



**POLİLAKTİK ASİT ESASLI KENEVİR ELYAF
TAKVİYELİ BİYO-KOMPOZİTLERİN FARKLI
MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ İLE ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**2023
DOKTORA TEZİ
ENDÜSTRİYEL TASARIM MÜHENDİSLİĞİ**

Nurhan ÇEVİK ELEN

**Tez Danışmanları
Dr. Öğr. Üyesi Musa YILDIRIM
Doç. Dr. Yasin KANBUR**

**POLİLAKTİK ASİT ESASLI KENEVİR ELYAF TAKVİYELİ BİYO-
KOMPOZİTLERİN FARKLI MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ İLE
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Nurhan ÇEVİK ELEN

**Tez Danışmanları
Dr. Öğr. Üyesi Musa YILDIRIM
Doç. Dr. Yasin KANBUR**

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

**KARABÜK
MART 2023**

Nurhan ÇEVİK ELEN tarafından hazırlanan “POLİLAKTİK ASİT ESASLI KENEVİR ELYAF TAKVİYELİ BİYO-KOMPOZİTLERİN FARKLI MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Dr. Öğr. Üyesi Musa YILDIRIM

Tez Danışmanı, Endüstriyel Tasarım Mühendisliği Anabilim Dalı

Doç. Dr. Yasin KANBUR

2. Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Endüstriyel Tasarım Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir. 30/03/2023

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu) İmzası

Başkan : Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI (KBÜ)

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Musa YILDIRIM (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. Suat ALTUN (KBÜ)

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ümit TAYFUN (BARÜ) ONLINE

Üye : Doç Dr. Uğur SOYKAN (BAİBÜ) ONLINE

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

Prof. Dr. Müslüm KUZU

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.”

Nurhan ÇEVİK ELEN

ÖZET

Doktora Tezi

POLİLAKTİK ASİT ESASLI KENEVİR ELYAF TAKVİYELİ BİYO-KOMPOZİTLERİN FARKLI MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Nurhan ÇEVİK ELEN

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Endüstriyel Tasarım Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanları:

Dr. Öğr. Üyesi Musa YILDIRIM

Doç. Dr. Yasin KANBUR

Mart 2023, 124 Sayfa

Bu çalışmada, polilaktik asit (PLA) polimerinin özelliklerini geliştirmek için ağırlıkça % 30 kenevir elyafı ile güçlendirilmiş yeşil kompozitler hazırlanmıştır. Alkali ve silan gibi farklı yüzey işlemlerinin yanı sıra, maleik anhidrit (MA) bağlayıcı, termoplastik poliüretan (TPU) ve poli (bütilen süksinat) (PBS) harman (blend) işlemleri gibi farklı modifikasyon yöntemleriyle elyaf-matris arayüzey yapışmasının iyileştirilmesi amaçlanmıştır. PLA biyo-kompozitleri ekstrüzyon ve ardından enjeksiyon kalıplama yöntemiyle imal edilmiş mekanik, termal, tribolojik ve bozunma özellikleri incelenmiştir. Kenevir elyafı takviyesi tüm biyo-kompozitlerin çekme dayanımını artırmıştır, ayrıca saf PLA'ya kıyasla % 5 NaOH alkali ile muamele edilmiş biyo-kompozitleri % 54,3 artışla maksimum çekme dayanımı değerini almıştır. Arşimet prensibine göre hesaplanan biyo-kompozitler için

yoğunluklarda önemli bir fark görülmemiştir. Vickers sertlik testine göre işlenmemiş elyaf takviyeli biyo-kompozitlerin sertlik değerlerinde kayda değer bir gelişme gözlenmezken, alkali ile muamele edilmiş kompozitin sertlik değerinde % 43'e varan iyileşme sağlanmıştır. Kenevir elyafı ilavesinin tüm biyo-kompozitlerde darbe dayanımını olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. TPU ile harman yapılmış biyo-kompozitler, saf PLA'dan (26,5 kJ/m²) sonra en yüksek darbe dayanımını (22,96 kJ/m²) sergilemiştir. Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) termal analizlerine göre, genel olarak biyo-kompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı ve kristallenme sıcaklığı düşüş göstermiş, erime sıcaklığı ve kristallik dereceleri artmıştır. Aşınma testleri ASTM G133'e göre kuru kaymalı doğrusal ileri-geri hareket olarak iki farklı yük (10 N ve 20 N) altında gerçekleştirilmiştir. Yüzey işlemi gören elyaf biyo-kompozitleri, işlemsizlere göre daha iyi tribolojik özellikler sergilemiştir. Genel olarak yük arttıkça tüm numunelerde ağırlık kaybında artış ve sürtünme katsayısında azalma gözlenmiştir. MA aşınmış biyo-kompozitin spesifik aşınma oranı (SWR), diğer örneklere kıyasla her iki yük için de (10 N ve 20 N) en düşük değeri vermiştir. ASTM D570-98'e göre yapılan su emme testinde, 24 gün sonunda saf PLA'nın hidrofobik yapısı nedeniyle su emme oranı % 0,62 olmuştur. Alkali yüzey işlemlili biyo-kompozitin su emilimi % 4,37 ile saf PLA'dan sonra en düşük, buna karşın MA aşınmış biyo-kompozit % 5,94 ile en yüksek su emilimi gerçekleştirmiştir. 90 günlük toprağa gömme testinin ardından, biyo bozunabilirlik açısından değerlendirilen numunelerin ağırlık kaybı yüzdesi değerini saf PLA'dan sonra en düşük alkali işlemlili ve en yüksek silan işlemlili biyo-kompozitler vermiştir.

Anahtar Sözcükler: Biyo-kompozit, kenevir elyafı, yüzey modifikasyonu, triboloji, biyobozunma.

Bilim Kodu :91417

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF POLYLACTIC ACID BASED HEMP FIBER REINFORCED BIO-COMPOSITES BY DIFFERENT MODIFICATION METHODS

Nurhan ÇEVİK ELEN

Karabük University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Industrial Design Engineering Department

Thesis Advisors:

Assistant Professor Musa YILDIRIM

Assoc. Dr. Yasin KANBUR

March 2023, 124 pages

In this study, green composites reinforced with 30% by weight hemp fibers were prepared to improve the properties of polylactic acid (PLA) polymer. In order to improve the fiber-matrix interfacial adhesion, different modification methods such as alkali and silane surface treatments, graft of maleic anhydride (MA), thermoplastic polyurethane (TPU) and poly (butylene succinate) (PBS) blend processes have been applied. PLA bio-composites were manufactured by extrusion followed by injection molding, and their mechanical, thermal, tribological and degradation properties were investigated. Hemp fiber reinforcement increased the tensile strength of all biocomposites, furthermore, 5% NaOH alkaline treated biocomposites were achieved the maximum tensile strength with 54,3% increase compared to pure PLA. In the densities calculated according to the Archimedes principle, no significant difference

was observed for all biocomposites. According to the Vickers hardness test, no significant improvement was observed in the hardness values of untreated fiber-reinforced bio-composites, while an improvement of up to 43% was achieved in the hardness value of the alkali-treated composite. It has been observed in Charpy impact tests that the addition of hemp fiber negatively affects the impact strength of all biocomposites. TPU blended bio-composites exhibited the highest impact strength (22.96 kJ/m²) after pure PLA (26.5 kJ/m²). According to Differential Scanning Calorimetry (DSC) thermal analysis, in general, the glass transition temperature and crystallization temperature of the biocomposites decreased, while the melting temperature and crystallinity increased. Per ASTM G133, dry sliding linear reciprocating motion tribological tests were performed under two different loads (10N and 20N). Surface-treated fiber biocomposites exhibited better tribological. In general, as the load increased, an increase in weight loss and a decrease in friction coefficient (COF) were observed in all samples. The specific wear rate (SWR) of the MA biocomposite gave the lowest value for both loads (10N and 20N) compared to the other samples. In the water absorption test according to ASTM D570-98, the water absorption rate of pure PLA was 0.62% after 24 days due to its hydrophobic nature. The alkali surface treated biocomposite had the lowest water absorption at 4.37% after pure PLA, while the MA grafted biocomposite had the highest water absorption at 5.94%. At the end of the 90-day burial test, the percent weight loss value of the samples, evaluated for biodegradability, showed the lowest alkali-treated and highest silane-treated biocomposites after pure PLA.

Key Word : Biocomposite, hemp fiber, surface modification, tribology, biodegradation.

Science Code : 91417

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren değerli hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Musa YILDIRIM ve Doç. Dr. Yasin KANBUR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aşınma deneylerinin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen, tecrübeleri ile destek veren Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI hocama ve değerli katkılarından dolayı Doç. Dr. Suat ALTUN, Doç. Dr. Uğur SOYKAN ve Dr. Öğr. Üyesi Ümit TAYFUN hocalarıma çok teşekkür ederim.

Ayrıca KBÜBAP-21-DS-116 no'lu proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Başkanlığına teşekkür ederim.

Bana en iyi eğitimi vermek için mücadele eden, her koşulda yanımda olup yardımına koşan canım annem Fatma ÇEVİK ve babam Faik ÇEVİK'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

Doktora sürecimin başından sonuna kadar her aşamasında yanımda olan, destekleyen, devam edebilmem için bana güç veren, en büyük şansım, sevgili eşim Dr. Öğr. Üyesi Levent ELEN'e, araştırmalarımın bakış açısı kazandıran ve daha yeşil bir gelecek için çabalamanın ne kadar önemli olduğunu bana gösteren tomurcuklarım, oğlum Sirac Efe ELEN ve kızım Beyza Nil ELEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	iiv
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvi
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	6
POLİMERLER ve ÖZELLİKLERİ.....	6
2.1. POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI.....	6
2.1.1. Termoplastikler	7
2.1.2. Termosetler	7
2.1.3. Elastomerler	8
2.2. POLİMERLERİN BAZ YAPILARINA GÖRE SINIFLANDIRILMASI	9
2.2.1. Petrol Bazlı Polimerler	9
2.2.2. Biyobazlı (Doğal) Polimerler	9
BÖLÜM 3	10
BİYO-KOMPOZİTLER	10
3.1. GENEL BAKIŞ	10
3.2. BİYOBAZLI POLİMERLER	10
3.3. BİYO-POLİMER PLA.....	12
3.4. BİYO-KOMPOZİTLERDE FİBER TAKVİYELER.....	13
3.4.1. Sentetik Elyaf Takviyeler.....	14

	<u>Sayfa</u>
3.4.2. Doğal Elyaf lar.....	15
3.4.3. Kenevir Elyaf ı.....	21
3.5. PLA MATRİSLİ BİYO-KOMPOZİTLER.....	25
3.6. BİYO-KOMPOZİTLERDE MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ.....	28
3.6.1. Silan Yüzey İşlemi.....	30
3.6.2. Alkali Yüzey İşlemi	30
3.6.3. Uyumlaştırıcı	31
3.6.4. Harman Uygulaması	32
3.7. BİYO-KOMPOZİTLERDE BOZUNMA	32
3.7.1. Bozunma Türleri	33
3.7.2. PLA ve Biyo-kompozitlerinin Biyobozunması	34
3.8. BİYO-KOMPOZİT ÜRETİM YÖNTEMLERİ	35
3.8.1. El Yatırması	36
3.8.2. Basınçlı Kalıplama.....	36
3.8.3. Reçine Transfer Kalıplama	37
3.8.4. Ekstrüzyon	37
3.8.5. Enjeksiyon kalıplama.....	37
3.9. BİYO-KOMPOZİTLERİN POTANSİYEL UYGULAMALARI.....	38
3.9.1. Gıda Endüstrisi	38
3.9.2. Ulaşım Araçları	38
3.9.3. Tıp.....	39
3.10. BİYO-KOMPOZİTLERİN EKONOMİK YÖNLERİ VE ÇEVRESEL SÜRDÜRÜLEBİLİRLİĞİ.....	39
BÖLÜM 4	41
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
4.1. MALZEME MODİFİKASYON VE ÜRETİM PROSESLERİ	42
4.1.1. Elyaf ların Hazırlanması	42
4.1.2. Kenevir elyaf ı-PLA Matris Karışımı	44
4.1.3. Uyumlaştırıcı Ajan Kullanımı	44
4.1.4. Harmanlama İşlemi.....	44
4.1.5. Biyo-kompozit Numunelerin Üretimi	46

	<u>Sayfa</u>
4.2. TESTLER VE ANALİZLER	47
4.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	47
4.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	48
4.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX).....	49
4.2.4. Yoğunluk Testi	50
4.2.5. Çekme Testi	50
4.2.6. Sertlik Testi	51
4.2.7. Darbe Testi.....	51
4.2.8. Tribolojik Test.....	52
4.2.9. Su Emme Testi	54
4.2.10. Toprakta Bozunma Testi	55
BÖLÜM 5	57
DENEYSEL SONUÇLAR	57
5.1. MALZEME MODİFİKASYONU VE ÜRETİM SONRASI ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	57
5.1.1. Elyaf Modifikasyonu Sonuçları.....	57
5.1.2. Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) Sonuçları.....	66
5.1.3. Yoğunluk Test Sonuçları	69
5.2. MEKANİK VE TRİBOLOJİK TEST SONUÇLARI.....	71
5.2.1. Çekme Testi Sonuçları	71
5.2.2. Sertlik Testi Sonuçları.....	75
5.2.3. Darbe Testi Sonuçları.....	77
5.2.4. Tribolojik Test Sonuçları	80
5.3. SU EMME VE TOPRAKTA BOZUNMA TEST SONUÇLARI.....	89
5.3.1. Su Emme Testi Sonuçları.....	89
5.3.2. Toprakta Bozunma Testi Sonuçları	91
BÖLÜM 6	99
SONUÇLAR.....	99
KAYNAKLAR.....	102
ÖZGEÇMİŞ	124

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Polimer zincirlerinin biçimleri ve ilişkilerinin şematik gösterimi	6
Şekil 2.2. Polimer grupları.	7
Şekil 3.1. Biyopolimerlerin sınıflandırılması.....	11
Şekil 3.2. (a) Polilaktik asidin kimyasal yapısı, (b) laktik asidin izomerleri.	12
Şekil 3.3. Polimer sınıflandırmasında PLA'nın yeri.	13
Şekil 3.4. Sentetik elyafların sınıflandırılması.....	14
Şekil 3.5. (a) Karbon, (b) Cam, (c) Aramid elyaf dokuma kumaşları.....	14
Şekil 3.6. Doğal elyafların sınıflandırılması.	16
Şekil 3.7. a) Bambu bitkisi, a') Bambu elyafı, b) Jüt Bitkisi b') Jüt elyafı, c) Sisal bitkisi, c') Sisal elyafı, d) Ketan bitkisi, d') Ketan elyafı, e) Pamuk bitkisi e') Pamuk elyafı, f), Kenaf bitkisi, f') Kenaf elyafı.	17
Şekil 3.8. (a) Kenevir tohumu, (b) Kenevir bitkisi.	23
Şekil 3.9. (a) Kenevir odunsu sap elyafları, (b) kenevir elyafı soyma makinesi, (c) kenevir elyafı.	24
Şekil 3.10. Kenevir sapının enine kesitinin optik mikrografı.	24
Şekil 3.11.(a) kenevir/polietilenden yapılmış araba kapısının iç halısı, (b) Kenevir/ biyo-reçineler ve geri dönüştürülebilir PET kullanılarak yapılmış bot gövdesi.....	39
Şekil 4.1. PLA, (a) zincir yapısı, (b) granül hali, (c) toz hali.....	41
Şekil 4.2. Kenevir elyafı hazırlama aşamaları (a) elyafın ham hali, (b) fırınlama işlemi, (c) fırınlama sonrası, (d) tarama işlemi.....	43
Şekil 4.3.Elyafıya uygulanan yüzey işlemi ve pH ayarlaması.....	43
Şekil 4.4. Elyafın (a) kırılma sonrası ayrılması, (b) kırılma sonrası fırınlanması (c) PLA ile karıştırma işlemi, (d) mekanik karıştırma sonrası elyaf-PLA karışımı.	45
Şekil 4.5. Kompozitlerin üretiminde kullanılan (a) çift vidalı ekstrüzyon cihazı, (b) öğütücü, (c) granül malzeme.	46
Şekil 4.6. (a) plastik enjeksiyon kalıplama cihazı, (b) enjeksiyon işlemi sonrası üretilen numune görüntüleri, (c). numune teknik resmi.....	47
Şekil 4.7. FTIR spektrometre cihazı.	48
Şekil 4.8. SEM-EDX cihazı.	49
Şekil 4.9. Kaplama cihazı.	49

Şekil 4.10. Çekme cihazı.....	50
Şekil 4.11. Vickers sertlik test cihazı.	51
Şekil 4.12. Darbe testi cihazı.	52
Şekil 4.13. TURKYUS RTW aşınma test cihazı.....	53
Şekil 4.14. Su emme testi.....	54
Şekil 4.15. Toprakta bozunma testinin hazırlanışı.	56
Şekil 5.1. Kullanılan elyafların çapları.	57
Şekil 5.2. Yüzey işlemi uygulanmamış ve uygulanmış olan elyaf görünümleri.....	58
Şekil 5.3. Elyafların (a) işlemsiz hali, (b) APTES yüzey işlemi uygulanmış, (c) NaOH yüzey işlemi uygulanmış makro SEM.	59
Şekil 5.4. İşlemsiz kenevir elyaflarının farklı ölçeklerde SEM mikrograflarının gösterimi.	59
Şekil 5.5. NaOH yüzey işlemi uygulanmış kenevir elyafının farklı ölçeklerde SEM mikrograflarının gösterimi.....	60
Şekil 5.6. APTES yüzey işlemi uygulanmış kenevir elyaflarının farklı ölçeklerde SEM mikrograflarının gösterimi.	61
Şekil 5.7. Yüzey işlemi uygulanmamış kenevir elyafının EDX analizi.....	62
Şekil 5.8. NaOH yüzey işlemi uygulanmış kenevir elyafının EDX analizi.	62
Şekil 5.9. % 2 APTES yüzey işlemi uygulanmış kenevir elyafının EDX analizi.	63
Şekil 5.10. FTIR analizi	64
Şekil 5.11. Kompozitlerin DSC analizi.....	66
Şekil 5.12. Saf PLA ve biyo-kompozitlere ait yoğunluk değerleri.	69
Şekil 5.13. Biyo-kompozitlere ait çekme dayanımı ve % kopma uzaması değerleri..	71
Şekil 5.14. Çekme testi sonrası biyo-kompozitlerin kırık yüzey SEM görüntüleri. ..	74
Şekil 5.15. Biyo-kompozitlerin sertlik değerleri.....	76
Şekil 5.18. PLA ve PLA biyo-kompozitlerinin darbe dayanımı değerleri.	78
Şekil 5.17. 10 N yük altında gerçekleştirilen aşınma sonrası ağırlık kayıpları.....	80
Şekil 5.18. 20 N yük altında gerçekleştirilen aşınma sonrası ağırlık kayıpları.....	81
Şekil 5.19. Aşınma testi sonrası spesifik aşınma oranları.	82
Şekil 5.20. Aşınma testi sonrası sürtünme katsayıları.....	83
Şekil 5.21. Aşınmış yüzeyin (A)10N, (B) 20N yük altında makro görüntüleri, (a) PLA, (b) H/PLA, (c) S-H/PLA, (d) N-H/PLA, (e) M-H/PLA, (f) T-H /PLA ve (g) P-H/PLA.....	86

Şekil 5.22. 10 N yük altında aşınmış yüzeylerin SEM görüntüleri, (a) PLA, (b) H/PLA, (c) S-H/PLA, (d) N-H/PLA, (e) M-H/PLA, (f) T-H/PLA ve (g) P-H/PLA.	87
Şekil 5.23. 20 N yük altında aşınmış yüzeylerin SEM görüntüleri, (a) PLA, (b) H/PLA, (c) S-H/PLA, (d) N-H/PLA, (e) M-H/PLA, (f) T-H/PLA ve (g) P-H/PLA.	88
Şekil 5.24. Biyo-kompozitlerinin su emme oranları.	89
Şekil 5.25. Toprakta bozunma testi süresince zamana bağlı olarak biyo-kompozitlerin ağırlık kayıpları.	91
Şekil 5.26. Toprakta bozunma testi öncesi ve sonrası görünüşler.	94
Şekil 5.27. Toprakta bozunma sonrası detaylı görünüm.	94
Şekil 5.28. Sırasıyla, a) PLA, b) H/PLA, c) S-H/PLA, d) N-H/PLA, e) M-H/PLA, f) T-H/PLA, g) P-H/PLA biyo-kompozitlerinin toprakta bozunma SEM görüntüleri.	96
Şekil 5.29. Sırasıyla, a) PLA, b) H/PLA, c) S-H/PLA, d) N-H/PLA, e) M-H/PLA, f) T-H/PLA, g) P-H/PLA biyo-kompozitlerinin toprakta bozunma SEM-EDX görüntüleri.	97

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1. Doğal elyafların kimyasal yapıları.....	20
Çizelge 3.2. Doğal elyafların mekanik özellikleri.	20
Çizelge 3.3. Doğal elyaf malzemelerin avantaj ve sınırlamaları.	21
Çizelge 3.4. Kastamonu/Taşköprü kenevir elyafı kimyasal yapısı	25
Çizelge 3.5. Doğal elyaf-polimer kompozit malzeme üretim teknikleri.....	36
Çizelge 5.1. FTIR analizi sonrası elyafların dalga boyları ve ilişkili kimyasal grupları	65
Çizelge 5.2. Biyo-kompozitlerin DSC analiz sonuçları.	66
Çizelge 5.3. Saf PLA ve biyo-kompozitlere ait yoğunluk değerleri ve %yoğunluk farkları.....	70
Çizelge 5.4. Biyo-kompozitlere çekme dayanımı, %kopma uzaması ve elastik modül değerleri.	71
Çizelge 5.5. Saf PLA ve PLA biyo-kompozitlerinin sertlik değerleri.....	76
Çizelge 5.6. PLA ve PLA biyo-kompozitlerinin darbe dayanımı değerleri.	78
Çizelge 5.7. Biyo-kompozitlerinin su emme oranlarının sayısal verileri.....	89

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

kJ/m^2	: Kilo joule/metrekare
N	: Newton
MPa	: Mega Paskal
GPa	: Giga Paskal
N_2	: Nitrojen
g/cm^3	: Gram/santimetreküp
ΔH_c	: Füzyon Isısı
ΔH_m	: Erime Entalpisi
% X_c	: Kristallik Yüzdesi
HV	: Vickers sertlik
CO_2	: Karbondioksit
H_2O	: Su
T_g	: Camı Geçiş Sıcaklığı
T_m	: Erime Sıcaklığı
T_c	: Kristalizasyon Sıcaklığı
H	: Hidrojen
O	: Oksijen
C	: Karbon
O	: Oksijen
Ca	: Kalsiyum
Si	: Silisyum
Al	: Alüminyum
Na	: Sodyum

KISALTMALAR

PLA : Polilaktik Asit

MA : Maleik Anhidrid

TPU : Termoplastik Poliüretan

NaOH : Sodyum Hidroksit

APTES: ([3-(2 Aminoetil Amino) Propil]Trimetoksi)

PBS : Poli(Butilan Suksinat)

PP : Polipropilen

PHA : Polihidroksialkanoat

PE : Polietilen

PCL : Polikaprolakton

PVC : Polivinil Klorür

THC : Tetrahidrokannabinol

LDPE : Low Density Polyethylene (Alçak Yoğunluklu Polietilen)

HDPE : High Density Polyethylene (Yüksek Yoğunluklu Polietilen)

UV : Ultraviyole

SWR : Specific Wear Rate (Spesifik Aşınma Oranı)

COF : Coefficient of Friction (Sürtünme Katsayısı)

SEM : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)

EDX : Energy Dispersive X-Ray (Enerji Yayılımlı X-Işını)

FTIR : X-Ray Diffractometer (X-Işını Difraktometresi)

DSC : X-Ray Fluorescence (X-Işını Floresans)

ASTM: American Society For Testing And Materials (Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu)

ISO : The International Organization For Standardization (Uluslararası Standartlar Teşkilatı)

FAO : Food And Agriculture Organization (Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü)

CAGR: Compound Annual Growth Rate (Bileşik Yıllık Büyüme Oranı)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Günümüzde küresel ölçekte nüfus artışına bağlı olarak tüketimin artması, atık birikimi gibi çevresel ve sürdürülebilirlik sorunlarına neden olmaktadır. Birçok plastik, eskimeye karşı yüksek direnç ve minimum biyolojik bozunma gösterir [1]. Her yıl yaklaşık 400 milyon ton olan küresel birincil plastik atık üretiminin, tarihsel büyüme eğilimleri devam ederse, 2050 yılına kadar 1.100 milyon tona ulaşacağı tahmin edilmektedir [2]. Atık grubu içerisindeki plastikler sadece çevremiz için değil, aynı zamanda deniz ekosistemi için de büyük sorun teşkil etmektedir. Plastik malzemeleri nasıl ürettiğimizi, kullandığımızı ve bertaraf ettiğimizi yeniden değerlendirip değiştirmesek eğer, ilerleyen yıllarda karşımıza oldukça büyük sorunlar çıkacaktır. Mevcut çabalara rağmen, şu anda okyanuslarımızda 75 ila 199 milyon ton olan plastik atık miktarı 2016'da yılda 9-14 milyon tondan, 2040'a kadar yılda neredeyse üç katına çıkarak 23-37 milyon ton olabileceği UNEP (Birleşmiş Milletler Çevre Programı) tarafından belirtilmiştir [2]. Ayrıca, ekonomik açıdan, dünya genelindeki plastik atıklar, küresel ekonomi üzerinde yılda 40 milyar dolar değerinde mali yük oluşturmaktadır [3]. Global ölçekte ciddi anlamda yük oluşturan atık birikimi ve azalan kaynaklar nedeniyle biyo-kompozitler gibi çevre ile uyumlu yeni nesil malzemelere olan talep her geçen gün artmaktadır [4]. Hem takviye elemanının hem de polimer matrisin biyolojik bir kaynaktan türetildiği veya bunlardan herhangi birinin biyolojik bazlı olduğu kompozitler biyo-kompozit olarak tanımlanmaktadır. Matris biyopolimerin yanı sıra takviye malzemesinin de biyolojik kaynaktan olduğu kompozitler "yeşil" kompozitler olarak da anılmaktadırlar. Yeni nesil malzemeler olarak kabul edilen biyo-kompozitler, sürdürülebilir, ekolojik olarak verimli ve doğal bileşenler kullanılarak elde edilmektedir. Hafif ve çevre dostu biyo-kompozitler akustik izolasyonlarından dolayı havacılık ve uzay sektöründen ev uygulamalarına, otomobil, biyomedikal,

enerji, oyuncak, spor gibi geniş bir alanda kullanılmaktadır [5,6]. Mısır ve nişasta gibi yenilenebilir bitki kaynaklarından yapılan tamamen biyolojik olarak parçalanabilen biyopolimer PLA, iyi mekanik özellikleri ve kolay işlenebilirliği nedeniyle petrol bazlı plastiklerin yerini alma konusunda önemli bir potansiyele sahiptir [7]. Yüksek biyo-içeriği sayesinde karbon ayak izini azalttığı bilinen PLA, iyi darbe ve UV direnci, yüksek parlaklık ve boyutsal kararlılık gibi özelliklere sahiptir [8]. Ayrıca, önemli avantajlarından biri, tamamen biyolojik bozunmasıdır [9]. İyi dayanım ve sertlik değerlerine rağmen, PLA doğası gereği kırılmandır, zayıf termal kararlılığa sahiptir ve nispeten yüksek maliyetlidir [10]. PLA'nın olumsuz etkilerinin üstesinden gelmek için iyi mekanik özellikleri nedeniyle cam, karbon veya aramid elyaf takviyesi kullanılabilir. Ancak, üretimleri yüksek enerji tüketimi gerektiren bu kompozitlerin yeniden kullanımı ve geri dönüşümü çok zorlaşmakta ve atıkların çoğu zaman düzenli depolamaya tabi tutulması veya doğrudan yakılması gerekmektedir. Diğer yandan, keten, kenevir, bambu, jüt gibi tarımsal kaynaklardan elde edilen doğal elyaflar, cam elyaflar ile rekabet edebilecek yüksek spesifik mekanik özelliklere sahiptirler. Doğal elyaflar biyo bazlı karakterleri, düşük maliyet, sürdürülebilir tedarik, biyolojik olarak parçalanabilirlikleri nedeniyle polimer malzemeleri güçlendirmek için iyi bir alternatif olarak ortaya çıkan yenilenebilir kaynaklardır [11]. Bu nedenle, doğal elyaflar, üstün özelliklere sahip lignoselülozik-polimer kompozitler üretmek için polimer takviyesi olarak büyük bir potansiyele sahiptir. Kenevir (*Cannabis sativa L.*) elyafı en eski, en yüksek dayanımlı (gerilme dayanımı yaklaşık 550–1110 MPa), en sert ve en hızlı büyüyen doğal elyaflardan biridir [12]. Bazı durumlarda, kenevir elyafı takviyesi, sentetik muadillerine kıyasla gelişmiş mekanik özellikler sunar [13]. Hammadde olarak kenevir elyafı, yüksek en boy oranı ve selüloz içeriğine sahiptir, bu nedenle kompozit malzemelerde takviye elemanı olarak kullanım potansiyeli oldukça yüksektir [14].

Literatürde yer alan doğal elyafların özelliklerini belirten çalışmalar, farklı elyaflar kullanıldığı, farklı nem koşullarının mevcut olduğu ve farklı test yöntemleri uygulandığı için, birbirinden farklılık göstermektedir. Doğal elyaflarda hidrofilik hidroksil gruplarının varlığı takviye malzemesi ve polimer matris arasında başarılı bir arayüz reaksiyonunu engellediğinden arayüzey adezyonunu iyileştirmek için polimer aşılama, kimyasal yüzey işlemleri, bağlayıcı maddeler ve reaktif katkı

maddeleri gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır [15]. Bir biyo-kompozitteki her iki malzeme (ana matris ve takviye malzemesi) arasındaki arayüzey bağı, doğal elyafın hidrofiliği ve polimer matris hidrofobikliğinden etkilenir. Bu nedenle, doğal elyaf takviyeli polimer kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek ve geliştirmek için, doğal elyaflara kimyasal yüzey işlemleri uygulanarak hidrofobikliği artırılabilir. Yüzey işlemiyle, matris ile elyaf arasındaki ara-yüzey etkileşimi, pürüzlülüğü ve ıslatılabilirliği iyileşir ve ayrıca, nem emilimi azaltılarak kompozitlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesine katkı sağlanabilir [16]. Merserizasyon olarak da adlandırılan alkali işlemi, doğal elyaflara uygulanan yüzey işlemlerinden biridir. Yaygın olarak kullanılan sodyum hidroksit (NaOH) yönteminde, selüloz elyaflarının ağ yapısındaki hidrojen bağı gidermek ve böylece elyafların yüzey pürüzlülüğünü artırmak için kullanılır. Genellikle, doğal elyaflar için tercih edilen bu alkali yüzey işlemi, selülozu açığa çıkaran ve yüzey pürüzlülüğünü ve alanını artıran hemiselüloz, lignin, pektin, yağ ve mum gibi elyaf bileşenlerini ortadan kaldırarak, geliştirilmiş ara-yüzey etkileşimi sağlamaktadır [17]. Silanlama, arayüzey yapışmasını iyileştiren önemli bir kimyasal modifikasyon yöntemidir. Silan birleştirme ajanları, bir ucu matris ile etkileşime girebilecek ve diğer ucu hidrofilik elyaf ile reaksiyona girebilecek şekilde aralarında bir köprü görevi gören farklı fonksiyonel gruplara bağlı, bir silikon atomuna sahip hidrofilik bileşiklerdir [18].

Alkali ve silan yüzey işlemlerine alternatif olarak, üretim esnasında, uyumlaştırıcı (bağlayıcı) kullanımı da ara-yüzey tutunmasını geliştiren etkili yöntemlerden biridir. Bu yöntemde, bağlayıcı ajanların kimyasal bileşimi, elyaf yüzeyi ile reaksiyona girerek elyaf ve matris arasında kimyasal bağ oluşumuna izin verir. Farklı uyumlaştırıcı ajanları arasında, düşük toksisitesi, kolay kullanımı ve normal eriyik işleme sıcaklıklarında birçok polimer üzerine aşılabilmesinin (uyumlaştırma) kolaylığı sebebiyle maleik anhidrid (MA) en yaygın kullanılanıdır. Genel olarak literatürde, uyumlaştırıcı olarak MA kullanıldığında dayanım ve kopma uzaması değerlerinde iyileşmeler bildirilmektedir [19].

Kullanılabilirlik ve geliştirilmiş özelliklerine rağmen PLA'nın tokluğu, yapısal bir malzeme olarak uygulanabilirliğini sınırlar. Polimer harmanlama (blend), geniş uygulama yelpazesi için kolay ve uygun maliyetli bir malzeme üretme yöntemidir.

PLA ile harman yapılabilecek potansiyel polimerler, PLA'ya kıyasla üstün süneklik, tokluk ve darbe dayanımının yanı sıra yüksek erime dayanımı ve iyi işlenebilirliğe sahip diğer biyopolimerler veya sentetik polimerlerdir. PLA'nın kristalleşmesi ve tokluğunu iyileştirmek amacıyla biyo termoplastik poliüretan elastomer (TPU) ve poli (bütilen süksinat) (PBS) ile harman yapılabilmektedir. TPU, polyester ve polieter yapılara sahip olduğundan PLA ile biyouyumlu, biyo-kararlı, biyobozunur ve iyi mekanik özelliklere sahiptir [20]. Bio-bazlı PBS, iyi esneklik, darbe dayanımı, kolay işlenebilirlik ve yüksek termal ve kimyasal direnç ve PLA ile yüksek karışabilirlik sunmaktadır [21].

Bu tez çalışmasının temel amacı, 2021 yılında tescillenen (tohum tescil ismi: NARLI) yerli kenevir elyafı takviyeli PLA matrisli polimer biyo-kompozit malzeme üretimidir. Bu çalışmada, kenevir elyafının PLA matrisine takviye edilmesinin etkisini anlamak için beş farklı modifikasyon yöntemi yürütülmüştür. Bu amaçla, elyaf-matris yapışmasını iyileştirmek amacıyla; 1-kenevir elyafının yüzeyi alkali (NaOH), 2-kenevir elyafının yüzeyi silan (APTES) işlemleriyle modifiye edilmiştir, 3-kenevir/PLA karışımı MA ile ekstrüzyon aşamasında graft edilmiştir, 4-kenevir elyaf/PLA termoplastik poliüretan (TPU) ve 5-kenevir elyaf/PLA poli (bütilen süksinat) (PBS) ile harman yapılmıştır ve ayrıca, 6-işlemsiz kenevir elyafı/PLA, 7-saf PLA numuneleri referans amacıyla üretilmiştir. Üretilen biyo-kompozitlerin mekanik özellikleri çekme, sertlik ve darbe testleri ile değerlendirilmiştir. Numunelerin aşınma ve sürtünme gibi durumlar için tribolojik özelliklerinin tespiti yapılmıştır. Üretilen biyo-kompozitlere çevresel şartların etkisini belirlemek için su emme ve toprağa gömme testleri uygulanmıştır. Biyo-kompozitlerin termal özelliklerinin belirlenmesi için Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve kenevir elyafı yapısındaki fonksiyonel gruplar ve bağların durumunun tespiti için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi (FTIR) analizleri kullanılmıştır. Test numuneleri hasar yüzeylerinde PLA matris ve kenevir elyafı arasındaki ara-yüzey yapışmasının, bozunma yüzey morfolojisinin ve elyaf yüzeyinin incelenmesi amacıyla tarama elektron mikroskobu (SEM-EDX) analizi yapılmıştır.

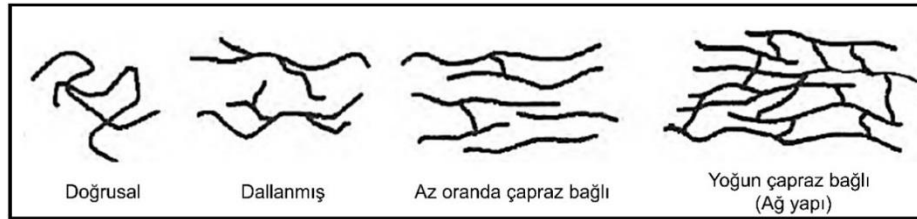
Üretilen biyo-kompozitin, petrol bazlı kaynak tüketimini sınırlandırmaya ve plastik atık kaynaklı çevre kirliliğini azaltmaya katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Son

zamanlarda devlet tarafından yürütülen lifli bitkilerin üretiminin artırılması yönündeki destek ve özellikle durma noktasına gelen kenevir üretiminin ve kullanım alanlarının yaygınlaştırılması yönündeki teşvikler, bu tez çalışmasının motivasyonu olmuştur. Tezde kullanılan kenevir, Samsun/Vezirköprü/Narlısaray köyünde 2021 yılında 300.000m² alanda ekilmiştir. Bu alışmayla, Türkiye’de kenevir ekim ve kullanım alanlarının genişletilmesine dolaylı olarak katkıda bulunmanın, sosyo-ekonomik açıdan da oldukça önemli olduğu düşünülmektedir.

BÖLÜM 2

POLİMERLER ve ÖZELLİKLERİ

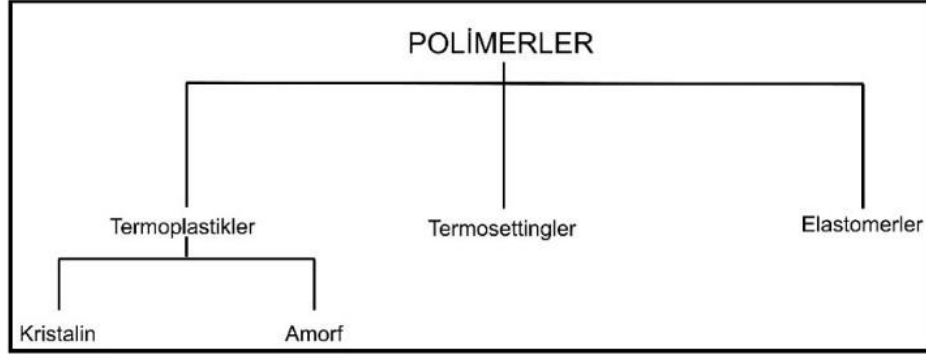
Polimerler, oksijen, nitrojen, silisyum ve kükürt ihtiva etmesine rağmen, genellikle karbon atomuna sahip, monomer adı verilen tekrar eden birçok birimden oluşan makromoleküllerdir [22]. Polimerlerin üstün özelliklere sahip olmasında makromoleküler yapılarının katkısı büyüktür. Örnek olarak; gerekli olan mekanik özellikler belli bir zincir büyüklüğü üzerinden kazanılır. Bununla birlikte polimer zincirlerinin biçimleri de polimerlerin özelliklerini etkiler. Şekil 2.1’de gösterildiği gibi polimere ait moleküller doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı yapılarda olabilir. Polimer zincir yapıları Şekil 2.1’de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Polimer zincirlerinin biçimleri ve ilişkilerinin şematik gösterimi

2.1. POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI

Zincir biçimlerinden meydana gelen özelliklere göre polimerler kendi arasında termoplastikler, termosetler ve elastomerler olmak üzere üç ana grup altında toplanabilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Polimer grupları.

2.1.1. Termoplastikler

Termoplastik polimerlerin geliştirilmiş dayanım, yüksek tokluk ve sertlik değerleri gibi üstün mekanik davranışlarının yanı sıra, kimyasal stabilite, optik şeffaflık, termal ve elektriksel davranış, kendi kendini yağlama yeteneği ve hidrofobik (su geçirmezlik) özelliklerinden dolayı çeşitli araştırmalarda ve endüstri uygulamalarında bu polimerler ön plana çıkmaktadır [23]. Termoplastikler, dallanmış veya doğrusal zincirler içerirler. Camsı geçiş sıcaklığına veya erime sıcaklığına ulaştıktan sonra, termoplastik polimerler yumuşar ve viskoz bir sıvı halini alır, ardından soğutma işleminden sonra camsı veya yarı kristalli sert katılara dönüşürler [24]. Termoplastiklerin termal erime-katılaşma davranışı, geri dönüşümlü ve sınırlı bir işlemdir, yani renk ve şekil değişikliği, mikroyapısal değişiklik ve mekanik işlev bozukluğu gibi herhangi bir yapısal veya işlevsel etki olmadan sınırlı sayıda ısıtma ve soğutma çevrimi gerçekleştirilebilir [25,26].

2.1.2. Termosetler

Bir termoset polimerin erime sıcaklığının üzerinde ısıtılmasından ve ardından soğutulmasından sonra meydana gelen sıvı-katı hal geçişi, geri dönüşü olmayan bir katılaşma işlemidir [27]. Kürleşme adı verilen süreçte, küçük moleküller kimyasal olarak birbirine bağlanır ve karmaşık birbirine bağlı ağlar oluşturur, böylece kalıcı sert ve rijit bir ürün elde edilir [24]. Bu nedenle, termosetlerin daha fazla ısıtılması, kimyasal ayrışmaya ve ciddi yapısal değişikliğe neden olacaktır. Termoplastiklerle

karşılaştırıldığında, termoset polimerlerin mekanik özellikleri (çekme dayanımı, basınç dayanımı ve sertlik) sıcaklığa bağlı değildir [27].

2.1.3. Elastomerler

Elastomerler (kauçuklar), oldukça esnek ve elastik kabiliyetleri çok yüksek malzemelerdir. Bu nedenle, çekme yükü uygulandığında yüksek oranda uzama gösterirler ve uygulanan yük kaldırıldığında ise hızla ilk boyutlarına geri dönerler. Bu durum elastomerlerin polimer zincirleri arasındaki çapraz bağ oranının çok düşük olmasından kaynaklanır. Çekme yükü etkisi ile polimer zincirleri birbirleri üzerinden kayar, fakat yapıda bulunan çapraz bağlar kalıcı akışı önler ve etki eden kuvvetin kaldırılmasıyla moleküller ilk konumlarına geri dönerler. Çapraz bağ oluşumundan sonra elastomerlerin erimesi söz konusu değildir [27].

Bunların dışında, plastik üretimi için başvuru olan doğal ve petrol türevli olarak çok çeşitli plastik ürünler mevcuttur. Özellikle gıda ambalaj çeşitleri arasında petrol bazlı olanlar, hafiflik, dayanıklılık, yüksek mekanik dayanım, esneklik, kimyasal reaktifliği olmayan ve işlenebilirlik gibi birçok özelliğe sahiptirler [28,29]. Ancak petrol türevi plastikler atık bertaraf sorunlarına yol açmaktadır, çünkü bu malzemeler kolayca biyolojik olarak parçalanabilir değildir ve mikrobiyal bozunmaya karşı dirençli olmaları nedeniyle çevrede birikir ve çevre kirliliğine yol açarlar [30]. Dolayısıyla son yıllarda petrol bazlı olan polimerlere bir alternatif olarak, biyolojik olarak bozulabilen, geri dönüşüm sağlanabilen, sürdürülebilir, farklı doğal kaynaklardan elde edilen biyobozunur polimerlere yönelik çalışmalar hem sektörel bazda hem de akademik çevrede ciddi artış göstermektedir [31]. Bu nedenle polimerlerin kullanım alanları baz yapısına göre (doğal ve petrol bazlı) farklılık göstermeye başlamıştır.

2.2. POLİMERLERİN BAZ YAPILARINA GÖRE SINIFLANDIRILMASI

2.2.1. Petrol Bazlı Polimerler

Petrokimya bazlı bir polimer, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan elde edilen petrolden üretilen kimyasal bir üründür [32]. Petrol bazlı olan polimerler genel olarak gıda ambalaj malzemesi olarak kullanılmasının yanısıra tek kullanımlık kap, çatal, bardak gibi ürünlerde de kullanılabilir. Özellikle de dünyayı etkisi altına alan Covid-19 salgını nedeniyle 2019-2020 yılları arasında tek kullanımlık olan çeşitli plastik mamullere talep ciddi ölçüde artmıştır [33]. Petrol bazlı polimerler kullanıldıktan sonra mikroorganizmalar tarafından bozunamadıkları ve doğada yok edilemedikleri için su, hava ve toprak kirliliği, ekolojik dengelerin bozulması gibi çok ciddi ve geri dönüşü olmayan çevresel problemlere sebep olmaktadır. Ayrıca petrol bazlı plastik ürünlerin atık imhasında kullanılan yöntem ve teknikler hem yüksek maliyetli hem de dioksin, benzen gibi çevreyi kirleten, zarar veren kimyasal gazlar açığa çıkardığı için hava kirliliğinin yanısıra uzun vadede bakıldığında toprak kirliliğine ve toprağın verimsizliğine sebep olmaktadır [34]. Bu nedenler doğrultusunda petrol bazlı polimerlerin ikamesi olarak doğal (biyo) polimerlere yönelim artmıştır.

2.2.2. Biyobazlı (Doğal) Polimerler

Doğal polimerler, doğadan (bitki veya hayvanlardan) elde edilen polimerleri ifade eden bir polimer sınıfıdır. Esas olarak yapısal destek sağlayan bitkilerde ve hayvanlarda bulunan karbonhidratları ve proteinleri içerirler [35]. Bu, doğadaki toplu formlarından ekstraksiyon yoluyla türetilen polimerleri, örneğin ahşaptan ekstrakte edilen selüloz veya lignini ifade eder. Bu aynı zamanda bakteri sentezi veya fermantasyon gibi biyolojik işlemlerle üretilen polimerleri de içerir [35]. Doğada bulunan polimerler kaynaklarına göre altı ana sınıfa ayrılabilir: Proteinler, polisakkaritler, polinükleotitler, poliizoprenler, polyesterler ve lignin [36]. Biyo-polimerler bir sonraki bölümde daha ayrıntılı şekilde anlatılmıştır.

BÖLÜM 3

BİYO-KOMPOZİTLER

3.1. GENEL BAKIŞ

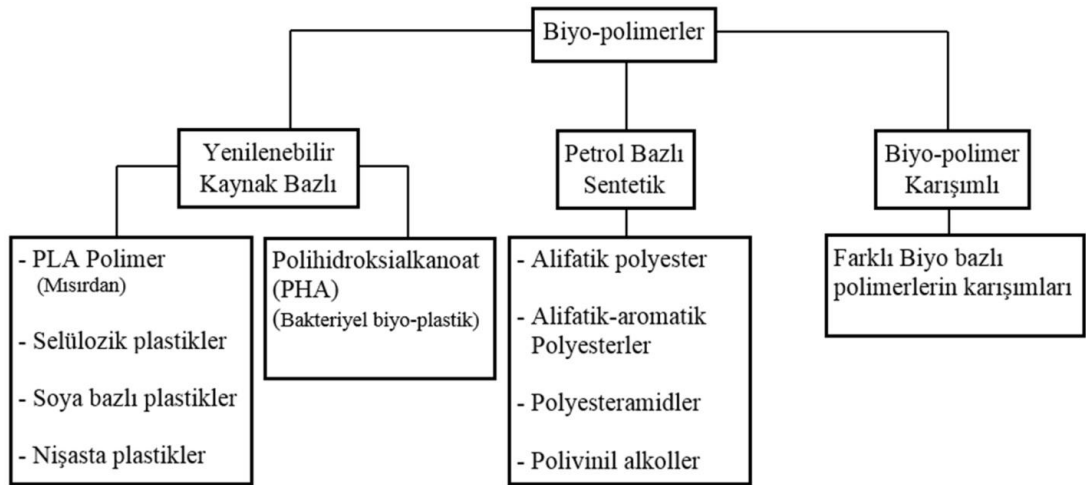
Petrol krizleri (1973 ve 1979 yıllarında) dünya çapındaki ulusların kimya, polimer, yakıt ve otomotiv sektörlerinin petrokimyaya olan aşırı bağımlılığını fark etmelerini sağladı ve bu bağımlılığı dengelemek için petrokimya dışı kaynaklar araştırılmaya başlandı [37]. Bununla birlikte, bu dönemde üretilen plastik ürünlerin çoğu biyolojik olarak parçalanabilir değildi, çünkü odak noktası daha çok petrol bazlı bileşenlerin değiştirilmesiydi.

Günümüzde küresel ölçekte nüfus artışına bağlı olarak tüketimin artması atık birikimi gibi çevresel ve sürdürülebilirlik sorunlarına neden olmaktadır. Birçok plastik, eskimeye karşı yüksek direnç ve minimum biyolojik bozunma gösterir. Global ölçekte ciddi anlamda yük oluşturan atık birikimi ve azalan fosil kaynaklar nedeniyle biyo-kompozitler gibi çevre ile uyumlu yeni nesil malzemelere olan talep her geçen gün artmaktadır. Bu nedenle birçok endüstri, çevresel kirlilik seviyesini ve ekonomik maliyeti azaltacak, daha çevre dostu malzemeler aramaktadır [38]. Biyo-kompozitler sadece çelik ve ahşap gibi geleneksel malzemelerin değil, aynı zamanda biyolojik olarak bozunmayan polimer kompozitlerin de yerini alabilmektedir [39].

3.2. BİYO POLİMERLER

Biyo-polimerler (biyolojik olarak parçalanabilen polimerler) yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilir, mikrobiyal olarak sentezlenebilir veya petrol bazlı kimyasallardan sentezlenebilirler. Yenilenebilir polimerler ya doğal biyopolimerlerden ya da biyobazlı monomerlerin polimerizasyonu ile elde edilebilmektedirler. İki veya daha fazla biyo-polimerin karıştırılması yoluyla, özel gereksinimler için yeni biyo-polimerler tasarlanabilmektedir.

Polimer matris seçiminin, üretilen kompozitin nihai performansını (mekanik, termal, tribolojik vb.) belirlemede önemli bir rol oynadığı iyi bilinmektedir. Termoplastik kompozitler, değer bakımından en hızlı büyüyen reçine türü kompozitlerdir [40]. Polipropilen (PP) ve polietilen (PE) gibi petrol kaynaklı termoplastik matrisli kompozitler otomotiv uygulamalarında, yapı malzemelerinde ve ev ürünlerinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, artan çevre bilinci, üreticileri daha çevre dostu malzemeler üretmeye zorlamaktadır [40–42]. Biyopolimerin biyobozunurluk, uyumluluk, çevresel sürdürülebilirlik ve toksik olmama gibi özellikleri sebebiyle, biyokütleden (ör. tarımsal kaynaklar) elde edilen doğal biyopolimerler, mikrobiyal üretim veya fermentasyondan elde edilen sentetik biyopolimerler (ör. polihidroksi-alkanoatlar (PHA)), biyokütleden geleneksel ve kimyasal olarak sentezlenen sentetik biyopolimerler (örn. PLA), petrol ürününden geleneksel ve kimyasal olarak sentezlenen sentetik biyopolimerler (örn. PCL) biyo-kompozitlerde matris malzemesi olarak kullanılmaktadır. Petrokimyasal polimerler grubundan olan polibutilen süksinat (PBS) gıda sanayiinde yaygın olarak kullanılan polimerlerdir. Bu polimerler petrol bazlı olmalarına rağmen biyolojik olarak parçalanabilir özelliğe sahip oldukları için biyopolimer olarak adlandırılmaktadır [43]. Sentetik biyopolimerlerin avantajları, sürdürülebilir bir endüstri yaratma potansiyelinin yanı sıra dayanıklılık, esneklik, yüksek parlaklık, berraklık ve gerilme dayanımı gibi özelliklerde iyileştirme sağlanabilmesidir [44]. Şekil 3.1'de biyopolimerlerin sınıflandırılması [45] gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Biyopolimerlerin sınıflandırılması.

Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen malzemelerin kullanımı her geçen gün daha fazla önem kazanmaktadır. Dünyanın önde gelen endüstrileri, azalan petrokimya bazlı hammaddeleri doğal elyaflardan ve biyopolimerlerden elde edilen kompozitlerle değiştirmeye çalışmaktadır [45]. Geri dönüşüm kabiliyetine sahip ve biyolojik olarak parçalanabilir (yani, amaçlanan kullanım ömrü boyunca stabil, ancak bertaraf edildikten sonra biyolojik olarak parçalanacak) ve ticari uygulanabilirliği ve çevresel kabul edilebilirliği olan biyo-tabanlı, sürdürülebilir ürün arayışları oldukça hızlı bir şekilde devam etmektedir. Dünya çapında biyopolimer pazarının tahmini 2022-2030 döneminde 33,264.7 milyon ABD Doları değerinde % 13.87'lik bir yıllık büyüme oranında (CAGR) artması beklenmektedir [46]. Bu polimerlerin en büyük dezavantajlarından biri maliyetleridir. Biyobozunur reçinelerin çoğu PP, LDPE, HDPE ve PVC gibi yaygın olarak kullanılan reçinelerin üç ila beş katı daha fazlasına mal olmaktadır [47].

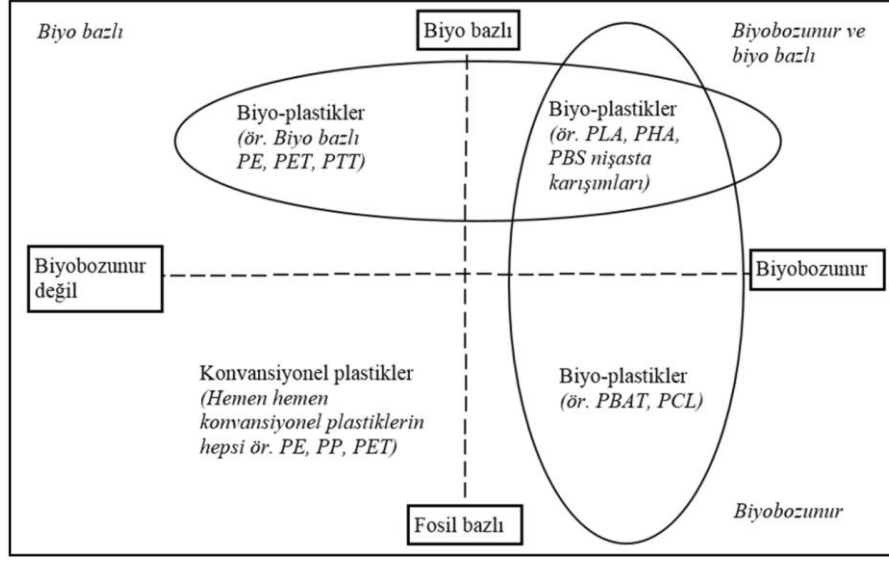
3.3. BİYO-POLİMER PLA

Biyolojik olarak parçalanabilen polimerler arasında PLA (Şekil 3.2), çeşitli doğal takviyelerle yeterli uyumluluğu ve karşılaştırılabilir mekanik ve fiziksel özellikleri nedeniyle biyopolimerler arasında ağırlıklı olarak tercih edilmektedir [48]. Küresel polilaktik asit pazar büyüklüğü 2021'de 566,74 milyon ABD Doları değerindeydi ve 2022'den 2030'a kadar % 26,6'nın üzerinde bir CAGR ilerlemesi beklenmektedir [8].



Şekil 3.2. (a) Polilaktik asidin kimyasal yapısı, (b) laktik asidin izomerleri.

Yenilenebilir kaynaklardan üretilen biyobozunur PLA, iyi biyoyumluluk, iyi mekanik özellikleri, farklı karıştırma tekniklerinde kolay işlenebilir çok yönlü bir termoplastiktir [49,50]. PLA, biyomedikal aletler, biyolojik olarak bozunabilir ambalajlar ve otomotiv endüstrisi (iç aksam ve kaporta alt aksamaları vb.) gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır [51]. Şekil 3.3'de verilen grafikte PLA'nın diğer polimerler arasındaki yeri gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Polimer sınıflandırmasında PLA'nın yeri [52].

Polilaktik asidin avantajlarından bazıları aşağıda sıralanmıştır [53,54].

- 1- Tarıma dayalı ürünlerden üretilir,
- 2- Kolayca laktik aside dönüştürülebilir,
- 3- İşleme sırasında fazla enerji gerektirmez,
- 4- CO₂'nin sabitlenmesine yardımcı olur,
- 5- Fiziksel-mekanik özellikleri malzeme modifikasyonları yoluyla geliştirilebilir.

Bununla birlikte PLA, doğası gereği kırılıgandır ve nispeten yüksek bir maliyete, düşük darbe direncine, zayıf termal kararlılığa, hidrofobiklik ve yavaş bozulma oranına sahip oluşu çeşitli uygulamalarda kullanımını sınırlamaktadır [55].

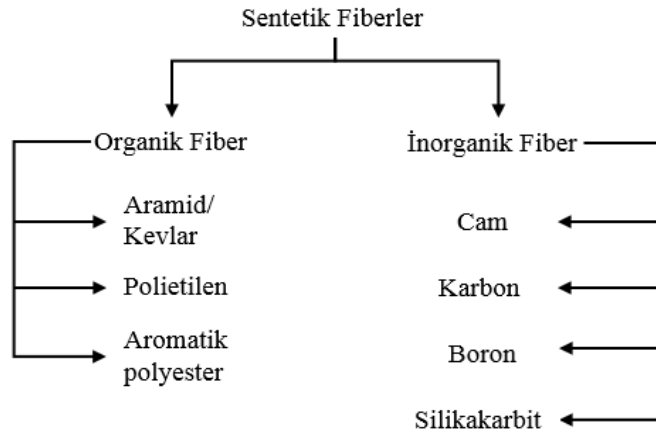
3.4. BİYO-KOMPOZİTLERDE FİBER TAKVİYELER

Saf bir polimer genellikle çeşitli alanlarda uygulama için gerekli mekanik dayanıma sahip değildir. Polimerler yüksek dayanımlı elyaflarla takviye edilerek mekanik özelliklerini önemli ölçüde geliştirilip, havacılıktan spor ekipmanlarına kadar çok sayıda farklı uygulamada kullanım için uygun hale getirilebilmektedirler. Elyafın çeşitli düzenlemeleri, birleştirme yöntemleri ve oryantasyonları, polimer kompozitlerinde ana yük taşıyan bileşen olarak performans göstermesi nedeniyle kompozitin mekanik özelliklerinde karakteristik değişikliklere yol açmaktadır [56].

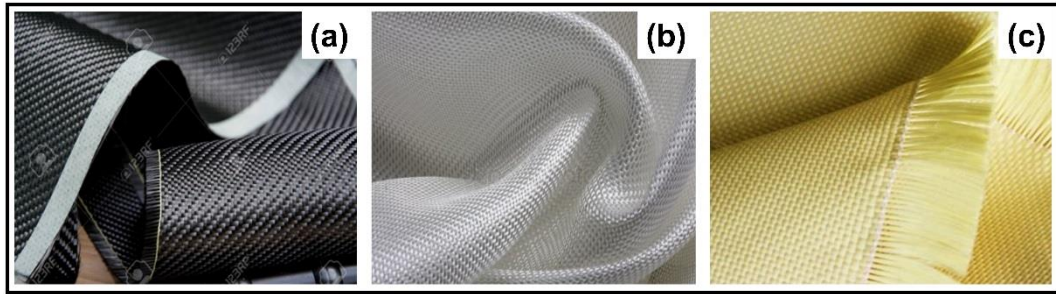
Polimer kompozitlerde takviye olarak sentetik ve doğal olmak üzere iki tip elyaf kullanılmaktadır.

3.4.1. Sentetik Elyaf Takviyeler

Sentetik elyaflar, tanklar, havacılık bileşenleri, otomobil parçaları ve bina panelleri gibi yüksek performanslı polimer matrisli kompozit ürünler yapmak için kullanılmaktadır [56]. Şekil 3.4'te sentetik fiberlerin sınıflandırılması Şekil 3.5'te örnekleri sunulmuştur.



Şekil 3.4. Sentetik elyafların sınıflandırılması [57].



Şekil 3.5. (a) Karbon, (b) Cam, (c) Aramid elyaf dokuma kumaşları.

Polimer matrisli kompozitlerde kullanılan cam elyafların en büyük avantajı düşük fiyat, yüksek çekme dayanımı, yüksek kimyasal direnç ve nispeten işlem kolaylığıdır. Bununla birlikte, düşük Young Modülü, diğer geleneksel elyaflar arasında nispeten yüksek özgül ağırlığı, kullanma ile aşınmaya karşı hassasiyeti, nispeten düşük yorulma direnci, kalıplarda ve kesici takımlarda aşırı aşınmaya neden

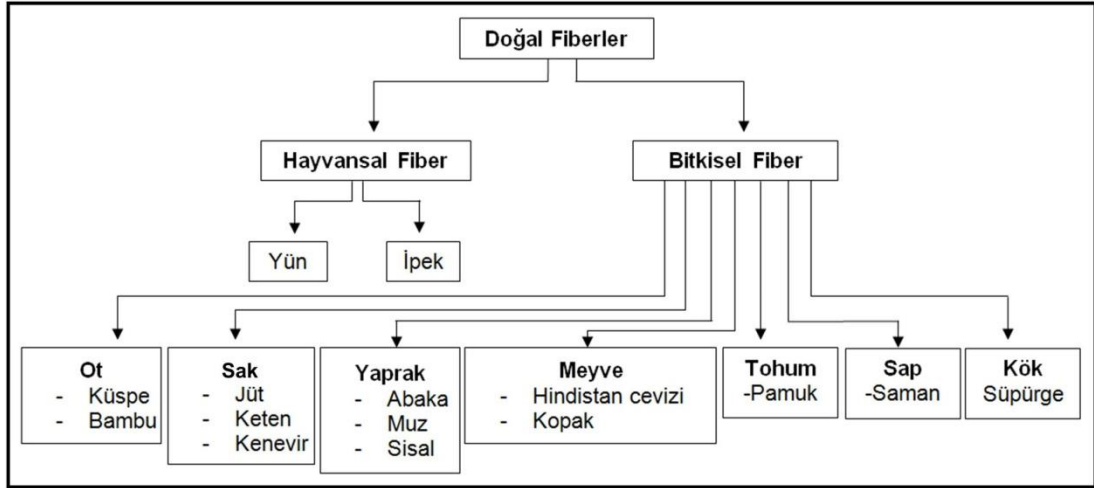
olan yüksek sertliğe sahip olması gibi dezavantajları vardır [58]. Varsavas ve Kaynak [59] yapmış oldukları çalışmada, cam elyaf takviyeli PLA matrisli biyo-kompozitleri incelemişler ve cam elyaf/PLA biyo-kompozitin çekme dayanımının PLA'ya kıyasla % 30 arttığını, eğilme dayanımının ise % 20 arttığını rapor etmişlerdir. Aramid ve karbon gibi alternatif sentetik elyafların kullanımı, ürünün performansının (yüksek dayanım, sertlik ve düşük yoğunluk) maliyetinden daha önemli olduğu havacılık ve balistik gibi endüstrilerdeki uygulamalarla sınırlıdır. Hu vd. yapmış oldukları çalışmada PLA polimerine sırasıyla % 2,5-5-7,5-10 oranında karbon elyafı takviye etmişlerdir. Sonuçlar incelendiğinde en yüksek çekme değerini 44,75 MPa ile % 5 karbon elyaf ilaveli bileşiminin verdiği, yine aynı oranda elyaf ilavesiyle eğilme dayanımında önemli artış rapor edilmiştir [60]. Bir başka çalışmada, Bettini vd. % 9,5 oranında aramid elyaf ilave edilmiş PLA biyo-kompozitlerini incelemişlerdir. Mekanik testler sonrası aramid elyafı eklenmesinin kayda değer bir sertleştirme ve dayanım etkisine yol açtığını rapor etmişlerdir [61]. Biyo-kompozitin çekme modülünün PLA'nın yaklaşık 3 katı, çekme dayanımının ise yaklaşık 6 katı olduğunu bildirmişlerdir. Sentetik elyaflar özel mekanik dayanıma sahip olmalarına rağmen, yüksek maliyet, yüksek yoğunluk, zayıf geri dönüşüm ve biyolojik olarak parçalanmama özellikleri gibi bazı ciddi dezavantajlara sahiptirler. Bu nedenlerden dolayı, doğal bitki elyafları ile güçlendirilmiş polimer kompozitler, sentetik elyaflara alternatif olarak giderek daha fazla dikkat çekmektedir.

3.4.2. Doğal Elyaflar

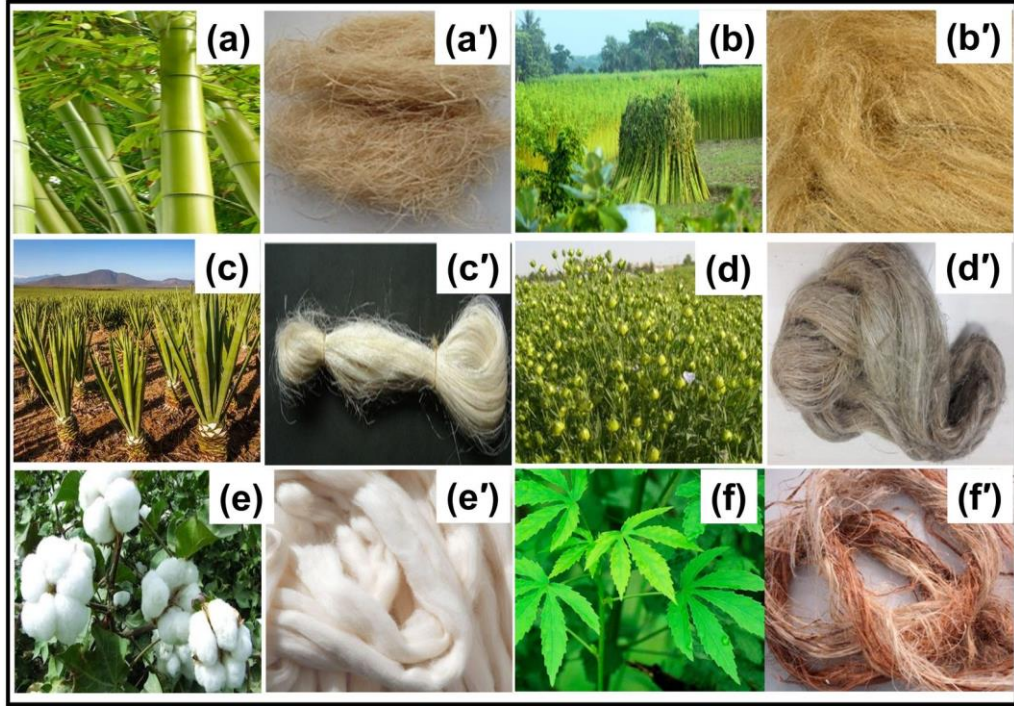
Geleneksel elyaflarla ilgili en büyük sorun, biyolojik olarak parçalanamaz veya kolayca geri dönüştürülemez olmaları ve ortadan kaldırılmalarının zor olmasıdır. Artan çevre bilinci ve özellikle sınırlı petrol rezervlerinin korunması, ticari uygulamalar için doğal elyaf takviyeli polimer kompozitlerin yaygın olarak kullanılmasına neden olmuştur. Thunga vd. lignin/PLA karışımlarından elde edilenler gibi biyo-yenilenebilir elyafların özellikle karbon elyaf yerine kullanılabilir olduğunu bildirmişlerdir [62]. Doğal kaynaklardan yapılan yüksek performanslı malzemelerin geliştirilmesi dünya çapında artmaktadır. Biyofiberlerin polimer kompozitlerde takviye malzemesi olarak kullanma eğilimi yaygınlaşmaktadır. Doğal elyaf takviyeli polimer kompozitler, gıda ambalajlarında, otomobil [63], demiryolu

vagonu ve uçak iç mekanlarında ve ayrıca depolama cihazlarında [51], bina ve yapısal uygulamalarda [64] gittikçe daha fazla kabul görmektedir. Pamuk elyaf takviyeli polimer kompozitlerinin, ordu tarafından radar uçakları için kullanılan ilk doğal elyaf takviyeli polimer olduğu bilinmektedir [65]. İlk prototip kompozit araba 1942'de Henry Ford tarafından kenevir elyafından geliştirilmiş, ancak ekonomik sınırlamalar bu otomobilin genel üretimini engellemiştir. Otomotiv sektöründe doğal elyaf kullanımına verilebilecek en eski örneklerden birisi (1950) pamuk elyafı ile güçlendirilmiş polyesterden yapılmış Doğu Alman Trabant arabası şasisidir.

Doğal elyaflar kaynaklarına göre bitkilerden, hayvanlardan veya minerallerden elde edilmektedirler. Bitki elyaflarının bileşimi selüloza dayanırken hayvan elyafları proteinlerden oluşur. Bitki elyafları, sak, yaprak veya sert elyaf, tohum, meyve, odun, tahıl samanı ve diğer çim elyaflarını içerir. Elyaflar bitki yapraklarında, meyvelerde, tohum kabuğunda veya sapında bulunabilir. Hepsinin ortak özelliği % 100 çevre dostu olmasıdır. Şekil 3.6'da biyo elyafların sınıflandırılması, Şekil 3.7'de örnekleri verilmiştir.



Şekil 3.6. Doğal elyafların sınıflandırılması.



Şekil 3.7. a) Bambu bitkisi [40], a') Bambu elyafı [42], b) Jüt Bitkisi [66] b') Jüt elyafı [67], c) Sisal bitkisi [68], c') Sisal elyafı [49], d) Keten bitkisi [50], d') Keten elyafı, e) Pamuk bitkisi [69] e') Pamuk elyafı [70], f), Kenaf bitkisi, f') Kenaf elyafı [71].

Bitki elyaflarının yapıları selüloz, hemiselüloz, lignin, pektin ve mumlardan oluşmaktadır. Doğal elyafların kimyasal kompozisyonlarında bulunan selüloz, lignin, hemiselülozlar ve pektin hücre duvarları, iklim koşullarına ve yaşa bağlı olarak bileşimlerinde ve yapılarında farklılık göstermektedir [72]. Kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri, yetiştirme (toprak özellikleri, iklim, yaşlanma koşulları), işleme yöntemlerine ve kimyasal bileşime bağlıdır. Bununla birlikte, sentetik elyaflardan farklı olarak, bitkisel elyaflar, bitkinin yaşı, coğrafi ve iklimsel büyüme koşulları, hasat yöntemleri, arıtma teknolojisi vb. sonucu olarak mekanik özelliklerinde önemli ölçüde değişkenliğe sahiptir. Örneğin coğrafi olarak ılıman bölgelerde keten ve kenevir baskınken, tropikal bölgelerde jüt ve kenaf kullanımı hakimdir [73]. Biyo-kompozitlerde selülozik elyafların yaygın endüstriyel uygulamaları için üstesinden gelinmesi gereken başlıca problemler, selülozun yüksek hidroksil içeriği nedeniyle suyu emme eğilimleridir. Bu durum doğal elyaflar ile hidrofobik polimer matrisler arasındaki uyumluluğu desteklemez. Yine de doğal elyafların polimer kompozitlerde başarılı bir şekilde kullanılmasına yönlendirici güç, düşük maliyetle büyük

miktarlarda bulunmaları ve iyi mekanik özellikleridir [74]. Bambach [75] çalışmasında, keten, jüt ve kenevirin doğal elyaf kompozit yapılarının mekanik davranışını incelemiştir. Elyaf ve reçine tasarımı ve yapısal geometriye dikkat edilerek, doğal elyaf kompozitlerin gelecekte geleneksel yapı malzemelerine uygun bir alternatif olabileceği sonucuna varmıştır. Graupner vd. yaptıkları çalışmaya göre % 40 oranında elyaf kullanımında kenaf ve kenevir/PLA kompozitleri yüksek gerilme dayanımı ve Young modül değerleri gösterirken, pamuk/PLA iyi darbe özellikleri göstermiştir [51]. Böylece, bu kompozitler her biri farklı gereksinimleri karşılayan çeşitli alanlarda uygulanabileceği sonucuna varmışlardır. Mikroskobik ölçekte, doğal elyafların her hücre duvarı tabakası selüloz, hemiselüloz, lignin, mum ve pektinden oluşmaktadır.

3.4.2.1. Selüloz

Bitki hücre duvarının ana bileşeni olan selüloz, foto sentetik organizmaların biyokütlesinin yaklaşık yarısını oluşturur, bu nedenle selüloz yeryüzünde en bol bulunan moleküldür denilebilir [35]. Selüloz güçlü ve kimyasal olarak nispeten kararlı, düz zincirli, kristal polisakkarittir. Selüloz insan vücudu tarafından sindirilemez, ancak hayvanlar, özellikle geviş getirenler selülozu sindirebilmektedir. Ek olarak, suda çözünmeyen [76] ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen selüloz, elyaflara sertlik, yüksek özgül dayanım, modül ve stabilite gibi belirli özellikler sağladığından, kompozit malzemeleri geliştirmek için organik polimerlerle kullanılmaktadır [77]. Elyaf içerisinde, selüloz molekülleri hidrojen köprüleriyle birbirlerine bağlanarak hidroksil gruplarını oluştururlar. Oluşan bu hidroksil grupları sayesinde hidrofil özelliği kazanan selüloz elyafları, hidrofobik özelliğe sahip polimerlere ilave edildiğinde, zayıf bir yapıda elyaf/matris ara yüzeyi oluşmakta ve bununla birlikte kompozitin nem emilimine karşı dayanımı düşürmektedir [78].

3.4.2.2. Hemiselüloz

Bitki hücrelerinin diğer bir ana bileşeni, selüloz mikrofibrilleri için bir matris oluşturan hemiselülozlardır. Makrofibrillerden meydana gelmiş olan bitkisel elyaf yapısında selüloz mikrofibrillerine kuvvetli hidrojen köprüleri ile bağlı olan

hemiselüloz, düşük molekül ağırlığına ve amorf bir yapıya sahiptir. İçerdiği hidroksil ve asetil grupları nedeni ile suda çözünebilmektedir. Hemiselülozlar çok az mekanik dayanımı olan ve selüloza göre daha kısa zincirli bir yapıya sahiptirler. Ayrıca, en az direnç gösterdiği için elyafın nem emilimi, biyolojik olarak parçalanması ile termal bozunma özellikleri hemiselüloz tarafından belirlenmektedir [79]. Hemiselüloz oranı arttıkça, spesifik Young modülü, spesifik dayanım, çap ve nem kazanımı da paralel olarak artmaktadır [80].

3.4.2.3. Lignin

Lignin, doğada en bol bulunan amorf yapıya sahip aromatik polimerdir [35]. Bu hidrofobik polimerler, bitki hücre duvarlarında bulunur ve selüloz mikroliflerini ve hücre duvarlarının diğer bileşenlerini bağlayan matris göreviyle biyomekanik güç ve sağlamlık sağlar [35]. Sert bir yapı oluşturmak için elyafları birbirine yapıştırarak bitki elyaflarının basma dayanımını artırır ve 100 metrelik ağaçların bile dik durmasını mümkün kılar. Lignin, yapısal rolünün yanı sıra bitki içinde su ve besin taşınması için de önemlidir ve yıkıcı enzimlerin penetrasyonunu engelleyerek bozulmayı önler [81]. Doğal elyaf bileşenlerinin su absorblama özelliği ile kıyaslandığında, içlerinde en düşük su emme kapasitesine sahiptir [82]. Lignin termal olarak kararlıdır, UV ve yanma bozunmalarında büyük ölçüde sorumludur [79].

3.4.2.4. Pektin

Pektin, bitkilerin birincil hücre duvarında selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi diğer bileşenlerin yanında bulunur. Pektin sak elyaflarında huzmeler halinde bulunan elyaf hücrelerini hem birbirine bağlar (iç pektin), hem de bu elyaf huzmelerini sakın epiderm adı verilen en dışta bulunan kabuk tabakasına bağlar (dış pektin) [78]. Bitkilerde yapısal ve gelişimsel bir polisakkarit görevi görür, iyon değişim kapasitesine katkıda bulunur, böylece iyonların hareketini ve bitki hücre duvarının pH'ını düzenler [83,84]. Bitkilere esneklik sağlayan pektinin bozulması durumu, dayanımda düşüşe sebep olmaktadır [80].

3.4.2.5. Mum

Mum, doğal elyafların dış kısmını oluşturur, suda ve asitlerde çözünen farklı alkol türlerinden oluşur. Bitki mumlarının çoğu, uzun alifatik hidrokarbon zincirlerinin karışımlarıdır [80]. Bitkilerdeki bu mum yapısı aynı zamanda elyaf-matris arasındaki ıslana bilirligi ve yapışmayı da etkiler [85]. Doğal elyaflardan bazılarının kimyasal bileşim oranları Çizelge 3.1 ve mekanik özellikleri Çizelge 3.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Doğal elyafların kimyasal yapıları [86].

Elyaf	Selüloz (ağ. %)	Lignin (ağ. %)	Hemiselüloz (ağ. %)	Pektin (ağ. %)	Mum (ağ. %)
Jüt	61-71.5	12-13	13.6-20.4	0.2	0.5
Keten	71	2.2	18.6-20.6	2.3	1.7
Kenevir	70.2-74.4	3.7-5.7	17.9-22.4	0.9	0.8
Sisal	67-78	8.0-11.0	10.0-14.2	10.0	2.0
Pamuk	82.7	0.7-1.6	5.7	-	0.6

Çizelge 3.2. Doğal elyafların mekanik özellikleri [12].

Elyaf	Yoğunluk (g/cm ³)	Uzunluk (mm)	Kopma uzaması (%)	Çekme gerilmesi (MPa)	Sertlik/ Young modülü (GPa)	Spesifik çekme gerilmesi (MPa/g cm ⁻³)	Spesifik Young modülü (GPa/g cm ⁻³)
Rami	1.5	900-1200	2.0-3.8	400-938	44-128	270-620	29-85
Keten	1.5	5-900	1.2-3.2	345-1830	27-80	230-1220	18-53
Kenevir	1.5	5-55	1.6	550-1110	58-70	370-740	39-47
Jüt	1.3-1.5	1.5-120	1.5-1.8	393-800	10-55	300-610	7.1-39
Sisal	1.3-1.5	900	2.0-2.5	507-855	9.4-28	362-610	6.7-20
Pamuk	1.5-1.6	10-60	3.0-10	287-800	5.5-13	190-530	3.7-8.4
Mısır	1.2	20-150	15-30	131-220	4-6	110-180	3.3-5
Yün	1.3	38-152	13.2-35	50-315	2.3-5	38-242	1.8-3.8
E-cam	2.5	Sürekli	2.5	2000-3000	70	800-1400	29

Doğal elyafların dünya genelinde ulaşılabilir olması, yüksek akustik sönümlenme ve kırsal bölgelerde iş olanakları sunmasının yanı sıra birçok avantajı Çizelge 3.3'te gösterilmiştir. Yine doğal elyafların çekme dayanımının, E-cam ve karbon elyaflara kıyasla düşük olması gibi birkaç dezavantajına da yer verilmiştir (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. Doğal elyaf malzemelerin avantaj ve sınırlamaları [42,87].

Doğal Elyafın Avantajları	Doğal Elyafın Sınırlamaları
Düşük yoğunluk	Düşük işlem sıcaklığı
Düşük maliyet	Yüksek nem emiciliği
Yüksek tokluk	Zayıf kırılma direnci
Aşındırıcı değil	Düşük termal direnç
Biyobozunur	
Düşük enerji tüketimi	
Düşük toksisite	

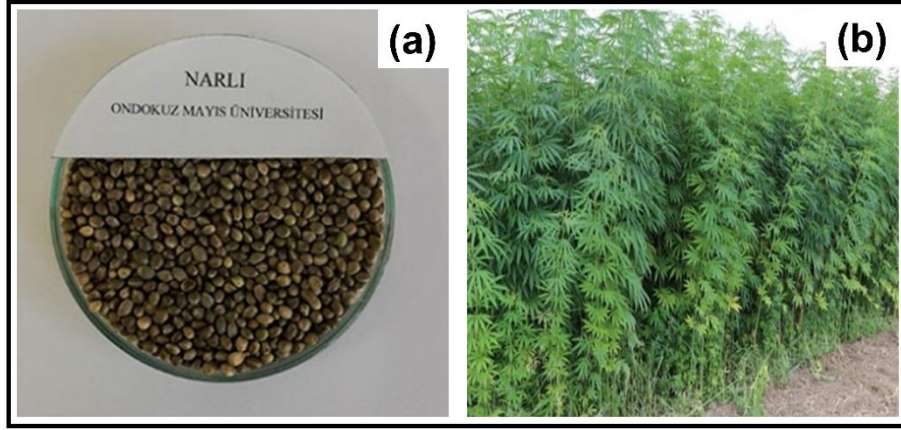
Genel olarak, doğal elyafların özellikleri hasat mevsimi, hasat bölgesi, hava ve toprak koşulları, işleme şekli ve üretim yolu gibi parametrelerden etkilenmektedir [88]. Bu sorunu çözmeye yönelik bir yaklaşım olarak, farklı hasatlardan elde edilen elyaflar karıştırılarak nispeten tutarlı performans sağlanabilir [89]. Ayrıca, genetik olarak dönüştürülmüş elyaf çeşidi kullanılarak, üretilecek kompozitin özelliklerinde tutarlı performans ve istikrar sağlanabilmektedir [90].

Bütün bunlar, azalan petrol kaynaklarından yapılan malzemelerle karşılaştırıldığında, bileşenlerinin yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi koşuluyla, pazara sürdürülebilir ürünler getirerek, şirketlere, doğal çevreye ve müşterilere oldukça umut verici potansiyel faydalar sunmaktadır. Ayrıca, tarım malzemelerinin sanayiye hammadde kaynağı olarak kullanılması sadece yenilenebilir bir kaynak sağlamakla kalmaz, aynı zamanda tarım ve kırsal alanlar için gıda dışı bir ekonomik kalkınma kaynağı da oluşturabilir.

3.4.3. Kenevir Elyafı

Kenevir, Cannabaceae familyasının bir üyesidir ve bast elyafları (yumuşak odunsu elyaflar) üreten bir bitkidir. Kenevir bitkisinde, bitkinin dik tutulmasına yardımcı olan sapların dokuları içerisinde elyaflar bulunur. Elyafı, yaklaşık 550-1110 MPa'lık çekme dayanımı [12] ile çok güçlü, sert ve hızlı büyüyen en eski lignoselülozik elyaflardan biridir. Arkeolojik çalışmalarda elde edilen bulgulara göre, yaklaşık M.Ö. 8000 yıllarında kenevir elyafı kumaş üretiminde kullanılmıştır.

Petrokimya plastik elyafların geliştirilmesinden önce, oldukça değerli olan kenevir 1930'lardan itibaren dünya pazarlarından kaybolmaya başlamıştır. Bitkinin Tetrahidrokannabinol (THC) uyuşturucu içeriyor olması sebebiyle, kullanımının ABD'de yasaklanması, Dupont Pharmaceuticals'dan ilk plastik elyafların piyasaya sürülmesiyle aynı zamana denk gelmektedir [91]. Uyuşturucu içermeyen formunun vergisi ise Amerika'da bitkinin daha fazla büyümesini önleyecek kadar pahalı hale getirilmiştir. Kenevir üretiminin Anadolu'da M.Ö. 1500 yıllara dayandığı tespit edilmiştir [92]. Ancak, petrokimya elyafların uygun fiyatı, iş gücünün yüksekliği ve THC içeriğinden kontrollü ekimi gibi sebeplerden, ülkemizde kenevir üretimi 2000'li yıllarda durma noktasına gelmiştir. Tarım ürünü olarak yeniden gündeme gelmesi, "Türkiye'de Endüstriyel Kenevir Yetiştiriciliği Raporu ve Eylem Planı" hazırlanarak devlet desteğiyle mümkün olmuştur [93]. Samsun/Vezirköprü/Narlısaray köyünde 2017 yılında sadece 12 hektar (10 hektar elyaf, 2 hektar tohum) [92] alanda üretim yapılan kenevir ekimi, 2021 yılında 30 hektar alana çıkarılmıştır. Gıda ve Tarım Örgütü'nün (FAO) raporuna göre, dünyadaki endüstriyel kenevir arzının neredeyse yarısı Çin'de, geri kalanının çoğu ise Şili, Fransa, Kore Demokratik Halk Cumhuriyeti ve İspanya'da yetiştirilmektedir [94]. Kenevir üretimini kısıtlayan sebeplerin başında içerdiği THC psikoaktif (uyuşturucu) madde gelmektedir. Ancak elyaf üretimi için yetiştirilen endüstriyel kenevirde, THC oranı üst sınırı Avrupa birliği için % 0,2, Kanada için % 0,3 olduğundan narkotik olarak kullanılamaz. Ülkemizde de çalışmaları tamamlanarak 2021 yılında VEZİR ve NARLI olarak iki çeşit tohum tescillenmiştir. VEZİR ve NARLI için THC oranı sırasıyla % 0.096 ve % 0,024 [93] gibi yok denilecek kadar düşüktür. Bu durum ülkemizde endüstriyel kenevir yetiştirilen alanların gelecekte oldukça genişletilebileceğini göstermektedir. Şekil 3.8'de kenevir tohumu ve kenevir bitkisi gösterilmektedir.



Şekil 3.8. (a) Kenevir tohumu [95], (b) kenevir bitkisi.

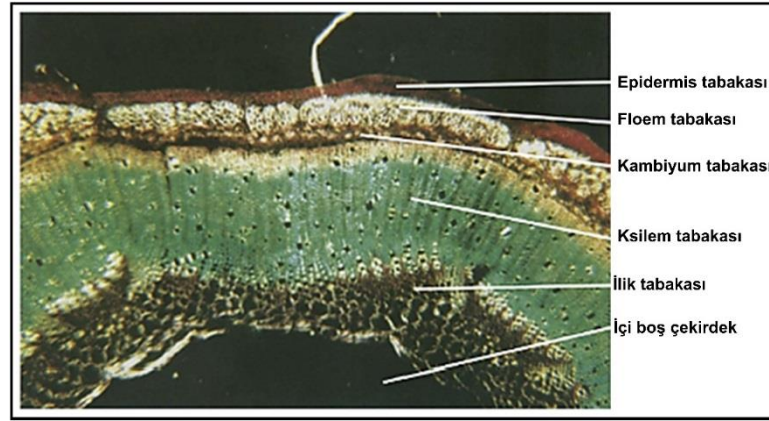
Kenevir diğer doğal elyaflara göre bazı belirgin avantajlara sahiptir. Örneğin, büyümesi diğer tüm doğal elyaflardan daha hızlıdır, kuraklığa, hafif dona karşı dayanıklıdır ve genel olarak daha fazla elyaf verimi sağlar [91]. Tüm doğal elyaflar arasında suya karşı en yüksek dirençlidir, pestisit gerektirmez ve az gübreleme ister [92]. Endüstriyel kenevir, tüm toprağı kapladığı için yabancı otları bastırır ve kimyasala ihtiyaç duymaz ve bakımı azdır. Ürün rotasyonu için oldukça uygundur [96] ve derin kök sistemiyle topraktan önemli miktarda ağır metal kaldırabildiği için endüstriyel olarak kirlenmiş topraklarda yetiştirilebilmektedir [97]. Ayrıca kenevir elyafı kendi ağırlığının % 30'u kadar suyu ıslanmadan kaldırabilmesiyle neme karşı yüksek direnç göstermektedir [92]. Bunların yanı sıra, elyafların kabuktan ayrılması emek ister, kırılmaması için fazla kırışmaması gerektiği gibi sınırlamaları bulunmaktadır [91].

Kenevir bitkisinin sap bölümlerinden elyaf elde edebilmek için mekanik, kimyasal ve biyolojik havuzlama yöntemleri olmak üzere 3 farklı metot uygulanmaktadır [98]. Mekanik yöntemde, lifli bölüm odunsu bölümden saplar kırılıp ezilerek ayrılır. Kimyasal yöntemde, elyaflar basınç altındaki alkali banyolarında bekletilir. Biyolojik uygulama yöntemi ise sapların elyaflardan mikroorganizmalar yardımıyla, tarlada, ayrılmasıdır. Şekil 3.9'da kenevir elyaflarının üretim aşamaları görülmektedir.



Şekil 3.9. (a) Kenevir odunsu sap elyafları [92], (b) kenevir elyafi soyma makinesi [99], (c) kenevir elyafi.

Kenevir bitkisinin hücresel düzeyde yapısı incelendiğinde, enine kesiti farklı katmanları göstermektedir. Sak elyafları orta lamel tarafından bağlanır ve gövdede yukarıdan aşağıya doğru uzanan demetler halinde düzenlenir [100]. Sapın dışı, epidermis olarak da adlandırılan kabukla kaplıdır [101]. Bitkinin birincil elyafları uzun floem tabakasından kaynaklanır ve floem tabakası, organik besin maddelerinin fotosentez alanlarından bitkinin diğer kısımlarına taşınmasında önemli bir işleve sahiptir [102]. Birincil elyaflar ve kambiyum tabakasının hemen bitişiğindeki ikincil elyaflar, kompozit takviyesi olarak kullanılan teknik elyafları oluşturmaktadır. Kambiyumun altındaki katmanlar, büyük ölçüde odunsu yapı (hurd) denilen Ksilem tabakası, damarlardan ve elyaflardan oluşur [103]. Sapın en iç kısmı ise tamamen boştur. Şekil 3.10 kenevir sapının anatomisini göstermektedir.



Şekil 3.10. Kenevir sapının enine kesitinin optik mikrografı [100].

Çizelge 3.4 [104] Kastamonu/Taşköprü'de üretilen kenevir elyaflarının kimyasal bileşenlerini göstermektedir.

Çizelge 3.4. Kastamonu/Taşköprü kenevir elyafı kimyasal yapısı

Kenevir Elyafı Kimyasal Bileşenleri	
Holoselüloz (%)	86.93
Selüloz (%)	71.41
Alfa Selüloz (%)	63.77
Lignin (%)	6.59

Selülozik mikrofibriller kristal bölgeler oluşturur, dayanım, sertlik verir, selüloz ve hemiselülozlar gerekli esnekliği sağlayan yarı kristal ve amorf bölgeler oluşturur, ligninin amorf bölgeleri sertlik ve bir dereceye kadar hidrofobi verir [73]. Kenevir elyafları dayanıklı olduğundan ısı ve ses yalıtımı, ip, balık ağları, kağıt, çuval, yangın hortumu, tekstil, inşaat malzemeleri ve biyo-kompozit malzemelerde takviye elemanı olarak kullanılmaktadır [105]. Literatürde farklı koşullar altında denenmiş, kenevir elyafı takviyeli biyo-kompozit uygulamalarına rastlamak mümkündür. Örneğin, Wambua vd. çeşitli bitki bazlı elyaf polimerik kompozitlerde dayanım artışını deneysel olarak incelemiştir. Sonuçlar, % 35 elyaf hacmine sahip kenevir elyafının, sisal ve jüt elyaflarına kıyasla daha iyi gerilme dayanımı gösterdiğini, hindistan cevizi elyafı ise en az gerilme dayanımı gösterdiğini ortaya koymuştur [106]. Sawpan vd. yaptığı çalışmada, kimyasal olarak işlenmiş rastgele kısa ve hizalanmış uzun kenevir elyafı takviyeli polilaktit ve doymamış polyester kompozitlerin eğilme dayanımı ve eğilme modülü, ağırlıkça % 0-50 aralığında elyaf içeriklerinde araştırılmıştır [107]. Kompozitlerin eğilme dayanımı, artan elyaf içeriği ile azalmıştır. Alkali ve silan elyaf muamelelerinin, elyaf/matris yapışmasının artmasına bağlı olabilecek eğilme dayanımını ve eğilme modülünü iyileştirdiği bulunmuştur.

3.5. PLA MATRİSLİ BİYO-KOMPOZİTLER

Biyo-bozunur polimerler arasında PLA, yüksek mekanik özellikleri ve kolay işlenebilirliği nedeniyle petrol bazlı plastiklerin yerini alma konusunda önemli bir potansiyele sahip [7], biyo-kompozit üretiminde yenilenebilir ve çevreyi kirletmeyen takviye elemanları için uygun bir matris konumundadır. PLA'ya, birçok avantajına rağmen, yüksek kırılma dayanımı, zayıf termal kararlılığı, düşük darbe dayanımı ve nispeten yüksek maliyetinden dolayı sınırlı olan uygulama alanlarını genişletmek amacıyla çeşitli elyaf takviyeleri yapılabilmektedir. Doğal elyaflar, hafiflikleri, düşük

maliyetleri, karbon nötrlüğü, oldukça iyi mekanik özellikleri, yüksek dayanımları ve biyolojik olarak parçalanabilirlik özellikleri nedeniyle geleneksel elyafların yerini alabilmektedirler [108].

Akademik alanda doğal elyafların takviye elemanı olarak PLA matrisli biyo-kompozitlerde kullanımı oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Batteggazzore vd. çok katmanlı pamuklu kumaşla takviye edilmiş biyo bazlı polimerlerin termo-mekanik ve darbe davranışlarını, bina, mobilya ve otomotiv uygulamalarında potansiyel kullanımı açısından değerlendirmiştir. PLA kompozitlerin eğilme özellikleri, nemli durumda ağır yük taşıyıcı levhaların gerekliliklerini karşıladığını vurgulamışlardır [109]. Başka bir çalışmada, Samouh vd. biyo kompozitlerin mekanik, termal ve dinamik mekanik özelliklerine odaklanmıştır. Bu amaçla, PLA ve farklı sisal elyaf içeriklerini (% 5, % 10, % 15) ekstrüde edip ardından enjeksiyonla kalıplamışlardır. Sonuçlar, takviye oranındaki artışın, sisal elyaflarının PLA için çekirdekleştirici bir ajan olarak hareket ettiğinden matrisin kristallik derecesi % 47'den % 61'e çıktığı gözlemlenmiştir [110]. Bax ve Mussig, sıcak presleme ve enjeksiyon kalıplama ile üretilen keten/PLA kompozitlerde elyaf içeriği arttıkça (ağırlıkça % 0'dan % 30'a) dayanımın 44.5 MPa'dan 54.1 MPa'a ve Elastisite modülünün de 3.1 GPa'dan 6.31 GPa'a yükseldiğini göstermişlerdir [111]. Oksman vd. ekstrüzyon ve basınçlı kalıplama ile keten elyaf takviyeli PLA kompozit üretmişlerdir. Kompozitlerin dayanımının, saf PLA numuneler (50 MPa) ile kıyaslandığında, ağırlıkça % 30 elyaf içeriğinde (53 MPa) arttığını belirtmişlerdir. Bununla birlikte, ağırlıkça % 40 elyaf oranındaki numunelerin dayanımı (44 MPa) düşmüştür. Daha yüksek elyaf içeriğinde dayanımdaki bu azalmanın, elyafları ıslatmak için yetersiz miktarda matris ve işlem sırasında elyaf uzunluğunun azalması olduğunu belirtmişlerdir [42]. Elastisite modülünün ağırlıkça % 30 ve % 40 elyaf içeriğinde sırasıyla, 8,3 GPa ve 7,3 GPa olarak belirlendiğini ve saf PLA'dan (3,4 GPa) daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Siakeng vd. yaptıkları araştırmada, ananas yaprağı ve hindistan cevizi elyaflarını, PLA matrisli kompozit üretiminde kullanarak, mekanik ve termal özellikleri gelişmiş parçalanabilir gıda ambalajı üretmeyi amaçlamışlardır. Farklı elyaf oranlarına sahip biyo-kompozitler, plastikleştirici ve sıcak pres kullanılarak üretilmiştir. Mekanik testler, tüm kompozitlerin, takviyesiz PLA'lara kıyasla daha yüksek elastisite ve eğilme modülüne sahip olduğunu göstermiştir [112]. Gupta vd. çalışmalarında,

basınçlı kalıplama tekniğiyle PLA ve jüt kumaştan biyo-kompozit üretmişlerdir. Jüt kumaşın PLA ile kullanılmasının çekme dayanımını ve elastisite modülünü sırasıyla, % 23 ve % 14 oranında arttırdığını belirtmişlerdir [113].

Yukarıda belirtilen literatürün tamamı PLA'nın matris elemanı olduğu, takviye elemanı olarak kenevirin kullanılmadığı çalışmalardır. Aşağıda, PLA matrisli kenevir elyaf takviyesinin etkilerini inceleyen çalışmalara yer verilmiştir. Sawpan vd. çalışmalarında, kimyasal olarak işlenmiş kısa kenevir elyafı (ağırlıkça % 0-40) ile takviyelendirilmiş, PLA matrisli kompozitin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Alkali yüzey işlemi uygulanmış ağırlıkça % 30 elyaf takviye (çekme dayanımı 75.5 MPa, Elastisite modülü 8.18 GPa ve darbe dayanımı 2.64 kJ/m²) ile mekanik özelliklerin iyileştiğini belirtmişlerdir [107]. Graupner vd. yaptıkları çalışmada, % 40 oranında elyaf kullanımında kenaf ve kenevir/PLA kompozitlerin çok yüksek dayanım ve elastisite modülü değerlerine ulaştığını göstermişlerdir [51]. Durante vd., % 20, % 30 ve % 40 elyaf hacmine sahip dokuma kenevir kumaş takviyeli PLA kompozitleri, basınçlı kalıplama yöntemiyle üretmiş ve kompozitlerin normal şartlar altında dayanımını ve sürünme özelliklerini geliştirdiklerini rapor etmişlerdir [114]. Xu vd. çalışmalarında, kenevir elyafı takviyeli PLA kompozitlerin mekanik özelliklerini geliştirmek için laminasyon tekniği uygulamışlardır. Kullandıkları yöntem ile elyaflar ve matris arasındaki yapışmanın arttığını ve mekanik özelliklerin geliştiğini rapor etmişlerdir [115]. Pappu vd. yaptıkları çalışmada eriyik işleme ve enjeksiyon kalıplama teknikleri kullanarak kenevir/sisal/PLA biyo-bozunur hibrit kompozit üretmişlerdir. Dayanımın ve elastisite modülünün saf PLA'ya kıyasla arttığı rapor edilmiştir. Ayrıca, hibrit elyaf takviyeli kompozitlerin eğilme dayanımının, eğilme modülü ve darbe dayanımının saf PLA'dan daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir [116]. Hu ve Lim çalışmasında, farklı hacim fraksiyonlarına sahip kenevir elyafları takviyeli PLA kompozitlerin mekanik özelliklerini test etmişlerdir. Test sonuçları, % 40 hacimde alkali ile işlenmiş elyaf içeren kompozitin en iyi mekanik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir [117]. Lu ve Oza çalışmasında, alkali işleminin kenevir ve kenevir takviyeli PLA kompozitlerinin termal bozulması ve termal stabilitesi üzerindeki etkisini araştırmıştır. Sonuçlar, kompozitlerin termal stabilitesinin, PLA matrisine kıyasla kenevirin düşük termal stabilitesi nedeniyle elyaf arttıkça azaldığını göstermiştir. Alkali ile muamele edilmiş

kompozitler, artan elyaf-matris bağına bağlı olarak işlem görmemiş kenevir/PLA kompozitlerine kıyasla daha yüksek termal stabilite göstermiştir [118]. Scarponi çalışmasında, dokuma kenevir takviyeli epoksi kompozitte Naca uçak kanadı tasarımını deneysel testler ve sonlu elemanlar analizi kullanarak denemiştir. Kenevir/epoksi kompozitlerin, ultra hafif uçaklar için Naca kanatlarının imalatında cam/epoksi kompozitlerle rekabet edebileceği ve yerini alabileceği sonucuna varılmıştır [119].

Literatürde yer alan doğal elyafların özelliklerini belirten çalışmalar, farklı elyaflar kullanıldığı, farklı nem koşullarının mevcut olduğu ve farklı test yöntemleri uygulandığı için, birbirinden farklılık göstermektedir.

3.6. BİYO-KOMPOZİTLERDE MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ

Kompozitlerin özellikleri, elyaf-matris arasındaki ara yüzey bağına bağlıdır. Bir biyo-kompozitteki ana matris ve takviye malzemesi arasındaki arayüzey bağı, doğal elyafın hidroksil gruplarının (OH) varlığına bağlı olarak hidrofiliği ve polimer matris hidrofobikliğinden etkilenir [12]. Bununla birlikte, bu elyaflar pektin ve mumsu malzemelerle kaplanır, böylece hidroksil gruplarının polimer matrisleri ile reaksiyona girmesini engeller. Bu, elyaflar ve matris arasında etkisiz arayüzlerin oluşmasına ve sonuçta ortaya çıkan kompozitlerde bağlanma ve boşluklar gibi sorunlara yol açabilmektedirler [120]. Ara yüzey boyunca matris ve elyaflar arasında gerilim aktarıldığından, optimum takviyeyi elde etmek için iyi bir ara yüzey bağı gereklidir [121]. Bu gerilim aktarımının etkinliği, takviyelerin mekanik hasardan korunmasını sağlar. Doğal elyaf takviyeli polimer kompozitlerin üretimi sırasında, doğal elyaftaki hidroksil grubu nedeniyle elyaf ve polimer matris arasında daha zayıf ara yüzey bağı oluşur. Bu durum, kompozitin mekanik ve fiziksel özelliklerini zayıflatabilir [106]. Bu nedenle, doğal elyaf takviyeli polimer kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek ve geliştirmek için, doğal elyaflara kimyasal yüzey işlemleri uygulanarak hidrofobikliği artırılabilir. Yüzey işlemleriyle, elyaf-matris arasındaki ara-yüzey etkileşimi, pürüzlülüğü ve ıslatılabilirliği iyileştirilip ayrıca, nem emilimi azaltılarak kompozitlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesine

katkı sağlanır [16]. Kompozitlerin ara-yüzey bölgesi ve etrafının özelliklerini aydınlatmak için çeşitli çalışmalar yapılmıştır [122–125].

Daha önce vurgulandığı gibi, doğal elyafların hidrofilik karakteri, genellikle, elyaf özelliklerinin yüksek güvenilirlik ve stabilitesinin gerekli olduğu kompozitlerde kullanımı için büyük bir engel olarak kabul edilir. Doğal elyafların hidrofilik karakteri, aşağıdaki sorunlara neden olabilir [126]:

- 1) doğal elyaf ve matris polimer arasında azalan arayüzey teması;
- 2) doğal elyafların stabilitesini ve dayanıklılığını azaltabilecek su alımı ve
- 3) mikroorganizmaların gelişmesi için koşullar sağlar.

Elyaf-matris arasında ara yüzey yapışmasını iyileştirmek, iyi mekanik, fiziksel ve tribolojik performans elde etmek için karışımlar, kimyasal yüzey işlemleri, birleştirme ajanları ve reaktif katkı maddeleri gibi çeşitli modifikasyon teknikleri kullanılmaktadır [127].

Doğal elyafların ön muamelesi, hidrofiliği hafifletmeye yardımcı olmak ve böylece başarılı kullanım için elyafların doğal özelliklerini geliştirmek için uygulanabilmektedir. Daha verimli kullanımı için elyafların yüzeyini değiştirmek amacıyla ön işlemlerin kullanılması gerekmektedir. Bu işlemler, mekanik ekstraksiyon işlemi bittikten sonra elyafların çeperine yapışık kalan safsızlıklar, hemiselülozlar, lignin, mum, pektin vb. gibi maddelerin ortadan kaldırılmasına yardımcı olmaktadır.

Kimyasal uyumlaştırıcı (bağdaştırıcı) kullanma yöntemi de arayüzey adezyonunu iyileştiren önemli kimyasal yöntemlerden biridir. Bu yöntemde, elyaf ve matris arasında bir kimyasal bağ köprüsü oluşturan bir bileşik ilave edilir. MA, malzemeler arasındaki yapışmayı iyileştirmek amacıyla plastik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir bağdaştırıcıdır.

Kullanılabilirlik ve geliştirilmiş özelliklerine rağmen PLA'nın tokluğu, yapısal bir malzeme olarak uygulanabilirliğini sınırlar. Polimer harmanlama, geniş uygulama

yelpazesi için kolay ve uygun maliyetli bir malzeme üretme yöntemidir. Termoplastik elastomerlerin yumuşak segmentleri, tokluğu artıran süneklik ve esneklik kazandırmaktadır; diğer yandan, termoplastik elastomerlerin sert segmentleri PLA'nın dayanımı ve modülünü mümkün olduğu kadar korumaktadır. PLA ile harman yapılabilecek potansiyel polimerler, PLA'ya kıyasla üstün süneklik, tokluk ve darbe dayanımının yanı sıra yüksek erime dayanımı ve iyi işlenebilirliğe sahip diğer biyopolimerler veya sentetik polimerlerdir. PLA'nın kristalleşmesi ve tokluğunu geliştirmek amacıyla biyo TPU ve diğer bir biyo polimer olan PBS harman olarak kullanılabilir [128].

Bu tez çalışmasında kullanılan, kimyasal yüzey işlemleri arasından alkalizasyon ve silanizasyon uyumlulaştırıcı olarak MA, harman olarak TPU ve PBS hakkında aşağıda kısaca bilgi verilmiştir.

3.6.1. Silan Yüzey İşlemi

Silanlama, arayüzey yapışmasını iyileştiren önemli bir kimyasal modifikasyon yöntemidir. İşlemin başlangıç aşamasında, mevcut nem ve hidrolize edilebilir alkoksi grupları kullanılarak silanoller oluşturulur [32]. Silan birleştirme ajanları, bir ucu elyaf yüzeyindeki hidroksil gruplarıyla reaksiyona girerek selüloz-O-Si- bağı ve diğer ucu matris üzerindeki fonksiyonel kısımlarla reaksiyona girebilecek şekilde aralarında bir köprü görevi gören farklı fonksiyonel gruplara bağlı, bir silikon atomuna sahip hidrofilik bileşiklerdir [18]. Sonuç olarak, kompozitin arayüzü boyunca moleküler süreklilik oluşur ve elyafın matrise doğru şişmesini engellemek için bir hidrokarbon zinciri elde edilir [129].

3.6.2. Alkali Yüzey İşlemi

Merserizasyon olarak da adlandırılan alkali işlemi, doğal elyafların matrise yapışma özelliklerini iyileştirmek için en basit, en ekonomik ve etkili yüzey işlemlerinden biridir. Bu yöntemde, doğal elyafların selülozik moleküler yapısı sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak modifiye edilmektedir. Yüksek oranda paketlenmiş kristalli selüloz düzeninin oryantasyonu, selüloz mikro moleküllerinin ayrıldığı ve

boşlukların su molekülleri ile doldurulduğu amorf bölgeler yaratılarak değiştirilir [129]. Alkaliye duyarlı OH grupları parçalanır ve elyaf yapısından çıkarılır, kalan reaktif moleküller tarafından selüloz moleküler zincirleri arasında bir elyaf hücresi - O-Na grubu oluşturulur. Bu nedenle hidrofilik OH gruplarının sayısı azalır, elyafın neme karşı direnci artar ve belli miktarda hemiselüloz, lignin, pektin, mum, yağ dışarı atılır [129]. Lee vd. tarafından hazırlanan rapora göre alkali muamele, selüloz elyaflarının ağ yapısındaki hidrojen bağına gidermek ve böylece elyafların yüzey pürüzlülüğünü artırmak için oldukça verimli yaklaşımdır. Elyafların yüzeyleri temiz ve düzgün hale gelir, bu da hücreler arasındaki gerilim transfer kapasitesini artırır. Lignoselülozik yapının elyaflı bileşenlerinin gereğinden fazla parçalanmasını önlemek için optimum bir alkali konsantrasyonu elde edilmelidir [130], çünkü yüksek konsantrasyonlar elyafları zayıflatabilir ve zarar verebilir [131]. Optimum bir alkali konsantrasyonu ile, elyafların çapı azalır, bu da artan etkili elyaf yüzey alanı ve en-boy oranı (uzunluk/çap) nedeniyle daha iyi yapışma sağlamaktadır [132].

3.6.3. Uyumlaştırıcı

Farklı uyumlaştırıcı ajanları arasında, MA en yaygın kullanılanıdır. MA, yalnızca elyafın amorf bölgesindeki hidroksil grupları ile bir esterleşme reaksiyonuna girmekle kalmayıp, aynı zamanda polimer matrisi ile reaksiyona girebildiği ve böylece arayüz boyunca kovalent bağların oluşumuna katkıda bulunduğu için bir birleştirme maddesi görevi görmektedir [133]. MA genellikle düşük toksisitesi, kolay kullanımı ve normal serbest radikal eriyik aşılama koşullarında homopolimerizasyon eğilimi göstermemesi nedeniyle tercih edilir [134]. Genel olarak literatür, uyumlaştırıcı olarak MA kullanıldığında dayanım ve kopma uzaması değerlerinde iyileşmeler bildirmektedir [135–137]. Matris polimerinin MA aşı kopolimerizasyonu veya ikinci fazın maleasyonu olarak iki şekilde kullanılabilir. Bununla birlikte, üretim süreci, moleküler ağırlığı, asit içeriğini, kimyasal bileşimi ve arayüz özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilecek bir değişikliğe neden olabilmektedir [138].

3.6.4. Harman Uygulaması

PLA karışımlarının geliştirilmesi, PLA kullanımını çeşitli mühendislik ve biyomedikal uygulamalarında kullanımını geniş ölçüde genişletebilir. PLA'nın dayanım ve modül değerlerinden çok fazla ödün vermemek için PLA'nın termoplastik elastomerler ile harmanlama işlemi çözüm olabilmektedir.

3.6.4.1. TPU

TPU'nun moleküler konfigürasyonu, polarite farklılıklarından dolayı sert ve yumuşak segmentleri içerir. TPU'lar formülasyonundaki polieter ve poliester yapılarının PLA ile iyi bir uyumluluğa sahip olması nedeniyle, PLA'nın tokluğunu artırarak daha sünek bir malzeme olmasını sağlamaktadırlar [139]. Noflar vd., TPU, polyester ve polieter yapıları sahip olduğundan PLA/TPU karışımının iyi biyouyumluluk, biyo-kararlılık, biyolojik bozunabilirlik ve iyi mekanik özelliklere sahip olduğunu bildirmiştir [20].

3.6.4.2. PBS

PLA'nın tokluğunu ve kristalleşmesini iyileştirmek amacıyla PBS kullanılmaktadır. Biyo-bazlı PBS, iyi tokluk, yüksek kopma uzaması ve daha düşük camsı geçiş sıcaklığı ile biyolojik olarak parçalanabilirliğe sahip alifatik bir polyesterdir. PBS, iyi esnekliğe, darbe dayanımına, kolay işlenebilirliğe ve yüksek termal ve kimyasal dirence sahiptir. Hassan vd., farklı PLA/PBS karışım oranlarıyla yüksek karışabilirlik bildirmiştir [21]. Saeed vd., odun talaşı takviyeli PLA/PBS harmanını incelemişler ve biyo-kompozitlerde elyaf-matris arasındaki arayüz kuvvetlendirmesini ortaya çıkararak çekme özelliklerini arttırdığını bildirmişlerdir [140].

3.7. BİYO-KOMPOZİTLERDE BOZUNMA

Sanayi devrimi, çoğu toplumun yaşam standartlarını artırmakla birlikte optimize edilmiş malzeme ve enerji ürünleri açısından insanlığa hayal edilemeyecek faydalar sağlamış, ancak aynı zamanda çevresel dengesini de tehlikeye atmıştır. Birçok alanda

sağladıkları kolaylıklar sebebiyle plastik ürünlerin kullanımı oldukça yaygındır. Atık grubu içerisindeki plastikler, eskimeye karşı yüksek direnç ve minimum biyolojik bozunma gösterdiklerinden çevremiz ve aynı zamanda deniz ekosistemi için de büyük sorun teşkil etmektedir.

Biyopolimerleri fosil yakıt türevli polimerlerden ayıran temel özellik, biyobozunurluk ve sürdürülebilir olmalarıdır. Biyopolimerler, toprakta, kompostta veya deniz ortamında bakterilere maruz kalarak bozulabilirler ayrıca, topraktaki bakteriler tarafından parçalanabilir olma özelliklerinden yararlanılarak atık bertarafına tabi tutulması, geleneksel yakmaya kıyasla CO₂ emisyonunu önemli ölçüde azaltmaktadır [141]. Bu nedenle, küresel ısınmanın önlenmesi açısından biyolojik olarak parçalanabilen biyopolimerlerin kullanımı oldukça önemlidir. Doğal elyaflar ucuz ve biyolojik olarak parçalanabilir olduğundan, biyoliflerden ve biyopolimerlerden elde edilen biyolojik olarak parçalanabilen kompozitler, ciddi çevre sorunlarının çözümünde bir katkı sağlayacaktır. Biyolojik olarak parçalanabilen biyo-kompozitler, geleneksel petrol türevi plastiklerle ilişkili atık bertaraf sorunlarına olası bir çözüm sunmaktadır.

3.7.1. Bozunma Türleri

Biyolojik bozunma, canlı organizmalarla ilişkili enzimlerin ve/veya kimyasal bozulmanın etkisiyle gerçekleşir. Bu olay iki adımda gerçekleşir. Birincisi, polimerlerin abiyotik reaksiyonlar, yani oksidasyon, fotodegradasyon veya hidroliz ikincisi ise biyotik reaksiyonlar, yani mikroorganizmalar tarafından bozunmalar yoluyla daha düşük moleküler kütlelere parçalanmasıdır [30]. Biyobozunurluk, yalnızca polimerin kaynağına değil, aynı zamanda kimyasal yapısına ve çevresel bozulma koşullarına da bağlıdır [30]. Bir başka tanımla, biyolojik olarak parçalanabilen polimerler, belirli bir süre içinde öncelikle mikroorganizmaların CO₂, metan, inorganik bileşikler veya biyokütle içindeki enzimatik etkisiyle bozunma yeteneğine sahiptirler [45]. Biyobozunurluk sıcaklık, basınç ve nem tarafından yönetilen belirli koşullar altında sağlanır. Biyobozunur polimerler karbon kaynaklarına ve elde edilme yöntemlerine göre enzimatik olarak bozunabilenler ve hidrolitik olarak bozunabilenler şeklinde iki ana başlık altında toplanır. Hidrolitik

bozunma, üretilen hidroksi asitlerin karboksilik gruplarının daha fazla hidrolizi katalize ettiği otokatalitik bir süreçtir [142]. Polimerik malzemeler, salgıladıkları enzimler sayesinde ortamdaki mikroorganizmalar tarafından parçalanabilirler. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan polimerik biyomalzemeler, vücut sıvıları ve dokuları ile temas halinde çeşitli enzimler tarafından oksidasyon veya hidroliz yoluyla parçalanabilir.

3.7.2. PLA ve Biyo-kompozitlerinin Biyobozunması

PLA'nın biyobozunması algler, mantarlar ve bakterilerin varlığında doğal olarak gerçekleşir. Tamamen biyolojik olarak parçalanabilen PLA H₂O, CO₂ ve inorganik bileşiklere ayrılır ve işlem sırasında gübre olarak kullanılabilen bir miktar biyokütle üretilir [143]. PLA'nın biyobozunması, yüzey bozunması (heterojen) ve molekül içi bozunma (homojen) olmak üzere iki aşamada gerçekleşir. PLA için biyolojik bozunma, uzun polimer zincirini tam olarak karboksilik asit ve alkol olarak bilinen kısa oligomerlere, monomerlere ve dimerlere bölen ester bağlarının emisyonu yoluyla gerçekleşir [144]. Bu kısa birimler, mikroorganizmaların hücre duvarından geçerek biyokimyasal bozunmalarına yol açabilir. PLA bozunması, moleküler ağırlık, kristallik, saflık, sıcaklık, pH, termal karboksil veya hidroksil gruplarının varlığı, su geçirgenliği ve enzimler, bakteriler veya inorganik içerebilen katalitik olarak hareket eden katkı maddeleri gibi bir dizi faktöre bağlıdır [145]. Amorf yapı kristal yapıya göre bozunmaya daha yatkın olduğundan, PLA'nın yapısı da biyolojik bozunma hızı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [53].

Doğal elyaf bazlı polimerik kompozitlerin biyobozunurluğu, doğal ayrışma, hızlandırılmış ayrışma, normal bahçe topraklarında veya kompostlarda toprağa gömme, nem veya kimyasallar ve mikroorganizmalar tarafından bozunma ve benzeri gibi farklı yöntemler kullanılarak incelenmektedir. Hızlandırılmış yaşlandırma, kompozit numuneleri kontrollü bir şekilde ultraviyole radyasyona, neme ve sıcaklığa maruz bırakarak doğal çevre koşullarını ve uzun süreli dış mekân maruziyetinin yıkıcı etkilerini taklit eden yaşlandırma odalarında gerçekleştirilir. Sawpan vd., farklı elyaf içeriklerine (ağırlıkça % 0, 10, 20 ve 30) sahip enjeksiyonla kalıplanmış kenevir elyafi takviyeli PLA biyo-kompozitler, 60 °C'de 12 saatlik döngüsel UV ışığı

özelliklerdeki değişiklikleri incelemişlerdir. Kompozitlerin genel mekanik özellikleri, döngü sayısı 8'den 64'e çıktıkça azalma göstermiştir. Buna karşılık, ağırlıkça % 30 elyaftan oluşan kompozitlerin eğilme dayanımı ve eğilme modülünün 64 döngüden sonra maksimum olduğu bulunmuştur. Suyun emilmesi, elyaf bütünlüğünün bozulması, PLA matrisinin bozulması, çatlak ve gözeneklerin oluşumu, PLA biyo-kompozitlerinin mekanik özelliklerindeki azalmanın ana nedenleri olarak bulunmuştur [146]. Rajesh vd., sisal elyafı takviyeli PLA işlenmemiş ve alkali ile işlenmiş kompozitlerinin biyolojik bozunma oranını, toprağa gömme testinden önce ve sonra ağırlık kaybını, mekanik dayanım ve yüzey pürüzlülüğünü değerlendirmişlerdir. Sonuçlar, işlenmemiş kompozitlerin işlenmiş kompozitlerden çok daha hızlı bozunduğunu ortaya çıkarmıştır. Örnekleri 90 gün toprakta beklettikten sonra % 25 elyaf içeriğine sahip işlenmemiş için % 15,20, işlenmiş kompozitlerde ise sadece % 5,56 ağırlık kaybı, çekme dayanımlarında sırasıyla saf PLA, işlenmemiş ve işlenmiş kompozitler için düşüş sırasıyla % 26,5, % 54 ve % 56,31'dir. PLA ve kompozitlerinin toprakta makul bir hızda bozunmaya tabi tutulabileceği doğrulanmış ve ayrıca bir zaman dilimi içindeki bozunma miktarının, elyaf ilavesinin yanı sıra alkali elyaf muamelesi ile kontrol edilebileceği belirtilmiştir [147]. Alimuzzaman vd. çalışmasında, keten takviyeli PLA biyo-kompozitlerinin biyobozunurluğu kompost toprağa gömme testi ile araştırmışlardır. 120 gün sonra PLA ve keten elyaflarının ağırlık kaybının sırasıyla % 3,08 ve % 91,41 olduğu bulunmuştur. Saf PLA ve PLA/Keten biyo-kompozitlerinin eğilme, darbe dayanımı ve ağırlık kaybı yüzdesi bozunmayla birlikte önemli ölçüde azalmıştır. Bu sonuçlar, biyo-kompozitlerin bozulmuş yüzeyinde birçok büyük delik ve çatlağın varlığını gösteren SEM gözlemleri ile doğrulanmıştır. Keten biyo-kompozitlerinin yüksek su emme oranının, daha fazla biyobozunurluğa yol açtığını rapor etmişlerdir [148].

3.8. BİYO-KOMPOZİT ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Kompozit malzemelerinin özelliklerinin istenilen şekle dönüştürülmesi için uygun bir üretim sürecinin seçimi, büyük önem taşımaktadır. En uygun üretim sürecini seçmek için matris ve takviye elyafın özellikleri dikkate alınarak ön değerlendirmeler yapılır. Üretim tekniğinin seçimini malzemenin termoset ya da termoplastik oluşu, parçanın geometrisi ve boyutları gibi kriterler belirlemektedir. Ayrıca, belirli bir ürün

için yöntem seçimi malzemeye, ürün tasarımına ve uygulamaya bağlıdır [149]. Ana üretim tekniklerinden bazıları tablo 3.5'te gösterilmiştir ve yaygın olarak kullanılan bazı imalat yöntemleri aşağıda açıklanmıştır.

Çizelge 3.5. Doğal elyaf-polimer kompozit malzeme üretim teknikleri.

Doğal elyaf-Termoset kompozitlerin işlenmesi	Doğal elyaf-Termoplastik kompozitlerin işlenmesi
El yatırma	Ekstrüzyon
Basınçlı kalıplama	Enjeksiyon kalıplama
Transfer kalıplama	Termoforming
Reçine transfer kalıplama	Basınçla kalıplama
Enjeksiyon kalıplama	Soğuk presleme
Pultrüzyon	Filament sarma
Döküm kalıplama	Köpük kalıplama
Basınçlı torba kalıplama	Rotasyon kalıplama

3.8.1. El Yatırması

Temel olarak kumaş katmanlarının veya katların kalıba manuel olarak yerleştirilmesini ve bir laminant yığını oluşturmak için reçine matrisinin ardından uygulanmasını içermektedir. Islak kompozit daha sonra reçineyi homojen bir şekilde dağıtmak, sıkışan havayı çıkarmak, takviye ile matris arasında daha iyi etkileşimi sağlamak ve istenen kalınlığı elde etmek için el silindirleri kullanılarak yuvarlanır, fırçalanır veya ezilir [150].

3.8.2. Basınçlı Kalıplama

Genelde uzun veya kısa elyafı, hatta rastgele yönlendirilmiş termoplastik ve termoset matrisler için kullanılan yüksek hacimli kompozit parçalar için en yaygın seçimdir. Matris ve elyaf hasır sabit alt kalıba yerleştirilir ve matrisin erime sıcaklığına kadar ısıtılır. Eriyen matris, elyaf hasırın yüzeyi üzerinde eşit olarak yayılır. Karışım daha sonra üst kalıp hidrolik vasıtalarla aşağı indirilerek basınçla iki kalıp arasında preslenir. Bir süre sonra kalıplar ayrılır ve kompozitler çıkarılır [53].

3.8.3. Reçine Transfer Kalıplama

Mekanik olarak kenetlenmiş, kapalı bir kalıp içinde uzun veya dokuma elyaf gibi çoklu elyaf takviyeli kompozit üretimi için tasarlanmıştır. Sıvı reçine, basınç altında bir kalıba enjekte edilir ve bazı durumlarda vakumlanır, daha sonra polimerizasyon işlemi boyunca korunur [138].

3.8.4. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon kalıplama, geliştirilmiş mekanik dayanım ve sertliğe sahip termoplastik polimer takviyeli kompozitler için kullanılır. Genellikle pelet biçiminde beslenen matris ve elyaf malzemesinin ısıtıcılar yardımıyla eritilerek karıştırılması ve mekanik tek veya çift vida yardımıyla ilerletilerek kalıp açıklığından akışa zorlanması işlemidir. Ekstrüzyon, PLA ve selüloz bazlı polimerler gibi yenilenebilir polimerler için etkili bir şekilde kullanılabilen bir yöntemdir [53]. Üstün malzeme performansını hedeflemek için iyi elyaf dağılımı çok önemlidir ve çift vidalı ekstrüzyon, iyi elyaf dağılımı elde etmek için uygun bir işlemidir.

3.8.5. Enjeksiyon kalıplama

Enjeksiyon kalıplama, termoplastik otomotiv parçalarının büyük çoğunluğu için kullanılan başlıca işleme yöntemidir. İyi boyutsal kararlılık ve mükemmel yüzey kalitesi ile yüksek üretim hızlarında karmaşık şekiller ve geometriye sahip parçalar üretilebilir. Temel prensip olarak enjeksiyon kalıplama makinesi bir enjeksiyon ünitesi ve bir sıkıştırma ünitesinden oluşmaktadır [151] Enjeksiyon ünitesi, ısıtılmış silindirik bir namlu ve namlu içinde dönen bir vidadan oluşmaktadır. Katı polimer yumaklar veya granüller, hazneye beslenir ve dönen vida ile ileri doğru hareket ettirildikçe erimeye başlarlar ve sonunda homojen bir sıvı polimere dönüştükten sonra küçük bir haznede toplanırlar [152]. Gerekli miktarda sıvı polimer toplandıktan sonra vida dönüşü durur ve vida sıvı polimeri sıkıştırma ünitesinde bulunan kapalı kalıp boşluğuna akmaya zorlar [153]. Kalıp boşluğu, polimer parçasının ortalama sıcaklığı polimerin katılma sıcaklığının altına düştükten sonra kalıp açılır ve parça dışarı çıkarılır.

3.9. BİYO-KOMPOZİTLERİN POTANSİYEL UYGULAMALARI

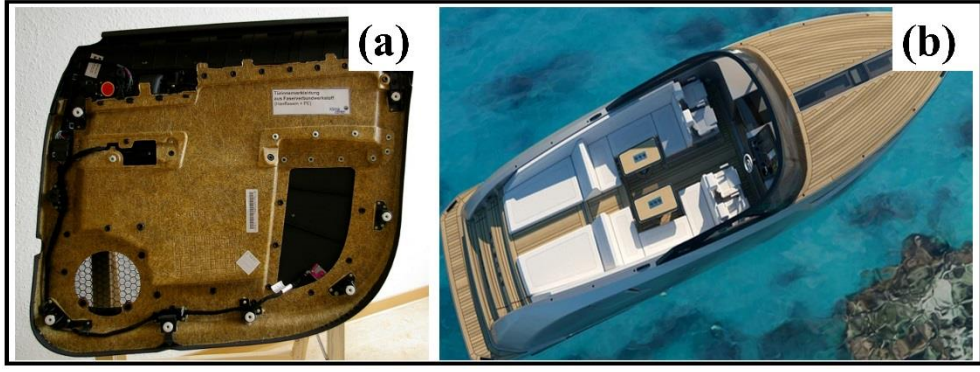
Son yıllarda, küresel ısınma, sınırlı karbon ve enerji kaynaklarının korunması, petrol hammaddelerindeki maliyet artışı ve yenilenebilir kaynaklar kullanmaya artan tüketici ilgisi, sürdürülebilir malzeme üretimini oldukça hızlandırmıştır [141]. Doğal elyafların bolluğu, bulunabilirliği ve düşük maliyeti, biyo-kompozitleri çeşitli endüstriyel uygulamalar için çok çekici hale getirmiştir. Ayrıca çevresel etki, enerji tasarrufu, izolasyon ve ses yalıtımı konularında oldukça olumlu sonuçlar vermektedirler. Yeşil kompozitler, çevresel sürdürülebilirliğin teşvik edilmesi ve uygulanması nedeniyle tarımsal ürünler, otomotiv, havacılık, inşaat, alev geciktiricilik, tıbbi uygulamalar, tüketici ve spor malzemeleri ve paketlenme gibi çeşitli alanlarda ilgi görmektedir [154]. Bu uygulamalardan bazılarını aşağıda yer verilmiştir.

3.9.1. Gıda Endüstrisi

Petrol bazlı ambalaj malzemelerinin biyobazlı filmler ve kaplarla değiştirilmesi, daha sürdürülebilir ve daha yeşil olması nedeniyle rekabet avantajı sağlayabilir. Biyopolimerler gıda ile ilgili uygulamalarda, özellikle üç ana alanda faydalıdır: gıda paketlenme, gıda kaplama ve bir de gıda ve kapsülleme için yenilebilir filmler [141].

3.9.2. Ulaşım Araçları

Otomotiv sektöründe düşük yoğunluklu hafif malzemelerin kullanılması yakıt ve maliyet tasarrufu sağlamasından dolayı doğal elyaf takviyeli polimerler bu sektör için uygun bir uygulama potansiyeline sahiptir. Cam elyaflara kıyasla doğal elyaflar, otomotiv sektöründe önemli bir özellik olan daha iyi çarpma emilimi ve daha iyi akustik ve ısı yalıtımı sağlar. Bu alandaki potansiyel uygulamalar koltuk kaplaması, raflar, koltuk altları, koltuk arkası minderleri, koltuk başlıkları, zemin altı gövde panelleri, kapı paneli ekleri, kolçaklar vb. gibi iç yapılardır [155]. Şekil 3.11'de kenevir elyafı takviyeli araba kapısı ve bot gövdesi örneğine yer verilmiştir.



Şekil 3.11.(a) kenevir/polietilenden yapılmış araba kapısının iç halısı [156], (b) kenevir/biyo-reçineler ve geri dönüştürülebilir PET kullanılarak yapılmış bot gövdesi [157].

3.9.3. Tıp

Tıp alanında kullanılacak biyo kompozitlerin kullanılmadan önce insan vücudu tarafından iltihap, alerji veya toksisite gibi herhangi bir olumsuz tepkiye neden olmaması için bazı gereksinimleri karşılamalıdır. Bu nedenle, bir biyomedikal cihazın başarılı bir şekilde geliştirilmesi için biyoyumluluk gereklidir [158]. Biyo-kompozitlerin biyotıp için kullanımında daha çok yeni olmasıyla beraber [159] dikişlerde, hücre kültürü için kaplamalarda ve ilaç dağıtım matrislerinde ve ayrıca bağlar, kemik, kırıkta, deri ve damar mühendisliği için 3D ölçeklendirme gibi uygulamalar için kullanılmaktadır [160]. Açık potansiyelleri göz önüne alındığında, biyo-kompozit malzemelerin biyotıpta kullanımlarının artması beklenmektedir.

3.10. BİYO-KOMPOZİTLERİN EKONOMİK YÖNLERİ VE ÇEVRESEL SÜRDÜRÜLEBİLİRLİĞİ

Yeşil kompozitlerin birçok uygulamada sentetik kompozitlere uygun bir alternatif olduğu kanıtlanmıştır. Düşük üretim maliyetleri, yaygın bulunabilirlik, azaltılmış çevresel etkiler ve yüksek özgül dayanım ve sertlik, yeşil kompozitlerin geleneksel cam, karbon, Kevlar ve diğer insan yapımı kompozitlere göre sağladığı avantajlardan sadece birkaçıdır. Yeşil kompozitler nem emilimi, ultraviyole (UV)'ye maruz kalma, biyolojik bozunma, sıcaklık ve hava etkileri gibi durumlarda mekanik özelliklerinden ödün vermektedirler. Doğal elyafların hidrofilik doğası, nem emilimini teşvik ederek

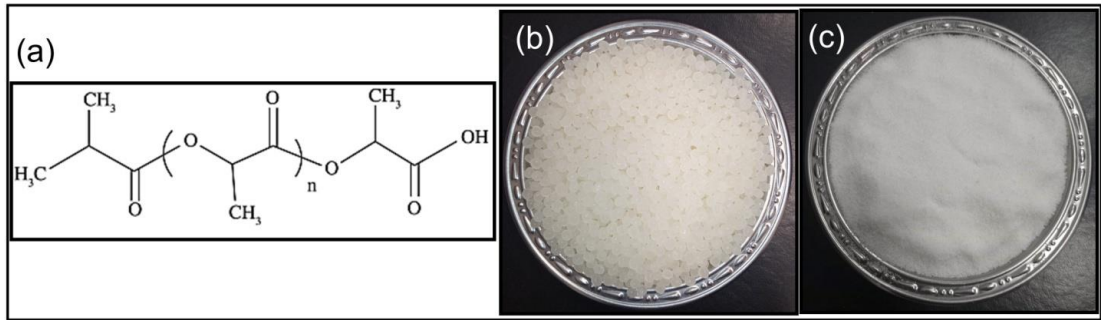
elyafların şişmesine ve kompozitin yapısal bütünlüğünden ödün vermesine neden olur. UV, polimer matrisler içindeki kovalent bağları kırarak ve polimer yüzeyinde foto-oksidasyonu teşvik ederek kompozitleri zayıflatır. Biyobozunma, mikroorganizmalar enzimatik reaksiyonlar yoluyla organik polimerleri parçaladığında meydana gelir, ancak biyobozunma genellikle çevre dostu bir imha aracı olarak olumlu görülmektedir.

Karbon, aramid ve cam gibi yapay elyafların, onlarca yıllık ileri teknoloji çalışması sonucu geliştirilmesinden sonra, özellikle otomotiv endüstrisinde cam elyafların yerine kenaf, keten, jüt, kenevir ve sisal gibi doğal elyafların aday olması oldukça dikkat çekicidir [45]. Joshia vd. doğal elyaf ve cam elyaf kompozitlerin karşılaştırmalı yaşam döngüsü çalışmalarını değerlendirmiş ve çevresel performanslarının kilit faktörlerini tespit etmişlerdir. Çevresel etkiler göz önünde bulundurulduğunda, doğal elyaf kompozitlerin cam elyaf kompozitlere göre birçok durumda üstün olduğu sonucuna varmışlardır: (a) doğal elyaf üretimi cam elyaf üretimine kıyasla daha düşük çevresel etkilere sahiptir; (b) doğal elyaf kompozitler, kirletici baz polimer içeriğini azaltarak eşdeğer performans için daha yüksek elyaf içeriğine sahiptir; (c) hafif olduklarından doğal elyaf kompozitler yakıt verimliliğini artırır ve özellikle oto uygulamalarında emisyonları azaltır; ve (d) doğal elyafların ömrünün sona ermesi, geri kazanılmış enerji ile sonuçlanır [161]. Doğal elyafların kullanımı ağırlığı % 10 ve üretim için gereken enerjiyi % 80 azaltırken, maliyeti cam elyaf takviyeliye göre % 5 daha düşüktür [162].

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada elyaf takviyeli PLA biyo-kompozitleri üretilmesi amacıyla yerli kenevir elyafı kullanılmıştır. Kenevir bitkisi geleneksel olarak Narlısaray'da 5 ayda yetiştirilip, 2019 yılı sonbahar dönemi tarladan hasat yapılmıştır. Elyaf lar makine kullanılarak saplarından ayrılmıştır. Kullanılan matris PLA (Luminy LX175 Total Corbion) KUMRU KİMYA'dan satın alınmıştır (Şekil 4.1). [3-(2-aminoetil amino) propil] trimetoksi (APTES) silan birleştirme maddesi, Benzoil peroksit (% 25 H₂O) ve MA (Sigma-Aldrich) TEKKİM firmasından satın alınmıştır. Harman işleminde kullanılan termoplastikler, TPU ve PBS elastomerleridir. Bio-TPU (Desmopan DP.33085AU DPS300), çekme dayanımı 42 MPa, sertlik 87 Shore A ve yoğunluk 1,27 g/cm³, kopma uzaması % 680 gibi teknik özelliklere sahiptir. Bio-PBS (PTT MCC Biochem) ise, eğme dayanımı 18 MPa., yoğunluk 1,24 g/cm³, ergime noktası 84 °C gibi özelliklerle tanımlanmıştır. Kullanılan diğer tüm kimyasallar yerel ticari kaynaklardan temin edilmiştir. Şekil 4.1. PLA ve zincir yapısı gösterilmektedir.



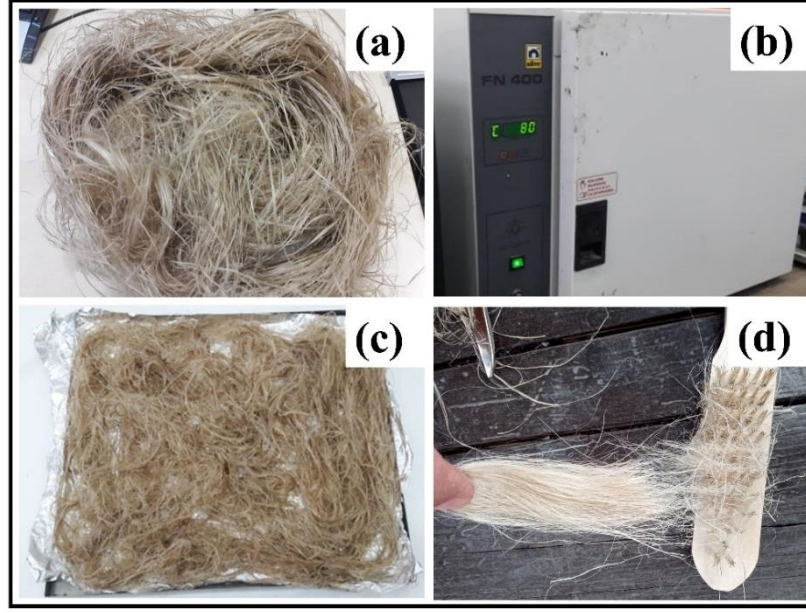
Şekil 4.2. PLA, (a) zincir yapısı, (b) granül hali, (c) toz hali.

4.1. MALZEME MODİFİKASYON VE ÜRETİM PROSESLERİ

PLA'nın zayıf yönlerini güçlendirmek hem dayanım hem ekonomik açıdan iyileştirmek için elyaf takviyesi yetersiz kalabilmektedir. Doğal elyaflar hidrofiliktir ve polimerler hidrofobiktir. Doğal elyaf takviyeli polimer kompozitlerin üretimi sırasında, doğal elyaflardaki hidroksil grubu nedeniyle elyaf-matris arasında zayıf ara yüzey bağları oluşabilmektedir. Ara yüzey boyunca matris ve elyaf arasında stres aktarıldığından, optimum takviye elde etmek için iyi bir arayüz bağı gereklidir [12]. Arayüzey bağı yapışmasını artırmak için çeşitli modifikasyon yöntemleri, örneğin: elyaf kimyasal yüzey işlemi, bağlayıcı ajan (graft), harman (blend) vb. uygulanmaktadır. Bu tez çalışmasında yüzey işlemi olarak NaOH ve APTES, bağlayıcı ajan MA, harman olarak TPU ve PBS uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışması için bahsedilen modifikasyon yöntemlerinin uygulanış metodu aşağıda sırasıyla anlatılmıştır.

4.1.1. Elyafların Hazırlanması

Çalışma kapsamında öncelikle işlenmemiş kenevir elyafları (Şekil 4.2(a)) kir, toz ve üzerlerindeki safsızlıklardan (mum, pektin vb.) arındırmak için literatürde belirtildiği şekilde [163] 80 °C'de 10 dakika boyunca sıcak su banyosunda bekletilip ardından musluk suyunda durulanmıştır. Banyo sonrası literatürde belirtildiği gibi 80 °C'de 24 saat boyunca (Şekil 4.2(b)-(c)) fırında kurutularak elyafların nemi alınmıştır. Daha sonra elyaflar ince metal fırça yardımıyla özenli bir şekilde taranarak (Şekil 4.2(d)) elyaf çapı 50-150 µm çapa düşürülmüştür. Elyaf çapları ekstürüder cihazı üzerindeki lazer optik okuyucu ile ölçülmüştür.



Şekil 4.3. Kenevir elyafı hazırlama aşamaları (a) elyafın ham hali, (b) fırınlama işlemi, (c) fırınlama sonrası, (d) tarama işlemi.

4.1.1.1. Alkali Yüzey İşlemi

Kenevir takviyeli PLA biyo-kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek ve geliştirmek amacıyla kenevir elyaflarına NaOH işlemi uygulanmıştır. Ön hazırlığı tamamlanmış elyaflar daha sonra literatürde [163] belirtildiği gibi, % 5 NaOH + % 95 saf su karışımından oluşan solüsyonda 20:1 (çözelti:elyaf) oranında 30 dk. oda sıcaklığında bekletilmiştir. Ardından saf su kullanılarak pH ~7.0 oluncaya kadar (Şekil 4.3) tekrarlı olarak yıkanmıştır. Bu sayede elyafların yüzeylerinde muhtemel bulunabilecek yabancı partiküller temizlenmiştir. Daha sonra elyaflar 48 saat boyunca 80 °C fırında kurutulmuştur [163].



Şekil 4.4.Elyafırlara uygulanan yüzey işlemleri ve pH ayarlaması.

4.1.1.2. Silan Yüzey İşlemi

Silan uygulaması için, literatürde [164] belirtildiği gibi, elyaflar % 2 APTES/etanol karışımından oluşan çözelti içine daldırılarak 2 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir (Şekil 4.3). Ardından etanol kullanılarak tekrarlı olarak yıkanmıştır. Daha sonra, elyaflar 4 saat boyunca 80 °C'de fırında kurutulmuştur.

4.1.2. Kenevir Elyafı-PLA Matris Karışımı

Yüzey işlemlili ve işlemsiz elyaflar 48 saat boyunca fırınlama işleminden sonra 5-8 mm uzunluğunda (Şekil 4.4 (a)) kısa elyaflar halinde kesilmiştir. Kesme işlemleri esnasında olası mikro partikül ve yabancı maddelerin karışmaması için temiz bir ortam sağlanarak işlemlerin her aşamasında cerrahi eldiven kullanılmıştır. Kırpılan elyafların ortamdaki alabilecekleri muhtemel nem ortadan kaldırmak için 24 saat 80 °C'de tekrar fırınlanmıştır (Şekil 4.4(b)). Kompozit numunelerin optimum teknik ve ekonomik özelliklerine ulaşmak için en uygun oran olduğundan kenevir elyafı ilavesi ağırlıkça % 30 alınmıştır [36]. Karabük Üniversitesi Teknoloji Fakültesinde bulunan mikronizer yardımıyla PLA peletleri toz haline getirilerek 50 °C'de 48 saat fırınlanmıştır. Elektronik tartı (0.0001 g) ile tartılan elyaflar ve matris, mekanik karıştırıcıya (Şekil 4.4 (c)) yerleştirilerek, kümelenmeyi önlemek ve homojen bir dağılım (Şekil 4.4(d)) elde etmek için 30 dk. karıştırılmıştır. Çizelge 4.1'de biyo-kompozit malzeme üretiminde kullanılan malzemeler ve % oranları gösterilmektedir.

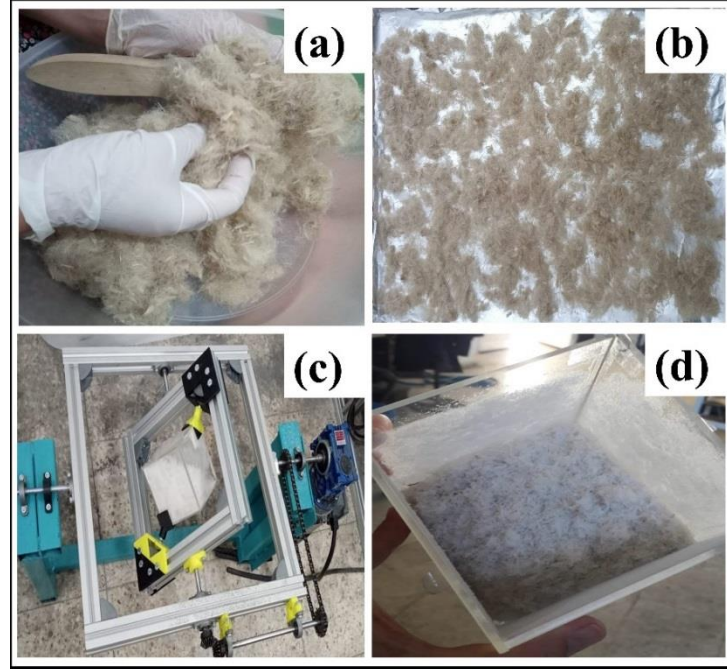
4.1.3. Uyumlaştırıcı Ajan Kullanımı

MA uyumlaştırıcı ajan olarak ağırlıkça % 3 ve serbest radikal başlatıcısı olarak % 0,5 Benzoil Peroksit (BPO) üretim aşamasında, çift vidalı ekstrüder cihazının besleyici haznesinden ilave edilmiştir.

4.1.4. Harmanlama İşlemi

Bu tez çalışmasında, kristalleşmeyi ve tokluğu iyileştirmek amacıyla biyo TPU (kenevir/PLA/TPU) ve biyo PBS (kenevir/PLA/PBS) yeşil biyopolimerleri

ekstrüzyon işlemi sırasında işlemsiz kenevir elyafı ve PLA karışımına harman olarak eklenmiştir.



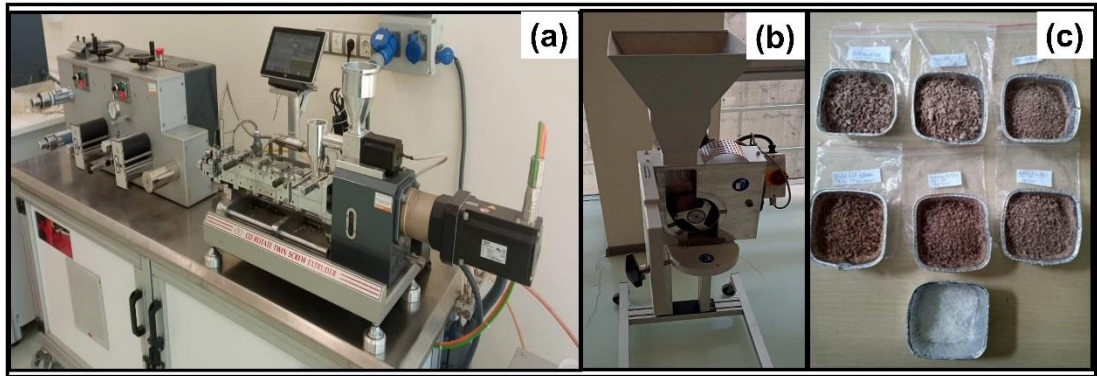
Şekil 4.5. Elyafların (a) kırılma sonrası ayrılması, (b) kırılma sonrası fırınlanması (c) PLA ile karıştırma işlemi, (d) mekanik karıştırma sonrası elyaf-PLA karışımı.

Çizelge 4.1. Biyo-kompozit üretiminde kullanılan malzemeler ve % oranları.

Malzeme	Kod	Ağırlık (%)						
		Elyaf	APTES	NaOH	Malei/ Benzoil peroksit	TPU	PBS	Elyaf/ PLA
Saf Polilaktik asit	PLA							100
Kenevir/ Polilaktik asit	H/PLA	30						30/70.
Kenevir(Silan)/ Polilaktik asit	S-H/PLA	30	2					30/70
Kenevir(NaOH)/ Polilaktik asit	N-H/PLA	30		5				30/70
Maleik Anhidrit/Kenevir /Polilaktik asit	M-H/PLA	30			3 / 0,5			30/66,5
Termoplastik poliüretan/Kenevir/ Polilaktik asit	T-H/PLA	30				5		30/65
Polibutilen suksinat/Kenevir /Polilaktik asit	P-H/PLA	30					5	30/65

4.1.5. Biyo-kompozit Numunelerin Üretimi

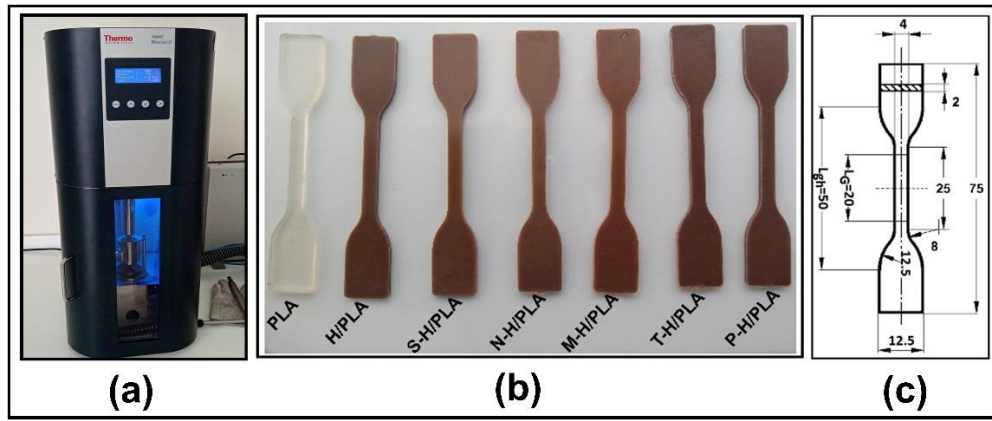
Biyo-kompozit numune üretiminin ilk aşamasında PLA ve işlenmemiş ve işlenmiş elyaf takviyeli PLA kompozit numuneleri, Hitit Üniversitesi Bilimsel Teknik Uygulama ve Araştırma Merkezinde (HÜBTUAM) bulunan çift vidalı ekstrüder (GM/Twin16, Türkiye) (Şekil 4.5 (a)), cihazı yardımıyla eritilip, karıştırılarak hazırlanmıştır. Bu işlemde ekstrüder vida dönüş hızı 150 rpm, bölüm sıcaklıkları 160, 160, 170, 180, 25°C olarak ayarlanmıştır. Doğal kenevir elyaflarının düşük yoğunluğu nedeniyle ekstrüzyon işlemi sırasında haznenin beslenmesi manuel olarak yapılmıştır. Numune üretimi sırasında, % 30 oranında yüksek elyaf yüklemesi yapıldığından filament çıkış bölümünde tıkanıklık oluşmuştur. Çözüm olarak, ekstrüderin çıkış bölümü açılarak filament formu çıkışı inaktif edilmiş ve malzeme yığın (bulk) halinde elde edilmiştir. Bu işleme bağlı olarak, ekstrüzyon sonrası malzeme kırılıp pelet formuna getirilmekten ziyade öğütücü (Şekil 4.5(b)) kullanılarak granül (Şekil 4.5(c)) formuna getirilebilmiştir. Öğütme işlemi sonrasında malzeme çok farklı boyutlarda parçacıklar olarak elde edilmiştir. Elyaf-matris kütle oranını değiştirmemek için numune üretiminde yığın malzemenin tamamı kullanılmıştır.



Şekil 4.6. Kompozitlerin üretiminde kullanılan (a) çift vidalı ekstrüzyon cihaz, (b) öğütücü, (c) granül malzeme.

Oranları Çizelge 4.1. de verilen 7 farklı malzeme karışımı ekstrüzyon işlemi sırasında ayrı olarak hazırlanmıştır. Elde edilen yedi farklı bulk malzeme 24 saat 80 °C'de fırında kurutulmuştur.

Çift vidalı ekstrüzyonu enjeksiyon kalıplama metodu takip etmektedir. Fırından alınan granül kompozitler HÜBTUAM'da bulunan laboratuvar tipi mini enjeksiyon kalıplama cihazı (Thermo Scientific HAAKE Minijet) (Şekil 4.6(a)) ile kalıplanmıştır. Enjeksiyon kalıplama parametreleri, silindir sıcaklığı 190 °C, kalıp sıcaklığı 100 °C ve kalıp boşluğunu doldurmak için 800 bar basınç kullanılmıştır. ISO 527/2-5A standardına uygun olarak elde edilen kompozit numuneler kilitli poşetlerde muhafaza edilmiştir. Plastik enjeksiyon ile üretilmiş numuneler ve boyutları Şekil 4.6(b) ve (c)'de verilmiştir.



Şekil 4.7. (a) plastik enjeksiyon kalıplama cihazı, (b) enjeksiyon işlemi sonrası üretilen numune görüntüleri, (c). numune teknik resmi.

4.2. TESTLER VE ANALİZLER

4.2.1. Fourier Dönüştürülmüş Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR, kızılötesi absorpsiyon spektrumu üreterek organik veya inorganik olan kimyasalları, bir moleküldeki kimyasal bağ türlerini (fonksiyonel gruplar) tanımlamak için kullanılmaktadır. Emilen ışığın dalga boyu, kimyasal bağın karakteristiğidir. Yüzey işlemlerinin elyafların kimyasal özellikleri üzerindeki etkilerini değerlendirmek için FTIR kullanılmıştır. FTIR spektrum analizi, bir FTIR Thermo Scientific, Nicolet iS50 Model spektrometri (Şekil 4.7) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler, 700 ile 3500 cm^{-1} arasındaki dalga sayıları üzerinde taranmıştır.



Şekil 4.8. FTIR spektrometre cihazı.

4.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC, bir polimer kompozitin ısıtma koşullarında polimerin davranışını (erime ve kristalleşme sıcaklıklarını) karakterize etmek için kullanılmaktadır. Bu nedenle, numunelerin T_g, T_c ve T_m sırasıyla camsız geçiş, kristalleşme ve erime sıcaklıklarını hesaplamak ve analiz etmek için her iki ısı kaynağının ısı çıkışındaki değişiklikler kullanılmaktadır [165].

PLA ve PLA biyo-kompozitlerinin termal özellikleri, HÜBTUAM'da bulunan DSC Mettler-Toledo/DSC/700 cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. 8-10 mg'lık numuneler, 10 °C/dk. bir ısıtma hızında ısıtılmış, 25 °C ile 200 °C sıcaklık aralığında taranmıştır. Tüm ölçümler, 50 mL/dk'lık akışla azot (N₂) atmosferi altında yapılmıştır.

Kristallik yüzdesi (X_c) Eşitlik 4.1'e göre hesaplanmıştır:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0(w)} \times 100 \quad (4.1)$$

Burada, ΔH_m^0 % 100 kristal PLA için 93 J/g [67], ΔH_m erime entalpisi, ΔH_c kristallenme entalpisi, ve w PLA'nın biyo-kompozitteki kütle oranıdır [166].

4.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX)

PLA ve geliştirilen kompozitlerin morfolojileri, Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsünde (MARGEM) bulunan SEM-EDX (CARL ZEISS ULTRA PLUS GEMINI FESEM) kullanılarak araştırılmıştır (Şekil 4.8). İşlem görmüş ve işlem görmemiş elyaf yüzeyleri, çekme kırılma yüzeyleri, aşınma yüzeyleri ve toprakta bozunma yüzeyleri incelenmiştir.



Şekil 4.9. SEM-EDX cihazı.

Elektriksel iletkenliği artırmak amacıyla SEM görüntüsü alınacak numune yüzeyleri Şekil 4.9'daki Q150R ROTARY-PUMPED SPUTTER COATER/CARBON COATHER cihazı kullanılarak altın ile kaplanmıştır.



Şekil 4.10. Kaplama cihazı.

4.2.4. Yoğunluk Testi

PLA ve biyo-kompozit malzemelerin yoğunluğunu ölçmek için suya daldırma (Arşimet) yöntemi (ASTM D 792-20) [167] uygulanmıştır. Bu prensibe göre biyo-kompozitlerin yoğunluğu Eşitlik 4.2 ye göre hesaplanmıştır:

$$\rho_s = \frac{\rho_w W_a}{W_a - W_w} \quad (4.2)$$

Burada, ρ_s kompozitin gerçek yoğunluğu, ρ_w damıtılmış suyun yoğunluğu, W_a numunenin havadaki kütlesi ve W_w numunenin sudaki kütlesidir.

4.2.5. Çekme Testi

Çekme testi için PLA ve biyo-kompozit numuneler, ISO 527/2-5A standardına göre hazırlanmıştır. SHIMADZU Autograph test cihazında (Şekil 4.10) oda sıcaklığında, 1 mm/dk. hızda tek eksenli çekme yükü uygulanarak çekme testleri gerçekleştirilmiştir. Beş numunenin ortalama değerleri ve standart sapması alınmıştır.



Şekil 4.11. Çekme cihazı

4.2.6. Sertlik Testi

Kompozitlerin sertlik değerlerini elde etmek için FV-700 FUTURE TECHCOPP Vickers sertlik test cihazı (Şekil 4.11) kullanılmıştır. Sertlik değerleri numuneler üzerinden 5 farklı bölgenin ortalaması alınarak elde edilmiştir. Tüm kompozitler için 0,3 Kg'lık (2,941 N) sabit yük uygulanmıştır.



Şekil 4.12. Vickers sertlik test cihazı.

4.2.7. Darbe Testi

Darbe enerjisi değerleri, 1 J sarkaç kullanılarak Coesfeld Material darbe test cihazı (Şekil 4.12) ile ölçülmüştür. ISO 179 Charpy çentiksiz numuneler darbe testlerine tabi tutulmuş ve darbe enerji değerleri üç numunenin ortalaması alınarak belirlenmiştir.

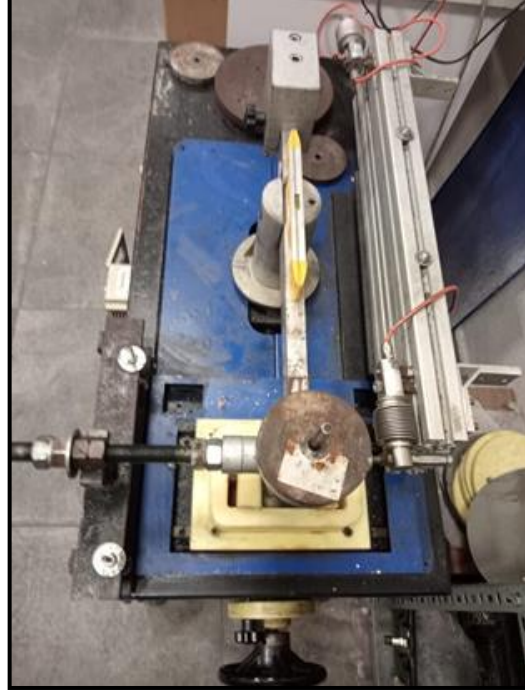


Şekil 4.13. Darbe testi cihazı.

4.2.8. Tribolojik Test

ASTM G133'e göre (Lineer Pistonlu Top-on-Düz Kayma Aşınması için Standart Test Yöntemi), kenevir elyafı takviyeli PLA'nın tribolojik testleri Lineer-Pistonlu hareket olarak gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon ile kalıplanmış numunelerin tribolojik performansı, Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Laboratuvarlarında bulunan yerli bir tribometre (TURKYUS RTW, Türkiye) (Şekil 4.13) test cihazı kullanılarak değerlendirilmiştir. Deney sonunda sürtünme katsayısı, spesifik aşınma oranı ölçülerek kaydedilmiştir. Tribo testler için kompozitlerden 17 mm x 12.5 mm x 2 mm boyutlarında numuneler kesilmiştir. Numunelerin aşınma özellikleri, yüksek sertlikte küresel bir çelik bilyeye (AISI 52100) karşı incelenmiştir. Tribo testleri, numunelerin enjeksiyon kalıplama akış yönüne paralel olarak, oda sıcaklığında, 2 Hz frekans değerinde gerçekleştirilmiştir. Kayma hızı 0,05 m/s ve kayma mesafesi 600 m olarak alınmıştır. Testlerden önce numuneler ve çelik bilye, alt tabaka ile karşı yüzey arasında eşit bir yüzey elde etmek için, No.1000 sınıfı silika karbür aşındırıcı kâğıt ile zımparalanmıştır. Testler yapılmadan önce hem kompozit numune hem de çelik bilye yüzeyleri asetonla ıslatılmış yumuşak kumaş ile silinmiştir. Her deneysel çalışmanın tamamlanmasından sonra oluşan izler aseton ile silinmiştir. Numuneler,

kuru kayma testinden önce ve sonra, yüksek hassasiyetli (0,0001 g) dijital elektronik bir terazide (Precisa XB 220A) tartılmıştır. Ayrıca, 0,05 m/s'lik kayma hızı çok düşük olduğundan, pim ve numune arasındaki temas noktasındaki sıcaklığın etkisi ihmal edilebilir olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.14. TURKYUS RTW aşınma test cihazı.

Kompozitlerin SWR ve COF değerleri Eşitlik 4.3'e göre hesaplanmıştır:

$$SWR = \frac{\Delta m}{PLF_n} \quad (4.3)$$

Δm aşınma miktarı (g), P yoğunluk (g/cm^3), L kayma mesafesi (m), ve F_n normal kuvvet (N).

Numunelerin sürtünme katsayısı Eşitlik 4.4'e göre hesaplanmıştır:

$$\mu = \frac{F_f}{F_n} \quad (4.4)$$

F_f sürtünme kuvveti (N) ve F_n normal kuvvet (N).

4.2.9. Su Emme Testi

Biyo-kompozitlerin biyolojik olarak parçalanabilir özelliklerini etkileyen önemli faktörden birisi de su absorpsiyonudur. Bu nedenle, bu çalışmada hazırlanan biyo-esaslı malzemelerin su emme özelliklerinin araştırılması önemlidir. Su emme testi, belirli bir süre altında bir malzeme tarafından emilen su miktarını ölçmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğal elyaflar, sahip oldukları hidroksil grupları aracılığıyla atmosferden suyu farklı mekanizmalarla absorbe etmektedirler [168].

Numuneler 70 °C'de 24 saat fırında nemi alınıp, ardından soğuması tamamlandıktan sonra, 0,0001 gr hassasiyetinde teraziyle (W_0) tartılmıştır. Daha sonra numuneler oda sıcaklığında saf suya daldırılarak ve 24 gün süreyle suda tutulmuştur (Şekil 4.14). Bu süre zarfında 4 gün arayla sudan çıkarılıp, yüzeylerindeki fazla su pamuklu kumaşla silinerek uzaklaştırdıktan sonra, hemen (W_t) tartılmışlar ve tekrar suya döndürülmüşlerdir.



Şekil 4.15. Su emme testi.

Su emilimi ağırlık farkı ile hesaplanmıştır. Su emilimine bağlı ağırlık artışının yüzdesi (W_{suemme}), Eşitlik 4.5'e göre hesaplanmıştır.

$$W_{suemme}(\%) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad \dots\dots (4.5)$$

burada W_0 numunenin başlangıç ağırlığıdır, W_t daldırma süresinden sonra numunenin ağırlığı olarak alınmıştır.

4.2.10. Toprakta Bozunma Testi

Biyo-kompozit numuneleri, doğal biyolojik bozunmasını simüle etmek için toprağa gömme testi [169] ile biyobozunma açısından incelenmiştir. Toprakta bozunma testi, 17x12.5x2 mm boyutlarında dikdörtgen kompozit numuneler, herhangi bir enzim aktivitesi veya kompost malzemesi olmadan çiçek saksısı içerisinde gerçekleştirilmiştir. Toprakta bozunma testi için önce numunelerin gömüleceği toprak hazırlanmıştır. Bunun için toprağın su tutma kapasitesi ölçülerek (100 gr toprak yaklaşık 30 gr su tutuyor) elenen toprak (tanecik boyutu < 2 mm), 105 °C’de 24 saat kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra bozunma testi için toprağın nemi, su tutma kapasitesinin % 80’i kadar olacak şekilde ayarlanmıştır. Aerobik bozunmayı sağlamak için numuneler alttan 3-4 cm ve yüzeyden 12-15 cm derinliğe gömülmüştür (Şekil 4.15). Saksılar, toprak nemi % 80 olacak şekilde güneşli yaklaşık bir bardak su eklenerek üç ay (Haziran, Temmuz, Ağustos) boyunca oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir. Farklı bozunma aşamalarında (30, 60 ve 90 gün) topraktan geri çıkarılıp, yüzeylerindeki toprak kalıntılarını uzaklaştırmak için numuneler suyla iyice yıkanmıştır. Numuneler sabit bir ağırlığa ulaşana kadar 60 °C fırında kurutulmuştur. Testten önce ve sonra ağırlık kaybı ölçülerek, Eşitlik 4.6 ya göre biyolojik bozunabilirlik değerlendirilmiştir. Bu işlem, her kompozitten 3 adet numune alınarak gerçekleştirilmiş ve ortalama değerleri alınmıştır.

$$W_{bozunma}(\%) = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 \quad \dots\dots(4.6)$$

burada W_0 ve W_1 sırasıyla toprakta bozunma testinden önceki ve sonraki numune ağırlıkları olarak alınmıştır [170].



Şekil 4.16. Toprakta bozunma testinin hazırlanışı.

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLAR

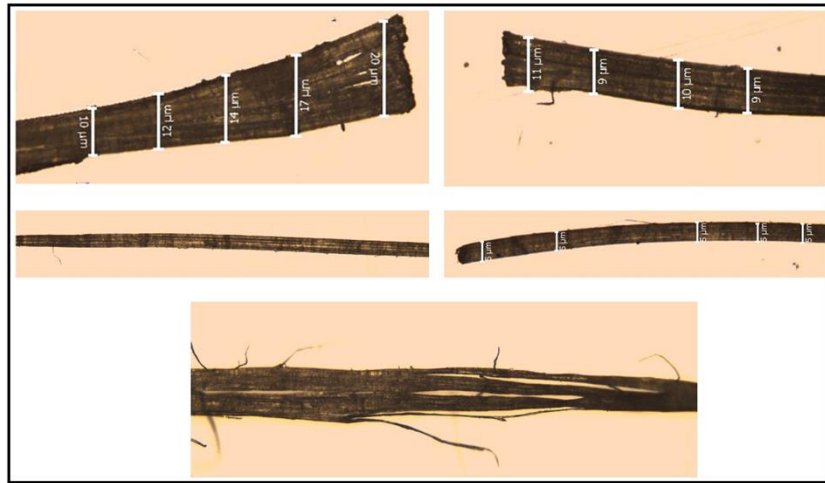
5.1. MALZEME MODİFİKASYONU VE ÜRETİM SONRASI ELDE EDİLEN SONUÇLAR

5.1.1. Elyaf Modifikasyonu Sonuçları

Bu bölümde, işlenmemiş ve NaOH, APTES işlenmiş kenevir elyafları optik mikroskop ve renk değişikliği, SEM ve FTIR gibi farklı karakterizasyon yöntemleri kullanılarak değerlendirilmiştir.

5.1.1.1. Optik Mikroskop Sonuçları

İşlenmemiş, NaOH ve APTES ile yüzey işlemi uygulanmış kenevir elyaflarının optik mikroskopla çapları ölçülmüştür (Şekil 5.1). Birçok elyaf örneğinden alınan sonuçlara göre elyafların yaklaşık olarak 10-25 μm çapa sahip oldukları gözlemlenmiştir.



Şekil 5.1. Kullanılan elyafların çapları.

İşlenmiş kenevir elyafı demetlerinin daha ince alt elyaflara, yani elyafların mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkileyen daha ince temel elyaflara ayrıldığı çıplak gözle görülmüştür.

Dijital fotoğraflarına bakıldığında (Şekil 5.2) elyaflardaki renk değişikliği, yüzey muamelesinin etkinliğini değerlendirmede güvenilir bir nicel araç olarak kullanılamasa da en azından elyaf dokusu üzerindeki muamele etkisinin bir göstergesidir. İşlem görmemiş kenevir elyaflarının renginin beyaz olduğu, ancak alkali konsantrasyonu ile elyafların renginin sarardığı ve daha esnek hale geldiği gözlenmiştir. Yine silan uygulaması sonucu kenevir elyaflarının renkleri sarıya yakın ve esnek bir görünüm almıştır.

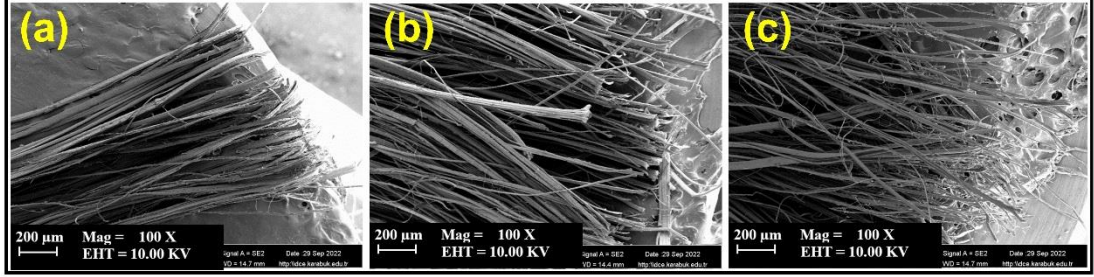


Şekil 5.2. Yüzey işlemi uygulanmamış ve uygulanmış olan elyaf görünümleri.

5.1.1.2. Elyaf Modifikasyonu Sonrası SEM ve EDX Sonuçları

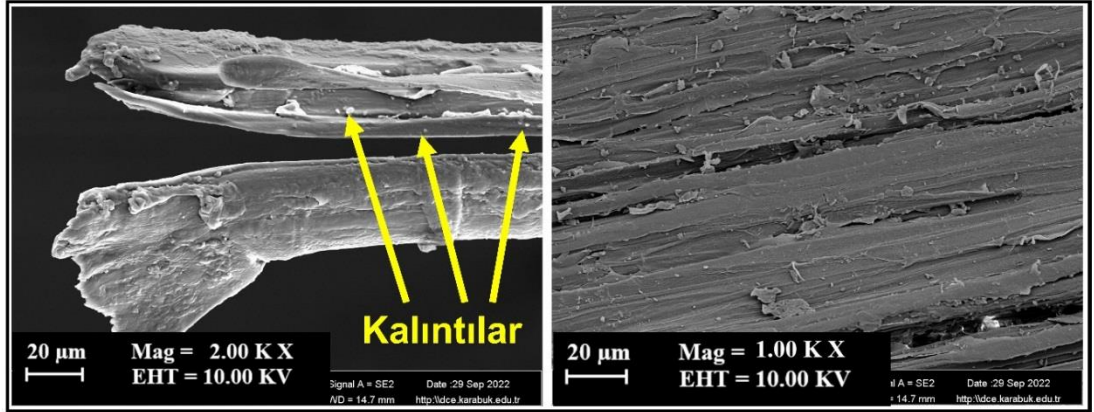
Şekil 5.3'te işlenmemiş, alkali ve silanla işlenmiş kenevir elyafı yüzeylerinin Makro SEM morfolojisi sunulmaktadır. Kenevir elyaflarına uygulanan işlemlerin boyut ve yüzey görünümünü değiştirdiği görülmektedir. İşlem görmemiş kenevir elyafı demetlerinin yüzeyleri daha doğrusal bir görüntü sergilemektedir (Şekil 5.3(a)). Yüzey işlemi uygulanan elyaf yüzeyleri özellikle silan işlemi uygulananlar oldukça temiz bir görünüm verirken (Şekil 5.3(b)), NaOH işlemine tabi tutulan elyaflarda dalgalanmalar gözlemlenmiştir (Şekil 5.3(c)). İşlemsiz elyafların üzerinde safsızlıklar

olduğu ve çaplarının işlem görmüş elyafların çapından daha büyük olduğu gözlemlenmiştir.



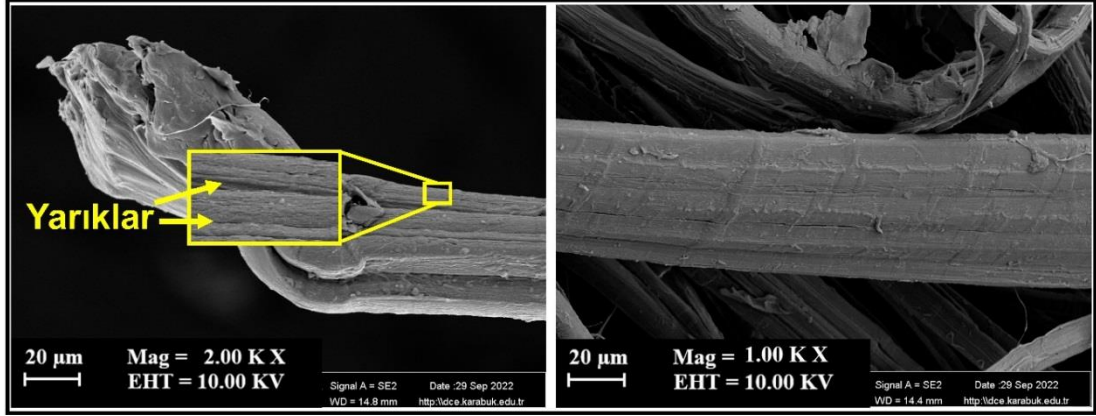
şekil 5.3. Elyafların (a) işlemsiz hali, (b) APTES yüzey işlemi uygulanmış, (c) NaOH yüzey işlemi uygulanmış makro SEM görüntüleri.

şekil 5.4-5.6’da yüzey işlemi uygulanmamış, NaOH ve APTES işlemi uygulanmış kenevir elyaflarının mikro SEM yüzey morfolojisi görüntüleri sunulmaktadır.



şekil 5.4. İşlemsiz kenevir elyaflarının farklı ölçeklerde SEM mikrograflarının gösterimi.

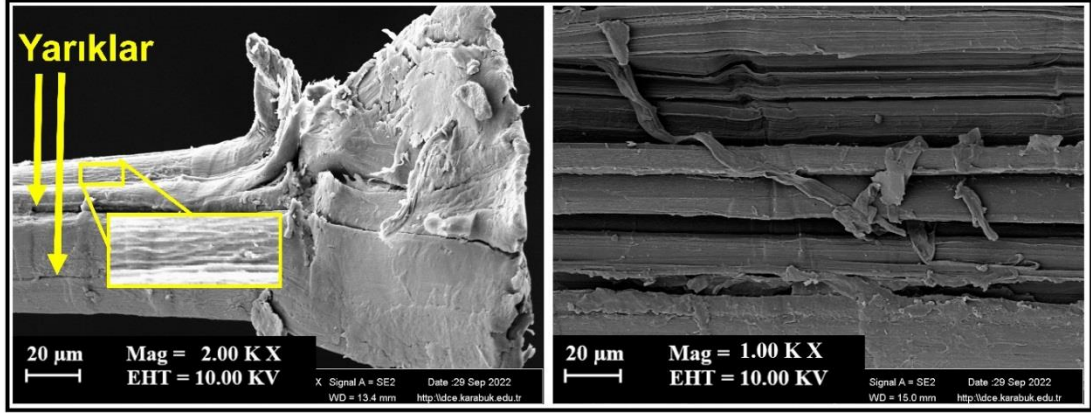
İşlenmemiş kenevir elyaflarının SEM mikrograflarında (şekil 5.4), elyaf yüzeyinde, selülozik olmayan bileşenlere [171] mum, lignin, hemiselüloz vb. atfedilebilecek şekilde düzensiz safsızlıklar görülmektedir [17]. İşlem görmemiş kenevir elyafları, mum benzeri bir kaplamaya sahip olduğundan yüzey pürüzü azdır.



Şekil 5.5. NaOH yüzey işlemi uygulanmış kenevir elyafının farklı ölçeklerde SEM mikrograflarının gösterimi.

Alkali muamelesi (Şekil 5.5), elyafların yüzey formunda değişikliklere neden olmuştur. Elyaf çaplarının küçüldüğü ve yüzeyde çatlaklar oluştuğu gözlenmiştir. NaOH işlemi, elyaf hücre duvarının hemiselüloz, lignin, mum ve yağlar olan dış yüzeyinin belirli bir miktarını ortadan kaldırarak daha fazla selüloz molekülünün açığa çıkmasını sağlamaktadır [172]. Ayrıca, elyaf matris arayüzü için daha fazla reaksiyon bölgesi sağlamak üzere yüzey alanı artırılmış olur. Elyafaların daha temiz hale geldiği ve pürüzlü bir elyaf dokusu oluştuğu görülmektedir. Önceki yapılan çalışmalarda da alkali muamelesi ile elyaflarda pürüzlü bir elyaf dokusu elde edildiği rapor edilmiştir [173]. Pürüzlü yüzey, matris penetrasyonu ve elyaf ile matris arasındaki temas alanı için gelişmiş elyaf-matris kenetlenmesi sağlamaktadır [174]. Elyafaları işledikten sonra, hemiselülozun parçalanması yoluyla elyafların paketlenmiş hizalanmaları daha küçük gruplara (fibrilasyon etkisi) ayrılmakta ve elyaf demetleri, çekme deformasyonunun yönü boyunca fibriller halinde yeniden düzenlenerek biyo-kompozitin mekanik karakteristiğini iyileştirmektedir [173]. Literatürde bulunan sonuçlarla uyumlu olarak, % 5 NaOH optimum konsantrasyon safsızlıkları etkili bir şekilde gidermekte ve elyafların yüzey dokusunu değiştirmektedir.

APTES işleminden sonra (Şekil 5.6), APTES etkili bir şekilde elyaf yüzeyi üzerinde birikmiştir ancak alkali ile muameleye kıyasla yüzey morfolojisinde dramatik bir değişiklik olmamıştır. Literatürde [175] benzer sonuçlar bulunmuştur.

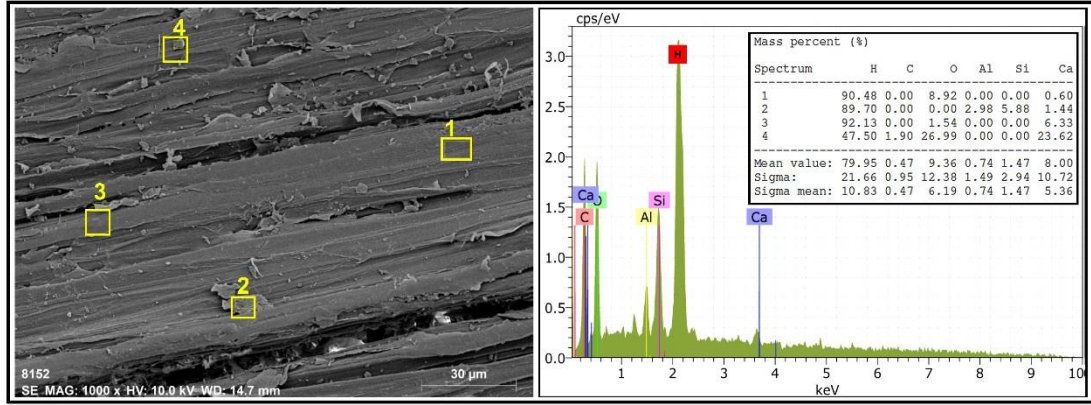


Şekil 5.6. APTES yüzey işlemi uygulanmış kenevir elyaflarının farklı ölçeklerde SEM mikrograflarının gösterimi.

APTES ile işlenmiş kenevir elyaflarının SEM görüntüleri, işlenmemiş kenevir elyaflarına kıyasla kalıntı içermeyen biraz daha temiz bir yüzey göstermektedir. Bu durum, pektin ve hemiselülozların bir kısmını uzaklaştıran etanol/su konsantrasyonunun etkisinden kaynaklanmaktadır [176]. Silanize elyaflar, birkaç mikro-fibrilden oluşmuş gibi görünen küçük mikro- elyafları göstermektedir. Kenevir elyaflarının yüzeylerinde silan bağlayıcı madde siloksan tabakasının oluşması ile daha kompakt bir yapıda, işlenmemiş ve NaOH ile işlenmiş elyaflardan daha fazla mikro elyaflara (fibrillere) ve daha küçük çaplara sahip olduğu görülmektedir. Literatürde [171] benzer sonuçlar bulunmuştur.

SEM analizi sonucunda işlem görmüş ve görmemiş elyaf yüzeylerinde oluşan farklılıkların sebebini daha iyi anlamak için, ayrıca yüzey işlemi uygulamadan önce ve sonra kenevir elyafının temel bileşimini belirlemek amacıyla SEM-EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Doğal kenevir elyafı yapısındaki kimyasal bileşim, taramalı elektron mikroskopik enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile analiz edilmiş ve sonuçlar aşağıda (Şekil 5.7-5.9) gösterilmiştir.

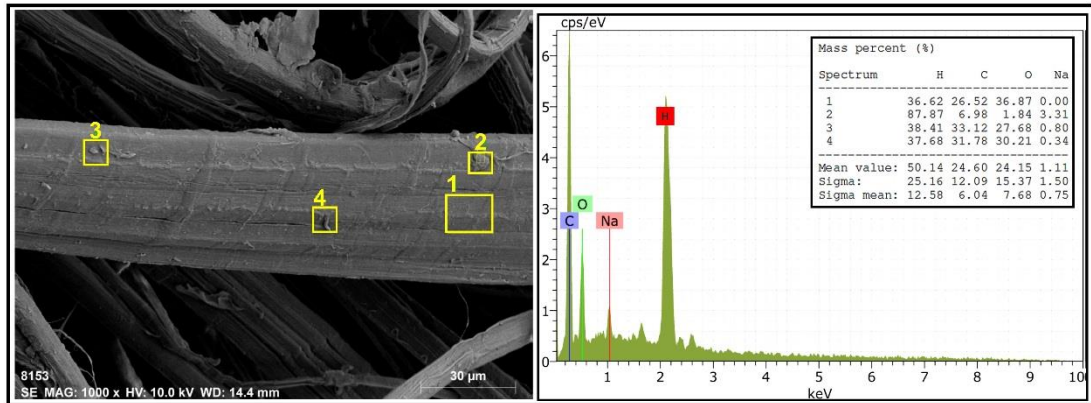
Her üç elyaf numunesinde de hidrojen (H) yüzdesi en üst sırayı almakta, ardından oksijen (O) ve karbon (C) gelmektedir. Elyaf yüzeydeki oksijenin varlığı, selüloz içeriğinde bulunan hidrojen ile hidroksil bağları oluşturabilir, bu da daha fazla nem içeriğini çekmesine yol açmaktadır [177].



Şekil 5.7. Yüzey işlemi uygulanmamış kenevir elyafının EDX analizi.

Şekil 5.7'de gösterilen işlemsiz kenevir elyafı element bileşimine göre, elyafların bileşiminde H, C, O, kalsiyum (Ca), silikon (Si) ve eser miktarda alüminyum (Al) bulunmuştur. İşlemsiz elyaftaki Ca varlığı, kalsiyum oksalat kristallerine (sakızın bir parçası) atfedilir ve mumsu yüzeyin sebebi olarak bildirilmiştir [178].

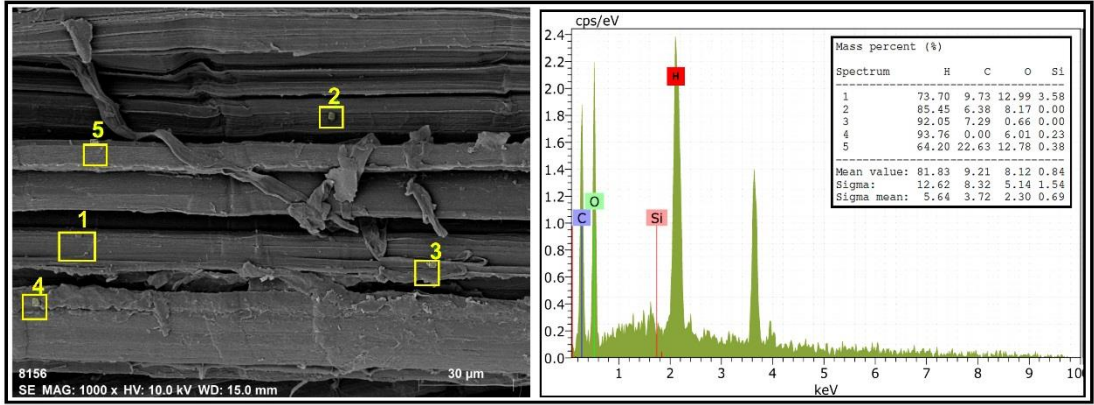
EDX analizi, NaOH alkali muamelesinden sonra kenevir elyafının kimyasal içeriğini göstermektedir (Şekil 5.8). NaOH yüzey işlemlili kenevir elyafı element bileşimine göre, elyafların bileşiminde H, C, O ve Sodyum (Na) bulunmuştur. Elyafalarda Na bulunması, NaOH çözeltisi ile merserizasyon işleminin bir sonucudur.



Şekil 5.8. NaOH yüzey işlemi uygulanmış kenevir elyafının EDX analizi.

NaOH muamelesi sonrası kenevir elyafı yapısında Al, Si ve Ca elementleri gözlenmemekle birlikte, Na varlığı oldukça düşük bir yüzde olarak gözlenmektedir. Ca elementine rastlanmaması mumsu yapının uzaklaştırıldığını göstermektedir [178].

Uygulanan yüzey işleminin selülozu bozmadan elyaflardan silikanın çıkarılmasına izin verdiğini göstermektedir [179]. İşlenmiş kenevir elyafındaki C ve O atomları arasındaki oranın, işlenmemiş kenevir elyaflarından daha büyük olduğunu göstermiştir. Bu fark, fenolik hidroksil gruplarının fenolik eterlere başarılı bir şekilde dönüştürülmesinin bir sonucu olarak C içeriğinin arttığını ve O içeriğinin azaldığını göstermektedir [180]. Ayrıca Na içeriği % 1 civarlarındadır, bunun nedeni NaOH kalıntısının yıkama aşamasında neredeyse tamamen giderilmiş olmasıdır.



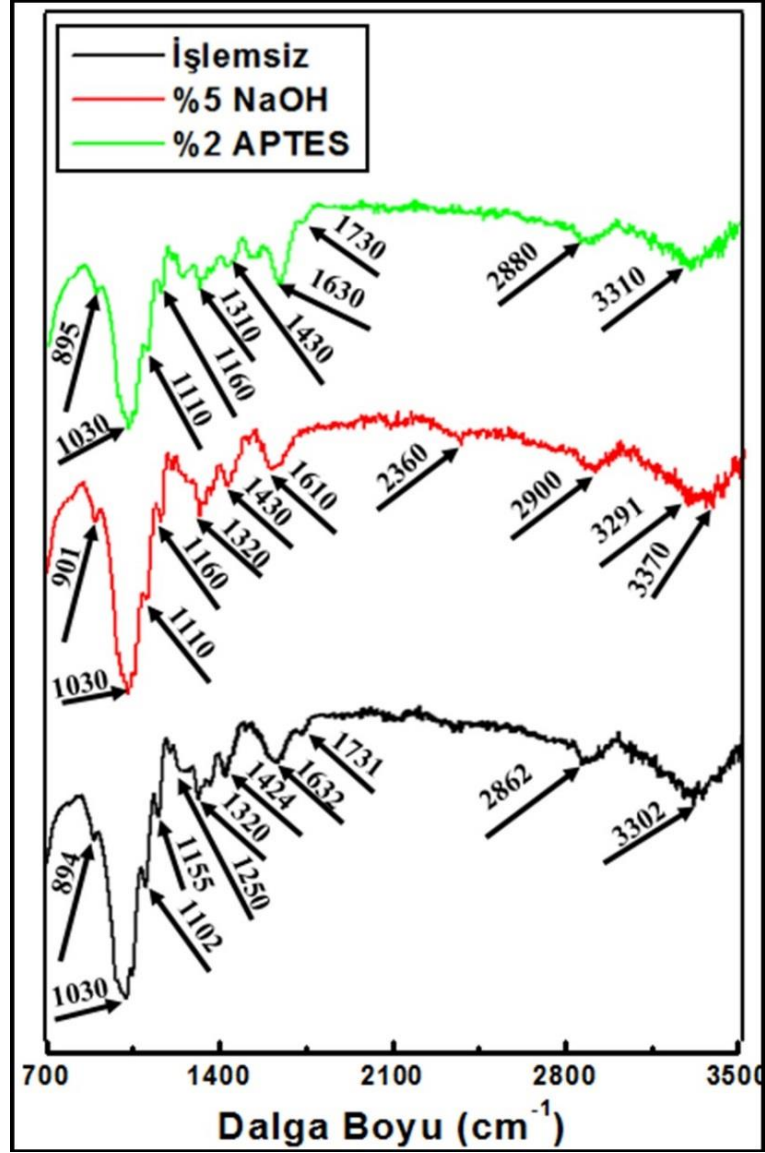
Şekil 5.9. % 2 APTES yüzey işlemi uygulanmış kenevir elyafının EDX analizi.

APTES yüzey işlemlili kenevir elyafı element bileşimine göre, elyafların bileşiminde H, C, O ve Si bulunmuştur. EDX analizi, APTES muamelesinden sonra kenevir elyafının yüzeyinde silisyum içeriğinin varlığını doğrulamıştır (Şekil 5.9).

Şekil 5.9 görülebileceği gibi, APTES işlemi görmüş kenevir elyafındaki OH gruplarının Si-O bağları şeklinde bağlanmasına atfedilebilen O yüzdesi azalarak, APTES işleminin kenevir elyafını hidrofobik hale getirilmesi için hidroksil gruplarını bloke etmede etkili olduğu önceki çalışmalarda bildirilmektedir.[181].

5.1.1.3. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Sonuçları

FTIR analizi, kenevir elyaflarının kimyasal bileşiminin yanı sıra fonksiyonel gruplarını da doğrulayabilmektedir. Kimyasal işlemlerden önce ve sonra kenevir elyafı için FTIR spektrumunun bir karşılaştırması Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10. FTIR analizi

Numunelerin ilgili bant konumları Çizelge 5.1'de verilmektedir.

Çizelge 5.1. FTIR analizi sonrası elyafların dalga boyları ve ilişkili kimyasal grupları

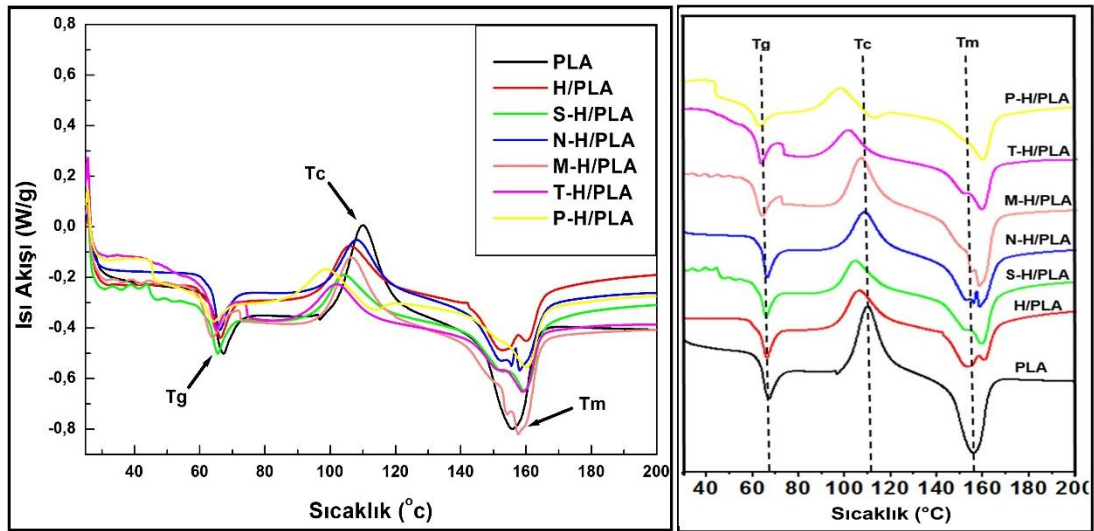
Dalga Boyları			İlişkili kimyasal grup
İşlenmemiş kenevir elyafı	NaOH işlenmiş kenevir elyafı	APTES işlenmiş kenevir elyafı	
3302	3370	3310	O-H (selüloz)
2862	2900	2880	C-H (selüloz-hemiselüloz)
1731	-	1730	Pektin-Mum
1632	1610	1630	Aromatik ring (lignin)
1424	1430	1430	C-H deformasyonu (lignin) ve CH ₂ simetrik bükülmesi (selüloz)
1320	1320	1310	CH ₂ salınımı (selüloz ve hemiselüloz) Esterde C-O esneme titreşimi
1250	-	-	Lignin
1155	1160	1160	C-O-C asimetrik titreşim
1102	1110	1110	Si-O-Si
1030	1030	1030	C-O germe halkası (selüloz ve hemiselüloz)
894	901	895	C-O-C (b-glikozit linkleri)

İşlenmemiş kenevir elyafının spektrumunda, ana bileşenlerinin sinyalleri, yani; selüloz, hemiselüloz ve lignin açıkça gözlenmektedir. Tüm spektrumlarda, yaklaşık 3302 cm⁻¹'deki tepe noktası selüloz hidroksil O-H gerilmesine ve yaklaşık 2862 cm⁻¹'deki tepe noktası, hemiselüloz C-H gerilmesine atfedilir. NaOH ve APTES işleminden sonra bu piklerde azalmalar gözlenir. 3302 cm⁻¹ pikinin azalması kenevir elyafının yüzeyindeki hidrojen bağının azalmasından kaynaklanmaktadır [182]. NaOH işleminin, işlem görmemiş elyaflarda 1731 cm⁻¹'de pik olarak görülen pektin ve mumu elyaf yüzeyinden uzaklaştırdığı açıkça görülmektedir [118]. NaOH işlemlili elyafta 1731 cm⁻¹'de pik olmaması, asetil ester grubunun hemiselüloza bağlanmasını [171] ve hemiselülozun alkali ön işleminden sonra kenevir elyafı yüzeylerinden de ayrıldığını doğrulamaktadır [18]. APTES işleminde, işlenmemiş ve NaOH ile işlenmiş elyaflara kıyasla FTIR spektrumlarında fazla bir değişiklik olmadığından, kenevir elyafı ile herhangi bir reaktivite göstermemiştir. APTES ile muamele edilmiş elyaflar için, silan ile kenevir arasında kimyasal reaksiyonun meydana geldiği ve

polisiloksan ağının varlığını gösteren Si–O–Si bağlarının oluşumu nedeniyle 1110 cm^{-1} 'deki pik gözlemlenebilir [183].

5.1.2. Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) Sonuçları

DSC eğrileri PLA ve kenevir/PLA biyo-kompozitlerinin, 25 °C ile 600 °C arasında değişen sıcaklıkta farklı modifikasyon yöntemlerinin bir fonksiyonu olarak, Şekil 5.11'de gösterilmektedir. Test edilen malzemelerin camısı geçiş sıcaklığı T_g , kristalizasyon sıcaklığı (T_c) ve erime sıcaklığı (T_m), erime entalpisi (ΔH_m), füzyon ısısı (ΔH_c) ve DSC ölçümünden kristallik (X_c) değerleri Çizelge 5.2'de gösterilmektedir.



Şekil 5.11. Kompozitlerin DSC analizi.

Çizelge 5.2. Biyo-kompozitlerin DSC analiz sonuçları.

Biyo-kompozit	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
PLA	67.1	110	156.2	27.53	22.05	2.130
H/PLA	66.2	105.98	160.1	23.86	14.48	5.020
S-H/PLA	65.4	104.12	159.8	21.63	13.06	5.538
N-H/PLA	66.1	108.14	158	22.91	14.25	3.259
M-H/PLA	64	106.44	157.9	31.13	20.29	4.158
T-H/PLA	65	101.95	159.1	18.41	11.59	5.237
P-H/PLA	64.02	98.94	160.4	18.95	11.93	3.385

Saf PLA için Tg değeri 67,1 °C elde edilmiştir. Tüm biyo-kompozitler için camısı geçiş sıcaklığının çok etkilenmediği en fazla 3 °C kadar azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte, kenevir elyafının PLA'nın zincir hareketliliğinde artışa neden olduğu, tüm biyo-kompozitlerin Tg'sinin sol tarafa doğru kaydığı görülmektedir (Şekil 5.11). Bu durum, elyaf-PLA arayüzey etkileşimlerinin, camısı geçişe bağlı olarak zincir hareketliliğini artırdığı ancak yeteri kadar etkili olmadığını ortaya koymaktadır [184]. H/PLA ve yüzey işlemlili S-H/PLA, N-H/PLA'nın camısı geçiş sıcaklığı, sırasıyla 66,2, 65,4 ve 66,1 °C gibi hafif düşüşler yaşamıştır. Uyumlaştırıcı kullanılan M-H/PLA numunesi için 64°C ile en düşük Tg değeri vermiştir. PLA ve kenevir elyafları arasındaki MA gruplarının varlığı, PLA düzenliliğini azaltıp, PLA zincirleri için daha fazla hareket olasılığını artırarak serbest hacim bölgeleri üzerinde etki yapmıştır [185]. Böylece saf PLA'ya göre daha düşük sıcaklıklar için polimer zincirlerinin hareketliliğini desteklemiştir. Yu vd. kısa rami elyafı takviyeli PLA matrisine MA uyumlaştırıcı kullanımının PLA molekül zincirinin hareketliliğinde bir artışa neden olarak Tg'sini azalttığını rapor etmiştir [186]. Tg değeri T-H/PLA ve P-H/PLA biyo-kompozitleri için sırasıyla 65 ve 64,02 °C'ye düşmüştür.

Polimerik kompozit sistemlerin kristalleşmesini iki ana faktör kontrol ettiği bilinmektedir. İlk faktör, katkı maddeleri, kristalleşme sıcaklığında bir artışa neden olan ve kristalleşme derecesi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olan bir çekirdekleştirici etkidir. İkincisi ise, katkı maddeleri, polimer moleküler zincirlerinin kompozitlerde büyüyen polimer kristalinin yüzeyine göçünü ve difüzyonunu engeller, bu kristalleşme üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olan kristalleşme sıcaklığında bir azalmaya neden olur. Bu çalışmada, 110°C saf PLA'nın kristalleşme sıcaklığı kenevir elyafı içeren kompozitler için düşüş göstermiştir. Tc değerleri sırasıyla H/PLA 105,98 °C, S-H/PLA 104,12 °C, N-H/PLA 108,14 °C, M-H/PLA 106,44 °C, T-H/PLA 101,95 °C ve P-H/PLA için 98,94 °C olmuştur. Bu durum göstermektedir ki, kenevir elyafları büyüyen polimer kristalinin yüzeyine polimer moleküler zincirlerinin göçünü ve difüzyonunu engelleyerek, kristalleşmeyi olumsuz etkilemiş ve kristalleşme sıcaklığında bir azalmaya neden olmuştur [67]. Bir başka ifadeyle, plastikleşme sonucu azalan polimer viskozitesi nedeniyle Tc'nin düştüğü söylenebilir. PLA'nın kristallindeki bu azalma, doğal elyaf/PLA kompozitleri üzerinde yapılan diğer bazı çalışmalarla tutarlıdır [64,187].

DSC analizi tüm biyo-kompozitler için yaklaşık 150–165 °C'de çift endotermik erime tepesi (pik) göstermiştir. Polimerler, kısmi erime, yeniden kristalleşme, yeniden erime veya farklı katmanlı kalınlık ve/veya farklı kristal yapıya sahip kristallerin erimesi nedeniyle birden fazla erime zirvesi sergileyebilmektedirler [188]. Saf PLA, 156,2 °C civarında tek bir erime noktasına sahiptir. PLA'nın erime davranışı, kenevir elyaflarının varlığından etkilenmektedir. Kenevir elyaflarının eklenmesiyle, daha yüksek sıcaklıklarda çift erime tepe noktaları görülmektedir. Literatürde [67] benzer sonuçlar görülmektedir. Modifikasyon yapılmış biyo-kompozitler için çift erime tepe noktası, iki farklı kristal tipinin oluşumuna [189] ya da trans kristalin bölgenin erimesine veya yeniden kristalleşmesine bağlı olabilmektedir [190]. Tm değeri bütün biyo-kompozitler için artış göstermekle birlikte 4,2 °C artışla P-H/PLA biyo-kompozitinde pik değerini vermiştir. Bu durum PBS polimerinin, kristalitler oluşturmak için PLA segmentlerinin hareketliliğini kısıtlaması [191] nedeniyle meydana geldiği düşünülmektedir.

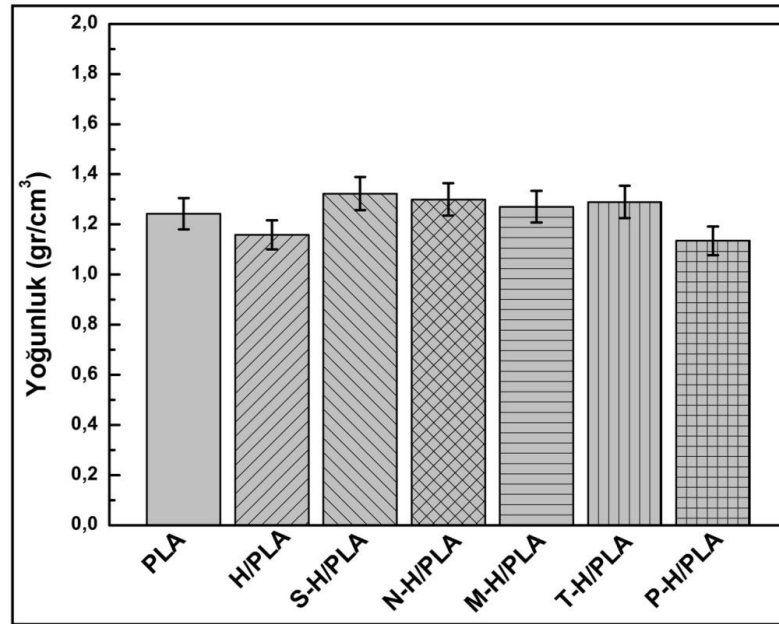
Erime entalpi M-H/PLA haricindeki biyo-kompozitlerde düşüş göstermiştir. MA ilaveli M-H/PLA biyo-kompozitin erime entalpi 31,13 J/g değeriyle saf PLA'dan daha yüksektir. Bununla birlikte, füzyon ısısı ise tüm biyo-kompozitlerde azalmakla birlikte M-H/PLA biyo-kompoziti için 20,29 J/g ile en yüksek değeri vermiştir. Kristallik yüzdeleri hesaplanarak elde edilen değerler Çizelge 5.2'de verilmiştir. Kristallik yüzdesindeki artış, kenevir elyaflarının PLA kristalleşme sürecini hızlandırmak ve böylece kristal büyüme oranını iyileştirmek için etkili bir çekirdekleştirici rol oynadığını göstermiştir. Bu durum, PLA/kenevir elyafı [192], PLA/kenaf elyafı [190], ve PLA/keten elyafı [193] gibi tipik doğal elyaf takviyeli biyo-kompozit çalışmalarıyla uyumludur. M-H/PLA kompozitinin kristalliğindeki artışla, polimer yapısında daha fazla kristal oluşturmaya yardımcı olabilen MA'nın çekirdekleştirici etkisine bağlanabilir [194].

Özet olarak, PLA matrisine kenevir elyafı eklenmesiyle PLA kompozitlerinin Tg'sinde hafif bir azalma olmuştur. Kristalleşme sıcaklığının kenevir varlığında önemli ölçüde azaldığı ve PLA'nın kristallenmesini hızlandığı söylenebilir. En yüksek Tc değeri alkali yüzey işlemi uygulanan N-H/PLA ve en düşük Tc ise PBS harmanı yapılan P-H/PLA biyo-kompozitinde görülmüştür. Ayrıca saf PLA'ya kıyasla

bütün kompozitlerin Tm değerinde artış ve çift erime tepe noktaları görülmektedir. PBS ilaveli P-H/PLA kompozitinde biraz daha yüksek Tm değeri tespit edilmiştir.

5.1.3. Yoğunluk Test Sonuçları

PLA ve kenevir elyafı takviyeli PLA biyo-kompozitlerinin yoğunluk ölçüm sonuçları Şekil 5.12'de ve Çizelge 5.3'de verilmiştir. Yoğunluk, ağırlığa duyarlı uygulamalarda birinci derecede önemli olan bir malzeme özelliğidir. Kenevir elyafları ve diğer doğal elyafların düşük yoğunlukları, takviye olarak polimer kompozitte sentetik elyafların yerine, bilim adamlarının yüksek düzeyde spesifik özellikler elde etmesini sağlayan özelliklerden biridir. Ayrıca, düşük yoğunluk, malzemelerin biyolojik bozunma ve su emilimi özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir [195]. Literatürde genel olarak, ölçümlere ve farklı çalışmalarda oluşturulmuş formülasyonlar kullanılarak yapılan hesaplamalara dayanarak, kenevir elyafının bağıl yoğunluğu yaklaşık 1,393 g/cm³ ve nem içeriği yaklaşık % 7,1 olduğu belirtilmiştir [196].



Şekil 5.12. Saf PLA ve biyo-kompozitlere ait yoğunluk değerleri.

Çizelge 5.3. Saf PLA ve biyo-kompozitlere ait yoğunluk değerleri ve % yoğunluk farkları.

Kompozit	Yoğunluk Değerleri gr/cm ³	Yoğunluk Farkları (%)
PLA	1,24	
H/PLA	1,15	7,26 ↓
S-H/PLA	1,32	6,45 ↑
N-H/PLA	1,29	4,03 ↑
M-H/PLA	1,27	2,42 ↑
T-H/PLA	1,28	3,23 ↑
P-H/PLA	1,13	8,87 ↓

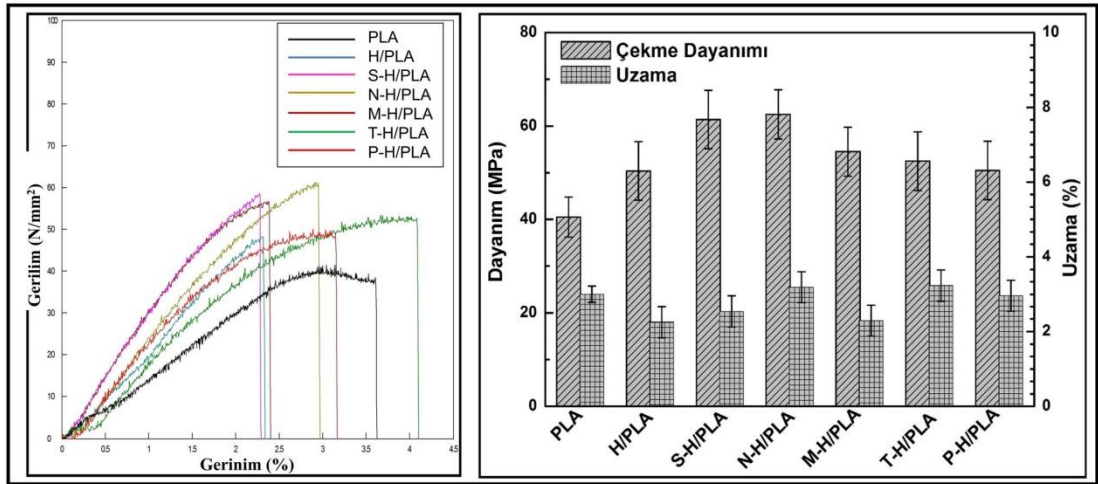
Arşimet prensibine göre hesaplanan biyo-kompozitler için yoğunluklarda önemli bir fark yok gibi görünmektedir. Saf PLA'nın ortalama yoğunluğu, üretici firma tarafından belirtilen değerle aynı olan 1,24 g/cm³'tür. Bu, numune üretiminin etkinliğini doğrulamaktadır. Elyafar daha düşük yoğunluklu bir malzemeye (PLA yoğunluğu kenevir elyafından daha düşüktür) takviye edildiğinden, biyo-kompozitlerin yoğunluğunun elyaf yoğunluğuna göre azaldığı bulunmuştur. Yoğunluk değerlerinin artışı, kenevir elyafının varlığının biyo-kompozitlerin kütlesindeki artışa katkıda bulunmasından kaynaklanmaktadır [197]. Genel olarak, muamele edilmiş kenevir elyafı takviyeli S-H/PLA ve N-H/PLA biyo-kompozitler, diğer kompozitlere kıyasla biraz daha yüksek yoğunluk gösterir. Bu durum çoğu selülozik olmayan elementin çıkarılmasının ardından elyaf-matris uyumuna bağlı olabilmektedir. Literatürde diğer bitkisel elyafların işlenmesi sonucu yoğunluk değerlerinde benzer bir davranış bildirilmiştir [198–200]. Cai vd., doğal elyaflarda bulunan selülozik olmayan maddelerin, amorf, rastgele ve dallı yapılar oluşturan düşük moleküler ağırlıklı polisakkaritlere sahip olmaları sebebiyle bunların çıkarılması durumunda elyaf yoğunluğunda artış olduğunu bildirmiştir [200]. Yine M-H/PLA ve T-H/PLA biyo-kompozitlerinin yoğunluk değerlerinde önemli bir fark gözlenmemesine rağmen, saf PLA'ya göre yoğunlukları artmıştır. Ara yüzey uyumluluğunun arttığı ve biyo-kompozitlerdeki boşlukların (genel gözeneklilik) azaldığı söylenebilir [201]. Diğer taraftan PBS karışımı P-H/PLA ve işlenmemiş H/PLA numuneleri sırasıyla 1,13 ve 1,15 g/cm³ ile en düşük yoğunluğa sahip biyo-kompozitlerdir. Bu daha düşük yoğunluk, elyaflar boyunca matris akışını azaltan daha fazla boşluğun sonucu olabilmektedir [198]. Bu tür düşük yoğunluklu kompozitlerin kullanımı, sentetik elyaflardan elde edilen kompozitlere uygun bir

alternatif sunabilir, karbondioksit emisyonlarını azaltabilir ve ulaşım uygulamalarında enerji tasarrufunu artırabilir.

5.2. MEKANİK VE TRİBOLOJİK TEST SONUÇLARI

5.2.1. Çekme Testi Sonuçları

Farklı modifikasyon yöntemleri kullanılarak enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilen biyo-kompozitler, çekme dayanımı özellikleri açısından incelenmiştir. İşlenmemiş elyaf takviyeli H/PLA, M-H/PLA, T-H/PLA, P-H/PLA ile işlenmiş elyaf takviyeli N-H/PLA ve S-H/PLA biyo-kompozitlerinin gerilim-gerinim eğrileri ve değerleri Şekil 5.13'te ve çekme dayanımı değerleri Çizelge 5.4.'de verilmiştir.



Şekil 5.13. Biyo-kompozitlere ait çekme dayanımı ve % kopma uzaması değerleri.

Çizelge 5.4. Biyo-kompozitlere çekme dayanımı, % kopma uzaması ve elastik modül değerleri.

Biyokompozit	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Elastik Modül (GPa)
PLA	40,5±4.2	3±0.2	1,5
H/PLA	50,4±6.2	2,2±0.4	2,2
S-H/PLA	61,4±6.2	2,5±0.4	2,6
N-H/PLA	62,5±5.2	3,1±0.4	2,2
M-H/PLA	54,5±5.2	2,3±0.4	2,7
T-H/PLA	52,5±6.2	3,2±0.4	1,7
P-H/PLA	50,5±6.2	2,9±0.4	2

H/PLA biyo-kompozitinin çekme dayanımında saf PLA'ya kıyasla % 24,4 iyileşme gözlenmiştir. İşlemsiz elyaf ilavesiyle elde edilen H/PLA biyo-kompozitinin çekme dayanımındaki sınırlı artış, zayıf bir arayüze yol açan zayıf elyaf ıslanmasından kaynaklanabilmektedir. PLA matrisin işlenmemiş elyafları ıslatmasının zayıf olmasının sebebi, matris ile potansiyel bağlanmadan sorumlu selülozun –OH gruplarını selülozik olmayan yüzey bileşenlerinin kaplamasından da kaynaklanabilmektedir. APTES yüzey işlemi uygulanmış elyaf takviyeli biyo-kompozit S-H/PLA, saf PLA'ya göre çekme dayanım değerinde % 51,6 artış göstermiştir. Benzer bir gözlem Song vd. tarafından da rapor edilmiştir. Kenevir elyaflarının ve PLA matrisinin arayüzey bağıni geliştirmek için birleştirme maddesi olarak seçilen APTES, bir yandan hidrolize olurken ortaya çıkan silanol grupları, yüzey işlemi sırasında kenevir elyafının yüzeyine, diğer yandan PLA'ya bağlanarak çekme dayanımı ve modülünü artırmaktadır [202]. Çekme dayanımı maksimum değeri alkali yüzey işlemi sonucunda ortaya çıkmıştır. Muamele edilmiş N-H/PLA kompozitlerinin çekme dayanımının saf PLA'ya göre % 54,3, muamele edilmemiş H/PLA kompozitlerine göre ise % 24 artış ile oldukça iyi olduğu gözlenmektedir. % 5 NaOH alkali muamelesinin, zayıf elyaf-matris yapışmasına neden olan yüzey safsızlıklarını kenevir elyaflarından uzaklaştırdığı ve böylece N-H/PLA biyo-kompozitinin gerilme özelliklerinin iyileştirilmesine katkıda bulunduğunu göstermektedir. Bu gözlemler literatürle [117] uyumludur. İslam vd. benzer şekilde, alkali ile muamele edilmiş elyaf kompozitlerdeki PLA yüzdesinin kristallik derecesini, saf PLA için olandan daha yüksek olduğu ve elyafların çekirdekleşme kabiliyetinin alkali işlemi ile arttığını rapor etmiştir [203]. Ayrıca Nurazzi, elyaflara yüzey muamelesi sonrası, hemiselülozun parçalanmasıyla oluşan fibrilasyon etkisi ve elyaf demetleri, çekme deformasyonunun yönü boyunca fibriller halinde yeniden düzenlenerek çekme dayanımını artırdığını bildirmiştir [173]. % 3 MA uyumlaştırıcı ilavesiyle elde edilen işlemsiz kenevir elyafı takviyeli M-H/PLA biyo-kompozitinin çekme dayanımı % 34,56 oranında artmıştır. MA uyumlaştırıcı ajanları, elyaf ve matrisin fonksiyonel yüzeyi ile verimli etkileşim sağlamaktadır. Uyumlaştırma işlemi sırasında MA, selüloz yapısının amorf bölgesindeki hidroksil grupları (OH) ile reaksiyona girerek onu (OH grupları) elyaf hücrelerinden uzaklaştırmakta, elyaf yüzeyinde fırça benzeri uzun zincirli polimer kaplama oluşturmakta ve hidrofilik eğilimi azaltmaktadır [204]. Elyafın hidroksil grupları ile MA grupları arasındaki bu

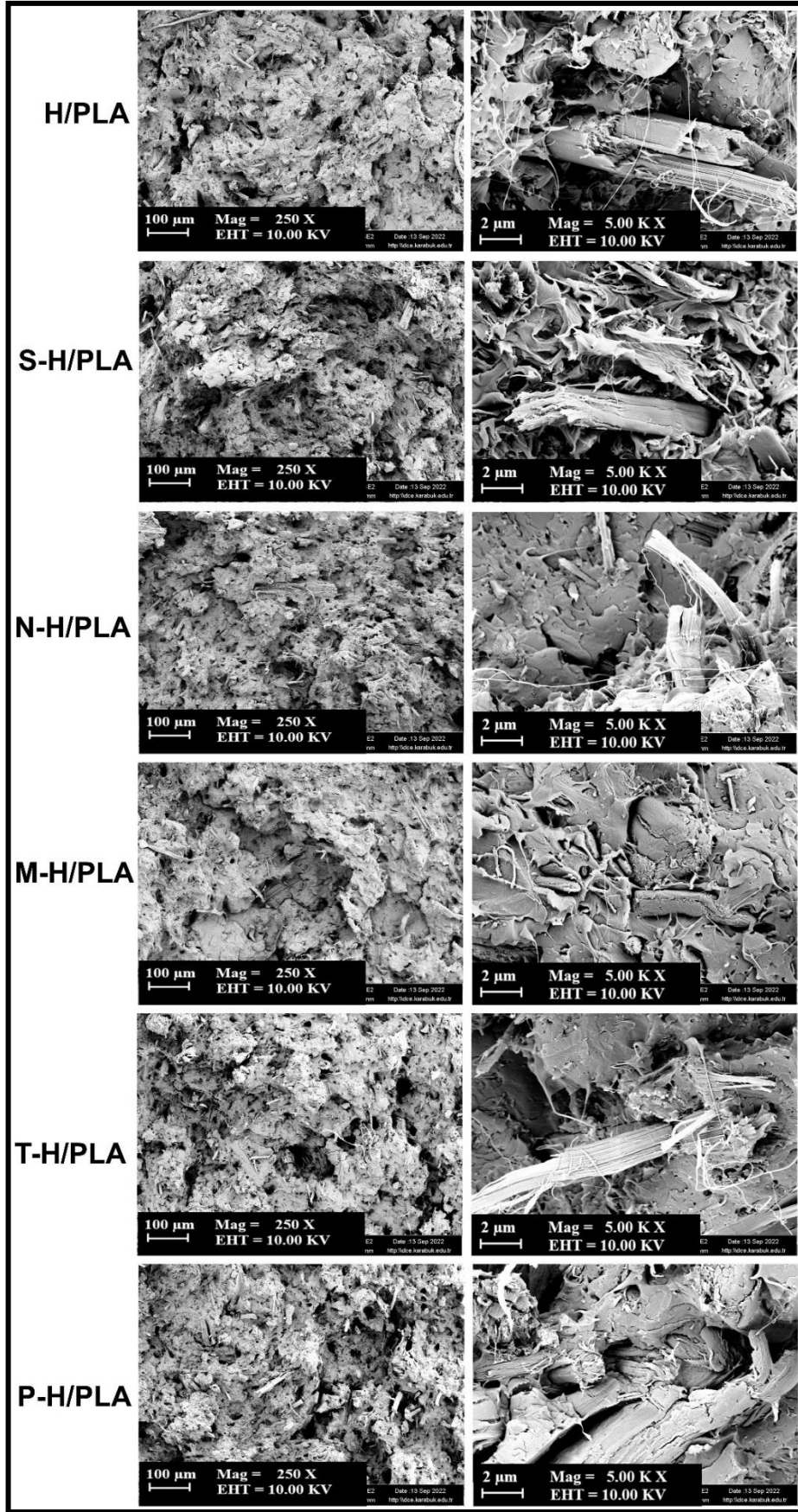
kovalent bağ, etkili bir köprü özelliği sağlar [205]. Yu vd. çalışmalarında, % 3 MA ilavesinin kısa ramie elyaf takviyeli PLA kompozitlerin çekme dayanımını iyileştirdiğini rapor etmişlerdir [186]. İşlenmemiş kenevir elyafı takviyeli PLA matrisine % 5 oranında TPU eklenmesiyle T-H/PLA kompozitlerinin çekme dayanımının saf PLA'ya göre % 29,63 arttığı gözlenmiştir. Çekme dayanımındaki bu artış literatürde, Pandey vd. odun talaşı takviyeli PLA/TPU harman kompozitleriyle yaptığı çalışmada benzer sonuçlarla ifade edilmiştir [206]. Benzer şekilde P-H/PLA karışımının da çekme dayanımını saf PLA'ya göre % 24,69 arttırdığı görülmektedir.

DSC sonuçlarına göre, biyo-kompozitlerin kristallik yüzdesi açısından Xc seviyesi saf PLA'ya kıyasla daha yüksektir. Polimer matrisli biyo-kompozitlerin daha yüksek Xc'si, genellikle daha iyi mekanik özellikler göstermesini sağlar [194]. Çizelge 5.2 'deki Xc sonuçları Çizelge 5.4'te gösterilen çekme dayanımı sonuçları ile uyumludur.

Saf PLA'ya göre, T-H/PLA ve N-H/PLA hariç diğer tüm modifikasyonlar için biyo-kompozitlerin kopma uzaması değerlerinde azalma tespit edilmiştir. PLA matrisine elyaf malzemelerin eklenmesi, polimer zincirinin hareketliliğini kısıtlar ve saf PLA ile karşılaştırıldığında kopma uzamasına karşı daha dirençli hale getirir. Kopma uzaması değerlerindeki bu düşüş, biyo-kompozitlerin saf PLA'ya göre daha belirgin bir gevrek davranış gösterdiğini ortaya koymaktadır. Kenevir elyaflarının rijitlik kazandırması ve matris üzerindeki deformasyonu kısıtlaması sonucu malzemenin sünekliğinde bir azalmaya yol açabilmektedir [207]. T-H/PLA biyo-kompoziti % 3,23 ve N-H/PLA % 3,19 kopma değerleriyle diğer biyo-kompozitlere göre daha sünek bir davranış sergilemiştir. TPU'nun yumuşak segmenti, karışıma esneklik ve elastomerik özellik sağlayarak kopma noktasındaki uzamanın artmasına neden olmuştur [206]. H/PLA % 2,25 değeriyle en düşük kopma uzaması göstermiştir.

5.2.1.1. Kırık Yüzey Sonuçları

İşlenmemiş H/PLA, M-H/PLA, T-H/PLA, P-H/PLA ile işlenmiş N-H/PLA ve S-H/PLA kenevir elyafı takviyeli PLA biyo-kompozitlerinin kırılma yüzeylerinin SEM mikrografları Şekil 5.14'te gösterilmektedir.

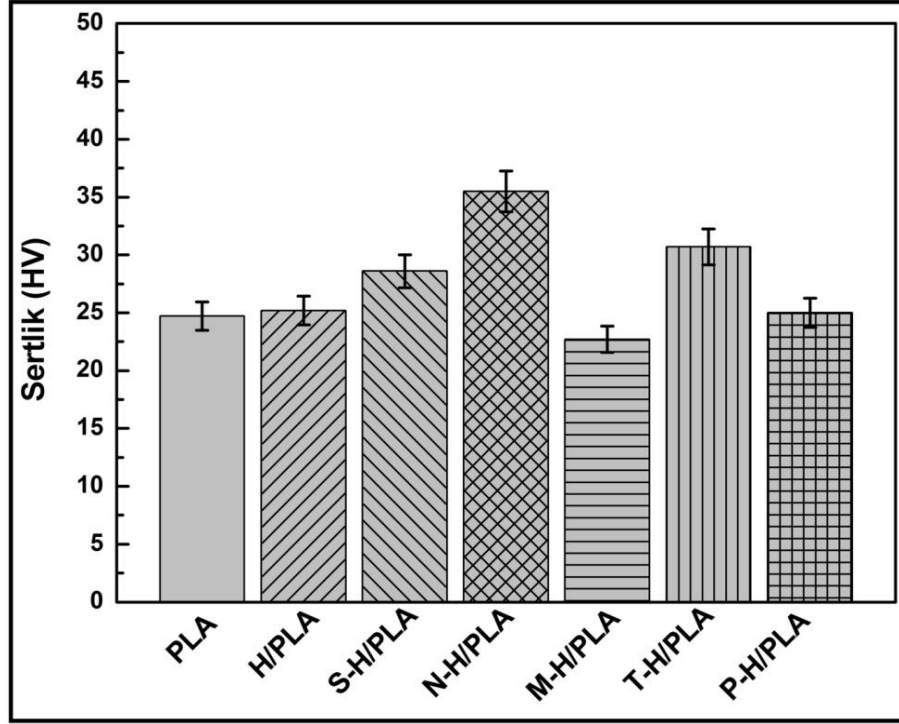


Şekil 5.14. Çekme testi sonrası biyo-kompozitlerin kırık yüzey SEM görüntüleri.

Biyo-kompozit kırılma yüzeylerinin, yerel sünek kırılma olan yüzeyden uzanan elyafly yapıya sahip olduğu görülmüştür. H/PLA biyo-kompozitlerinin büyütülmüş kırılma yüzeyi resmi, işleme sırasında elyaf yüzeyinin aşınmasını ve elyaf kırılmasını göstermektedir. S-H/PLA ve N-H/PLA biyo-kompozitlerinin kırılma yüzeyinde elyaf kopmaları ve fibrilasyonların belirgin oluşu kompozitlerin çekme dayanımı özelliklerindeki iyileşmeyi açıklamaktadır. Çünkü bu durum, iyi bir elyaf-matris uyumluluğunun sağlandığını ve stresin elyaflara başarılı bir şekilde aktarıldığını gösterir. Bununla birlikte, M-H/PLA kompozitinin yüzey görüntüsünde elyaf yüzeylerine yapışık matris malzemesinin bulunmaması, elyaf ve matris arasındaki zayıf elyaf-matris yapışmasını yansıtmaktadır [208]. Ayrıca, elyaf demetlerinin varlığı, elyafın matristeki dağılımının homojen olmadığını göstermektedir. T-H/PLA biyo-kompozit yüzeyinde elyaf bükülmesi ve elyaf kırılmaları görülmektedir. P-H/PLA biyo-kompozitinde işlem görmemiş elyafların çekildiği ve yüzeylerinin temiz olduğu görülmektedir. Bu, PLA ile işlenmemiş kenevir arasındaki yapışmanın zayıf olduğunu göstermektedir. Ayrıca SEM mikrograflarında beklenildiği gibi herhangi bir yönlenme görülmemektedir. Kenevir elyafları, çift vidalı ekstrüzyon işlemi sırasında büyük ölçüde hasar görmüş ve bunun sonucunda elyafly yapı deforme olmuştur. Elyaf deformasyonun yanı sıra, elyaf boyunun kısaldığı da açıkça görülmektedir. Literatürde [193,209] benzer sonuçlara rastlanmıştır. Bu görüntüler incelendiğinde, kopma yüzeylerinde dışarı çıkmış elyaflar (pull-out) ve elyaf deformasyonları görülebilmektedir. Biyo-kompozitlerde meydana gelen boşluklar elyaf-matris arayüzey uyumsuzluğuna sebep olabilmektedir. Ayrıca, kopmanın elyaflardan geçtiği gözlenmektedir.

5.2.2. Sertlik Testi Sonuçları

Biyo-kompozitlerin Vickers sertlik test sonuçları Şekil 5.15'te ve Çizelge 5.5'te verilmiştir. Genel olarak, işlem görmüş elyafly biyo-kompozitlerin sertliğinin, işlem görmemişlere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun nedeni iyileştirilmiş arayüzey bağları olarak açıklanabilir [210]. İşlemsiz H/PLA biyo-kompozitinin sertlik değerinde hafif bir artış gözlenmiştir.



Şekil 5.15. Biyo-kompozitlerin sertlik değerleri.

Çizelge 5.5. Saf PLA ve PLA biyo-kompozitlerinin sertlik değerleri.

Biyo-kompozit	Sertlik Değerleri (HV)
PLA	24,7
H/PLA	25,2
S-H/PLA	28,6
N-H/PLA	35,5
M-H/PLA	22,7
T-H/PLA	30,7
P-H/PLA	25

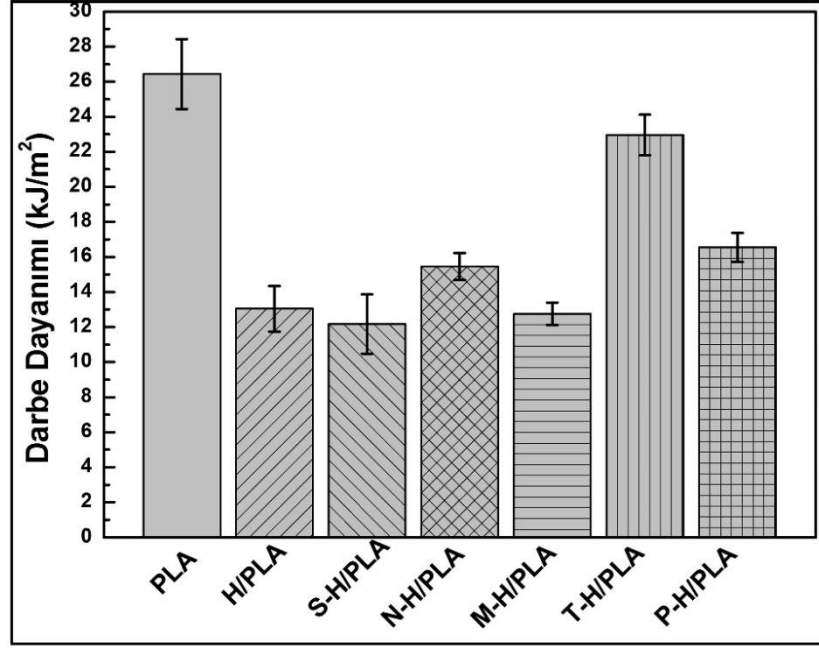
Test sonuçları, NaOH ile işlenmiş N-H/PLA kompozit ile sertlik değerinde % 43'e kadar artış ile sertlik değerlerinin maksimuma ulaştığını göstermektedir. Alkali işleminin hemiselüloz ve lignini ortadan kaldırarak kenevir elyaf-matris arayüzeyini iyileştirmiş [211], arayüzey boşluklarının varlığının azaltarak sertlikte önemli bir artışa neden olmuştur. Silanla muamele edilmiş S-H/PLA kompozitinin sertliği iyileşmiştir, bunun nedeni silan moleküllerinin matris fonksiyonel grubu ve elyaf yüzeyi ile iyi bir arayüzey birleşmesi oluşturmasıdır [212]. Ancak saf PLA ve H/PLA'ya göre sertliği az miktarda artmıştır. Diğer taraftan, MA ilaveli M-H/PLA da sertlikte hafif bir azalma gözlenmiştir. Benzer bir sonuç, Kaynak ve Meyva [213]

çalışmalarında bildirmiştir. Uyumlaştırılmış biyo-kompozitte PLA polimer zincirlerinin artan hareketliliği, azalan sertliğin nedeni olabilmektedir [214]. TPU ile kenevir elyafı PLA kompozitlerinin harmanı T-H/PLA biyo-kompozitinin sertliği % 24,29 gibi etkili bir artış göstermiştir [215]. Bunun yanı sıra, P-H/PLA biyo-kompoziti için oldukça düşük bir artış gözlenmiştir.

En yüksek sertlik değerine ulaşmış olan N-H/PLA aynı zamanda en yüksek çekme dayanımı (Şekil 5.13) sergileyen kompozit olmuştur. Bununla birlikte PLA'ya kıyasla sertliklerinde artış gözlenen S-H/PLA ve T-H/PLA kompozitler çekme dayanımları kıyaslandığında PLA'ya kıyasla dikkate değer artış sergiledikleri gözlenmiştir. Ayrıca N-H/PLA ve T-H/PLA kompozitleri sertlik artışı ile en yüksek kopma uzamasına (Çizelge 5.4) sahip kompozitlerdir.

5.2.3. Darbe Testi Sonuçları

Kenevir elyafı takviyeli PLA matris biyo-kompozitlerinin darbe davranışı sonuçları, farklı modifikasyon sistemleri için Şekil 5.16'da ve Çizelge 5.6'da verilmiştir. Elyaf takviyelerin kompozitlerin darbe dayanımı üzerindeki etkisi iki faktöre bağlıdır. Birincisi, elyaf etrafındaki çatlağı zorlayarak ve elyaf pull-out aracılığıyla çatlağı köprüleyerek çatlak ilerleme oranını düşürmesi nedeniyle elyafların darbe dayanımını artırmasıdır. İkinci faktör ise, elyaflar kompozitlerin darbe dayanımını azaltmaktadır, çünkü elyaflar genellikle kopma uzamasını büyük ölçüde azaltır ve dolayısıyla gerilim-gerinim eğrilerinin altındaki alanı azaltır ve elyaf uçlarının çevresinde yeni bir gerilim konsantrasyonu oluşur [208].



Şekil 5.16. PLA ve PLA biyo-kompozitlerinin darbe dayanımı değerleri.

Çizelge 5.6. PLA ve PLA biyo-kompozitlerinin darbe dayanımı değerleri.

Biyokompozit	Darbe Dayanım Değerleri (kJ/m²)
PLA	26,43
H/PLA	13,04
S-H/PLA	12,16
N-H/PLA	15,45
M-H/PLA	12,75
T-H/PLA	22,95
P-H/PLA	16,54

Saf PLA'nın darbe dayanımı $26,43 \text{ kJ/m}^2$ 'dir. Kenevir elyafı ilavesinin tüm biyo-kompozitlerde darbe dayanımını olumsuz yönde etkilediği görülmektedir. Bu durum, darbe testi sırasında kenevir elyafının matristen çıkarılması için gereken enerji miktarını azalttığını ve çatlak ilerlemesine karşı gösterilen dirençte etkisiz kaldığını göstermektedir [42]. Darbe dayanımındaki bu düşüşe benzer sonuçlara literatürde de rastlanmaktadır [111,216]. Graupner tarafından kenaf elyafı takviyeli PLA kompozitleri için benzer bir sonuç rapor edilmiştir [217]. Yine benzer şekilde Gonzalez Lopez vd., PLA'ya agave elyaf ilavesi sonucunda darbe dayanımında saf PLA'ya göre % 24 daha düşük değerler bildirmişlerdir [201]. Elyafın varlığı, kırılmaya neden olan stres konsantrasyonlarını desteklemektedir [218]. Bununla

birlikte, elyaf-matris ara yüzeyindeki iyi yapışma iyi stres aktarımını destekler ve elyaflar matrisle birlikte kırılırken, zayıf yapışma durumunda kırılma sırasında elyaflar matristen ayrılır (çekme), daha yüksek enerji dağılımı ve sonuç olarak daha yüksek darbe dayanımı değerleri verebilmektedir [111]. Elyafların çekilmesinin, kırılmanın yayılma mesafesini arttırdığı ve bunun da kompozit tarafından daha yüksek enerji absorpsiyonu ile sonuçlandığı bilinmektedir [219]. Bu durumun tersi olarak, elyaf-matris yapışması güçlüyse, elyaflar matris moleküllerinin hareketliliğini sınırlayarak darbe dayanımında azalmaya neden olmaktadır [216]. Bu durum, Çizelge 5.4'te verilen çekme dayanımı değerlerindeki artışla elyaf-matris yapışmasının güçlü olduğunu ve Çizelge 5.6'da verilen darbe dayanımı değerlerindeki düşüşle uyumlu olduğunu göstermektedir.

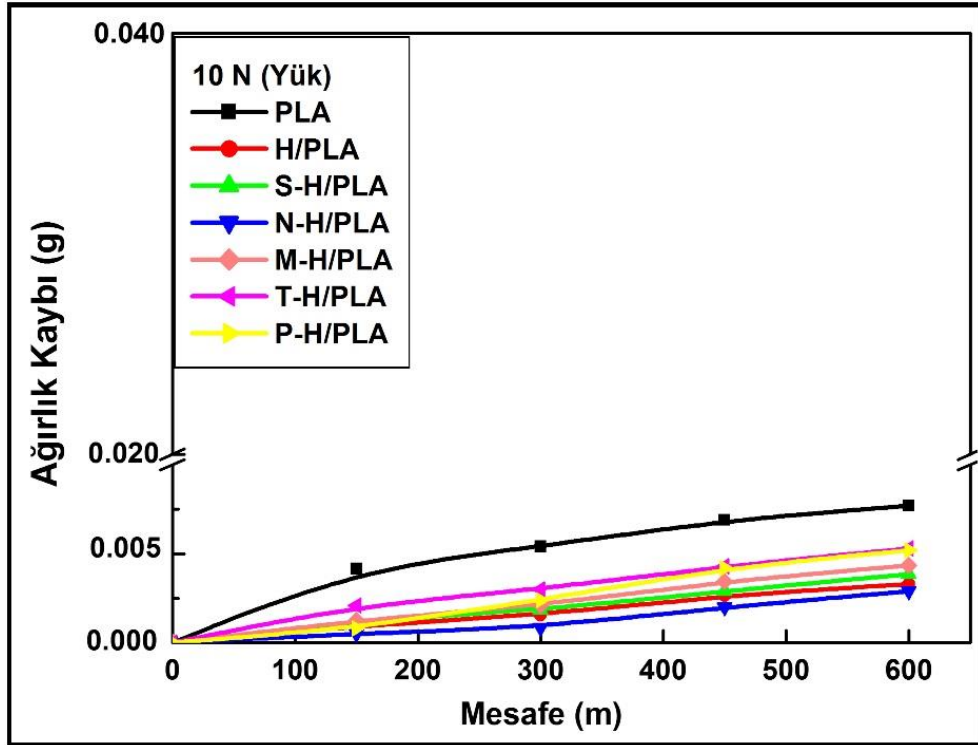
Saf PLA'ya kıyasla darbe dayanımının, S-H/PLA'da % 54 ve N-H/PLA'da % 42, azalması kenevir elyafına uygulanan yüzey modifikasyonun herhangi bir olumlu etkisinin olmadığını göstermiştir. Saf PLA'ya kıyasla M-H/PLA biyo-kompozitinde % 49 azalma ile MA uyumlaştırması da darbeye karşı yetersiz direnç göstermiştir. PLA'yı toklaştırmak için TPU harmanının (T-H/PLA), biyo-kompozitin darbe direncini 22,96 kJ/m² değeriyle önemli ölçüde artırmış, ancak saf PLA'dan daha düşük bir değerde bırakmıştır. Tokluk, darbe dayanımını kontrol eden ana faktördür [112] ancak TPU'nun yüksek tokluğuna rağmen, doğal elyaf içeriğinin % 30 gibi yüksek bir değerde olması sebebiyle biyo-kompozitin tokluğunu artırmada etkili olmadığı görülmektedir. PBS/PLA harmanı ile üretilen P-H/PLA biyo-kompozitinin darbe dayanımı, işlenmemiş H-PLA'ya göre artmasına rağmen, saf PLA'ya kıyasla % 38 oranında azalmıştır. Doğal elyafla güçlendirilmiş PBS/PLA karışımı için benzer darbe dayanımı azalma eğilimi, Saeed vd. [140] ve Ludwiczak vd. [220] tarafından da belirtilmiştir. Ayrıca, ekstrüzyon işleminden sonra malzemenin öğütülmesi sonucu, elyaf uzunluğu önemli ölçüde azalmış ve darbe dayanımının azalmasına neden olmuştur. Literatürde [221,222] elyaf uzunluğundaki azalmanın malzemenin darbe özelliklerine zarar verdiği bildirilmiştir. Darbe direncindeki bu azalma aynı zamanda doğal elyafların yüksek sertliği ve polimer zincirlerinin hareket kabiliyetini sınırlayan doğal elyaf içeriği ile de ilişkilidir [140].

Çizelge 5.4'te genel olarak, biyo-kompozitlerin kopma uzaması değerlerinde gözlenen düşüş, Çizelge 5.6'da verilen darbe dayanımındaki düşüş ile uyum göstermektedir. En yüksek % kopma uzaması değerini veren T-H/PLA biyo-kompoziti, darbe testinde biyo-kompozitler arasında en iyi dayanımı sergilemiştir.

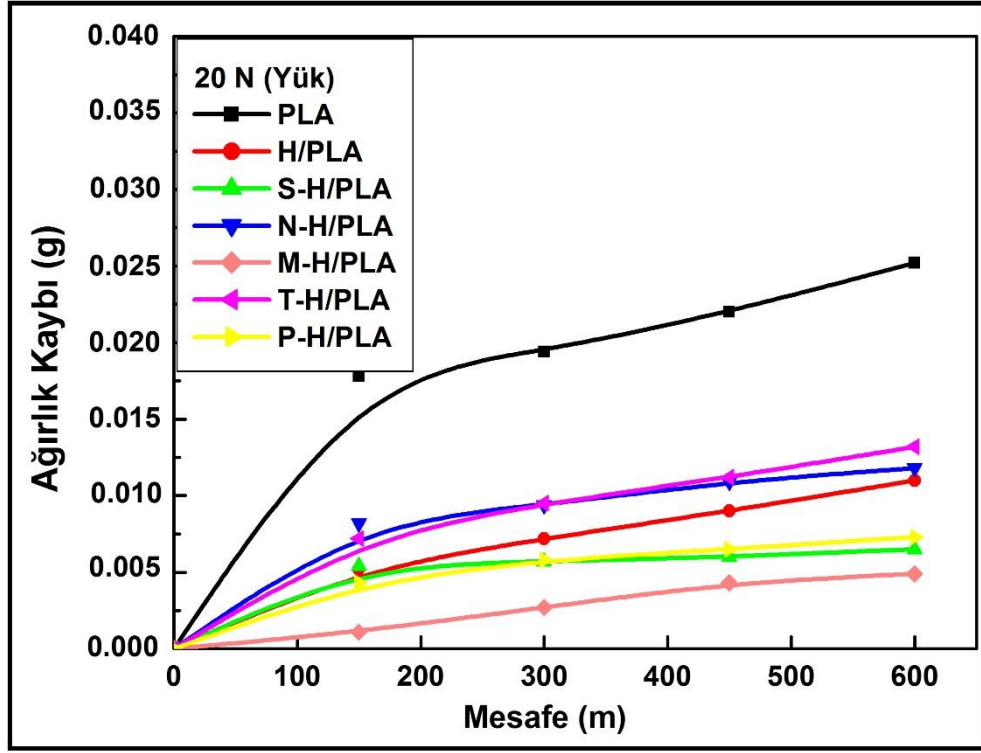
5.2.4. Tribolojik Test Sonuçları

Triboloji testlerinde, ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama tekniği ile üretilen kenevir elyafı takviyeli PLA biyo-kompozitlerinin kuru kayma koşullarındaki testleri değerlendirilmiştir. Bu amaçla, elyaf-matris yapışmasını iyileştirmek amacıyla, NaOH, APTES, MA, TPU ve PBS gibi farklı modifikasyonlara sahip kenevir elyafı takviyeli PLA biyo-kompozitlerinin aşınma ve sürtünme özellikleri, ağırlık kaybı, SWR ve COF açısından analiz edilmiştir.

Aşınma sonrası biyo-kompozitlerde meydana gelen ağırlık kaybı, Şekil 5.17'de ve Şekil 5.18'de gösterildiği gibi 10 N ve 20 N'luk yükler için kayma mesafesinin bir fonksiyonu olarak sunulmuştur.



Şekil 5.16. 10 N yük altında gerçekleştirilen aşınma sonrası ağırlık kayıpları.



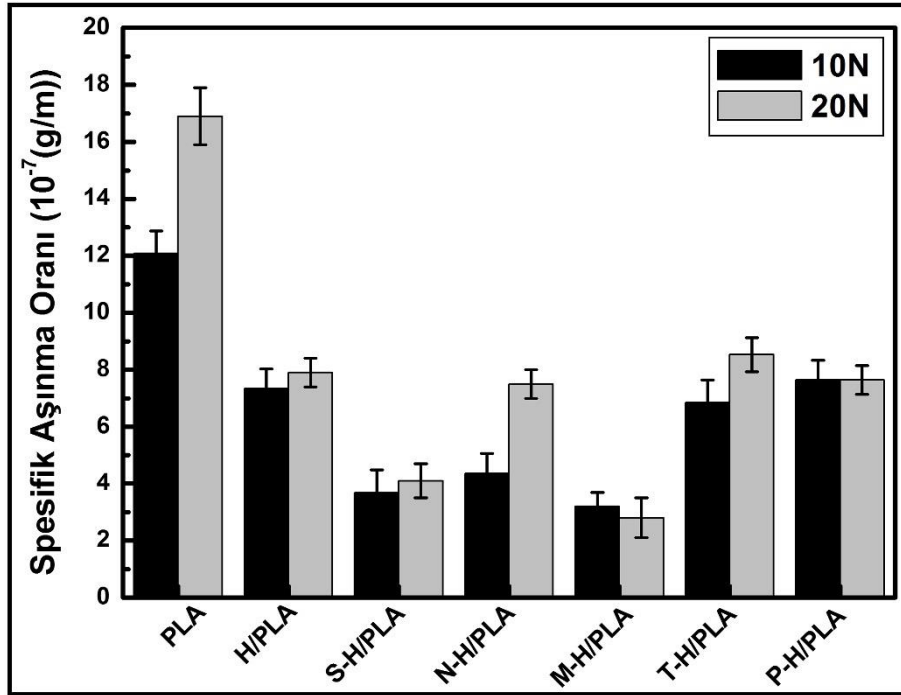
Şekil 5.17. 20 N yük altında gerçekleştirilen aşınma sonrası ağırlık kayıpları.

PLA'nın kenevir elyafları ile güçlendirilmesiyle aşınma performansının arttığı gözlemlenmiştir. Literatür [223–225] ile uyumlu olarak her bir kompozit için yük arttıkça aşınma kaybının arttığı da doğrulanmıştır. Bu durum ilk 300 m'de gözlenmiştir; ağırlık kaybı 300-600 m arasında daha düşük bir oranda artmış, hemen hemen sabit kalmıştır. Ancak ilk 300 m'de 10 N yük uygulanan numunelere göre 20 N'da yaklaşık iki katına çıkmıştır. Özellikle, saf PLA'nın uygulanan yük değişimine oldukça duyarlı olduğu, en yüksek ağırlık kaybını sergilediği tespit edilmiştir. Bununla birlikte 10 N'luk yükte en düşük ağırlık kaybını N-H/PLA numunelerinin sunduğu görülmektedir. Benzer sonuçlar Nirmal ve diğerleri [226] çalışmalarında, NaOH yüzey işlemlili doğal elyaf kompozitinin işlem görmemiş olandan daha iyi aşınma performansı gösterdiğini bildirmiştir. Her iki normal yük koşulu için işlenmemiş H/PLA kompozitinin diğer kompozitlere kıyasla orta değerlerde bir ağırlık kaybına sahip olduğu gözlenmiştir.

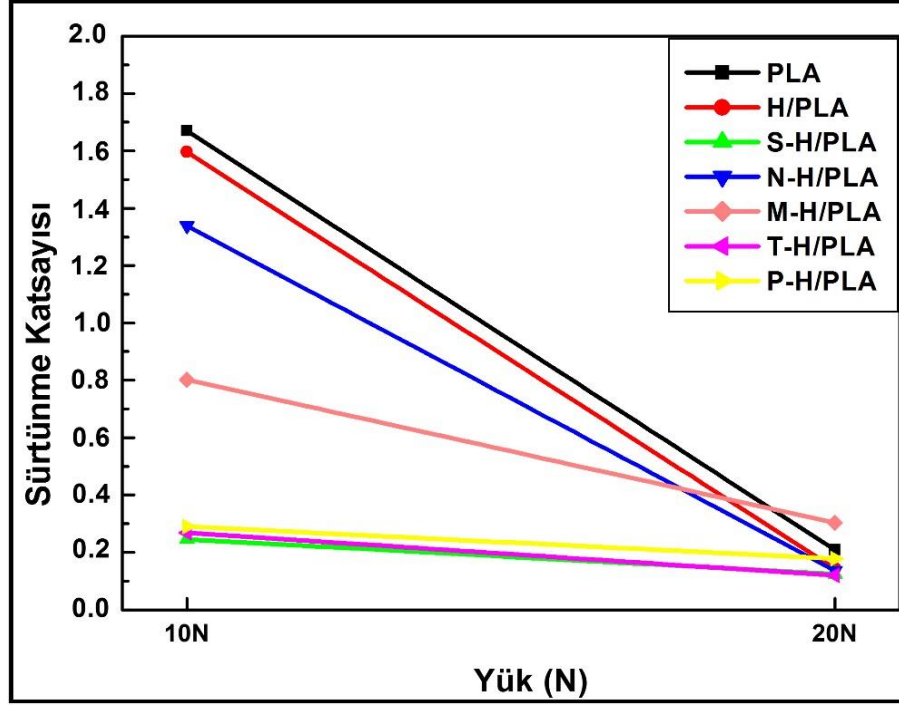
20 N normal yük durumunda saf PLA en yüksek ağırlık kaybını gösterirken, M-H/PLA, en düşük ağırlık kaybını sergilemiştir. Bununla birlikte, N-H/PLA

numunelerinin ağırlık kaybı artarken, S-H/PLA, diğer kompozitlere kıyasla daha düşük bir ağırlık kaybı sergilemiştir. T-H/PLA biyo-kompoziti yüksek ağırlık kaybı gösterirken, P-H/PLA biyo-kompoziti her iki yük koşulu için de benzer bir eğilim sergilemiştir.

Aşınma hattı boyunca yüzeyden kopan partiküller yüksek sertliğe sahip kompozitlerde (Şekil 5.15) abrazyif aşınmaya neden olarak aşınmanın ve ağırlık kaybının artmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte, daha düşük sertliğe sahip kompozitlerde ise yüzeyden kopan partiküller adhezif aşınma etkisi oluşturarak, aşınma oranını artırırken (Şekil 5.19) ağırlık kaybının (Şekil 5.18) azalmasına neden olabilmektedir. Bu durum aşınma testi sırasında artan yük ile daha belirgin bir şekilde ortaya çıktığı görülmektedir. Çünkü yük arttıkça, polimer kalıntıları plastik olarak deforme olur ve kompozit arayüze yapışarak, kalkan görevi gören ince bir polimer film tabakası oluşturur [223]. Koruyucu ince film oluşumu küçük bir nokta olarak başlar ve daha sonra yüzey boyunca devam eder [227]. Bu durum, polimer kompozitlerde aşınma direnci oluşturmaktadır. Biyo-kompozit malzemelerinin SWR ve COF değerleri Şekil 5.19 ve Şekil 5.20 'de verilmiştir.



Şekil 5.18. Aşınma testi sonrası spesifik aşınma oranları.



Şekil 5.19. Aşınma testi sonrası sürtünme katsayıları.

Sonuçlardan elde edilen değerlere bakıldığında (Şekil 5.19), yükteki değişime bağlı olarak saf PLA ve kenendir elyaf takviyeli biyo-kompozitlerde SWR değişimleri görülmektedir. Kompozitlerin SWR değeri, 10 N yük durumunda $PLA > P-H/PLA > H/PLA > T-H/PLA > N-H/PLA > S-H/PLA > M-H/PLA$ şeklindedir. Öte yandan, biyo-kompozitlerin 20 N olan yük altında SWR değeri (Şekil 5.19) sırası ile $PLA > T-H/PLA > H/PLA > P-H/PLA > N-H/PLA > S-H/PLA > M-H/PLA$ olmuştur. Saf PLA'nın SWR'sinin diğer tüm biyo-kompozitlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Modifiye edilmiş kompozitler, daha iyi tribolojik özellikler vermiştir. Artan yük ile kompozitlerin farklı aşınma performansları, elyaflara uygulanan farklı yüzey modifikasyonları ve karışımları ile de açıklanabilir. Matris ve elyaf arasındaki bağları güçlendirmek için uygulanan yüzey işlemlerinin aşınma özellikleri üzerinde dikkate değer bir etkisi olmuştur. Bu, elyaf matris arayüzünün önemini daha açık bir şekilde göstermektedir. Dolayısıyla bu, yüzeyi modifiye edilmiş kenendir elyaflarının iyi aşınma performansına sahip olduğunu ve PLA polimerinin düşük yüklerde aşınmasını etkili bir şekilde önlediğini gösterir. Ancak yükün artmasıyla polimerin yüzeylerinde meydana gelen mekanik kilitleme, tekrarlanan aksel itme ile bozulur, elyafları açığa çıkarır ve elyaf kırılmasına neden olur. Öte yandan, kuru kaydırma sırasında gözlenen herhangi bir elyaf kopması veya elyaf çekilmesi olmaması, elyaf

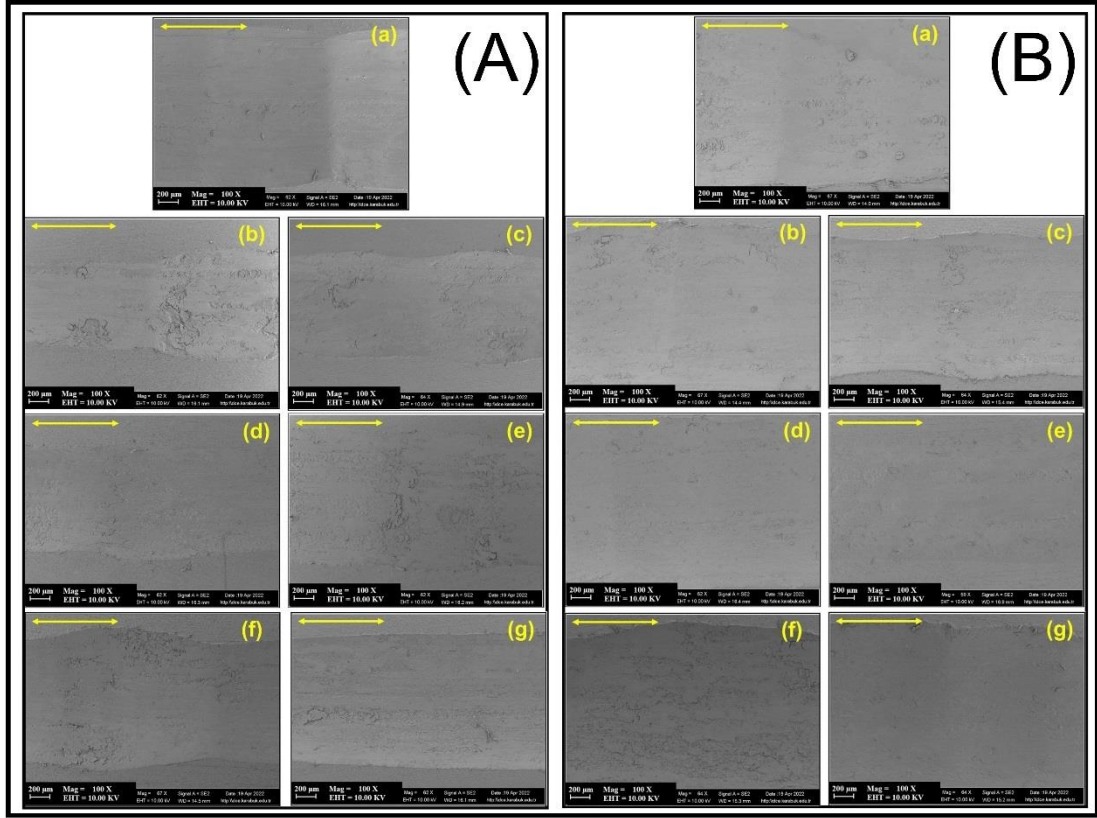
ve matris arasında iyi bir bağlantı olduğunu gösterir. MA kompozitinin sertlik değeri (M-H/PLA) diğer numunelere göre en düşük olmasına rağmen, SWR neredeyse en düşük değeri göstermiştir, ayrıca S-H/PLA kompoziti ile birlikte en düşük COF değerini sergileyen kompozit olmuştur. Bu nedenle, M-H/PLA kompozitinin normal yükün artmasıyla (10 N'den 20 N'ye) ağırlık kaybı en aza inmiş ve oldukça iyi aşınma direnci sergilediği gözlenmiştir. M-H/PLA biyo-kompozitinin sertlik ve aşınma değerlerindeki (düşük sertlik, yüksek aşınma direnci) karşıtlık, Shalwan ve Yousif [228]'ün mekanik ve tribo performansları arasında her zaman önemli bir korelasyonun gözlenemeyeceği iddiasını doğrulamaktadır. Chand ve Dwivedi [229], MA aşılı polipropilenin (MA-g-PP) polipropilen polimere dahil edilmiş bambu elyafının aşınma davranışı üzerindeki etkisi üzerine bir çalışma yürütmüştür. Çalışma sonucunda MA katkılı kompozitin katkısız kompozite göre daha iyi aşınma performansı gösterdiği bildirilmiştir. MA ilavesinin, elyaf pull-out azalmasına ve daha az elyaf-matris bağlanmasına neden olduğu ve sonuç olarak kompozitin aşınma direncinde artışa neden olduğu da bildirilmiştir [230].

Silanlama işlemi, silan ve matris arasında kovalent bir bağ oluşturarak doğal elyafların hidrofobikliğini artırır ve dolayısıyla kovalent bağların artmasıyla doğal elyaf katkılı kompozitlerin dayanımı [231] ve aşınmaya karşı direnci artar. Bunun nedeni, silan ve birleştirme ajanları gibi kimyasal işlemlerin, elyaf yüzeyinde gelişmiş işlevselliğe sahip ince tabakalar oluşturmasıdır [232]. Bu tabakalar elyaf ve matris arasında bir köprü görevi görür ve elyafın matris ile ara yüzey bağ oluşumunu destekler [50]. Bu sayede S-H/PLA kompozitinin, yükün artmasıyla elyaflara uzanan aşınma derinliği ve deformasyon kuvvetine karşı iyi bir aşınma direnci gösterdiği düşünülmektedir. Goriparthi vd. çalışmalarında işlenmemiş ve silanla işlenmiş jüt elyafı/PLA biyo-kompozitlerini karşılaştırmıştır. Çalışmaya göre, silanla işlenmiş jüt elyafı/PLA'nın en yüksek aşınma performansını sergilediği bildirilmiştir [233]. Yükün artmasıyla (20 N) TPU ilavesinin oluşturduğu sert segmentler sonucunda, T-H/PLA kompozitinin SWR'si, daha sünek olduğu düşünülen P-H/PLA kompozite göre ve H/PLA kompozit ile karşılaştırıldığında biraz artmıştır.

COF incelendiğinde (Şekil 5.20), tüm kompozit numunelerde uygulanan yük arttıkça COF'ın azaldığı tespit edilmiştir. Bu azalmanın nedeni, yüzeyde yağlama ortamı gibi

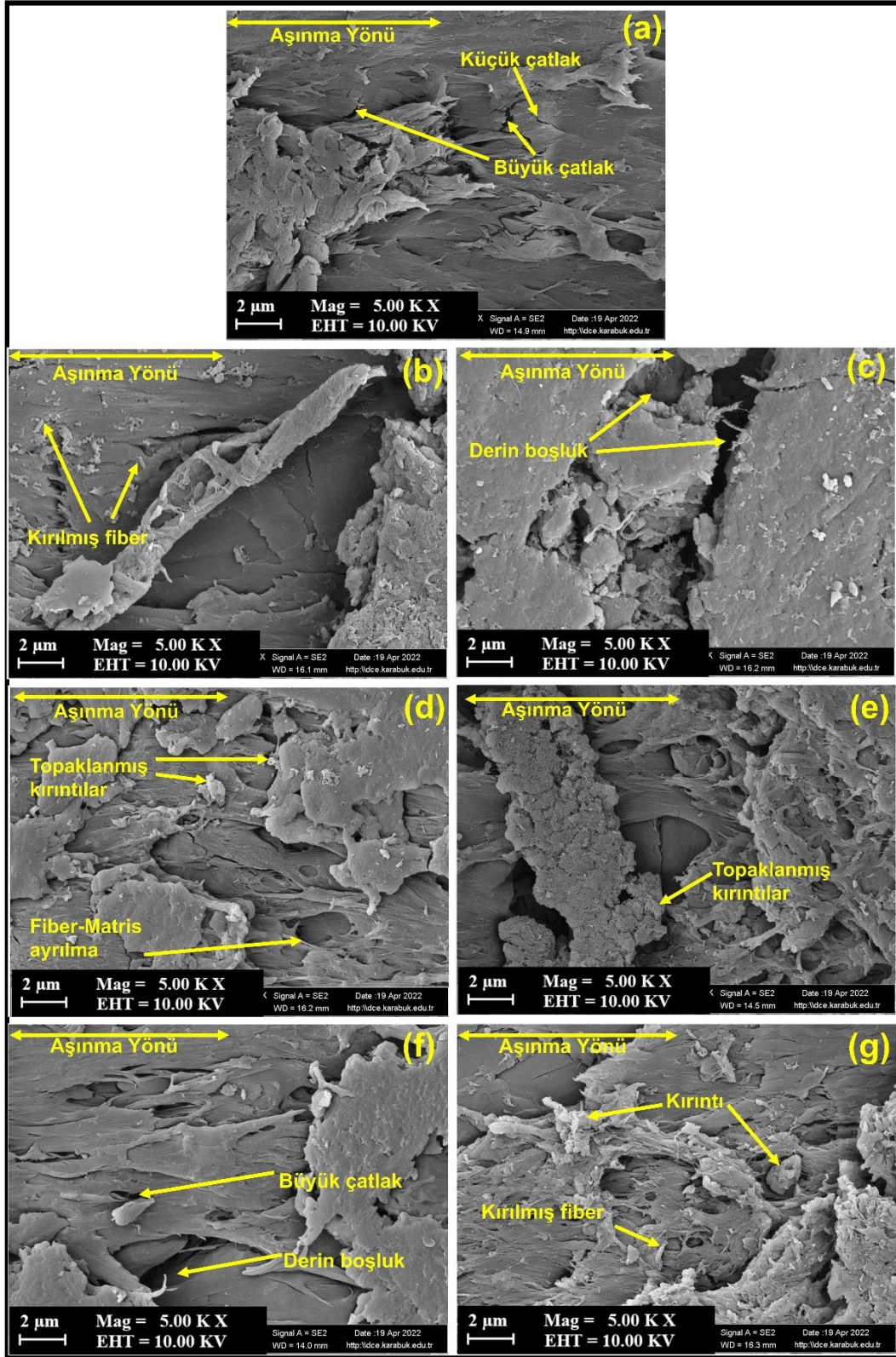
davranan ince bir polimer film tabakasının oluşması ve elyafların yapısı ile ilgilidir [234]. Arayüzdeki pürüzlülüğün mekanik olarak kilitlemesi nedeniyle [17] 10 N yük uygulamasındaki daha yüksek sürtünme katsayısı, artan yük ile yüzeye tamamen yayılan koruyucu film tabakası nedeniyle de azalma göstermiştir. Ayrıca S-H/PLA biyo-kompozitinin COF değerinin hem 10 N hem de 20 N yükler altında en düşük değer aralığında olduğu tespit edilmiştir. Ancak S-H/PLA biyo-kompozit malzemede önemli bir azalma gözlenmedi. S-H/PLA, T-H/PLA ve P-H/PLA biyo-kompozitlerinin COF değeri uygulanan yükler ile neredeyse sabit kalmıştır.

Farklı yükler (10 N ve 20 N) altında kuru kayma lineer ileri geri aşınma testi yapıldıktan sonra SEM cihazı ile aşınmış yüzeylerin görüntüleri Şekil 5.21'de verilmiştir. Ek olarak, biyo-kompozitlerin temel bileşimi EDX spektrum analizleriyle belirlenmiştir. Görüntüler incelendiğinde 10 N yük altında kompozitlerin yüzeylerinde çatlakların giderek belirginleştiği görülmektedir (Şekil 5.21(A)). Film tabakası kompozit yüzeye yapışarak yüzey boşluklarını azaltıp inceltebileceğinden, yükün artmasıyla birikintilerin plastik deformasyona uğradığı [20] söylenebilir. Yüzey görüntüleri incelendiğinde, 20 N yük altında aşınma testi sonrasında numune yüzeylerinin daha düzgün olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.21(B)). Bu, COF değerindeki azalmayı etkileyen ince film tabakasının olması ile açıklanabilmektedir.

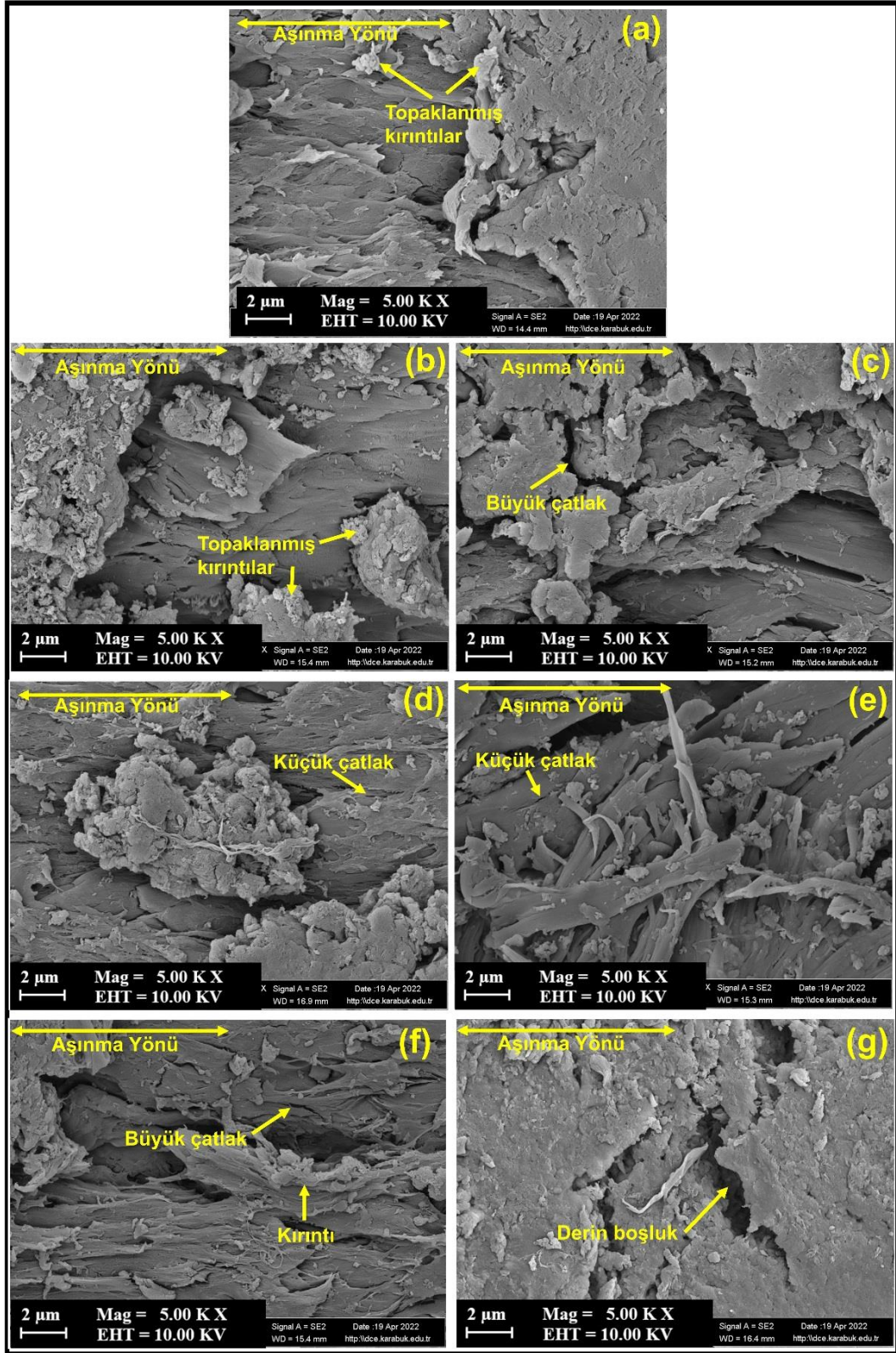


Şekil 5.20. Aşınmış yüzeyin (A)10N, (B) 20N yük altında makro görüntüleri, (a) PLA, (b) H/PLA, (c) S-H/PLA, (d) N-H/PLA, (e) M-H/PLA, (f) T-H/PLA ve (g) P-H/PLA.

Farklı yükler (10 N ve 20 N) altında yapılan aşınma testi sonrasında SEM cihazı ile alınan yüzeylerin mikro görüntüleri Sekil 5.22–5.23'te yer almaktadır. Görüntüler incelendiğinde, saf PLA'nın yüzeyinde yüksek miktarda malzeme kaldırma fark edilmiştir. Numunelerde elyaf kırılması, elyaf çekmesi ve matris kırılması da gözlemlenmiştir. SEM görüntülerinde görülen kesme ve sürtünme izleri abrazyon aşınma mekanizmasına kanıt olarak gösterilebilir [223]. Bu nedenle, SEM mikrograflarından, tüm numunelerde, mikro çatlaklar ve aşınma birikintisi oluşumu da gözlemlenmiştir. Aşınma nedeniyle kütle kaybına katkıda bulunan birikinti oluşumunun bir kısmı, numunelerin yüzeyinden ayrılmıştır [235]. Benzer sonuçlar Nedelcu vd. tarafından rapor edilmiştir [236].



Şekil 5.21. 10 N yük altında aşınmış yüzeylerin SEM görüntüleri, (a) PLA, (b) H/PLA, (c) S-H/PLA, (d) N-H/PLA, (e) M-H/PLA, (f) T-H/PLA ve (g) P-H/PLA.

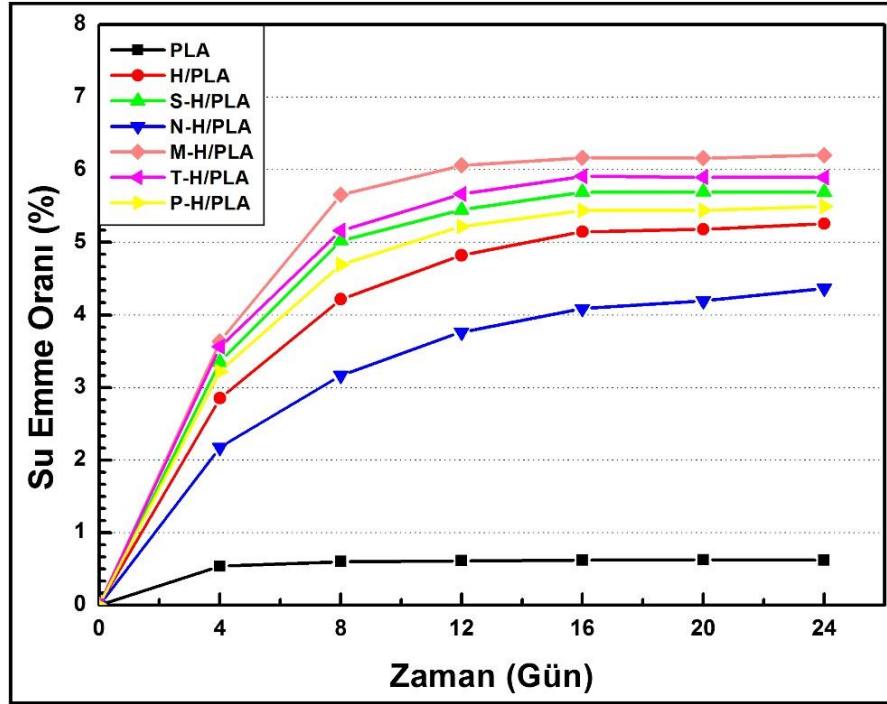


Şekil 5.22. 20 N yük altında aşınmış yüzeylerin SEM görüntüleri, (a) PLA, (b) H/PLA, (c) S-H/PLA, (d) N-H/PLA, (e) M-H/PLA, (f) T-H/PLA ve (g) P-H/PLA.

5.3. SU EMME VE TOPRAKTA BOZUNMA TEST SONUÇLARI

5.3.1. Su Emme Testi Sonuçları

Üretilen kompozitler için daldırma süresi su emme oranı grafik olarak Şekil 5.24'te ve sayısal verileri Çizelge 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.23. Biyo-kompozitlerinin su emme oranları.

Çizelge 5.7. Biyo-kompozitlerinin su emme oranlarının sayısal verileri.

Numuneler	Su emme oranları (%)
PLA	0,62
H/PLA	5,26
S-H/PLA	5,69
N-H/PLA	4,37
M-H/PLA	5,94
T-H/PLA	5,89
P-H/PLA	5,49

Biyo-kompozitlerin su absorpsiyonu değerleri saf PLA ile karşılaştırıldığında oldukça yüksektir. Bol miktarda hidroksil grubu içeren kenevir elyafının hidrofilik doğası göz önüne alındığında böyle bir bulgu olağandır [237]. Biyo-kompozit

numune neme maruz kaldığında, su molekülleri polimer zincirleri arasındaki boşluklardan doğrudan nüfuz ederler ve hidrofilik kenevir elyafları nem emiliminden sonra şişerler. Elyaf şişmesinin bir sonucu olarak, ana matriste mikro çatlaklar meydana gelir. Kenevir elyafındaki yüksek orandaki selülozlar (yaklaşık % 74), elyafların şişmesi ile mikro çatlaklar yoluyla arayüze daha fazla su girmesini sağlar, bu da kompozitin bozulmasına yol açmaktadır [238]. Mikro çatlaklar, yetersiz yapışma sonucu oluşan elyaf-matris arayüzeyindeki kusurlara ve boşluklara su moleküllerini taşırlar [237]. Ayrıca, kenevir elyafının hidrofilik yapısının yanısıra, kompozit üretim sürecinde oluşan boşluk içeriği, gözenekli delikler de artan su emilimi için önemli nedenlerdir [239]. Bu doğrultuda, çekme testi kırık yüzey SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 5.14) elyaf-matris arayüzeyinde oluşan boşluklar su emilimi ve birikimi için uygun yerler olduğu söylenebilir.

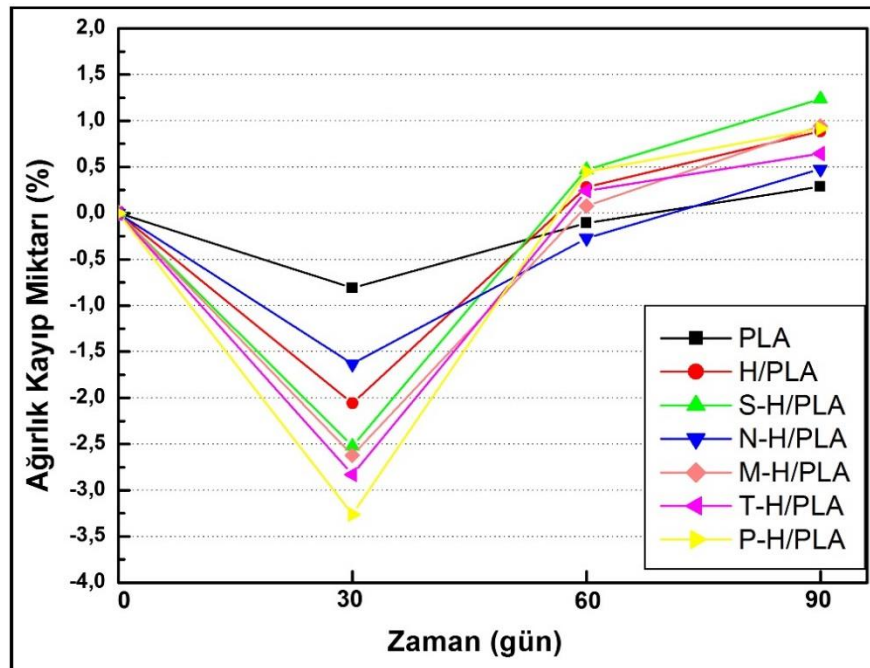
İncelenen tüm biyo-kompozitler için ilk 4 gün boyunca su emme oranı zamanla lineer bir şekilde hızla artmıştır. Su molekülleri, kompozit numunelerin gözeneklerinden kolayca nüfuz ettiğinden, ilk birkaç gün boyunca su emme oranı, zamanın geri kalanına kıyasla oldukça yüksektir. Bu artışın 12. güne kadar yavaşlayarak devam ettiği görülmektedir. 16. günden sonra su emme hızı yavaşlayarak doyma seviyesine yaklaşmıştır. Ancak, saf PLA için 4. güne kadar görülen su emilimi devam eden süreçte düzleşmeye başlayarak doyma seviyesine ulaştığı görülmektedir. 24 günlük testten sonra saf PLA hidrofobik yapıya sahip olması nedeniyle su emme oranı % 0,62 olmuştur. N-H/PLA biyo-kompozitinin % 4,37 olan su emilimi diğer tüm biyo-kompozitler ile karşılaştırıldığında oldukça azdır. Buna sebep olarak alkali işlem sonucu PLA'nın elyafları daha iyi ıslatması, suyun numunelere girebileceği daha az boşluk olabileceği anlamına gelmektedir. Benzer bulgular işlenmiş kenaf-PLA çalışmasında [240] daha önce bildirilmiştir. Ancak silan yüzey işlemi için durum biraz daha farklı görünmekte, S-H/PLA biyo-kompozitinin su emilim oranı % 5,69 gibi saf PLA'ya göre yüksek bir değerle elyaf-matris arasında zayıf bir yapışma durumunu göstermektedir. Bu zayıf bağlanma, suyun kompozitlere yayılabileceği mevcut gözeneklerin sayısının artmasına yol açmış olabilir. Aynı şekilde MA işlemi de su emilim oranını iyileştirmede yetersiz görünmektedir. M-H/PLA biyo-kompozitinin 24. gün itibarıyla su emme oranı % 5,94 değerini geçerek diğer tüm biyo-kompozitlerden daha fazla olmuştur. Bu durum,

plastikleştirici olarak hareket eden, fazla bağlanmamış MA grafitına atfedilmiştir. MA ile uyumlaştırılmış kompozitin yüksek su emmesi, matris ile elyaf arasındaki gelişmemiş yapışma nedeniyle açıklanabilir, bu da su difüzyon hızını ve arayüzey bölgesindeki boşluk sayısını artırır. Daha önce de belirtildiği gibi, arayüzey boşluklarında daha fazla su birikmesi, suyun doğal elyafa girmesini artırmaktadır.

Sertlik miktarının artması yapıdaki boşluk oluşumunun daha az olduğunu gösterir [241]. Daha önce bahsedilen sertlik testi sonuçları, Şekil 5.15 incelendiğinde en yüksek sertlik değeri sergileyen N-H/PLA kompoziti su emme testinde (Şekil 5.24) en düşük su emilimi sergileyen kompozit olmuştur. Bununla birlikte en düşük sertlik değerine sahip olan M-H/PLA ise en yüksek su emme oranına sahip kompozit olmuştur. Ayrıca üretim sürecinde oluşan boşluk içeriği, gözenekli delikler de artan su emilimi için bir diğer önemli nedendir [239].

5.3.2. Toprakta Bozunma Testi Sonuçları

Şekil 5.25, PLA ve biyo-kompozitler için toprakta gömülme süresinin bir fonksiyonu olarak ağırlık kaybı yüzdesini göstermektedir.



Şekil 5.24. Toprakta bozunma testi süresince zamana bağlı olarak biyo-kompozitlerin ağırlık kayıpları.

Tüm örneklerde gömme süresi arttıkça ağırlık kaybı yüzdesinin arttığı görülmektedir. İlk 30 günlük periyotta tüm numunelerde kademeli olarak ağırlık artışı (Şekil 5.25) tespit edilmiştir. Bunun sebebi, malzeme neme maruz kaldığında emilim yoluyla şişmekte ve bu durum ağırlık artışına (su emme testi sonuçlarıyla da paralel olarak) sebep olmaktadır [169]. Numuneler her 30 günlük periyot sonrası yıkanıp sabit ağırlığa gelinceye kadar 60 °C fırında kurutulsa da içerisinde belli bir miktarda nem barındırmaktadır. Yüksek oranda lignin içeren liginoselülozik liflerin termal olarak kurutulması 80-150 derece aralığında seçilmektedir. Bu tür elyafların ortalama nem içeriği genel olarak % 7'dir ve kurutulabilmesi için genel olarak 105 °C civarı tercih edilmektedir [242]. Dolayısıyla liginoselülozik liflerin nem miktarının % 0 olabilmesi için uygulanan bu sıcaklık aralığı, biyo-kompozitlerin kurutulması için uygun değildir. Çünkü PLA matrisli biyo-kompozitlerin camsı geçiş sıcaklığının üstündedir. Bu nedenle literatüre uygun olarak kurutma işlemi 60 °C'de yapılmıştır. Dolayısıyla numuneler belirli bir miktar su içermektedir. Bunun sonucunda, toprakta bozunma testi sonrası (Şekil 5.25) ilk bir ayın ardından yapılan ölçümlerde meydana gelen ağırlık artışı bu duruma atfedilebilir. Ancak, belli bir miktar su nedeniyle, liginoselülozik elyaf hammaddesi, büyük hacimli, ağır ve küflenme özelliklerine sahiptir [243]. Bu durum ise, kompozitlerin toprakta bozunmasını sağlayan reaksiyonların başlangıcı olarak gösterilebilir. Dolayısıyla ilk ay depolanan su sonrası artan ağırlık miktarı, ikinci ve üçüncü aylarda bozunmanın eşlik etmesiyle ağırlık kaybında azalma ile sonuçlanmıştır.

Şekil 5.25'te açıkça görülmektedir ki, biyo-kompozitler saf PLA'dan daha yüksek bir biyolojik parçalanabilirliğe sahiptir. Genel olarak gözlemlenen yavaş bozunma hızı, test ortamının ortalama 30°C gibi düşük sıcaklıkta yapılmasına atfedilebilir. Ancak, literatürde kullanılan enzimatik ortam ve yüksek ortam sıcaklığı bozunma hızını oldukça artırmıştır [244]. Biyo-kompozitlerde PLA'ya kıyasla daha yüksek bozunma, kenevir elyaflarındaki selülozik zincirlerin enzimatik bozunmasının başlaması ya da amorf bölgelerin bozunmaya daha duyarlı olması nedeniyle, daha düşük kristallikleriyle de açıklanabilmektedir [245]. Kenevir elyafının biyobozunması, PLA biyo-kompozitlerinin biyolojik bozunmasının ana nedeni gibi görünmektedir. Bunun sebebi kenevir elyafı ilavesiyle tüm biyo-kompozitlerin hidrofilikliğinin artmasıdır. Doğal elyaf takviyeli kompozitlerin arayüzey kenarlarından su sızmakta ve elyaf

bozulması meydana gelmektedir [148]. Teramoto vd. çalışmasında, PLA/işlenmemiş abaka kompozitinde, arayüz çevresinde bazı çatlaklar gözlemlendiğini, bu çatlakların, ara yüzey delaminasyonu ve PLA'nın kristalleşmesi nedeniyle büzülmesinden oluşabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca, kompozitte abaka elyafının bozunmasının çatlaklar vasıtasıyla su emilimi sonucu meydana gelebileceğini rapor etmişlerdir [246]. Toprakta bozunma testleri sırasında kenevir elyafı, mikroorganizmalar ve makro organizmalar tarafından saldırıya uğramaktadır [148]. Biyo-kompozitlerin su emme oranları biyolojik bozunmaları hakkında bilgi verebildiğinden, diğer biyo-kompozitlere göre en düşük su absorpsiyon oranına sahip N-H/PLA biyo-kompoziti yine saf PLA'dan sonra en düşük toprakta bozunabilirlik göstermiştir. N-H/PLA biyo-kompoziti için elyaf-matris arayüzünden su veya mikroorganizma penetrasyonunun sınırlandırıldığı düşünülmektedir, çünkü elyafın yüzey modifikasyonu nedeniyle arayüzey adhezyonu iyileştirilmiştir [247]. Saf PLA ile karşılaştırıldığında, P-H/PLA biyo-kompozitinin ağırlık kaybı oldukça yüksektir. Chaiwutthinan vd. yaptıkları çalışmada benzer olarak, PBS'nin pamuk elyafı takviyeli PLA'ya dahil edilmesinden, yalnızca doğal olarak oluşan PLA/PBS'nin birbirinde karışmaz oluşundan değil, aynı zamanda iki polimerin kristalleşmesindeki azalmadan da kaynaklanıyor olabileceğini belirtmişlerdir [248]. Bunun sonucu olarak, P-H/PLA'nın hidrolize olmasını ve parçalanmasını mümkün kılar ve böylece ağırlık kaybını artırır [249].

PLA ve PLA biyo-kompozitlerinin toprağa gömme testlerinde öncesi ve 90 gün sonrası fotoğrafları Şekil 5.26–5.27'de gösterilmektedir.



Şekil 5.25. Toprakta bozunma testi öncesi ve sonrası görünüm.

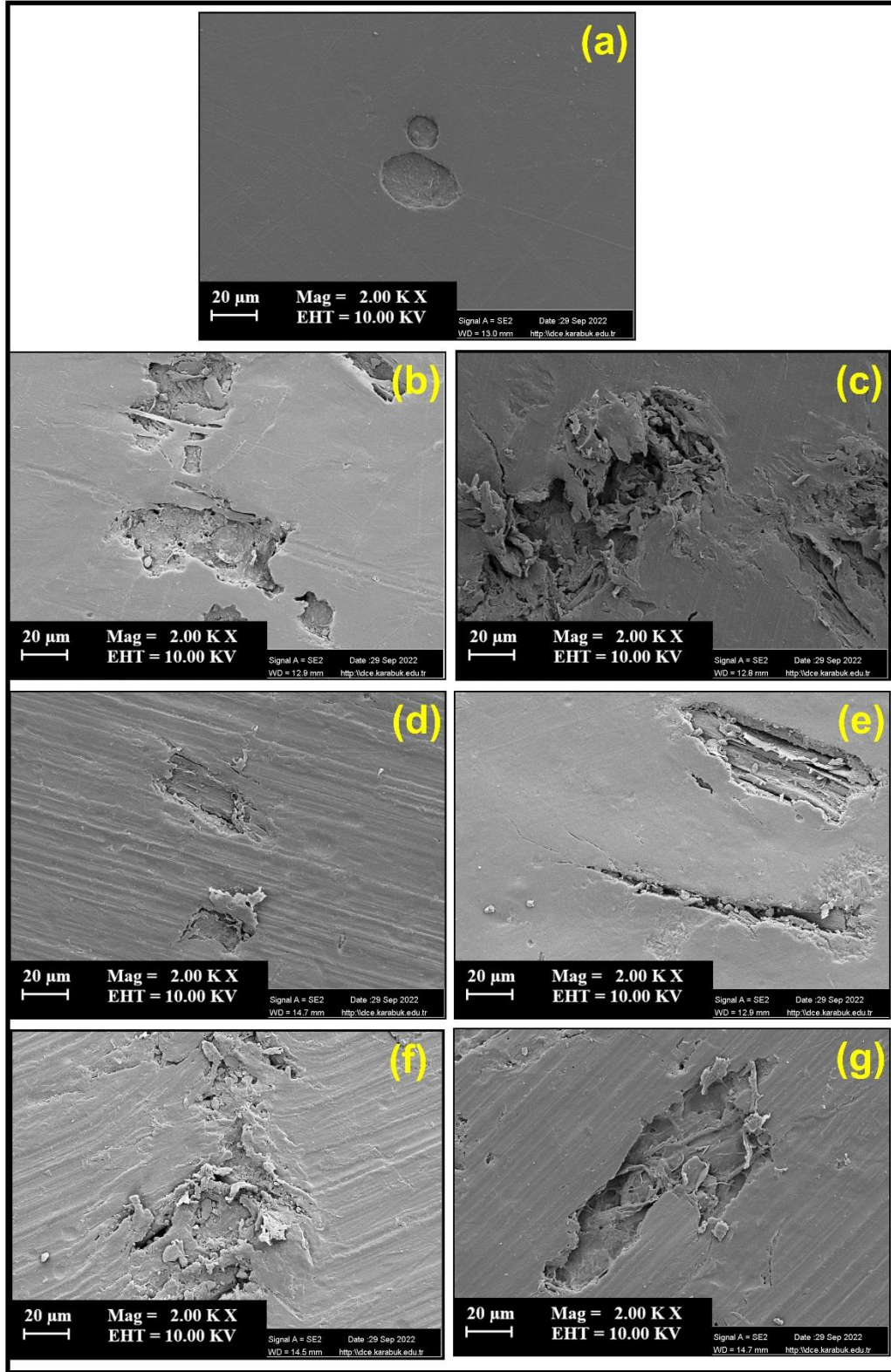


Şekil 5.26. Toprakta bozunma sonrası detaylı görünüm.

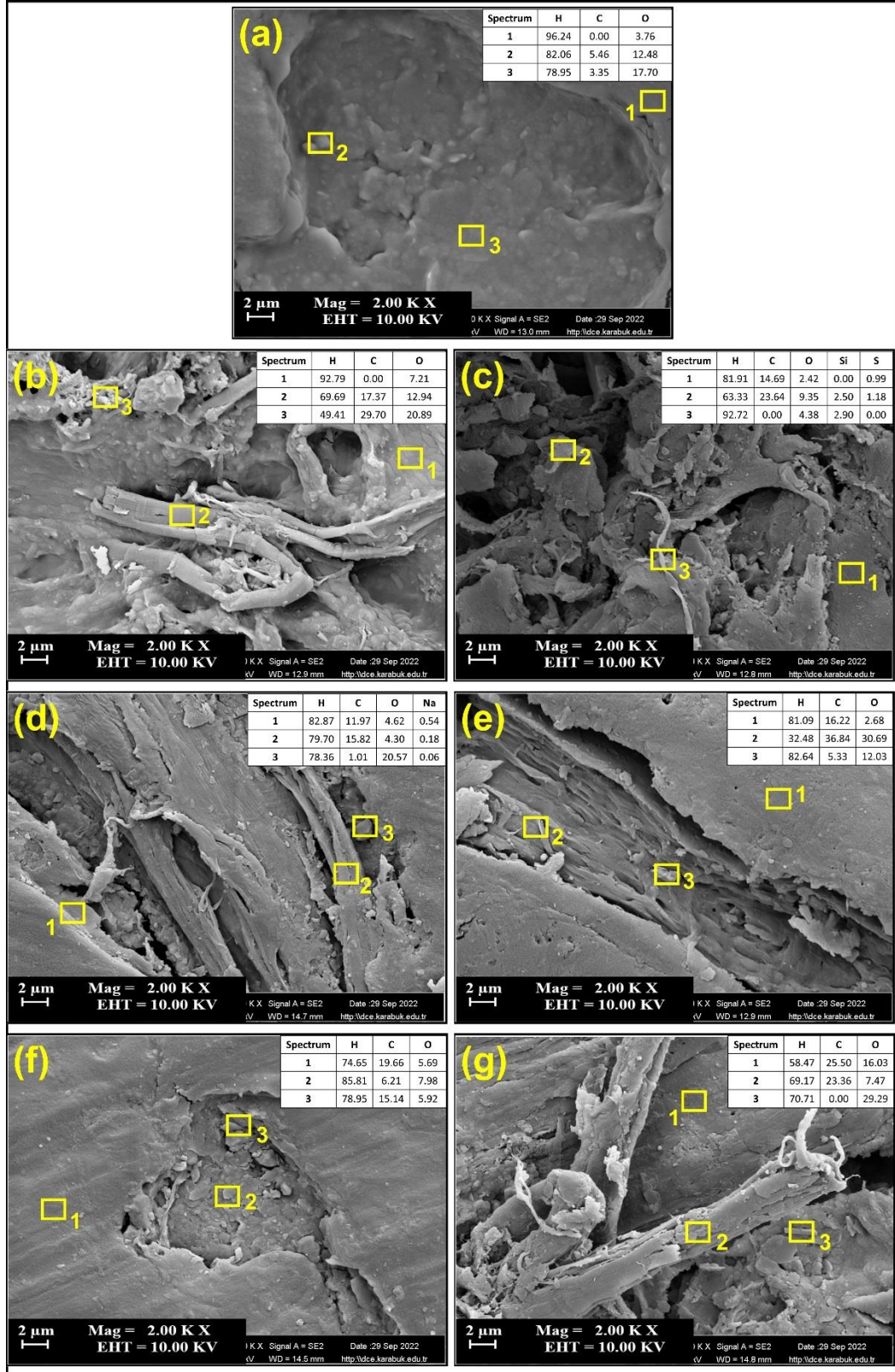
Şekil 5.27'de görülebileceği gibi, PLA ve farklı modifikasyonlara sahip biyo-kompozitlerin yüzey fotoğrafları, toprağa gömülme bozunma süreci boyunca bazı siyah noktalar ve yarıklar ile gri hale gelmiştir. Bu, kenevir elyafı eklenmesiyle artan bozunma hızını göstermektedir. Toprağa gömme testinden önce, saf PLA pürüzsüz ve berrak bir yüzeye sahiptir. 90 günlük testin ardından PLA yüzeyinde yüzey

pürüzlülüğü ve gözenekler ortaya çıkmıştır. Buna karşılık, numunenin renginde şeffaftan opak beyaza bir değişiklik gözlenmiştir. Bozunmadan önce biyo-kompozitlerin yüzeyleri pürüzsüz ve homojen renkte iken, bozunma sürecinde renkleri değişmiş, oldukça solmuştur. Ancak kenevir elyafları gözle görülebilecek şekilde ortaya çıkmamıştır.

Şekil 5.28–5.29'deki SEM görüntüleri, toprakta bozunma testinde kenevir elyaf takviyeli PLA biyo-kompozitlerinin saf PLA'dan daha kolay bozunduğunu göstermektedir.



Şekil 5.27. Sırasıyla, a) PLA, b) H/PLA, c) S-H/PLA, d) N-H/PLA, e) M-H/PLA, f) T-H/PLA, g) P-H/PLA biyo-kompozitlerinin toprakta bozunma Makro SEM görüntüleri.



Şekil 5.28. Sırasıyla, a) PLA, b) H/PLA, c) S-H/PLA, d) N-H/PLA, e) M-H/PLA, f) T-H/PLA, g) P-H/PLA biyo-kompozitlerinin toprakta bozunma Mikro SEM-EDX görüntüleri.

90 günlük gömme süresinden sonra, saf PLA ve biyo-kompozit numuneler boşlukların ve deliklerin varlığıyla daha pürüzlü bir yüzey sergilemiştir. Kim vd. yapmış olduğu çalışmaya göre, biyo-kompozit yüzeylerdeki deliklerin varlığı, mikroorganizmanın toprak ortamı altındaki saldırısına bağlanabilir ve kompozitlerin yüzey bozulması olarak tanımlanabilir [250]. Saf PLA numunesinde oldukça küçükte olsa boşlukların varlığı tespit edilmiştir. Ancak saf PLA'ya göre, PLA polimerine kenevir elyafı eklenmesinin, kompozitin biyolojik olarak parçalanabilirliğini arttırdığı görülmektedir. En fazla ağırlık kaybı veren S-H/PLA biyo-kompozitinin SEM görüntüsü incelendiğinde, diğer numunelere kıyasla çukurların daha derin olduğu ve daha geniş bir alanı kapladığı gözlenmektedir. Yine aynı şekilde, H/PLA, M-H/PLA ve P-H/PLA biyo-kompozitleri içinde büyük çukurlar tespit edilmiştir. Diğer taraftan, en az ağırlık kaybı veren N-H/PLA biyo-kompozitinde diğer biyo-kompozitlere kıyasla çukurlar daha yüzeysel ve çukurların kapladığı alan daha küçüktür. Benzer şekilde, ağırlık kaybı N-H/PLA'dan sonra en az olan T-H/PLA biyo-kompozitinde de bozunma alanı küçük ve yüzeyseldir.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, kenevir elyafı PLA için etkili bir takviye malzemesi olarak analiz edilerek, düşük maliyet, yüksek biyobozunurluk, kolay işlenebilirlik ve takviyesiz saf PLA ile karşılaştırılabilir mekanik özelliklere sahip yeşil kompozitler geliştirmek için analiz edilmiştir. Yapılan bu çalışma, polimerlerin birçok özelliğinin doğal elyaf eklenmesiyle iyileştirilebileceğini göstermiştir. Çalışma ayrıca, elyaf ile matris arasındaki uyumluluğu iyileştirmek için çeşitli modifikasyon yöntemlerinin kullanılabilmesini ortaya koymuştur. Özellikle alkali yüzey işlemi elyaf modifikasyonu ile, çeşitli gereksinimleri karşılamak için daha iyi elyaf-matris arayüzü elde edilerek biyo-kompozitlerin özellikleri geliştirebilir. Kenevir/PLA biyo-kompozitlerinin geliştirilmesi amacıyla farklı modifikasyon yöntemlerinin deneysel olarak araştırıldığı bu çalışma sonucunda;

1-Genel olarak, kenevir elyaflarının alkali ön işlemi ve silan ile yüzey modifikasyonu, kenevir takviyeli PLA kompozitlerinin kullanımı için en umut verici sonuçlara yol açmıştır. Elyaf çaplarını küçülten NaOH işlemi, elyaf hücre duvarının hemiselüloz, lignin, mum ve yağlar olan dış yüzeyinin belirli bir miktarını ortadan kaldırmış, daha fazla selüloz molekülünün açığa çıkmasını sağlamıştır. Silan uygulamasıyla kenevir elyaflarının yüzeyinde silan bağlayıcı madde siloksan tabakasının oluşması ile elyaf yüzeyleri daha temiz hale gelmiştir. Bununla birlikte, silan ajanlarının maliyeti göz önüne alındığında, dikkate alınan özellikleri etkili bir şekilde artırmak için basit bir alkali muamelesinin yeterli olabileceği düşünülmektedir.

2- EDX analizi sonuçlarına göre, işlemsiz kenevir elyafı element bileşiminde H, C, O, Ca, Si ve Al bulunmuştur. Alkali muamelesi sonrası kenevir elyafı yapısında H, C,

O ve düşük miktarda Na elementi gözlenmiştir. APTES yüzey işlemlili kenevir elyafı element bileşiminde H, C, O ve Si elementlerine rastlanmıştır.

3- FTIR spektrumları incelendiğinde, işlemsiz kenevir elyafının 1731 cm^{-1} dalga boyunda görülen pektin-mum varlığı, NaOH yüzey işlemi ile elyaf yüzeyinden uzaklaştırmıştır. Bu durum asetil ester grubunun hemiselüloza bağlanarak hemiselülozu elyaf yüzeyinden ayırdığını göstermektedir. APTES yüzey işlemi sonucu, meydana gelen kimyasal reaksiyonda polisiloksan ağının varlığını gösteren 1110 cm^{-1} 'deki tepe noktası Si–O–Si bağlarını belirtmektedir.

4- DSC termal analizi sonucunda elde edilen verilere göre, camsı geçiş sıcaklığı ve kristalleşme sıcaklığı değerleri tüm biyo-kompozitler için düşüş, erime sıcaklığı değerleri ise artış göstermiştir. Erime entalpisi M-H/PLA dışında, füzyon ısısı ise tüm biyo-kompozitler için düşüş sergilemiştir. Kenevir elyafı ilavesi ve uygulanan modifikasyon işlemleri sonucu tüm biyo-kompozitlerin kristallik yüzdesi artış göstermiştir.

5- H/PLA ve P-H/PLA biyo-kompozitleri hariç tüm biyo-kompozitlerin yoğunluk değerlerinde bir miktar artış olmuştur. Yoğunluklarda en yüksek değeri S-H/PLA ve en düşük değeri P-H/PLA vermiştir.

6- PLA matrisine kenevir elyafı ilavesi tüm kompozitlerin çekme dayanımını artırmıştır. N-H/PLA biyo-kompoziti en yüksek çekme dayanımı ile iyi bir elyaf-matris arayüzey yapışmasına sahip olduğunu göstermiştir. DSC sonuçlarındaki yüksek X_c değeri sonuçlarıyla uyumludur. TPU harmanının esneklik sağlaması sonucu T-H/PLA kompoziti en iyi kopma uzaması değerini vermiştir.

7- NaOH uygulamasıyla arayüzey boşluklarının azalması neticesinde N-H/PLA biyo-kompozitinin sertliğinde önemli bir artışa neden olmuştur. MA uyumlaştırıcısı vasıtasıyla artan matris zincirlerinin hareketliliği, M-H/PLA kompozitinin azalan sertliğinin nedeni olabilmektedir.

8- PLA matris polimerine kenendir elyafı takviyesi tüm biyo-kompozitlerde darbe dayanımını düşürmüştür. Saf PLA'ya göre, TPU toklaştırıcı harman ilavesiyle en yüksek darbe dayanımını T-H/PLA biyo-kompoziti vermiştir.

9- PLA'nın kenendir elyafları ile güçlendirilmesiyle aşınma performansının arttığı gözlemlenmiştir. 10 N yük uygulanan numunelerde, saf PLA'nın en yüksek ağırlık kaybını sergilediği, en düşük N-H/PLA numunelerinin sunduğu görülmektedir. Yine 20 N yük altında saf PLA en yüksek, M-H/PLA ise en düşük ağırlık kaybını sergilemiştir. Biyo-kompozitlerin en düşük SWR değerini, her iki yük durumunda da M-H/PLA vermiştir. 10N yük için en yüksek COF değerini saf PLA verirken 20N yük altında M-H/PLA biyo-kompoziti vermiştir. Ayrıca S-H/PLA kompozitinin COF'sinin hem 10 N hem de 20 N yükler altında en düşük değer aralığındadır.

10- N-H/PLA biyo-kompozitinin su emilimi saf PLA ve diğer tüm biyo-kompozitler ile karşılaştırıldığında oldukça azdır. M-H/PLA biyo-kompoziti en yüksek su emilim yüzdesi sergilemiştir. Bu sonuçlar biyo-kompozitlerin sertlik değerleri ile oldukça uyumludur.

11- Toprakta bozunma testlerinde 90 gün sonunda N-H/PLA biyo-kompoziti saf PLA'dan sonra en düşük toprakta bozunabilirlik göstermiştir. S-H/PLA biyo-kompozitinin ağırlık kaybı en yüksek değere sahiptir. Bu sonuçlar SEM görüntüleriyle doğrulanmıştır.

Biyolojik olarak parçalanabilen malzemelere olan ilgi, çevresel kirliliğe karşı artan toplumsal farkındalığın bir sonucu olarak gelişmiştir. Yeşil kompozitler geleceğin malzemeleridir. Yenilenebilir kaynaklarla üretilen biyobozunur kompozitlerin başlıca sınırlamalarını ortadan kaldıracak çalışmalar yaparak, yüksek maliyetleri düşürüp kullanım alanlarının genişletilmesiyle, daha yaşanılabilir bir gelecek konusundaki umutlar artacaktır. Biyo-kompozitler günümüzde sera gazı emisyonlarını azaltmak amacıyla inşaat, paketleme, ulaşım, askeri, spor malzemeleri ve medikal endüstrilerinde kullanılmaktadır ve bu tür kompozitlerin diğer uygulamalarda yakın gelecekte yaygın olarak kullanılması beklenmektedir.

KAYNAKLAR

1. Moore, C. J., "Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat", *Environmental Research*, 108 (2): 131–139 (2008).
2. Internet: Unep, "Visual Feature | Beat Plastic Pollution", <http://unep.org/interactive/beat-plastic-pollution/> (2023).
3. "A New Textiles Economy: Redesigning Fashion's Future", <https://ellenmacarthurfoundation.org/a-new-textiles-economy> (2023).
4. Dayo, A. Q., Zegaoui, A., Nizamani, A. A., Kiran, S., Wang, J., Derradji, M., Cai, W., and Liu, W., "The influence of different chemical treatments on the hemp fiber/polybenzoxazine based green composites: Mechanical, thermal and water absorption properties", *Materials Chemistry And Physics*, 217: 270–277 (2018).
5. Malkapuram, R., Kumar, V., and Negi, Y. S., "Recent development in natural fiber reinforced polypropylene composites", *Journal Of Reinforced Plastics And Composites*, 28 (10): 1169–1189 (2009).
6. Cicek, B., Sun, Y., Turen, Y., and Ahlatci, H., "Applicability of different powder and polymer recipes in a new design powder injection molding system", *Journal Of Polymer Engineering*, 41 (4): 299–309 (2021).
7. Suryanegara, L., Nakagaito, A. N., and Yano, H., "The effect of crystallization of pla on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced pla composites", *Composites Science And Technology*, 69 (7): 1187–1192 (2009).
8. Internet: Grand View Research, "Global Polylactic Acid Market Size Report, 2022 - 2030", <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polylactic-acid-pla-market> (2022).
9. Raquez, J.-M., Habibi, Y., Murariu, M., and Dubois, P., "Polylactide (PLA)-based nanocomposites", *Progress In Polymer Science*, 38 (10): 1504–1542 (2013).
10. Mustapa, I. R., Shanks, R. A., and Kong, I., "Multiple melting behavior of poly(lactic acid)-hemp-silica composites using modulated-temperature differential scanning calorimetry", *Journal Of Polymer Engineering*, 34 (9): 895–903 (2014).

11. Nair, A. B. and Joseph, R., "Eco-friendly bio-composites using natural rubber (NR) matrices and natural fiber reinforcements", *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber*, **Woodhead Publishing**, Cochin University Of Science And Technology, India, 249–283 (2014).
12. Pickering, K. L., Efendy, M. G. A., and Le, T. M., "A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance", *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 83: 98–112 (2016).
13. Swain, B., Bhuyan, S., Behera, R., Mohapatra, S. S., and Behera, A., "Wear: A Serious Problem in Industry", *Tribology in Materials and Manufacturing - Wear, Friction and Lubrication*, **IntechOpen**, (2020).
14. Pickering, K. L., Beckermann, G. W., Alam, S. N., and Foreman, N. J., "Optimising industrial hemp fibre for composites", *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 38 (2): 461–468 (2007).
15. Nurazzi, N. M., Harussani, M. M., Aisyah, H. A., Ilyas, R. A., Norrrahim, M. N. F., Khalina, A., and Abdullah, N., "Treatments of natural fiber as reinforcement in polymer composites—a short review", *Functional Composites And Structures*, 3 (2): 024002 (2021).
16. Ku, H., Wang, H., Pattarachaiyakoo, N., and Trada, M., "A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites", *Composites Part B: Engineering*, 42 (4): 856–873 (2011).
17. Lee, B. H., Kim, H. J., and Yu, W. R., "Fabrication of long and discontinuous natural fiber reinforced polypropylene biocomposites and their mechanical properties", *Fibers And Polymers*, 10 (1): 83–90 (2009).
18. Sepe, R., Bollino, F., Boccarusso, L., and Caputo, F., "Influence of chemical treatments on mechanical properties of hemp fiber reinforced composites", *Composites Part B: Engineering*, 133: 210–217 (2018).
19. González-López, M. E., Robledo-Ortíz, J. R., Manríquez-González, R., Silva-Guzmán, J. A., and Pérez-Fonseca, A. A., "Polylactic acid functionalization with maleic anhydride and its use as coupling agent in natural fiber biocomposites: a review", *Composite Interfaces*, 25 (5–7): 515–538 (2018).
20. 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).
21. Hassan, E. A., Elarabi, S. E., Wei, Y., and Yu, M., "Biodegradable poly (lactic acid)/poly (butylene succinate) fibers with high elongation for health care products", *Textile Research Journal*, 88 (15): 1735–1744 (2018).
22. Stevens, M. P. and Stevens, M. P., "Polymer Chemistry: An Introduction", Third Edition, Third Edition. Ed., **Oxford University Press**, Oxford, New York, 574 (1999).

23. Butt, F. I., Muhammad, N., Hamid, A., Moniruzzaman, M., and Sharif, F., "Recent progress in the utilization of biosynthesized polyhydroxyalkanoates for biomedical applications – Review", *International Journal Of Biological Macromolecules*, 120: 1294–1305 (2018).
24. Massy, J., "Thermoplastic and Thermosetting Polymers", A Little Book about BIG Chemistry: The Story of Man-Made Polymers, *Springer International Publishing*, Cham, 19–26 (2017).
25. Radlmaier, V., Heckel, C., Winnacker, M., Erber, A., and Koerber, H., "Effects of thermal cycling on polyamides during processing", *Thermochimica Acta*, 648: 44–51 (2017).
26. Oliveira, T. A., Oliveira, R. R., Barbosa, R., Azevedo, J. B., and Alves, T. S., "Effect of reprocessing cycles on the degradation of PP/PBAT-thermoplastic starch blends", *Carbohydrate Polymers*, 168: 52–60 (2017).
27. Bîrcă, A., Gherasim, O., Grumezescu, V., and Grumezescu, A. M., "Chapter 1 - Introduction in thermoplastic and thermosetting polymers", Materials for Biomedical Engineering, *Elsevier*, 1–28 (2019).
28. Çelik, İ. and Tümer, G., "Gıda ambalajlamada son gelişmeler", *Akademik Gıda*, 14 (2): 180–188 (2016).
29. Sancar U. E., "Nişasta esaslı doğal atıklardan biyobozunur plastik eldesi / Production of biodegradable plastic from starch based natural wastes", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi*, Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, (2017).
30. Vroman, I. and Tighzert, L., "Biodegradable polymers", *Materials*, 2 (2): 307–344 (2009).
31. Karakuş, E., "Nar ve portakal kabuğu atıklarından biyobazlı gıda ambalaj malzemesi geliştirilmesi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, (2022).
32. Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H.-P., and Sain, M., "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010", *Progress In Polymer Science*, 37 (11): 1552–1596 (2012).
33. Akgün, O., "Covid-19 salgını döneminde türkiye’de alınan idari kararların salgının önlenmesindeki etkisinin değerlendirilmesi", *Avrasya Sosyal ve Ekonomi Araştırmaları Dergisi*, 7 (7): 201–228 (2020).
34. Ilyas, M., Ahmad, W., Khan, H., Yousaf, S., Khan, K., and Nazir, S., "Plastic waste as a significant threat to environment - a systematic literature review", *Reviews On Environmental Health*, 33 (4): 383–406 (2018).
35. Olatunji, O., "Classification of natural polymers", Natural Polymers: Industry Techniques and Applications, *Springer International Publishing*, Cham, 1–17 (2016).

36. Morton, J. B., "Molecules by P W Atkins. pp 197. Scientific American Library (distributed by W H Freeman, Oxford). 1987. £14.95 ISBN 0-716-75019-8", *Biochemical Education*, 16 (3): 176–176 (1988).
37. Levičar, S. and Lisec, A., "Bioplastic packaging's potential and energy efficiency", *Journal Of Energy Technology*, 4 (4): 25–34 (2011).
38. Manu, T., Nazmi, A. R., Shahri, B., Emerson, N., and Huber, T., "Biocomposites: A review of materials and perception", *Materials Today Communications*, 31: 103308 (2022).
39. Bajpai, P. K., Singh, I., and Madaan, J., "Development and characterization of PLA-based green composites: A review", *Journal Of Thermoplastic Composite Materials*, 27 (1): 52–81 (2014).
40. Internet: Markets, R. and, "\$131+ Billion Composites Market: 2019-2024 Outlook Report - Robust Demand from Wind Energy End-Use Industries Will Drive the Market", <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/12/19/1962616/28124/en/131-Billion-Composites-Market-2019-2024-Outlook-Report-Robust-Demand-from-Wind-Energy-End-use-Industries-Will-Drive-the-Market.html> (2023).
41. Civancik-Uslu, D., Ferrer San José, L., Puig Vidal, R., and Fullana Palmer, P., "Are functional fillers improving environmental behavior of plastics? A review on LCA studies", *Science Of The Total Environment*, 626: 927–940 (2018).
42. Oksman, K., Skrifvars, M., and Selin, J.-F., "Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites", *Composites Science And Technology*, 63 (9): 1317–1324 (2003).
43. Çelik, M. and Kiliç, E., "Bitkisel kaynaklı biyopolietilenin biyokompozit üretiminde ve polimer karışımlarında kullanımı", *Tekstil Ve Mühendis*, 27 (119): 197–215 (2020).
44. Othman, S. H., "Bio-nanocomposite materials for food packaging applications: Types of biopolymer and nano-sized filler", *Agriculture And Agricultural Science Procedia*, 2: 296–303 (2014).
45. Mohanty, A. K., Misra, M., and Drzal, L. T., "Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world", *Journal Of Polymers And The Environment*, 10 (1): 19–26 (2002).
46. Internet: <https://www.marketresearchfuture.com>, M. R. F., "Bio Polymers Market Size, Share, Growth | Report, 2030", <https://www.marketresearchfuture.com/reports/bio-polymers-market-2977> (2023).
47. Netravali, A. N. and Chabba, S., "Composites get greener", *Materials Today*, 6 (4): 22–29 (2003).

48. Valapa, R. B., Pugazhenth, G., and Katiyar, V., "Effect of graphene content on the properties of poly(lactic acid) nanocomposites", *RSC Advances*, 5 (36): 28410–28423 (2015).
49. Jia, W., Gong, R. H., and Hogg, P. J., "Poly (lactic acid) fibre reinforced biodegradable composites", *Composites Part B: Engineering*, 62: 104–112 (2014).
50. Singhvi, M. s., Zinjarde, S. s., and Gokhale, D. v., "Polylactic acid: synthesis and biomedical applications", *Journal Of Applied Microbiology*, 127 (6): 1612–1626 (2019).
51. Graupner, N., Herrmann, A. S., and Müssig, J., "Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas", *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 40 (6): 810–821 (2009).
52. Internet: EUBIO, "Bioplastics", <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/> (2023).
53. Ranakoti, L., Gangil, B., Mishra, S. K., Singh, T., Sharma, S., Ilyas, R. A., and El-Khatib, S., "Critical review on polylactic acid: Properties, structure, processing, biocomposites, and nanocomposites", *Materials*, 15 (12): 4312 (2022).
54. Debeli, D. K., Qin, Z., and Guo, J., "Study on the pre-treatment, physical and chemical properties of ramie fibers reinforced poly (lactic acid) (PLA) biocomposite", *Journal Of Natural Fibers*, 15 (4): 596–610 .
55. Rasal, R. M., Janorkar, A. V., and Hirt, D. E., "Poly(lactic acid) modifications", *Progress In Polymer Science*, 35 (3): 338–356 (2010).
56. Rahman, R. and Zhafer Firdaus Syed Putra, S., "5 - Tensile properties of natural and synthetic fiber-reinforced polymer composites", *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, *Woodhead Publishing*, 81–102 (2019).
57. Jawaid, M. and Abdul Khalil, H. P. S., "Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review", *Carbohydrate Polymers*, 86 (1): 1–18 (2011).
58. Mallick, P. K., "Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design, Third Edition", 3. Ed., *CRC Press*, Boca Raton, 638 (2007).
59. Varsavas, S. D. and Kaynak, C., "Weathering degradation performance of pla and its glass fiber reinforced composite", *Materials Today Communications*, 15: 344–353 (2018).
60. Hu, C., Hau, W. N. J., Chen, W., and Qin, Q.-H., "The fabrication of long carbon fiber reinforced polylactic acid composites via fused deposition

- modelling: Experimental analysis and machine learning", *Journal Of Composite Materials*, 55 (11): 1459–1472 (2021).
61. Bettini, P., Alitta, G., Sala, G., and Di Landro, L., "Fused deposition technique for continuous fiber reinforced thermoplastic", *Journal Of Materials Engineering And Performance*, 26 (2): 843–848 (2017).
 62. Thunga, M., Chen, K., Grewell, D., and Kessler, M. R., "Bio-renewable precursor fibers from lignin/polylactide blends for conversion to carbon fibers", *Carbon*, 68: 159–166 (2014).
 63. Öztürk, S., "The investigation of polylactic acid based natural fiber reinforced biocomposites for automotive applications", *Kirklareli University Journal Of Engineering And Science*, 6 (1): 21–31 (2020).
 64. Baghaei, B., Skrifvars, M., and Berglin, L., "Manufacture and characterisation of thermoplastic composites made from PLA/hemp co-wrapped hybrid yarn prepregs", *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 50: 93–101 (2013).
 65. Piggott, M., "Load bearing fibre composites", *Springer Science & Business Media*, 487 (2002).
 66. Internet: Jutsa, "Jüt Lifleri", <http://jutsatekstil.com/jutsa-tekstil/?p=278> (2023).
 67. Du, Y., Wu, T., Yan, N., Kortschot, M. T., and Farnood, R., "Fabrication and characterization of fully biodegradable natural fiber-reinforced poly(lactic acid) composites", *Composites Part B: Engineering*, 56: 717–723 (2014).
 68. Murariu, M. and Dubois, P., "Pla composites: From production to properties", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107: 17–46 (2016).
 69. Internet: Ders Tekstil, "Pamuk Elyafi", <https://www.derstekstil.name.tr/component/k2/item/103-pamuk-elyaf%C4%B1.html> (2023).
 70. Internet: Textile Craft, "Cotton Fibre Physical Properties and Chemical Properties of Cotton", <https://textile-craft.blogspot.com/2013/12/cotton-fibre-physical-properties-and.html> (2023).
 71. Internet: Tekstil Sayfası, "Tekstil Sayfası, “Kenaf Nedir, Kenaf Bitkisi, Kenaf Lifi Nedir”", <https://tekstilsayfasi.blogspot.com/2020/10/kenaf-nedir-kenaf-bitkisi-lifi.html> (2023).
 72. Bledzki, A. K. and Gassan, J., "Composites reinforced with cellulose based fibres", *Progress In Polymer Science*, 24 (2): 221–274 (1999).
 73. Summerscales, J., Dissanayake, N. P. J., Virk, A. S., and Hall, W., "A review of bast fibres and their composites. Part 1 – Fibres as reinforcements", *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 41 (10): 1329–1335 (2010).

74. "Green Composites: An Overview - Zini - 2011 - Polymer Composites - Wiley Online Library", <https://4spepublications.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.21224> (2023).
75. Bambach, M. R., "Compression strength of natural fibre composite plates and sections of flax, jute and hemp", *Thin-Walled Structures*, 119: 103–113 (2017).
76. Gajre Kulkarni, V., Butte, K., and Rathod, S., "Natural polymers- a comprehensive review", *International Journal Of Research In Pharmaceutical And Biomedical Sciences*, 3: 1597–1613 (2012).
77. Hadjadj, A., Jbara, O., Tara, A., Gilliot, M., Malek, F., Maafi, E. M., and Tighzert, L., "Effects of cellulose fiber content on physical properties of polyurethane based composites", *Composite Structures*, 135: 217–223 (2016).
78. Bulut, Y. and Erdoğan, Ü. H., "Selüloz esaslı doğal liflerin kompozit üretiminde takviye materyali olarak kullanımı", *Tekstil Ve Mühendis*, 18 (82): 26–35 (2011).
79. Saheb, D. N. and Jog, J. P., "Natural fiber polymer composites: A review", *Advances In Polymer Technology*, 18 (4): 351–363 (1999).
80. Komuraiah, A., Kumar, N. S., and Prasad, B. D., "Chemical composition of natural fibers and its influence on their mechanical properties", *Mechanics Of Composite Materials*, 50 (3): 359–376 (2014).
81. Sjostrom, E., "Wood chemistry: fundamentals and applications", *Elsevier*, 311 (2013).
82. Li, X., Tabil, L. G., and Panigrahi, S., "Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review", *Journal Of Polymers And The Environment*, 15 (1): 25–33 (2007).
83. Dumitriu, S., "Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility, Second Edition", *CRC Press*, 1210 (2004).
84. Jarvis, M. C., "Structure and properties of pectin gels in plant cell walls", *Plant, Cell & Environment*, 7 (3): 153–164 (1984).
85. Ramamoorthy, S. K., Skrifvars, M., and Persson, A., "A review of natural fibers used in biocomposites: Plant, animal and regenerated cellulose fibers", *Polymer Reviews*, 55 (1): 107–162 (2015).
86. Fakirov, S. and Bhattacharyya, D., "Handbook of Engineering Biopolymers: Homopolymers, Blends, and Composites", *Hanser*, 944 (2007).
87. Anand, R. S., Daniel, F. C., and Rodney, E. J., "Agro-Fiber Thermoplastic Composites", Paper and Composites from Agro-Based Resources, *CRC Press : Lewis Publishers*, Boca Raton, 377–401 (1997).

88. Georgios, K., Silva, A., and Furtado, S., "Applications of green composite materials", biodegradable green composites, *John Wiley & Sons, Ltd*, 312–337 (2016).
89. Brosius, D., "Natural fiber composites slowly take root", *Composites Technology*, 12: 32–37 (2006).
90. Internet: jec composites, "Natural-Fibre Composites – Problems and Solutions", <https://www.jecomposites.com/news/natural-fibre-composites-problems-and-solutions/> (2023).
91. Sen, T. and Reddy, H. N. J., "Various Industrial Applications of Hemp, Kinaf, Flax and Ramie Natural Fibres", *International Journal Of Innovation*, 2 (3): (2011).
92. Gizlenci, Ş., Acar, M., Yiğen, Ç., and Aytaç, S., "Kenevir tarımı", *T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Ve Politikalar Genel Müdürlüğü Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü*, Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Samsun, 53 (2019).
93. Tohumluk Tescil ve Sertifikasyon Merkez Müdürlüğü, "Kenevir (Cannabis sativa L.) tescil raporu", tıbbi bitkiler, *T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı*, Ankara, (2021).
94. Internet: Faostat, "Crops and Livestock Products", <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL> (2023).
95. Internet: iha.com.tr, "Türkiye'nin ilk kenevir tohum çeşitleri “vezir” ve “narlı” tescile sunuldu", <https://www.ih.com.tr/haber-turkiyenin-ilk-kenevir-tohum-cesitleri-vezir-ve-narli-tescile-sunuldu-770266/> (2023).
96. Piotrowski, S. and Carus, M., "Ecological benefits of hemp and flax cultivation and products", *Nov. Inst.*, Hurth, Germany, 1–6 (2011).
97. Angelova, V., Ivanova, R., Delibaltova, V., and Ivanov, K., "Bio-accumulation and distribution of heavy metals in fibre crops (flax, cotton and hemp)", *Industrial Crops And Products*, 19 (3): 197–205 (2004).
98. Kaya, S. and Oner, E., "Kenevir liflerinin eldesi, karakteristik özellikleri ve tekstil endüstrisindeki uygulamaları", *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11 (1): 108–123 (2020).
99. Internet: T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, "Enstitümüzde “Kenevir Lif Sıyırma Makinası Tanıtım Etkinliği” Yapıldı", <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/ktae/Haber/138/Enstitumuzde-Kenevir-Lif-Siyirma-Makinasi-Tanitim-Etkinligi-Yapildi> (2023).
100. Vignon, M. R., Garcia-Jaldon, C., and Dupeyre, D., "Steam explosion of woody hemp chènevotte", *International Journal Of Biological Macromolecules*, 17 (6): 395–404 (1995).

101. Pallesen, B. E., "The quality of combine-harvested fibre flax for industrial purposes depends on the degree of retting", *Industrial Crops And Products*, 5 (1): 65–78 (1996).
102. Jami, T., Karade, S. R., and Singh, L. P., "A review of the properties of hemp concrete for green building applications", *Journal Of Cleaner Production*, 239: 117852 (2019).
103. Chabbert, B., Kurek, B., and Beherec, O., "Physiology and botany of industrial hemp.", *Hemp: Industrial Production And Uses*, 27–47 (2013).
104. Gümüşkaya, E., Usta, M., and Balaban, M., "Carbohydrate components and crystalline structure of organosolv hemp (*Cannabis sativa* L.) bast fibers pulp", *Bioresource Technology*, 98 (3): 491–497 (2007).
105. Vonapartis, E., Aubin, M.-P., Seguin, P., Mustafa, A. F., and Charron, J.-B., "Seed composition of ten industrial hemp cultivars approved for production in Canada", *Journal Of Food Composition And Analysis*, 39: 8–12 (2015).
106. Wambua, P., Ivens, J., and Verpoest, I., "Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?", *Composites Science And Technology*, 63 (9): 1259–1264 (2003).
107. Sawpan, M. A., Pickering, K. L., and Fernyhough, A., "Improvement of mechanical performance of industrial hemp fibre reinforced polylactide biocomposites", *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 42 (3): 310–319 (2011).
108. Jariwala, H. and Jain, P., "A review on mechanical behavior of natural fiber reinforced polymer composites and its applications", *Journal Of Reinforced Plastics And Composites*, 38 (10): 441–453 (2019).
109. Battagazzore, D., Abt, T., MasPOCH, M. L., and Frache, A., "Multilayer cotton fabric bio-composites based on PLA and PHB copolymer for industrial load carrying applications", *Composites Part B: Engineering*, 163: 761–768 (2019).
110. Samouh, Z., Molnar, K., Boussu, F., Cherkaoui, O., and El Moznine, R., "Mechanical and thermal characterization of sisal fiber reinforced polylactic acid composites", *Polymers For Advanced Technologies*, 30 (3): 529–537 (2019).
111. Bax, B. and Müssig, J., "Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites", *Composites Science And Technology*, 68 (7): 1601–1607 (2008).
112. Siakeng, R., Jawaid, M., Ariffin, H., and Sapuan, S. M., "Mechanical, dynamic, and thermomechanical properties of coir/pineapple leaf fiber reinforced polylactic acid hybrid biocomposites", *Polymer Composites*, 40 (5): 2000–2011 (2019).

113. Gupta, N., Vishwakarma, A., Jain, A. K., and Asokan, P., "Fully bio-degradable jute fabric reinforced polylactic acid composite for architectural application", *AIP Conference Proceedings*, 2158 (1): 020036 (2019).
114. Durante, M., Formisano, A., Boccarusso, L., Langella, A., and Carrino, L., "Creep behaviour of polylactic acid reinforced by woven hemp fabric", *Composites Part B: Engineering*, 124: 16–22 (2017).
115. Xu, A., Wang, Y., Gao, J., and Wang, J., "Facile fabrication of a homogeneous cellulose/polylactic acid composite film with improved biocompatibility, biodegradability and mechanical properties", *Green Chemistry*, 21 (16): 4449–4456 (2019).
116. Pappu, A., Pickering, K. L., and Thakur, V. K., "Manufacturing and characterization of sustainable hybrid composites using sisal and hemp fibres as reinforcement of poly (lactic acid) via injection moulding", *Industrial Crops And Products*, 137: 260–269 (2019).
117. Hu, R. and Lim, J., "Fabrication and mechanical properties of completely biodegradable hemp fiber reinforced polylactic acid composites", *Journal Of Composite Materials*, 41 (13): 1655–1669 (2016).
118. Lu, N. and Oza, S., "Effect of surface treatment of hemp fibers on the thermal stability of the hemp-pla (poly lactic acid) composites", *Advanced Materials Research*, 651: 499–504 (2013).
119. Scarponi, C., "Hemp fiber composites for the design of a naca cowling for ultra-light aviation", *Composites Part B: Engineering*, 81: 53–63 (2015).
120. Sawpan, M. A., Pickering, K. L., and Fernyhough, A., "Effect of fibre treatments on interfacial shear strength of hemp fibre reinforced polylactide and unsaturated polyester composites", *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 42 (9): 1189–1196 (2011).
121. George, J., Sreekala, M. S., and Thomas, S., "A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites", *Polymer Engineering & Science*, 41 (9): 1471–1485 (2001).
122. Oza, S., Ning, H., Ferguson, I., and Lu, N., "Effect of surface treatment on thermal stability of the hemp-pla composites: Correlation of activation energy with thermal degradation", *Composites Part B: Engineering*, 67: 227–232 (2014).
123. Merdan, N., "Effects of environmental surface modification methods on physical properties of hemp fibers", *Materials Science*, 23 (4): 416–421 (2017).
124. Väisänen, T., Batello, P., Lappalainen, R., and Tomppo, L., "Modification of hemp fibers (*Cannabis Sativa* L.) for composite applications", *Industrial Crops And Products*, 111: 422–429 (2018).

125. Tanasă, F., Zănoagă, M., Teacă, C.-A., Nechifor, M., and Shahzad, A., "Modified hemp fibers intended for fiber-reinforced polymer composites used in structural applications—A review. I. Methods of modification", *Polymer Composites*, 41 (1): 5–31 (2020).
126. Liu, M., Thygesen, A., Summerscales, J., and Meyer, A. S., "Targeted pre-treatment of hemp bast fibres for optimal performance in biocomposite materials: A review", *Industrial Crops And Products*, 108: 660–683 (2017).
127. John, M. J. and Anandjiwala, R. D., "Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites", *Polymer Composites*, 29 (2): 187–207 (2008).
128. Li, Y. and Shimizu, H., "Toughening of polylactide by melt blending with a biodegradable poly(ether)urethane elastomer", *Macromolecular Bioscience*, 7 (7): 921–928 (2007).
129. Campilho, R. D. S. G., "Natural fiber composites", *CRC Press*, Boca Raton, 368 (2015).
130. Lee, B.-H., Kim, H.-J., and Yu, W.-R., "Fabrication of long and discontinuous natural fiber reinforced polypropylene biocomposites and their mechanical properties", *Fibers And Polymers*, 10 (1): 83–90 (2009).
131. Aliakbar Gholampour and Togay Ozbakkaloglu, "A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications", *Journal Of Materials Science*, 55 (3): 829–892 (2020).
132. Langrish, T. and Walker, J., "Drying of timber.", *Primary Wood Processing: Principles And Practice*, (Ed.2): 251–295 (2006).
133. Gardella, J. H., Nichols-Hadeed, C. A., Mastrocinque, J. M., Stone, J. T., Coates, C. A., Sly, C. J., and Cerulli, C., "Beyond clery act statistics: a closer look at college victimization based on self-report data", *Journal Of Interpersonal Violence*, 30 (4): 640–658 (2015).
134. Gardella, L., Calabrese, M., and Monticelli, O., "Pla maleation: an easy and effective method to modify the properties of PLA/PCL immiscible blends", *Colloid And Polymer Science*, 292 (9): 2391–2398 (2014).
135. González-López, M. E., Robledo-Ortíz, J. R., Manríquez-González, R., Silva-Guzmán, J. A., and Pérez-Fonseca, A. A., "Polylactic acid functionalization with maleic anhydride and its use as coupling agent in natural fiber biocomposites: a review", *Composite Interfaces*, 25 (5–7): 515–538 (2018).
136. Panigrahy, B., Rana, A., Chang, P., and Panigrahi, S., "Overview of flax fibre reinforced thermoplastic composites", *Can Biosyst Eng J*, 6: 1–12 (2006).

137. Yu, T., Jiang, N., and Li, Y., "Study on short ramie fiber/poly(lactic acid) composites compatibilized by maleic anhydride", *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 64: 139–146 (2014).
138. Deshmukh, G. S., "Advancement in hemp fibre polymer composites: a comprehensive review", *Journal Of Polymer Engineering*, 42 (7): 575–598 (2022).
139. Dogan, S. K., Reyes, E. A., Rastogi, S., and Ozkoc, G., "Reactive compatibilization of PLA/TPU blends with a diisocyanate", *Journal Of Applied Polymer Science*, 131 (10): (2014).
140. Saeed, U., Nawaz, M., and Al-Turaif, H., "Wood flour reinforced biodegradable pbs/pla composites", *Journal Of Composite Materials*, 52 (19): 2641–2650 (2018).
141. Perveen, F. K., "Recent advances in biopolymers", *BoD – Books On Demand*, 290 (2016).
142. Pitt, C. G., Chasalow, F. I., Hibionada, Y. M., Klimas, D. M., and Schindler, A., "Aliphatic polyesters. I. The degradation of poly(ϵ -caprolactone) in vivo", *Journal Of Applied Polymer Science*, 26 (11): 3779–3787 (1981).
143. Stloukal, P., Pekařová, S., Kalendova, A., Mattausch, H., Laske, S., Holzer, C., Chitu, L., Bodner, S., Maier, G., Slouf, M., and Koutny, M., "Kinetics and mechanism of the biodegradation of PLA/clay nanocomposites during thermophilic phase of composting process", *Waste Management*, 42: 31–40 (2015).
144. Siakeng, R., Jawaid, M., Ariffin, H., Sapuan, S. M., Asim, M., and Saba, N., "Natural fiber reinforced polylactic acid composites: A review", *Polymer Composites*, 40 (2): 446–463 (2019).
145. Park, K. I. and Xanthos, M., "A study on the degradation of polylactic acid in the presence of phosphonium ionic liquids", *Polymer Degradation And Stability*, 94 (5): 834–844 (2009).
146. Ahmad Sawpan, M., Islam, M. R., Beg, M. D. H., and Pickering, K., "Effect of accelerated weathering on physico-mechanical properties of polylactide bio-composites", *Journal Of Polymers And The Environment*, 27 (5): 942–955 (2019).
147. Rajesh, G., Ratna Prasad, A. V., and Gupta, A. V. S. S. K. S., "Soil degradation characteristics of short sisal/pla composites", *Materials Today: Proceedings*, 18: 1–7 (2019).
148. Alimuzzaman, S., Gong, R. h., and Akonda, M., "Biodegradability of nonwoven flax fiber reinforced polylactic acid biocomposites", *Polymer Composites*, 35 (11): 2094–2102 (2014).

149. Jamir, M. R. M., Majid, M. S. A., and Khasri, A., "8 - Natural lightweight hybrid composites for aircraft structural applications", *Sustainable Composites for Aerospace Applications*, **Woodhead Publishing**, 155–170 (2018).
150. Lotfi, A., Li, H., Dao, D. V., and Prusty, G., "Natural fiber–reinforced composites: A review on material, manufacturing, and machinability", *Journal Of Thermoplastic Composite Materials*, 34 (2): 238–284 (2021).
151. Rosato, D. V. and Rosato, M. G., "Injection Molding Handbook", *Springer Science & Business Media*, 1484 (2012).
152. Mallick, P. K., "Chapter 5 - Thermoplastics and thermoplastic–matrix composites for lightweight automotive structures", *Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles (Second Edition)*, **Woodhead Publishing**, 187–228 (2021).
153. Khosravani, M. R. and Nasiri, S., "Injection molding manufacturing process: review of case-based reasoning applications", *Journal Of Intelligent Manufacturing*, 31 (4): 847–864 (2020).
154. Payal, R., "Chapter 9 - Green composites: Versatile uses and applications in life", *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, **Elsevier**, 165–193 (2022).
155. Zini, E. and Scandola, M., "Green composites: An overview", *Polymer Composites*, 32 (12): 1905–1915 (2011).
156. Internet: Wikiwand, "Biocomposite", <https://wikiwand.com/en/Biocomposite> (2023).
157. "Ultra-Green Superyacht Day Boat Rush 39 Revealed by Rush Yachts", <https://www.boatinternational.com/yachts/news/rush-yachts-reveals-rush-39-day-boat> (2023).
158. Namvar, F., Jawaid, M., Tahir, P., Mohamad, R., Azizi, S., Khodavandi, A., Rahman, H. S., and Nayeri, M. D., "Potential use of plant fibres and their composites for biomedical applications", *BioResources*, 9 (3): 5688–5706 (2014).
159. Tavares, T. D., Antunes, J. C., Ferreira, F., and Felgueiras, H. P., "Biofunctionalization of natural fiber-reinforced biocomposites for biomedical applications", *Biomolecules*, 10 (1): 148 (2020).
160. Li, X., Yang, Y., Fan, Y., Feng, Q., Cui, F., and Watari, F., "Biocomposites reinforced by fibers or tubes as scaffolds for tissue engineering or regenerative medicine", *Journal Of Biomedical Materials Research Part A*, 102 (5): 1580–1594 (2014).
161. Joshi, S. V., Drzal, L. T., Mohanty, A. K., and Arora, S., "Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?",

- Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 35 (3): 371–376 (2004).
162. MUNISAMY, S. and S, R., "Mechanical properties of natural fibre (banana, coir, sisal) polymer composites", *Science Park, ISSN: 2321-8045*, 1: 1–6 (2013).
 163. Sawpan, M. A., Pickering, K. L., and Fernyhough, A., "Effect of fibre treatments on interfacial shear strength of hemp fibre reinforced polylactide and unsaturated polyester composites", *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 42 (9): 1189–1196 (2011).
 164. Sismanoglu, S., Tayfun, U., and Kanbur, Y., "Effect of alkali and silane surface treatments on the mechanical and physical behaviors of date palm seed-filled thermoplastic polyurethane eco-composites", *Journal Of Thermoplastic Composite Materials*, 0892705719890904 (2019).
 165. Krishnasamy, S., Thiagamani, S. M. K., Muthu Kumar, C., Nagarajan, R., R.m., S., Siengchin, S., Ismail, S. O., and M.p, I. D., "Recent advances in thermal properties of hybrid cellulosic fiber reinforced polymer composites", *International Journal Of Biological Macromolecules*, 141: 1–13 (2019).
 166. Khan, B. A., Chevali, V. S., Na, H., Zhu, J., Warner, P., and Wang, H., "Processing and properties of antibacterial silver nanoparticle-loaded hemp hurd/poly(lactic acid) biocomposites", *Composites Part B: Engineering*, 100: 10–18 (2016).
 167. Internet: ASTM, "Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement", <https://www.astm.org/d0792-20.html> (2022).
 168. Espert, A., Vilaplana, F., and Karlsson, S., "Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties", *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 35 (11): 1267–1276 (2004).
 169. Sapuan, S. M., Pua, F., El-Shekeil, Y. A., and AL-Oqla, F. M., "Mechanical properties of soil buried kenaf fibre reinforced thermoplastic polyurethane composites", *Materials & Design*, 50: 467–470 (2013).
 170. Siakeng, R., Jawaid, M., Asim, M., and Siengchin, S., "Accelerated weathering and soil burial effect on biodegradability, colour and texture of coir/pineapple leaf fibres/pla biocomposites", *Polymers*, 12 (2): 458 (2020).
 171. Moonart, U. and Utara, S., "Effect of surface treatments and filler loading on the properties of hemp fiber/natural rubber composites", *Cellulose*, 26 (12): 7271–7295 (2019).
 172. Zhu, Z., Hao, M., and Zhang, N., "Influence of contents of chemical compositions on the mechanical property of sisal fibers and sisal fibers

- reinforced pla composites", *Journal Of Natural Fibers*, 17 (1): 101–112 (2020).
173. Nurazzi, N. M., Khalina, A., Sapuan, S. M., Ilyas, R. A., Rafiqah, S. A., and Hanafee, Z. M., "Thermal properties of treated sugar palm yarn/glass fiber reinforced unsaturated polyester hybrid composites", *Journal Of Materials Research And Technology*, 9 (2): 1606–1618 (2020).
 174. Bar, M., Alagirusamy, R., and Das, A., "Advances in natural fibre reinforced thermoplastic composite manufacturing: Effect of interface and hybrid yarn structure on composite properties", Cham, (2018).
 175. Suardana, N. P. G., Piao, Y., and Lim, J. K., "Mechanical properties of hemp fibers and hemp/pp composites: effects of chemical surface treatment", *Materials Physics And Mechanics*, 11 (2011): 1–8 .
 176. Rachini, A., Le Troedec, M., Peyratout, C., and Smith, A., "Comparison of the thermal degradation of natural, alkali-treated and silane-treated hemp fibers under air and an inert atmosphere", *Journal Of Applied Polymer Science*, 112 (1): 226–234 (2009).
 177. Atmakuri, A., Palevicius, A., Janusas, G., and Eimontas, J., "Investigation of hemp and flax fiber-reinforced ecopoly matrix biocomposites: Morphological, Mechanical, and hydrophilic properties", *Polymers*, 14 (21): 4530 (2022).
 178. Kandimalla, R., Kalita, S., Choudhury, B., Devi, D., Kalita, D., Kalita, K., Dash, S., and Kotoky, J., "Fiber from ramie plant (*Boehmeria nivea*): A novel suture biomaterial", *Materials Science And Engineering: C*, 62: 816–822 (2016).
 179. George, M., Mussone, P. G., and Bressler, D. C., "Modification of the cellulosic component of hemp fibers using sulfonic acid derivatives: Surface and thermal characterization", *Carbohydrate Polymers*, 134: 230–239 (2015).
 180. Zhang, W., Li, L., Ou, W., Song, L., and Zhang, Q., "Hydrophobic modification of hemp powders for their application in the stabilization of Pickering emulsions", *Cellulose*, 25 (7): 4107–4120 (2018).
 181. Gogoi, R. and Tyagi, A. K., "Surface modification of jute fabric by treating with silane coupling agent for reducing its moisture regain characteristics", *Journal Of Natural Fibers*, 18 (6): 803–812 (2021).
 182. Mwaikambo, L. Y. and Ansell, M. P., "Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization", *Journal Of Applied Polymer Science*, 84 (12): 2222–2234 (2002).
 183. Sgriccia, N., Hawley, M. C., and Misra, M., "Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites", *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 39 (10): 1632–1637 (2008).

184. Akindoyo, J. O., Beg, M. D. H., Ghazali, S., Heim, H. P., Feldmann, M., and Mariatti, M., "Simultaneous impact modified and chain extended glass fiber reinforced poly(lactic acid) composites: Mechanical, thermal, crystallization, and dynamic mechanical performance", *Journal Of Applied Polymer Science*, 138 (5): 49752 (2021).
185. Rahem, Z., Mayouf, I., Guessoum, M., Delaite, C., Douibi, A., and Lallam, A., "Compatibilization of biocomposites based on sponge-gourd natural fiber reinforced poly(lactic acid)", *Polymer Composites*, 40 (12): 4489–4499 (2019).
186. Yu, T., Jiang, N., and Li, Y., "Study on short ramie fiber/poly(lactic acid) composites compatibilized by maleic anhydride", *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 64: 139–146 (2014).
187. Kang, K. S., Lee, S. I., Lee, T. J., Narayan, R., and Shin, B. Y., "Effect of biobased and biodegradable nucleating agent on the isothermal crystallization of poly(lactic acid)", *Korean Journal Of Chemical Engineering*, 25 (3): 599–608 (2008).
188. Gunaratne, L. M. W. K. and Shanks, R. a., "Miscibility, melting, and crystallization behavior of poly(hydroxybutyrate) and poly(D,L-lactic acid) blends", *Polymer Engineering & Science*, 48 (9): 1683–1692 (2008).
189. Pluta, M., Paul, M.-A., Alexandre, M., and Dubois, P., "Plasticized polylactide/clay nanocomposites. I. The role of filler content and its surface organo-modification on the physico-chemical properties", *Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44 (2): 299–311 (2006).
190. Han, S. O., Karevan, M., Sim, I. N., Bhuiyan, M. A., Jang, Y. H., Ghaffar, J., and Kalaitzidou, K., "Understanding the reinforcing mechanisms in kenaf fiber/pla and kenaf fiber/pp composites: A Comparative Study", *International Journal Of Polymer Science*, 2012: e679252 (2012).
191. Larguech, S., Triki, A., Ramachandran, M., and Kallel, A., "Dielectric properties of jute fibers reinforced poly(lactic acid)/poly(butylene succinate) blend matrix", *Journal Of Polymers And The Environment*, 29 (4): 1240–1256 (2021).
192. Masirek, R., Kulinski, Z., Chionna, D., Piorkowska, E., and Pracella, M., "Composites of poly(L-lactide) with hemp fibers: Morphology and thermal and mechanical properties", *Journal Of Applied Polymer Science*, 105 (1): 255–268 (2007).
193. Aydın, M., Tozlu, H., Kemaloglu, S., Aytac, A., and Ozkoc, G., "Effects of alkali treatment on the properties of short flax fiber–poly(lactic acid) eco-composites", *Journal Of Polymers And The Environment*, 19 (1): 11–17 (2011).
194. Dong, Y., Ghataura, A., Takagi, H., Haroosh, H. J., Nakagaito, A. N., and Lau, K.-T., "Polylactic acid (PLA) biocomposites reinforced with coir fibres:

- Evaluation of mechanical performance and multifunctional properties", *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 63: 76–84 (2014).
195. Faridul Hasan, K. M., György Horváth, P., Bak, M., and Alpár, T., "A state-of-the-art review on coir fiber-reinforced biocomposites", *RSC Advances*, 11 (18): 10548–10571 (2021).
 196. Rohen, L. A., Neves, A. C. C., de P. Mantovani, D., Carlos Maurício, F. V., da Silva Vieira, J., de A. Pontes, L., Margem, F. M., and Monteiro, S., "Hemp Fiber Density Using the Pycnometry Technique", *Characterization of Minerals, Metals, and Materials Symposium*, Cham, (2017).
 197. Abu Hassan, N. A., Ahmad, S., and Chen, R. S., "Density measurement, tensile and morphology properties of polylactic acid biocomposites foam reinforced with different kenaf filler loading", *Sains Malaysiana*, 49 (09): 2293–2300 (2020).
 198. Alao, P. F., Marrot, L., Burnard, M. D., Lavrič, G., Saarna, M., and Kers, J., "Impact of alkali and silane treatment on hemp/pla composites' performance: From micro to macro scale", *Polymers*, 13 (6): 851 (2021).
 199. Sánchez, M. L., Patiño, W., and Cárdenas, J., "Physical-mechanical properties of bamboo fibers-reinforced biocomposites: Influence of surface treatment of fibers", *Journal Of Building Engineering*, 28: 101058 (2020).
 200. Cai, M., Takagi, H., Nakagaito, A. N., Katoh, M., Ueki, T., Waterhouse, G. I. N., and Li, Y., "Influence of alkali treatment on internal microstructure and tensile properties of abaca fibers", *Industrial Crops And Products*, 65: 27–35 (2015).
 201. González-López, M. E., Pérez-Fonseca, A. A., Cisneros-López, E. O., Manríquez-González, R., Ramírez-Arreola, D. E., Rodrigue, D., and Robledo-Ortíz, J. R., "Effect of maleated pla on the properties of rotomolded pla-agave fiber biocomposites", *Journal Of Polymers And The Environment*, 27 (1): 61–73 (2019).
 202. Song, Y., Liu, J., Chen, S., Zheng, Y., Ruan, S., and Bin, Y., "Mechanical properties of poly (lactic acid)/hemp fiber composites prepared with a novel method", *Journal Of Polymers And The Environment*, 21 (4): 1117–1127 (2013).
 203. Islam, M. S., Pickering, K. L., and Foreman, N. J., "Influence of alkali treatment on the interfacial and physico-mechanical properties of industrial hemp fibre reinforced polylactic acid composites", *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 41 (5): 596–603 (2010).
 204. 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).

205. Keener, T. J., Stuart, R. K., and Brown, T. K., "Maleated coupling agents for natural fibre composites", *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 35 (3): 357–362 (2004).
206. Pandey, K., Antil, R., Saha, S., Jacob, J., and Balavairavan, B., "Poly(lactic acid)/thermoplastic polyurethane/wood flour composites: evaluation of morphology, thermal, mechanical and biodegradation properties", *Materials Research Express*, 6 (12): 125306 (2019).
207. Belhassen, R., Boufi, S., Vilaseca, F., López, J. P., Méndez, J. A., Franco, E., Pèlach, M. A., and Mutjé, P., "Biocomposites based on alfa fibers and starch-based biopolymer", *Polymers For Advanced Technologies*, 20 (12): 1068–1075 (2009).
208. Mohanty, A. K., Tummala, P., Liu, W., Misra, M., Mulukutla, P. V., and Drzal, L. T., "Injection molded biocomposites from soy protein based bioplastic and short industrial hemp fiber", *Journal Of Polymers And The Environment*, 13 (3): 279–285 (2005).
209. Graupner, N., Albrecht, K., Ziegmann, G., Enzler, H., and Muessig, J., "Influence of reprocessing on fibre length distribution, tensile strength and impact strength of injection moulded cellulose fibre-reinforced polylactide (PLA) composites", *Express Polymer Letters*, 10 (8): 647–663 (2016).
210. Rajeshkumar, G., "Effect of sodium hydroxide treatment on dry sliding wear behavior of Phoenix sp. fiber reinforced polymer composites", *Journal Of Industrial Textiles*, 1528083720918948 (2020).
211. Ashok Kumar, M., Ramachandra Reddy, G., Siva Bharathi, Y., Venkata Naidu, S., and Naga Prasad Naidu, V., "Frictional coefficient, hardness, impact strength, and chemical resistance of reinforced sisal-glass fiber epoxy hybrid composites", *Journal Of Composite Materials*, 44 (26): 3195–3202 (2010).
212. Nishitani, Y., Kajiyama, T., and Yamanaka, T., "Effect of silane coupling agent on tribological properties of hemp fiber-reinforced plant-derived polyamide 1010 biomass composites", *Materials (Basel, Switzerland)*, 10 (9): E1040 (2017).
213. Kaynak, C. and Meyva, Y., "Use of maleic anhydride compatibilization to improve toughness and other properties of polylactide blended with thermoplastic elastomers", *Polymers For Advanced Technologies*, 25 (12): 1622–1632 (2014).
214. Yatigala, N. S., Bajwa, D. S., and Bajwa, S. G., "Compatibilization improves physico-mechanical properties of biodegradable biobased polymer composites", *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 107: 315–325 (2018).
215. Kılınç, K., Kanbur, Y., and Tayfun, Ü., "Mechanical, thermo-mechanical and water uptake performance of wood flour filled polyurethane elastomer eco-

- composites: influence of surface treatment of wood flour", *Holzforschung*, 73 (4): 401–407 (2019).
216. Premalal, H. G. B., Ismail, H., and Baharin, A., "Comparison of the mechanical properties of rice husk powder filled polypropylene composites with talc filled polypropylene composites", *Polymer Testing*, 21 (7): 833 (2002).
 217. Graupner, N., "Application of lignin as natural adhesion promoter in cotton fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites", *Journal Of Materials Science*, 43 (15): 5222–5229 (2008).
 218. Jiang, A., Xu, X., and Wu, H., "Preparation and properties of L-lactide-grafted sisal fiber–reinforced poly(lactic acid) composites", *Polymer Composites*, 37 (3): 802–809 (2016).
 219. Bledzki, A. K., Jaskiewicz, A., and Scherzer, D., "Mechanical properties of pla composites with man-made cellulose and abaca fibres", *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 40 (4): 404–412 (2009).
 220. Ludwiczak, J., Frackowiak, S., Leluk, K., and Hanus-Lorenz, B., "A fully biodegradable pla/pbs composite reinforced with wood flour", *Cellulose Chemistry And Technology*, 53 (9–10): 955–962 (2019).
 221. Venkateshwaran, N., ElayaPerumal, A., and Jagatheeshwaran, M. S., "Effect of fiber length and fiber content on mechanical properties of banana fiber/epoxy composite", *Journal Of Reinforced Plastics And Composites*, 30 (19): 1621–1627 (2011).
 222. Komal, U. K., Lila, M. K., and Singh, I., "PLA/banana fiber based sustainable biocomposites: A manufacturing perspective", *Composites Part B: Engineering*, 180: 107535 (2020).
 223. Bajpai, P. K., Singh, I., and Madaan, J., "Tribological behavior of natural fiber reinforced pla composites", *Wear*, 297 (1): 829–840 (2013).
 224. Yousif, B. F. and El-Tayeb, N. S. M., "Wear and friction characteristics of CGRP composite under wet contact condition using two different test techniques", *Wear*, 265 (5): 856–864 (2008).
 225. Yousif, B. F. and El-Tayeb, N. S. M., "Adhesive wear performance of T-OPRP and UT-OPRP composites", *Tribology Letters*, 32 (3): 199–208 (2008).
 226. Nirmal, U., Yousif, B. F., Rilling, D., and Brevern, P. V., "Effect of betelnut fibres treatment and contact conditions on adhesive wear and frictional performance of polyester composites", *Wear*, 268 (11): 1354–1370 (2010).
 227. Karthikeyan, S., Rajini, N., Jawaid, M., Winowlin Jappes, J., Thariq, M., Siengchin, S., and Sukumaran, J., "A review on tribological properties of natural fiber based sustainable hybrid composite", *Proceedings Of The Institution Of Mechanical Engineers, Part J: Journal Of Engineering Tribology*, 231 (12): 1616–1634 (2017).

228. Shalwan, A. and Yousif, B. F., "In state of art: mechanical and tribological behaviour of polymeric composites based on natural fibres", *Materials And Design*, 48: 14–24 (2013).
229. Chand, N. and Dwivedi, U. K., "High stress abrasive wear study on bamboo", *Journal Of Materials Processing Technology*, 183 (2): 155–159 (2007).
230. Chand, N. and Dwivedi, U. K., "Effect of coupling agent on abrasive wear behaviour of chopped jute fibre-reinforced polypropylene composites", *Wear*, 261 (10): 1057–1063 (2006).
231. Pickering, K. L., Abdalla, A., Ji, C., McDonald, A. G., and Franich, R. A., "The effect of silane coupling agents on radiata pine fibre for use in thermoplastic matrix composites", *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 34 (10): 915–926 (2003).
232. Chang, B. P., Md Akil, H., and Zamri, M. H., "Tribological characteristics of green biocomposites", green biocomposites: Manufacturing and properties, *Springer International Publishing*, Cham, 149–179 (2017).
233. Goriparthi, B. K., Suman, K. N. S., and Mohan Rao, N., "Effect of fiber surface treatments on mechanical and abrasive wear performance of polylactide/jute composites", *Composites*, (2012).
234. Internet: compoundingworld, "Biodegradable Polymers Available On The Market", http://www.compoundingworld.com/map_bio .
235. Mishra, S. K., Dahiya, S., Gangil, B., Ranakoti, L., Singh, T., Sharma, S., Boonyasopon, P., Rangappa, S. M., and Siengchin, S., "Mechanical, morphological, and tribological characterization of novel walnut shell-reinforced polylactic acid-based biocomposites and prediction based on artificial neural network", *Biomass Conversion And Biorefinery*, (2022).
236. Nedelcu, D., Mazurchevici, S.-N., Popa, R.-I., Lohan, N.-M., Maldonado-Cortés, D., and Carausu, C., "Tribological and dynamical mechanical behavior of prototyped pla-based polymers", *Materials*, 13 (16): 3615 (2020).
237. Carvalho, L. H., Canedo, E. L., Farias Neto, S. R., de Lima, A. G. B., and Silva, C. J., "Moisture transport process in vegetable fiber composites: Theory and analysis for technological applications", *Industrial and Technological Applications of Transport in Porous Materials*, *Springer*, Berlin, Heidelberg, 37–62 (2013).
238. Bismarck, A., Aranberri-Askargorta, I., Springer, J., Lampke, T., Wielage, B., Stamboulis, A., Shenderovich, I., and Limbach, H.-H., "Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; Surface properties and the water uptake behavior", *Polymer Composites*, 23 (5): 872–894 (2002).
239. Siva, R., Sundar Reddy Nemali, S., Kishore kunchapu, S., Gokul, K., and Arun kumar, T., "Comparison of mechanical properties and water absorption test on

- injection molding and extrusion - injection molding thermoplastic hemp fiber composite", *Materials Today: Proceedings*, 47: 4382–4386 (2021).
240. Chung, T.-J., Park, J.-W., Lee, H.-J., Kwon, H.-J., Kim, H.-J., Lee, Y.-K., and Tai Yin Tze, W., "The improvement of mechanical properties, thermal stability, and water absorption resistance of an eco-friendly pla/kenaf biocomposite using acetylation", *Applied Sciences*, 8 (3): 376 (2018).
 241. González-López, M. e., Pérez-Fonseca, A. a., Manríquez-González, R., Arellano, M., Rodrigue, D., and Robledo-Ortíz, J. r., "Effect of surface treatment on the physical and mechanical properties of injection molded poly(lactic acid)-coir fiber biocomposites", *Polymer Composites*, 40 (6): 2132–2141 (2019).
 242. Hasan, K. M. F., Horváth, P. G., and Alpár, T., "Development of lignocellulosic fiber reinforced cement composite panels using semi-dry technology", *Cellulose*, 28 (6): 3631–3645 (2021).
 243. Mo, W., Ke, K., Shen, X., and Li, B., "The influence of “thermal drying pretreatment” on enzymatic hydrolysis of cellulose and xylan in poplar fibers with high lignin content", *Carbohydrate Polymers*, 228: 115400 (2020).
 244. Ochi, S., "Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/pla composites", *Mechanics Of Materials*, 40 (4): 446–452 (2008).
 245. Yussuf, A. A., Massoumi, I., and Hassan, A., "Comparison of polylactic acid/kenaf and polylactic acid/rise husk composites: The influence of the natural fibers on the mechanical, thermal and biodegradability properties", *Journal Of Polymers And The Environment*, 18 (3): 422–429 (2010).
 246. Teramoto, N., Urata, K., Ozawa, K., and Shibata, M., "Biodegradation of aliphatic polyester composites reinforced by abaca fiber", *Polymer Degradation And Stability*, 86 (3): 401–409 (2004).
 247. Gunti, R., Ratna Prasad, A. v., and Gupta, A. v. s. s. k. s., "Mechanical and degradation properties of natural fiber-reinforced pla composites: Jute, sisal, and elephant grass", *Polymer Composites*, 39 (4): 1125–1136 (2018).
 248. Chaiwutthinan, P., Pimpan, V., Chuayjuljit, S., and Leejarkpai, T., "Biodegradable plastics prepared from poly(lactic acid), poly(butylene succinate) and microcrystalline cellulose extracted from waste-cotton fabric with a chain extender", *Journal Of Polymers And The Environment*, 23 (1): 114–125 (2015).
 249. Huang, Z., Qian, L., Yin, Q., Yu, N., Liu, T., and Tian, D., "Biodegradability studies of poly(butylene succinate) composites filled with sugarcane rind fiber", *Polymer Testing*, 66: 319–326 (2018).
 250. Kim, H.-S., Kim, H.-J., Lee, J.-W., and Choi, I.-G., "Biodegradability of bio-flour filled biodegradable poly(butylene succinate) bio-composites in natural

and compost soil", *Polymer Degradation And Stability*, 91 (5): 1117–1127 (2006).

ÖZGEÇMİŞ

Nurhan ÇEVİK ELEN, 2004 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Döküm Öğretmenliğinde eğitime başladı. 2008’de iyi derece ile mezun olduktan sonra Montreal/Kanada'ya gitti ve Herzing College'de Endüstri Ürünleri Tasarımı üzerine kolej eğitimi aldı. Bu eğitim sonrası Montreal'de Artitalia firmasında staj yaptıktan sonra, aynı şehirde Aquabrass adlı firmada endüstriyel ürün tasarımı geliştiricisi olarak 1,5 yıl görev yaptı. 2015 yılında Türkiye'ye dönerek Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Endüstriyel Tasarım Mühendisliği ABD’da Yüksek Lisans eğitimine başladı ve 2018 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı. Yine aynı bölümde 2018 yılından beri doktora eğitimine devam etmektedir. Yüksek lisans tezi ile ilgili 1 adet SCI makale ve 1 adet Uluslararası Bildiri yayınlamıştır ayrıca, 1 adet BAP projesi tamamlamıştır. Doktora tezi ile ilgili 1 adet ESCI makale yayınlamıştır. Ayrıca 1 adet BAP projesinde araştırmacı olarak halen görevi devam etmektedir.