve TPU'nun termal bozunması üzerinde az da olsa değişiklik yapmakla birlikte, bu değişimler erime sıcaklıklarının çok üzerinde gerçekleştiği için filament üretme süreci üzerinde önemli bir olumsuz etkiye neden olmayacaktır.



(a)



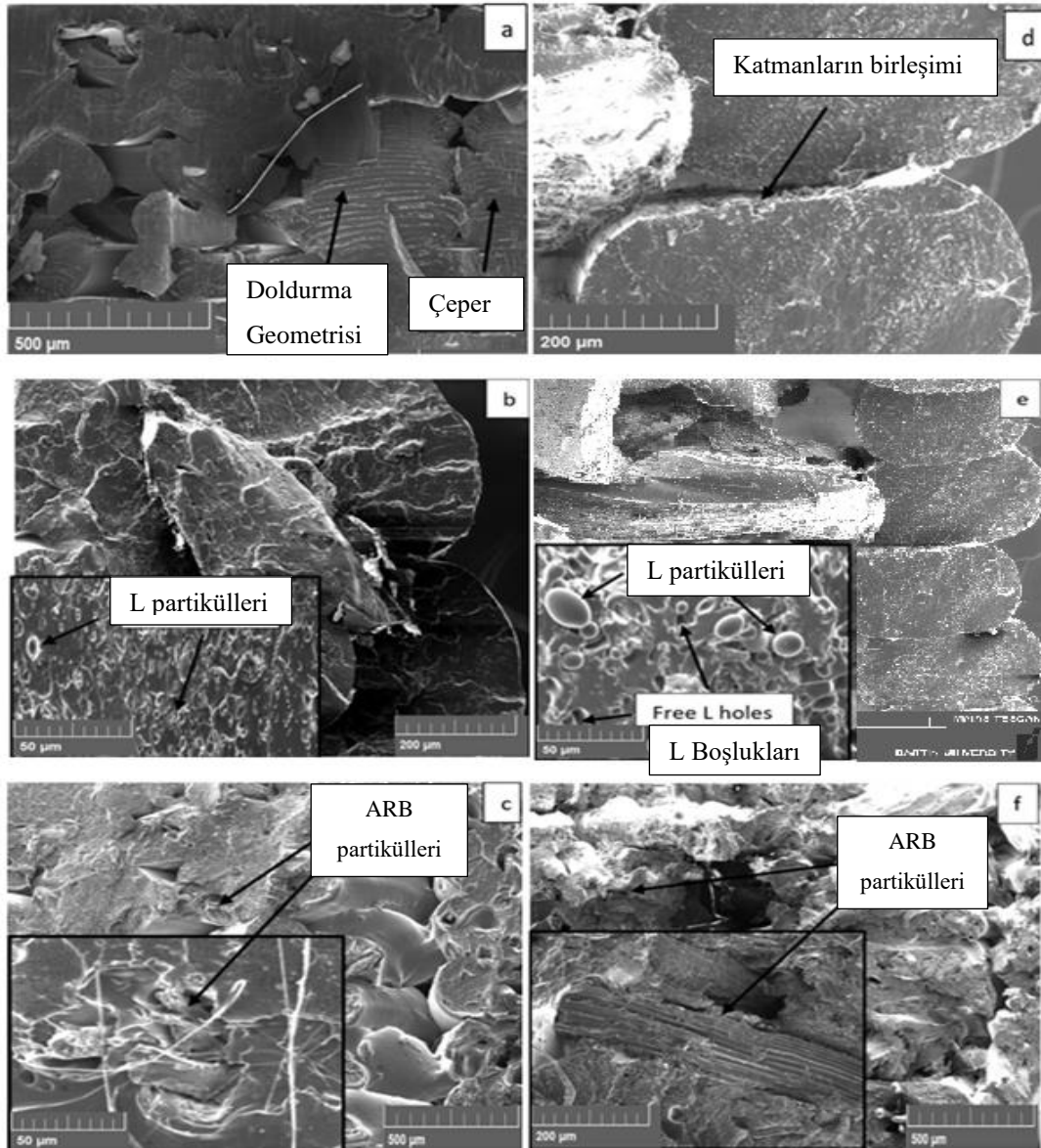
(b)

Şekil 5.8. TGA/DTG analizi sonuçları, (a) PLA matrisli kompozitler, (b)TPU matrisli kompozitler.

5.4. MORFOLOJİK KARAKTERİZASYON

5.4.1. SEM Analizi

En iyi mekanik test sonuçlarını veren yazdırma parametreleri (PLA matrisli örnekler için 200 °C-2400 mm/min, TPU için 200 °C-1000 mm/min) kullanılarak yazdırılmış çekme testi örneklerinin kırık yüzeyleri SEM ile incelenmiştir. Elde edilen mikrograflar yazdırma geometrisi ve katmanlar arası yapışma hakkında fikir vermektedir (Şekil 5.9).



Şekil 5.9. (a) PLA, (b) PLA-L, (c) PLA-ARB, (d) TPU, (e) TPU-L, ve (f) TPU-ARB.

PLA ve PLA matrisli kompozitlere ait mikrograflar incelendiğinde (Şekil 5.9.(a), (b), (c)), doldurma geometrisi ile perimeter arası yapışmanın, aynı zamanda katmanlar arası yapışmanın verimli şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Mekanik test sonuçları da bu durumu destekler niteliktedir. Sonuçlar literatür ile uyumludur [87,90,113]. TPU-ARB (Şekil 5.9.(f)), örneklerine ait mikrografta doldurma geometrisi ile perimeter arasındaki yapışmanın ve katmanlar arası yapışmanın verimli şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Ancak mekanik test sonuçlarıyla uyumlu olarak, TPU-L örneklerinde (Şekil 5.9.(e)) hem doldurma geometrisi ile çeper arasındaki yapışmanın

hem de katmanlar arası yapışmanın kısmen gerçekleştiği, verimli bir yapışmanın gerçekleşmediği görülmektedir.

5.6. BİYODEGRASYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Biyobozunma kısaca, bir zaman periyodunda karbonun karbon dioksit dönüşüm yüzdesi olarak belirlenir. Başka bir deyişle, biyolojik bozunma, bir işlemde karbon dioksit dönüşürülen karbonun kütle olarak yüzdesini veya miktarını ölçmektir. Doğrudan karbon bazlı polimerin biyolojik bozunması ile ilgilidir [84].

Elde edilen biyo-kompozitler toprağa gömülerek standarda uygun şekilde biyolojik olarak parçalanması beklenmiştir. Bu işlem, hava ve beraberindeki karbondioksit ile teması engellemek amacıyla kapalı reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Reaktörlerin açılması ve potasyum hidroksit kapasitesi aşılmadan titre edilmesi önemlidir. Periyodik aralıklarla yapılan titrasyon prosedürü, verilerin inkübasyon süresi boyunca oluşan karbondioksit miktarının hesaplamasını sağlamıştır.

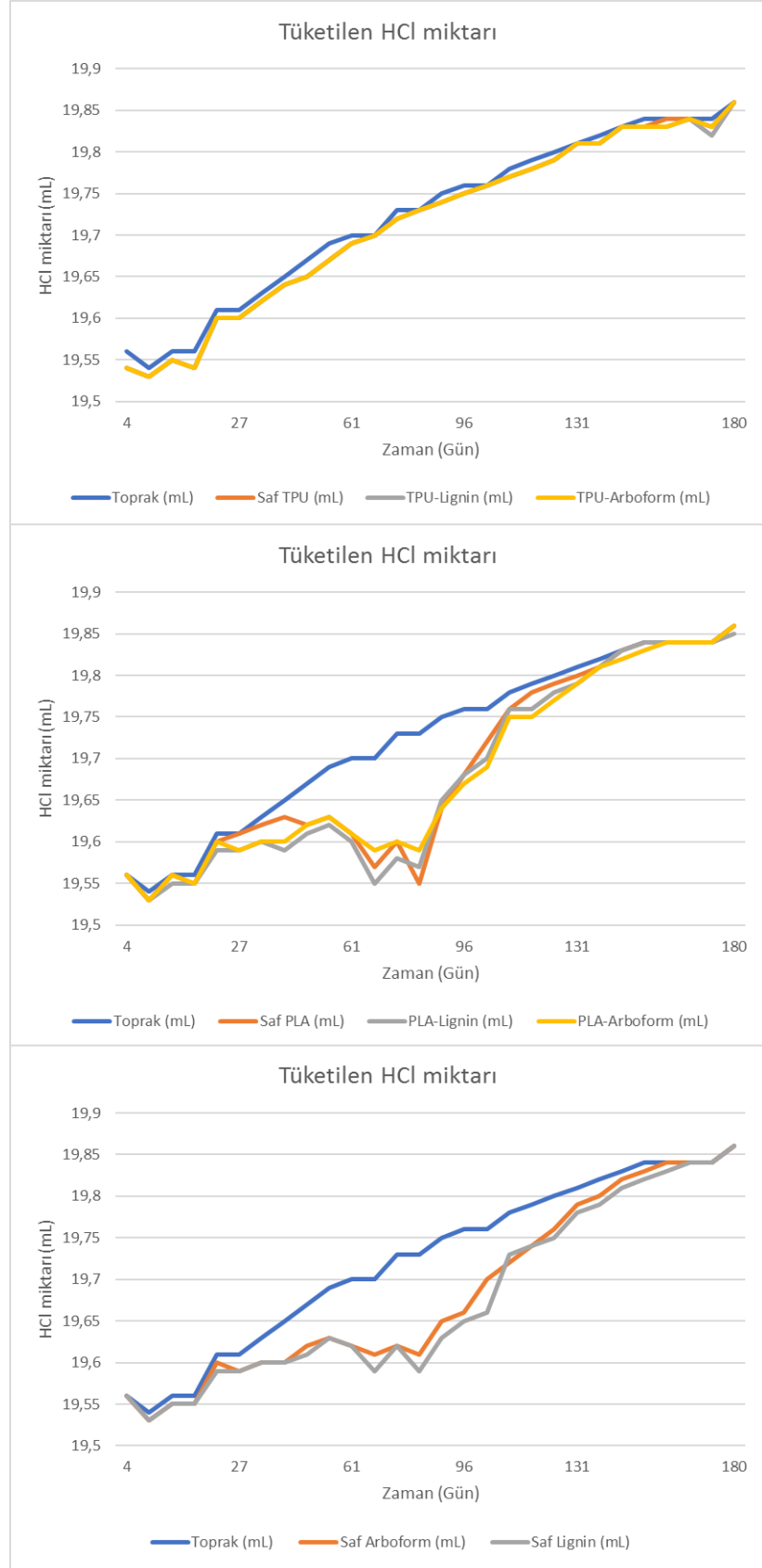
Kuluçka süresi toprağa ve gömülü plastik numunenin türüne bağlıdır. Titrasyon prosedürleri arasındaki süre, toprağın veya gömülü plastik numunenin karbon içeriği azaldıkça yavaş yavaş azalır. Bu çalışmada izlenen metodoloji, ilk 2 ila 3 hafta boyunca her 3 ila 4 günde bir emici çözeltilerin (KOH) titre edilerek testin başlatılmasını önermektedir.

Metodolojiye göre, biyodegrasyon neticesinde reaktörlerde karbondioksit gelişir ve potasyum hidroksit ile reaksiyona girerek potasyum karbonat oluşturur. İçinde gelişen karbondioksiti belirlemek için reaktörlerde kalan potasyum hidroksit, hidroklorik asit ile titre edilir. Kalan potasyum hidroksit, gelişen karbon dioksit ile reaksiyona girmeyen emici çözelti miktarını bize verir. Bu prosedür, 190 günlük kuluçka süresi boyunca 28 kez takip edilmiştir.

5.6.1. Tüketilen Hidroklorik Asit Miktarı

Tez çalışmasının bu bölümünde amaç, gömülü biyo-kompozit örneklerinin biyolojik olarak bozunabilirliğini incelemektir, ancak deney tamamlandıktan sonra gömülü bir numunenin biyolojik olarak bozunabilirliği hesaplanabilir. Burada izlenen yöntem titrasyona dayalıdır, bu nedenle tüketilen titrant miktarı, yani hidroklorik asit, çalışma tamamlanmadan reaktörler hakkında tahminlerde bulunma fırsatı verebilmektedir. Tüketilen hidroklorik asit miktarı, reaktör için gelişen karbon dioksit değerini verir. Titrasyon sırasında tüketilen çözelti miktarları not edilmiş ve bu bölümde her reaktör için sunulmuştur.

Toplamda 9 reaktör hazırlanmıştır. Bu reaktörlerden birinde kontrol reaktörü olarak kullanmak amacıyla yalnızca toprak bulunmaktadır. Diğer 8 reaktörde ise toprakla birlikte biyo-kompozitler bulunmaktadır. Kontrol reaktöründe gelişen karbondioksit iki kaynaktan elde edilmektedir. Bunlardan ilki reaktörün üst kısmında, kapak kapatıldıktan sonraki boşluktan kaynaklanan karbondioksit, diğeri ise toprak içindeki mikrobiyal aktiviteden kaynaklı karbondioksittir. Biyo-kompozitlerin gömülü olduğu reaktörlerde ise buna ilave olarak biyolojik bozunmadan kaynaklanan karbondioksit eklenir ki, amaç bu karbondioksit miktarını ölçmektir. Reaktörlerden elde edilen hidroklorik asit (HCl) miktarları Ek Açıklamalar A'da verilmiştir.



Şekil 5.10. Biyobozunurluk testinde reaktörlerden elde edilen HCl miktarları.

Titrasyon sonucu elde edilen hidroklorik asit (HCl) değerleri incelendiğinde, en yüksek değerler, yalnızca toprağın bulunduğu, kontrol reaktörü ile saf TPU'nun gömülü olduğu reaktörlerde gözlenmiştir. Bunun sebebi bu reaktörlerde biyolojik olarak bozunabilecek materyallerin olmamasıdır. Her ne kadar TPU %65 oranında biyo materyallerden üretilmiş olsa da, biyolojik olarak çok az bozunmuştur. Diğer reaktörlerden elde edilen HCl değerleri incelendiğinde TPU matrisli biyokompozitlerin gömülü olduğu reaktörlerden elde edilen değerlerin, PLA matrisli biyokompozitlerin gömülü olduğu reaktörlerden daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum da PLA'nın biyolojik olarak bozunduğunu, TPU'nun ise daha az miktarda bozunduğunu göstermektedir. Ayrıca HCl değerleri incelenerek L katkısının hem TPU matrisinde hem de PLA matrisinde biyo bozunurluğu artırdığı söylenebilir.

5.6.2. Evrimleşen Karbondioksit Miktarı

Reaktörlerde açığa çıkan karbondioksit miktarı, tüketilen hidroklorik asit miktarı incelenerek elde edilmiş ve bu kısımda açıklanmıştır. Gelişen karbondioksit miktarlarının kontrol reaktörü ile dztilmesi hem sadece toprak hem de plastik numune içeren reaktörler için üretilen karbondioksit miktarlarını verir.

Bir reaktörde açığa çıkan karbondioksit miktarı titrasyon yoluyla hesaplanır. Her reaktöre emici olarak 20 mL 0,5 N potasyum hidroksit konur. Kalan miktar daha sonra 0.5 N hidroklorik asit ile titre edilerek değerlendirilir.

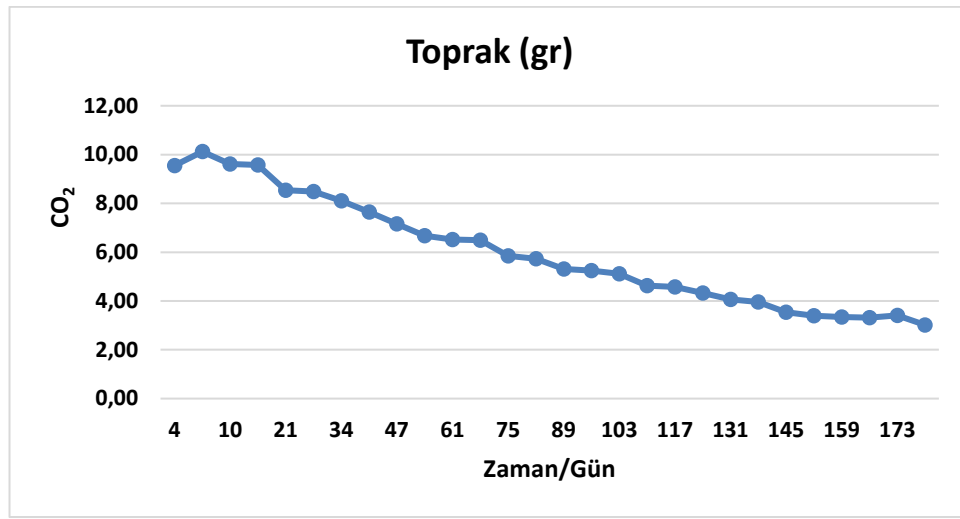
Metodoloji, inkübasyonun, reaktörlerden dört hafta arayla yapılan ardışık ölçümler arasında herhangi bir karbondioksit oluşumu görülmeyene kadar devam ettirilmesi gerektiğini belirtmektedir. Testin güvenliği açısından, 180 gün boyunca ölçümler devam ettirilmiştir.

Reaktörlerde yayılan karbon dioksit miktarı, emici çözeltide kalan baz miktarının titre edilmesiyle hesaplandı. Absorban olarak 0.5 N potasyum hidroksit kullanıldığından, kalan miktar 0.5 N hidroklorik asit ile titre edilerek değerlendirildi. Evrimleşen karbondioksit miktarı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı.

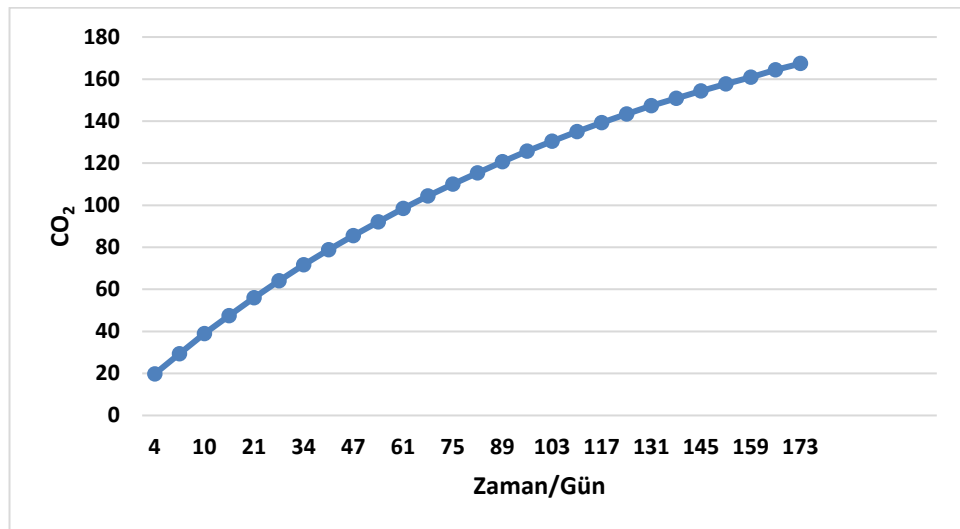
$$m \text{ mole CO}_2 = 0,5 \text{ N} \times \text{mL HCl}; \quad (5.1)$$

$$\text{Evrimleşen } m \text{ gr CO}_2 = 0,5 \text{ N} \times \text{mL HCl} \times 44 \text{ formülü ile hesaplanır.} \quad (5.2)$$

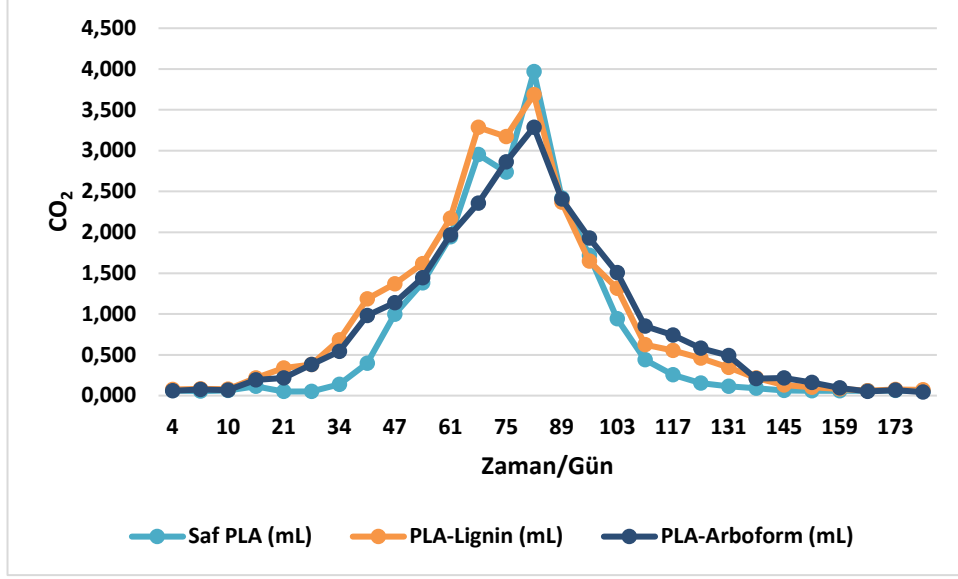
Yalnızca toprak içeren reaktörden üretilen CO₂ grafiği Şekil 5.11 ve 5.12’de verilmiştir. Kontrol reaktöründe üretilen CO₂ miktarının zamanla düştüğü görülmektedir. Topraktaki organik madde miktarına bağlı olarak mikrobiyal aktivite de zamanla azalmakta ve sonuç olarak CO₂ üretimi de zamanla azalmaktadır.



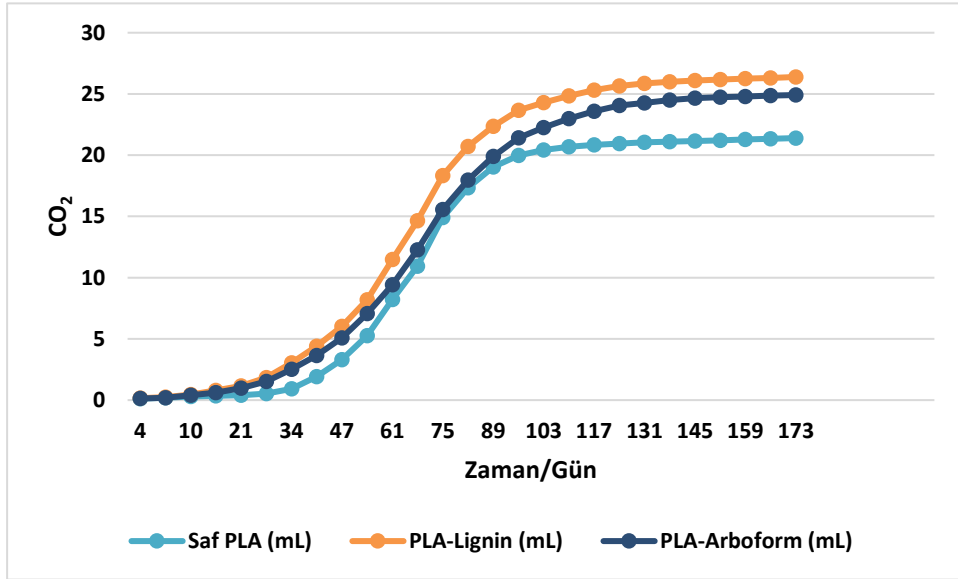
Şekil 5.11. Kontrol (Toprak) reaktöründen evrimleşen CO₂.



Şekil 5.12. Kontrol (Toprak) reaktöründen evrimleşen kümülatif CO₂.



Şekil 5.13. PLA matrisli biyo-kompozitlerden evrilen CO₂.



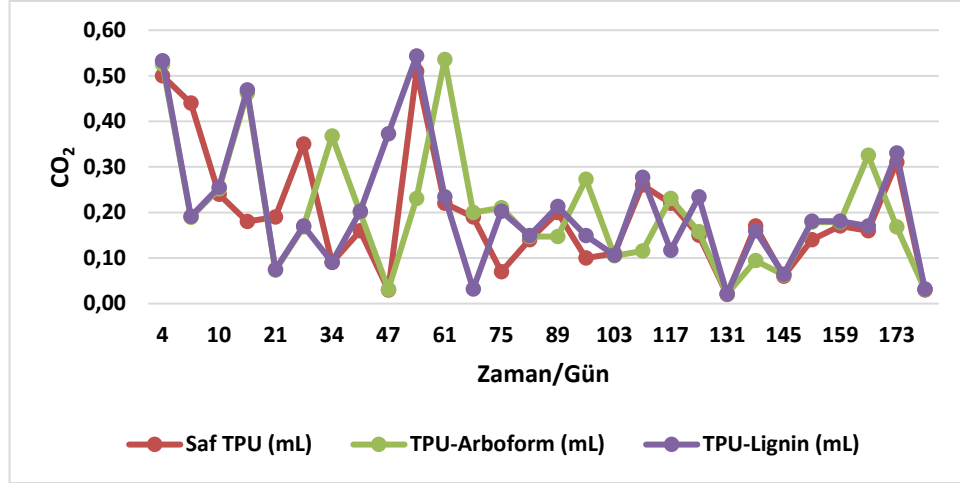
Şekil 5.14. PLA matrisli biyo-kompozitlerden evrilen kümülatif CO₂.

PLA bazlı biyo-kompozitlerin biyolojik olarak parçalanmasından üretilen karbondioksit değerleri Ek Açıklamalar A ve bu değerlerin grafikleri Şekil 5.13 ve 5.14'te verilmiştir. En yüksek karbondioksit üretimi 61-89 günler arasında görülmektedir. Testin başlangıcında düşük karbondioksit oluşumu mikroorganizmaların adaptasyon davranışı ile açıklanabilir ve gecikme fazı olarak adlandırılır [84]. PLA matrisli biyo-kompozitlerin biyodegradasyon sonucu ürettikleri

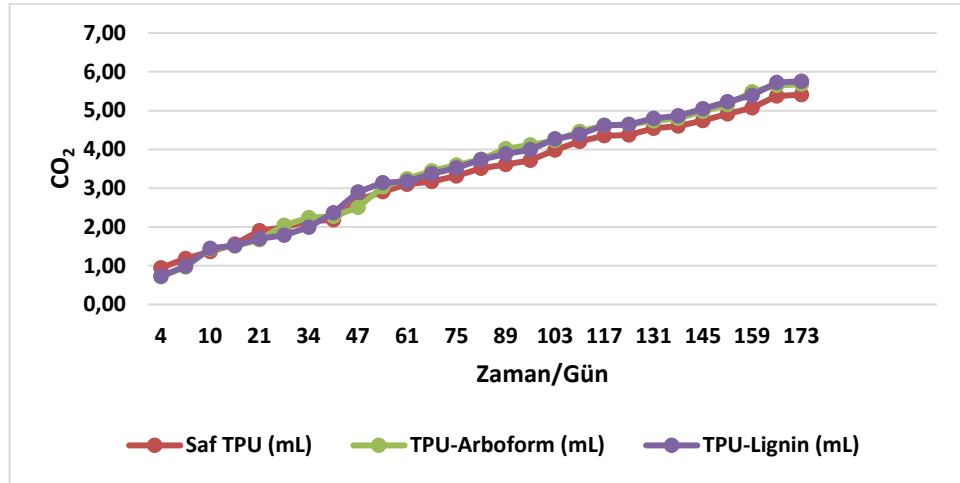
CO₂ üretimleri benzer grafikler sergilemektedir. Bu durum, ağırlıkça %90 oranında PLA ve %10 oranında katkı maddeleri içeren kompozitlerin, temel biyodegradasyon özelliğinin PLA matrisi olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

PLA, PLA-L ve PLA-ARB biyo-kompozitlerinden elde edilen toplam CO₂ miktarları sırasıyla, 21,398 g, 26,385 g ve 24,911 g olarak görülmektedir. Temizel M. (2019) yaptığı çalışmada, benzer sonuçlar paylaşmıştır [84]. PLA, moleküler ağırlığı yeterince yüksek olduğundan suda çözünmeyen bir polimer olarak bilinir. Polimer kütlesine su girdiğinde, ester grubu üzerindeki hidrolizin bir sonucu olarak polimer bozunmaya başlar. Uzun polimer zincirleri, suda çözünür monomerler olan düşük moleküler ağırlıklı kısa polimer zincirlerine dönüşür. Moleküler ağırlıktaki azalma, polimeri biyolojik olarak parçalanabilen bir yapıya dönüştürür [84]. Saf PLA'ya kıyasla L katkısının %23,3 oranında, ARB katkısının ise %16,41 oranında daha fazla CO₂ üretimi gerçekleşmesine sebep olduğu görülmektedir. Bu nedenle, L ve ARB katkılarının, PLA matrisinin biyodegradasyon özelliğini artırdığını söylemek mümkündür.

TPU bazlı biyo-kompozitlerin biyolojik olarak parçalanmasından üretilen karbondioksit değerleri Ek-2 (Çizelge 33) ve bu değerlerin grafikleri Şekil 5.15 ve 5.16'da verilmiştir. Grafik ve değerler incelendiğinde PLA matrise kıyasla daha düşük CO₂ üretiminin gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca CO₂ üretiminin PLA matrisli biyo-kompozitlerdeki gibi bir düzen içinde değil, düzensiz şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Bunun sebebinin TPU matrisinin hard-soft segmentlerden oluşan karmaşık yapıda bir polimer olması, biyolojik olarak bozunmaması ve toprak içindeki mikrobiyal aktivitenin kompozitler içine düzensiz müdahalesi sebebiyle gerçekleştiği düşünülmektedir. Sapuan vd [77] yaptıkları çalışmada, TPU matrisinin mikrobiyal saldırılara karşı duyarlılık göstermediğini belirtmişlerdir. TPU matrisli örneklerden üretilen CO₂'in ARB ve L katkılarının bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca ARB ve L katkılarının biyo bozunurluğu olumlu etkilediği değerlerden anlaşılmaktadır. TPU-ARB biyo-kompozitlerinden toplamda 5,681 g CO₂ üretilirken, TPU-L biyo-kompozitlerinden ise 5,757 g CO₂ üretimi gerçekleştiği görülmektedir.

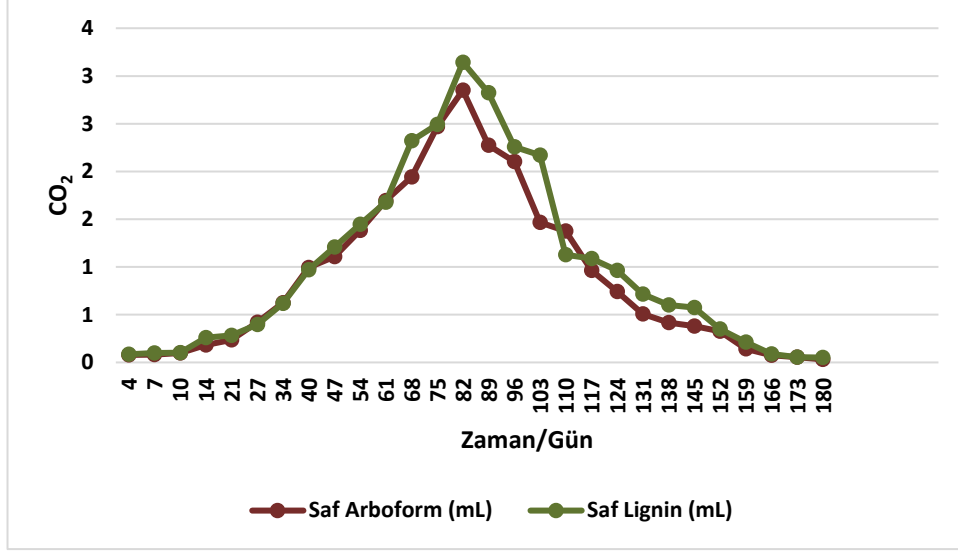


Şekil 5.15. TPU matrisli biyo-kompozitlerden evrilen CO₂.

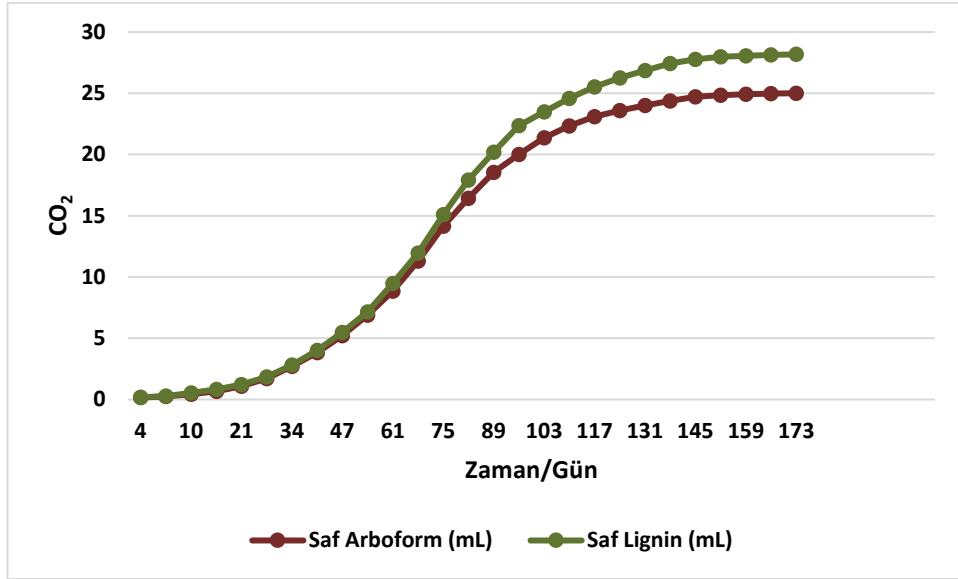


Şekil 5.16. TPU Matrisli Biyo-kompozitlerden evrilen kümülatif CO₂.

ARB ve L katkılarından elde edilen CO₂ değerleri Ek-2 (Çizelge 34) ve grafikleri (Şekil 5.17 ve 5.18) incelendiğinde L katkısından 28,180 g, ARB katkısından ise 25,13 g CO₂ elde edildiği görülmektedir. Ayrıca hem PLA matrisli, hemde TPU matrisli biyo-kompozitlerde de, L katkılı örneklerin, ARB katkılı örneklere kıyasla daha fazla CO₂ ürettiği görülmektedir. Bu duruma gereçe olarak L katkısının %60'dan fazla C (karbon) içeriğine sahipken, ARB katkısının ise üretici beyanına göre %50 oranında C içeriğine sahip olması gösterilebilir [114]. Karbon oranı fazla olan L daha fazla bozunarak daha fazla CO₂ yaptığı düşünülmektedir.



Şekil 5.17. ARB ve L katkılarından evrilen CO₂.



Şekil 5.18. ARB ve L katkılarından evrilen kümülatif CO₂.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, PLA ve TPU matrislerine ağırlıkça %10 oranında L ve ARB katkıları eklenerek biyo-kompozitler elde edilmiş ve bu biyo-kompozitlerin bir kısmı enjeksiyon kalıplama örneklerinin hazırlanmasında kullanılmış, bir kısmı ise 1,75 mm çapında filamentler üretmek amacıyla kullanılmıştır. Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle elde edilen örnekler çekme testi, yoğunluk ve özgül ağırlığın belirlenmesi, DSC, TGA/DTG analizleri ile su alma ve şişme testlerinin uygulanmasında, filamentlerin 3D yazıcıda yazdırılmasıyla elde edilen örnekler ise yazdırma parametrelerinin çekme testi üzerine etkisi, yazdırma doğruluğu ve SEM analizlerinin gerçekleştirilmesinde kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar ve deneylerden elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

1-Biyobazlı termoplastik olan PLA ve TPU matris olarak, yine doğal bir kaynak olan ve odun esaslı maddeler olan lignin ve ARB katkı maddesi olarak kullanılmış, çift vidalı extruder ile başarılı bir şekilde karıştırılarak kompozit malzeme elde edilmiştir. Kompozitlerin bir kısmı enjeksiyon yöntemiyle işlenmiş, bir kısmı ise ekstrüzyon yöntemiyle, FDM 3D yazıcılar için filament elde edilmiş ve başarılı bir şekilde parçalar yazdırılmıştır (Şekil 6.1).



Şekil 6.1. Elde edilen filamentlerden yazdırılan örnekler.

2-Termal analiz sonuçlarına göre; L ve ARB katkılarının saf PLA ve TPU ya kıyasla termal degrasyon sıcaklıklarını düşürdüğü, L katkısının PLA matrisinin erime sıcaklığını az da olsa düşürdüğü, ARB katkısının ise artırdığı gözlenmiştir.

3-Mekanik test sonuçlarına göre; beklendiği üzere, hem enjeksiyon prosesinden elde edilen örneklerde, hem de yazdırılmış örneklerde L ve ARB katkılarının çekme dayanımında düşüşe sebep oldukları görülmektedir. Özellikle L katkısının TPU matrisli örneklerde zayıf TPU-L ara yüz bağından dolayı ciddi oranda değerleri düşürdüğü belirlenmiştir.

4-Yazdırma parametrelerinin mekanik özellikler üzerine etkilerini incelediğimizde, her iki matriste de en yüksek mekanik değerlerin düşük yazdırma hızı ve düşük yazdırma sıcaklıklarında elde edildiği görülmektedir. Yazdırma hızının düşük olması polimerin verimli şekilde erimesini ve daha etkili katmanlar arası yapışma gerçekleşmesini sağladığı düşünülmektedir. Yüksek yazdırma sıcaklığında ise L ve ARB katkılarının erime sıcaklığın düşürmesinden dolayı polimerlerin degrade olduğu bunun sonucu olarak da mekanik dirençlerin düştüğü düşünülmektedir.

5-SEM mikrografları incelendiğinde PLA matrisli örneklerde hem katmanlar arası yapışmanın hem de dolgu geometrisi ile perimetre arası yapışmanın verimli şekilde gerçekleştiği görülmektedir. TPU mikrografları incelendiğinde ise özellikle TPU-L örneklerin yazdırılmış örneklerinde katmanlar arası yapışmanın zayıf olduğu, ancak doldurma geometrisi ile perimetre arası yapışmanın verimli gerçekleştiği görülmektedir. Mikrograflar mekanik test sonuçların destekler niteliktedir.

6-Hem PLA, hem de TPU matrisli örneklerde yazdırılmış örneklerin özelliklerinin enjeksiyon kalıplama ile üretilen örnekleri özellikleri ile kıyaslanabilir olduğu görülmektedir. Yazdırma hızı ve yazdırma sıcaklıkları arasındaki farklar artırılarak bu parametrelerin etkilerini daha detaylı incelemek mümkündür.

7-L ve ARB katkıları ile matrisler arasında daha iyi ara yüz bağı gerçekleştirmek amacıyla bağlayıcı ajanlar kullanılabilir. Bu yolla mekanik özelliklerin geliştirilmesi mümkündür. Kompozit malzeme üretiminde çok çeşitli bağlayıcı ajanlar

kullanılmaktadır. Bunlar içerisinde özellikle biyo temelli olan veya biyobozunur özellikte olanları kullanılarak daha detaylı çalışmaların yapılması önerilir.

8-L ve ARB katkılarının kompozitler ve yazdırılmış örnekler üzerindeki etkisini daha iyi anlayabilmek amacıyla, daha çeşitli katkı oranları (%5,10,15,20,25,30) ve daha farklı yazdırma parametreleri (yazdırma geometrisi, doluluk oranı, katman kalınlığı, yazdırma açısı vb.) kullanılarak yeni çalışmalar yapılabilir.

9- L katkılı biyo-kompozitlerin, ARB katkılı biyo-kompozitlere kıyasla su alma oranı ve boyutsal kararlılık konusunda daha başarılı olduğu görülmüştür. Özellikle boyutsal kararlılığa ihtiyaç duyulan yerlerde L katkısı kullanılabilir.

10- Yazdırma doğruluğunun önemli olduğu durumlarda PLA-ARB biyo-kompozitlerinden elde edilen filamentler kullanılabilir, ayrıca doluluk oranı arttıkça yazdırma doğruluğu da artmaktadır.

11- L katkısının karbon oranı, ARB katkısına kıyasla daha fazladır. Dolayısıyla L katkılı örnekler, ARB katkılı örneklerle kıyasla daha fazla biyobozunurluk özelliği göstermektedir. PLA-L biyo-kompozitleri daha fazla biyobozunur olduğu için, doğaya dönecek ve bozunması istenen parçalar için kullanılabilir.

12- 3D yazıcıda yazdırılan ürünler seri üretimde kullanılan enjeksiyon kalıplama yöntemine kıyasla daha pahalıdır. Ancak prototip üretimi, yedek parçası bulunmayan ürünlerde hasarlı parçaların tekil olarak üretilmesi ve kişiye özel tasarımların kalıp vb yüksek maliyetler olmadan üretilmesi gibi durumlarda 3D yazıcılar kullanılabilen ve daha ekonomik olabilmektedir. Bu çalışmada üretilen filamentlerin de piyasada bulunan filamentlere oranla daha ucuz olduğu söylenemez ancak filamentlerin biyo materyallerden yapılması ve biyobozunur olması, çevresel etkileri düşünüldüğünde yine de tercih edilmesinde etkili olabilir.

KAYNAKLAR

1. Conner, B. P., Manogharan, G. P., Martof, A. N., Rodomsky, L. M., Rodomsky, C. M., Jordan, D. C., and Limperos, J. W., "Making sense of 3-D printing: Creating a map of additive manufacturing products and services", *Additive Manufacturing*, 1 (4): 64–76 (2014).
2. Berman, B., "3-D Printing: The New Industrial Revolution", *Business Horizons*, 55 (2), 155–162 (2012).
3. Günay, M., Gündüz, S., Yılmaz, H., Yaşar, N., and Kaçar, R., "PLA Esaslı Numunelerde Çekme Dayanımı İçin 3D Baskı İşlem Parametrelerinin Optimizasyonu", *Journal Of Polytechnic*, 23 (1), 73-79 (2019).
4. Liu, L., Lin, M., Xu, Z., and Lin, M., "Polylactic acid-based wood-plastic 3D printing composite and its properties", *BioResources*, 14 (4): 8484–8498 (2019).
5. Bates, S. R. G., Farrow, I. R., and Trask, R. S., "3D printed polyurethane honeycombs for repeated tailored energy absorption", *Materials And Design*, 112: 172–183 (2016).
6. Huda, M. S., Drzal, L. T., Mohanty, A. K., and Misra, M., "The effect of silane treated- and untreated-talc on the mechanical and physico-mechanical properties of poly(lactic acid)/newspaper fibers/talc hybrid composites", *Composites Part B: Engineering*, 38 (3): 367–379 (2007).
7. Bhattacharjee, N., Urrios, A., Kang, S., and Folch, A., "The upcoming 3D-printing revolution in microfluidics", *Lab On A Chip*, 16 (10): 1720–1742 (2016).
8. Afrose, M. F., Masood, S. H., Iovenitti, P., Nikzad, M., and Sbarski, I., "Effects of part build orientations on fatigue behaviour of FDM-processed PLA material", *Progress In Additive Manufacturing*, 1 (2): 21–28 (2016).
9. Mazzanti, V., Malagutti, L., and Mollica, F., "FDM 3D printing of polymers containing natural fillers: A review of their mechanical properties", *Polymers*, 11 (7): (2019).
10. Bi, H., Ren, Z., Guo, R., Xu, M., and Song, Y., "Fabrication of flexible wood flour/thermoplastic polyurethane elastomer composites using fused deposition molding", *Industrial Crops And Products*, 122: 76–84 (2018).
11. Bıyıklıoğlu, M., "Eriyik Yiğma Yöntemiyle Üretilen Sürekli Fiber Takviyeli Kompozit Malzemelerin Darbe Davranışlarının Deneysel Olarak İncelenmesi ", Yüksek Lisans Tezi, *Bursa Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bursa, 25-27 (2019).

12. Sugawara, E. and Nikaido, H., "Properties of AdeABC and AdeIJK efflux systems of *Acinetobacter baumannii* compared with those of the AcrAB-TolC system of *Escherichia coli*", *Antimicrobial Agents And Chemotherapy*, 58 (12): 7250–7257 (2014).
13. Sinan, D., "Eklemeli İmalat Teknolojisi Eriyik Biriktirme Modelleme Yöntemi İçin Kompozit ABS Filament Üretilmesi ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Bursa, 5-14 (2021).
14. Gibson, I., Rosen, D. W., and Stucker, B., "Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing", *Springer*, New York, 1–459 (2010).
15. ISO/ASTM, "Additive Manufacturing - General Principles Terminology (ASTM52900)", *Rapid Manufacturing Association*, 10–12 (2013).
16. İnternet: "FDM Yazıcı Şeması", <https://etim.org.tr/makinelerimiz/> (2022).
17. EREN, O., "Fdm 3B Yazıcı ile Kompozit Parça Tasarımı ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 33-35 (2017).
18. Simchi, A., Petzoldt, F., and Pohl, H., "On the development of direct metal laser sintering for rapid tooling", *Journal Of Materials Processing Technology*, 141 (3): 319–328 (2003).
19. Bentürk, Ö., "Production And Design Of Fdm(Fused Deposition Modeling)Type Rapid Prototyping Machine With Extrusion Head Unit", Yüksek Lisans Tezi, *Marmara University Institute For Graduate Studies In Pure And Applied Sciences*, Istanbul, 7-19 (2009).
20. Oropallo, W. and Piegl, L. A., "Ten challenges in 3D printing", *Engineering With Computers*, 32 (1): 135–148 (2016).
21. Gör, Ö., Özsoy, K., and Duman, B., "Eklemeli İmalat (3 Boyutlu Baskı) Teknolojilerinin Eğitimde Kullanılabilirliği", *International Journal Of 3D Printing Technologies And Digital Industry*, 1 (1): 36–48 (2017).
22. Fowler, P. A., Hughes, J. M., and Elias, R. M., "Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces", *Journal Of The Science Of Food And Agriculture*, 86 (12): 1781–1789 (2006).
23. Kabir, M. M., Wang, H., Lau, K. T., and Cardona, F., "Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview", *Composites Part B: Engineering*, 43 (7): 2883–2892 (2012).
24. Vilaplana, F., Strömberg, E., and Karlsson, S., "Environmental and resource aspects of sustainable biocomposites", *Polymer Degradation And Stability*, 95

- (11): 2147–2161 (2010).
25. ALTUN, Y., "Improvement Of Mechanical And Flame Retardancy Properties Of Biocomposites Based On Low Density Polyethylene And Polylactic Acid", Doktora Tezi, *The Graduate School Of Natural And Applied Sciences Of Middle East Technical University*, Ankara, 5-9 (2015).
 26. ARSLAN, D., "Comparison Of Polylactide/Cellulose Nanocrystal Nanocomposites Properties Prepared Through Solution Casting And Melt Mixing", Yüksek Lisans, *Istanbul Technical University Graduate School Of Science Engineering And Technology*, Istanbul, 5-11 (2019).
 27. Rasal, R. M., Janorkar, A. V., and Hirt, D. E., "Poly(lactic acid) modifications", *Progress In Polymer Science*, 35 (3): 338–356 (2010).
 28. Mokhena, T. C., Sefadi, J. S., Sadiku, E. R., John, M. J., Mochane, M. J., and Mtibe, A., "Thermoplastic Processing of PLA/Cellulose Nanomaterials Composites", *Polymers* 2018, 10 (12), 1363 (2018).
 29. Garlotta, D., "A Literature Review of Poly(Lactic Acid)", *Journal Of Polymers And The Environment*, 9 (2): 63–84 (2001).
 30. Jie Ren, "Biodegradable Poly (Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications", *Springer Science & Business Media*, New York, 4-14 (2011).
 31. Lim, L. T., Auras, R., and Rubino, M., "Processing technologies for poly(lactic acid)", *Progress In Polymer Science*, 33 (8): 820–852 (2008).
 32. Auras, R., Harte, B., and Selke, S., "An Overview of Polylactides as Packaging Materials", *Macromolecular Bioscience*, 4 (9): 835–864 (2004).
 33. Masutani, K. and Kimura, Y., "Synthesis, Structure and Properties of Poly(Lactic Acid)", *Springer*, New York, 6–7 (2018).
 34. Saeidlou, S., Huneault, M. A., Li, H., and Park, C. B., "Poly(lactic acid) crystallization", *Progress In Polymer Science*, 37 (12): 1657–1677 (2012).
 35. Vink, E. T. H., Rábago, K. R., Glassner, D. A., and Gruber, P. R., "Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production", *Polymer Degradation And Stability*, 80 (3): 403–419 (2003).
 36. Gupta, B., Revagade, N., and Hilborn, J., "Poly(lactic acid) fiber: An overview", *Progress In Polymer Science*, 32 (4): 455–482 (2007).
 37. Farah, S., Anderson, D. G., and Langer, R., "Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107: 367–392 (2016).

38. Nofar, M., Salehiyan, R., and Sinha Ray, S., "Rheology of poly (lactic acid)-based systems", *Polymer Reviews*, 59 (3): 465–509 (2019).
39. Nofar, M., Sacligil, D., Carreau, P. J., Kamal, M. R., and Heuzey, M. C., "Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications", *International Journal Of Biological Macromolecules*, 125: 307–360 (2019).
40. Cheng, Y., Deng, S., Chen, P., and Ruan, R., "Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: a review", *Frontiers Of Chemistry In China*, 4 (3): 259–264 (2009).
41. Saini, P., Arora, M., and Kumar, M. N. V. R., "Poly(lactic acid) blends in biomedical applications", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107: 47–59 (2016).
42. Raquez, J. M., Habibi, Y., Murariu, M., and Dubois, P., "Polylactide (PLA)-based nanocomposites", *Progress In Polymer Science*, 38 (10–11): 1504–1542 (2013).
43. Martin, O. and Avérous, L., "Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems", *Polymer*, 42 (14): 6209–6219 (2001).
44. Baiardo, M., Frisoni, G., Scandola, M., Rimelen, M., Lips, D., Ruffieux, K., and Wintermantel, E., "Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactic acid)", *Journal Of Applied Polymer Science*, 90 (7): 1731–1738 (2003).
45. "Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, And Applications", *Wiley*, New Jersey, 835-864 (2011) .
46. Xu, C., Chen, J., Wu, D., Chen, Y., Lv, Q., and Wang, M., "Polylactide/acetylated nanocrystalline cellulose composites prepared by a continuous route: A phase interface-property relation study", *Carbohydrate Polymers*, 146: 58–66 (2016).
47. Espino-Pérez, E., Bras, J., Ducruet, V., Guinault, A., Dufresne, A., and Domenek, S., "Influence of chemical surface modification of cellulose nanowhiskers on thermal, mechanical, and barrier properties of poly(lactide) based bionanocomposites", *European Polymer Journal*, 49 (10): 3144–3154 (2013).
48. Ercan, N. T., "Termoplastik Poliüretan Hazırlanması ve Polimer Harmanlarında Kullanımı", Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 2-5 (2007).
49. Bittner N., "Sustainable Polyurethanes from Biobased Chemicals", *BIO World Congress on Industrial Biotechnology*, Deutschland (2017).
50. Ebewele, R. O., Raton, B., and York, N., "Polymer Science and Technology", *CRC Press*, Boca Raton, 11-19 (2000).

51. Mutlu and Burcu, H., "Hint yağı temelli poliüretan hidrojel sentezlenmesi ve karakterizasyonu", (2008).
52. Doğan, Ş., K., "Biyomalzeme Olarak Kullanilabilecek Poli(Laktik Asit)/Poliüretan Polimer Karışımları", Doktora Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 17-25 (2014).
53. Saunders JH and Frisch KC, " Polyurethanes; Chemistry And Technology", *Springers*, New York, 358-363 (1962).
54. Wang, H., Sun, X., and Seib, P., "Strengthening blends of poly(lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate", *Journal Of Applied Polymer Science*, 82 (7): 1761–1767 (2001).
55. Harrell, L. L., "Segmented Polyurethans. Properties as a Function of Segment Size and Distribution", *Macromolecules*, 2 (6): 607–612 (2002).
56. Marton, J., "Lignin structure and reactions", *American Chemical Society*, Washington DC, 53-62 (1966).
57. Laurichesse, S. and Avérous, L., "Chemical Modification Of Lignins: Towards Biobased Polymers", *Progress in Polymer Science*, 39 (7), 1266-1290 (2014).
58. Boerjan, W., Ralph, J., and Baucher, M., "Lignin Biosynthesis", *Annual Review of Plant Biology*, 54: 519–546 (2003).
59. Solihat, N. N., Sari, F. P., Falah, F., Ismayati, M., Lubis, M. A. R., Fatriasari, W., Santoso, E. B., and Syafii, W., "Lignin as an Active Biomaterial: A Review", *Jurnal Sylva Lestari*, 9 (1): 1-22 (2021).
60. Glasser, W. G., Northey, R. A., and Schultz, T. P., "Lignin : Historical, Biological and Materials Perspectives", *American Chemical Society*, Washington, DC, 124-132 (2000).
61. Stephen Y. Lin and Carlton W. Dence, "Methods in Lignin Chemistry", *Springer*, Berlin, 43-67 (1992).
62. Hu, T. Q., "Chemical modification, properties, and usage of Lignin", *Springer*, Vancouver, 112-136 (2002).
63. Allan, G. G. and Mattila, T., "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions,", *Wiley-Interscience*, New York, 575–596 (1971).
64. Yoshida, H., Mörck, R., Kringstad, K. P., and Hatakeyama, H., "Fractionation of Kraft Lignin by Successive Extraction with Organic Solvents. II. Thermal Properties of Kraft Lignin Fractions", *Holzforschung - International Journal Of The Biology, Chemistry, Physics And Technology Of Wood*, 41 (3): 171–176 (1987).

65. Goring, D. A. I., "Thermal softening of lignin, hemicellulose and cellulose", *Pulp Paper Mag. Can*, 64: 12517–527 (1963).
66. Cho, S. H. and Helduser, S., "Mechanical Science and Technology Robust motion control of a clamp-cylinder for energy-saving injection moulding machines", *Journal Of Mechanical Science And Technology*, 22: 2445–2453 (2008).
67. Nedelcu, D., Lohan, N. M., Volf, I., and Comaneci, R., "Thermal behaviour and stability of the Arboform® LV3 nature liquid wood", *Composites Part B: Engineering*, 103: 84–89 (2016).
68. Nedelcu, D., "Investigation on microstructure and mechanical properties of samples obtained by injection from Arbofill", *Composites Part B: Engineering*, 47: 126–129 (2013).
69. Wimmer, R., Steyrer, B., Koddenberg, T., And Mundigler, N., "3D Printing and Wood", *Pro-Ligno*, 11 (4): 144–149 (2015).
70. Mayo, S. C., Chen, F., and Evans, R., "Micron-scale 3D imaging of wood and plant microstructure using high-resolution X-ray phase-contrast microtomography", *Journal Of Structural Biology*, 171 (2): 182–188 (2010).
71. Aydemir, D. and Gardner, D. J., "Biopolymer blends of polyhydroxybutyrate and polylactic acid reinforced with cellulose nanofibrils", *Carbohydrate Polymers*, 255: 117362 (2021).
72. Al, G., Aydemir, D., Kaygin, B., Ayrilmis, N., and Gunduz, G., "Preparation and characterization of biopolymer nanocomposites from cellulose nanofibrils and nanoclays", *Journal Of Composite Materials*, 52 (5): 689–700 (2018).
73. Uzun, G. and Aydemir, D., "Biocomposites from polyhydroxybutyrate and bio-fillers by solvent casting method", *Bulletin Of Materials Science*, 40 (2): 383–93 (2017).
74. Mimini, V., Sykacek, E., Hashim, S. N. A., Holzweber, J., Hettegger, H., Fackler, K., Potthast, A., Mundigler, N., and Rosenau, T., "Compatibility of Kraft Lignin, Organosolv Lignin and Lignosulfonate With PLA in 3D Printing", *Journal Of Wood Chemistry And Technology*, 39 (1): 14–30 (2019).
75. Fernandes, I. P., Barbosa, M., Amaral, J. S., Pinto, V., Rodrigues, J. L., Ferreira, M. J., and Barreiro, M. F., "Biobased additives as biodegradability enhancers with application in TPU-based footwear components", *Scrivener Publishing LLC*, Beverly, 4 (1), 47-56 (2016).
76. Floros, M., Hojabri, L., Abraham, E., Jose, J., Thomas, S., Pothan, L., Leao, A. L., and Narine, S., "Enhancement of thermal stability, strength and extensibility of lipid-based polyurethanes with cellulose-based nanofibers", *Polymer Degradation And Stability Journal*, 97: 1970-1978 (2012).

77. Sapuan, S. M., Pua, F. L., El-Shekeil, Y. A., and AL-Oqla, F. M., "Mechanical Properties Of Soil Buried Kenaf Fibre Reinforced Thermoplastic Polyurethane Composites", *Materials And Design*, 50: 467–470 (2013).
78. Surender, R., Mahendran, A. R., Wuzella, G., and Vijayakumar, C. T., "Synthesis, Characterization And Degradation Behavior Of Thermoplastic Polyurethane From Hydroxylated Hemp Seed Oil", *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*, 123 (1): 525–533 (2016).
79. Nedelcu, D., Ciofu, C., and Lohan, N. M., "Microindentation and differential scanning calorimetry of “liquid wood”", *Composites Part B: Engineering*, 55 (1): 11–15 (2013).
80. Spiridon, I. and Tanase, C. E., "Design, characterization and preliminary biological evaluation of new lignin-PLA biocomposites", *International Journal Of Biological Macromolecules*, 114: 855–863 (2018).
81. Spiridon, I., Leluk, K., Resmerita, A. M., and Darie, R. N., "Evaluation of PLA-lignin bioplastics properties before and after accelerated weathering", *Composites Part B: Engineering*, 69: 342–349 (2015).
82. Gordobil, O., Delucis, R., Egués, I., and Labidi, J., "Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties", *Industrial Crops And Products*, 72: 46–53 (2015).
83. Gómez, E. F. and Michel, F. C., "Biodegradability of conventional and bio-based plastics and natural fiber composites during composting, anaerobic digestion and long-term soil incubation", *Polymer Degradation And Stability*, 98 (12): 2583–2591 (2013).
84. Temizel, M. M., "Biodegradability of pla and pet based plastics in soil", Yüksek Lisans Tezi, *Boğaziçi University Institute of Environmental Sciences*, Istanbul, 40-54 (2019).
85. Boonmee, C., Kositanont, C., and Leejarkpai, T., "Degradation of Poly (lactic acid) under Simulated Landfill Conditions", *Environment And Natural Resources Journal*, 14 (2): 1–9 (2016).
86. Kariz, M., Sernek, M., Obućina, M., and Kuzman, M. K., "Effect of wood content in FDM filament on properties of 3D printed parts", *Materials Today Communications*, 14: 135–140 (2018).
87. Tanase-Opedal, M., Espinosa, E., Rodríguez, A., and Chinga-Carrasco, G., "Lignin: A biopolymer from forestry biomass for biocomposites and 3D printing", *Materials*, 12 (18): (2019).
88. Nguyen, N. A., Bowland, C. C., and Naskar, A. K., "A general method to improve 3D-printability and inter-layer adhesion in lignin-based composites", *Applied Materials Today*, 12: 138–152 (2018).

89. Li, X., Ni, Z., Bai, S., and Lou, B., "Preparation and Mechanical Properties of Fiber Reinforced PLA for 3D Printing Materials", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 322: 1-7 (2018).
90. Gkartzou, E., Koumoulos, E. P., and Charitidis, C. A., "Production and 3D printing processing of bio-based thermoplastic filament", *Manufacturing Review*, 4 (1): 1-5 (2017).
91. Pringle, A. M., Rudnicki, M., and Pearce, J. M., " Wood Furniture Waste–Based Recycled 3-D Printing Filament", *Michigan Technol. Univ. Dept. of Materials Sci. and Engineering*, Houghton, (2017).
92. Xiao, J. and Gao, Y., "The manufacture of 3D printing of medical grade TPU", *Progress In Additive Manufacturing*, 2 (3): 117–123 (2017).
93. Islam, M. N., Boswell, B., and Pramanik, A., "An investigation of dimensional accuracy of parts produced by three-dimensional printing", *Lecture Notes in Engineering and Computer Science*, Curtin University, London (2013).
94. Dixit, N. K., Srivastava, R., and Narain, R., "Dimensional accuracy improvement of part fabricated by low cost 3D open source printer for industrial application", *Intelligent systems and control (ISCO) 10th international conference*, 1–6 (2016).
95. Azhikannickal, E. and Uhrin, A., "Dimensional stability of 3D printed parts: Effects of process parameters", *Ohio Journal Of Science*, 119 (2): 9–16 (2019).
96. Melenka, G. W., Schofield, J. S., Dawson, M. R., and Carey, J. P., "Evaluation of dimensional accuracy and material properties of the MakerBot 3D desktop printer", *Rapid Prototyping Journal*, 21 (5): 618–627 (2015).
97. Dimitrov, D., Van Wijck, W., Schreve, K., and De Beer, N., "Investigating the achievable accuracy of three dimensional printing", *Rapid Prototyping Journal*, 12 (1): 42–52 (2006).
98. Internet: Bluesign®, "Solutions and Services for a Sustainable Textile Industry", <https://www.bluesign.com/en> (2022).
99. ISO 1133-1, "Plastics Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics", *Geneva*, 2011: 24 (2011).
100. ASTM D638-06, "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics", *American Society For Testing And Materials*, 1–15 (2006).
101. Astm D792-00, "Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement", *American Society For Testing And Materials*, 1-6 (2008).
102. ASTM D570, "Standard Test Method for Water Absorption of Plastics", *ASTM*

- Standards*, 98 (Reapproved 2010): 25–28 (2014).
103. ASTM D5988-03, "Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation in Soil of Plastic Materials or Residual Plastic Materials After Composting", *ASTM Standards*, 1–6 (2012).
 104. Rosario, L. and Dell, E., "Biodegradability of plastics testing in an undergraduate materials laboratory course", *ASEE Annual Conference And Exposition, Conference Proceedings*, (2010).
 105. Kerem, Ö., "Isparta Güneykent Bölgesinde Yetişen Gül Odununun Kimyasal Bileşimi", *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 32-33 (2018).
 106. Stokke, D. D. and Gardner, D. J., "Fundamental aspects of wood as a component of thermoplastic composites", *Journal Of Vinyl And Additive Technology*, 9 (2): 96–104 (2003).
 107. Ecker, J. V., Haider, A., Burzic, I., Huber, A., Eder, G., and Hild, S., "Mechanical properties and water absorption behaviour of PLA and PLA/wood composites prepared by 3D printing and injection moulding", *Rapid Prototyping Journal*, 25 (4): 672–678 (2019).
 108. Ayırlmis, N., Kariz, M., Kwon, J. H., and Kitek Kuzman, M., "Effect of printing layer thickness on water absorption and mechanical properties of 3D-printed wood/PLA composite materials", *International Journal Of Advanced Manufacturing Technology*, 102 (5–8): 2195–2200 (2019).
 109. Honjie Bi, Zechun Ren, Rui Guo, Min Xu, Y. S., " Fabrication of flexible wood flour/thermoplastic polyurethane elastomer composites using fused deposition molding" *Industrial Crops and Products*, 122: 76-84 (2018).
 110. Fernandes, J., Deus, A. M., Reis, L., Vaz, M. F., and Leite, M., "Study of the influence of 3D printing parameters on the mechanical properties of PLA", *Nanyang Technology University*, Singapore, (2018).
 111. Le Duigou, A., Castro, M., Bevan, R., and Martin, N., "3D printing of wood fibre biocomposites: From mechanical to actuation functionality", *Materials And Design*, 96: 106–114 (2016).
 112. Savaşkan, T., "Malzeme Bilgisi ve Muayenesi", *Celepler Matbaacılık*, Trabzon, Türkiye, (2009).
 113. Kaewtatip, K. and Thongmee, J., "Effect of kraft lignin and esterified lignin on the properties of thermoplastic starch", *Materials And Design*, 49: 701–704 (2013).

114. Sabornie, C. and Saito, T., "Lignin Derived Carbon Materials", *ChemSusChem*, 9 (24): 3441–3447 (2016).

EK AÇIKLAMALAR A

**BİYODEGRASYONDA TÜKETİLEN HİDROKLORİK ASİT ve
EVRİMLEŞEN CO₂ MİKTARLARI**

TPU matrisli biyo-kompozit reaktörlerinden titre edilen Hidroklorik Asit Miktarı.

Gün	Toprak (mL)	Saf TPU (mL)	TPU-Lignin (mL)	TPU-ARB (mL)
4.Gün	19,56	19,54	19,54	19,54
7.Gün	19,54	19,53	19,53	19,53
10.Gün	19,56	19,55	19,55	19,55
14.Gün	19,56	19,54	19,54	19,54
21.Gün	19,61	19,60	19,60	19,60
27.Gün	19,61	19,60	19,60	19,60
34.Gün	19,63	19,62	19,62	19,62
40.Gün	19,65	19,64	19,64	19,64
47.Gün	19,67	19,65	19,65	19,65
54.Gün	19,69	19,67	19,67	19,67
61.Gün	19,70	19,69	19,69	19,69
68.Gün	19,70	19,70	19,70	19,70
75.Gün	19,73	19,72	19,72	19,72
82.Gün	19,73	19,73	19,73	19,73
89.Gün	19,75	19,74	19,74	19,74
96.Gün	19,76	19,75	19,75	19,75
103.Gün	19,76	19,76	19,76	19,76
110.Gün	19,78	19,77	19,77	19,77
117.Gün	19,79	19,78	19,78	19,78
124.Gün	19,80	19,79	19,79	19,79
131.Gün	19,81	19,81	19,81	19,81
138.Gün	19,82	19,81	19,81	19,81
145.Gün	19,83	19,83	19,83	19,83
152.Gün	19,84	19,83	19,83	19,83
159.Gün	19,84	19,84	19,83	19,83
166.Gün	19,84	19,84	19,84	19,84
173.Gün	19,84	19,83	19,82	19,83
180.Gün	19,86	19,86	19,86	19,86

PLA matrisli biyo-kompozit reaktörlerinden titre edilen hidroklorik asit miktarı.

Gün	Toprak (mL)	Saf PLA (mL)	PLA-Lignin (mL)	PLA-ARB (mL)
4.Gün	19,56	19,56	19,56	19,56
7.Gün	19,54	19,53	19,53	19,53
10.Gün	19,56	19,56	19,55	19,56
14.Gün	19,56	19,55	19,55	19,55
21.Gün	19,61	19,60	19,59	19,60
27.Gün	19,61	19,61	19,59	19,59
34.Gün	19,63	19,62	19,60	19,60
40.Gün	19,65	19,63	19,59	19,60
47.Gün	19,67	19,62	19,61	19,62
54.Gün	19,69	19,63	19,62	19,63
61.Gün	19,70	19,61	19,60	19,61
68.Gün	19,70	19,57	19,55	19,59
75.Gün	19,73	19,60	19,58	19,60
82.Gün	19,73	19,55	19,57	19,59
89.Gün	19,75	19,64	19,65	19,64
96.Gün	19,76	19,68	19,68	19,67
103.Gün	19,76	19,72	19,70	19,69
110.Gün	19,78	19,76	19,76	19,75
117.Gün	19,79	19,78	19,76	19,75
124.Gün	19,80	19,79	19,78	19,77
131.Gün	19,81	19,80	19,79	19,79
138.Gün	19,82	19,81	19,81	19,81
145.Gün	19,83	19,83	19,83	19,82
152.Gün	19,84	19,84	19,84	19,83
159.Gün	19,84	19,84	19,84	19,84
166.Gün	19,84	19,84	19,84	19,84
173.Gün	19,84	19,84	19,84	19,84
180.Gün	19,86	19,86	19,85	19,86

Lignin ve ARB gömülü reaktörlerden titre edilen hidroklorik asit miktarı.

Gün	Saf ARB (mL)	Saf Lignin (mL)
4.Gün	19,56	19,56
7.Gün	19,53	19,53
10.Gün	19,55	19,55
14.Gün	19,55	19,55
21.Gün	19,60	19,59
27.Gün	19,59	19,59
34.Gün	19,60	19,60
40.Gün	19,60	19,60
47.Gün	19,62	19,61
54.Gün	19,63	19,63
61.Gün	19,62	19,62
68.Gün	19,61	19,59
75.Gün	19,62	19,62
82.Gün	19,61	19,59
89.Gün	19,65	19,63
96.Gün	19,66	19,65
103.Gün	19,70	19,66
110.Gün	19,72	19,73
117.Gün	19,74	19,74
124.Gün	19,76	19,75
131.Gün	19,79	19,78
138.Gün	19,80	19,79
145.Gün	19,82	19,81
152.Gün	19,83	19,82
159.Gün	19,84	19,83
166.Gün	19,84	19,84
173.Gün	19,84	19,84
180.Gün	19,86	19,86

PLA matrisli reaktörlerden evrimleşen CO₂.

Gün	Toprak (gr)	Saf PLA (gr)	PLA-Lignin (gr)	PLA-ARB (gr)
4	9,55	0,061	0,074	0,058
7	10,12	0,057	0,082	0,074
10	9,61	0,062	0,078	0,066
14	9,58	0,115	0,215	0,194
21	8,54	0,050	0,336	0,216
27	8,48	0,052	0,381	0,379
34	8,10	0,136	0,681	0,543
40	7,65	0,395	1,185	0,981
47	7,16	0,998	1,367	1,136
54	6,67	1,380	1,615	1,442
61	6,52	1,947	2,174	1,967
68	6,49	2,954	3,287	2,356
75	5,85	2,736	3,174	2,861
82	5,73	3,969	3,687	3,288
89	5,31	2,418	2,367	2,409
96	5,24	1,718	1,649	1,928
103	5,12	0,941	1,312	1,507
110	4,63	0,438	0,624	0,852
117	4,58	0,254	0,552	0,740
124	4,33	0,152	0,461	0,581
131	4,07	0,115	0,346	0,491
138	3,96	0,092	0,217	0,209
145	3,54	0,062	0,131	0,215
152	3,40	0,058	0,103	0,161
159	3,35	0,060	0,084	0,094
166	3,32	0,059	0,061	0,052
173	3,41	0,064	0,073	0,068
180	3,02	0,055	0,069	0,043
	167,33	21,398	26,385	24,911

TPU matrisli reaktörlerden evrimleşen CO₂.

	Toprak (gr)	Saf TPU (gr)	TPU-ARB (gr)	TPU-Lignin (gr)
4	9,55	0,50	0,525	0,533
7	10,12	0,44	0,189	0,192
10	9,61	0,24	0,252	0,256
14	9,58	0,18	0,462	0,469
21	8,54	0,19	0,074	0,075
27	8,48	0,35	0,168	0,170
34	8,10	0,09	0,368	0,091
40	7,65	0,16	0,199	0,202
47	7,16	0,03	0,031	0,373
54	6,67	0,51	0,231	0,543
61	6,52	0,22	0,536	0,234
68	6,49	0,19	0,200	0,032
75	5,85	0,07	0,210	0,202
82	5,73	0,14	0,147	0,149
89	5,31	0,20	0,147	0,213
96	5,24	0,10	0,273	0,149
103	5,12	0,11	0,105	0,107
110	4,63	0,26	0,116	0,277
117	4,58	0,22	0,231	0,117
124	4,33	0,15	0,158	0,234
131	4,07	0,02	0,021	0,021
138	3,96	0,17	0,094	0,160
145	3,54	0,06	0,063	0,064
152	3,40	0,14	0,179	0,181
159	3,35	0,17	0,179	0,181
166	3,32	0,16	0,326	0,170
173	3,41	0,31	0,168	0,330
180	3,02	0,03	0,031	0,032
	167,33	5,41	5,681	5,757

ARB ve L reaktörlerinden evrimleşen CO₂.

Gün	Saf ARB (gr)	Saf Lignin (gr)
4	0,078	0,085
7	0,081	0,098
10	0,098	0,103
14	0,183	0,261
21	0,236	0,284
27	0,421	0,396
34	0,626	0,617
40	0,994	0,970
47	1,107	1,209
54	1,384	1,446
61	1,693	1,679
68	1,943	2,321
75	2,468	2,493
82	2,850	3,144
89	2,274	2,825
96	2,102	2,258
103	1,468	2,170
110	1,375	1,128
117	0,962	1,087
124	0,743	0,963
131	0,506	0,714
138	0,416	0,601
145	0,379	0,574
152	0,325	0,349
159	0,141	0,212
166	0,074	0,087
173	0,054	0,055
180	0,032	0,051
	25,013	28,180

ÖZGEÇMİŞ

Veysel TOKDEMİR, ilk ve orta öğrenimini Afyonkarahisar’da, Lise eğitimini Afyon Merkez Endüstri Meslek Lisesi Bilgisayar Bölümünde tamamladı. 2003 yılında Dumlupınar Üniversitesi Simav Teknik Eğitim Fakültesi Mobilya ve Dekorasyon Öğretmenliği Bölümün’de üniversite eğitimine başlayıp, 2006 yılında iyi derece ile mezun oldu. 2006-2009 yılları arasında özel şirketlerde çeşitli pozisyonlarda görev aldı. 2009-2012 yılları arasında Kırklareli Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulunda görev aldı. 2010 yılında Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Mobilya ve Dekorasyon Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı ve 2012 yılında tamamladı. 2012 yılında Karabük Üniversitesi Safranbolu Meslek Yüksek Okulunda göreve başladı ve halen burada görev yapmaktadır.