

Lamine edilmiş Poli(laktik asit)/Keten Biyokompozitlerin Biyobozunurluk Özelliklerinin İncelenmesi

Ramazan YILDIRIM¹ , Levent ELEN^{2*} 

Öz

Bu çalışmada mekanik özellikleri nispeten yüksek, ucuz ve ulaşılabilir bir biyopolimer olan PLA (poli(laktik asit)) matrisli, örülmüş ham keten takviyeli bir biyokompozit üretilmiştir. PLA matrisine kırılabilirliğini azaltıp sünekliğini arttırmak için %20 PBS (polibütilen süksinat) katkısı yapılmıştır. Saf PLA ve PLA/PBS karışımı 190°C sıcaklıkta enjeksiyon kalıplama yöntemi ile plakalar halinde üretilmiştir. Matris ve takviye fazının arayüzey yapışmasını iyileştirmek için kullanılan keten elyafa %5 NaOH (Sodyum hidroksit) kullanılarak alkali muamelesi yapılmıştır. Biyokompozitler 160°C’de sıkıştırma kalıplama yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen biyokompozitlerin su emme ve biyobozunma kapasiteleri analiz edilmiştir. FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu)-EDX (Enerji Dağıtıcı X-ışını) analizleri ile keten elyafın, yüzey modifikasyonu öncesi ve sonrası, yüzey özellikleri incelenmiştir. Yapılan analiz ve testler sonucunda %5 NaOH kullanılarak yapılan alkali muamelesinin iyi bir arayüzey yapışması sağladığı, nem emme kapasitesini ve toprakta bozunma sürecini artırdığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Poli(laktik asit), Polibütilen süksinat, Su emme, Biyobozunurluk.

Investigation of Biodegradability Properties of Laminated PLA/Flax Biocomposites

Abstract

In this study, a PLA matrix, which is a relatively high mechanical properties, cheap and accessible biopolymer, and knitted raw flax reinforced biocomposite was produced. 20% PBS was added to the matrix to reduce the brittleness of PLA and increase its ductility. The pure PLA and PLA/PBS mixture forming the matrix were produced as plates by injection molding at 190°C. Alkaline treatment was applied to the flax fiber used to improve the interfacial adhesion of the matrix and reinforcement phase using 5% NaOH. The biocomposites were produced by compression molding at 160°C. The water absorption and biodegradation capacities of the produced biocomposites were analyzed. The surface properties of the flax fiber before and after surface modification were examined by FT-IR and SEM-EDX analyses. As a result of the analyses and tests, it was determined that the alkaline treatment using 5% NaOH provided good interfacial adhesion, increased the moisture absorption capacity and the degradation process in the soil.

Keywords: Poly(lactic acid), Polybutylene succinate, Water absorption, Biodegradability.

¹Karabük Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Karabük, Türkiye, ramazanyildirim.35@hotmail.com

²Karabük Üniversitesi, TOBB Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Karabük, Türkiye, leventelen@karabuk.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

1. Giriş

Geleneksel petrol bazlı sentetik kompozitlerle karşılaştırıldığında, biyokompozitlerin kullanımı geri dönüştürülebilirlik, yenilenebilirlik ve biyolojik olarak parçalanabilirlik, düşük yoğunluk ve daha az maliyet gibi üstün avantajlar sunar (Gholampour ve Ozbakkaloglu, 2020). Ayrıca, yeterli akustik ve termal yalıtım sağlarlar ve esnek yapıya sahiptirler (Rajeshkumar ve ark., 2021). Ek olarak, biyokompozitler toksik değildir, yani herhangi bir rahatsızlığa neden olmazlar ve dolayısıyla sentetik kompozitlerle karşılaştırıldığında kullanımı daha güvenlidir (Hemath ve ark., 2020). Bu avantajları nedeniyle, otomobil, havacılık, inşaat, savunma, biyomedikal, paketlenme, spor malzemeleri vb. gibi çeşitli endüstrilerde geniş bir uygulama yelpazesine sahiptirler (Gurunathan ve ark., 2015; Vinod ve ark., 2020). Dolayısıyla tüm bu özellik ve avantajları nedeniyle son yıllarda, biyolojik olarak parçalanabilir kompozitler araştırmacıların daha fazla ilgisini çekmektedir çünkü daha ucuzdur, dairesel ekonomiyi destekler (Roussière ve ark., 2012) ve sentetik polimerlere kıyasla daha az CO₂ ayak izi üretir (Smitthipong ve ark., 2015).

Biyopolimer kompozitlerde doğal fiberler kullanmak, üretim malzemelerinin maliyetini potansiyel olarak düşürebilir; ve bazı durumlarda biyopolimerlerin performansını da artırdığı raporlanmıştır (Bajpai ve ark., 2014). Ayrıca PLA (poli(laktik asit) kompozitlerinin sergilediği erime noktası ve cam geçiş sıcaklığının saf PLA'ya kıyasla iyileştiği bildirilmiştir (Prithivirajan ve ark., 2015). Bu nedenle PLA ve doğal fiberlere dayalı birçok malzeme sistemi incelenmiştir. Ancak sahip olduğu üstün mekanik özellikleri nedeniyle keten, PLA takviyesi için en çok ilgi çeken doğal fiberlerden biri olmuştur (Bulota ve Budtova, 2015; Couture ve ark., 2016; Durante ve ark., 2017). Keten fiberleri diğer sak fiberleriyle karşılaştırıldığında, 345 ile 1500 Mega Pascal (MPa) arasında değişen en yüksek nihai çekme mukavemeti değerine ve 27 ile 100 Gigapascal (GPa) arasında değişen bir elastiklik modülüne sahiptirler (Mwaikambo, 2006). Ayrıca selüloz içeriği hacimce %60 ile %81 arasında değişirken, hemiselüloz %14, lignin %19 ve pektin %0,9 ve %2-3 arasında değişmektedir (Farag, 2017; Lalit ve ark., 2018; Saba ve ark., 2015). Bu özellikleri sebebiyle keten fiber takviyeli kompozitler, spor ve denizcilik endüstrilerinde ve de otomotiv iç parçaları olarak kullanım için uygun kompozitlerdir (Moudood ve ark., 2019). Otomotiv endüstrisinde, Toyota, Ford ve Mazda dahil olmak üzere bazı otomobil üreticileri biyopolimerlerin kullanımında öncü olmuşlardır ve artık çevre dostu araçlar yaratmak için biyobazlı, yenilenebilir plastikleri otomobil parçalarına entegre etmektedirler (*Automotive*, 2010; Reddy ve ark., 2017). Ford şu anda şekil hafızalı polimerler ve mısır bazlı, jüt, kenevir, kenaf ve keten gibi doğal takviye malzemeleri kullanarak kompozitler üretmeyi hedeflemektedir (Rahman ve ark., 2023). Ancak Ford'un ana hedefi geleneksel plastikleri PLA ile değiştirmektir (*Automotive*, 2010). Dolayısıyla biyokompozitler, özellikle otomotiv sektöründe

oldukça büyük üne kavuşmuş durumdadır ve gelecekte biyokompozit kullanan sektör çeşitliliğinin artması beklenmektedir.

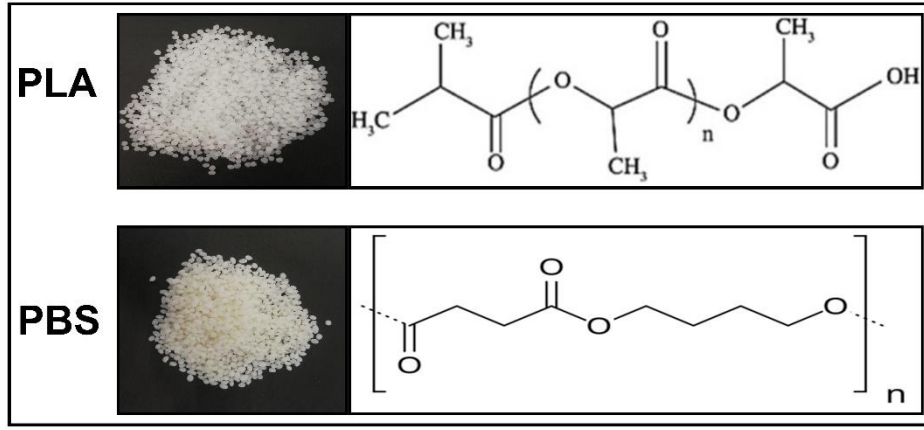
2. Çalışmanın Amacı ve Yapısı

Çalışmamızın genel amacı, otomotiv endüstrisi için biyolojik olarak parçalanabilir polimer kompozitlerle yüksek miktarda yük taşıma kapasitesi gerektirmeyen otomobil iç mekan parçalarının (araç torpido gözü, kol dayanağı, araç kapı panelleri, araç koltuklarının plastik bileşenleri ve bazı metal parçalar) nasıl üretileceği ve ikame edileceği konusunda literatüre ve endüstriye fikir ve rehberlik sağlamaktır. Bu bağlamda, bu çalışmada sunulan verilerin yeniliği hem malzeme hem de teknolojik ikamelerin bir kombinasyonu yoluyla otomotiv sektörü için sürdürülebilirlik sorununu ele almaktadır. Ayrıca çalışmamızda, klasik üretim yöntemlerinin dışında kalan yöntem ve teknikleri içeren bir dizi uygulama gerçekleştirilmiş ve sonuçları tartışılmıştır.

Klasik sıkıştırma kalıplama yöntemlerinde, granüler polimerin sıcak pres altında ezilerek polimerlerin plaka ve/veya film yapısı oluşturulması işlemini içerir. Ancak, çalışmamızda, daha homojen bir plaka yapısı elde etmek için, 2 mm kalınlığındaki kalıplarda enjeksiyon kalıplama yoluyla ince plakalar elde edildi. Ayrıca, üretim sürecinde ek bir film, bağlayıcı veya yapıştırıcı madde veya yöntem kullanılmamıştır. Doğrudan plaka ve mat fiberleri, sıcak pres altında sıkıştırma kalıplamaya tabi tutuldu. Bunlara ek olarak, literatürde belirtildiği gibi, safsızlıklardan arındırmak ve polimer penetrasyonunu geliştirmek için keten, NaOH (alkali) ile yüzey işlemine tabi tutuldu (Borchani ve ark., 2015; Elen ve ark., 2023; Xia ve ark., 2016). PLA poli(bütlen süksinat) (PBS) plakalar, literatürde belirtildiği gibi (Chang ve ark., 2022; Elen ve ark., 2023; Yıldırım, 2024; Zhang ve ark., 2022), PLA'nın kırılkan yapısını azaltmak için %20 oranında PBS eklenerek oluşturuldu. PLA ve PLA+PBS plakalarının katmanları ile alkali ile işlenmiş ve işlenmemiş fiberler, sıcak preste sıkıştırılarak belirlenmiş uygun sıcaklık ve bekleme süresinde kompozitleri elde edildi. Uygun sıcaklık ve bekleme süresi belirlendikten sonra kompozitler oluşturuldu. Ardından kompozitlere uygulanan test ve analizler değerlendirildi ve raporlandı.

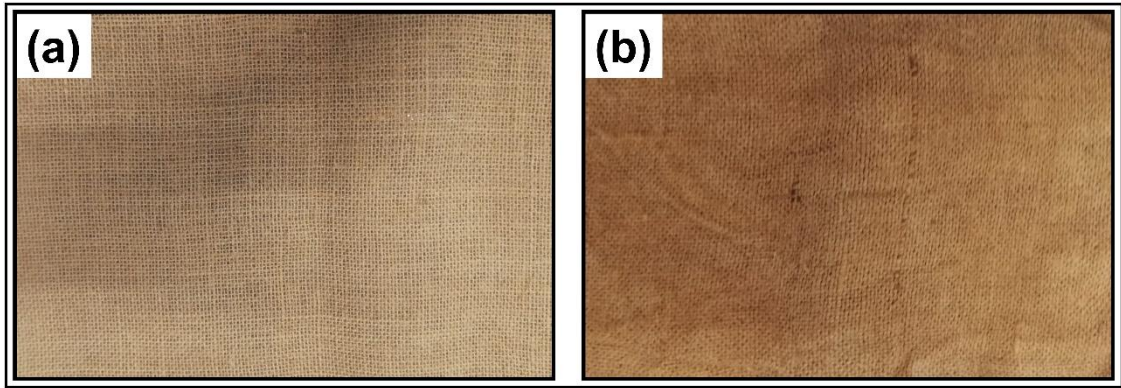
3. Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmalarda kullanılan PLA (Luminy LX175 Total Corbion) Kumru Kimya, Türkiye tarafından tedarik edilmiştir (Şekil 1). Kullanılan PLA'nın yoğunluğu $1,24 \text{ g cm}^{-3}$ 'tür ve camsı geçiş sıcaklığı 55 °C – 60 °C aralığındadır. Karışımda kullanılan Bio-PBS (PTT MCC Biochem) PTT MCC BIOCHEM CO., LTD., Tayland tarafından tedarik edilmiştir (Şekil 1); yoğunluğu $1,24 \text{ g cm}^{-3}$ 'tür ve erime noktası 84 °C 'dir.



Şekil 1. PLA ve PBS polimerlerinin granül formları ve kimyasal formülleri.

Çalışmada kullanılan keten hasır elyafı (Şekil 2(a)) 4D Makine ve Teknoloji şirketinden tedarik edilmiştir. Keten hasır elyafı önce saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Bu temizleme işleminden sonra, ortam sıcaklığında 30 dakika boyunca %5'lik NaOH çözeltisine daldırılmış ve pH seviyesi yaklaşık 7,0'a ulaşana kadar akan su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından fiberler 80 °C'de fırında 48 saat kurutulmuştur (Sawpan ve ark., 2011) (Şekil 2(b)).



Şekil 2. Keten mat fiberinin, (a) yüzey işlemsiz, (b) yüzey işlemlili görünümü.

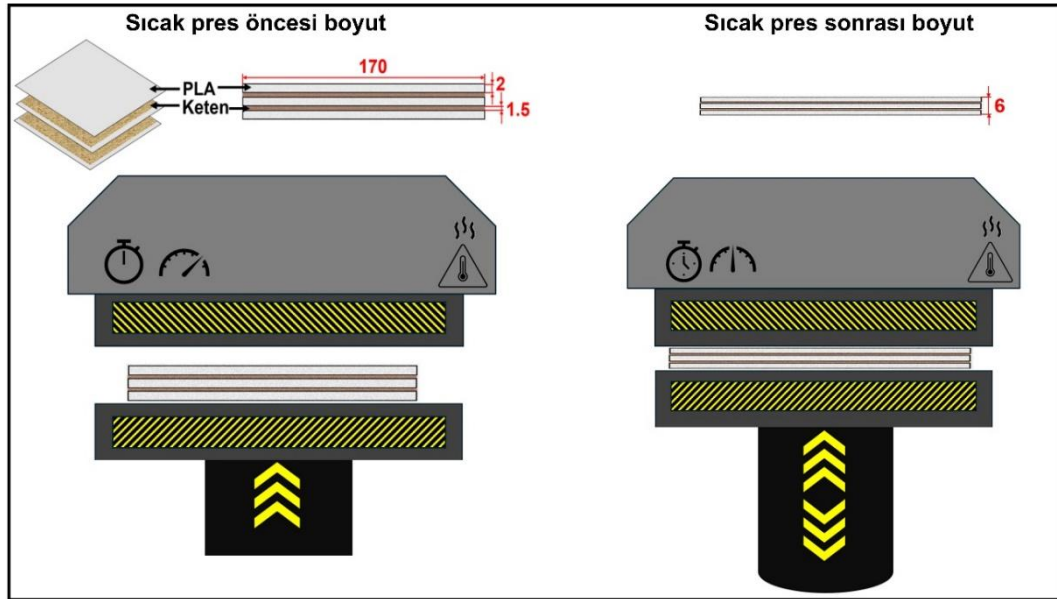
Yüzey işlemsiz fiberlerin ve yüzey işleminin fiberlerin kimyasal özellikleri üzerindeki etkilerini değerlendirmek için FT-IR kullanılmıştır. FT-IR spektrum analizi, bir FT-IR Thermo Scientific, Nicolet iS50 Model spektrometri kullanılarak yapılmıştır. Numuneler, 700 ile 3500 cm⁻¹ arasındaki dalga sayıları üzerinde taranmıştır.

PLA ve PLA+20% PBS plakaları, Akort Ortopedik Ayak Bakım Ürünleri Ltd. Şti. Türkiye'de endüstriyel üretim için tasarlanmış Sole Shoe enjeksiyon kalıplama makinesinde üretilmektedir. Plakalar, 180 °C enjeksiyon sıcaklığına ve 2 mm kalıp boşluğuna ve 200 mm x 150 mm en boy oranına sahip bir alüminyum kalıpta kalıplanarak elde edilmiştir. Tablo 1, kompozitlerin bileşimini göstermektedir.

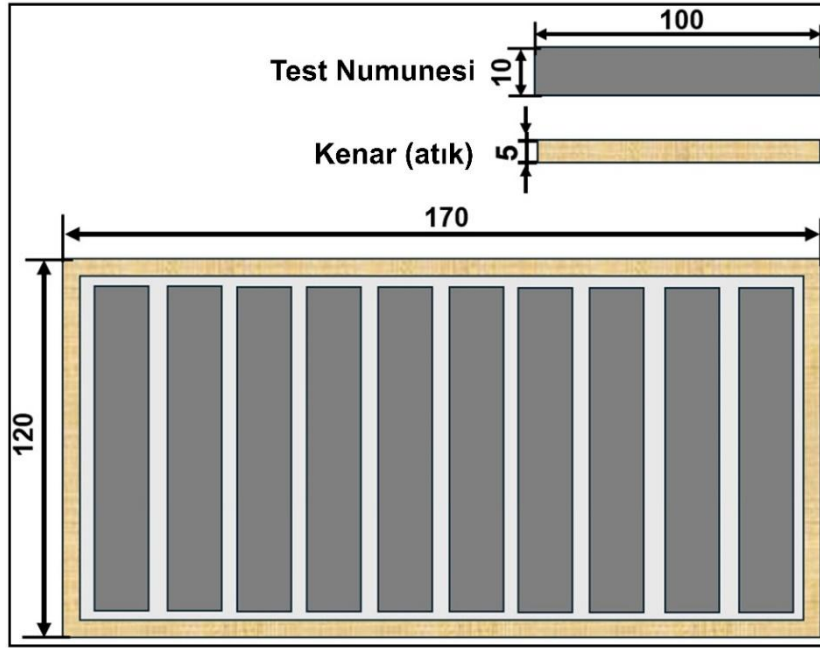
Tablo 1. Biyokompozit üretiminde kullanılan malzeme çeşitleri ve yüzdeleri.

Malzeme Adı	Kod	Kompozisyon ve (%) Ağırlık		
		Fiber	NaOH	PBS
Saf PLA	PLA	-	-	-
PLA / Keten	PLA+F	Mat Fiber	-	-
PLA / Keten (NaOH)	N-PLA+F	Mat Fiber	5	-
PLA / PBS / Keten	PLA+PBS+F	Mat Fiber	-	20
PLA / PBS / Keten (NaOH)	N-PLA+PBS+F	Mat Fiber	5	20

Sabit bir sıkıştırma kuvvetinde (0,5 MPa) ideal yapışma sıcaklığını belirlemek için, üretilen plakalar ve mat fiberleri çeşitli sıcaklıklarda ve sürelerde sıcak pres altında bir dizi teste tabi tutuldu. Ketenin bozulmasını önlemek için deneysel sıcaklıklar 120°C-160°C arasında tutuldu. Denemeler sonunda, uygun yapışmayı sağlayan kompozitlerin üretim sıcaklığı ve süresi 50 saniye boyunca 160 °C olarak belirlendi ve tüm üretimler aynı sıcaklıklarda ve sürelerde gerçekleştirildi. Sıkıştırma kalıplama sırasında kalıba yapışmayı önlemek için yağlı kağıt kullanıldı. Elde edilen kompozitlerin son boyutları (genişlik x uzunluk x kalınlık) 170 x 120 x 6 idi (Şekil 3).

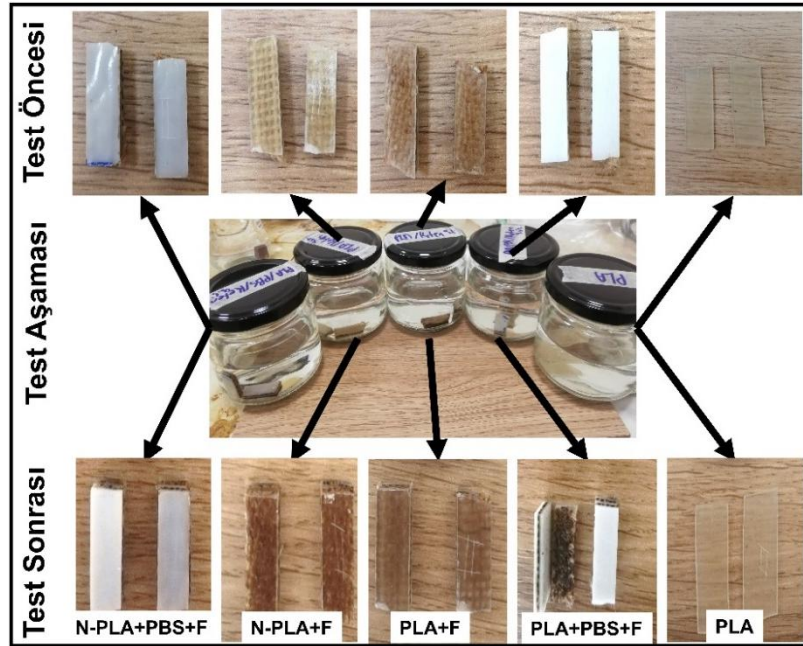
**Şekil 3.** Sıcak presin şematik görünümü ve sıcak pres öncesi ve de sonrası kompozit boyutları.

Kompozitler sıcak prestan çıkarıldıktan sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Kompozitler Şekil 4'te gösterildiği gibi hassas kesimle 10mmx100mm (1/10) boyutlarında kesildi ve test numuneleri hazırlandı. Kompozitler üretimden teste kadar kuru ve temiz alanlarda zipli poşetlerde saklandı.



Şekil 4. Test ve analiz için numune alınan yerler ve numune boyutları.

Saf PLA ve PLA biyokompozit numuneleri üzerindeki su emiliminin etkisi ASTM D570-98'e göre araştırıldı. Numuneler 70 °C'de fırın içerisinde 24 saat tutularak nemi alınmış ve ardından 0,0001 gr hassasiyete sahip terazide (W_i) tartılmıştır. İlk tartım sonrası numuneler oda sıcaklığında suya daldırılarak 30 günlük süre boyunca suda bekletilmiştir (Şekil 5). Su emme testi süresince 3 gün arayla su içerisinden alınıp, yüzeyleri pamuklu kumaşla silinmiş ve hemen ardından (W_s) tartılmıştır.



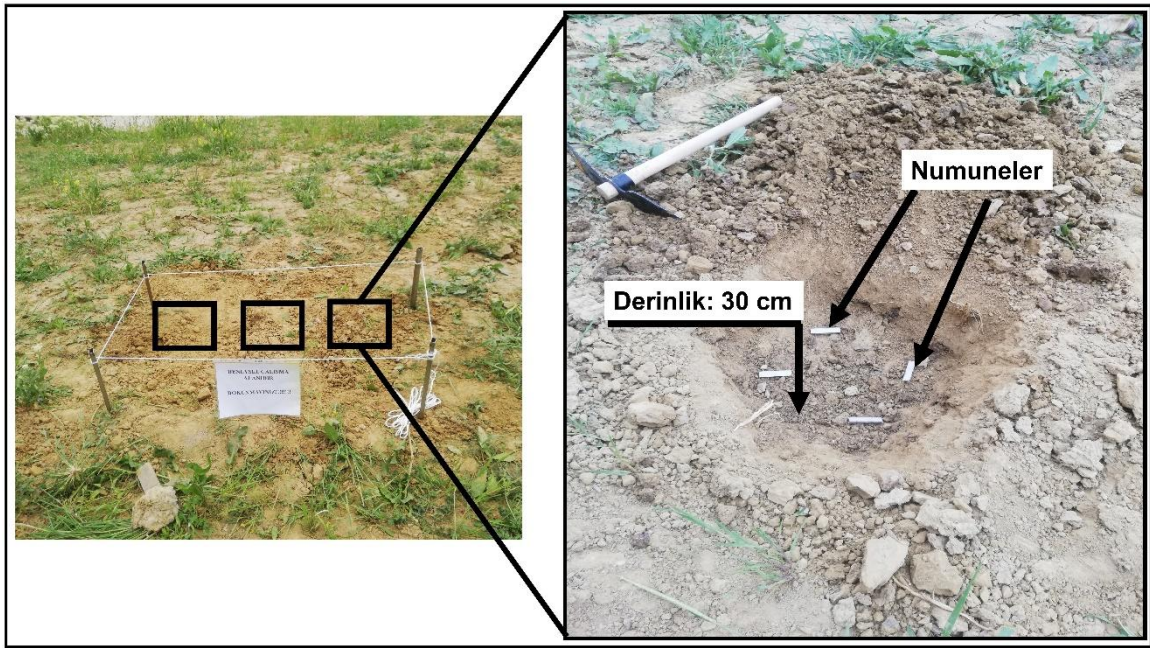
Şekil 5. Su emme testi ve test öncesi ve de test sonrası numunelerin görünümü.

Su emme sonrası numunelerdeki su emilim miktarı ağırlık farkı ile hesaplanmıştır. Su emilimi ile meydana gelen ağırlık artışının yüzde (%) olarak (W_{suemme}), Denklem (1)'e göre hesaplanmıştır.

$$W_{suemme}(\%) = \frac{W_i - W_s}{W_s} \times 100 \quad (1)$$

burada W_i başlangıç ağırlığı, W_s daldırma sonrası ağırlık olarak tanımlanmıştır.

Biyokompozitler, doğal biyolojik bozunmasını tespit etmek için toprağa gömme testi ile biyobozunma açısından incelenmiştir. Toprakta bozunma testi, 50x10x6 mm boyutlarında numuneler hazırlanarak doğal ortamda ve %25-30 arasında nem içeriğine sahip bir bölgede (41°12'22.4"N 32°39'36.8"E koordinatlı) 100 gün boyunca gerçekleştirilmiştir (Şekil 6).



Şekil 6. Toprağa gömme testinin yapıldığı bölge ve biyokompozit numuneler.

Numuneler 10 günde bir topraktan çıkarılarak ölçümler yapılmıştır. Her aşamada, yüzeyindeki toprak kalıntılarını kaldırmak için numuneler dikkatlice su ile temizlendi. Tutarlı bir ağırlık elde etmek için, numuneler 60 °C'de fırında kurutuldu. Test öncesi ve sonrası kilo kaybı ölçüldü. Tartım sonrası numunelerin ağırlık değişimi (bozunma derecesi ($\Delta m_{bozunma}$)) aşağıdaki eşitlik Denklem (2) kullanılarak belirlendi:

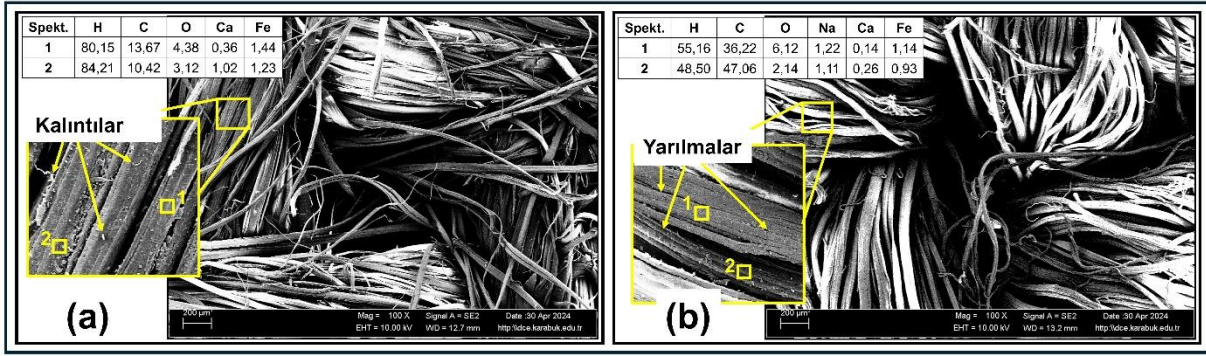
$$\Delta m_{bozunma}(\%) = \frac{\Delta m_i - \Delta m_s}{\Delta m_i} \times 100 \quad (2)$$

burada, $\Delta m_{\text{bozunma}}$ numune ağırlığının değişimini (bozunma derecesi), Δm_i numunelerin başlangıç ağırlığının ortalamasını ve Δm_s numunelerin son ağırlığının ortalamasını (toprak gömülme periyodunun sonunda) temsil eder.

4. Deneysel Sonuçlar

Şekil 7’de yüzey işlemi uygulanmamış ve alkali yüzey işlemi uygulanmış keten mat fiber yüzeylerinin SEM morfolojisi sunulmaktadır. İşlemsiz elyafların üzerinde safsızlıklar olduğu ve çaplarının işlem görmüş elyafların çapından daha büyük olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 7(a)). Ayrıca yüzeyleri daha doğrusal bir görüntü sergilediği tespit edilmiştir.

Keten fiberlerine uygulanan alkali yüzey işleminin boyut ve yüzey görünümünü değiştirdiği, dalgalanmalar ve yarılmaların meydana geldiği gözlenmiştir (Şekil 7(b)).



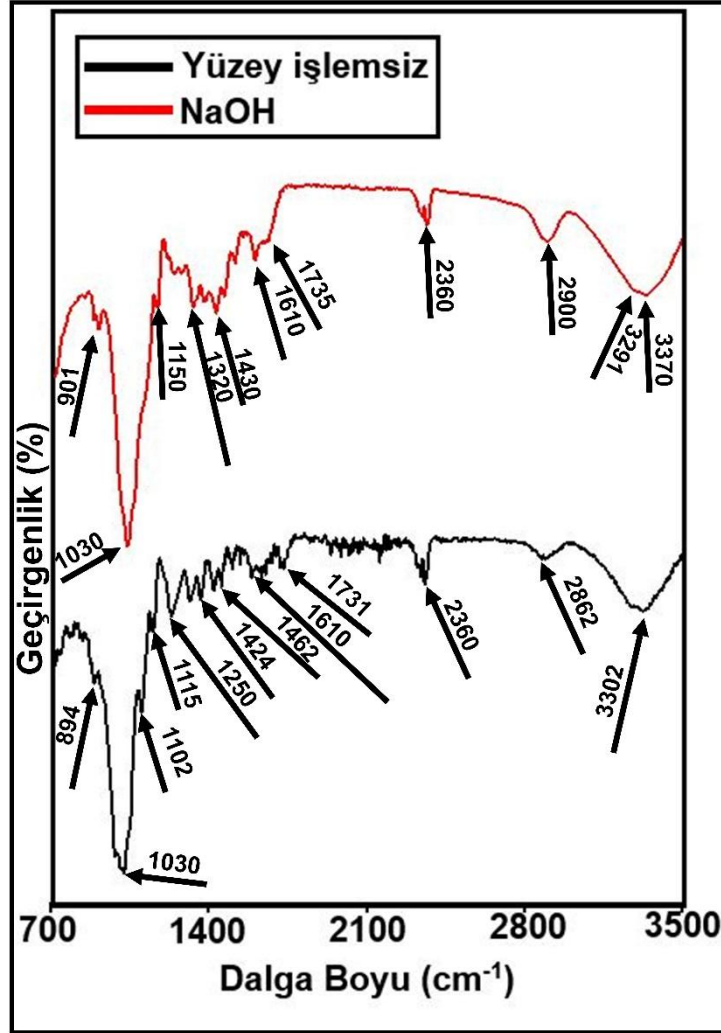
Şekil 7. Keten mat fiberlerinin (a) Yüzey işlemsiz, (b) yüzey işlemi uygulanmış hallerine ait SEM görüntüleri ve EDX analizleri.

Kompozitlerin üretiminde kullanılan mat keten fiberlerinin kimyasal yapısı ve uygulanan yüzey işleminin fiberlerin kimyasal yapısına etkisi FT-IR analizi ile tespit edilmiş ve elde edilen analiz sonucu Şekil 8’de verilmiştir.

Keten fiberi esas olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşur. Gözlemlenen FT-IR spektrumları bu bileşenlere atfedilebilir (Jandas ve ark., 2012). C–O–C ve C–O gerilmesi 1030 ve 1150 cm^{-1} ’de ortaya çıktı. 1610 cm^{-1} ’deki tepe noktası esas olarak selüloz zincirine ait afiberatik karboksilik asit ve keton grubunun C=O gerilmesine atfedilir (Xia ve ark., 2016). –C–H emilimi keten fiberinin selülozunda yaklaşık 2900 cm^{-1} ’de ortaya çıktı. Ayrıca yaklaşık 3400 cm^{-1} ’deki tepe noktası selüloz zincirindeki D-piran glikozunun –OH gerilmesi idi (Ray ve Sarkar, 2001). 1735 cm^{-1} ’deki bandın hemiselüloz ve lignine ait olan aldehit karbonilin C=O gerilmesine karşılık geldiğine dikkat etmek önemlidir (Hassan ve ark., 2000; Matuana ve ark., 2001). 1735 cm^{-1} ’deki bandta küçük bir pik ortaya çıkmıştır. Bu durumun nedeni; alkali işlem sonucunda ester bağları kırılıp karboksilatlar dönüşebilir. Ancak yıkama sırasında bu karboksilatlar asidik ortamda tekrar

esterleşebilir veya kısmen serbest asit haline geçebilir ve karbonil grup olmasa dahi karbonil sinyali verebilir.

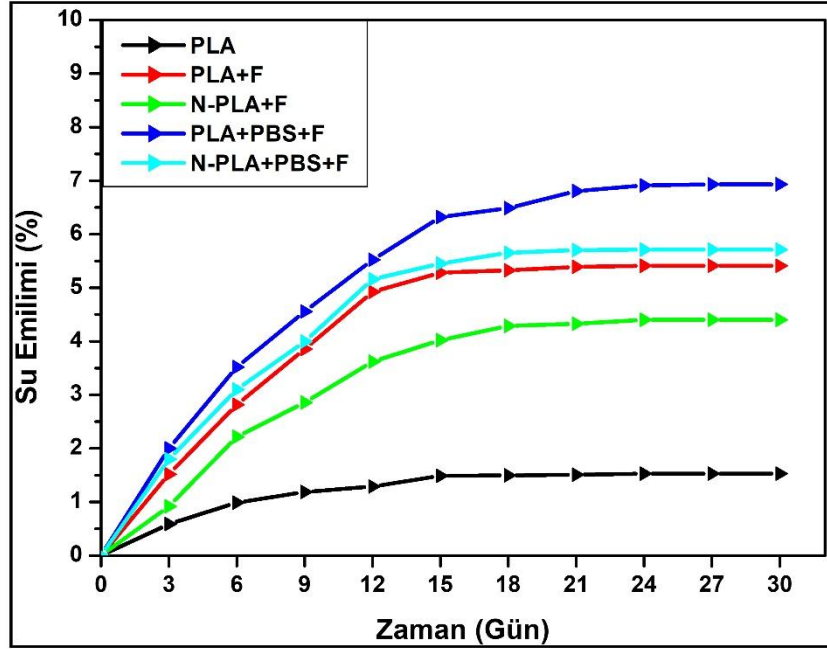
alkali yüzey işlemi görmüş fiberde kaybolduğu açıktır; bu, keten fiberinin hemiselüloz ve lignininin NaOH çözeltisinde çözüldüğünü gösterir (Alvarez ve Vázquez, 2006).



Şekil 8. FT-IR analizi.

Şekil 9, yüzey işlemi uygulanmamış ve yüzey işlemi uygulanmış keten fiberi ile PLA eklenerek yapılan kompozitlerin su emilim davranışı üzerindeki etkisini göstermektedir. 30 günlük testten sonra, saf PLA'daki su emilimi, hidrofobik yapısı nedeniyle %1,32 idi. Keten fiberi, çok miktarda hidroksil grubu içerdiği için hidrofiliktir. Fiber içeriği, PLA'nın nispeten düşük bir su emilim kapasitesine sahip olması nedeniyle kompozitlerin su emilimini etkileyen birincil unsurdur (Anuar ve ark., 2012). Keten fiberinin sahip olduğu güçlü hidrofilik etkisi ile fiberlere uygulanan yüzey işlemi, su emilim oranında hızlanmaya neden olmuştur. Bu nedenle, ilk 12 gün boyunca önemli ölçüde fazla su emilimi gerçekleşti ve daha sonra tüm kompozitlerde stabil hale geldi. Kompozite eklenen fiberlerin yüzey işleminin ve PBS polimerin ilavesi ile meydana gelen kimyasal karışımların

kompozitlerdeki su emilim miktarını artırdığı gözlemlenmiştir. Bu bağlamda en yüksek su emilimi %6,9 ile PLA+PBS+F kompozitinde gözlenmiştir. N- PLA+PBS+F kompoziti ise %5,7 ile en yüksek ikinci kompozit olmuştur. PLA+F ve N-PLA+F kompozitleri ise sırasıyla %5,4 ve %4,4 oranında su emilimi sergilemiştir.

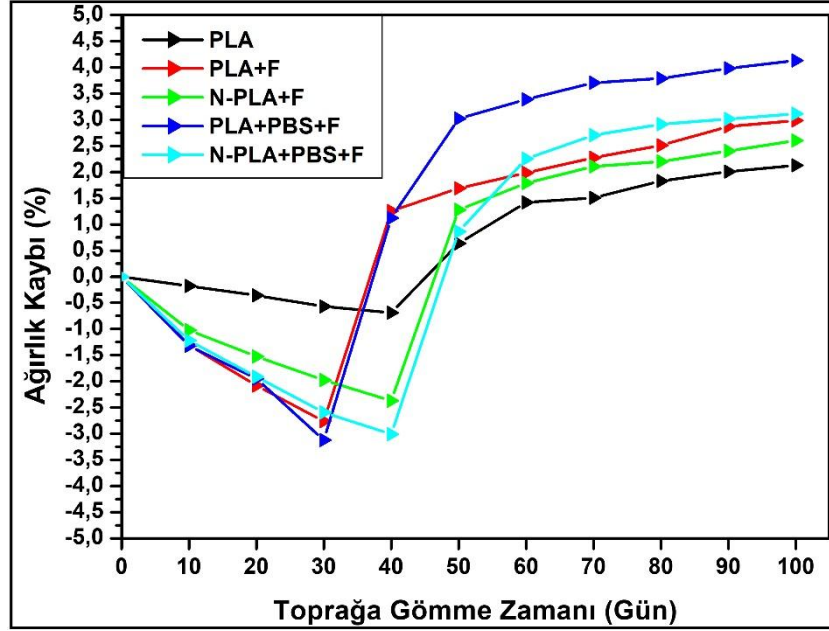


Şekil 9. PLA ve PLA biyokompozitlerinin su emilim oranları.

Biyokompozitler neme maruz bırakıldığında, polimer zincirleri arasındaki boşluklardan su molekülleri doğrudan nüfuz eder ve hidrofilik özellikteki keten fiberlerin nem emilimine neden olur (Elen ve ark., 2023). Emilen nem sonrası kompozitler şişerler. Fiberlerde de meydana gelen şişmesinin bir sonucu olarak, ana matriste mikro çatlaklar oluşur. Keten fiberinde bulunan yüksek orandaki selülozlar, fiberlerin şişmesi ile ortaya çıkan mikro çatlaklar yoluyla arayüze daha fazla su taşınımı sağlar, bu da kompozitin bozulmasına yol açmaktadır (Bismarck ve ark., 2002). Mikro çatlaklar, yetersiz yapışma nedeniyle fiber-matris arayüzeyinde oluşan kusurlara ve boşluklara su moleküllerini taşırlar (Carvalho ve ark., 2013). Ayrıca, keten fiberinin hidrofilik yapısının yanı sıra, kompozit üretim esnasında meydana gelen boşluk içeriği, gözenekler de artan su emilimi için önemli nedenler arasında sayılabilir (Siva ve ark., 2021).

Bozunma testi ortalama %30 nem oranına sahip toprakta ve doğal ortamda (41°12'25.6"N 32°39'40.6"E koordinatlarında) gerçekleştirilmiştir. İlk 30-40 günlük periyotlarda tüm numunelerde bir ağırlık artışı görülmüştür (Şekil 10). Bunun nedeni, neme maruz kalan kompozitin yapısında bulunan ve hidrofilik özelliğe sahip olan keten fiberinin şişmesidir. Ayrıca, fibere uygulanan yüzey işlemiyle yüzeyleri pürüzlendirilen fiberin hidrofilik özelliğini artırdığı söylenebilir. Bununla birlikte, ketenin yüksek selüloz içeriği fiberlerin şişmesine, bunun sonucu olarak mikro çatlaklar oluşmasına

ve arayüze daha fazla su girmesine neden olmaktadır. Bu durum ise kompozitin bozunmasını hızlandıran şişme gerilmelerine yol açar (Bismarck ve ark., 2002). Ardından hızlı bir bozunma süreci başlar. Dolayısıyla Şekil 10 incelendiğinde 30-40 gün sonrası artan bir ağırlık kaybı gözlenmiştir.

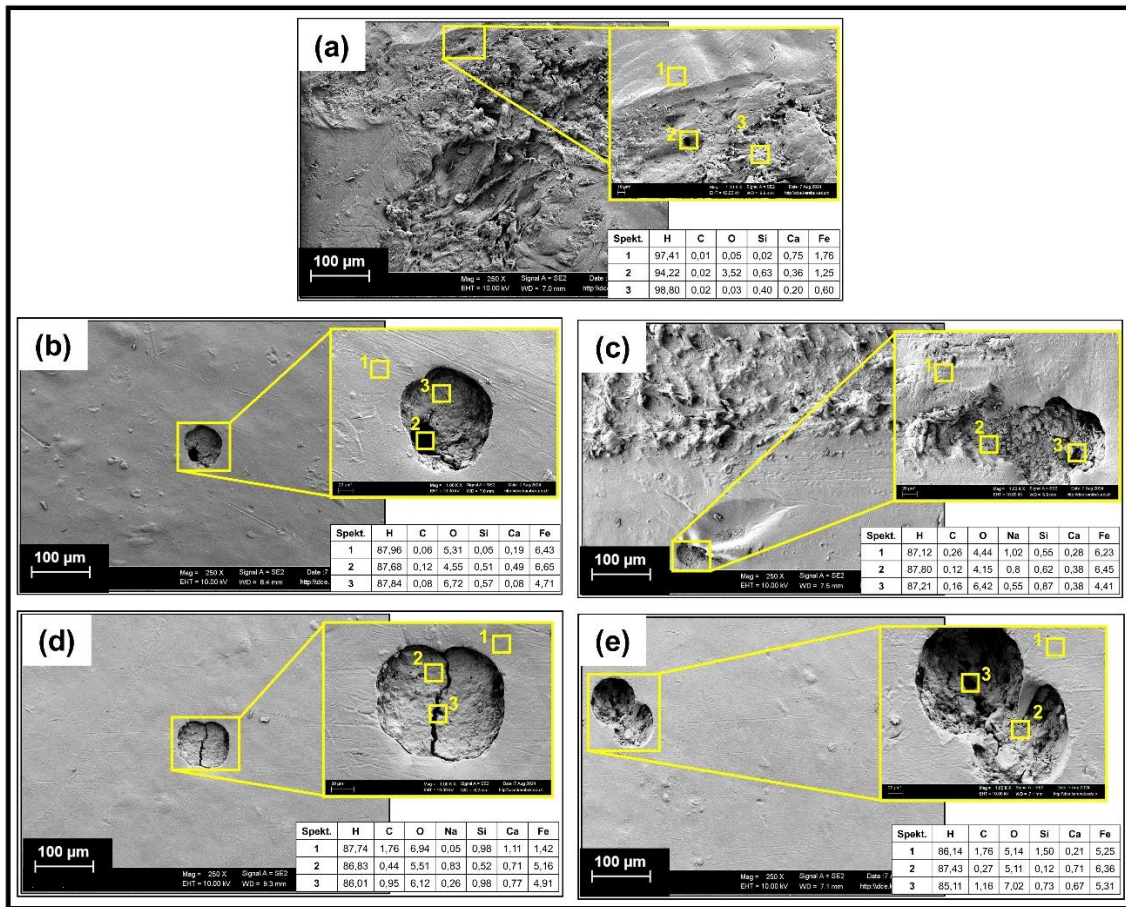


Şekil 10. Biyokompozitlerin toprakta bozunma sonrası ağırlık kayıpları.

Kompozitin çatlaması devam ettikçe, artan mikro çatlaklar yoluyla nem transferi aktif hale gelir (Dhakal ve ark., 2007). Daha sonra, su moleküllerinin arayüze saldırması, elyaf ve matrisin ayrılmasına neden olur (Marom, 1985). Şekil 11 incelendiğinde, biyokompozitlerin bozunma yüzeyleri SEM görüntülerinde mikro çatlaklar ve çukurlaşmaların meydana geldiği gözlenmiştir. (Valapa ve ark., 2016) çalışmasında, laboratuvar ortamında bozunma özelliklerini incelediği PLA yüzeyinde çukurlaşmalar rapor etmiştir. (Chomnutcha Boonmee, 2016) çalışmasında, 90 gün boyunca toprak ve çamur ortamında biyobozunurluk testi uyguladığı PLA yüzeyinde birçok gözenek, çatlak ve düzensiz pürüzlülük tespit etmiştir. Bu durum, toprak ortamında PLA moleküllerinin hidrolitik bozunmasından kaynaklanmaktadır (Erkul ve Uçaroğlu, 2023). Dolayısıyla topraktan alınan nem, PLA yapısında bulunan ester grubunu daha da hidrolize eden PLA matrisine nüfuz etmektedir (Palai ve ark., 2021). Topraktaki nemin dışında bulunan diğer bileşenler de kompozitin bozunma sürecini destekler. Çünkü mantarların, bakterilerin, mayaların ve birçok enzimlerin, plastiği bir besin kaynağı olarak kullandığı ve orijinal formun yok olduğu süreç olarak tanımlanan biyolojik bozunma (Gautam ve Kaur, 2013), plastiğin yüzeyinde ve/veya içinde büyüyen mikrobiyal aktivitenin bir sonucu olarak meydana gelir (Mohee ve ark., 2008). Dolayısıyla literatürde birçok araştırmacı (Itävaara ve ark., 2002; Karamanlioglu ve Robson, 2013; Martucci ve Ruseckaite, 2015) tarafından da belirtilmiş olan, PLA'nın bozunma mekanizmasında genel olarak sürecin başlangıcı

aşamasında basit kimyasal hidrolizlerin ve ardından mikrobiyal aktivitelerin etki etmesi, PLA ve PLA esaslı biyokompozitlerin bozunma sürecini tanımlayan en net ifadedir.

Ayrıca polimerlerin biyolojik olarak bozunması için pH, sıcaklık, nem seviyesi ve oksijen içeriği de oldukça önemli çevresel parametrelerdir (Fotopoulou ve Karapanagioti, 2019; Massardier-Nageotte ve ark., 2006). Kompozitlerin ve fiberlerin EDX analizleri (Şekil 11 ve Şekil 7) incelendiğinde yapıda oksijen ve hidrojen varlığı gözlenmiştir. EDX alınan bazı bölgelerde nispeten oksijen oranı düşükken hidrojen oranının yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum, PLA ana matrisinin elyaf yüzeyini tam olarak ıslatamaması (Siva ve Valarmathi, 2019) nedeniyle hava dolu boşlukların oluşmasından (Siva ve ark., 2021) kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 11. Toprakta bozunma sonrası (a) PLA, (b) PLA+F, (c) N-PLA+F, (d) PLA+PBS+F, (e) N-PLA+PBS+F biyokompozitlerin bozunma yüzeylerine ait SEM görüntüleri ve EDX analizleri.

5. Sonuçlar

Bu çalışmada enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilmiş %80/%20 PLA/PBS matris, alkali muamelesi görmüş keten kullanılarak 160 °C’de sıkıştırma kalıplama yöntemi ile PLA/PBS/keten biyokompozitler üretilmiştir. Üretilen kompozitlerin nem emme kapasiteleri ve doğal toprakta biyobozunma kapasiteleri incelenmiştir. Yapılan test ve analizlerin sonucunda:

1. Keten elyafa uygulanan alkali muamelesi sonrasında elyaf yüzeyinde bulunan safsızlıklar, istenmeyen ligin, mumsu yapılar uzaklaştırılmış ve fibrilasyon sağlanmıştır.
2. FT-IR spektrumları incelendiğinde, işlenmemiş keten fiberinin 1731 cm^{-1} dalga boyunda görülen pektin-mumunun varlığı, NaOH yüzey işlemiyle fiber yüzeyinden uzaklaştırılmıştır. Bu, asetil ester grubunun hemiselüloza bağlandığını ve onu fiber yüzeyinden ayırdığını göstermektedir.
3. Su emme testi sonucu en yüksek nem emme kapasitesine sahip biyokompozitin PLA+PBS+F en düşük nem emme kapasitesine sahip biyokompozitin N-PLA+F olduğu gözlemlenmiştir.
4. Toprakta bozunma testi sonucu en yüksek bozunma gerçekleşen biyokompozitin PLA+PBS+F en düşük bozunma gerçekleşen biyokompozitin N-PLA+F olduğu gözlemlenmiştir.

Su emme ve toprakta bozunma testi sonrası, yüzey işlemi yapılmış keten elyafın matris ile iyi bir arayüzey yapışmasına sahip olmasının suyun kompozitin içine nüfuz etmemesi açısından da önemli olduğu gözlemlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP) KBÜBAP-24-YL-040 projesi kapsamında desteklenmiştir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Alvarez, V. A., and Vázquez, A. (2006). Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of MaterBi-Y/sisal fiber composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(10), 1672-1680. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.10.005>
- Anuar, H., Zuraida, A., Kovacs, J. G., and Tabi, T. (2012). Improvement of Mechanical Properties of Injection-Molded Polylactic Acid–Kenaf Fiber Biocomposite. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 25(2), Article 2. <https://doi.org/10.1177/0892705711408984>
- Automotive: Green gets in gear - Canadian Plastics. (2010, Ekim). <https://www.canplastics.com/features/automotive-green-gets-in-gear/>
- Bajpai, P. K., Singh, I., and Madaan, J. (2014). Development and characterization of PLA-based green composites: A review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 27(1), Article 1. <https://doi.org/10.1177/0892705712439571>
- Bismarck, A., Aranberri-Askargorta, I., Springer, J., Lampke, T., Wielage, B., Stamboulis, A., Shenderovich, I., and Limbach, H.-H. (2002). Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; Surface properties and the water uptake behavior. *Polymer Composites*, 23(5), 872-894. <https://doi.org/10.1002/pc.10485>
- Borchani, K. E., Carrot, C., and Jaziri, M. (2015). Untreated and alkali treated fibers from Alfa stem: Effect of alkali treatment on structural, morphological and thermal features. *Cellulose*, 22(3), 1577-1589. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0583-5>
- Bulota, M., and Budtova, T. (2015). Highly porous and light-weight flax/PLA composites. *Industrial Crops and Products*, 74, 132-138. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.04.045>
- Carvalho, L. H., Canedo, E. L., Farias Neto, S. R., de Lima, A. G. B., and Silva, C. J. (2013). Moisture Transport Process in Vegetable Fiber Composites: Theory and Analysis for Technological Applications. İçinde J. M. P. Q. Delgado (Ed.), *Industrial and Technological Applications of Transport in Porous Materials* (ss. 37-62). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-37469-2_2
- Chang, F.-L., Hu, B., Huang, W.-T., Chen, L., Yin, X.-C., Cao, X.-W., and He, G.-J. (2022). Improvement of rheology and mechanical properties of PLA/PBS blends by in-situ UV-induced reactive extrusion. *Polymer*, 259, 125336. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125336>
- Chomnutchai Boonmee, C. K. (2016). Degradation of Poly(lactic acid) under Simulated Landfill Conditions. *Environment and Natural Resources Journal*, 14, 2. <https://doi.org/10.14456/ENNRJ.2016.8>
- Couture, A., Lebrun, G., and Laperrière, L. (2016). Mechanical properties of polylactic acid (PLA) composites reinforced with unidirectional flax and flax-paper layers. *Composite Structures*, 154, 286-295. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.07.069>
- Dhakal, H. N., Zhang, Z. Y., and Richardson, M. O. W. (2007). Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Science and Technology*, 67(7), 1674-1683. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.06.019>
- Durante, M., Formisano, A., Boccarusso, L., Langella, A., and Carrino, L. (2017). Creep behaviour of polylactic acid reinforced by woven hemp fabric. *Composites Part B: Engineering*, 124, 16-22. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.05.038>
- Elen, N. Ç., Yıldırım, M., and Kanbur, Y. (2023). Tribological properties of hemp fiber reinforced polylactic acid bio-composites: Effect of different types of modification methods. *Functional Composites and Structures*, 5(1), 015009. <https://doi.org/10.1088/2631-6331/acbf9d>
- Erkul, Ş. N., and Uçaroglu, S. (2023). Topraklarda Polilaktik Asitin (PLA) Biyobozunması. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 28(1), 25-40. <https://doi.org/10.17482/uumfd.1246168>
- Farag, M. M. (2017). Design and Manufacture of Biodegradable Products from Renewable Resources. İçinde *Handbook of Composites from Renewable Materials* (ss. 111-131). John Wiley and Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781119441632.ch23>
- Fotopoulou, K. N., and Karapanagioti, H. K. (2019). Degradation of Various Plastics in the Environment. İçinde H. Takada and H. K. Karapanagioti (Ed.), *Hazardous Chemicals Associated with Plastics in the Marine Environment* (ss. 71-92). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-93-8043-201-1_11
- Gautam, N., and Kaur, I. (2013). Soil burial biodegradation studies of starch grafted polyethylene and identification of *Rhizobium meliloti* therefrom. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 5(6), 147-158. <https://doi.org/10.5897/JECE09.022>

- Gholampour, A., and Ozbakkaloglu, T. (2020). A review of natural fiber composites: Properties, modification and processing techniques, characterization, applications. *Journal of Materials Science*, 55(3), Article 3. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03990-y>
- Gurunathan, T., Mohanty, S., and Nayak, S. K. (2015). A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 77, 1-25. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.06.007>
- Hassan, M. L., Rowell, R. M., Fadl, N. A., Yacoub, S. F., and Christainsen, A. W. (2000). Thermoplasticization of bagasse. II. dimensional stability and mechanical properties of esterified bagasse composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(4), 575-586. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000425\)76:4<575::AID-APP15>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000425)76:4<575::AID-APP15>3.0.CO;2-9)
- Hemath, M., Mavinkere Rangappa, S., Kushvaha, V., Dhakal, H. N., and Siengchin, S. (2020). A comprehensive review on mechanical, electromagnetic radiation shielding, and thermal conductivity of fibers/inorganic fillers reinforced hybrid polymer composites. *Polymer Composites*, 41(10), 3940-3965. <https://doi.org/10.1002/pc.25703>
- Itävaara, M., Karjomaa, S., and Selin, J.-F. (2002). Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions. *Chemosphere*, 46(6), 879-885. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00163-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00163-1)
- Jandas, P. J., Mohanty, S., and Nayak, S. K. (2012). Renewable Resource-Based Biocomposites of Various Surface Treated Banana Fiber and Poly Lactic Acid: Characterization and Biodegradability. *Journal of Polymers and the Environment*, 20(2), 583-595. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0415-8>
- Karamanlioglu, M., and Robson, G. D. (2013). The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil. *Polymer Degradation and Stability*, 98(10), 2063-2071. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.004>
- Lalit, R., Mayank, P., and Ankur, K. (2018). Natural Fibers and Biopolymers Characterization: A Future Potential Composite Material. *Strojnicky Časopis - Journal of Mechanical Engineering*, 68(1), 33-50. <https://doi.org/10.2478/scjme-2018-0004>
- Marom, G. (1985). The Role of Water Transport in Composite Materials. İçinde J. Comyn (Ed.), *Polymer Permeability* (ss. 341-374). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-009-4858-7_9
- Martucci, J. F., and Ruseckaite, R. A. (2015). Biodegradation behavior of three-layer sheets based on gelatin and poly (lactic acid) buried under indoor soil conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 116, 36-44. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.03.005>
- Massardier-Nageotte, V., Pestre, C., Cruard-Pradet, T., and Bayard, R. (2006). Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization. *Polymer Degradation and Stability*, 91(3), Article 3. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.02.029>
- Matuana, L. M., Balatinez, J. J., Sodhi, R. N. S., and Park, C. B. (2001). Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FTIR Spectroscopy. *Wood Science and Technology*, 35(3), 191-201. <https://doi.org/10.1007/s002260100097>
- Mohee, R., Unmar, G. D., Mudhoo, A., and Khadoo, P. (2008). Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 28(9), 1624-1629. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.07.003>
- Moudood, A., Rahman, A., Öchsner, A., Islam, M., and Francucci, G. (2019). Flax fiber and its composites: An overview of water and moisture absorption impact on their performance. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 38(7), 323-339. <https://doi.org/10.1177/0731684418818893>
- Mwaikambo, L. (2006). Review of the history, properties and application of plant fibres. *African Journal of Science and Technology*, 7, 120-133.
- Palai, B., Mohanty, S., and Nayak, S. K. (2021). A Comparison on Biodegradation Behaviour of Polylactic Acid (PLA) Based Blown Films by Incorporating Thermoplasticized Starch (TPS) and Poly (Butylene Succinate-co-Adipate) (PBSA) Biopolymer in Soil. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(9), 2772-2788. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02055-z>
- Prithivirajan, R., Jayabal, S., and Bharathiraja, G. (2015). Bio-based composites from waste agricultural residues: Mechanical and morphological properties. *Cellulose Chemistry and Technology*, 49(1), 65-68. Scopus.
- Rahman, M. Z., Rahman, M., Mahbub, T., Ashiquzzaman, M., Sagadevan, S., and Hoque, M. E. (2023). Advanced biopolymers for automobile and aviation engineering applications. *Journal of Polymer Research*, 30(3), 106. <https://doi.org/10.1007/s10965-023-03440-z>
- Rajeshkumar, G., Arvinth Seshadri, S., Devnani, G. L., Sanjay, M. R., Siengchin, S., Prakash Maran, J., Al-Dhabi, N. A., Karuppiah, P., Mariadhas, V. A., Sivarajasekar, N., and Ronaldo Anuf, A. (2021).

- Environment friendly, renewable and sustainable poly lactic acid (PLA) based natural fiber reinforced composites – A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*, 310, 127483. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127483>
- Ray, D., and Sarkar, B. K. (2001). Characterization of alkali-treated jute fibers for physical and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 80(7), 1013-1020. <https://doi.org/10.1002/app.1184>
- Reddy, A. B., Manjula, B., Jayaramudu, T., Owonubi, S. j., Owonubi, S. j., Sadiku, E. r., Agboola, O., Sivanjineyulu, V., Molelekwa, G. F., and Molelekwa, G. F. (2017). Biocomposites from Renewable Resources: Preparation and Applications of Chitosan–Clay Nanocomposites. İçinde *Handbook of Composites from Renewable Materials* (ss. 275-303). John Wiley and Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781119441632.ch158>
- Roussière, F., Baley, C., Godard, G., and Burr, D. (2012). Compressive and Tensile Behaviours of PLLA Matrix Composites Reinforced with Randomly Dispersed Flax Fibres. *Applied Composite Materials*, 19(2), 171-188. <https://doi.org/10.1007/s10443-011-9189-8>
- Saba, N., Paridah, M. T., and Jawaid, M. (2015). Mechanical properties of kenaf fibre reinforced polymer composite: A review. *Construction and Building Materials*, 76, 87-96. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.043>
- Sawpan, M. A., Pickering, K. L., and Fernyhough, A. (2011). Effect of fibre treatments on interfacial shear strength of hemp fibre reinforced polylactide and unsaturated polyester composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(9), Article 9. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.05.003>
- Siva, R., Sundar Reddy Nemali, S., Kishore kunchapu, S., Gokul, K., and Arun kumar, T. (2021). Comparison of Mechanical Properties and Water Absorption Test on Injection Molding and Extrusion—Injection Molding Thermoplastic Hemp Fiber Composite. *Materials Today: Proceedings*, 47, 4382-4386. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.189>
- Siva, R., and Valarmathi, T. N. (2019). Investigation of use of different volume percentages of cissus quadrangularis natural fiber constitute in epoxy matrix composite. *2019 Fifth International Conference on Science Technology Engineering and Mathematics (ICONSTEM)*, 1, 413-417. <https://doi.org/10.1109/ICONSTEM.2019.8918740>
- Smitthipong, W., Tantatherdtam, R., and Chollakup, R. (2015). Effect of pineapple leaf fiber-reinforced thermoplastic starch/poly(lactic acid) green composite: Mechanical, viscosity, and water resistance properties. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 28(5), 717-729. <https://doi.org/10.1177/0892705713489701>
- Valapa, R. babu, G., P., and Katiyar, V. (2016). Hydrolytic degradation behaviour of sucrose palmitate reinforced poly(lactic acid) nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 89, 70-80. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.04.040>
- Vinod, A., Sanjay, M. R., Suchart, S., and Jyotishkumar, P. (2020). Renewable and sustainable biobased materials: An assessment on biofibers, biofilms, biopolymers and biocomposites. *Journal of Cleaner Production*, 258, 120978. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120978>
- Xia, X., Liu, W., Zhou, L., Hua, Z., Liu, H., and He, S. (2016). Modification of flax fiber surface and its compatibilization in polylactic acid/flax composites. *Iranian Polymer Journal*, 25(1), 25-35. <https://doi.org/10.1007/s13726-015-0395-3>
- Yıldırım, R. (2024). *Lamine edilmiş pla/keten biyokompozit malzemelerin mekanik ve biyobozunurluk özelliklerinin incelenmesi* [M. Sc. Thesis]. Karabük Üniversitesi.
- Zhang, M., Jiang, C., Wu, Q., Zhang, G., Liang, F., and Yang, Z. (2022). Poly(lactic acid)/Poly(butylene succinate) (PLA/PBS) Layered Composite Gas Barrier Membranes by Anisotropic Janus Nanosheets Compatibilizers. *ACS Macro Letters*, 11(5), 657-662. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.2c00139>