Doğal Lif Takviyeli Biyokompozit Üretimi

Duygu ÇALIŞKAN

YÜKSEK LİSANS

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Nisan 2023

Natural Fiber Reinforced Biocomposite Production

Duygu ÇALIŞKAN

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

April 2023

Doğal Lif Takviyeli Biyokompozit Üretimi

Duygu ÇALIŞKAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Ayşegül AŞKIN

"ESOGÜ-BAP tarafından FYL-2022-2361 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir."
Nisan 2023

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı Duygu ÇALIŞKAN'nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Doğal Lif Takviyeli Biyokompozit Üretimi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Ayşegül AŞKIN

Yüksek Lisans Savunma Jürisi:

Üye: Doç. Dr. Musa ŞÖLENER

Üye: Prof. Dr. Ümran ÜN TEZCAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun …….. tarih ve ……..……sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Ayşegül AŞKIN danışmanlığında hazırlamış olduğum "Doğal Lif Takviyeli Biyokompozit Üretimi" başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim.

17/04/2023

Duygu ÇALIŞKAN

İmza

ÖZET

Doğada kendiliğinde bozunabilen malzemelerin seçimi çevre kirliliğinin önlenmesi ve kaynakların korunması açısından önem arz etmektedir. Bu çalışmada kendiliğinden çözünebilen biyokompozit üretilmiş ve karakterizasyonu incelenmiştir. Biyokompozit çözelti döküm yöntemi ile hazırlanmış, matris olarak biyobazlı plastik olan polilaktik asit (PLA), takviye elemanı olarak alg lifleri kullanılmıştır. Biyokompozit, 200 μm elekten geçirilmiş alg lifleri polimer matrisine ağırlıkça %1, % 2, % 3 oranlarında eklenmesiyle elde edilmiştir. Elde edilen biyokompozitlerin su tutma davranışı, temas açısı ölçümleri, optik mikroskop, çekme testi, SEM, FTIR, DSC yöntemleri kullanılarak karakterizasyonları yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyokompozitler, biyopolimerler, polilaktik asit, doğal lifler, alg lifi

SUMMARY

The selection of self-degradable materials in nature is important in terms of preventing environmental pollution and protecting resources. In this study, self-destructible biocomposites were produced and their characterization was examined. The biocomposite solution was prepared by casting method, polylactic acid (PLA), which is a biobased plastic, was used as a matrix, and algae fibers were used as the reinforcement element. The biocomposite was obtained by adding 200 μm sieved algal fibers to the polymer matrix at the rates of 1%, 2%, and 3% by weight. The obtained biocomposites were characterized by using water retention behavior, contact angle measurements, optical microscope, tensile test, SEM, FTIR, and DSC methods.

Keywords: Biocomposites, biopolymers, polylactic acid, natural fibers, algea fibers

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca; her zaman beni destekleyen, yönlendiren, motive eden, bilimsel bakış açımı genişleten, engin deneyimlerini paylaşan danışmanım saygıdeğer Prof. Dr. Ayşegül AŞKIN hocama,

Mikroalg üretiminde beni yönlendiren, laboratuvarını açan, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Eskişehir Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi saygıdeğer Prof. Dr. Ümran TEZCAN ÜN hocama,

Laboratuvar imkanlarından yararlanmama izin veren Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi saygıdeğer Doç. Dr. Musa ŞÖLENER hocama,

Çekme testlerinde ve sonuçların yorumlanmasında beni yönlendiren Biyomedikal Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi saygıdeğer Dr. Öğretim Üyesi Hamed GHORBANPOOR hocama,

3D Filament malzeme konusunda destek sağlayan Uçak Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi saygıdeğer Doç. Dr. Selim GÜRGEN hocama,

Makroalg konusunda beni yönlendiren, mikroskop görüntülerini almada yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer Doç. Dr. Betül YILMAZ ÖZTÜRK hocama,

Bu çalışma, ESOGÜ-Bilimsel Araştırma Projesi YL-2022-2361 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir. Destekleri için, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Komisyonuna,

Bilgi birikimini benden hiçbir zaman esirgemeyen, deneysel çalışmalarımda katkılarından dolayı Azerbaycanlı arkadaşım Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans öğrencisi Ulvi AMİRJANOV'a, mikroalg üretimi laboratuvar çalışmalarımda bana yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen doktora öğrencisi Halima AL-THAWR'a, ve maddi-manevi her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....vi

SUMMARY……...……...……vii

TEŞEKKÜR……...……...viii

İÇİNDEKİLER.....ix

ŞEKİLLER DİZİNİ…….…….……...……..xii

ÇİZELGELER DİZİNİ……..…….…….....……..xvii

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ…….…….…….....xviii

1. GİRİŞ VE AMAÇ……..…….…….…….1

2. KOMPOZİT…….....…….…….…….…….....3

2.1. Kompozit Matris Malzemeleri……3

2.1.1. Metal Matrisli Kompozitler……...……..3

2.1.2. Seramik Matrisli Kompozitler……...……..3

2.1.3. Polimer Matrisli Kompozitler……...……...4

2.2. Biyopolimer Kompozitler…….……..5

2.3. Biyokompozit Üretim Yöntemleri……..…….…6

2.3.1. Elle Yatırma (Hand Lay-up).……..…….....…….…….6

2.3.2. Enjeksiyon Kalıplama (Injektion Molding).…….…...…....6

2.3.3. Sıkıştırma Kalıplama (Compression Molding).……..….7

2.3.4. Reçine Transfer Kalıplama (Resin Transfer Molding).……..…..7

2.3.5. Çözelti Döküm Yöntemi (Solvent Casting Method)...……...…..7

3. DOĞAL BİTKİ LİFİ…….……..…….…..9

3.1. *C. Glonerata (L.) Kütz.* ……...…….……..……....10

3.2. *Kirchnerilla Lunaris*.....12

İÇİNDEKİLER

Sayfa

4. DENEYDE KULLANILAN POLİMERLER…….....13

4.1. Polilaktik Asit (PLA) ……..……..……..…….....13

4.2. 3D Filament PLA.....14

4.3. Polietilen Glikol (PEG)…….……..…….....15

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI…….……..…...…….....16

6. MATERYAL VE YÖNTEM…….....……...……...…….24

6.1. Makroalg Eldesi ve Makroalg Lifi Takviyesiyle Biyokompozit Üretimi.……..…24

6.2. Mikroalg Üretimi ve Mikroalg Lifi Takviyesiyle Biyokompozit Üretimi…….…..26

6.3. Test ve Karakterizasyonlar…….…….....27

6.3.1.Temas Açısı Ölçümü……..….....27

6.3.2. Su Tutma Testi……...…….....28

6.3.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)…….....….....28

6.3.4. Çekme Testi…….....28

6.3.5. Optik Mikroskop Görüntüsü ……..….....29

6.3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)…….……29

6.3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ……..……...……..……..…...29

7. BULGULAR VE TARTIŞMA……...30

7.1. Üretilen Biyokompozit Filmlerin Temas Açısının İncelenmesi…….....30

7.2. Üretilen Biyokompozit Filmlerin Su Tutma Testlerinin İncelenmesi.....32

7.3. Üretilen Biyokompozit Filmlerin FTIR Analiz Sonuçlarının İncelenmesi…….....33

7.4. Üretilen Biyokompozit Filmlerin Çekme Testi Sonuçlarının İncelenmesi…….....37

7.5. Üretilen Biyokompozit Filmlerin Optik Mikroskop Görüntülerinin İncelenmesi….49

7.6. Üretilen Biyokompozit Filmlerin DSC Analiz Sonuçlarının İncelenmesi.....54

İÇİNDEKİLER

Sayfa

7.7. Üretilen Biyokompozit Filmlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntülerinin İncelenmesi.....67

8. SONUÇ VE ÖNERİLER……..…….....71

KAYNAKLAR DİZİNİ……..73

EK AÇIKLAMALAR……...…….82

Ek Açıklama-A: Üretilen Biyokompozit Filmlerinin Temas Açısı Görüntüleri…..…….82

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

3.1. *Chadoohora* 250 µm altında görüntüsü (Ok dallanmış filamentleri göstermektedir.) (Seradiak vd., 2011).…….....12
4.1. PLA'nın kimyasal yapısı (Chieng vd., 2014).....13
4.2. PEG'in kimyasal yapısı (Chieng vd., 2014) 15
6.1. Makroalg kurutma-öğütme adımları: a. Kurutma öncesi makroalg, b. Dondurarak kurutma cihazı, c. Havanda öğütülmüş makroalg…….….25
6.2. Mikroalg biyokütle eldesi: a. Stok alg ekim ilk günleri, b. Stok alg büyüdüğü günlerden c. Alg çökelme öncesi, d. Alg çökelmesi, e. Yaş alg, f. Kuru alg…….....27
6.3. Kompozit optik mikroskop preparatları.....29
7.1. FPLA, FPLA+ Makroalg biyokompozit filmlerinin temas açıları.....30
7.2. FPLA, FPLA+ Mikroalg biyokompozit filmlerinin temas açıları.....30
7.3. PLA, PLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin temas açıları.....31
7.4. PLA, PLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin temas açıları.....31
7.5. FPLA, FPLA + Makroalg (9 saat karıştırma) biyokompozit filmlerinin temas açıları…….……32
7.6. FPLA, FPLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin FTIR analiz sonuçları.....33
7.7. FPLA, FPLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin FTIR analiz sonuçları.....34
7.8. PLA, PLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin FTIR analiz sonuçları…….....34
7.9. PLA, PLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin FTIR analiz sonuçları…….....35
7.10. FPLA, FPLA + Makroalg (9 saat karıştırma) biyokompozit filmlerinin FTIR analiz sonuçları……..……35
7.11. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin gerilim/gerinim grafiği.....37

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

7.12. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin gerilim/gerinim grafiği…….……..…37
7.13. PLA, PLA + PEG, PLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin gerilim/gerinim grafiği…….…….38
7.14. PLA, PLA + PEG, PLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin gerilim/gerinim grafiği…….……38
7.15. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Makroalg (9 saat karıştırma) biyokompozit filmlerinin gerilim/gerinim grafiği…….....39
7.16. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin max. yükte çekme gerilimi (MPa) grafiği 40
7.17. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin max. yükte çekme gerilimi (MPa) grafiği.....40
7.18. PLA, PLA + PEG, PLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin max. yükte çekme gerilimi (MPa) grafiği.....41
7.19. PLA, PLA + PEG, PLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin max. yükte çekme gerilimi (MPa) grafiği.....41
7.20. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Makroalg (9 saat karıştırma) biyokompozit filmlerinin max. yükte çekme gerilimi (MPa) grafiği 42
7.21. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin kopma uzaması (%) grafiği.....43
7.22. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin kopma uzaması (%) grafiği……...43
7.23. PLA, PLA + PEG, PLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin kopma uzaması (%) grafiği…….……..…...44
7.24. PLA, PLA + PEG, PLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin kopma uzaması (%) grafiği…….....44

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

7.25. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Makroalg (9 saat karıştırma) biyokompozit filmlerinin kopma uzaması (%) grafiği……..…..45
7.26. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin Young modülü grafiği….....46
7.27. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin Young modülü grafiği….....46
7.28. PLA, PLA + PEG, PLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin Young modülü grafiği…….……47
7.29. PLA, PLA + PEG, PLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin Young modülü grafiği……...……...47
7.30. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Makroalg (9 saat karıştırma) biyokompozit filmlerinin Young modülü grafiği…….....48
7.31. Optik mikroskop görüntüleri: PLA matrisli biyokompozitlerin optik mikroskop görüntüleri: a) PLA, x100 b) PLA, x200 c) PLA + PEG, x100 d) PLA + PEG, x200……....49
7.32. Optik mikroskop görüntüleri: e) PLA + %1 Mikroalg + PEG, x100 f) PLA + %1 Mikroalg + PEG, x200 g) PLA + %2 Mikroalg + PEG, x100 h) PLA + %2 Mikroalg + PEG, x200……50
7.33. Optik mikroskop görüntüleri: i) PLA + %3 Mikroalg + PEG, x100 j) PLA+ %3 Mikroalg + PEG, x200 k) PLA + %1 Makroalg + PEG, x100 l) PLA + %1 Makroalg + PEG, x200 50
7.34.Optik mikroskop görüntüleri: m) PLA + %2 Makroalg + PEG, x100 n) PLA + %2 Makroalg + PEG, x200 o) PLA + %3 Makroalg + PEG, x100 p) PLA + %3 Makroalg + PEG, x200…….....51

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

7.35. Optik mikroskop görüntüleri: FPLA matrisli biyokompozitlerin optik mikroskop mikroskop görüntüleri: a) FPLA, x100 b) FPLA, x200 c) FPLA + PEG, x100 d) FPLA + PEG, x200.....51
7.36. Optik mikroskop görüntüleri: e) FPLA + %1 Mikroalg + PEG, x100 f) FPLA + %1 Mikroalg + PEG, x200 g) FPLA + %2 Mikroalg + PEG, x100 h) FPLA + %2 Mikroalg + PEG, x200….....52
7.37. Optik mikroskop görüntüleri: FPLA + %3 Mikroalg + PEG, x100 j) FPLA + %3 Mikroalg + PEG, x200 k) FPLA + %1 Makroalg + PEG, x100 l) FPLA + %1 Makroalg + PEG, x200……..…….....52
7.38. Optik mikroskop görüntüleri: m) FPLA + %2 Makroalg + PEG, x100 n) FPLA + %2 Makroalg + PEG, x200 o) FPLA + %3 Makroalg + PEG, x100 p) FPLA + %3 Makroalg + PEG, x200…….....53
7.39. Optik mikroskop görüntüleri: f) FPLA + %1 Makroalg + PEG (9 saat karıştırma), x100 s) FPLA + %1 Makroalg + PEG (9 saat karıştırma), x200…….….53
7.40. PLA filmi DSC grafiği.....54
7.41. PLA + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği…….…..……54
7.42. PLA + %1 Makroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği……..……55
7.43. PLA + %2 Makroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği……..……55
7.44. PLA + %3 Makroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği……..56
7.45. PLA + %1 Mikroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği……..……56
7.46. PLA + %2 Mikroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği…….…….57
7.47. PLA + %3 Mikroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği…….…….57
7.48. FPLA filmi DSC grafiği.....58
7.49. FPLA + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği.....58
7.50. FPLA + %1 Makroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği…….……..59

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

7.51. FPLA + %2 Makroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği……..……59
7.52. FPLA + %3 Makroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği……...60
7.53. FPLA + %1 Makroalg + PEG (9 saat karıştırma) biyokompozit filmi DSC grafiği…..60
7.54. FPLA + %1 Mikroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği……..…….61
7.55. FPLA + %2 Mikroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği……..…..61
7.56. FPLA + %3 Mikroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği……....62
7.57. PLA + %3 Makroalg + PEG biyokompozit filmi SEM görüntüleri: (a) x500 görüntüsü, (b) x1000 görüntüsü, (c) x2000 görüntüsü, (d) x5000 görüntüsü, (e) x10000 görüntüsü …….…….67
7.58. FPLA + %3 Makroalg + PEG biyokompozit filmi SEM görüntüleri: (a) x500 görüntüsü, (b) x1000 görüntüsü, (c) x2000 görüntüsü, (d) x5000 görüntüsü, (e) x10000 görüntüsü……..…….68
7.59. Çekme testi sonrası PLA + %3 Makroalg + PEG biyokompozit filmi SEM görüntüleri: (a) x500 görüntüsü, (b) x1000 görüntüsü, (c) x2000 görüntüsü, (d) x5000 görüntüsü, (e) x10000 görüntüsü……...……..69
7.60. Çekme testi sonrası FPLA + %3 Makroalg + PEG biyokompozit filmi SEM görüntüleri: (a) x500 görüntüsü, (b) x1000 görüntüsü, (c) x2000 görüntüsü, (d) x5000 görüntüsü, (e) x10000 görüntüsü…….……70

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

5.1. Doğal lif takviyesiyle yapılmış çalışmalar……...….....19
6.1. Mikroalg büyümesi standart ortamı (BG11)….…….…….……...26
7.1. PLA, PLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin 1. ve 2. ısıtmadaki DSC sonuçları….62
7.2. PLA, PLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin 1. ve 2. ısıtmadaki DSC sonuçları….63
7.3. FPLA, FPLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin 1. ve 2. ısıtmadaki DSC sonuçları……63
7.4. FPLA, FPLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin 1. ve 2. ısıtmadaki DSC sonuçları ……64
7.5. FPLA, FPLA + Makroalg (9 saat karıştırma) biyokompozit filmlerinin 1. ve 2. ısıtmadaki DSC sonuçları……..64
7.6. Soğutma adımındaki biyokompozit filmlerinin DSC sonuçları……....……65

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
°	Derece
ºC	Santigrat derece
g	Gram
j	Joule
L	Litre
M	Molarite
µL	Mikrolitre
mL	Mililitre
µm	Mikrometre
mm	Milimetre
rpm	Dakikadaki devir sayısı
w/v	Hacimde ağırlıkça

Kısaltmalar	**Açıklama**
$CaCl_2.2H_2O$	Kalsiyum klorür dihidrat
$C_6H_8O_7.H_2O$	Sitrik asit monohidrat
$COCl_2.6H_2O$	Kobalt (II) klorür hekzahidrat
$CuSO_4.5H_2O$	Bakır (II) sülfat pentahidrat
DRIFT	Dağınık yansıma kızılötesi Fourier dönüşüm spektroskopisi
DMA	Dinamik mekanik analiz
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
DTG	Türev termogravimetrik analiz
EDX	Enerji dağılımı X- ışını
ESEM	Çevresel taramalı elektron mikroskobu
FPLA	3D filament polilaktik asit
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared analizi
FTIR-ART	Zayıflatılmış toplam yansıma spektroskopisi
H_3BO_3	Borik asit

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	**Açıklama**
HCl	Hidroklorik asit
HDT	Isı sapma sıcaklığı
K_2HPO_4	Dipotasyum hidrojen fosfat
$MgSO_4.7H_2O$	Magnezyum sülfat heptahidrat
$MnCl_2$	Mangan (II) klorür
NaClO	Sodyum hipoklorit
$NaClO_2$	Sodyum klorit
Na_2-EDTA	Disodyum-EDTA
Na_2CO_3	Sodyum karbonat
$NaMoO_4.2H_2O$	Sodyum molibdat dihidrat
$NaNO_3$	Sodyum nitrat
O	Oksijen
PEG	Polietilen glikol
PLA	Polilaktik asit
POM	Polirize optik mikroskopisi
SEC	Boyut dışlama kromatografi
S	Kükürt
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	Transmisyon elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
XRD	X ışını difraksiyon
$ZnSO_4$	Çinko sülfat

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde gelişen teknolojik ilerlemeler, küresel ısınma ve yenilenemeyen enerji kaynaklarındaki hızlı düşüş nedeniyle sentetik yapay malzemeler yerine ekosistemimizde bulunan doğal lif takviyeli kompozitlerin kullanımının artmasına neden olmuştur. Cam, karbon lifleri ve termoset reçineler ile termoplastikler gibi malzemelerle iyi mekanik özelliklere sahip endüstriyel ürünler yapılması söz konusu olsa bile bu malzemelerin geri dönüşümü çok zor olduğundan ve üretimleri sırasında ciddi boyutlarda çevresel yük oluşturacağından doğal lif kullanımı gibi farklı çözümlerin aranması zorunlu hale gelmiştir (Can, 2019). Bu açıdan incelendiğinde doğal lifleri içeren kompozit malzemeler pek çok avantaj barındırması örneğin hafif olması, kaynakların verimli kullanılması ve biyobozunur özellikte olmalarından dolayı "çevre dostu" ve "yeşil kimya" olgusunu en iyi şekilde kapsayan ve giderek önemi artan kompozit bileşenleri olarak bilim dünyasında güncel araştırma konusu olarak incelenmektedir.

Dünyada sentetik polimer üretimi her yıl 140 milyon ton dolaylarındadır. Polimerler fazlasıyla kararlıdır, bu yüzden biyosferdeki bozunma döngüleri sınırsızdır (Rao vd., 2014). Sentetik polimerlerin atık üretimi endişelenecek seviyede artmakta olup, yapılan araştırmalarda üretilen sentetik polimerlerin %10'dan daha azının geri dönüştürüldüğü sonucuna varmışlardır. Çevre bilinciyle ilgili sentetik polimerlerin yerini biyopolimerler almaktadır. Şimdiye kadar, polilaktik asit (PLA), poli-hidroksi-alkanoatlar (PHA), poli-3-hidroksibutirat (PHB), polihidroksi-valerat (PHV) ve poli-hidroksi-heksanoat (PHH) gibi biyobozunur polimerler yenilenebilir kaynaklardan üretilmektedir (Vinod vd., 2020).

Kompozit üretiminde iki farklı malzeme kullanılması onları basitçe geri dönüştürülemez ya da yeniden kullanılamaz yapmaktadır. Daha yeşil kompozitler için biyobozunur ve çevre dostu lignoselülozik liflerle polimerleri (plastikleri) daha yeşil yapmak alternatif olmuştur. Son birkaç yılda ucuz bitki bazlı liflerin kolay bulunması kullanımını arttırmış olup, cihazları aşındırmaması, yakılabilir, CO_2 nötr (yandıklarında), içi boş hücresel yapıları nedeniyle akustik ve termal yalıtkanlıkta olmaları gibi avantajlara sahiptirler.

Tamamen yeşil kompozitler ömürleri bittiğinde çevreye zarar vermeden basitçe bertaraf edilebilmekte ya da kompostlanabilmektedirler (Netravali vd., 2003).

Polipropilen (PP), polietilen (PE), polistiren (PS), poli(vinil klorür) (PVC), epoksi gibi geleneksel polimerler, biyobozunur polimerlerle karşılaştırıldığında düşük maliyet, endüstriyel olarak basit işlenebilirlik, yüksek fiziksel özellikler gibi avantajlara sahiptir. Ancak, bu malzemeler atılması durumunda bozulmadan kalırlar ve böylece çok sayıda ekolojik ve çevresel sorunlara yol açarlar.

Bu nedenle, son zamanlarda poli(laktik asit) (PLA), poli(bütilen süksinat) (PBS), polihidroksialkanoatlar (PHA), nişasta vb. gibi biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin, geleneksel polimerlere alternatif olarak kullanılmaları üzerine yapılan araştırmalara ilgi artmıştır (Sim vd., 2010).

Algler diğer doğal lif kaynakları ile kıyaslandığında bol bulundukları ve biyoyakıt endüstrisinin yan ürünü olarak elde edilebildikleri için avantaj sağlar. Literatürde alglerle ilgili çalışmalar genellikle uygulama alanlarını genişletmek, biyokütle ve işleme teknikleri ile ilgili sorunları ele almak üzerinedir.

Alg bazlı ürünlerin özellikle artan temiz yakıt ve biyobazlı yakıt talepleri nedeniyle önümüzdeki yıllarda küresel bazda büyümesi beklenmektedir ve genel eğilim alglerden biyoyakıt eldesine kaymaktadır. Fakat biyoyakıt endüstrisinden kalan alg atıklarının değerlendirilmesi pek yapılmamaktadır (Toro vd., 2013). Biyokompozit eldesi bu atığın değerlendirilmesini sağlar. Alg tabanlı biyokompozitler ağır metallerin biyosorpsiyonunda, otomotiv endüstrisi, yapı malzemeleri, medikal uygulamalar, ambalaj sektörü, kozmetik, tekstil, kağıt endüstrisi gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Bu çalışmada doğada kendiliğinden çözünen çevre dostu kompozit üretmek amacı ile takviye elemanı olarak iki farklı alg lifi (*Kirchneriella Lunaris* mikroalg ve *C.glomerata (L.) Kütz.* ipliksi yeşil makroalg) matris olarak da biyobazlı plastik olan polilaktik asit (PLA) kullanılmıştır. Üretilen biyobozunur kompozitin karakterizasyonu yapılarak, özellikle gıda ambalaj sektöründe kullanılıp kullanılamayacağını araştırılmıştır.

2. KOMPOZİT

Kompozit malzemeler, matris denen daha zayıf özelliğe sahip malzeme içerisine takviye olarak nitelendirilen daha güçlü malzemenin eklenmesiyle oluşmaktadır. Takviye özelliğindeki malzeme yapısal yükü desteklemeye katkıda bulunarak güç ve sağlamlık vermektedir. Bu takviyenin konumunu ve yönünü koruyan ise bağlayıcı da denilen matristir. Bileşenler kendi fiziksel ve kimyasal özelliklerini korumakta olup, tek başlarına yapamayacakları özellikte bir bileşim oluşturmaktadırlar (Taj vd., 2007). Kompozitler yaygın olarak doğal ve sentetik olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Doğanın yapmış olduğu kompozitlere doğal kompozit denilmektedir ve bazı örnekleri şunlardır: Lignin matrisinde güçlü ve esnek selüloz liflerinden meydana gelen ahşap, diğer bir örnek ise bileşenleri sert ve kırılgan hidroksi apatit trombositleri ve kollajen denilen güçlü ama yumuşak proteinden oluşan kemiktir. Sentetik kompozitler; insanların yapmış olduğu kompozitlerdir. Son 2000 yıldır yapılmaktadır ve en eski örneği İsraillilerin kil ve bitki samanı kullanarak oluşturdukları tuğladır (Balasubramanian, 2013).

Kompozit malzemelerin yapısında bulunan malzemeye göre sınıflandırılması matris ve takviye malzemesine göre yapılmaktadır (Kaya, 2016).

2.1. Kompozit Matris Malzemeleri

2.1.1. Metal Matrisli Kompozitler

Farklı metal ve metal alaşımı ana matrisine sahip kompozitlere metal matrisli kompozitler denilmektedir (Hamamcı, 2018). Metal matrisine örnek olarak alüminyum, magnezyum, titanyum verilebilir. Karakteristik takviye lifleri karbon ve silisyum karbürdür (Taj vd., 2007).

2.1.2. Seramik Matrisli Kompozitler

Seramik malzemeler, çok yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet ve yüksek sertlik, kimyasal eylemsizlik, düşük yoğunluk gibi özelliklere sahiptirler. Dayanıklı değillerdir.

Termal şoka çok duyarlıdırlar ve üretim sırasında kolaylıkla hasara uğrayabilirler. Lif takviyesiyle bu olumsuzluklar giderilebilmektedir (Chawla, 2012). Matris olarak Alümina, kalsiyum, alüminosilikat gibi malzemeler kullanılmaktadır (Taj vd., 2007).

2.1.3. Polimer Matrisli Kompozitler

Düşük maliyetli, yüksek mukavemetli ve kolay üretim yöntemlerinden dolayı en yaygın gelişmiş kompozitlerdir (Taj vd., 2007). Polimer matrisler; lifi birbirine bağlarlar, yapıya şekil verirler, rijitlik sağlarlar, çatlakların yayılmasının önlerler ya da yavaşlatırlar, basıncı dağıtırlar (Mohd Nurazzi vd., 2017).

Kullanılan polimerler işleme yöntemine göre termosetler ve termoplastikler olarak ayrılmaktadırlar (Nijssen, 2015). Matrisin hangisinin olacağına karar verebilmek için ihtiyacın ve kullanım öğelerinin ne olduğunu bilmek gerekmektedir. Mesela; termoset matris seçimi yüksek sıcaklık dayanımı ile kimyasal direncin gerektiğinde, termoplastik matris seçiminde geri dönüşüm istenmesi halinde kullanılmaktadırlar (Mohd Nurazzi vd., 2017).

Termoplastikler, ısıtıldığında eriyen, şekil verilebilen, soğutulduğunda katı şekline dönenebilen polimerdir. Moleküllerinin hareket kazanmaları ısıtılmasıyla oluşmaktadır (Nijssen, 2015). Termoplastik matrislerde üretim sürecinde yapılan işlemler geri dönüştürülme özelliğinde ve soğutma yapılmadan önce biten ürün şeklini korumaktadır. Çoğunlukla üretim süreci; termoplastik matrisin ısıtılması, daha sonra kalıplama, enjeksiyon, ekstrüzyon ya da ısıl şekillendirme ile yapılmaktadır (Hsissou vd., 2021).

Termosetler, çoğunlukla oda sıcaklığında sıvıdırlar. Kullanım esnasında sertleştirici katkı maddesi kullanılarak katılaşması sağlanmaktadır. En çok kullanılan termoset matrisler; polyesterler, fenoplastlar, epoksi reçineler, poliüretanlar, poliimidlerdir (Hsissou, 2021).

Doğal lifli polimer matrisli kompozitlerde, termoplastiklerin termosetlere göre avantajları düşük maliyetli, tasarım esnekliğine sahip olmaları, karmaşık parçaların kalıplamasının kolaylığı, ekstrüzyon ve enjeksiyon gibi basit yöntemlerin kullanılmasıdır. Çoğu çalışmalarda polietilen, polipropilen, polistiren ve polivinil klorür gibi polimerlerin kullanılmasının nedeni doğal liflerin bozunmaması için işleme sıcaklığının düşük olmasıdır.

Termoplastik kompozitler esnek, dayanıklı, iyi mekanik özelliklere sahip olup % yükleme kompozitin işleme kabiliyeti ile sınırlıdır. Lif uyumu kompozitte rastgeledir ve böylece modifikasyon özelliği termoset kompozitler kadar yüksek olmamaktadır (Nabi Saheb vd., 1999).

2.2. Biyopolimer Kompozit

Biyopolimer, doğrusal ya da dallı/çapraz bağlı zincir benzeri yapılı moleküllerden meydana gelmekte olup, çoğu biyopolimerin monomer birimleri çoğunlukla nükleotidlerin nükleik asitlerinin, aminoasit proteinlerinin ya da şekerlerden sağlanan sakkaritlerin tekrar eden moleküllerinden meydana gelmektedir (George vd., 2020). Biyopolimerler kökenlerine göre sentetik ya da doğal olarak gruplandırılmaktadır. Doğal biyopolimerler, polisakkaritlerden, proteinlerden, mikroplardan sağlanmaktadır. Sentetik biyopolimerler ise, mikrobiyal fermentasyon, biyoteknolojik, petrokimyasal üretim ile elde edilmektedirler. Biyopolimerler özelliklerine göre belli alanlarda kullanılmaktadırlar. Bu özellikler; maliyeti, bulunabilirliği, nem absorpsiyonu, termal kararlılığı, mekanik davranışı, parçalanma kararlılığı, biyouyumluluğudur. Biyopolimerler çoğunlukla mikrobiyolojik olarak karbondioksit (CO_2), su (H_2O), metan (CH_4), inorganik bileşiklere ayrışarak biyolojik olarak parçalanmaktadırlar. Bozunmaları polimerin türü, kimyasal bileşimi, çevre koşulları gibi pek çok nedenlere bağlıdır (Aaliya vd., 2021). Biyopolimerlerin bozulma süreçleri; biyobozunur, hidrobiyolojik parçalanma, foto-bozunur, biyolojik olarak aşınabilir, kompostlanabilir olarak gruplandırılmaktadır. Mikroorganizmaların mevcudiyetinde ise biyobozunur, mikroorganizmaların ve suyun varlığında hidrobiyolojik parçalanma, ışığın moleküllerin arasındaki bağlantıyı koparmasıyla foto-bozunur, doğal aşınma ile erozyon sebebiyle biyolojik olarak aşınma, toprağı iyileştiren bakterilerin etkisiyle ise kompostlanabilir olmaktadır (Vinod vd., 2020).

Biyopolimer kompozitler, doğal ve/veya sentetik biyopolimerlere farklı bitkisel ve hayvansal doğal liflerin takviyesiyle elde edilen biyolojik olarak parçalanabilen kompozitlerdir. Biyokompozitin biyopolimer kısmı, kimyasal bileşenleri, molekül ağırlığını, morfolojik özelliklerini ve işleme tekniğini kontrol etmektedir. Doğal takviye lifinin difüzyon, adsorpsiyon, kimyasal bağlanma, reaksiyon bağlanma elektrostatik çekim ve mekanik bağlanma ile polimer matrise yapışması gerçekleşebilmektedir. Bu yapışma

mekanizmaları kimyasal bileşim ve moleküler yapı, doğal lifin morfolojik özellikleri, lif ve matrisin atomik düzeni gibi pek çok unsura bağlıdır. Doğal lif takviyesinin biyokompozitin, termal özelliklerine, elektrik iletkenliğine, morfolojik özelliklerine, parçalanabilirliğine, üretim maliyetine, kristalliğine etkisi vardır. Biyokompozit özelliklerini etkileyen faktörler; lif tipi, lif içeriğinin yüzdesi, lifin nem emmesi, lifin yüzey modifikasyon yöntemi, kompozitin yapısı ve tasarımı, lif ve matris arasındaki arayüzey yapışması, boşlukların var oluşu, katkı maddelerinin eklenmesidir. Farklı güçlendiriciler ve plastikleştiriciler biyokompozitin raf ömrüne, yoğunluğuna, su hassasiyetine, gaz geçirgenliğine, bozunabilirliğine etki ederler (Aaliya vd., 2021).

Biyokompozitlerde, doğal lifin hidrofilik, matrisin hidrofobik yapısından dolayı yapışma az olmaktadır. Bu sorunu çözmek için kimyasal işlem uygulanmaktadır. Bu işlemle lifin yüzeyindeki hidroksil ve karboksil gruplarını parçalayarak hidrofilik özelliği azaltılmaktadır (Vinod vd., 2020). Günümüzde lif-matris arasındaki uyumluluğu geliştirmek için, plazma işlemi ve enzimler, mantarlar ve bakteriler kullanılarak yapılan işlemler gibi çeşitli yeşil yöntemler araştırılmıştır (Gurunathan vd., 2015).

2.3. Biyokompozit Üretim Yöntemleri

2.3.1. Elle Yatırma (Hand Lay-up)

Açık kalıp teknolojisine sahip basit ve eski olan bu yöntem yoğun çaba gerektirmektedir. Bu teknikte takviye elemanlarının kalıba yerleştirme işlemi el ile yapılmaktadır. Öncelikle kalıp teflon kağıda yerleştirilerek sıkma silindir yardımı ile laminantlardaki hava alınmaktadır. Reçineye püskürtme uygulandıktan sonra lamine kompozitlerin üzerine başka bir teflon kağıt yerleştirilmekte ve 24 saat ortam şartlarında bekletilerek kürlenmesi elde edilmektedir. En yaygın kullanılanlar; epoksi, polyester, difenilmetan diizosiyanat gibi termoplastiklerdir (Mahmud vd., 2021).

2.3.2. Enjeksiyon Kalıplama (Injektion Molding)

Hem termoplastik hem de termoset polimerlere uygun olan bu yöntemde malzemeler enjeksiyon makinesine enjekte edilerek kompozit elde edilmektedir. Toplu kompozit üretiminde üreticilerin tercihidir. Enjeksiyon biriminin ana fonksiyonu malzemelerin

ısıtılarak kalıba enjekte edilmesidir. Enjeksiyon kalıplama makineleri yatay ya da dikey gibi farklı konfigürasyonda olabilmektedir (Mahmud vd., 2021).

2.3.3. Sıkıştırma Kalıplama (Compression Molding)

Malzemeler, önceden ısıtılmış kalıba yerleştirilir. Daha sonra kalıp kapatılarak tüm biyokompozit malzemeler sertleşinceye kadar her alana eşit teması olacak şekilde basınç uygulanmaktadır (Mahmud vd., 2021).

2.3.4. Reçine Transfer Kalıplama (Resin Transfer Molding)

Takviye elemanı bir kalıba elle yerleştirilir ve reçine karışımı kalıba enjekte edilir. Çoğunlukla atmosfer basıncı, kalıp boşluğu basıncından düşük olup tersi durum ise vakum infüzyon tekniği olarak adlandırılmaktadır. Reçine transfer kalıplama tekniği, düşük kalıplama basıncı ya da iki düz yüzeye gereksinim olduğunda kullanılmaktadır. Kompozite en sonda belirli bir basınç ve ısı uygulanarak kürlenmesi sağlanmaktadır (Mahmud vd., 2021).

2.3.5. Çözelti Döküm Yöntemi (Solvent Casting Method)

Çözelti döküm yöntemi, mekanik karıştırma, döküm, çözücü buharlaştırma ya da kurutma adımları ile gerçekleştirilip, matris olan polimerin ve takviye maddesinin sürekli çalkalama altında karıştırılmasını içeren üretim sürecidir. Islak işleme yöntemi de denilmektedir. Bu yöntemde en önemli gereklilik polimerin uygun çözücüde ya da suda çözünebilmesidir. Avantajları, çok özel ekipmanlara gerek kalmadan kolayca üretimin gerçekleşmesi, lif ve polimer harmanında lif hasarını önlemek, üretim süreci oda sıcaklığında olduğu için, çözelti döküm polimer kompozitin bozunma hızı, sıkıştırmalı kalıplamalı ya da eriyik sıkıştırma süreçlerinde oluşanlara göre oldukça düşüktür. Polimer ile lifin karışması daha iyi mümkün olmakta olup, bu nedenle homojen kalınlık dağılımı ve gelişmiş özelliklere sahip bir film üretilebilmektedir. Dezavantajları ise, polimeri çözebilmek için çok miktarda organik çözücü kullanmak gerekebilmektedir bu da endüstriyel ölçeklendirmede olumsuz bir durumdur. Polimer içinde toksit çözücüyü tutma olasılığı vardır. Sürekli bir süreç olmamasından dolayı partiler arasında artan değişmeler

beklenmektedir. Tüm bu dezavantajlarına rağmen araştırmacıların performans ve yüksek kalite özelliklerinden dolayı tercihidir (Kong, 2015).

3. DOĞAL BİTKİ LİFİ

Bitkisel lignoselülozik lif, odun ve odun dışı olmak üzere iki ana dala ayrılmıştır. Odun; yumuşak ve sert odun şeklinde, odun dışı selülozik ise; gövde (keten, kenevir, jüt, rami), meyve (palmiye), yaprak (sisal, muz, ananas), tohum (pamuk), saman (buğday, çeltik, mısır), otsu (bambu, şeker kamışı) şeklinde gruplandırılmaktadır (Ağırgan, 2020). Polimer kompozitlerde en çok jüt, rami, keten, sisal lifleri kullanılmaktadır (Nabi Saheb vd., 1999).

Bitki lifleri, pamuk hariç ana bileşenleri selüloz, hemiseliloz, lignin, mumlardır (Petroudy, 2017). Birincil polimerik bileşenlerini ise selüloz, lignin, hemiselüloz oluşturmaktadır (Mahmud vd., 2021). Doğal bitki lifleri, lignin matrisine gömülü selüloz fibrillerinden kendiliğinden oluşan kompozit yapı olarak düşünülmektedir. Bu selüloz fibriller lif boyunca hizalanarak, rijitlik, maksimum gerilme ve eğilme mukavemeti sağlamaktadır. Selülozun doğası ve kristalliği doğal lifin güçlendirme etkinliğini vermektedir (John vd., 2008). Lifin hücre duvarı homojen zar olmayıp, her bir lif ince yapıdan oluşan karmaşık katmanlı yapıdadır (Kalia vd., 2009). Hücre duvarı oluşum anında, önce selüloz ve hemiselüloz gibi polisakkaritler konumlanır ve lignin, polisakkarit liflerinin arasındaki boşlukları doldurarak bir arada tutulmasını sağlamaktadır (Mohanty vd., 2000).

Selüloz terimi ilk defa 1939 yılında Payen raporunda kullanılmıştır (Klemm vd., 2015). Selüloz, binlerce glikoz molekül birimlerinin uzun zincir halinde birleşmesiyle meydana gelmektedir ve %44,4 karbon, %6,2 hidrojen, %49,4 oksijen içeriğiyle bitkilerin %40-45'ni oluştururlar (Petroudy, 2017). Selüloz doğal polimerdir ve polimerizasyon derecesi (DP) 10.000 civarındadır. C_1 ve C_4 pozisyonunda 1,4-β-D-glikozidik bağlarla birleştirilen D-anhidro glikoz ($C_6H_{11}O_5$) biriminin tekrarından oluşmaktadır. Tüm tekrarlanan birimler 3 hidroksil grubu bulundurmaktadır (John vd., 2008). Hidroksil grupları ve bunların hidrojeni bağlama yetenekleri, kristal yığının yönlendirilmesinde önemli rol oynamakta ve selüloz malzemenin fiziksel niteliklerini de yönetmektedir (Petroudy, 2017). Biyopolimer olan selüloz; kimyasal stabilite, daha yüksek mekanik mukavemet, güçlü hidrofilik, biyolojik olarak parçalanabilir, yenilenebilir özelliklere sahiptir (Ashok vd., 2015). Endüstriyel ölçekte üretilen selüloz türevleri kaplamalar, laminantlar, optik filmlerde,

yanı sıra yapı malzemeleri, farmasötikler, gıda maddeleri, kozmetiklerde özellik belirleyici katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Klemm vd., 2015).

Hemiselüloz, 5 ve 6 karbonlu halka şekerlerin kombinasyonuyla meydana gelen bir grup polisakkarit bulundurmaktadırlar. Selüloz ile sadece isim benzerliği vardır. Selülozla farkları; hemiselüloz birden fazla farklı şeker birimi içermekte, selüloz ise yalnızca 1,4-β-D-glukopiranoz birimleri içermektedir. Selüloz doğrusal, hemiselüloz kristal olmayan dallanmış yan grupları vardır. Hemiselülozun polimerizasyon derecesinin 50-300 ºC olmasıdır (John vd., 2008). Çoğunlukla bitki lifinde birincil hücre duvarında bulunmaktadır (Mahmud vd., 2021). Hemiselülozun, lifteki sorumlulukları şöyledir; biyolojik olarak parçalanması, nem absorpsiyonu, termal bozunmasıdır (Nabi Saheb vd., 1999).

Lignin bitkiye sertlik veren, doğada tamamen amorf ve hidrofobik hem alifatik hem de aromatik bileşenleri olan kompleks hidrokarbon polimeridir. Hidroksil, metoksil, karbonil gruplarına sahip, termoplastik polimer özelliğinde, kolay oksitlenen, fenolle kolayca yoğunlaşabilen, asitlerle hidroliz olmayan, sıcak alkalide çözünebilen özelliktedir (John vd., 2008). Termal olarak kararlıdır, bitkinin UV bozulmasında sorumlu olan bileşendir (Nabi Saheb vd., 1999).

Petkinler (heteropolisakkaritler) bitkilerin esneklik özelliğini sağlarlar. Mumlar ise son kısmı oluşturan, farklı alkol türlerinden meydana gelmektedir (John vd., 2008).

3.1. *C. Glonerata (L.) Kütz.*

Damar dokusunun olmaması sebebiyle basit, açık üreme sistemlerine sahip, fotoototrafik yani güneşin ışığını, suyu, CO_2'i kullanarak besin üretebilen, klorofil bulunduran, çoğunlukla nemli ve suyun olduğu yerlerde büyüyen organizmalara alg denilmektedir (Seradiak vd., 2006).

Alglerin hücreleri ökaryotik ve prokaryotik olmak üzere iki tiplidirler. Siyanobakteriler prokaryotik olup diğer alglerin büyük bir bölümü ökaryotiktir (Lee, 2008). Mavi-yeşil alg, yeşil, Diyatomeler, Flagellatlar olarak gruplandırılmışlardır (Seradiak vd., 2011).

Chlorophyta yeşil alg türünde, çeşitli morfolojiye sahip, tek ya da çok hücreli, koloni, dallı ya da dallı olmayan filamentleri olabilen yapılardır. Yüzmelerini sağlayan hücrelerin ön uçlarında eşit olacak şekilde 2,4 ya da 8 kamçısı bulunmaktadır. Tüm türlerde çoğunlukla kloroplast vardır (Seradiak vd., 2011). Hücrelerindeki klorofil a ve b sayesinde parlak yeşil, bazı türlerinde ise sarı-yeşil ya da siyahımsı-yeşil renktedirler, bunun sebebi ise karotenoid pigmentten ya da klorofil derişiminden kaynaklanmaktadır. Kloroplastın yapısında bulunan pirenoidler sayesinde besin kaynağı olarak nişastayı depolayabilmektedirler. Hücre duvarı polisakkaritler, proteinler ve selülozdan oluşmaktadır. Türlerinin çok olması ve oluşmasının sıklığı nedeniyle ana gruplardandır. Besin bakımında fakir olan tatlı sularda, aşırı tuzlu sularda, denizlerde, faklı tuzluluk oranınsa sahip sularda, acı sularda yaşayabilen türlere sahiptir (van Vuuren vd., 2006).

Cladophora cinsi hem akan su hem de durgun suda bulunmakta olup birkaç tatlı su türü vardır. Tatlı su türleri çoğunlukla kayalara, bitkilere, hemen hemen tüm sabit sucul substratlara bağlı koloniler şeklinde bulunmaktadırlar. Substratlardan dalga hareketleri nedeniyle ayrılabilmektedirler. Epifitik yani kendilerini diğer substrat ve organizmalara bağlamalarına rağmen müsilaj üretmemektedirler. Müsilaj üretmedikleri için epifitiklerin yoğun kirletmesine maruz kalmaktadırlar. Büyümesi uzun, filamentli düğümlerle neticelenmektedir. Düğüm içindeki filamentlerin şekli, habitatlar ve mevsimler arasında değişebilmekte olup senenin daha sıcak olduğu periyotta bol olabilmektedirler. Yeşilden-sarı-kahverengi ve turuncuya kadar renkleri değişmektedir. Septik kokuları vardır ve bol olduklarında alg düğümlerinin ayrışmasıyladır. Şekil 3.1.'de 250 µm mikroskop altında görüntüsü *Cladophoranın* filamentleri dallı ve çok çekirdekli hücrelerden oluşmaktadır. Hücre duvarları kalın ve kloroplast ağ benzeri olabilir (Seradiak vd., 2011)



Şekil 3.1. *Cladophora* 250 µm altında görüntüsü (Ok dallanmış filementleri göstermektedir.) (Seradiak vd., 2011).

C. Glomerata, ötrofik göller, bozulmamış kıyı akarsuları, denizlerdeki gelgit bölgeleri gibi çok değişik su ekosistemlerinde bulunmakta ve çok alana yayılmış, çok çeşitli besin rejimlerinde büyüyen, lifli bir yeşil algtir (Marks vd., 2001).

3.2. *Kirchneriella Lunaris*

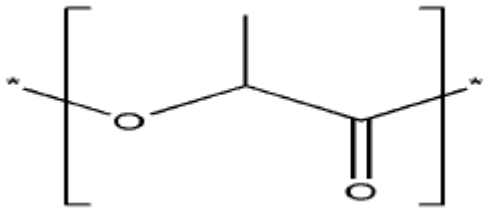
Mikroalgler, yapısı karasal bitkilerin yapısına göre daha az karmaşık olan, fotosentetik metabolizma gösteren, tek hücreli, mikrometre boyutunda su canlılarıdır. Beslenmelerine göre ototroflar, heterotroflar, miksotroflar olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadırlar. Ototrofik mikroalglerde ışığı engelleme ve fotosentetik metabolizmasını yönlendiren klorofil ve yardımcı pigmentlerin var oluşu nedeniyledir. Heterotrofik, gliserol ve glikoz gibi organik karbonları metabolik enerji kaynağı olarak kullanmaktadırlar. Mikrotrofik mikroalgler ise; organik besinleri tüketmenin yanı sıra fotosentez yoluyla CO_2'yi sabitleme özelliklerinden dolayı çok yönlüdürler. Mikroalglerin kütlesinin çoğunluğunu proteinler, karbonhidratlar, lipitler oluşturmaktadır (Tijani vd., 2015).

Kirchneriella lunaris eşeysiz üreme, otospor oluşumudur. Mitoz kavisli hücre değişken bir ölçüde bölünmekte ve daha sonra çekirdek tekrar bölünerek sitoplazma her çekirdeğin etrafında dörde bölünmüş olmaktadır (Pickett-Heaps,1970).

4. DENEYDE KULLANILAN POLİMERLER

4.1. Polilaktik Asit (PLA)

PLA 1932 yılında Carothers tarafında bulunmuştur. Laktik asit monomer birimlerinden elde edilen alifatik polyester grubuna bağlı sert özellikli termoplastik polimerdir. PLA üretiminde yüksek saflıkta kullanılan laktit monomeridir ve Laktik asit oligomerizasyonu ve ardından halka oluşumu şeklinde iki adımda üretilmektedir. L-laktik ve D-laktik şeklinde iki laktik asit monomeri bulunmakta olup iki laktik asidin oligomeri üç farklı stereo laktik formunda üretilebilmektedir. Polilaktik asit üretiminin diğer biyopolimerlere göre, laktit monomeri, mısır, şeker kamışı, patates ve mısır gibi yenilenebilir kaynakların fermantasyonu sonucunda oluşana laktik asitten üretilmektedir, enerji kullanımının az olması, düzenli depolama hacminin az olması, kompostlanabilir olması, hibrit kağıt-plastik ambalajlar oluşturabilmesi, malzeme modifikasyonlarıyla fiziksel özellikleri optimize etme potansiyeli bulunmasıyla avantajları sıralanmaktadır (Swetha vd., 2023). PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı 65-70 ºC, 160-170 ºC erime sıcaklığına sahiptir. Doğada iki ay içerisinde bozulabilir olan PLA, bozunma süreci 500-1000 yıl olan polistiren ve polietilen göre daha çevrecidir. PLA'nın kırılgan yapısını polietilen oksit, polietilen glikol, polikaprolakton, polihidroksi bütirat gibi polimerler kullanılarak giderilmektedir (Çetin, 2019).



Şekil 4.1. PLA'nın kimyasal yapısı (Chieng vd., 2014)

4.2. 3D Filament PLA

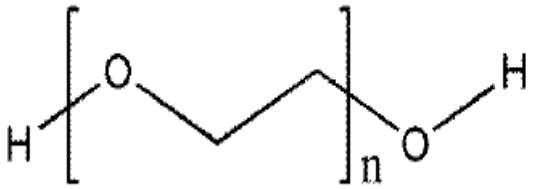
3D baskı teknolojisi 1980'lerin ortalarında var olmuştur ve ilk patent 1986 yılında onaylanmıştır. 2014 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nde Ulusal havacılık, parçaları yerçekimsiz ortamda üretilen ilk 3D yazıcıyı ortaya çıkararak 3D baskının popüler olmasını sağlamıştır. Bu gelişmeden sonra, 3D baskı malzemelerinin birleştirilmesi ya da biriktirilmesiyle nesnelerin oluşturulabileceği kıymetli yöntem olarak karakterize edilmiştir (Matos vd., 2019).

3D yazıcılar için metaller, seramikler, plastikler gibi farklı malzemeler kullanılmakta olup, akrilonitril bütadien stiren, PLA, polietilen, polipropilen en yaygın kullanılan polimerlerdir (Trhlikova vd., 2016). Termoplastik biyopolimer olan PLA, düşük sıcaklıkta basılabilir, baskı tabasında ısıtma yapmadan yeterli yapışma özelliği sergilemektedir. Baskı işlemi sırasında herhangi bir koku yaymaması ve basılmadan önce nem alma gerektirmemesi gibi özelliklere sahiptir. Bu özellikleri sayesinde iş güvenliği açısında da yaygın olarak tercih edilmektedir (Doğru vd., 2022).

3D baskıda tüketilen tüm hammaddeler arasında PLA %37,1 ile en büyük orana sahiptir. PLA yenilenebilir yeşil kaynaklardan üretilen sentetik yüksek molekül ağırlıklı bir malzemedir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri (toksik olmayan, tahriş etmeyen, yüksek gerilme mukavemeti, iyi süneklik, parlaklık ve iyi şeffaflık, ısı direnci) 3D baskı için uygun hale getirir. Ayrıca mükemmel biyouyumluluk ve biyobozunurluğa sahiptir. Bu avantajlarla, 3D baskı alanında giderek daha tercih edilebilir hale gelmiştir. Bununla beraber, baskı işlemi sırasında kaçınılmaz olarak atık ortaya çıkar. Oluşan katı atığın imhasına ilişkin endişeler bulunmaktadır. Ham PLA ve 3D PLA atıklarının özellikleri arasında büyük farkları vardır. 3D baskı sırasında kullanılan 3D filament PLA'dan uçucu hammaddeler içeren yan ürünler ortaya çıkar. Bunlar ya gaz halinde salınan ya da PLA ürününe yerleştirilen metil metakrilat, izopropil alkol, laktid, asetaldehit, asetik asit ve 2-bütanon içerir. Bu maddeler 3D filament PLA baskı atıklarının fiziksel özelliklerini ve imha yöntemini etkiler (Zhang vd., 2022).

4.3. Polietilen Glikol (PEG)

Polietilen glikol makrogoller sınıfında sıvı ya da katı olabilen, $H(OCH_2CH_2)_n\times$ OH genel formülüne sahip polimerdir (Chieng vd., 2014). Suda çözünebilir, biyouyumlu, biyomedikal uygulamalarında kullanılabilmektedir (Ayhan vd., 2014). PLA için plastikleştirici olarak kullanılması kopma ve uzama özelliklerinde büyük artışlar sağlamakta, çekme mukavemeti ve çekme modülünde kayıplar göstermektedir (Chieng vd., 2014).



Şekil 4.2. PEG'in kimyasal yapısı (Chieng vd., 2014)

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde kompozit üretiminde doğal lif kaynağı olarak pek çok bitki (çeltik, jüt, kenef, ananas, pamuk, bambu, kenevir, pirinç sapı, hindistan cevizi gibi.) kullanılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir

Alemdar vd., (2008), matris biyolojik olarak parçalanma özelliğinde dolayı seçilen termoplastik nişasta ile doğal lif kaynağı buğday samanı olan kompozit üretmişlerdir. Öncelikle buğday samanından nanolif izolasyonu yapmışlardır. Bu izolasyon sıra ile alkali ön işlem, hidroklorik asitle hidrolizleme, vakum ile süzme ve oda sıcaklığında kurutma ile yapılmıştır. Nişasta ve buğday samanı nanolifleri kompoziti çözelti döküm yöntemiyle yapılmış olup, plastikleştirici olarak gliserol kullanmışlardır. Süspansiyon halinde karıştırılan bu malzemeler petri kaplarına dökülerek oda sıcaklığında 2 gün boyunca kurumaya bırakmışlardır. Üretilen kompozit saf termoplastik nişasta ile mekanik ve termal testlerini karşılaştırmışlardır. Kompozitin gerilme mukavemeti ve modülü saf termoplastik nişastaya göre önemli ölçüde geliştiğini bulmuşlardır. Sonuç olarak üretilen bu biyokompozitin tıp bilimi ve ambalajlama gibi alanlarda potansiyel olabileceği fikrini söylemişlerdir.

Li vd., (2010), polipropilen ve Hildegardia lifleri ile kompozit hazırlamışlardır. Hildegardia liflerinin daha iyi mekanik özellikte ve Hindistan, diğer Asya ülkelerinde çok olduğu için seçtiklerini söyleyen yazarlar bu lifi kompozit üretme öncesinde; sodyum hidroksitle (10 w/v) muamele işleme yapmışlar, distile su ile sodyum hidroksit tamamen yok oluncaya kadar yıkamışlar ve kurutmuşlardır. Kompozit üretimine geçilmeden önce tüm malzemeleri uygun sıcaklıkta kurutulmuş ve eriterek harmanlama yöntemiyle kompoziti oluşturmuşlardır. Tek vidalı ekstrüder kullanımı doğal lifi ve polimeri karıştırılması ve homojenleştirilmesi için seçilmiştir. Bağdaştırıcı olarak maleik anhidrat kullanmışlardır. Kompozitin çekme özelliklerine bakılarak lif takviyesinin ve bağdaştırıcının etkileri incelenmiş, bağdaştırıcı ile çekme özelliğinin daha yüksek olduğunu bulmuşlardır.

Huda vd., (2008), kenaf (***Hibiscus cannabinus L.)*** lifleri ile kuvvetlendirilmiş polilaktik asit (PLA) lamine kompozitleri, sıkıştırarak kalıplama ile film istifleme yöntemini kullanarak üretmişlerdir. Alkalizasyon ve silan işlemleri ile kenaf lifini modifiye etmişler, kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerini bu modifikasyonun bir fonksiyonu olarak değerlendirmişlerdir. Kompozitlerin test ve karakterizasyonu için mekanik test, dinamik mekanik analiz (DMA), ısı sapma sıcaklığı (HDT), taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemlerini kullanmışlardır. Bu çalışma ile, takviye edici ajan olarak kenaf lifleri matris olarak PLA kullanarak, iyi mekanik ve termo-mekanik özelliklere sahip, lamine kompoziti başarılı bir şekilde geliştirmişlerdir.

Plackett vd., (2003), yaptıkları bir çalışmada ticari polilaktik asit granüllerini filme dönüştürmüş ve %40 jüt lifi ekleyerek film istifleme tekniğiyle biyokompozit hazırlamışlardır. İşlem sırasında PLA'nın bozunmasını boyut dışlama kromatografisi (SEC) ile incelemişlerdir. Biyokompozitlere çekme ve darbe testleri uygulamışlar, SEM analizi ile de kompozitin yüzey yapısını incelemişlerdir.

Lee vd., (2009a), kenaf lifi takviyeli polilaktik asit biyokompozit üretimini, taraklama devamında da 3-glisidoksipropil-trimetoksi silan ile işleme ve sıcak presleme ile gerçekleştirmişlerdir. Taraklama işlemi ile ara yüzey adezyonunu geliştirmeyi amaçlamışlardır. Ürettikleri biyokompozitlerin mekanik, boyut kararlılık ve su emme, DMA, DSC, HDT, TGA, FTIR-ATR testlerini yaparak, otomotiv tavan döşemesinde kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Luo vd., (1999), yaptıkları çalışmada, ananas lifi ve poli(hidroksibutirat-ko-valerat) kullanarak çevre dostu yeşil biyokompozit elde etmişlerdir. Ananas lifinin fiziksel ve çekme özelliklerini belirlemişlerdir. Ananas lifi ile poli(hidroksibutirat-ko-valerat) (PHBV) arasındaki ortalama arayüz kayma mukavemetini ölçmüşler, bu kompozitin arayüzey ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir.

Filiz, (2018), tarafından yapılan çalışmada destek malzemesi olarak doğal bir lif kaynağı olan çay atığı, matris malzemesi olarak da doğal bir polimer olan kitosan kullanılmıştır. Çay atığı lifleri alkali, peroksit ve silanlama ön işlemlerinden geçirilmiştir. Biyokompozit hazırlanma sürecine bileşen oranları, pH, karışma sıcaklığı, süresi ve karışma

hızı gibi parametrelerin etkisini optimizasyon çalışmaları ile belirlenmiştir. Hazırlanan biyokompozitlerin yapısal ve morfolojik özellikleri FTIR, SEM, XRD analizleri ile belirlenmiş, ayrıca su ve nem tutma davranışlarını incelenmiştir. Biyokompozit-ilaç sistemlerinin difüzyon katsayıları hesaplanmıştır.

Pivsa-Art vd., (2021), bambu lifi güçlendirilmiş, biyobozunur poly(butylene succinate) matrisi ile çevre dostu ile biyokompozit üretmişlerdir. Bu çalışmada hidrofobik bileşenlerin uzaklaştırılması için alkali işlem uygulanmış, daha sonra su absorpsiyon deneyleri ile fiberlere alkali işlemin etkisi incelenmiştir. Üretilen biyokompozitin ambalaj ve mobilya sektörü için uygunluğu araştırılmıştır. Kompozit, ekstrüder ile harmanlama, ardından enjeksiyonla kalıplama ile hazırlanmıştır. Elde edilen biyokompozite, termal analiz, termogravimetrik analiz, XRD, gerilme, izod darbe testleri uygulanarak bambu lif miktarının etkisi araştırılmıştır.

Rahem vd., (2019), Luffa Cylindrica lifi (LF) ile polilaktik asit (PLA) ile biyobozunur kompozit üretmişlerdir. Fiberler ve PLA matrisi arasındaki zayıf adezyonu gidermek için lifleri işlemek yerine aşılı maleik anhidrit (g-MA) bağlayıcısını kullanmışlardır. Lif katkısının etkisi tork, FTIR, izod darbe testi, SEM, DSC, termo gravimetrik analiz, su tutma testleri ile değerlendirilmiştir. PLA/LF ve PLA/PLA-g-MA/LF kompozitlerinin termal kararlılıklarının matris homojenliği azaldıkça azaldığını görmüşlerdir.

Sahu vd., (2021), tarafından yapılmış çalışmada, işlem görmüş ve görmemiş sisal lifle hazırlanmış kompozitin karşılaştırılması yapılıp, işlem görmüş lifli biyokompozitin otomobil, ambalaj, elektronik uygulamalarda kullanılabileceğini önermişlerdir. Matris olarak LY556 epoksi reçine ile HY951 sertleştirici kullanılmıştır. Epoksi tabaka üzerine kesilen lifler ağırlıkça %16 olacak şekilde eklenmiş ve kürleme yöntemi ile biyokompozit üretimi yapılmıştır. Çekme, eğilme, dinamik mekanik analizler yapılmış, işlem görmüş lifle üretilen biyokompozitin daha üstün özelliklere sahip olduğunu ispatlanmıştır.

Çizelge 5.1. Doğal lif takviyesiyle yapılmış çalışmalar

Doğal Lif	Biyopolimer	Lif İlk İşlem Yöntemi	Biyokompozit Üretim Yöntemi	Testler ve Karakterizasyonlar	Amaç	Kaynak
Çeltik lifi	Polilaktik asit	Çeltik sapı NaOH, Pektinaz enzimi (enzim ile yumuşak lif eldesi)	Sıcak pres işleme	SEM, FTIR, EDX, XRD, DMA, Çekme testi, 3Nokta Eğme, DSC, TGA, Ses soğurma ve akustik test, ısıl direnç	Tarım atıklarının değerlendirilmesi amacıyla biyokompozit üretimi	(Ağırgan, 2020)
Pamuk lifi	Epoksi reçinesi (MGSC1160) ve sertleştirici (MGSH160)	Foksiyonelleştirme (%1NaOH çözeltisi)	Vakum infüzyon yöntemi	Çekme testi, SEM, düşük hızlı darbe deneyi	Pamuk lifli biyokompozitin cam lifli ve karbon lifli biyokompozitleri karşılaştırılması	(Ayan, 2019)
Buğday samanı lifi	Nişasta (Plastikleştirici glikol kullanılmıştır.)	Alkali (konsantre NaOH), Hidroliz (1M HCI)	Çözelti döküm	Çekme testi, SEM, FTIR, TEM, TGA, DMA	Tıp, ambalaj sektörü için biyokompozit üretimi	(Alemdar vd., 2008)
Hildeardia lifi	Polipropilen (Bağlayıcı ağırlıkça %1 maleik anhidrat)	Alkali (NaOH %10w/v)	Eriyik karıştırma	Çekme testi, SEM, DRIFT	Lif takviyesinin ve bağlaycının çekme testi özelliğine etkisinin belirlenmesi	(Li vd., 2010)
Kenaf lifi	Polilaktik asit	Alkali (%5 w/v NaOH), silanlama, etonol-su (40:60)	Film istifleme kullanılarak sıkıştırma kalıplama	Mekanik test, DMA, HDT, SEM	Kenaf lifi işlemesiyle lamina biyo üretimi	(Huda vd., 2008)
Jüt lifi	(Ticari) L-polilaktik asit	-	Film istifleme	Çekme, darbe testleri, SEM, SEC	Biyokompozit özelliklerinin incelenmesi	(Placket vd., 2003)

Çizelge 5.1. Doğal lif takviyesiyle yapılmış çalışmalar (devam)

Kenaf lifi	Polilaktik asit (bağlayıcı 3-glisidoksipropil trimetoksi silan)	-	Taraklama	Mekanik test, boyut kararlılık ve su emme, DMA, DSC, HDT, TGA, FTIR-ATR	Otomotiv tavan döşemede kullanılabildiğinin incelenmesi	(Lee vd., 2009a)
Kenaf ve Jüt lifleri	Polipropilen	-	Taraklama	Çekme testi, elyaf hacim reaksiyonu, boşluk içeriği, yüzey morfolojisi	Kenaf ve jüt liflerin takviyesiyle biyokompozit üretimi mekenik özelliklerini incelenmesi	(Lee vd., 2009b)
Heneguen lifi	Poliporopilen	Alkalizasyon (%1 ve %6 NaOH) ve Ultrasonik (musluk suyu ile muamele)	Sıkıştırma kalıplama	Mukavemet, eğilme, DMA, SEM	Lif eklenmesiyle biyokompozit ara yüzey ve mekanik özelliklerinin incelenmesi	(Lee vd., 2008)
Ananas lifi	Poli(hidroksi bütirat-kovalant)	Lif karakterizasyonu çekme testi	Sıkıştırma kalıplama	SEM, mekanik testi	Arayüzey ve mekanik özelliklerinin incelenmesi	(Luo vd., 1999)
Pirinç sapı	Polilaktik asit/ polipropilen (maleik anhidrat aşılı polipropilen)	-	Ekstrüzyon	Mekanik test, TGA, FTIR, SEM	Mekanik ve termal özelliklerinin araştırılması	(Çetin, 2019)
Kenevir lifi	Selüloz esterler	-	1.Toz emdirme 2.Ektrüzyon ardından enjeksiyonla kalıplama	Eğilme mukavemeti, ESEM, DMA	Termodinamik ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi	(Wibowo vd., 2009)

Çizelge 5.1. Doğal lif takviyesiyle yapılmış çalışmalar (devam)

Bambu lifi ve mikrofibril-lenmiş selüloz (MFC)	Polilaktik asit (PLA)	Bambu lifi (alkali işlemi NaOH)	MFC/PLA ekstrüzyon ardından mikro ölçekli enjeksiyon kalıplama	Mekanik, termal testleri	Bambu lif takviyesi etkisinin mekanik özelliklerini incelenmesi	(Okubo vd., 2009)
Hindistan cevizi lifi	Polilaktik asit	Alkalizasyon (NaOH) meleik anhidrat ağartma (katı $NaClO_2$)	Karıştırma	FTIR, XRD, çekme testi	Üretilen biyokompozitte lifin alkalizasyon ve alkalizasyon-suz halinin karşılaştırılması	(Seng vd., 2018)
Odun lifi ve bazalt lifi	Polilaktik asit	İki life de %1 kalsiyum stearat	Ekstrüzyon	Yoğunluk, su alma oranı, kalınlık artışı, çekme testi, eğilme testi, istatiksel yöntemler, TGA, DTG, HDT, akustik, ısıl iletkenlik, SEM, FTIR	Geri dönüşebilen kompozitlere katkı sağlanması	(Aykanat, 2019)
Grewıa Optıva lifi	Fenol-fermaldehit reçine (alkali NaOH ile reaksiyon sonucu reçine sentezi)	Saflaştırma	Sıkıştırma-kalıplama	Mekanik, morfolojik, termal testler	Lifin değerlendirilmesi	(Thakur vd., 2010)
Keten lifi	L-polilaktik asit, epoksi reçinesi (ön işlem kürleme)	-	Mikro damlacık üretimi	Mikrobağ testi, mikromeka-nik test, temas açısı ölçümü, DSC, SEM, sitatik çekme, polarizasyon mikroskobu	Keten lifi/ l-polilaktik asit arayüzey incelenmesi	(Duigou vd., 2010)
Cylindrica selüloz lifi	Doğal kauçuk	%4 NaOH (alkalizasyon) NaClO (asitleştirici), %65 sülfürik asit ile hidroliz işlemi	Geleneksel ve verimli vulkanizasyon kürleme sistemleri	FTIR, SEM, mekanik test	İşlemden geçen lifin takviyesiyle üretilen kompozit özelliklerinin incelenmesi	(Thulasimani vd., 2015)

Çizelge 5.1. Doğal lif takviyesiyle yapılmış çalışmalar (devam)

Palmiye lifi	Doğal kauçuk (ön işlem: %5 maleik anhidrat ZnO, Stearik asit, 1,2 dihidro-2,2,4 trimetil kinolon)	%5 NaOH, 5g melaik anhidrit, 80:20 etonol-su	Sıcak presleme	Gama ışıması, SEM, FTIR, mekanik özellik, çapraz bağ-lanma yoğunlunun belirlenmesi su alımı, TGA, kompozitin toprakta biyolojik bozunması	Kauçuk/palmiye lifi karışımının farklı matris/yüzey modifikasyonu yöntemin uygulanmasının etkisini araştırılması	(El- Zayat vd., 2020)
Sisal ve palmiye yağı hibrit biolifler	Doğal kauçuk	Alkali arıtma (NaOH), (asetik asit ile yıkama) Silanlama (3- aminopropil trietoksi silan, florosilan, vinil trietoksi silan karışımları %0.4) Etenol-su (6:4)	Karışımın preslenmesi	Lif eklemenin etkisi, kimyasal modifikasyonun etkisi ve ara yüzey yapışmasının etkisi, gerilme düzeyinin etkisi, termal özellikler, termal bozunma kinetiği	Hibrit biyoliflerin eklenmesi ve kimyasal işlemden geçen liflerin kompozit üzerinde gerilme ve gevşeme özelliklerine etkisinin araştırılması	(Jacob vd., 2006)
Alfa lifi ve Sabra lifi	Sentetik kauçuk (stiren-butadien kauçuk) bağlayıcı: melaik anhidtit	Alfa lifi: 24 saat ağırlıkça %6,4 NaOH Sabra lifi: 6 saat ağırlıkça %6.4 NaOH, nötrleştirme için: asetik asit	Ekstrüzyon ve sıkıştırma kalıplama	Morfolojik analiz, lif boyutu dağılımı, yapısal analiz, yoğunluk, mekanik ve reolojik testler	Sabra liflerinin değerlendirilmesi, lifler kullanılarak çevre dostu kompozit üretilmesi ve kompozitin özelliklerinin araştırılması	(Ouarhim vd., 2019)
Hindistan cevizi lifi	Poli (bütilen süksinat) (uyumlaştırıcı: meleik anhidrat ve dikumil peroksit)	15 saat %4 NaOH'de bekletme	Enjeksiyon kalıplama	DSC, POM, XRD, DMA	Viskoelastik ve kristalleş-mesinin incelenmesi	(Yan vd., 2022)

Çizelge 5.1. Doğal lif takviyesiyle yapılmış çalışmalar (devam)

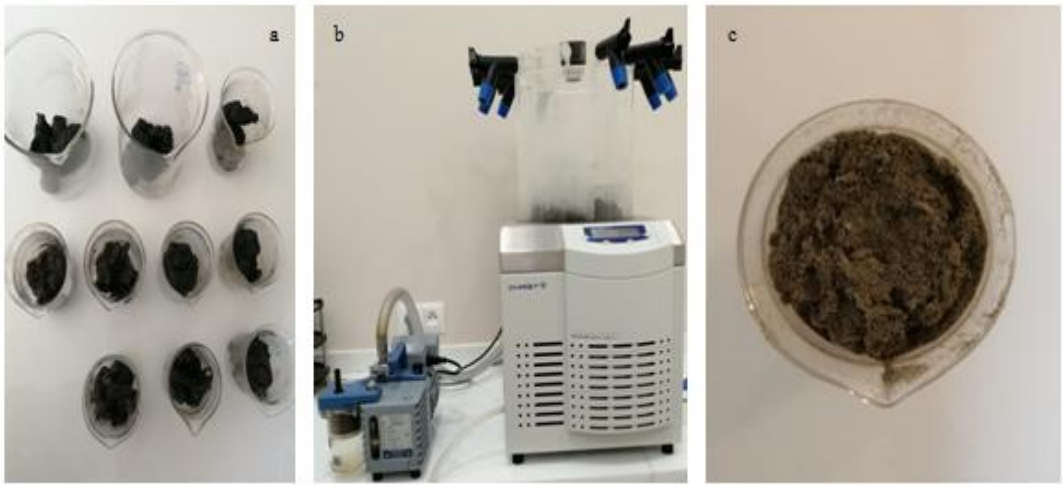
Mengkuang lifi	Doğal kauçuk/ yüksek yoğunluklu polietilen	-	Eriyik karıştırma	FTIR, elyaf uzunluğu dağılımı, mekanik test, FESEM	Mekanik özellik ve faz morfolojisinin incelenmesi	(Piah vd., 2016)
Kenevir lifi	Selüloz asetat (ön işlem: %30 trietil sitrat ile plastikleştirme	-	1. sıkıştırma kalıplama 2. ekstrüzyon ve enjeksiyonla kalıplama	Mekanik testler, darbe testleri, boyutsal kararlılık testleri	Biyokompozit performansının incelenmesi	(Mohanty vd., 2004)
Bambu lifi	Poli(bütülen süksinat)	Alkali işlemi 5M Sodyum hidroksit	Ekstrüzyon, enjeksiyonla kalıplama	Termal analiz, SEM, TGA, XRD, mekanik test, izod darbe testi, su tutma testi	Bambu lifi potansiyelinin araştırılması	(Pivsa-Art vd., 2021)
Luffa cylindrica lifi (su kabağı lifi)	Polilaktik asit	-	Karıştırma	Izod darbe, tork çalışması, FTIR, SEM, DSC, termogravimetrik analiz, su alımı değerlendirilmesi	Lif takviyesinin araştırılması	(Rahem vd., 2019)
Sisal lifi	HY951matrisi, sertleştirici LY556 epoksileri	%10 (w/v) $NaHCO_3$	Elle yatırma	Çekme testi, eğilme testi, dinamik mekanik analizi	Sodyum bikarbonat ile işlenmiş sisal lif ile üretilen biyokompozitin dinamik mekanik özelliklerinin araştırılması	(Sahu vd., 2021)
Alg lifi	PLA (Plastikleştirici epoksitlenmiş palmiye yağı (EPO) kullanılmıştır.)	-	Çözelti döküm yöntemi ve eriyik karıştırma	Esneklik testi, DSC, evrensel çekme testi, Taramalı Elektron Mikroskobu	Ambalaj endüstrisi için biyolojik parçalanabilen kompozit elde edilebilirliğinin araştırılması	(Adli vd., 2018)

6. MATERYAL VE YÖNTEM

Kullanılan kimyasallar: Kloroform (Merk: 2732200), polilaktik asit (PLA) (Total Corbion LX175), 3D Filament PLA (FPLA) (Creality, Rohs), su temas açısında kullanılan saf su (Merk: 7732-18-5), polietilenglikol (PEG) (Fluka: 25322-68-3), $MgSO_4.7H_2O$ (Merck: 10034-99-8), $CaCl_2.2H_2O$ (Carlo Erba: 10035-04-8), $C_6H_8O_7.H_2O$ (Sigma-Aldrich: 5949-29-1), Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich: 497-19-8), $CuSO_4.5H_2O$ (Merck: index- no: 029-004-00-0), $COCl_2.6H_2O$ (Riedel-de Haen: 7791-13-1), $MnCl_2$ (Aldrich: 7773-01-5), K_2HPO_4 (Merck: 7758-11-4), Amonyum ferrik sitrat, Na_2-EDTA, K_2HPO_4, H_3BO_3, $ZnSO_4$, $NaMoO_4.2H_2O$ (Sigma- Aldrich, tüm kimyasallar reaktif kalitesindedir).

6.1. Makroalg Eldesi ve Makroalg Lifi Takviyesiyle Biyokompozit Üretimi

Eskişehir, Türkiye'deki Porsuk çayından toplanan *C.glomerata (L.) Kütz.* ipliksi yeşil alg, tatlısu algidir. Yeşil alg yüzeyindeki tuz minerallerini ve metalik bileşikleri uzaklaştırmak için tatlısu ve distile su ile yıkanmıştır. Algler ilk olarak kabaca çamur ve taşlarından arındırılıp kurutma işlemi için beherlere konulmuş ve beherler hava almayacak şekilde parafilmlenmiştir. Kurutma hızını hızlandırmak için alg içeren beherler kurutma öncesi -20 derecede 20 dk dondurucuda tutulmuş, daha sonra dondurucudan alınan beherlerin parafilm kısımlarından hava delikleri açılarak liyofilizatöre (Chrıst, Alp2-4RD Plus) (dondurarak kurutma cihazına) konulmuştur. Dondurarak kurutma işlemi -76 ºC sıcaklıkta 48 saat gerçekleştirilmiştir. Kurutulmuş ipliksi algler sıvı azot yardımıyla havanda çok küçük parçalara öğütülerek ince toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilen algler tartılarak (Sartorius) beherlere konulmuş, parafilmlenip hava deliği açılarak desikatörde saklanmıştır.



Şekil 6.1. Makroalg kurutma-öğütme adımları: a. Kurutma öncesi makroalg, b. Dondurarak kurutma cihazı, c. Havanda öğütülmüş makroalg

Desikatörden alınan algler değirmende 25 s^{-1} frekansta, yaklaşık 1-1,5 dakika (dk) boyunca öğütülerek (Retsch), 200 µm elekten geçirilmiştir. Elenen algler 24 saat 40 ºC sıcaklıkta etüvde (Binder) kurutulup, kapaklı şişelere konularak biyokompozit üretiminde kullanmak üzere desikatörde saklanmıştır.

40 ºC'de 24 saat etüvde kurutulan PLA ve 3D filament PLA 2 saat oda sıcaklığında 1000 rpm de kloroform içerisinde çözdürüldükten sonra, polimer matrisinin ağırlıkça %1, 2, 3'ü oranında alg ve %20 oranında bağlayıcıyı görevi görecek PEG (Byun vd., 2012) eklenerek karışım oluşturulmuştur. Alg liflerini ilave etmeden önce homojen dağılmasını sağlamak amacıyla yaklaşık 1 saat 10 mL kloroform içerisinde ultrasonik homojenizatörde bekletilmiştir (Eryılmaz, 2020). Çözelti (yaklaşık toplamda 40 mL kloroform içeren) oda sıcaklığında, 4 saat 1000 rpm'de karıştırıldıktan sonra 10 cm çapında cam petri kaplarına dökülerek oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruma sonunda yaklaşık 0,02 ile 0,06 mm kalınlıklarında biyokompozit filmler elde edilmiştir.

İlave olarak 3D filament PLA matrisine %1 makroalg biyokompozit 2 saat oda sıcaklığında çözdürüldükten sonra karıştırma süresinin etkisini de gözlemlemek amacıyla 9 saat süre ile de 1000 rpm'de karıştırma yapılarak biyokompozit film oluşturulmuştur.

6.2. Mikroalg Üretimi ve Mikroalg Lifi Takviyesiyle Biyokompozit Üretimi

Eskişehir, Türkiye'deki Porsuk çayından izole edilip buzdolabında saklanan *kirchneriella lunaris* mikroalgi laboratuvar ortamında ekilmiştir. Mikroalg büyümesi standart ortam olan BG11' de gerçekleştirilmiştir. BG11 çizelgede verilen kimyasallar kullanılarak hazırlanmıştır.

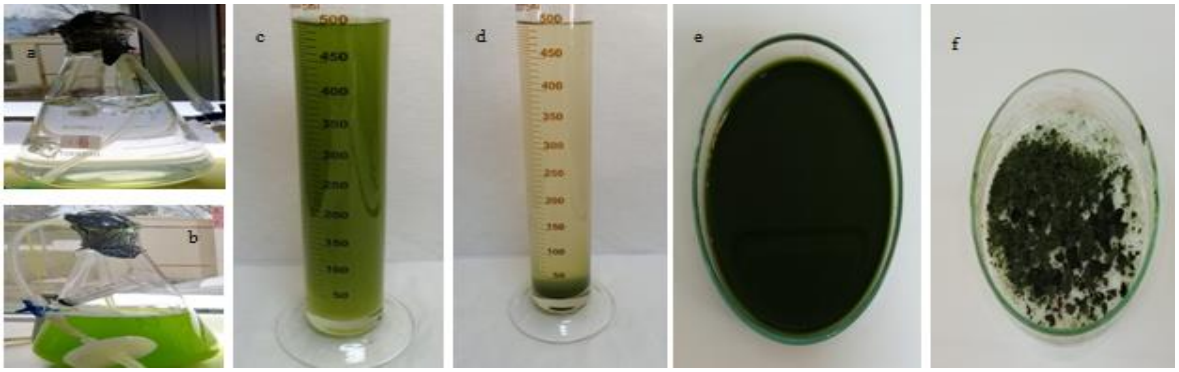
Çizelge 6.1. Mikroalg büyümesi standart ortamı (BG11)

BG11	**Miktar (1 L)**	**Eser Elementler***	**Miktar(1L)**
$NaNO_3$	1,500 g	H_3BO_3	2,8600 g
K_2HPO_4	0,040 g	$MnCl_2$	1,1513 g
$MgSO_4.7H_2O$	0,075 g	$ZnSO_4$	0,1247 g
$CaCl_2.2H_2O$	0,036 g	$CuSO_4.5H_2O$	0,0790 g
$C_6H_8O_7H_2O$	0,006 g	$COCl_2.6H_2O$	0,0500 g
Amonyum ferrik sitrat	0,006 g	$NaMoO_4.2H_2O$	0,3910 g
EDTA-Na_2	0,001 g		
Na_2CO_3	0,020 g		

*Eser elementten 1 Litre BG11 içine1 mL ilave edilmiştir.

İlk olarak manyetik karıştırıcıda 1 litrelik erlene saf su ve gerekli kimyasallar konularak karıştırılmıştır. Kontamine olmaması için pamuk ve alüminyum ile kapatılmıştır. Hazırlanan bu stok çözelti ve sistemde kullanılacak olan silikon tüpler otoklavda (Hiclave HG-80, Japan) 20 dakika, 121 ºC sıcaklıkta, 1,5 atmosferde sterilize edilmiştir. Sterilize olan erlen mikrobiyoloji laboratuvarında 2 mL alg dikkatlice ekilmiş, steril silikon tüp yerleştirilerek yine pamuk ve alüminyumla hava almayacak şekilde kapatılmıştır. Ekimi gerçekleşmiş erlen; gün ışığı ve oda sıcaklığındaki laboratuvara getirilmiştir. Hava sağlanması için sürekli akış sağlayan kompresör, hava temizlemesi için 0,2 µm PTFE membran filtre (Millipore), sterilize şırınga, aydınlatma (floresan) ve valften oluşan düzeneğe bağlanmıştır. Belirli gün aralıklarıyla spektrometre ($OD_{680nm,}$ Shimadzu UV-1800 UV-VİS Spektrometre) ile ölçüm yapılmıştır. Rengi yeşile dönünce büyük ölçeğe geçilmiştir. Büyük ölçekte ekim 5 litrelik erlende yapılmış olup sterilizasyon işlemleri aynı şekilde uygulanmıştır. Ekim işlemi hazırlanmış olan 1 L'lik stoktan 200 mL konularak gerçekleştirilmiştir ve stoklar buzdolabında saklanmıştır. Yine belirli gün aralıklarıyla aynı şekilde ölçüm yapılmış, 35 günlük ölçüm sonrasında hasat işlemine geçilmiştir. Hasat steril

şırıngalarla düzenekten alınarak yer çekimi etkisi ile çökelmeye bırakılmıştır. Beklemeden sonra üstteki su alınmıştır ve kalan kısım 400 rpm hızında 3 dk santrifüjlenerek (Centurion Scientific, C_2 Series) alg kütlesi toplanmıştır. Toplanan algden BG11'i uzaklaştırmak için her defasında santrifüjlenerek 3 defa saf su ile yıkanmış olup, petri kabında oda sıcaklığında kurutulmuştur (Ünver, 2017).



Şekil 6.2. Mikroalg biyokütle eldesi: a. Stok alg ekim ilk günleri, b. Stok alg büyüdüğü günlerden, c. Alg çökelme öncesi, d. Alg çökelmesi, e. Yaş alg, f. Kuru alg

Oda sıcaklığında kurutulmuş mikroalg havanda öğütülerek daha küçük toz parçalar elde edilmiştir. Elde edilen küçük mikroalg toz parçaları makroalg elek boyutu ile aynı şekilde elenmiştir. Elenen mikroalgin nemini gidermek için 24 saat 40 ºC'de kurutulmuştur. 200 µm boyutundaki kurutulmuş mikroalg kompozit üretimi 6.1'de makroalg kompozit üretiminde anlatıldığı gibi yapılmıştır.

6.3. Test ve Karakterizasyonlar

6.3.1. Temas Açısı Ölçümü

Hidrofil/hidrofob özelliğini belirlemek amacı ile temas açısı ölçümleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde bulunan Attension Theta Lite cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Film üzerine 10 µL saf su damlatıldıktan 5. saniye sonrası temas açıları ölçülmüş, her bir film için üç ölçüm yapılarak bunların ortalaması yapılmıştır.

6.3.2. Su Tutma Testi

1×1 cm boyutunda kesilen filmlerin kalınlıkları dijital kumpas ile ölçülmüş, kuru ağırlıkları tartıldıktan sonra 10 mL saf içerisine konulmuştur. Suda bekletilen biyokompozit filmlerin bekleme süresi sonrasın üzerlerindeki fazla su alınarak tekrar tartılmıştır. Su tutma kapasitesi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$su\ tutma = m_t - m_0 \quad (6.1)$$

$$\%\ su\ tutma = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (6.2)$$

Burada; m_0= ilk tartım (g)

m_t= t anındaki ağırlık (g) ‘dır.

6.3.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

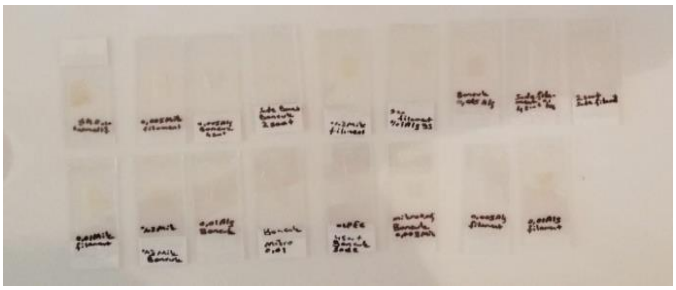
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi ARUM’da bulunan PerkinElmer Spectrum Two cihazı kullanılmıştır. Maddenin molekül yapısını belirlemede kullanılmaktadır. FTIR polimer kompozitlerin etkileşimini ve faz davranışlarını belirlemede çok sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Örnekler, 4000-400 cm^{-1} arasındaki infrared bölgesinde değerlendirilmiştir. Çekimlerde elmas ART aksesuarı kullanılmıştır. Makroalg, mikroalg ve PEG örnekleri için KBr ile hazırlanan tabletlerinin FTIR spektrumları alınmıştır.

6.3.4. Çekme Testi

Çekme testi malzemelere bir kuvvet uygulanması sonucu malzemenin kırılganlığını ya da kopmasını belirlemede kullanılmaktadır. 2× 6 cm boyutunda kesilen ve kalınlıkları dijital kumpas ile ölçülen filmlerin Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde bulunan Hardway cihazı ile 5 mm/dk hızında ve oda sıcaklığında çekme testleri yapılmıştır.

6.3.5. Optik Mikroskop Görüntüsü

Kompozit filmlerin optik görüntülenmesi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde kullanılan Zeiss Axioimager M1 marka mikroskop kullanılarak yapılmıştır. Görüntü alınırken kompozitlerin alt kısmı (petriye temas eden kısım) preparatta üst kısma gelecek şekilde ayarlanmıştır. Kompozit filmlerin 10'luk ve 20'lik objektifler kullanılarak x100 ve x200 büyütmede görüntüleri alınmıştır (Şekil 6.3).



Şekil 6.3. Kompozit optik mikroskop preparatları

6.3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde (ARUM) bulunan PerkinElmer DSC800 cihazı ile yapılmıştır. Enerji farklarını ölçen bu cihaz malzemenin camsı geçiş sıcaklığı, kristallenme ısısı geçişlerini göstermektedir. Testler azot ortamında 25-180 °C arasında 10 °C/dk'lık ısıtma hızında ısıtma-soğutma-ısıtma adımları uygulanarak, azot akış hızı 20 mL /dk'dır. 25 °C'ye soğutulmadan önce 2 dakika bekletilmiş ardından 180 °C'de ikinci ısıtma yapılmıştır. Kompozit filmlerin camsı geçiş sıcaklıkları ve erime sıcaklıkları belirlenmiştir.

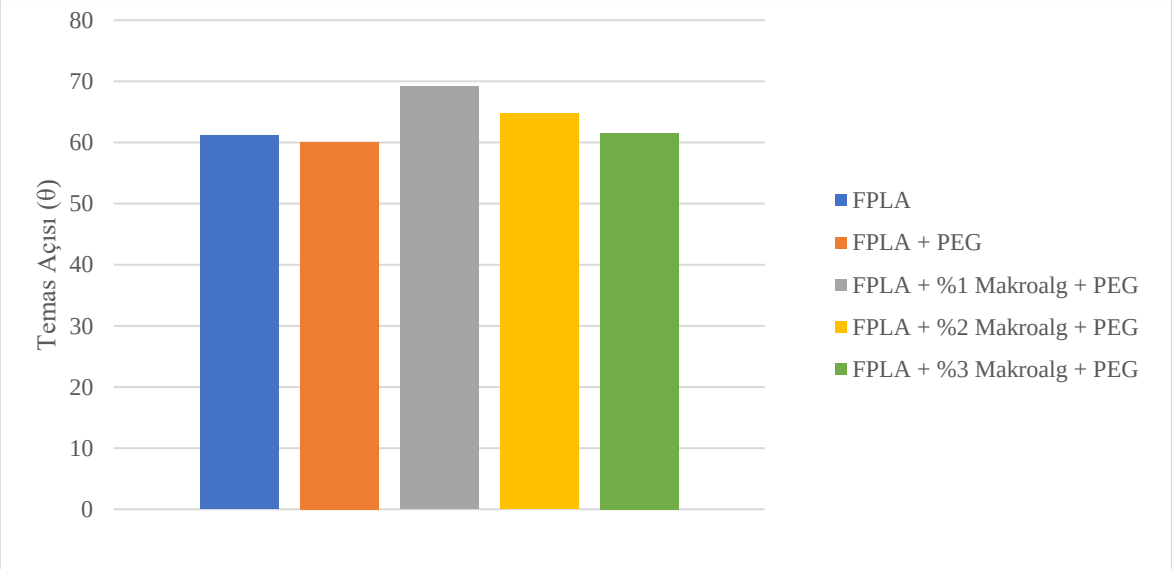
6.3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Filmlerin morfolojik özelliğini belirlemek amacıyla %3 makroalg PLA ve %3 makroalg 3D filament (FPLA) film kompozitlerin görüntüleri ARUM'da bulunan görüntülemesi Hitachi Regulus 8230 FE-SEM cihazı ile alınmıştır. Görüntüler x500, x1000, x2000, x5000, x10000 büyütmelerde ve 10 kV hızlandırma voltajında yapılmıştır.

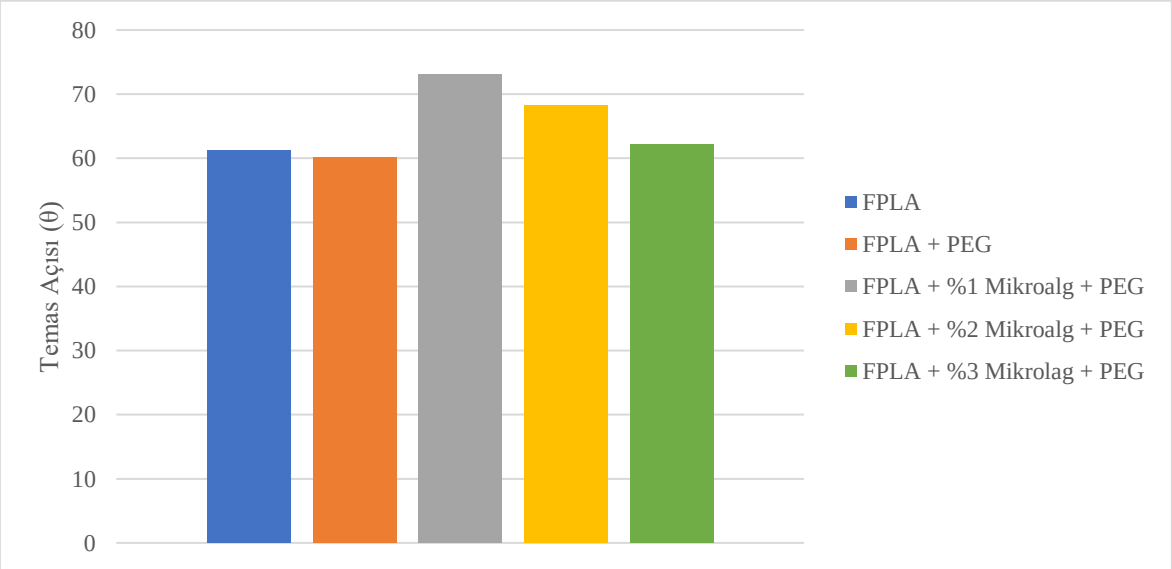
7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. Üretilen Biyokompozit Filmlerin Temas Açısının İncelenmesi

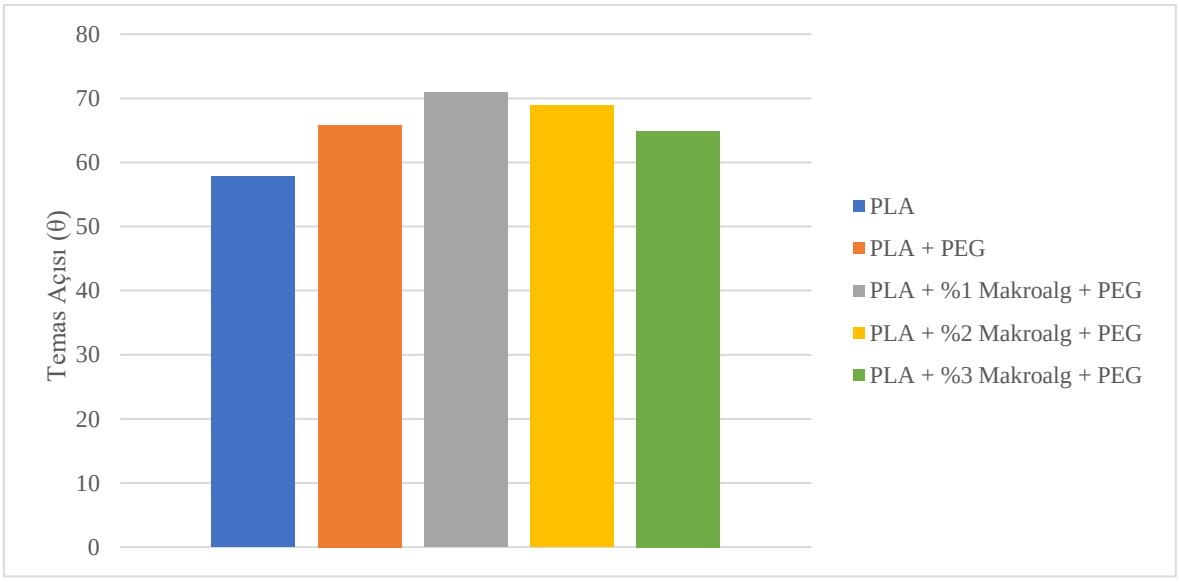
FPLA–makroalg, FPLA-mikroalg, PLA-makroalg, PLA-mikroalg kompozit filmlerin temas açısı ölçüm değerleri Şekil 7.1-7.5' te verilmiştir.



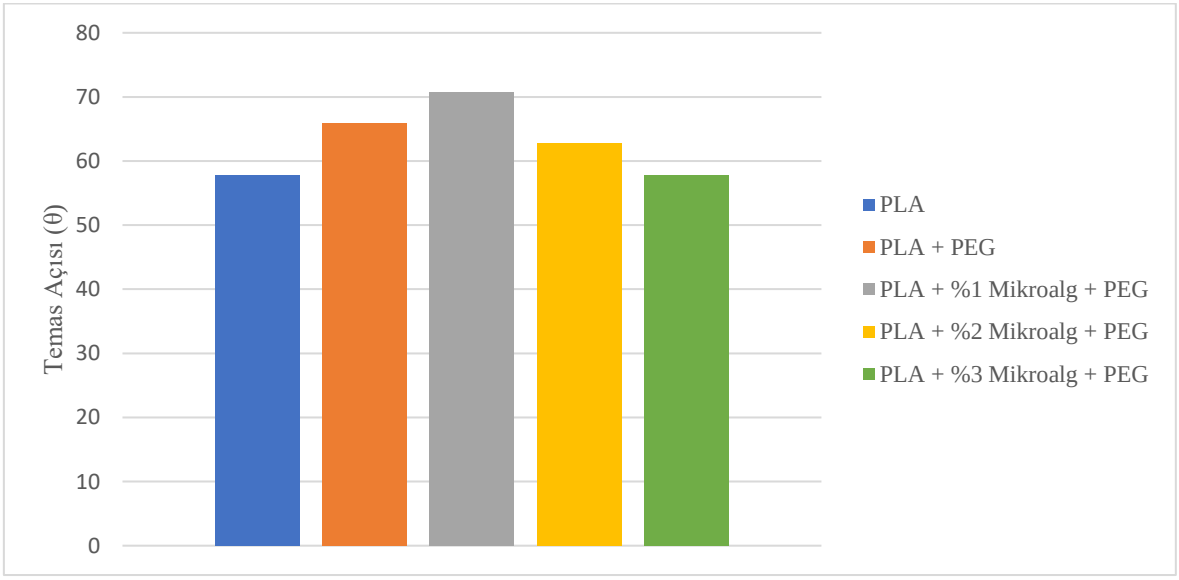
Şekil 7.1. FPLA, FPLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin temas açıları



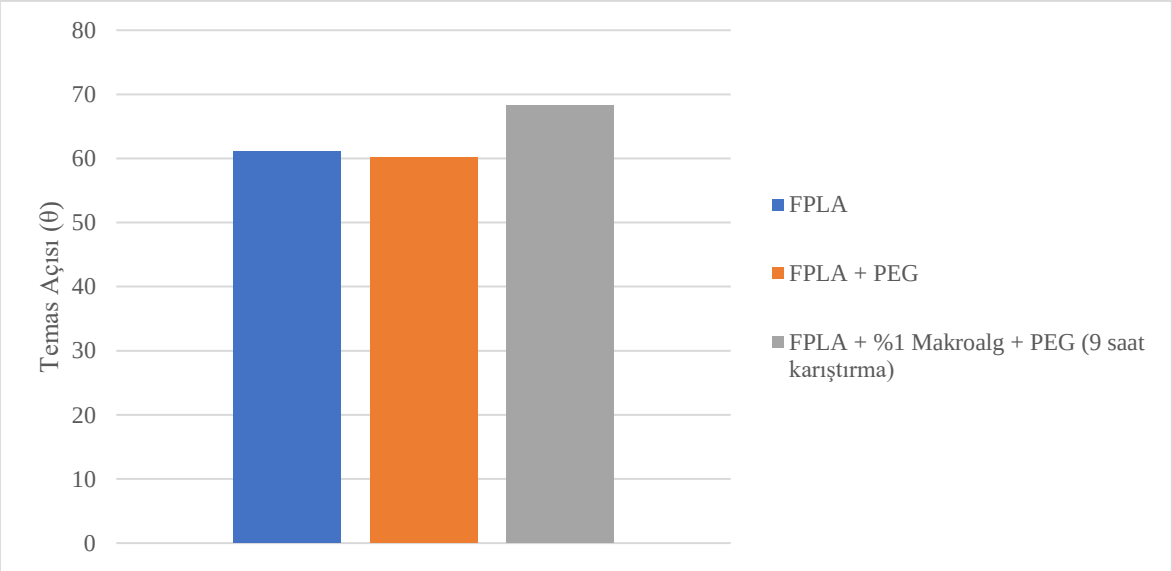
Şekil 7.2. FPLA, FPLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin temas açıları



Şekil 7.3. PLA, PLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin temas açıları



Şekil 7.4. PLA, PLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin temas açıları



Şekil 7.5. FPLA, FPLA + Makroalg (9 saat karıştırma) biyokompozit filmlerinin temas açıları

Yapılan deneyler sırasında makroalg ve mikroalg lif takviyesi arttıkça temas açısının azaldığı görülmektedir. Tüm kompozit filmlerde en yüksek temas açısı değeri %1'lik alg ilavesinde gözlemlenmiştir. PLA'da PEG ilavesi temas açısını arttırmış, FPLA'da düşürmüştür. 9 saat ile karıştırma ile üretilen biyokompozitin temas açısının (68,29°) diğer 4 saat karıştırma ile üretilen biyokompozit filminin değeriyle (69,16°) farkın çok az olduğu görülmüştür. Düşük temas açıları film yüzeyinin daha hidrofilik olduğunu göstermektedir.

Benzer şekilde, Alothman vd. (2023) PLA'nın işlenebilirliğini arttırmak için plastikleştirici PEG kullanılarak ürettikleri kompozitlerde doğal lif eklenmesiyle temas açısının artığı, Bhasney vd. (2020) ve Atmakuri vd. (2022) polimer matrisine ilave edilen lif miktarları arttıkça temas açısının azaldığı sonucuna varmışlardır.

7.2. Üretilen Biyokompozit Filmlerin Su Tutma Testlerinin İncelenmesi

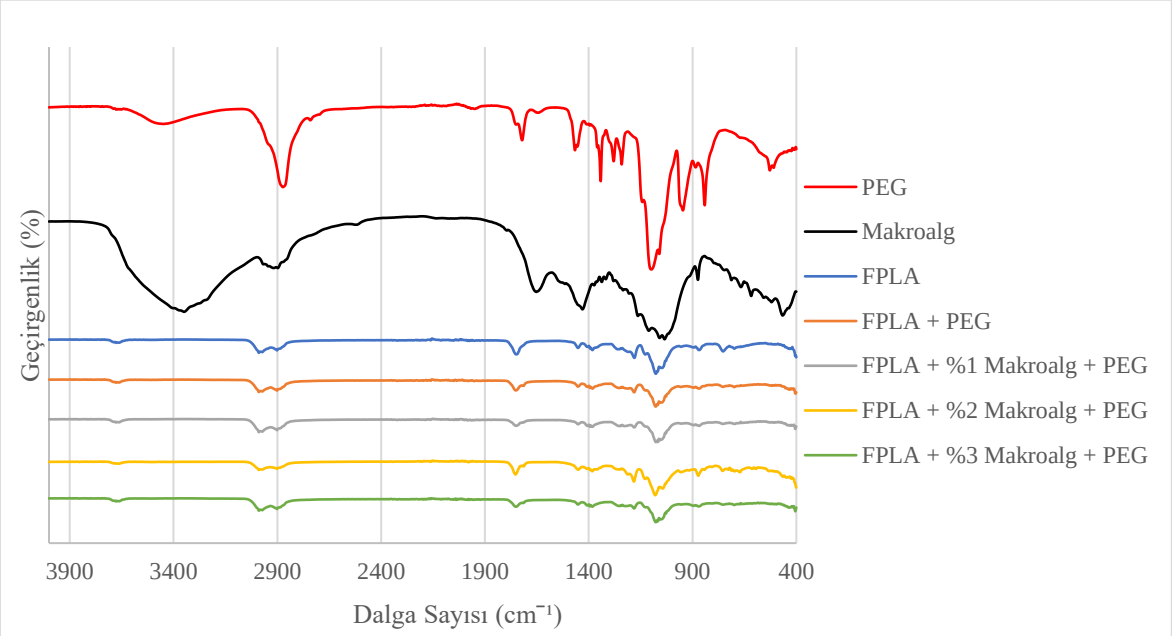
Su tutma deneyleri Bölüm 6.3.2'de anlatıldığı gibi yapılmıştır. Filmlerin su tutma yüzdeleri 15 gün süre boyunca takip edilmiştir. Bu süre boyunca örneklerin su tutma yüzdelerinde belirgin bir değişikliğin olmadığı gözlemlenmiştir. Yedinci günden itibaren parçalanma olduğu için deneye daha fazla devam edilememiştir.

Literatürde yapılan su tutma deneylerinde, Aykanat (2019)'un yaptığı çalışmada PLA'da 1 ay sonunda suyu % 0,70 oranında aldığını ve odun lifi eklenmesiyle elde edilen kompozitlerde su alım oranın % 2,67 ile %16,76 arasında değiştiğini gözlemlemiştir. Lee

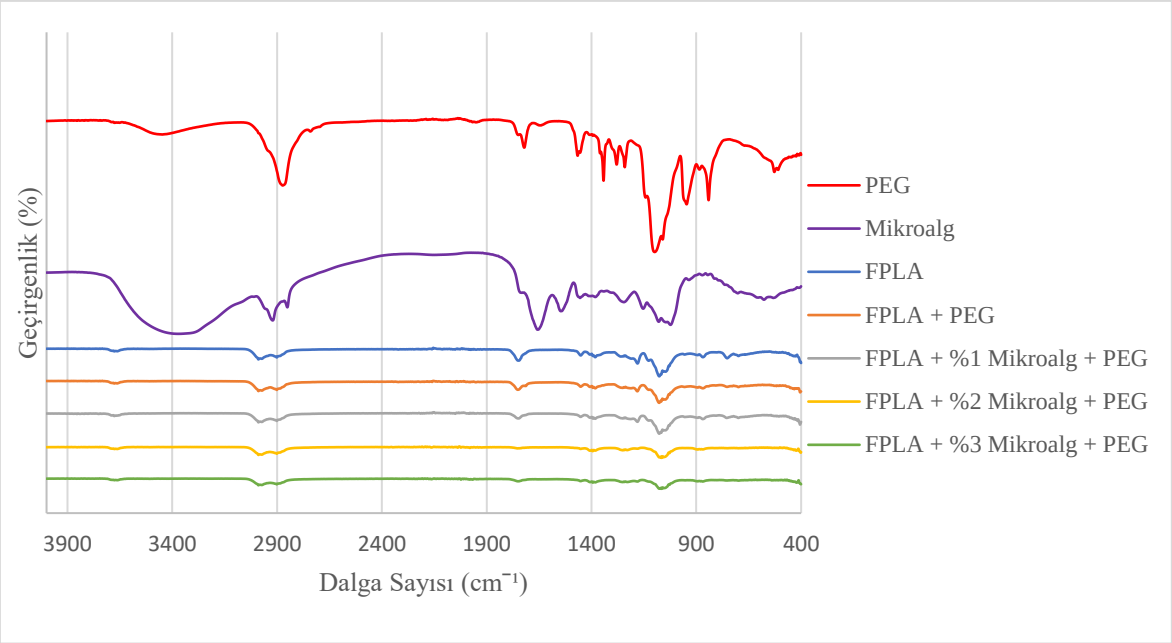
vd. (2009a) yaklaşık 2 ay süre boyunca yaptıkları su tutma testlerinde saf PLA'da su alımında gözle görülür fark olmadığı PLA/kenaf lifi ve birleştirici 3-glisidoksipropil trimetoksi silan (farklı yüzdelerde) kullandıkları kompozitlerde ((90/10), (70/30), (50/50), (30/70)) lif miktarı arttıkça su alınımının arttığını bulmuşlardır. Taib vd. (2010) kenaf lifi, PLA ve plastikleştirici PEG kullanarak hazırladıkları biyokompozit tabakaların su tutma deneylerini 60 gün sürdürmüşlerdir. Bu deneyler sonrasında sadece PLA içeren örnek %1 kadar su almış, PEG + PLA içeren örnek %5'ten fazla, %40 lif içeren biyokompozit örnek ise %25 oranında su tutmuştur.

7.3. Üretilen Biyokompozit Filmlerin FTIR Analiz Sonuçlarının İncelenmesi

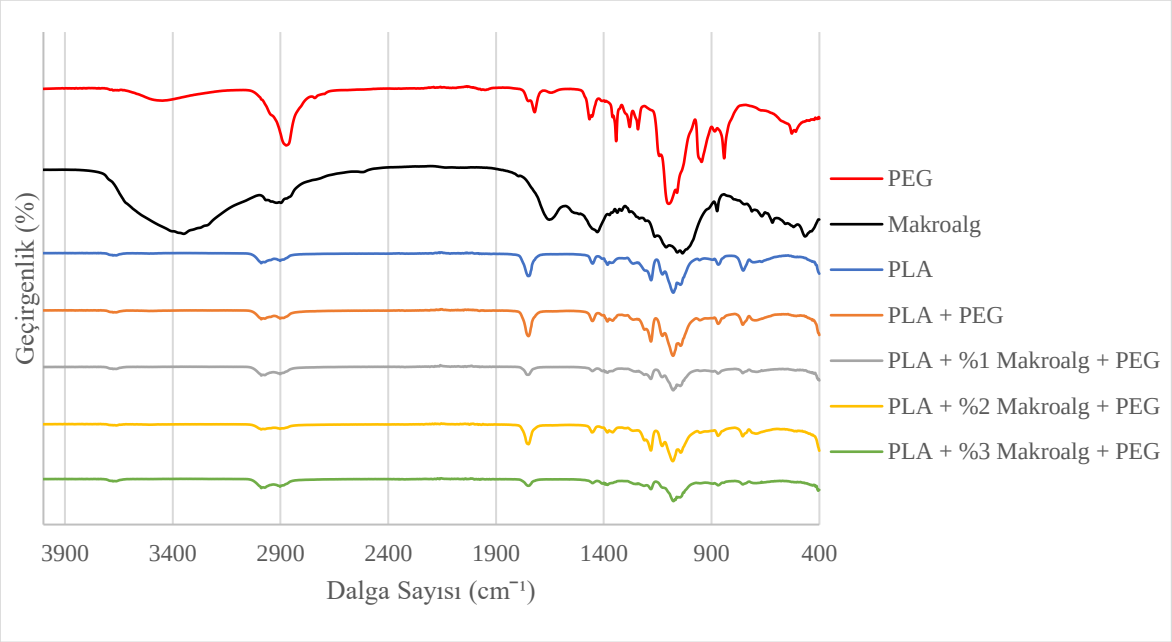
Biyokompozit filmlerin FTIR analiz grafikleri Şekil 7.6-7.10' da verilmiştir.



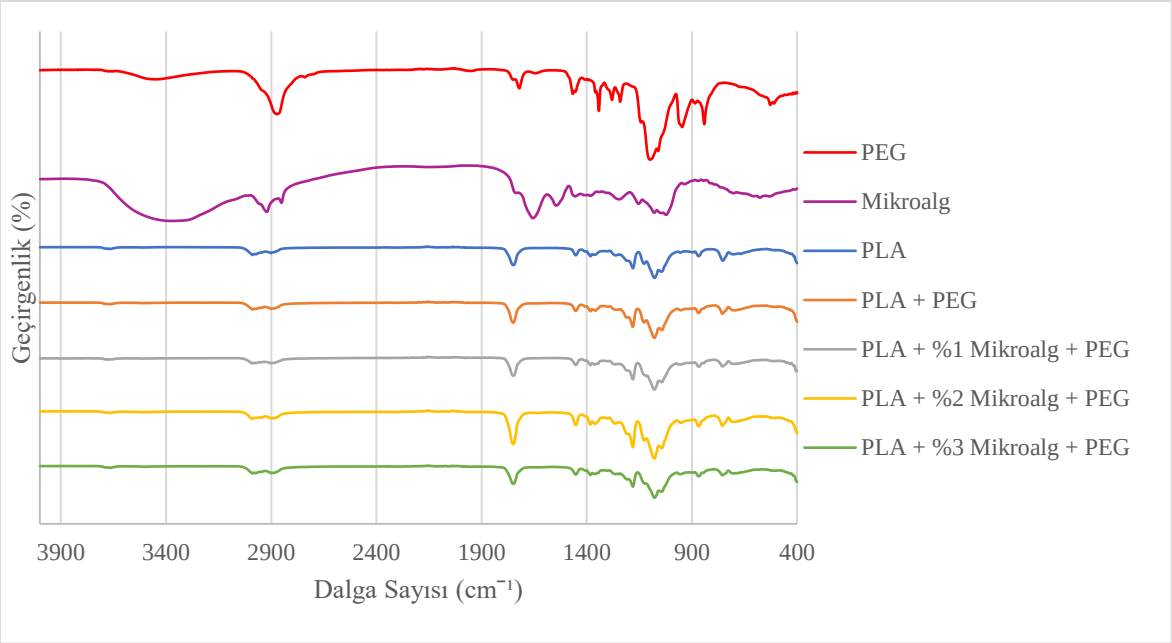
Şekil 7.6. FPLA, FPLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin FTIR analiz sonuçları



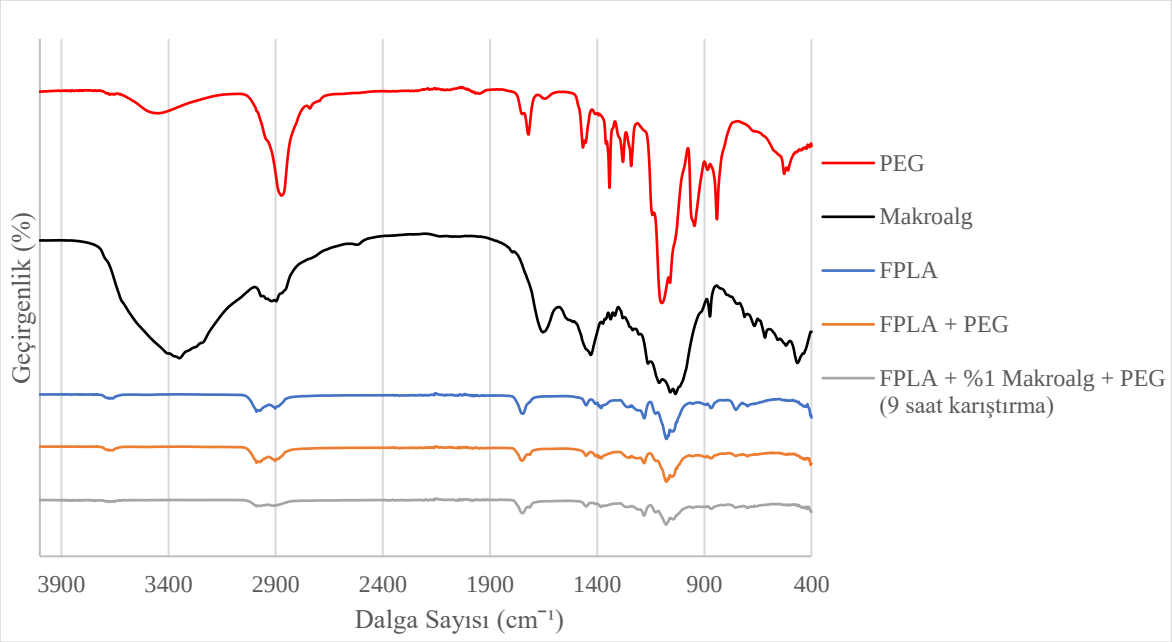
Şekil 7.7. FPLA, FPLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin FTIR analiz sonuçları



Şekil 7.8. PLA, PLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin FTIR analiz sonuçları



Şekil 7.9. PLA, PLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin FTIR analiz sonuçları



Şekil 7.10. FPLA, FPLA + Makroalg (9 saat karıştırma) biyokompozit filmlerinin FTIR analiz sonuçları

Kompozitlerin etkileşimi FTIR spektrumları vasıtasıyla tanımlanmaktadır. İki polimer tamamen karışmaz ise her bir bileşeninkiyle karşılaştırıldığında FTIR spekturumlarında önemli bir değişiklik olmamaktadır. Eğer iki polimer uyumlu ise, zincirleri arasında belirgin bir kimyasal etkileşim (bir hidrojen bağı ya da dipol etkileşim) olmaktadır. Bu etkileşim IR spektrumlarının değişimlerine sebebiyet vermektedir (bant kayması,

genişlemesi gibi). FTIR ile segment etkileşimlerini belirleyebilir ve polimer kompozitlerin faz davranışları hakkında bilgi edinilebilir (Qu vd., 2010).

Bu çalışmada, FPLA ve PLA matrislerine PEG, makro-mikroalg ilaveleriyle hazırlanan biyokompozit filmlerde herhangi farklı pik oluşturmamıştır. Bu sonuç matrise fiziksel bağlanma olduğunu göstermektedir.

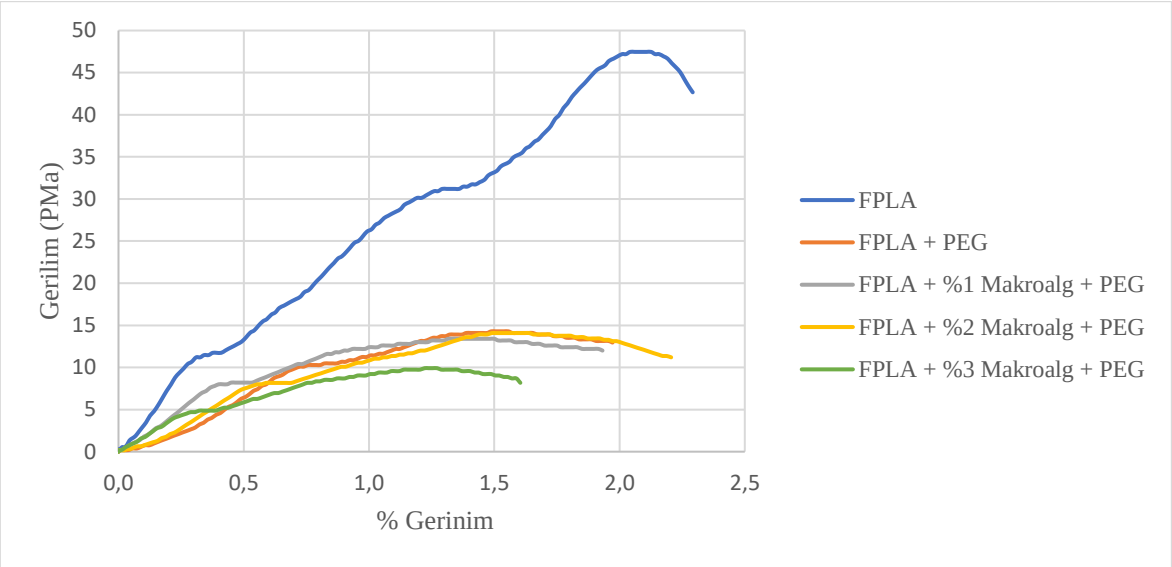
Yapılan çalışmada, spektral bölgedeki (4000-400 cm^{-1}) FTIR spektrumunda PLA 1748 cm^{-1}' de C=O'a ait, 2995, 2946 cm^{-1}'de sırasıyla asimetrik -CH_3 ve simetrik -CH_3'a ait 1077 cm^{-1}' de C-O'a ait karakteristik gerilme frekansları göstermektedir. 1451 ve 1382 cm^{-1}'deki pikler sırasıyla asimetrik -CH_3 ve simetrik -CH_3 için bükülme frekanslarını işaret eder. (Chieng vd., 2014). PEG'a ait spektrumda 3450 cm^{-1}'deki geniş bant terminal hidroksil grubu ile ilişkilidir. Doğal liflerin eklenmesiyle geçirgenlik şiddeti lif miktarı artması ile azalmıştır. PEG ilavesinin PLA ve FPLA'ya ait spektrumlardaki piklerin yerlerini çok fazla değiştirmediği gözlenmiştir. Yine benzer şekilde alg lifleri ilavesinin de karakteristik pikleri değiştirmediği görülmüştür.

Alglerin önemli bir kısmı selülozdan oluşur. Makroalgde görülen 1058,79 cm^{-1}, 1034,73 cm^{-1} bantları sırası ile rhamnose ve α – glukan'a karşılık gelir (Bulota vd., 2015). Sülfat grupları, 1245,51 ve 1381 cm^{-1}'de görülmüştür. ~3349,13 cm^{-1}'de aminlerin N-H gerilme titreşimleri görülmektedir.

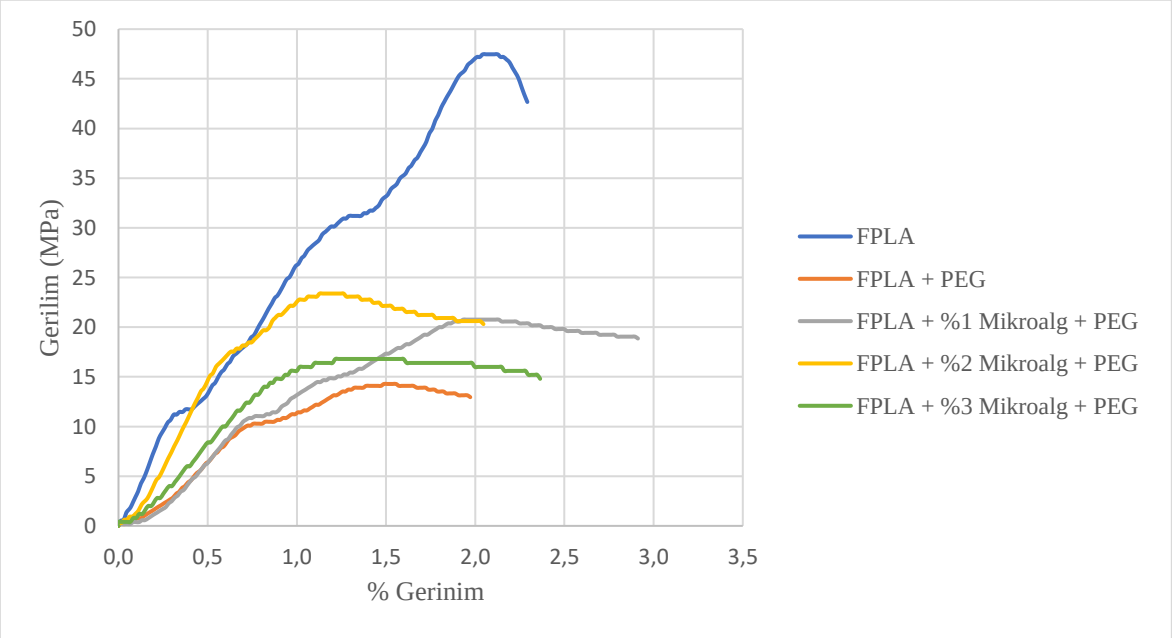
Bulota vd. (2015) PLA/alg biyokompozitlerin morfolojisini inceledikleri çalışmada farklı alg tiplerinde ~3350 cm^{-1}'de aminlerin N-H gerilmesi ile, ~1600-1690 cm^{-1}'de karboksil gruplarla, ~1230-1250 cm^{-1}'de P=O ve S=O bağları ile ilişkili bantların görüldüğünü bildirmişlerdir. Kacurakova vd. (2000) bitkilerden elde ettikleri pektik polisakkarit ve hemiselüloz ile yaptıkları çalışmada 1034 cm^{-1}'de glukana ait, 1162 cm^{-1}'de selülozdaki C-OH'a ait, 1153 cm^{-1}'de selülozdaki C-OH'a ait, 1110 cm^{-1}'de nişastadaki C-O-C'a ait, 1079 cm^{-1}'de nişastadaki C-H'e ait frekans bantları olduğunu göstermişlerdir. Ulu (2019) yaptığı çalışmada saf PEG'a ait FTIR spektrumunda 3440 cm^{-1}'de O-H grubu, 2880 cm^{-1}'de C-H grubu gerilme bantları, 1467 cm^{-1} ve 1342 cm^{-1}'de C-H eğilme titreşimleri ve 1094 cm^{-1}'de C-O-H gerilim titreşimleri, 840 cm^{-1}'de O-H düzlem dışı bükülme titreşimleri görüldüğünü dile getirmişlerdir.

7.4. Üretilen Biyokompozit Filmlerin Çekme Testi Sonuçlarının İncelenmesi

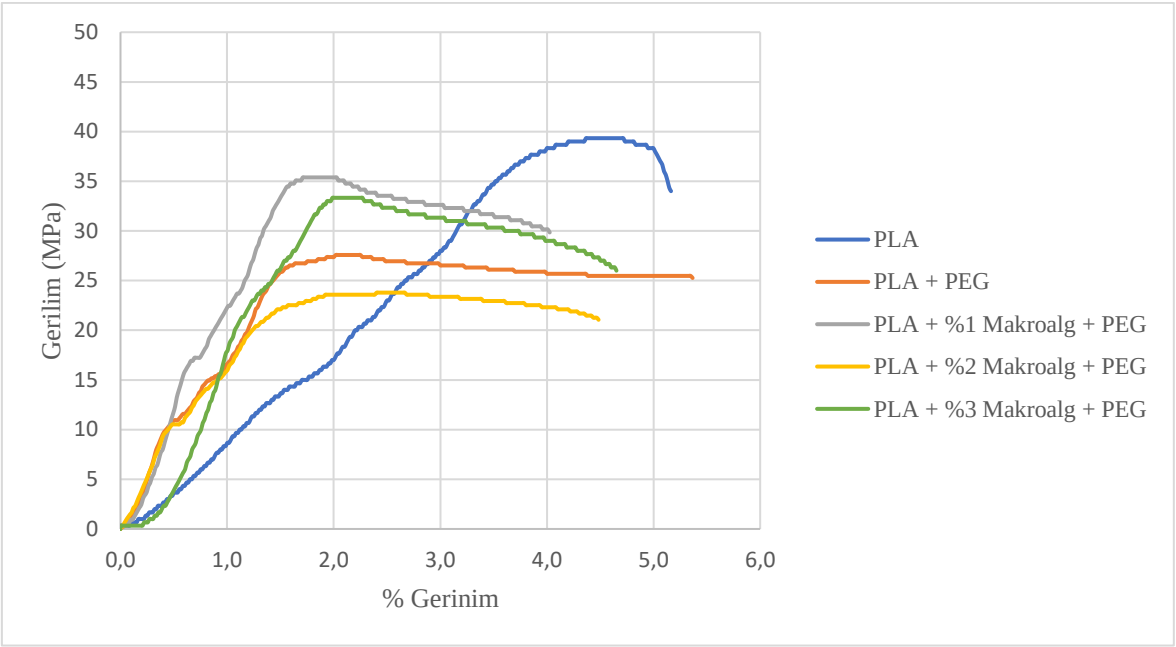
Biyokompozit filmlerin gerilim/gerinim grafikleri Şekil 7.11-7.15' te verilmiştir.



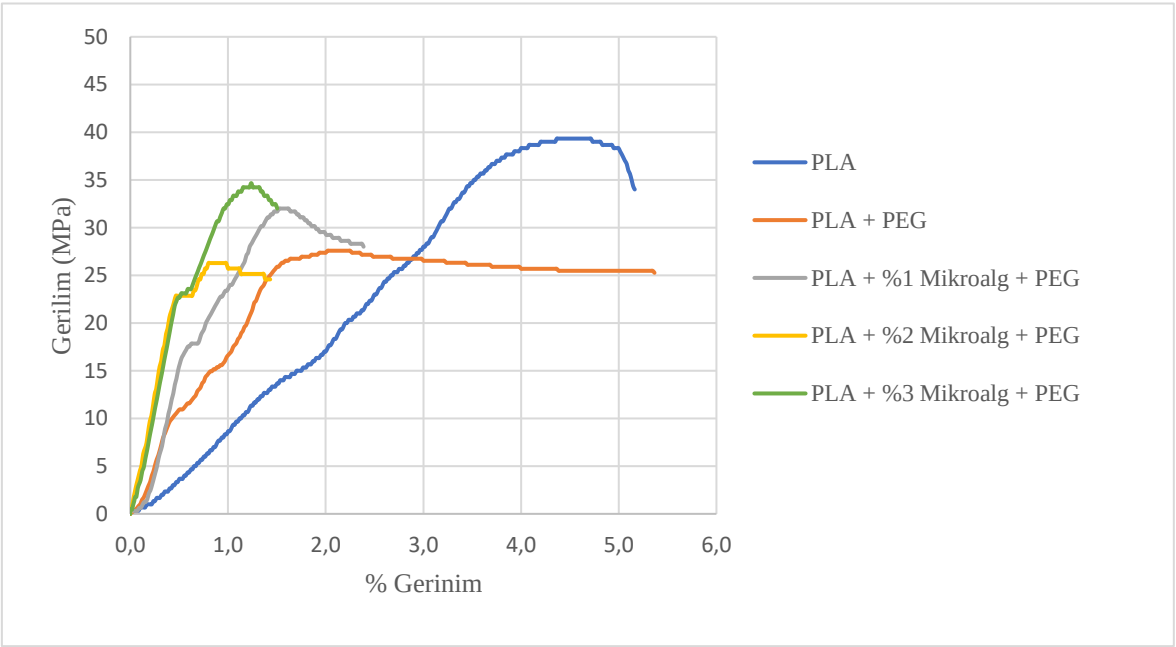
Şekil 7.11. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin gerilim/gerinim grafiği



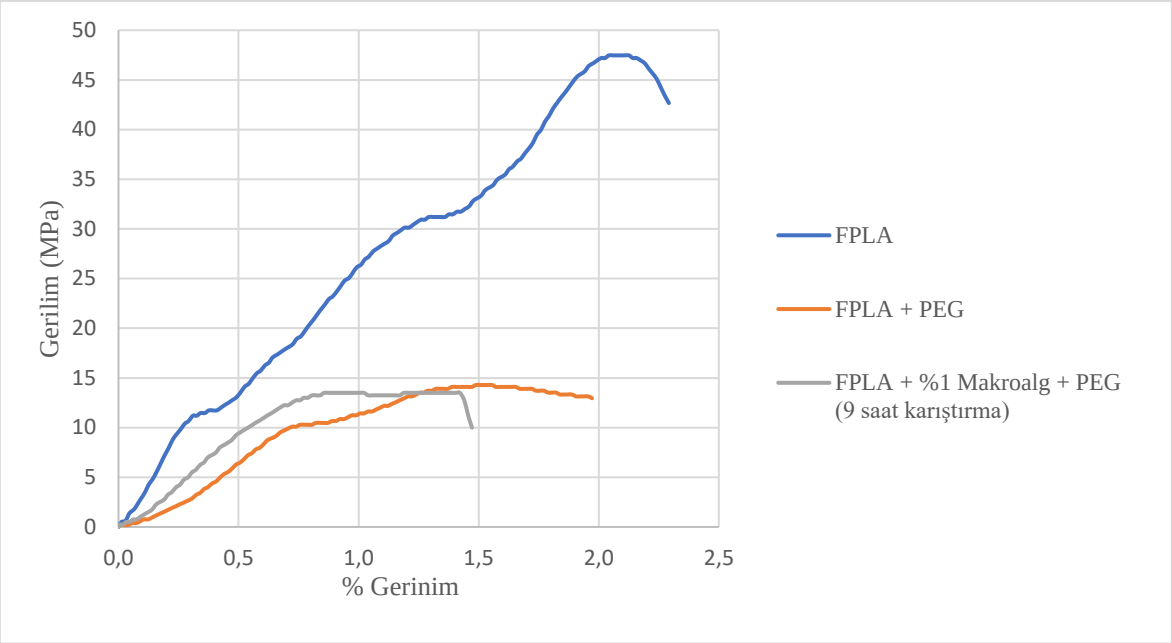
Şekil 7.12. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin gerilim/gerinim grafiği



Şekil 7.13. PLA, PLA + PEG, PLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin gerilim/gerinim grafiği



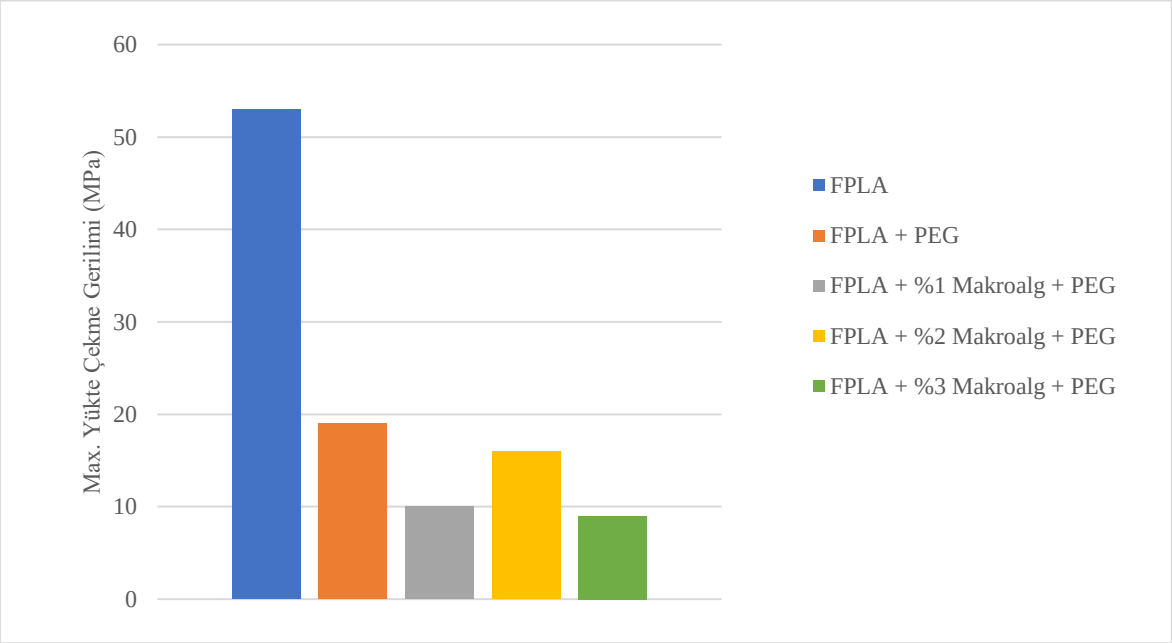
Şekil 7.14. PLA, PLA + PEG, PLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin gerilim/gerinim grafiği



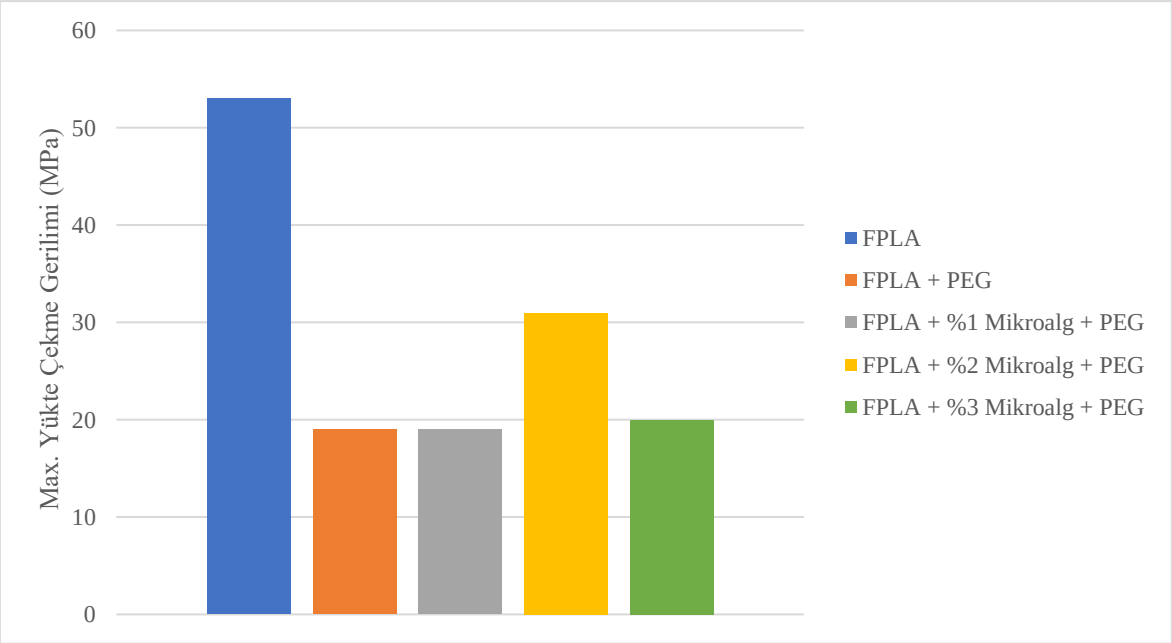
Şekil 7.15. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Makroalg (9 saat karıştırma) biyokompozit filmlerinin gerilim/gerinim grafiği

Çekme testi, bir malzemenin gerinim sırasında uygulanan kuvvete nasıl tepki verdiğini gösteren testtir (Adli vd., 2018). PEG plastikleştirici ve doğal liflerin PLA matrisine eklenmesiyle çekme mukavemetinin azaldığı literatürdeki çalışmalarda gösterilmiştir (Sharifi vd., 2023). Başka bir çalışmada, PLA matrisine farklı tür (kırmızı, yeşil, kahverengi) ve boyutta (50 µm altında ve 200-400 µm) olan alglerin ilavesiyle hazırlanan kompozitler üretilmiştir. Çekme mukavemetinin 50 µm altında olan alglerde düştüğü görülmüştür (Bulota vd., 2015). Yapılan bu çalışmada da literatürle benzer şekilde biyopolimerlere PEG ve makro-mikro alglerin ilavesi ile çekme mukavemeti azalmıştır. FPLA matrisine makroalg ve mikrolag ilave edilmiş kompozit filmler karşılaştırıldığında mikroalg içeren kompozit filmlerin mukavemetinin daha fazla olduğu görülmüştür. FPLA ve PLA biyokompozit filmler birbiriyle karşılaştırıldığında ise hem makroalg hem de mikroalg içeren PLA kompozit filmlerin mukavemetleri daha yüksektir. PLA matrisi içeren örneklerde mukavemetin FPLA matrisi içeren örneklere göre daha yüksek olması PLA ile daha uyumlu olduğunu göstermektedir. 9 saat karıştırma ile üretilen biyokompozitin gerilimi (13,5 MPa) diğer 4 saat karıştırma ile üretilen biyokompozitin gerilimiyle (13,4 MPa) belirgin fark yoktur. Sonuç olarak, FPLA matrisinde PLA matrisine göre makroalg ve mikroalg takviyesi filmleri daha fazla mukavemet kaybına uğratmaktadır.

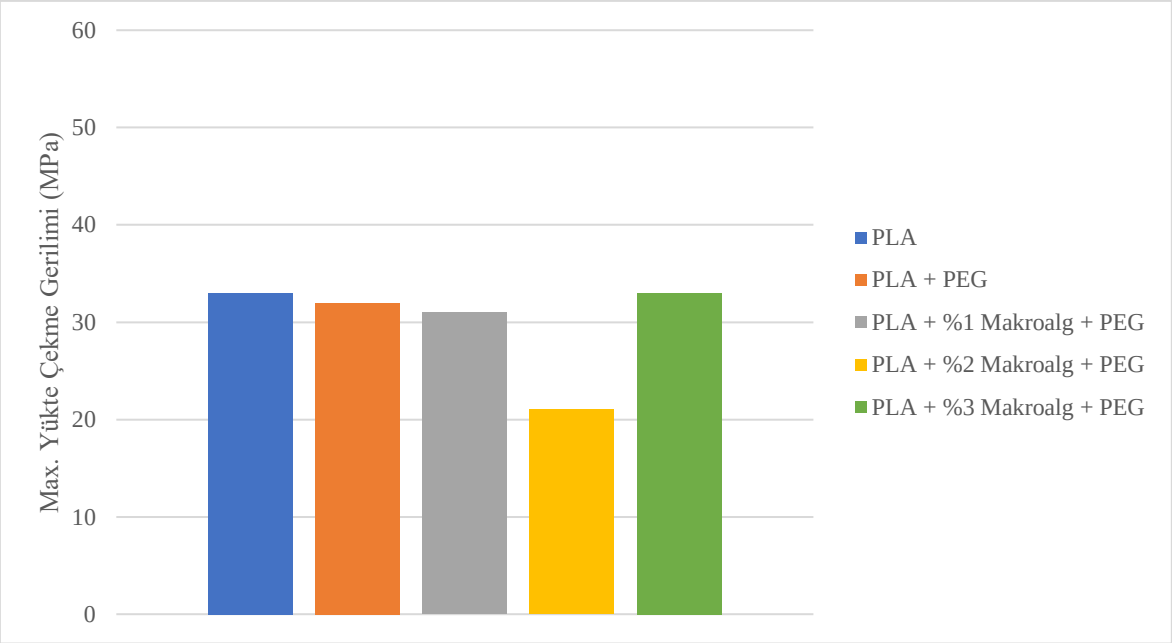
Şekil 7.16-7.20'de biyokompozit filmlerin max. yükte çekme gerilimi grafikleri verilmiştir.



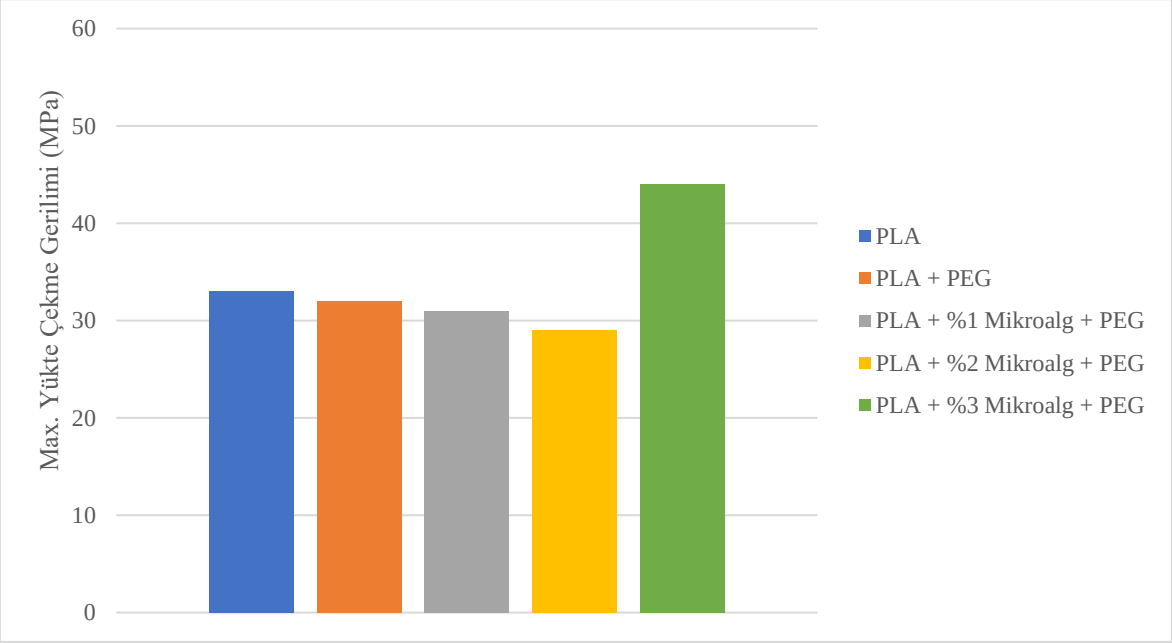
Şekil 7.16. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin max. yükte çekme gerilimi (MPa) grafiği



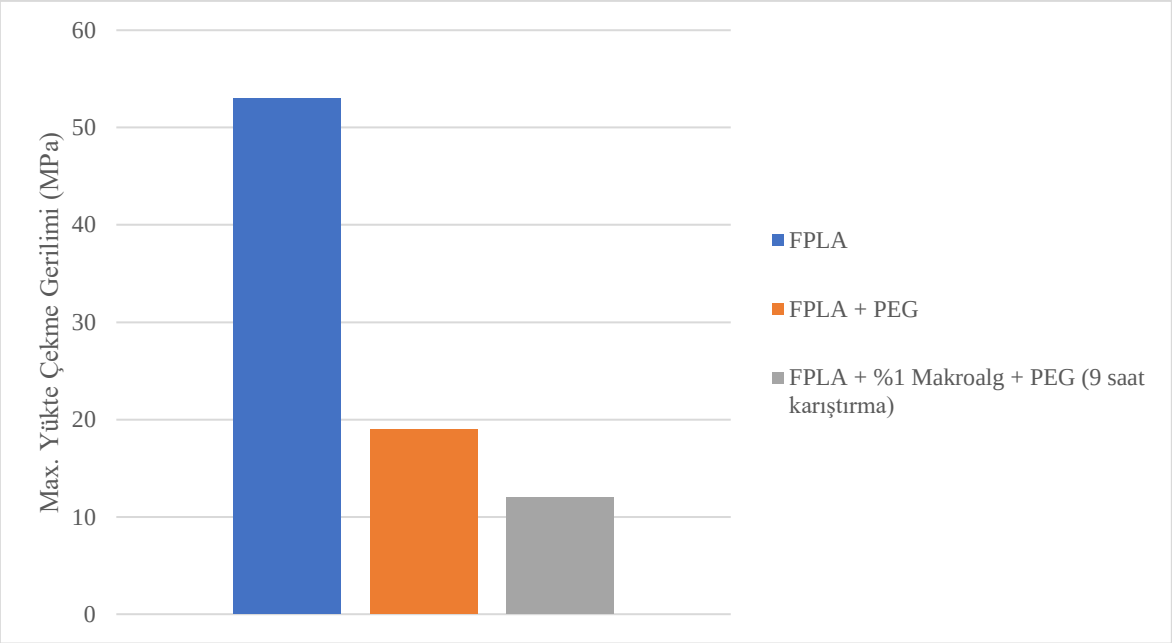
Şekil 7.17. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin max. yükte çekme gerilimi (MPa) grafiği



Şekil 7.18. PLA, PLA + PEG, PLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin max. yükte çekme gerilimi (MPa) grafiği



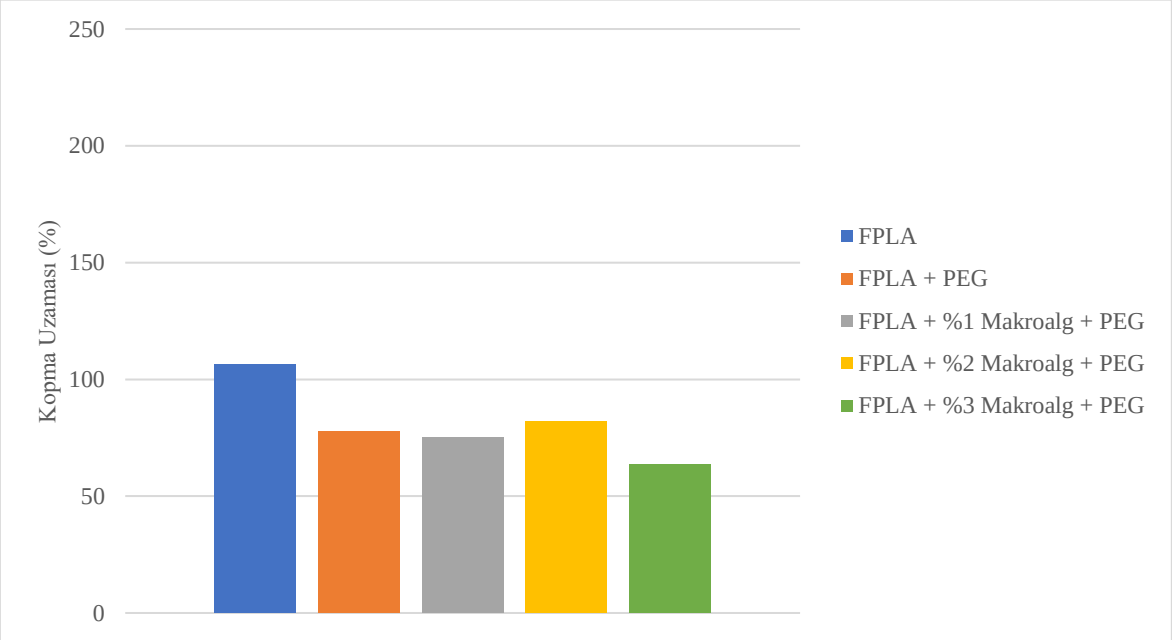
Şekil 7.19. PLA, PLA + PEG, PLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin max. yükte çekme gerilimi (MPa) grafiği



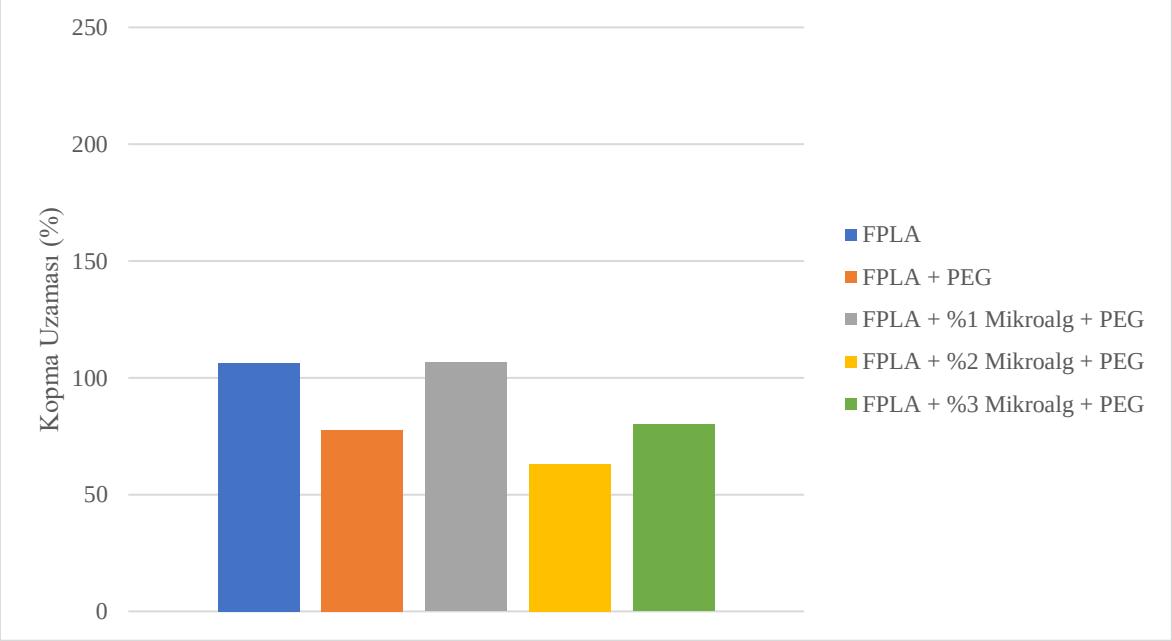
Şekil 7.20. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Makroalg (9 saat karıştırma) biyokompozit filmlerinin max. yükte çekme gerilimi (MPa) grafiği

Max. yükte çekme gerilimi olarak çekme deneyinde kullanılan cihazın verdiği değerler kullanılmıştır. PLA ve FPLA'nın max. yükte çekme gerilimi değerleri karşılaştırıldığında, FPLA'ninkinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Buna göre; FPLA ve PLA matrislerine PEG ilavesi max. yükte çekme gerilimini düşürmüştür. PEG ilavesi FPLA matrisinde PLA matrisine göre max. yükte çekme geriliminde daha fazla düşüşe neden olmuştur. Şekil 7.20'de görüldüğü üzere 9 saat karıştırma ile üretilen biyokompozit filmin max. yükte çekme gerilimini değeri 4 saat karıştırma ile elde edilen biyokompozit filmin değerine göre (Şekil 7.16) 2 MPa'lık artış göstermiştir.

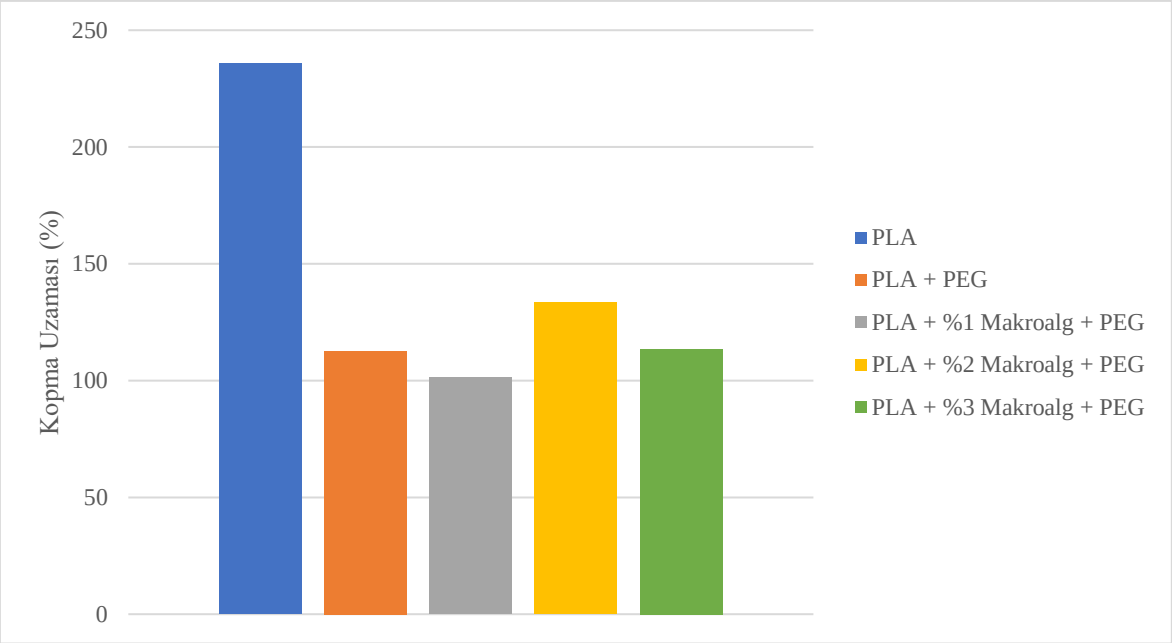
Şekil 7.21-7.25'te biyokompozit filmlerin kopma uzaması (%) grafikleri verilmiştir.



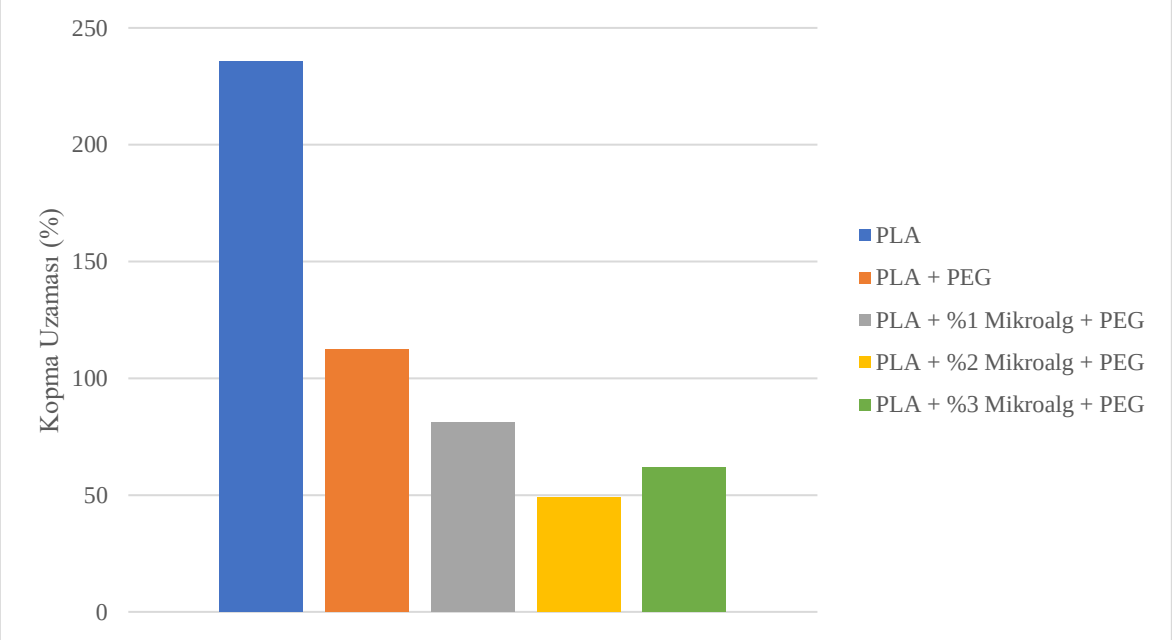
Şekil 7.21. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin kopma uzaması (%) grafiği



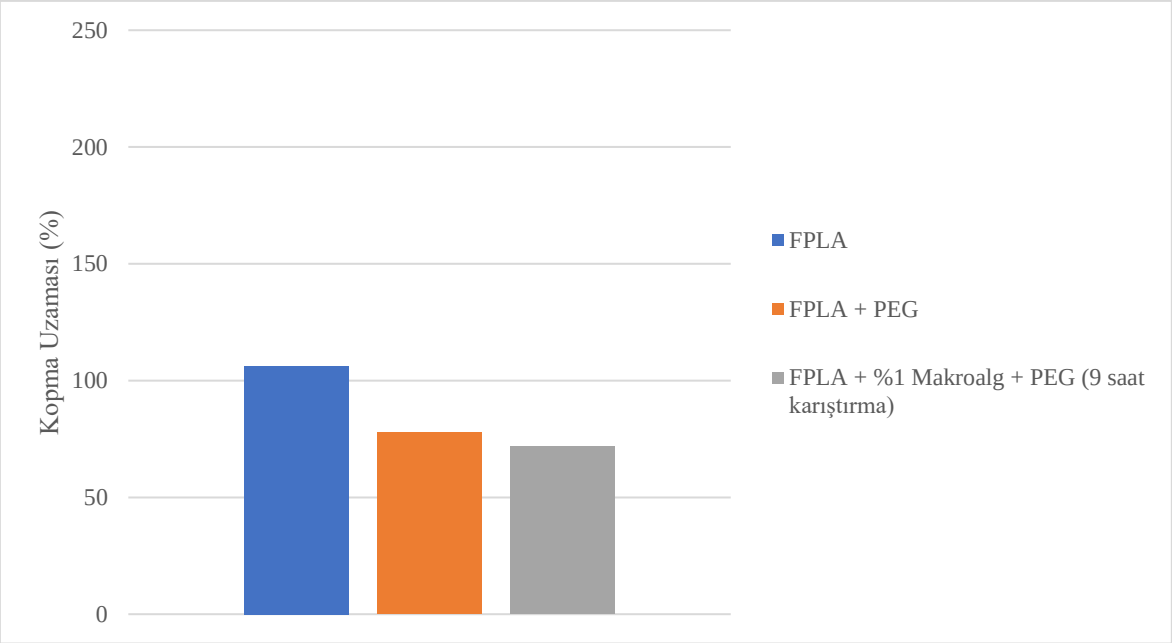
Şekil 7.22. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin kopma uzaması (%) grafiği



Şekil 7.23. PLA, PLA + PEG, PLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin kopma uzaması (%) grafiği



Şekil 7.24. PLA, PLA + PEG, PLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin kopma uzaması (%) grafiği

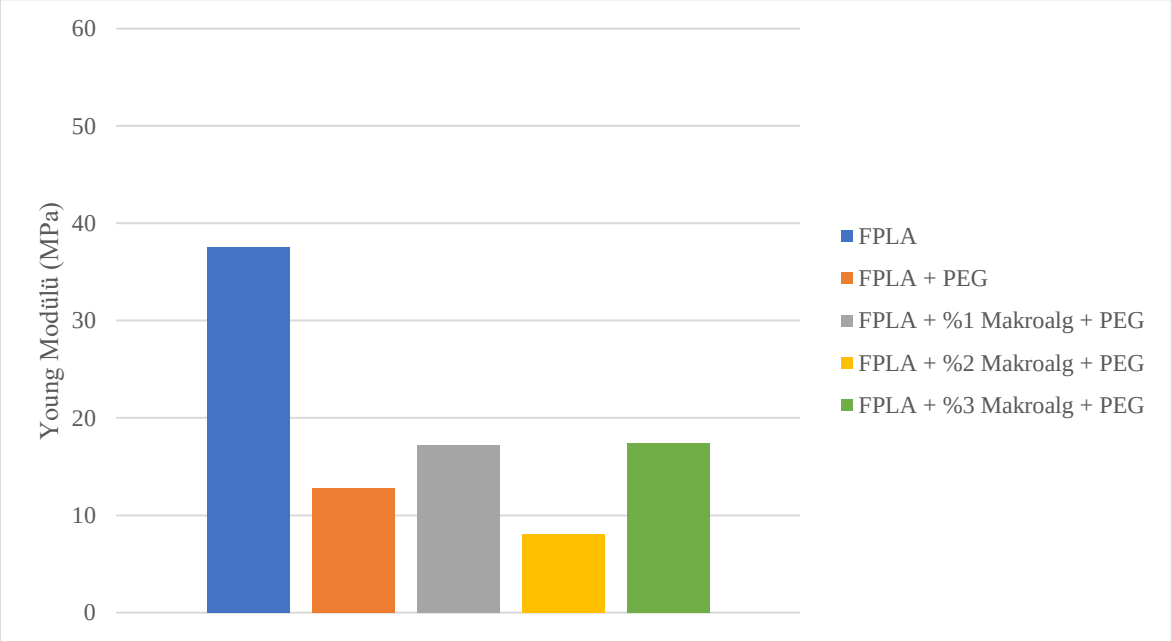


Şekil 7.25. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Makroalg (9 saat karıştırma) biyokompozit filmlerinin kopma uzaması (%) grafiği

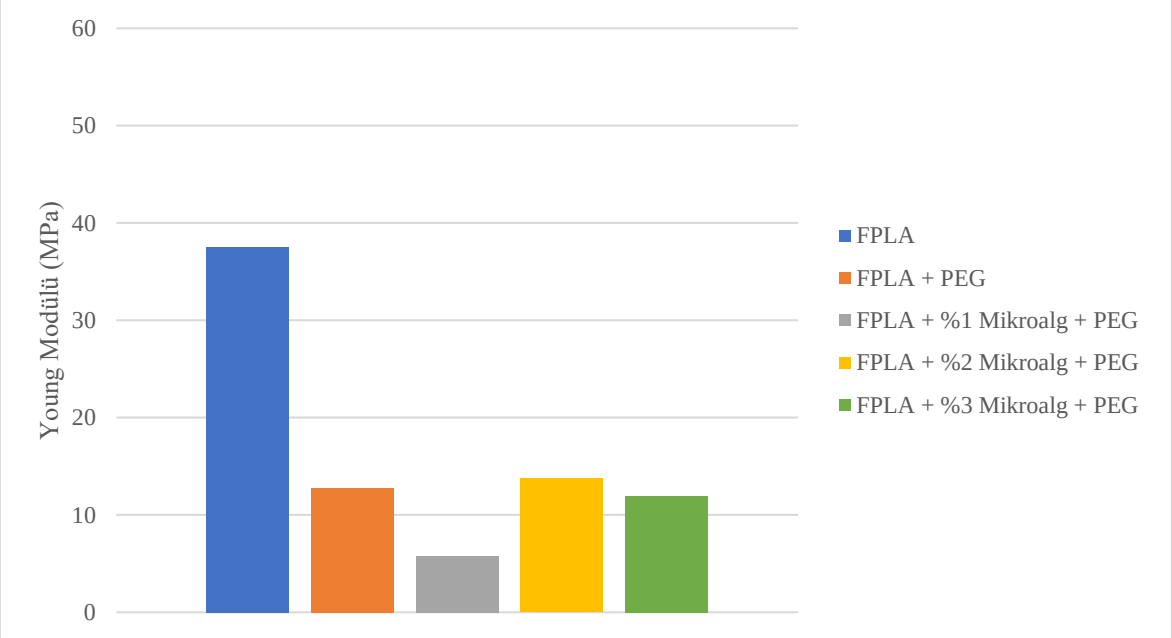
Kopma uzaması (%) değerlerinde lineerlik gözlenmemiştir. Biyokompozit filmlerinin koptuğu andaki kopma uzaması (%) değeri PLA'nın FPLA'ya göre daha yüksektir. Kopma uzaması (%) değerinin PLA ve FPLA matrislerine PEG ile makro-mikroalg eklenmesiyle düşmüştür. Ancak FPLA + %1 mikroalg + PEG biyokompozite ait kopma uzaması (%) değeri FPLA'ya ait değer ile hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. 9 saat karıştırma ile üretilen biyokompozit filmin kopma uzaması (%) değeri diğer 4 saat karıştırma ile üretilen biyokompozit filmin değerinden %3,21 daha yüksektir.

Adli vd. (2018) yaptıkları çalışmada PLA - plastikleştirici epoksitlenmiş palmiye yağı ile üretilen biyokompozit filmi ve PLA - epoksitlenmiş palmiye yağı - ağırlıkça %5 alg dolgusu ilavesi olan biyokompozit filmi karşılaştırıldığında (%) kopma uzamasında alg ilaveli biyokompozitte azalma olmuştur. Kopma uzamasındaki azalmanın dolgu maddesi ilavesinin kompozitin daha sert hale gelmesine ve daha az deformasyonuna sebep olması nedeniyle olduğunu açıklamışlardır.

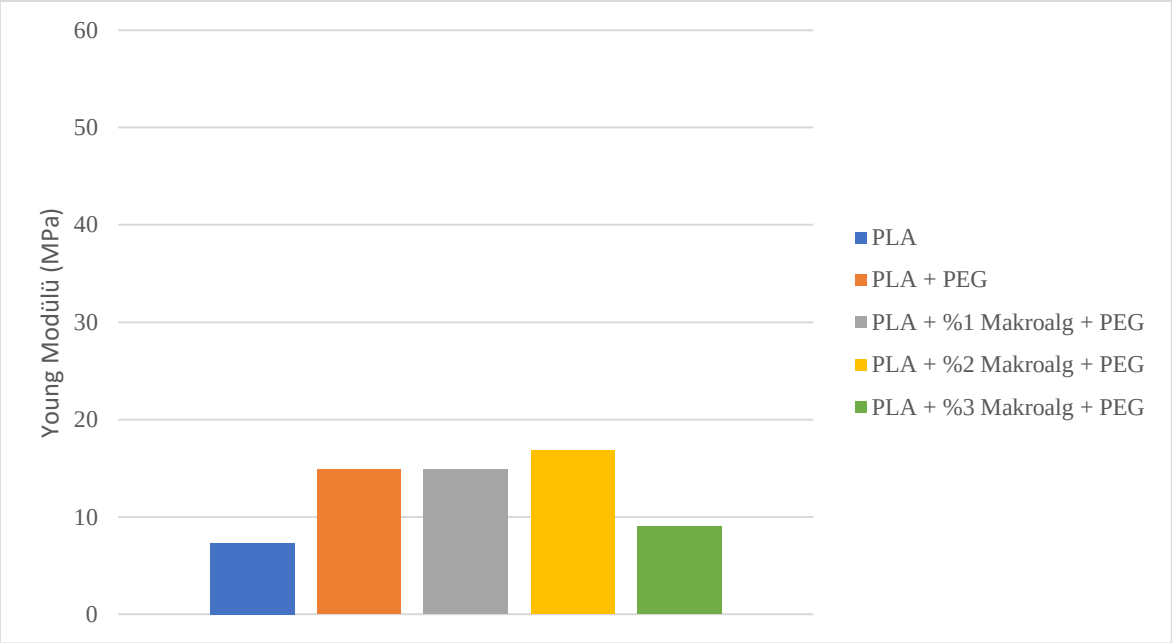
Şekil 7.26-7.30'da biyokompozit filmlerin Young modülü grafikleri verilmiştir.



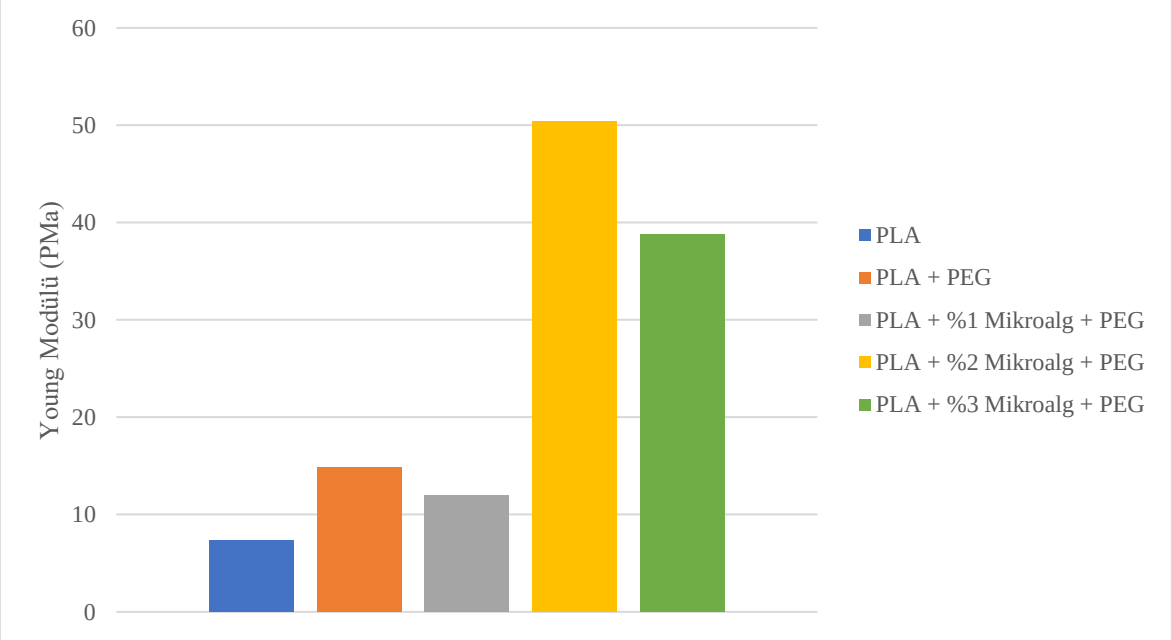
Şekil 7.26. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin Young modülü grafiği



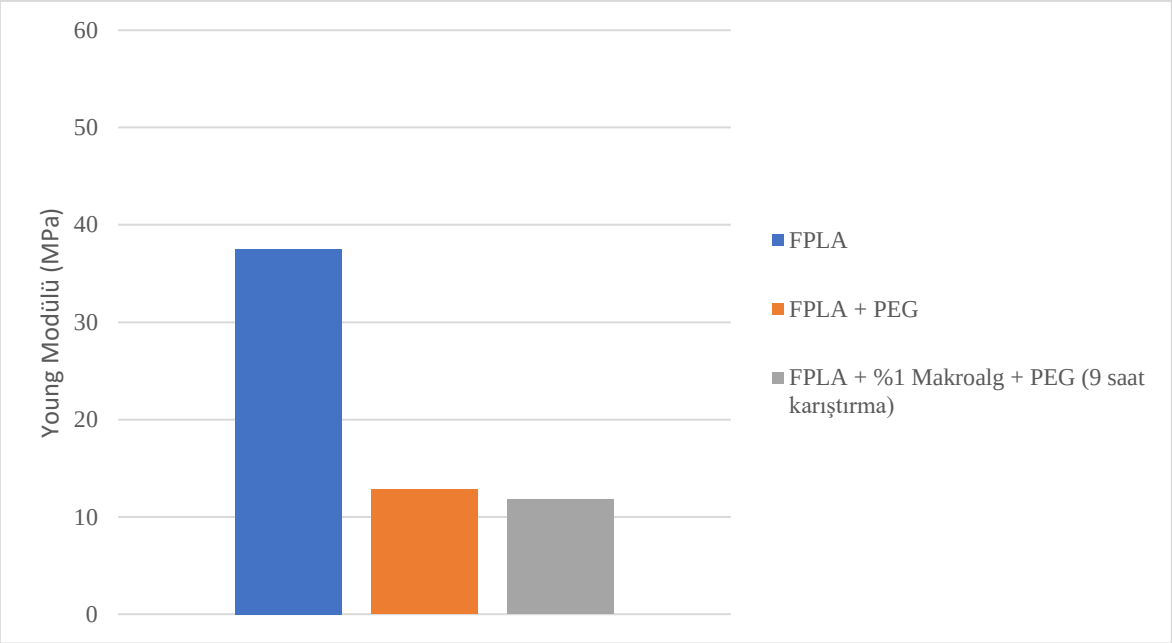
Şekil 7.27. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin Young modülü grafiği



Şekil 7.28. PLA, PLA + PEG, PLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin Young modülü grafiği



Şekil 7.29. PLA, PLA + PEG, PLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin Young modülü grafiği



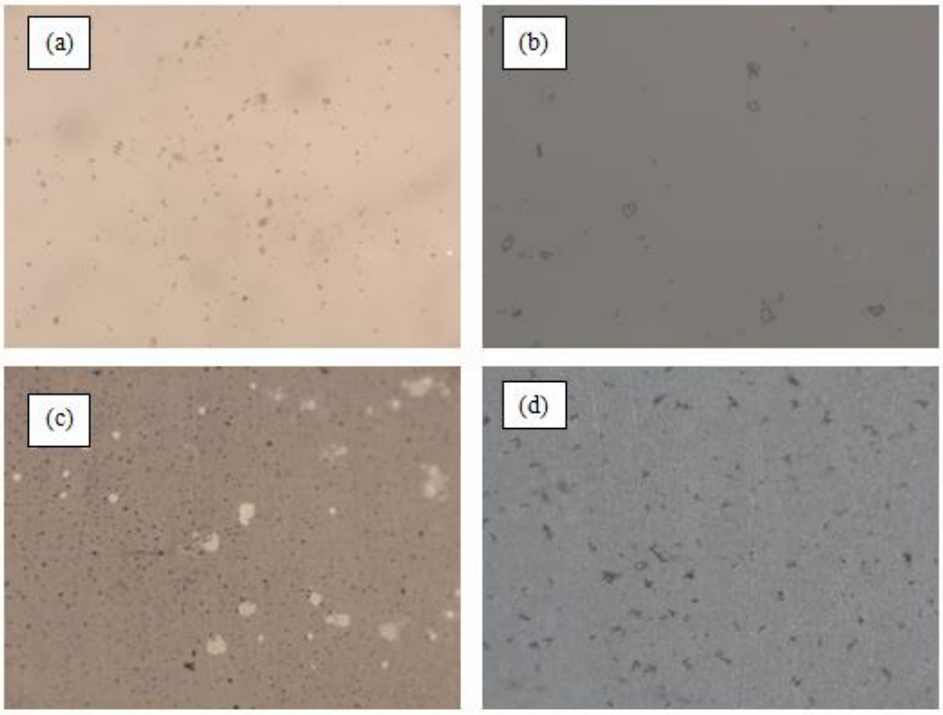
Şekil 7.30. FPLA, FPLA + PEG, FPLA + Makroalg (9 saat karıştırma) biyokompozit filmlerinin Young modülü grafiği

PLA polimerine plastikleştirici PEG'in ilavesi Young modülünü arttırmış, FPLA da ise azaltmıştır. PLA matrisine makro-mikroalg eklenmesi Young modülünü arttırmış, FPLA matrisine makro-mikroalg ilavesi ise Young modülünü düşürmüştür. Young modülünün en yüksek değeri (50,41 MPa) PLA + %2 Mikroalg + PEG biyokompozit filminde, en küçük değeri (5,77 MPa) FPLA + %1 Mikroalg + PEG'de görülmüştür. 9 saat karıştırma ile üretilen biyokompozit filmin Young modülü değerinin 4 saat karıştırma ile üretilen biyokompozit filmin değerine göre 5,45 MPa daha az olduğu görülmektedir.

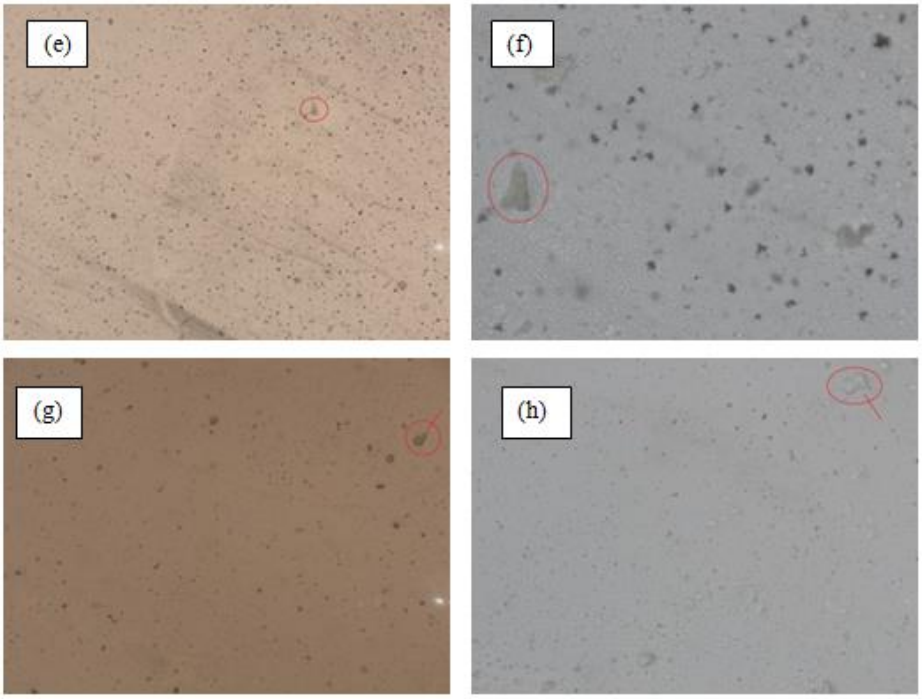
Sharifi vd. (2023)'lerinin çalışmasında, PLA matrisine PEG plastikleştirici eklenmesi Young modülünü azaltmıştır. Bulota vd. (2015) yaptıkları çalışmada, PLA- alg biyokompozitlerinde Young modülünün değeri alg içermeyen kompozitin değeriyle kıyaslandığında ağırlıkça %2 alg içeren kompozitte azalmış daha yüksek alg içeren (%20 ve % 40) kompozitte artmıştır.

7.5. Üretilen Biyokompozit Filmlerin Optik Mikroskop Görüntülerinin İncelenmesi

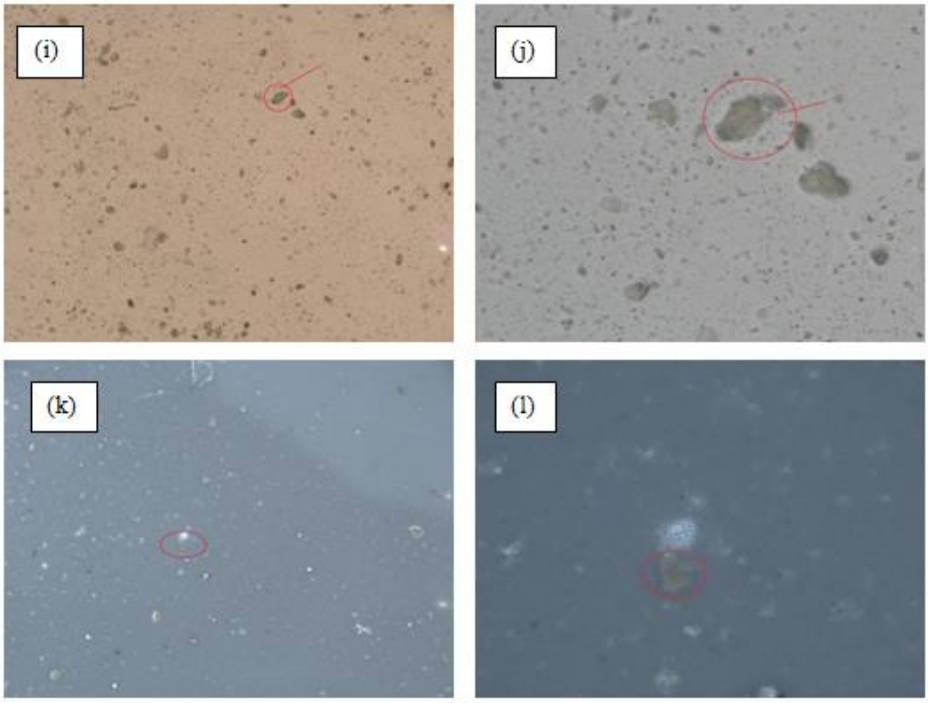
Biyokompozit filmlerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 7.31-7.39' da verilmiştir.



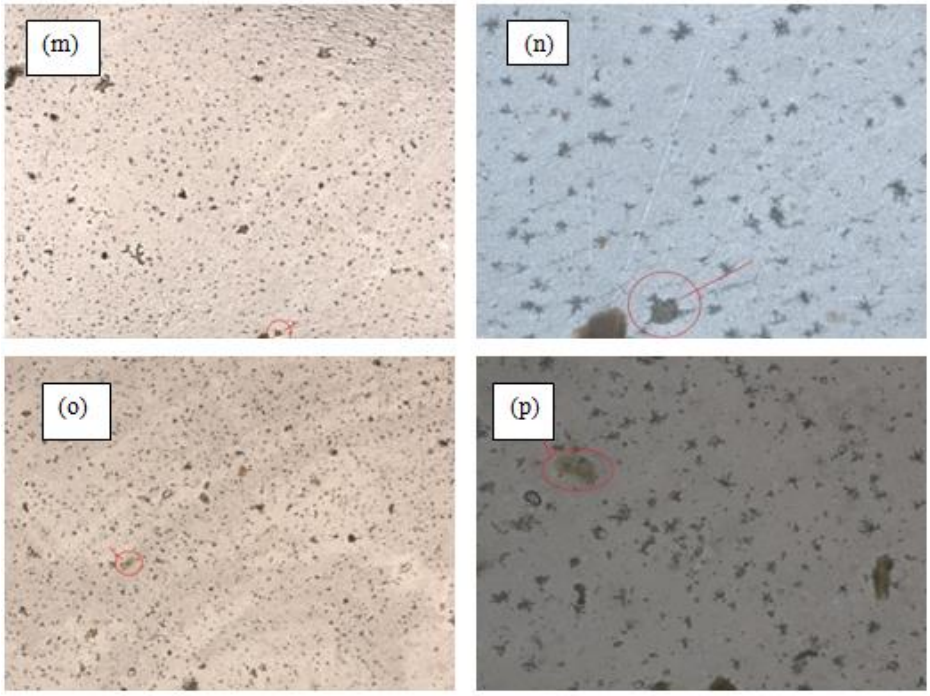
Şekil 7.31. Optik mikroskop görüntüleri: PLA matrisli biyokompozitlerin optik mikroskop görüntüleri: a) PLA, x100 b) PLA, x200 c) PLA + PEG, x100 d) PLA + PEG, x200



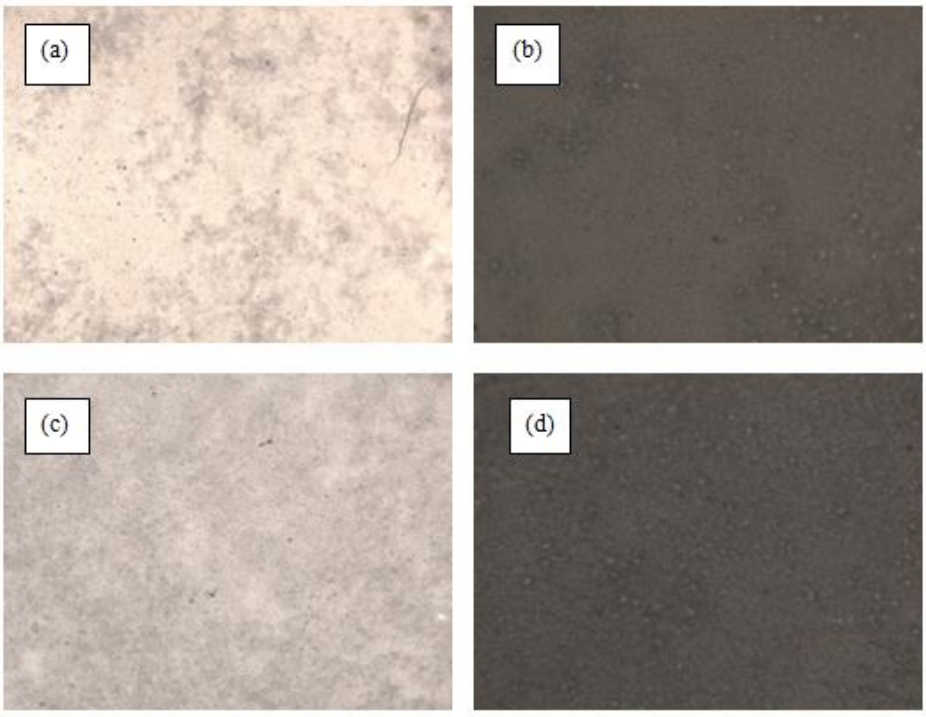
Şekil 7.32. Optik mikroskop görüntüleri: e) PLA + %1 Mikroalg + PEG, x100 f) PLA + %1 Mikroalg + PEG, x200 g) PLA + %2 Mikroalg + PEG, x100 h) PLA + %2 Mikroalg + PEG, x200



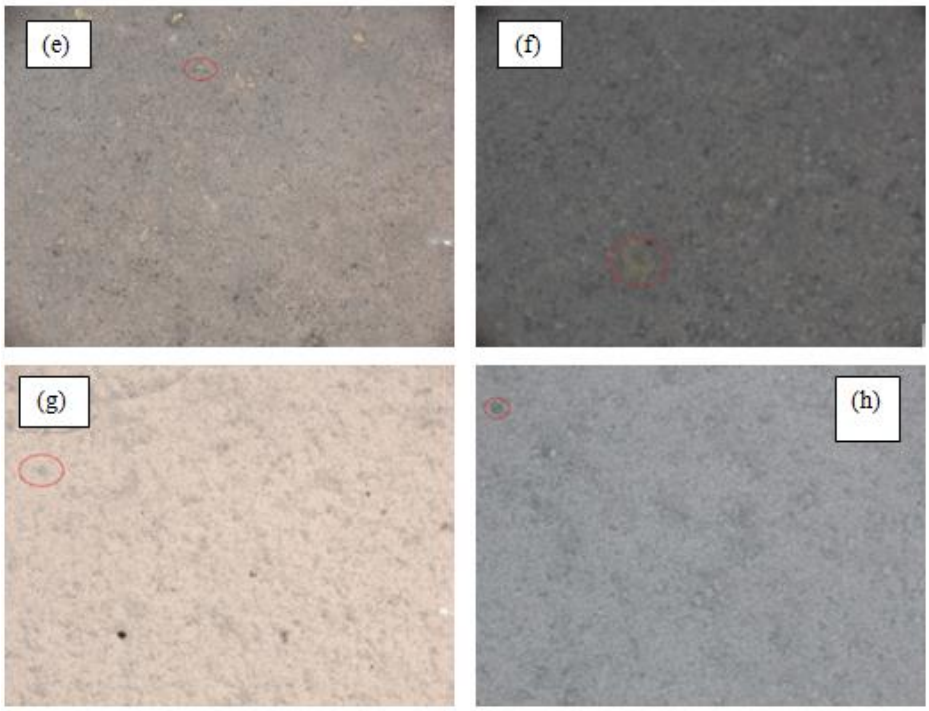
Şekil 7.33. Optik mikroskop görüntüleri: i) PLA + %3 Mikroalg + PEG, x100 j) PLA + %3 Mikroalg + PEG, x200 k) PLA + %1 Makroalg + PEG, x100 l) PLA + %1 Makroalg + PEG, x200



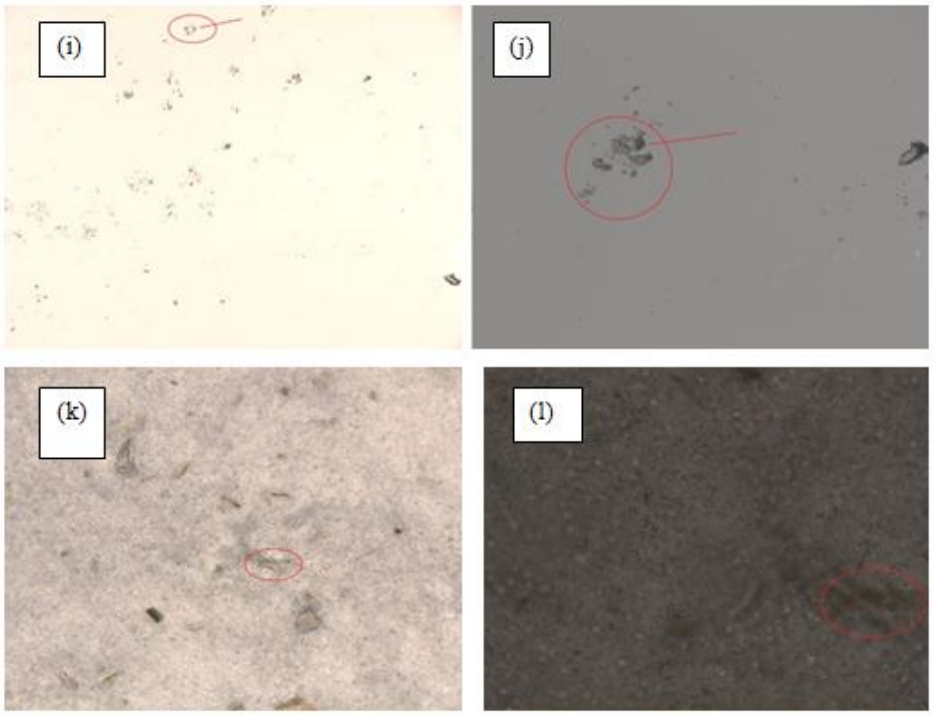
Şekil 7.34. Optik mikroskop görüntüleri: m) PLA + %2 Makroalg + PEG, x100 n) PLA + %2 Makroalg + PEG, x200 o) PLA + %3 Makroalg + PEG, x100 p) PLA + %3 Makroalg + PEG, x200



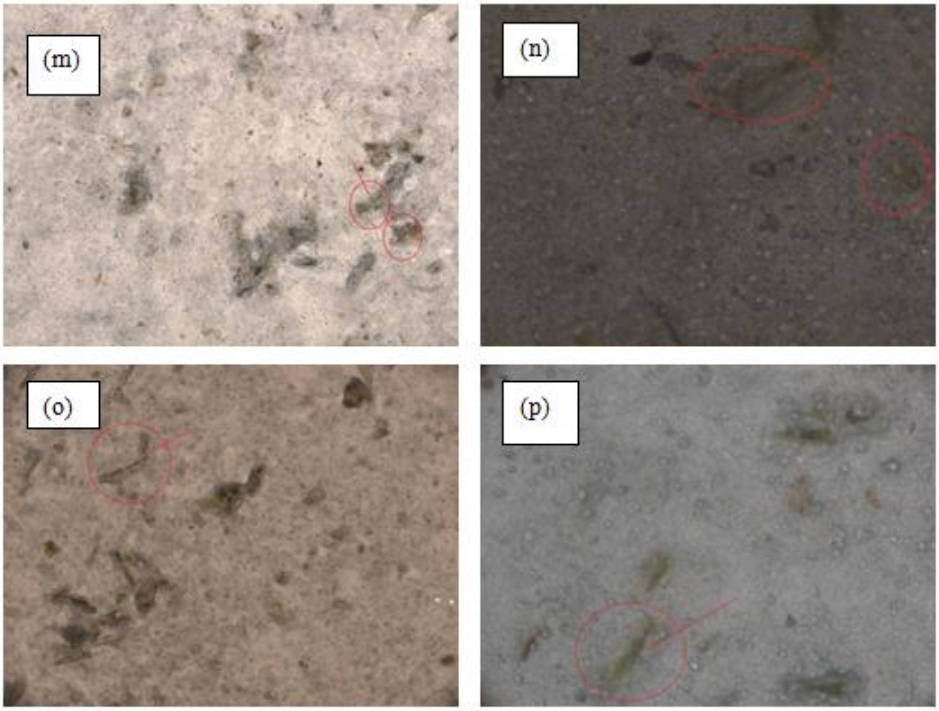
Şekil 7.35. Optik mikroskop görüntüleri: FPLA matrisli biyokompozitlerin optik mikroskop görüntüleri: a) FPLA, x100 b) FPLA, x200 c) FPLA + PEG, x100, d) FPLA + PEG, x200



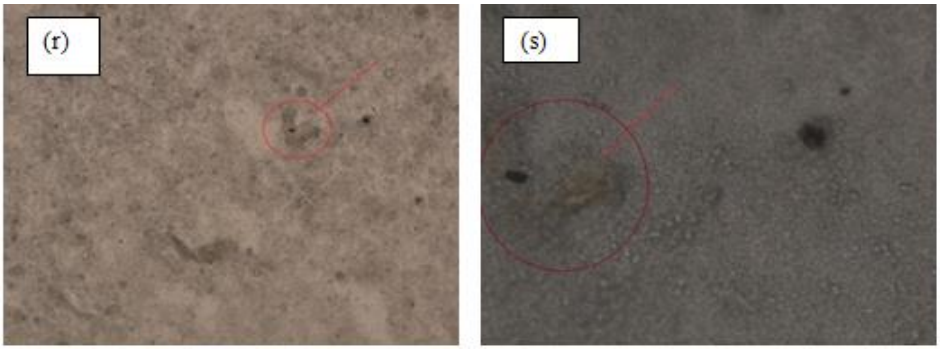
Şekil 7.36. Optik mikroskop görüntüleri: e) FPLA + %1 Mikroalg + PEG, x100 f) FPLA + %1 Mikroalg + PEG, x200 g) FPLA + %2 Mikroalg + PEG, x100 h) FPLA + %2 Mikroalg + PEG, x200



Şekil 7.37. Optik mikroskop görüntüleri: FPLA + %3 Mikroalg + PEG, x100 j) FPLA + %3 Mikroalg + PEG, x200 k) FPLA + %1 Makroalg + PEG, x100 l) FPLA + %1 Makroalg + PEG, x200



Şekil 7.38. Optik mikroskop görüntüleri: m) FPLA + %2 Makroalg + PEG, x100 n) FPLA + %2 Makroalg + PEG, x200) FPLA + %3 Makroalg + PEG, x100 p) FPLA + %3 Makroalg + PEG, x200



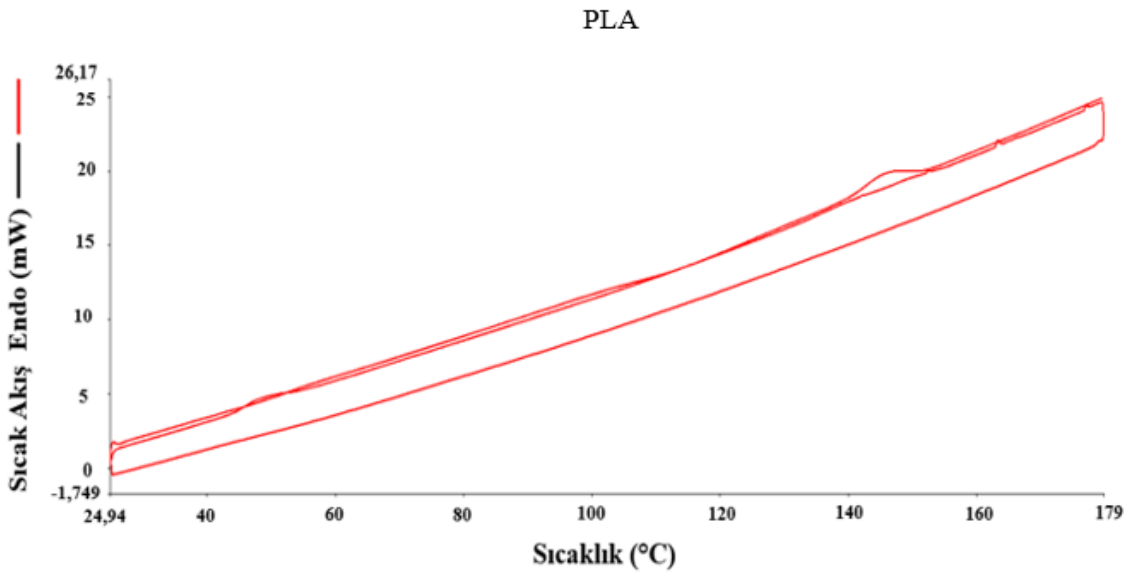
Şekil 7.39. Optik mikroskop görüntüleri: f) FPLA + %1 Makroalg + PEG (9 saat karıştırma), x100 s) FPLA + %1 Makroalg + PEG (9 saat karıştırma), x200

Şekillerin üzerindeki kırmızı ile işaretli olan bölgelerde klorofilliğini kaybetmemiş alg lifleri gözükmektedir.

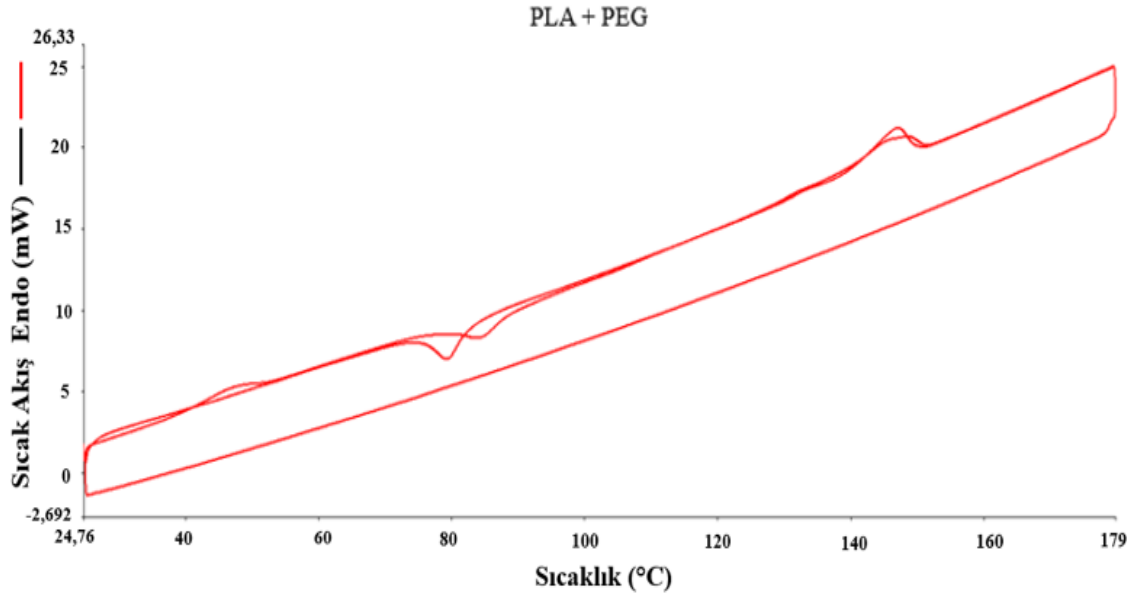
FPLA, FPLA-PEG filmlerinin PLA, PLA-PEG filmlerine kıyasla ışık geçirgenliklerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Hem FPLA'da hem de PLA da makro-mikroalg takviyesi homojen olarak dağılmışlardır.

7.6. Üretilen Biyokompozit Filmlerin DSC Analiz Sonuçlarının İncelenmesi

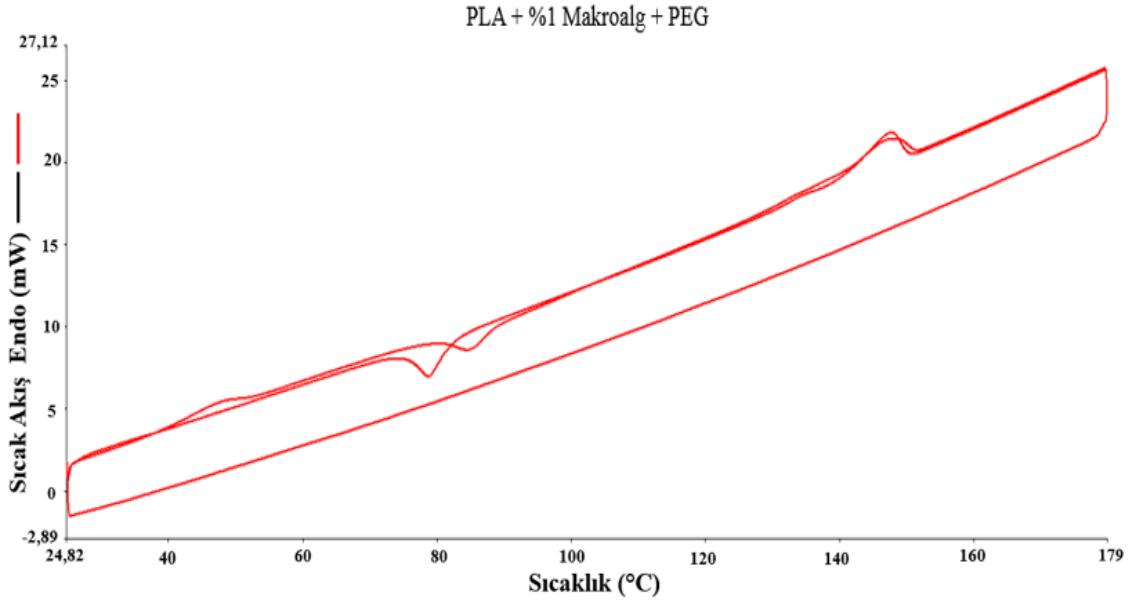
PLA, PLA-alg biyokompozit filmlerin DSC grafikleri Şekil 7.40-7.47'de FPLA, FPLA-alg biyokompozit filmlerin DSC grafikleri 7.48-7.56'da verilmiştir.



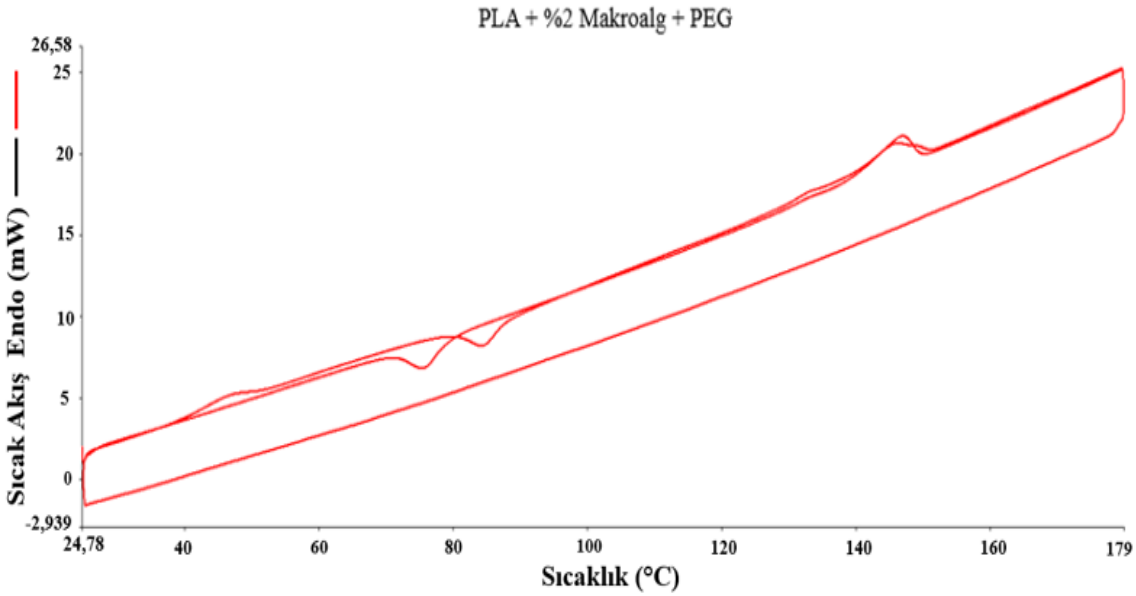
Şekil 7.40. PLA filmi grafiği



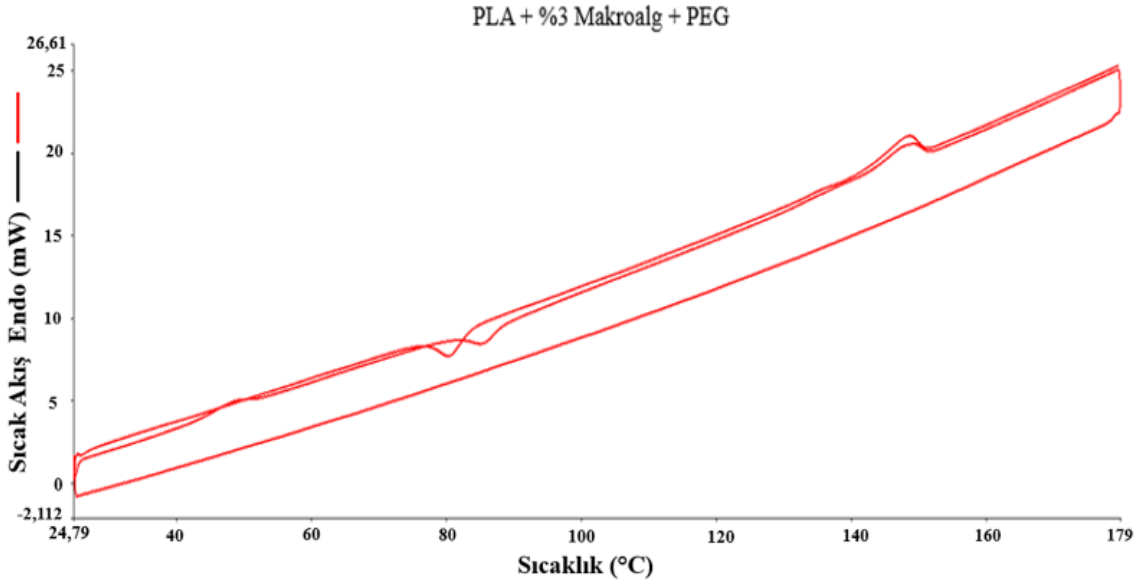
Şekil 7.41. PLA + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği



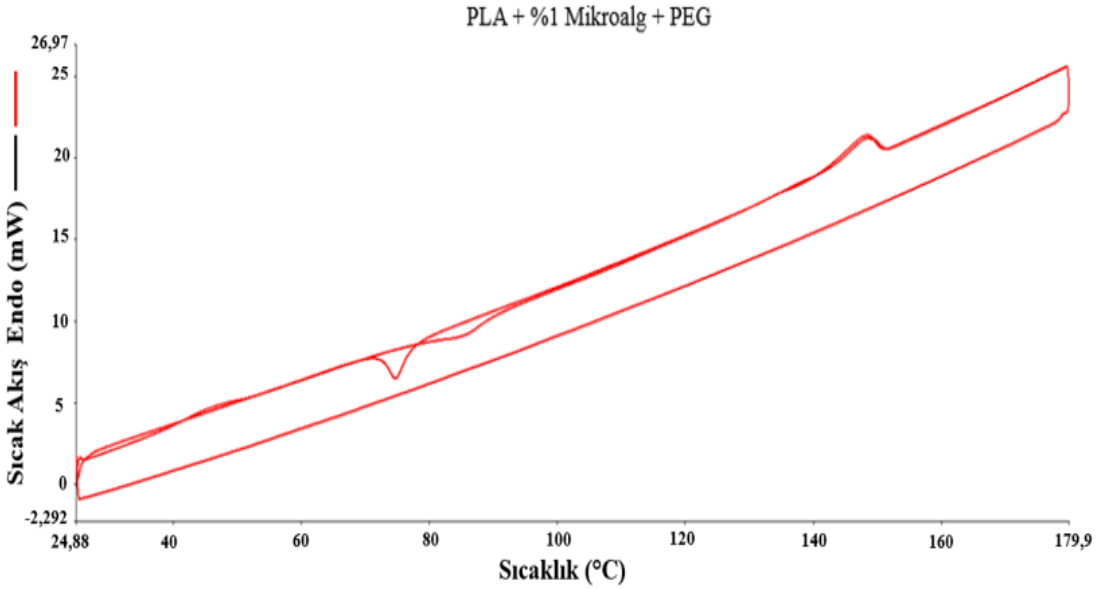
Şekil 7.42. PLA + %1 Makroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği



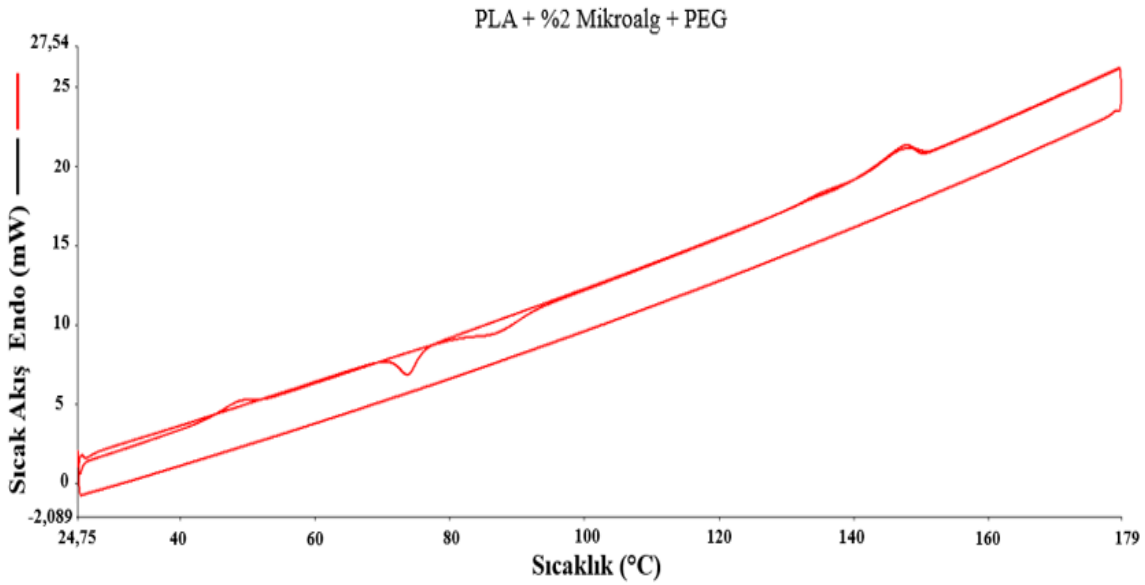
Şekil 7.43. PLA + %2 Makroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği



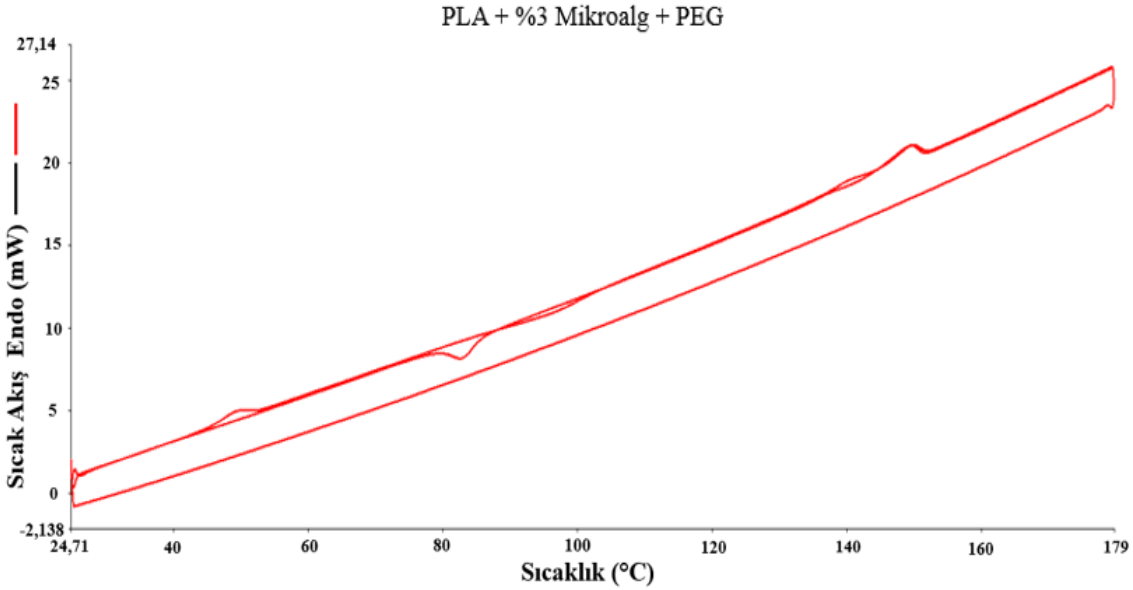
Şekil 7.44. PLA + %3 Makroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği



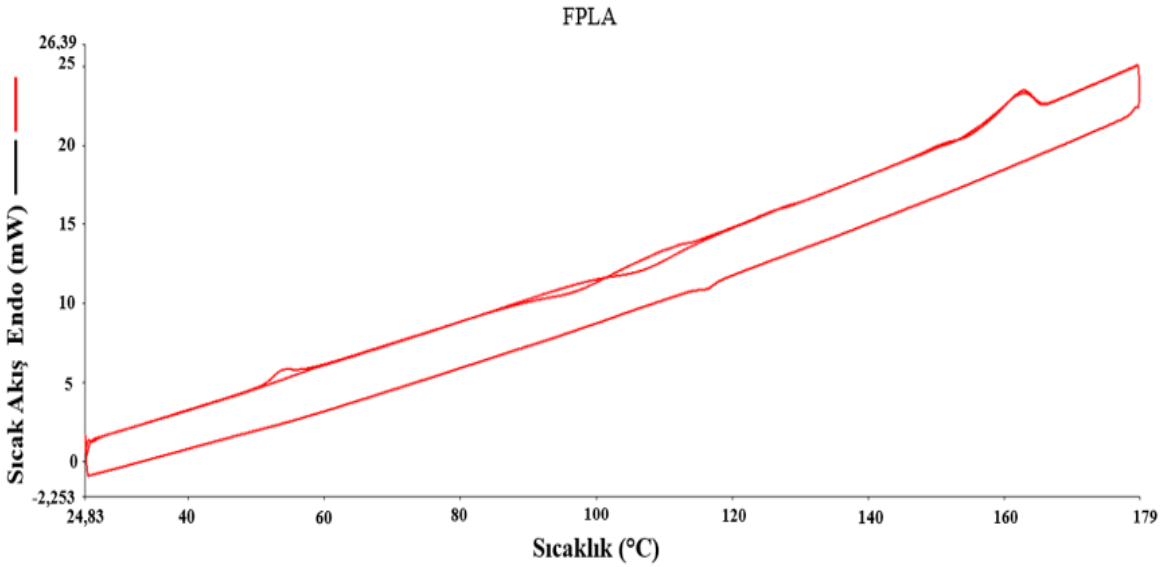
Şekil 7.45. PLA + %1 Mikroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği



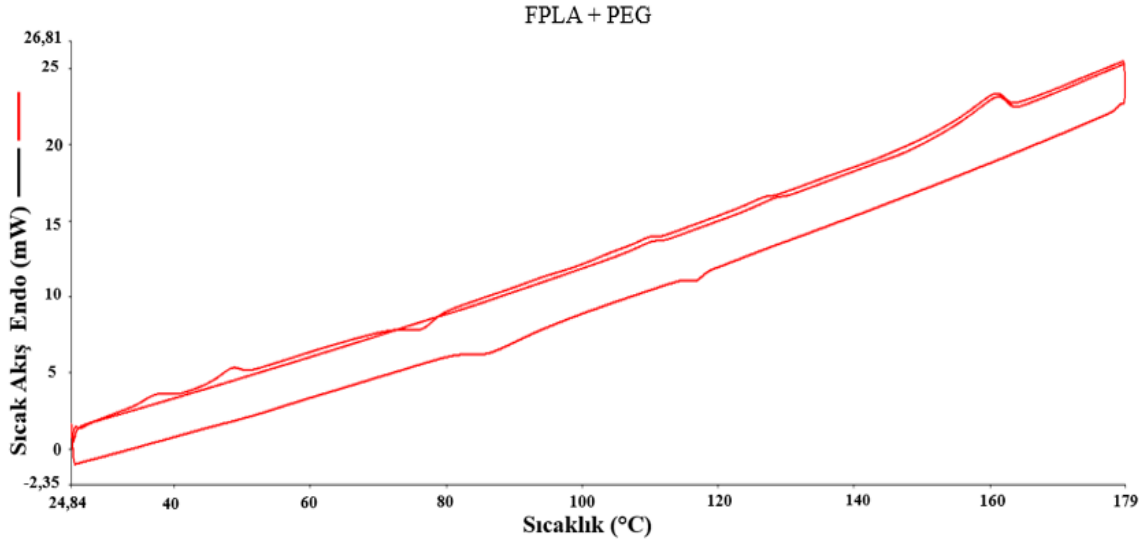
Şekil 7.46. PLA + %2 Mikroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği



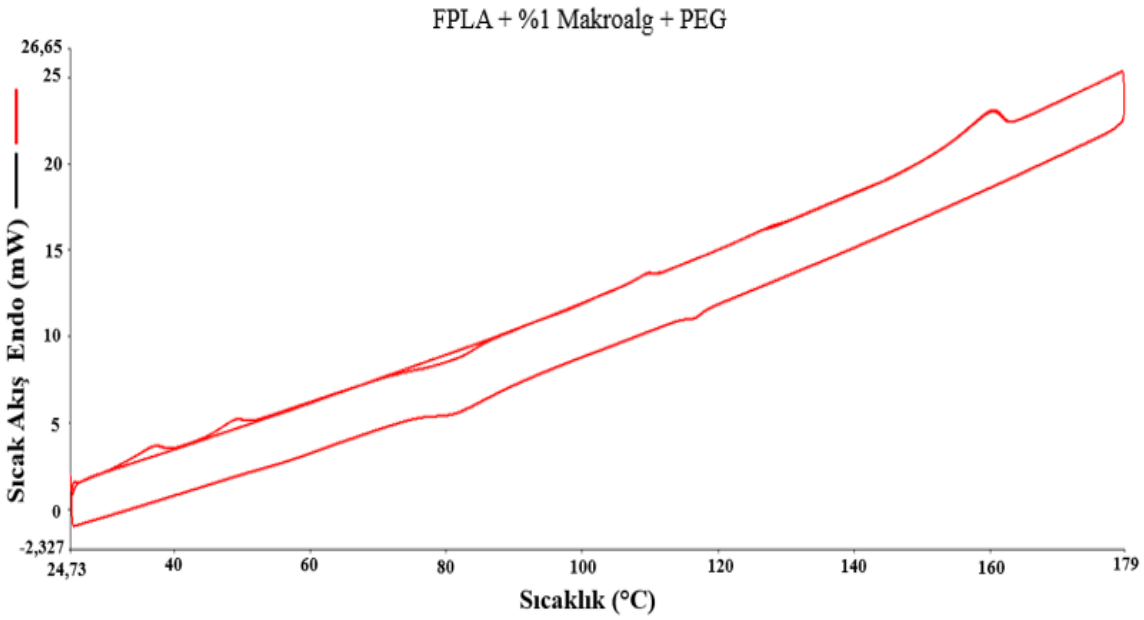
Şekil 7.47. PLA + %3 Mikroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği



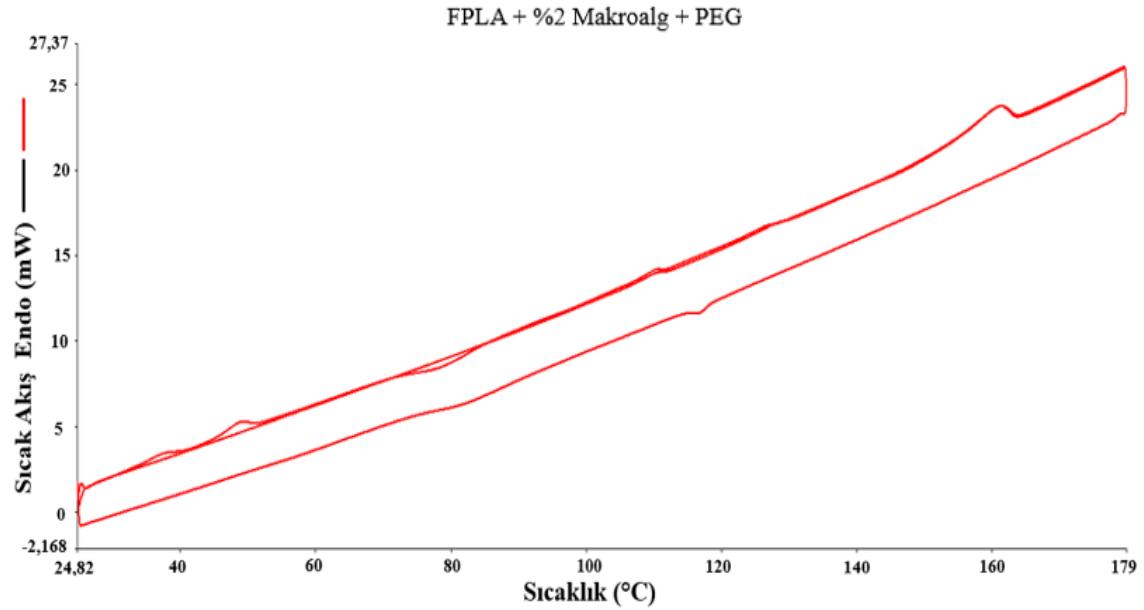
Şekil 7.48. FPLA filmi DSC grafiği



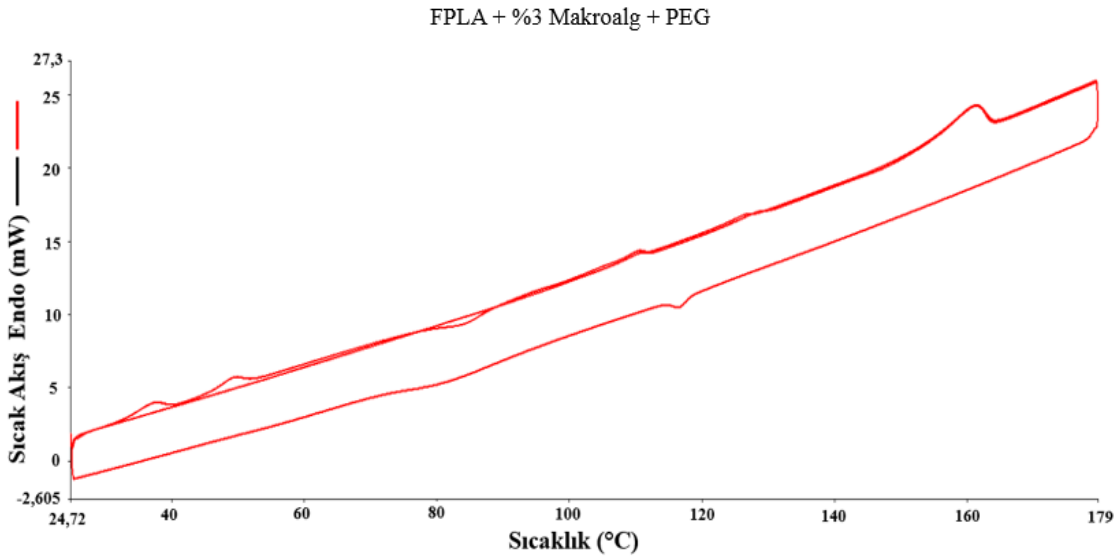
Şekil 7.49. FPLA + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği



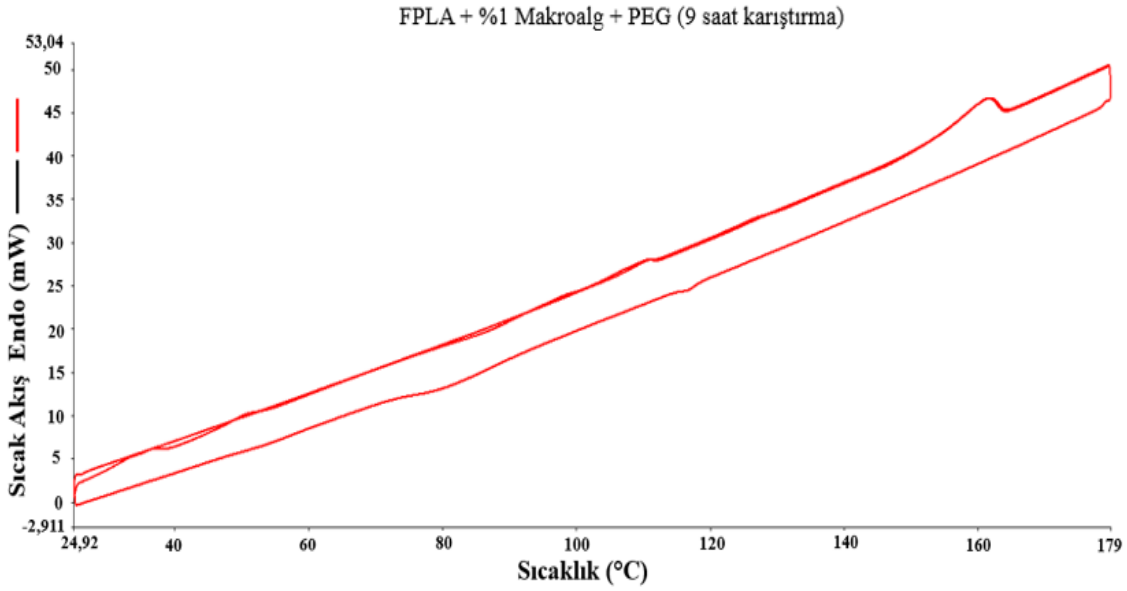
Şekil 7.50. FPLA + %1 Makroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği



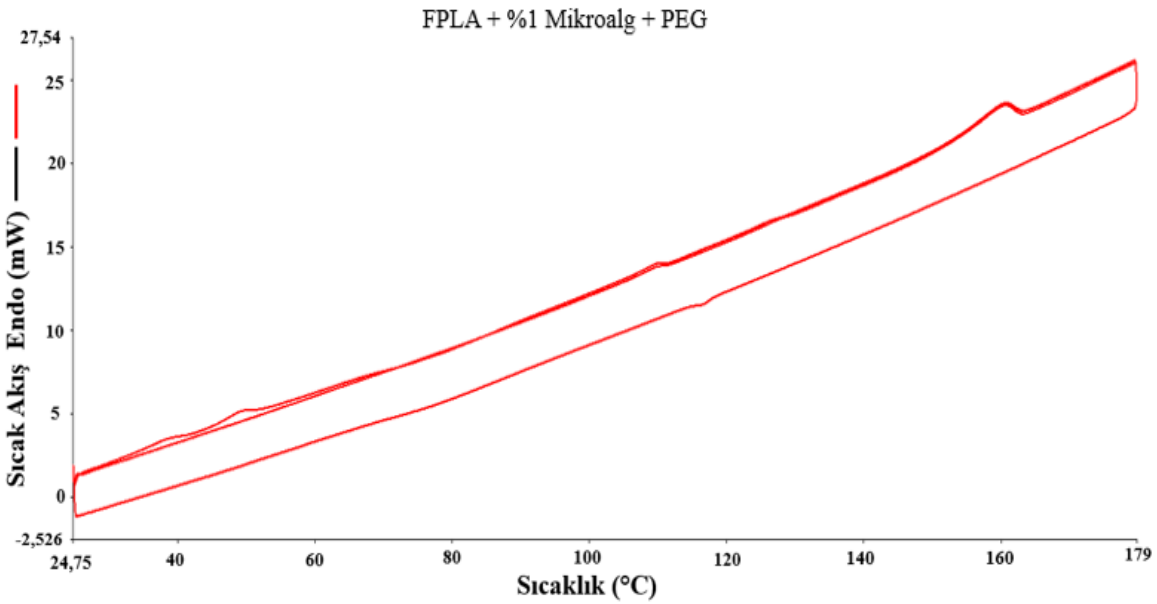
Şekil 7.51. FPLA + %2 Makroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği



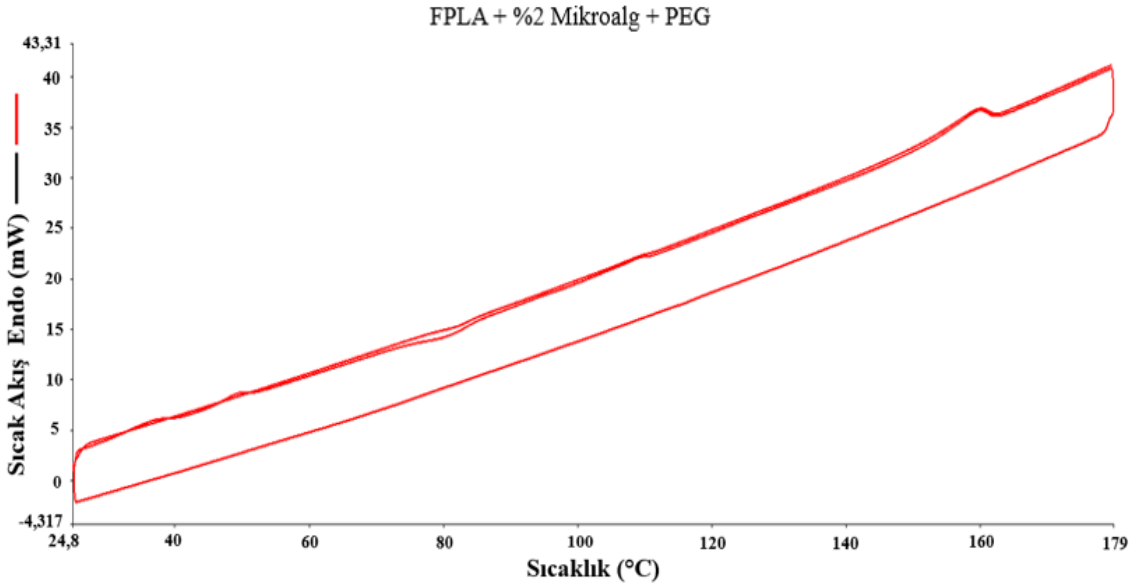
Şekil 7.52. FPLA + %3 Makroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği



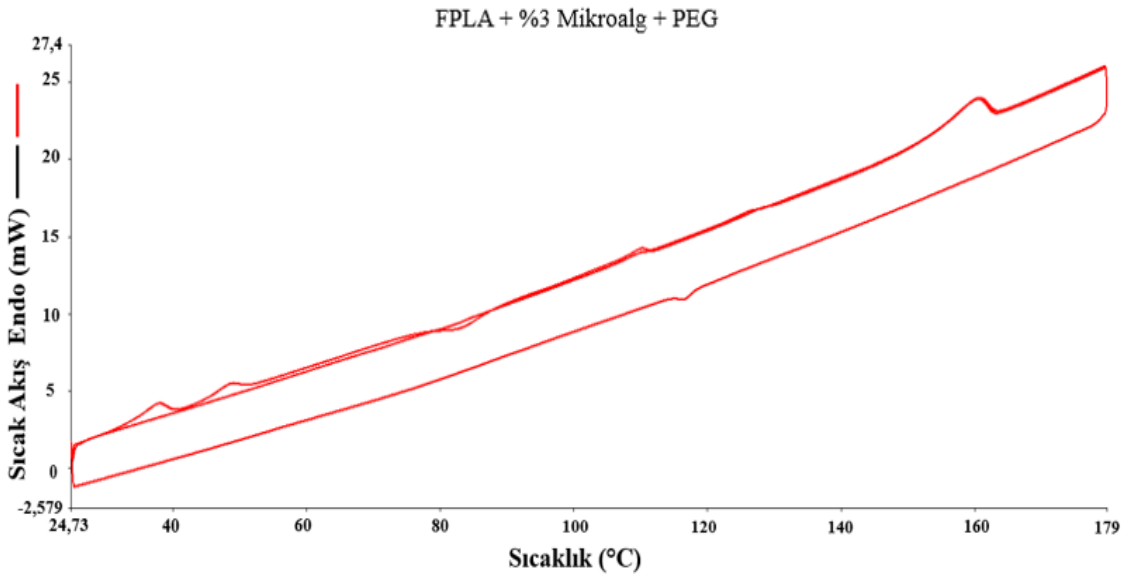
Şekil 7.53. FPLA + %1 Makroalg + PEG (9 saat karıştırma) biyokompozit filmi DSC grafiği



Şekil 7.54. FPLA + %1 Mikroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği



Şekil 7.55. FPLA + %2 Mikroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği



Şekil 7.56. FPLA + %3 Mikroalg + PEG biyokompozit filmi DSC grafiği

Biyokompozit filmlerin DSC sonuçları çizelge 7.1-7.6'da verilmiştir.

Çizelge 7.1. PLA, PLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin 1. ve 2. ısıtmadaki DSC sonuçları

Biyokompozit filmler	T_g (°C)	T_{c1} (°C)	T_{c2} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{c1} (j/g)	ΔH_{c2} (j/g)	ΔH_{m1} (j/g)	ΔH_{m2} (j/g)	$\%X_{c1}$	$\%X_{c2}$
PLA	44,70	-	-	152,54	146,61	-	-	-	-	-	-
PLA + PEG	41,37	84,26	79,43	145,80	146,72	8,88	15,97	10,80	16,74	25,39	42,20
PLA + %1 Makroalg + PEG	41,08	84,92	78,84	146,82	147,42	10,16	15,25	12,50	17,03	29,48	42,00
PLA + %2 Makroalg + PEG	40,13	84,44	75,78	145,65	146,61	9,10	13,25	11,50	16,03	27,02	38,41
PLA + %3 Makroalg + PEG	44,20	85,39	80,50	147,97	148,13	11,01	14,22	12,83	16,18	31,53	40,20

*T_g: Camsı geçiş sıcaklığı, *T_{c1}: 1. Isıtma adımındaki kristallenme sıcaklığı, *T_{c2}: 2. Isıtma adımındaki kristallenme sıcaklığı, *T_{m1}: 1. Isıtma adımındaki erime sıcaklığı, *T_{m2}: 2. Isıtma adımındaki erime sıcaklığı, *ΔH_{c1}: 1. Isıtma adımındaki kristallenme entalpi değeri, *ΔH_{c2}: 2. Isıtma adımındaki kristallenme entalpi değeri, *ΔH_{m1}: 1. Isıtma adımındaki erime entalpi değeri, *ΔH_{m2}: 2. Isıtma adımındaki erime entalpi değeri, *$\%X_{c1}$: 1. Isıtma adımındaki kristallik yüzdesi, *$\%X_{c2}$: 2. Isıtma adımındaki kristallik yüzdesi

Çizelge 7.2. PLA, PLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin 1. ve 2. ısıtmadaki DSC sonuçları

Biyokompozit filmler	T_g (°C)	T_{c1} (°C)	T_{c2} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{c1} (j/g)	ΔH_{c2} (j/g)	ΔH_{m1} (j/g)	ΔH_{m2} (j/g)	$\%X_{c1}$	$\%X_{c2}$
PLA	44,70	-	-	152,54	146,61	-	-	-	-	-	-
PLA + PEG	41,37	84,26	79,43	145,80	146,72	8,88	15,97	10,80	16,74	25,39	42,20
PLA + %1 Mikroalg + PEG	40	85,80	74,78	147,96	147,85	-	15,55	13,96	19,06	-	45,03
PLA + %2 Mikroalg + PEG	44,25	87,07	73,84	146,93	147,27	13,58	14,16	13,62	18,64	35,68	43,03
PLA + %3 Mikroalg + PEG	46,97	98	82,84	149,58	149,18	-	16,24	10,46	16,95	-	43,89

*T_g: Camsı geçiş sıcaklığı, *T_{c1}: 1. Isıtma adımındaki kristallenme sıcaklığı, *T_{c2}: 2. Isıtma adımındaki kristallenme sıcaklığı, *T_{m1}: 1. Isıtma adımındaki erime sıcaklığı, *$T_{m2:}$ 2. Isıtma adımındaki erime sıcaklığı, *ΔH_{c1}: 1. Isıtma adımındaki kristallenme entalpi değeri, *ΔH_{c2}: 2. Isıtma adımındaki kristallenme entalpi değeri, *ΔH_{m1}: 1. Isıtma adımındaki erime entalpi değeri, *ΔH_{m2}: 2. Isıtma adımındaki erime entalpi değeri, *$\%X_{c1}$: 1. Isıtma adımındaki kristallik yüzdesi, *$\%X_{c2}$: 2. Isıtma adımındaki kristallik yüzdesi

Çizelge 7.3. FPLA, FPLA + Makroalg biyokompozit filmlerinin 1. ve 2. ısıtmadaki DSC sonuçları

Biyokompozit filmler	T_g (°C)	T_{c1} (°C)	T_{c2} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{c1} (j/g)	ΔH_{c2} (j/g)	ΔH_{m1} (j/g)	ΔH_{m2} (j/g)	$\%X_{c1}$	$\%X_{c2}$
FPLA	51,30	98	104	162,53	162,42	-	-	19,90	19,40	-	-
FPLA + PEG	34,32	76,52	-	160,50	160,72	-	-	12,97	20,26	-	-
FPLA + %1 Makroalg + PEG	34,06	80	-	160,00	159,89	-	-	12,17	22,18	-	-
FPLA + %2 Makroalg + PEG	35,28	79	-	160,80	160,72	-	-	9,09	20,74	-	-
FPLA + %3 Makroalg + PEG	33,70	83	-	161,19	161,00	-	-	10,12	21,42	-	-

*T_g: Camsı geçiş sıcaklığı, *T_{c1}: 1. Isıtma adımındaki kristallenme sıcaklığı, *T_{c2}: 2. Isıtma adımındaki kristallenme sıcaklığı, *T_{m1}: 1. Isıtma adımındaki erime sıcaklığı, *$T_{m2:}$ 2. Isıtma adımındaki erime sıcaklığı, *ΔH_{c1}: 1. Isıtma adımındaki kristallenme entalpi değeri, *ΔH_{c2}: 2. Isıtma adımındaki kristallenme entalpi değeri, *ΔH_{m1}: 1. Isıtma adımındaki erime entalpi değeri, *ΔH_{m2}: 2. Isıtma adımındaki erime entalpi değeri, *$\%X_{c1}$: 1. Isıtma adımındaki kristallik yüzdesi, *$\%X_{c2}$: 2. Isıtma adımındaki kristallik yüzdesi

Çizelge 7.4. FPLA, FPLA + Mikroalg biyokompozit filmlerinin 1. ve 2. ısıtmadaki DSC sonuçları

Biyokompozit filmler	T_g (°C)	T_{c1} (°C)	T_{c2} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{c1} (j/g)	ΔH_{c2} (j/g)	ΔH_{m1} (j/g)	ΔH_{m2} (j/g)	$\%X_{c1}$	$\%X_{c2}$
FPLA	51,30	98	104	162,53	162,42	-	-	19,90	19,40	-	-
FPLA + PEG	34,32	76,52	-	160,50	160,72	-	-	12,97	20,26	-	-
FPLA + %1 Mikroalg + PEG	35,84	-	-	160,08	160,03	-	-	17,15	19,68	-	-
FPLA + %2 Mikroalg + PEG	34,43	80,81	82,41	159,60	159,33	-	-	9,56	16,65	-	-
FPLA + %3 Mikroalg + PEG	34,32	81	-	160,35	160,11	-	-	11,48	16,67	-	-

*T_g: Camsı geçiş sıcaklığı, *T_{c1}: 1. Isıtma adımındaki kristallenme sıcaklığı, *T_{c2}: 2. Isıtma adımındaki kristallenme sıcaklığı, *T_{m1}: 1. Isıtma adımındaki erime sıcaklığı, *$T_{m2:}$ 2. Isıtma adımındaki erime sıcaklığı, *ΔH_{c1}: 1. Isıtma adımındaki kristallenme entalpi değeri, *ΔH_{c2}: 2. Isıtma adımındaki kristallenme entalpi değeri, *ΔH_{m1}: 1. Isıtma adımındaki erime entalpi değeri, *ΔH_{m2}: 2. Isıtma adımındaki erime entalpi değeri, *$\%X_{c1}$: 1. Isıtma adımındaki kristallik yüzdesi, *$\%X_{c2}$: 2. Isıtma adımındaki kristallik yüzdesi

Çizelge 7.5. FPLA, FPLA + Makroalg (9 saat karıştırma) biyokompozit filmlerinin 1. ve 2. ısıtmadaki DSC sonuçları

Biyokompozit filmler	T_g (°C)	T_{c1} (°C)	T_{c2} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{c1} (j/g)	ΔH_{c2} (j/g)	ΔH_{m1} (j/g)	ΔH_{m2} (j/g)	$\%X_{c1}$	$\%X_{c2}$
FPLA	51,30	-	-	162,53	162,42	-	-	19,90	19,40	-	-
FPLA + PEG	34,32	-	-	160,50	160,72	-	-	12,97	20,26	-	-
FPLA + %1 Makroalg + PEG (9 saat karıştırma)	33,76	-	-	161,17	161,01	-	-	20,02	22,89	-	-

*T_g: Camsı geçiş sıcaklığı, *T_{c1}: 1. Isıtma adımındaki kristallenme sıcaklığı, *T_{c2}: 2. Isıtma adımındaki kristallenme sıcaklığı, *T_{m1}: 1. Isıtma adımındaki erime sıcaklığı, *T_{m2} : 2. Isıtma adımındaki erime sıcaklığı, *ΔH_{c1}: 1. Isıtma adımındaki kristallenme entalpi değeri, *ΔH_{c2}: 2. Isıtma adımındaki kristallenme entalpi değeri, *ΔH_{m1}: 1. Isıtma adımındaki erime entalpi değeri, *ΔH_{m2}: 2. Isıtma adımındaki erime entalpi değeri, *$\%X_{c1}$: 1. Isıtma adımındaki kristallik yüzdesi, *$\%X_{c2}$: 2. Isıtma adımındaki kristallik yüzdesi

Çizelge 7.6. Soğutma adımında biyokompozit filmlerinin DSC sonuçları

	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (j/g)
FPLA	116,15	1,87
FPLA + PEG	116,75	2,40
FPLA + %3 Makroalg + PEG	116,55	2,68
FPLA + %3 Mikroalg + PEG	116,56	1,88
FPLA + %2 Makroalg + PEG	116,01	-
FPLA + %1 Makroalg + PEG	115	-
FPLA + %1 Mikroalg + PEG	116,25	-
FPLA + %1 Makroalg + PEG (9 saat karıştırma)	115,42	-

*T_{cc}: Soğutma adımındaki kristallenme sıcaklığı, *ΔH_{cc}: Soğutma adımındaki kristallenme entalpi değeri

PLA'nın biyokompozit filmlerdeki kristallik yüzdesi denklemi literatürde Chieng vd. (2013)'nın kullandıkları aşağıdaki formüle göre (7.1) hesaplanmıştır.

$$\%Xc = \frac{(\Delta H_m - \Delta Hc)/\phi}{\Delta H^\circ_m} \times 100 \qquad (7.1)$$

Burada; ΔH_m = Erime entalpisi

H_c= Kristallenme entalpisi

ΔH°_m= 93,6 j/g, PLA'nın %100 kristallikte erime entalpisi

ϕ= Biyokompozit filmlerindeki PLA ağırlık kesri

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), malzemenin camsı halden kauçuk hale geçtiği geçiş sıcaklığıdır ve düşük T_g değeri camsı halden kauçuk hale geçişin daha kolay olduğu anlamındadır (Adli vd., 2018).

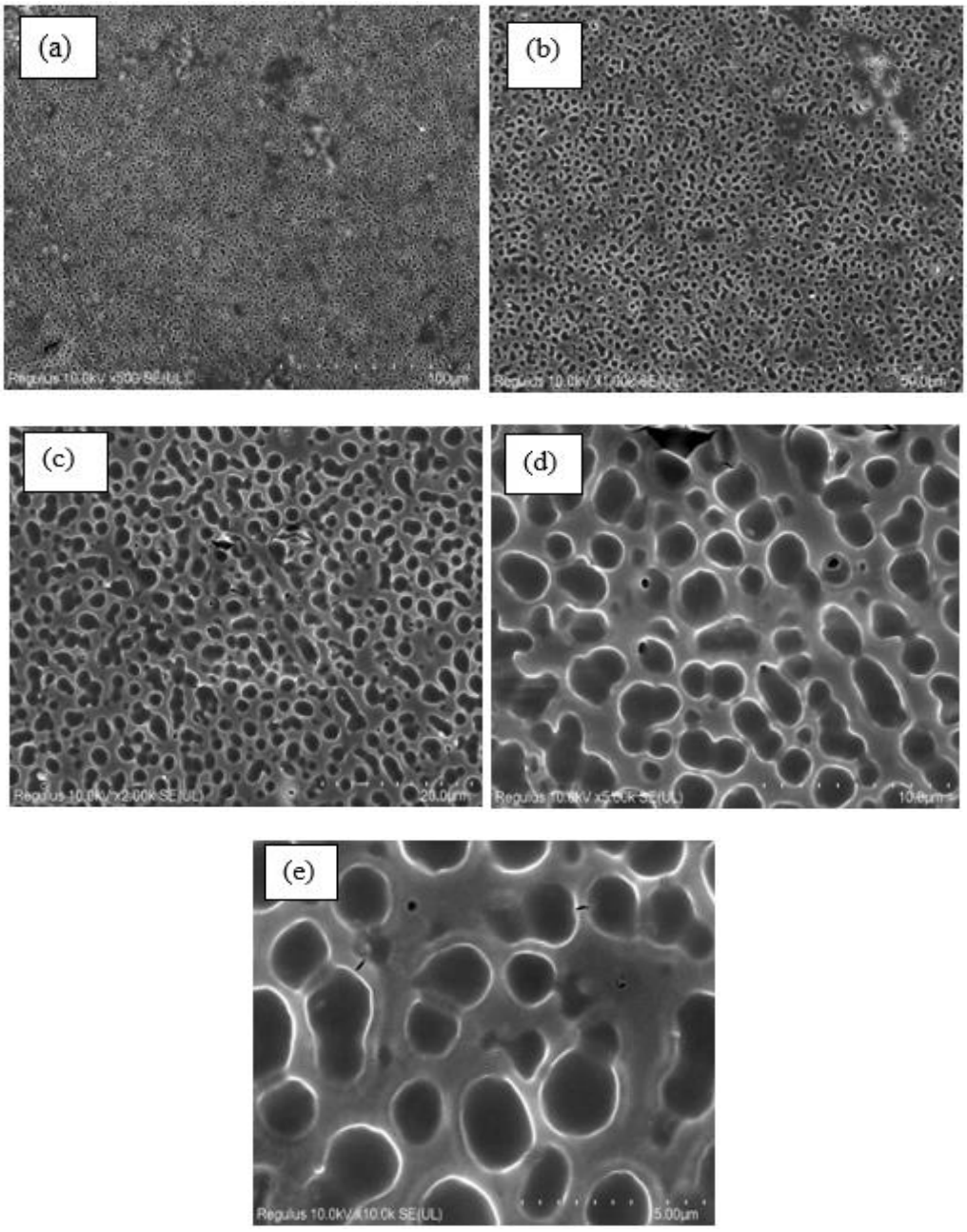
Bu çalışmada, PLA ve FPLA matrisine PEG ilavesi T_g' yi düşürmüştür. Çizelge 7.6'da görüldüğü üzere soğutma adımındaki kristallik sıcaklıkları birbirine çok yakın değerdedirler. Soğutma adımındaki kristallik sıcaklıkları gösteren biyokompozit filmlerinde T_g değerine sahip olan biyokompozit filmlerin soğutma adımındaki kristallik sıcaklıkları T_g'den yüksektir. 1. ısıtmadaki PLA matrisli makroalg biyokompozit filmlerinde kristallik yüzdeleri PLA + PEG biyokompozit filmine göre daha yüksektir. 2. ısıtmadaki PLA matrisli makroalg biyokompozit filmlerin kristallik yüzdeleri PLA + PEG biyokompozit filmine göre küçük değerdedir. Hem birinci ısıtmada hem ikinci ısıtmada PLA matrisli mikroalg takviyeli biyokompozit filmlerinin kristallik yüzdeleri PLA + PEG biyokompozit filmine göre

yüksektir. PLA matrisli biyokompozit filmlerinde makro-mikroalg ilaveleriyle kristallenme sıcaklıklarında PLA + PEG'e göre hem artma hem de azalma söz konusudur. PLA'ya mikroalg ilave edilen biyokompozit filmlerinde 1. ve 2. adımdaki erime sıcaklıkları PLA + PEG' a göre yüksek değerdirler. PLA'ya makroalg ilave edilen biyokompozitlerde PLA + %2 Makroalg + PEG biyokompozit filmi PLA + PEG'a göre biraz daha düşük erime sıcaklığı, diğer makroalg ilaveli biyokompozit filmleri PLA + PEG'a göre daha yüksek erime sıcaklığı göstermiştir. PLA + PEG filmlerinkine göre, PLA matrisli makroalg katkılı biyokompozit filmlerinin ΔH_{c1} ve ΔH_{m1} değerleri daha düşükken, mikroalg lif katkılı biyokompozit filmlerinin ΔH_{c1} ve ΔH_{m1} değerleri daha yüksektir. FPLA matrisine PEG ve makroalg ilavesi ile 9 saat karıştırılarak elde edilen biyokompozit filmin ΔH_{m2} değeri FPLA filmininkine göre daha yüksektir.

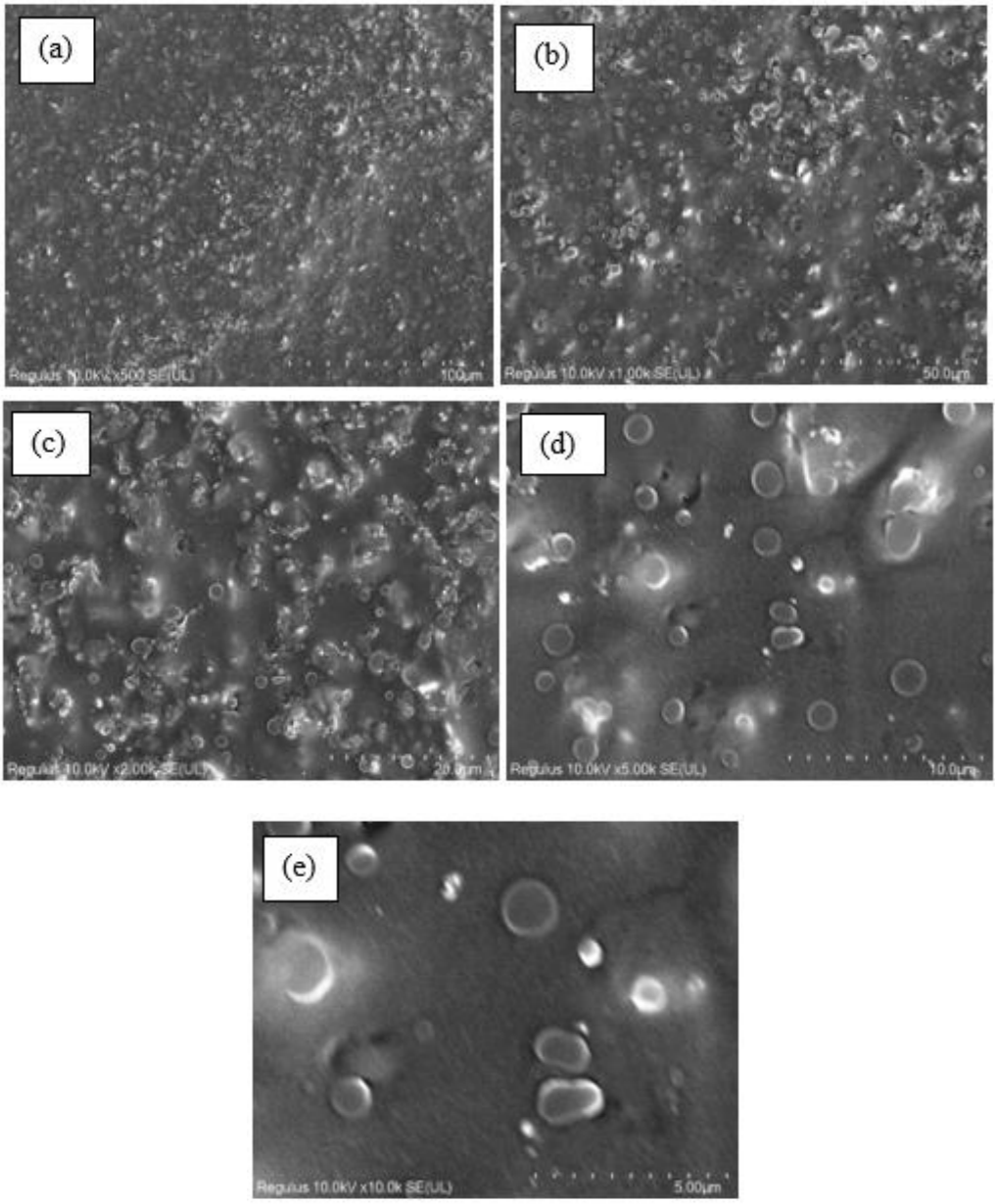
Literatürde Liu vd. (2010) yaptıkları çalışmada ağırlıkça lif ilaveleriyle kristallik yüzdesinin birbirine yakın değerde arttığını bulmuşlardır. Kristallik yüzdelerinin birbirine yakın olmalarını takviye elemanının çözelti döküm işlemi sırasında PLA'nın kristalliğini değiştirmediği açıklamasını yapmışlardır. Kristallenme sıcaklıklarıyla ilgili ise, PLA'ya lif eklemeleriyle kompozit filmlerde kristallik sıcaklığını düşürdüğünü görmüşlerdir. Erime ve erime entalpisi değerlerinde lif eklenmesiyle artış gözlemlemişlerdir. Lee vd. (2009a)'a göre PLA'ya lif ilavesi erime sıcaklığını arttırmıştır. Adli vd. (2018)'nin çalışmasında soğuk kristallenme sıcaklıkları T_g sıcaklığına göre yüksektir. Soğuk kristalleşmede, polimer zincirinin zincir katlanmasıyla kendilerini daha düzenli yapıya (kristal yapı) gelmeleri için yeterli hareketlilik kazandığından soğuk kristallenme sıcaklığının T_g değerinden yüksekte olacağını açıklamışlardır. Literatürde Chieng vd. (2014) çalışmalarında PLA'ya PEG eklemeleri sonucu erime sıcaklığını 146,48 °C bulmuşlardır. Bu çalışmadaki PLA + PEG biyokompozit filmi erime sıcaklıkların T_{m1} (145,80 °C) ve T_{m2} (146,72 °C) yakın değerdedir. Chieng vd. (2013)'nin yaptığı çalışmada PLA'ya PEG ilavesi T_g değerini düşürmüştür. Bu durumu PEG plastikleştiricisinden kaynaklanan PLA zincirlerinin segmental hareketliliğinin artmasından kaynaklandığını açıklamışlardır.

7.7. Üretilen Biyokompozit Filmlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntülerinin İncelenmesi

Biyokompozit filmlerinin (PLA + %3 Makroalg + PEG ve FPLA + %3 Makroalg + PEG) SEM görüntüleri Şekil 7.57-7.58' de verilmiştir.



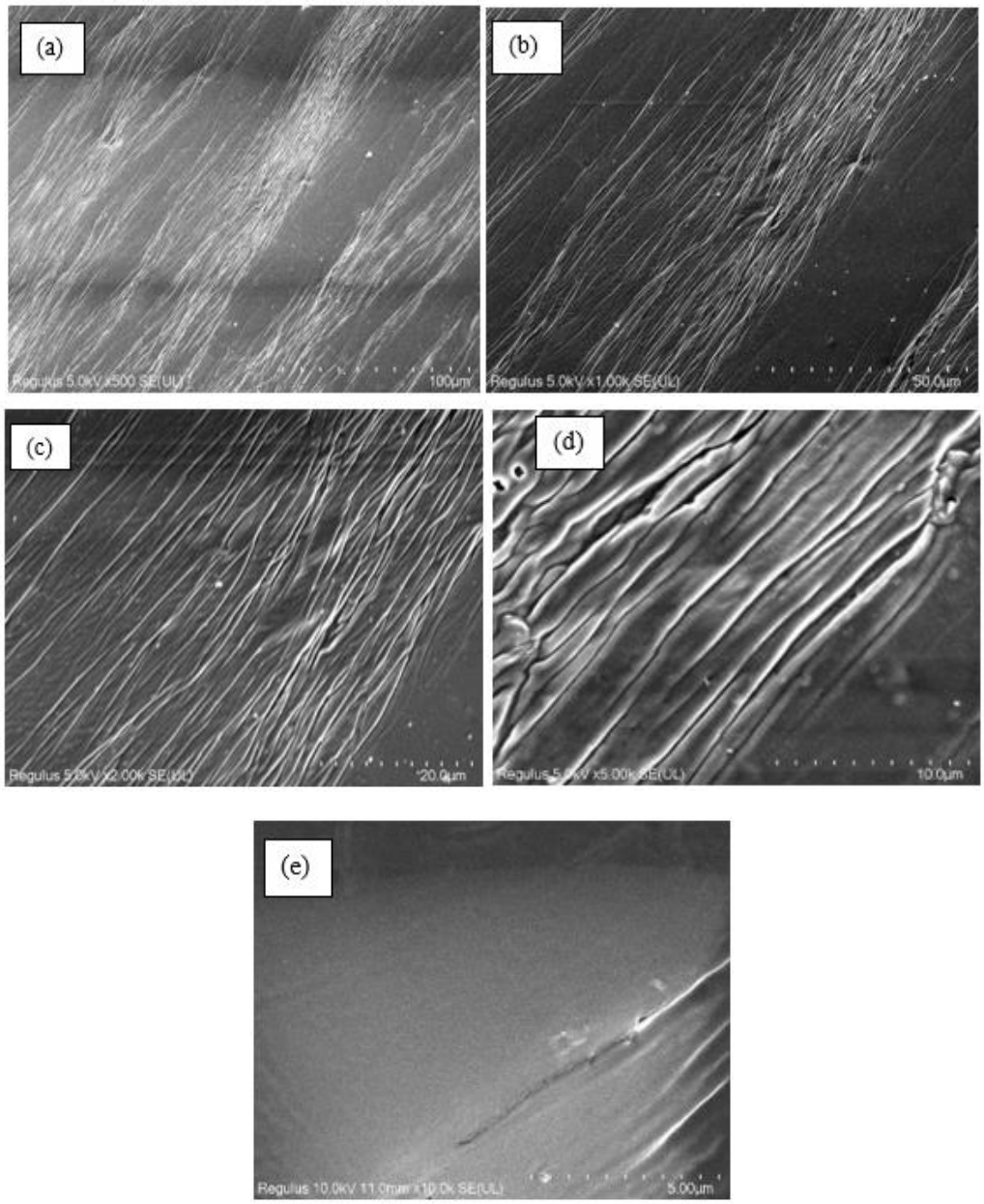
Şekil 7.57. PLA + %3 Makroalg + PEG biyokompozit filmi SEM görüntüleri: (a) x500 görüntüsü, (b) x1000 görüntüsü, (c) x2000 görüntüsü, (d) x5000 görüntüsü, (e) x10000 görüntüsü



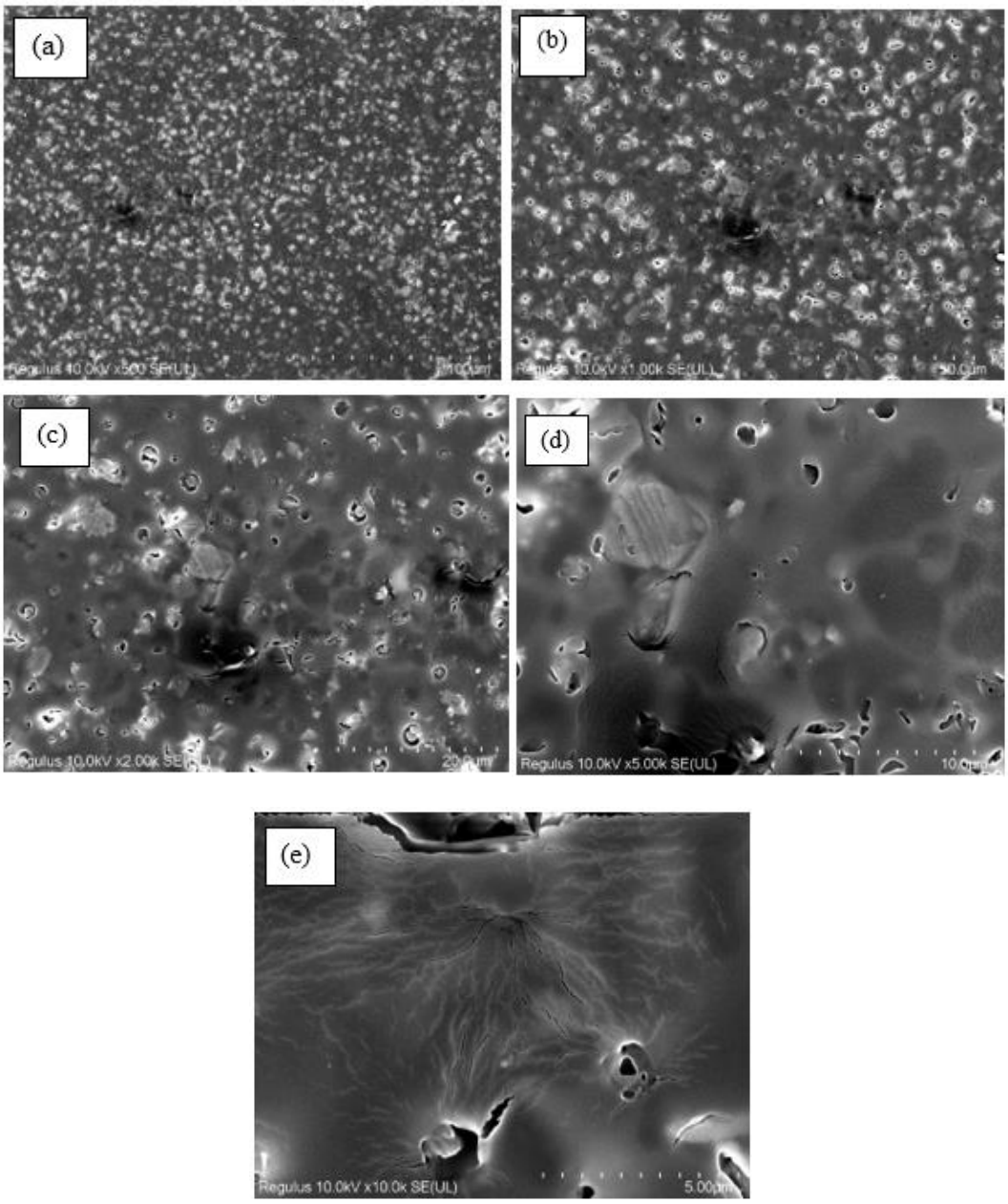
Şekil 7.58. FPLA + %3 Makroalg + PEG biyokompozit filmi SEM görüntüleri: (a) x500 görüntüsü, (b) x1000 görüntüsü, (c) x2000 görüntüsü, (d) x5000 görüntüsü, (e) x10000 görüntüsü

SEM görüntülerinden görüldüğü üzere PLA + %3 Makroalg + PEG biyokompozit filminin yapısı homojen ve süngerimsidir. FPLA + %3 Makroalg + PEG biyokompozit filmi daha şeffaf ve yüzeyi pürüzlüdür.

Şekil 7.57-7.58'de SEM görüntüleri verilen biyokompozit filmlerin çekme testi sonrası SEM görüntüleri Şekil 7.59-7.60' da verilmiştir. Çekme testi sonrasındaki yüzey yapıdaki değişim belirgin bir şekilde görülmektedir.



Şekil 7.59. Çekme testi sonrası PLA + %3 Makroalg + PEG biyokompozit filmi SEM görüntüleri: (a) x500 görüntüsü, (b) x1000 görüntüsü, (c) x2000 görüntüsü, (d) x5000 görüntüsü, (e) x10000 görüntüsü



Şekil 7.60. Çekme testi sonrası FPLA + %3 Makroalg + PEG biyokompozit filmi SEM görüntüleri: (a) x500 görüntüsü, (b) x1000 görüntüsü, (c) x2000 görüntüsü, (d) x5000 görüntüsü, (e) x10000 görüntüsü

Şekil 7.60'dan görüldüğü gibi çekme sonrası FPLA'nın yüzey görünümünde belirgin fark görülmemekle birlikte, çekmeden dolayı oluşan kırık bölgelerin varlığına rastlanmıştır.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada mikro ve makro doğal alg lifleri kullanılarak doğada çözünebilir biyokompozit filmler üretilmiştir. Lifler PLA ve FPLA çözeltisi içerisine homojen dağılacak şekilde yerleştirilmiştir. Üretilen biyokompozit filmlerin mekanik dayanımı çekme testi dayanımı ile ölçülmüştür. Su tutma testi, temas açısı testi, optik mikroskop görüntüleri, DSC, FTIR, SEM testleri sonuçlarına göre biyokompozit filmin özellikleri incelenmiştir.

Temas açısı deneyi, PLA ve FPLA matrisine ilave edilen alg liflerinin ve plastikleştiricinin (PEG) katı yüzeyindeki ıslanabilirlik derecesini ne ölçüde değiştirdiğini gözlemlemek amacıyla yapılmış olup, artan lif takviyesiyle temas açısını azalmıştır. Bu da lif ilavesinin artmasıyla yüzeyinin daha pürüzlü yapıda olduğunu göstermektedir. PEG ilavesi, PLA'da temas açısını arttırması yüzeyi daha pürüzsüzleştirdiğini, FPLA'da düşürmesi de yüzeyin pürüzlü hale gelmesine neden olmuştur.

Su tutma deneyi, biyokompozit filmlerinin bünyesine suyu ne kadar alabileceğini öğrenmek amacıyla yapılmış olup, yapılan ölçümler sonucu gözle görülür su tutması yoktur.

FTIR analizi bileşenlerin birbiriyle etkileşimin olup olmadığını görmek için yapılmış olup, PEG ve makro-mikroalg ilaveleriyle her iki matrisin yapısında farklı pikler oluşmamıştır. Farklı piklerin olmaması üretilen biyokompozit filmindeki karışımların fiziksel gerçekleştiğini göstermektedir.

Çekme deneyi, üretilen biyokompozit filmlerde matrise ilavelerin çekme mukavemet, max. yükte çekme gerilimi, kopma uzaması (%), Young modülü hesaplanmıştır. Çekme mukavemetinin PEG ve makro-mikroalg ilavesiyle düşmesi matris ilave malzemelerinin ara yüzeyindeki yapışmanın kuvvetli olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Max. yükte çekme kuvveti geriliminde lineerlik söz konu olmamıştır. En yüksek max. çekme kuvveti 53 MPa ile FPLA'da en az FPLA + %3 Makroalg + PEG biyokompozitte 9 MPa bulunmuştur. FPLA matrisine alg lifleri ve PEG ilavesi kopma uzamasını (%) düşürmüş ancak %1 mikroalg FPLA'ya eklenmesiyle oluşturulan

biyokompozit filmi FPLA matrisiyle aynı değerde olduğu bulunmuştur. En yüksek kopma uzaması %235,8 değeriyle PLA'da en düşük ise %49,1 değeriyle PLA + %2 Mikroalg + PEG biyokompozitte görülmüştür. Young modülüyle malzemenin elastikliğini vermektedir ve en elastik 50,41 MPa değeriyle PLA + %2 Mikroalg + PEG biyokompozit filminin olduğu bulunmuştur. En küçük değer ise 5,77 MPa değeriyle FPLA + %1 Mikroalg + PEG biyokompozit filmidir.

Optik mikroskop analizi ile mikroyapının lif ve PEG ilaveleriyle homojen dağıldığı ve FPLA'nın PLA' ya göre daha ışık geçirgen olduğu görülmüştür. Bu nedenin PLA'nın genel özelliklerinde bulunan parlak yapıya sahip olması dolayısıyla olduğu düşünülmektedir.

DSC, biyokompozitlerin ısıtma-soğutma-ısıtma adımlarındaki faz değişimlerini gözlemlemek amacıyla yapılmıştır. PLA ve FPLA matrisine PEG ilavesi camsı geçiş sıcaklığını düşürmüştür. 1. ısıtmadaki PLA matrisli makroalg biyokompozit filmlerinde kristallik yüzdeleri PLA + PEG biyokompozit filmine göre daha yüksektir. 2. ısıtmadaki PLA matrisli makroalg biyokompozit filmlerin kristallik yüzdeleri PLA + PEG biyokompozit filmine göre küçük değerdedir. Soğutma adımındaki kristallik sıcaklıkları gösteren biyokompozit filmlerinde T_g değerine sahip olan biyokompozit filmlerin soğutma adımındaki kristallik sıcaklıkları T_g'den yüksektir.

SEM analizi biyokompozitlerin yüzey morfolojisi öğrenmek için yapılmış olup, PLA matrisli biyokompozit homojen ve süngerimsi, FPLA matrisli daha şeffaf ve pürüzlü yapıdadır. Çekme testi sonrası görüntülerinde kırıklı yapılar oluşmuştur.

Çalışmanın devamında ön işlemden geçirilmiş alg liflerinin destek malzemesi olarak kullanıldığı biyokompozit film üretimi ile işlem görmüş 3D filament atıklarının matris olarak kullanıldığı biyopolimer kompozit filmler üretilebilir. Bu filmlerin karakterizasyonları yapılarak, bu çalışmada üretilen filmlerle karşılaştırması yapılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Aaliya, B., Sunooj, K.V., Lackner, M. (2021). Biopolymer composites: a review, International Journal Of Biobased Plastics, 3(1), 40-84. https://doi.org/10.1080/24759651.2021.1881214

Adli, S.A., Ali, F., Azmi, A.S. (2018). Preperation and Characterization of PLA/Algae Nanocomposite for Packaging Industry, Journal of Advanced Research in Materials Science, 50(1), 19-25.

Ağırgan, M. (2020). Çeltik lif takviyeli polilaktik asit matrisli biyobozunur kompozit malzemenin termal, mekanik ve akustik özelliklerin araştırılması, [Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Alemdar, A., Sain M. (2008). Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties, Composites Science and Technology, 68, 557–565. doi:10.1016/j.compscitech.2007.05.044

Alothman, O.Y., Awad, S., Siakeng, R., Khalaf, E.M., Fouad, H., El-salam, N.M., Ahmed, F., Jawaid, M. (2023). Fabrication and characterization of polylactic acid/natural fiber extruded composites, Polymer Engıneering ang Science, 63, 1234-1242. doi: 10.1002/pen.26278

Ashok, B., Reddy, K.O., Madhukar. K., Cai, J., Zhang, L., Rajulu, A.V. (2015). Properties of cellulose / Thespesia lampas short fibers bio-composite films, Carbohydrate Polymers, 127, 110-115. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.054

Atmakuri, A., Palevicius, A., Janusas G., Eimontas, j. (2022). Investigation of hemp and flax fiber-reinforced ecopoxy matrix biocomposites: Morphological, Merhanical and hydrophilic properties, Polymers, Polimers, 14, 4530. https://doi.org/10.3390/polym14214530

Ayan, Ç.A. (2019). Pamuk elyaf takviyeli biokompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin incelenmesi, [Yüksek Lisans Tezi, İskenderun Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Ayhan, F., Gülsu, A., Ayhan H. (2014). PEG/Gelatin composite hydrogels as asupport of enzyme ımmolilization, Hacattepe Journal of Biology and chemistry, 42(3), 343-350.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Aykanat, O. (2019). PLA matrisli bazalt-odun lifi takviyeli biyokompozitlerin üretilmesi ve izalasyon özellikleri dahil performans özelliklerinin incelenmesi, [Yüksek Lisans Tezi, Bursa Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Balasubramanian, M. (2013). *Composite materials and processing. CRC press.* https://books.google.com.tr/books?hl=tr&lr=&id=6rDMBQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Composite+materials+and+proCessing&ots=RiBmkejl4K&sig=kkcoACAZ7mSYqzz9WP1ZBEB4iac&redir_esc=y#v=onepage&q=Composite%20materials%20and%20proCessing&f=false. Erişim tarihi: 11.04.2023.

Bhasney, S.M., Kumar, A., Katiyar, V. (2020). Microcrystlline cellulose, polylactic acid and polypropylene biocomposites and its morphological properties, Composites Part B, 184, 107717. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107717

Bulota, M., Budtova, T. (2015). PLA/algea composites: Morphology and mechanical properties, Composites:Part A, 73, 109-115, https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.03.001

Byun, Y., Whiteside, S., Thomas, R., Dharman, M., Hughes, J., Kim, Y.T. (2012). The effect of solvent mixture on the properties of solvent cast polylactic asit (PLA) film, Journal of Applied Polymer Science, 124, 3577-3582. https://doi.org/10.1002/app.34071

Can, O. (2019). Biyopartikül Takviyeli polimer patrisli biyokompozit malzemelerin üretilebilirliğinin ve özelliklerinin araştırması, [Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. Yök Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Chawla, K. K. (2012). *Composite materials: science and engineering. Springer Science & Business Media*. https://doi.org/10.1007/978-3-030-28983-6

Chieng, B.W., Ibrahim, N.A., Yunus, W.Md.Z.W., Hussein, M.Z. (2013). Plasticized poly(lactic acid with low moleculer weight poly(ethylene glycol): Mechanical, thermal and morphology properties, Journal of Applied Polymer Science. doi: 10.1002/app.39742

Chieng, B.W., Ibrahim, N.A., Yunus, W.Md.Z.W., Hussein, M.Z. (2014). Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) polymer nanocomposites: Effects of graphene nanoptatets, Polymers, 6, 93-104. https://doi.org/10.3390/polym6010093

Çetin, B., (2019). Doğal lif ile güçlendirilmiş polilaktikasit/polipropilen kompozitlerin mekanik ve termal özellikleri, [Yüksek Lisans Tezi, Bursa Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

KAYNAKLAR DİZİNİ

Doğru, A., Sözen, A., Seydibeyoğlu M.Ö., Neşer, G. (2022). Hemp reinforced polylactic acid (PLA) composite produced by fused filament fabrication (FFF), Hacettepe Journal of Bology and Chemistry, 50(3), 239-246. https://doi.org/10.15671/hjbc.1032298

Duigou, L.A., Davies, P., Baley C. (2010). Interfacial bonding of flax fibre/poly(L-lactide) bio-composites, Composites Science and Technology, 70, 231–239. doi: 10.1016/j.compscitech.2009.10.009

El-Zayat, M.M., Mohammed, R.M., Raslan, H. A. (2020). Evaluation of surface treatment and gamma irradiation on the performance of palm fiber/natural rubber biocomposites, Journal Of Macromoleculer Science, Part A; Pure and Applied Chemistry, 57(5), 344–354. doi: 10.1080/10601325.2019.1698964

Eryılmaz, A. N. (2020). Otomotiv endüstrileri için doğal lifler ile güçlendirilmiş polimer matrisli kompozitlerin geliştirilmesi, [Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Fakültesi]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Filiz, S. (2018). Atık liflerinden hazırlanan biyokompozitlerin karakterizasyonu ve ilaç difüzyon davranışının belirlenmesi, [Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

George, A., Sanjat, M.R., Srisuk, R., Parameswaranpilllai, J., Siengchin, S. (2020). A comprehensive review on chemical properties and aplplications of biyopolymers and their composites, Intermational Joumal of Biyological Macromolecules, 154(1), 329-338. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.03.120

Gurunathan, T., Mohanty, S., Nayak, S.K. (2015). A review of the recent development in composites based on natural fibres and their application perspectives, Composites: Part A, 77, 1-25. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.06.007

Hamamcı, B., Çiftçi, M., Aktaş, T. (2018). Yeşil kompozitlerde biyopolimerlerin kullanımının önemi, Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, 8(1), 12-24. https://doi.org/10.31466/kfbd.395192

Hsissou, R., Seghiri, R., Benzekri, Z., Hilali, M., Rafik, M., Elharfi, A. (2021). Polymer composite metarials: A comprehensive review, Composite Structures, 262, 113640. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640

Huda, M.S., Drzal, L., T. (2008). Mohanty, A.K., Misra, M., 2008, Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers, Composites Science and Technology, 68, 424-432. doi:10.1016/j.compscitech.2007.06.022

KAYNAKLAR DİZİNİ

Jacob, M., Jose S., Thomas, S. (2006). Stress relaxation and thermal analysis of hybrid biofiber reinforced rubber biocomposites, Journal Of Reinforced Plastics And Composites, 25(18), 1093-1915. doi: 10.1177/0731684406069919

John, J.M., Thomas, S. (2008). Biofibres and biocomposites, Carbohydrate Polymers, 71(3), 343-364. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.040

Kacurakova, M., Capek, P., Sasinkova, V., Wellner, N., Ebringerova, A. (2000). FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses, Carbohydrate Polymers, 43, 195-203.

Kalia, S., Kaith, B.S., Kaur, I. (2009). Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites- A review, Polymer Engineering and Science, 49, 1253-1272. http://dx.doi.org/10.1002/pen.21328

Kaya, A.İ. (2016). Kompozit malzemeler ve özellikleri, https://www.researchgate.net/publication/312332966. Erişim tarihi: 1.04.2023.

Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P., Bohn, A. (2005). Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, Angewandte Chemie International Edition, 44, 3358-3393. http://dx.doi.org/10.1002/anie.200460587

Kong, I., Tshai, K.Y., Hoque, M.E. (2015). Manufacturing of natural fibre-reinforced polymer composites by sovent casting method, Springer International Pulishing, doi: 10.1007/978-3-319-07944-8_16

Lee, B.H., Kim H.S., Lee, S., Kim H.J., Dorgan, R. (2009a). Bio-composites of kenaf fibers in polylactide: Role of improved interfacial adhesion in the carding process, Composites Science and Technology, 69, 2573–2579. doi: 10.1016/j.compscitech.2009.07.015

Lee, B.H., Kim, H.J., Yu, W.R. (2009b). Fabrication of long and discontinuous natural fiber reinforced polypropylene biocomposites and their mechanical properties, Fibers and Polymers, 10(1), 83-90. doi: 10.1007/s12221-009-0083-z

Lee, H.S., Cho D. (2008). Effect of Natural Fiber Surface Treatments on the Interfacial and Mechanical Properties of Henequen/Polypropylene Biocomposites, Macromolecular Research, 16(5), 411-417.

Lee, R.E. (2008). *Phycology*. Cambridge University Press, 4th Edition. https://doi.org/10.1017/CBO9780511812897

KAYNAKLAR DİZİNİ

Li X., Zhang J., He J. (2010). Tensile properties of hildegardia fibers reinforced polypropylene biocomposites, Journal Of Composite Materials, 44(14), 1681-1687. doi: 10.1177/0021998309353963

Luo, S., Netrovali, A.N. (1999). Interfacial and mechanical properties of environment-friendly "green" composites made from pineapple fibers and poly(hydroxybutyrate-co-valerate) resin, Journal Of Materials Scıence, 34, 3709-3719.

Liu, D.Y., Yuan, X.W. Yuan., Bhattacharyya, D., Easteal, A.J. (2010). Characterisation of solution cast cellulose nanofibre-reinforced poly(lactic acid), Express Polymer Letters, 4(1), 26-31. doi: 10.3144/expresspolymlett.2010.5

Mahmud, S., Hasan, K.M.F., Jahid, Md.A., Mohiuddin, K., Zhang, R., Zhu, J. (2021). Comprehensive review on plant fiber-reinforced polymeric biocomposites, Journal of Materials Science, 56, 7231-7264. https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-021-05774-9

Marks, J.C., Power, M.E. (2001). Nutrient induced changes in the species composition of epiphytes on *Chadophora glomerata* Kütz. (*Chlorophyta)*, Hydrobiologia, 450, 187-196.

Matos, M.D.B., Rocha, V., Jannone da Silva, E., Moro, F, H., Bottene, A.C., Ribeico, C.A., Dias, D.S., Antonio, S.G. (2019). Evaluation of commercially avalable polylactic asit (PLA) filaments for 3D printing applications, Journal of Termal Analysis and Calorimety, 137, 555-556. http://doi.org/10.1007/s10973-018-7967-3

Mohd Nurazzi, N., Khalina, A., Sapuan, S.M., Dayang Laila, A.H.A.M., Rahman, M., Hanafee, Z. (2017). A Rewiew: Fibres, polymer matrices and composites, Pertanika J. Sci. & Technol, 25(4), 1085-11102.

Mohanty, A. K., Misra M., Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview, Macromoleculer Materials and Engineering, 276(277), 1-24. https://doi.org/10.1002/(SICI)1439-2054(20000301)276:1<1::AID-MAME1>3.0.CO;2-W

Mohanty, A. K., Wibowo, A., Misra M., Drzal, L.T. (2004). Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites, Composites: Part A, 35, 363–370. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.09.015

Nabi Saheb, D., Jog, J.P. (1999). Natural fiber polymer composites: A review, Advances in Polymer Technology, 18(4), 351-363. https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-2329(199924)18:4<351::AID-ADV6>3.0.CO;2-X

KAYNAKLAR DİZİNİ

Netravali, A. N., Chabba, S. (2003). Composites get greener, Materials Today, 6(4), 22-29. 10.1016/S1369-7021(03)00427-9

Nijssen, R. P. L. (2015). *Composite materials: an introduction. Netherlands: Inholland University of Applied Sciences.* https://compositesnl.nl/wp-content/uploads/2020/02/branded-book-toray-advanced-composites.pdf, Erişim tarihi: 08.04.2023.

Okubo, K., Fujii, T., Thostenson E.T. (2009). Multi-scale hybrid biocomposite: Processing and mechanical characterization of bamboo fiber reinforced PLA with microfibrillated cellulose, Composites: Part A, 40, 469–475. doi: 10.1016/j.compositesa.2009.01.012

Ouarhim, W., Essabir, H., Bensalah, M., Rodrigue, D., Bouhfid R., Qaiss, A. (2019). A Comparison between Sabra and Alfa Fibers in Rubber Biocomposites, J Bionic Eng 16, 754–767. doi: https://doi.org/10.1007/s42235-019-0061-0

Petroudy, S.R.D. (2017). Physical and mechanical properties of natural fibers, Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction, 59-83, http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100411-1.00003-0

Pickett-Heaps, J.D. (1970). Mitosis and Autospore formation in the gren alga *Kirchneriella lunaris*, Protoplasma, 70, 325-347.

Piah, M.R.M., Baharun, A., Abdullah, I. (2016). Mechanical properties of bio-composite natural rubber/high density polyethylene/mengkuang fiber (NR/HDPE/MK), Polymers & Polymer Composites, 24(9), 767-774.

Pivsa-Art, S., Pivsa-Art, W. (2021). Eco-friendly bamboo fiber-reinforced poly(butylene succinate) biocomposites, Polymer Composites, 42, 1752–1759. doi: 10.1002/pc.25930

Plackett, D., Anderswn L.T., Pedersen, W.B., Nielsen L. (2003). Biodegradable composites based on L-polylactide and jute fibres, Composites Science and Technology, 63, 1287–1296. doi: 10.1016/S0266-3538(03)00100-3

Qu, P., Gao, Y., Wu, G., Zhang, L. (2010). Nanocomposites of poly(lactic acid) reinforced with cellulose nanofibrils, BioResources, 5(3), 1811-1823.

Rahem, Z., Mayouf, I., Guessoum, M., Detaite, C., Douibi, A., Lallam, A. (2019). Compatibilization of biocomposites based on sponge-gourd natural fiber reinforced poly(lactic acid), Polymer Composites, 40, 4489–4499. doi: 10.1002/pc.25338

Rao, G.M., Bharathi, P., Akıla, RM. (2014). A comprehensive revıew on biopolymers, Scientific Reviews & Chemical Communications, 4(2), 61-68.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Sahu, P., Grupta, M.K. (2021). Dynamic mechanical properties of a biocomposite reinforced with sodium-bicarbomate-treated sisal fiber at different frequencies, Mechanics of Composite Materials, 57(1), 113-124. doi: 10.1007/s11029-021-09935-4

Seng, K.L. (2018). Preparation and characterization of biocomposite polylactic acid/coconut fibre, The Eurasia Proceedings of Science, Technology, Engineering & Mathematics (EPSTEM), 2, 1-9.

Serediak, N. (2006). *Algae Identification Field Guide:An Illustrative Field Guide On Identifying Common Algae Found In The Canadian Prairies.* Agriculture and Agri-Food Canada. https://www.npss.sk.ca/docs/2_pdf/Algae_Identification_Field_Guide.pdf, Erişim tarihi: 06.04.2023

Serediak, N. (2011). *Algae Identification Lab Guide: Accompanying Manual to the Algae Identification Field Guide*. Agriculture and Agri-Food Canada. https://wcwc.ca/wp-content/uploads/2020/12/Algae-identification-lab-guide.pdf, Erişim tarihi: 05.04.2023.

Sharifi, A., Mousavi, S.R., Ghanemi, R., Mohtaramzadeh, Z., Asheghi, R., Mohammadi-Roshandeh, J., Khonakdar, H.A., Hemmati, F. (2023). Extruded biocomposite films based on poly(lactic acid)/chemicall-modified agricultural waste: Tailoring interface to enhance performanc, International Journal of Biological Macromolecules, 233, 123517. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123517

Sim K. J. and Han S. O., Seo Y. B. (2010). Dynamic mechanical and thermal properties of red algae fiber reinforced poly(lactic acid) biocomposites, *Macromolecular Research*, 18(5), 489-495. doi: 10.1007/s13233-010-0503-3

Swetha, T.A., Bora, A., Mohanrasu, K., Balaji, P., Roja, R., Ponnuchamy, K., Muthusamy, G., Arun, A. (2023). A comprehensive review on polylactic asid (PLA)-Synthesis, processing and application in food packaging, International Journal of Biological Macromolecules, 234, 123715. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123715

Taib, R.M., Ramarad, S., Ishak, Z.A.M., Todo, M. (2010) Properties of kenaf fiber / polylactic acid biocomposites plasticized with polyethylene glycol, Polimer Composites, doi:10.1002/pc.20908

Taj, S., Munawar, M.A., Khan S. (2007). Natural fiber-reinforced polymer-composites, Proc. Pakistan Acod. 44(2), 129-144.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Thakur, V.K., Singha, A.S. (2010). Evaluation of GREWIA OPTIVA fibers as reinforcement in polymer biocomposites, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 49(11), 1101–1107. doi: 10.1080/03602559.2010.496390

Thulasimani, C., Ramesh, S., Romest K., Salmah H. (2015). Fabrication and characterization of natural rubber/imperata cylindrica cellulose fiber biocomposites, Asia-Pac. J. Chem. Eng, 10, 716–723. doi: 10.1002/apj.1908

Tijani, H., Abdullah N., Yuzir A. (2015). Integration of microalgae biomass in biomethanation system, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 52, 1610-1622. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.179

Toro, C., M. M. Reddy, R. Navia, M. Rivas, M. Misra, and A. K. Mohanty. (2013). Characterization and application in biocomposites of residual microalgal biomass generated in third generation biodiesel. J. Polym. Environ, 21(4), 944–951. doi: 10.1007/s10924-013-0609-8

Trhlikova, L., Zmeskal, O., Psencik, P., Florian, P. (2016). Study of the thermal properties of filaments for 3D printing, Thermophysics, doi: 10.1063/1.4955258

Ulu, A. (2019). L-Asparaginaz içeren biyobozunur şekil hafızalı stent-enzim ilaç formülasyonlarının hazırlanması ve karakterizasyonu, [İnönü Üniversitesi, Doktora Tezi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Ünver, Z.M. (2017). Tatlı su ve topraktan izole edilmiş mikroalglerin biyoyakıt üretimi için karakterizasyonu, [Anadolu Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi Fen Bilimleri Enstütisü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp

Van Vuuren, S.J. (2006). *Easy identification of the most common freshwater algae. A guide for the identification of microscopic algae in South African freshwaters.* https://www.researchgate.net/publication/284182579_Easy_identification_of_the_most_common_freshwater_algae_A_guide_for_the_identification_of_microscopic_algae_in_South_African_freshwatersErişim tarihi: 12.04.2023.

Vinod, A., Sanjay, M.R., Suchart, S., Jyotishkumar, P. (2020). Renewable and sustainable biobased materials: An assesment on Cleaner Production, 258, 120978, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120978

KAYNAKLAR DİZİNİ

Wibowo, A. C., Mohanty, A.K., Misra, M., Drzal, L.T. (2004). Chopped Industrial Hemp Fiber Reinforced Cellulosic Plastic Biocomposites: Thermomechanical and Morphological Properties, Ind. Eng. Chem. Res. 43, 4883-4888. Doi: 10.1021/ie030873c

Yan, X., Liu C., Qiao, L., Zhu, K., Tan, H., Dong, S., Lin, Z. (2022). Crystallization and dynamic mechanical behavior of Coir Fiber reinforced poly(Butylene Succinate) biocomposites, Journal of Renewable Materials, 10(4), 1040-1048. doi: 10.32604/jrm.2022.017239

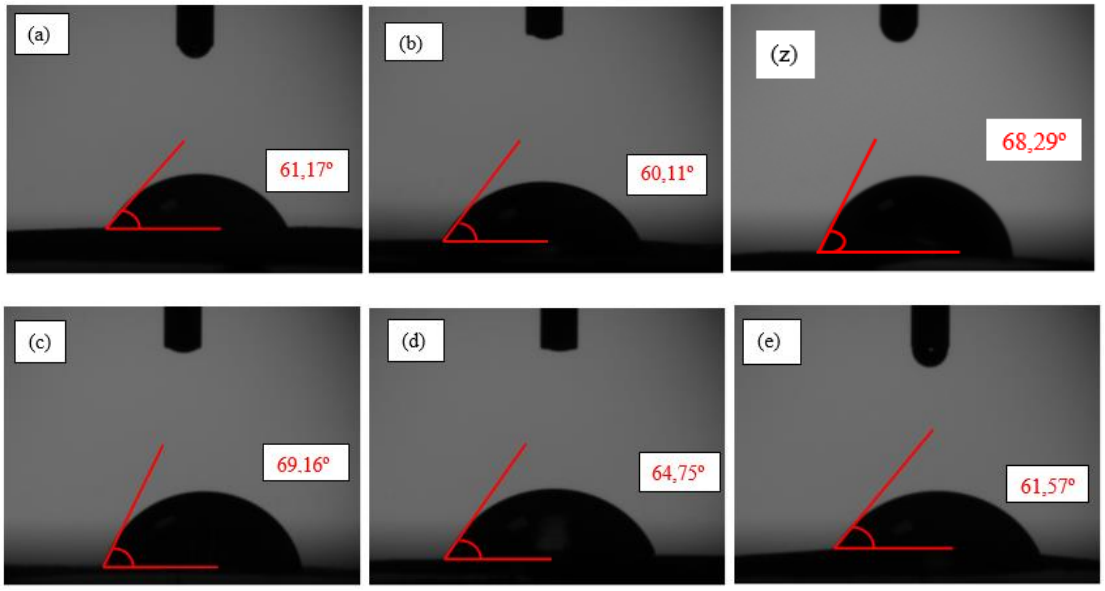
Zhang, F., Sun, Y., Li, J., Su, H., Zhu, Z., Yan, B., Cheng, Z., Chen, G. (2022). Pyrolysis of 3D printed polylactic acid waste: A kinetic study via TG-FTIR / GC-MS analysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolsis, 166, 105631.

EK AÇIKLAMALAR

Ek Açıklama-A: Üretilen Biyokompozit Filmlerinin Temas Açısı Görüntüleri

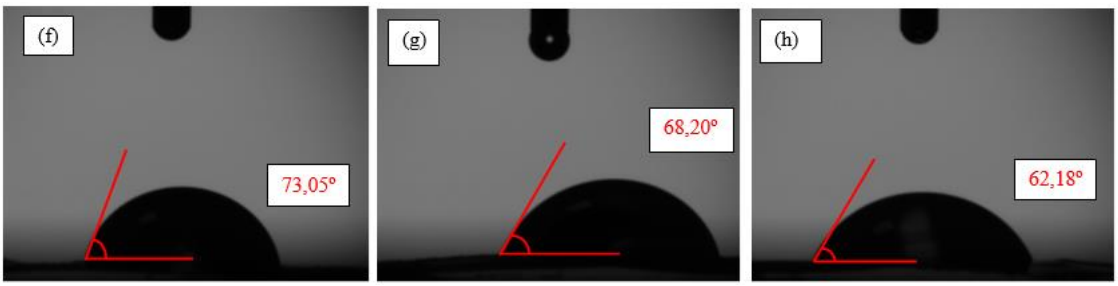
Biyokompozit filmlerin temas açısı görüntüleri Şekil 1.1-1.4' te verilmiştir.

FPLA, FPLA - Makroalg biyokompozit filmlerinin temas açısı görüntüleri.



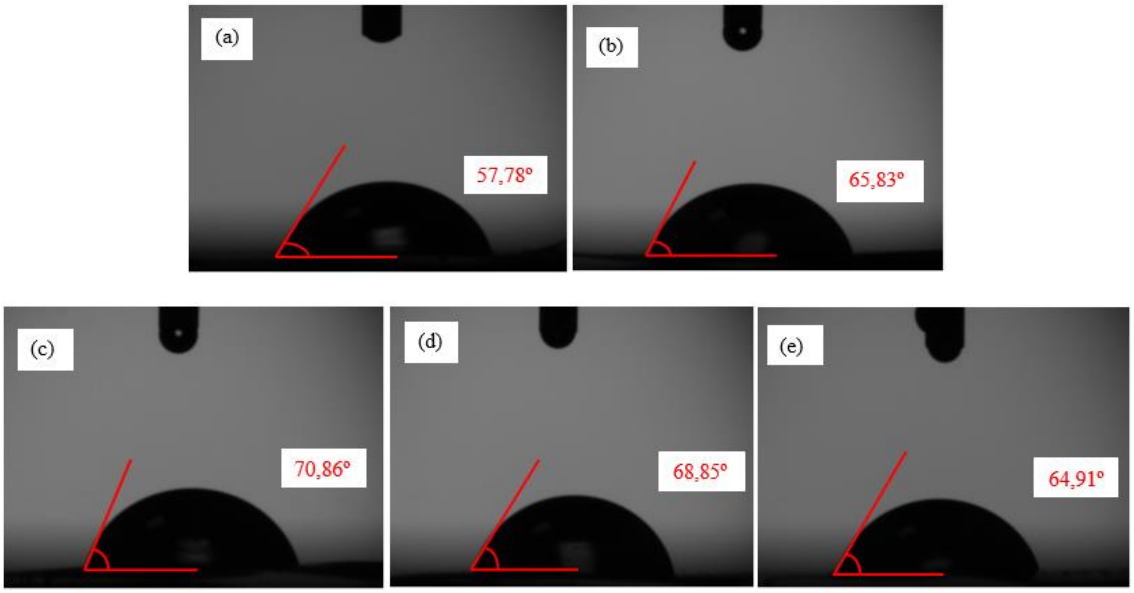
Şekil 1.1. (a) FPLA, (b) FPLA + PEG, (c) FPLA + %1 Makroalg+ PEG, (d) FPLA + %2 Makroalg, + PEG, (e) FPLA + %3 Makroalg + PEG, (z) FPLA + %1 Makroalg + PEG (9 saat karıştırma)

FPLA, FPLA - Mikroalg biyokompozit filmlerinin temas açısı görüntüleri.



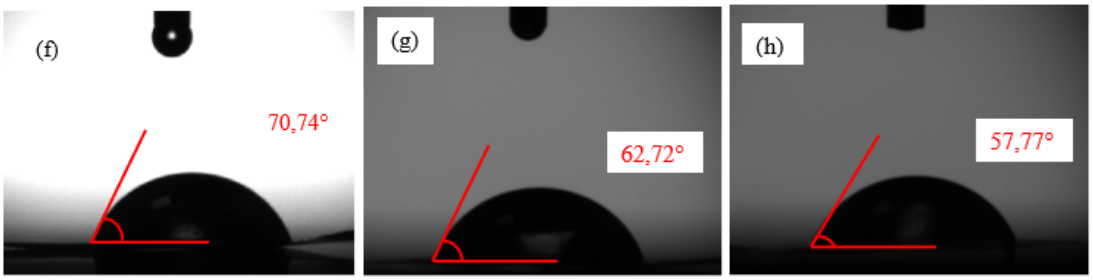
Şekil 1.2. (f) FPLA + %1 Mikroalg + PEG, (g) FPLA + %2 Mikroalg + PEG, (h) FPLA + %1 Mikroalg + PEG

PLA, PLA - Makroalg biyokompozit filmlerinin temas açısı görüntüleri.



Şekil 1.3. (a) PLA, (b) PLA + PEG, (c) PLA + %1 Makroalg, + PEG, (d) PLA + %2 Makroalg, + PEG, (e) PLA + %3 Makroalg + PEG

PLA, PLA - Mikroalg biyokompozit filmlerinin temas açısı görüntüleri.



Şekil 1.4. (f) PLA + %1 Mikroalg + PEG, (g) PLA + %2 Mikroalg + PEG, (h) PLA + %3 Mikroalg + PEG (h) PLA + %3 Mikroalg + PEG