

Polilaktik Asit (PLA) Esaslı Organik Takviyeli Kompozitler

Mehmet Altuğ¹

Yakup Yılmaz²

Özet

Bu çalışmada, organik takviye malzemelerinin polilaktik asit (PLA) ile oluşturulan kompozit malzemeler üzerine yapılan çalışmalar incelenmiştir. Organik takviye malzemeler, doğal lifleri, güçlü, hafif ve düşük ağırlıkta, yüksek özgül mukavemete sahip, ucuz, çevre dostu ve doğada biyolojik olarak parçalanabilir özelliklerde olduğundan polimer matrisli kompozitlerde kullanımı yaygındır. Biyo çözümler polimerler teknolojik gelişimin çeşitli alanlarında çok büyük önem teşkil etmektedirler. Bu konudaki çalışmalar gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Biyo çözümler polimerlerden biri olan PLA medikal alanında, paketleme ve ambalaj alanında, çevresel uygulamalarda, tekstil uygulamalarında oldukça etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Genel olarak organik takviyeli kompozitler; lifler, odun, sisal, kenevir, keten, kenaf, bambu, kayısı çekirdeği kabuğu vb. bitki kaynaklı doğal malzemelerden elde edilmektedir. Bu çalışmada, PLA polimer matrisine organik malzemelerin takviyesi ile üretilen kompozit malzemelerin mekanik özellikleri, üretim teknikleri, takviye elamanlarının PLA matrisi üzerine etkileri, ilave edilen takviye oranları, ara yüz malzemelerin etkileri üzerine yapılmış çalışmalar incelenerek, elde edilen bulgular ve sonuçlar derlenmiştir.

Giriş

Polimerler, büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Bu moleküller aynı zamanda hayatımızı da kolaylaştıran son derece önemli yapılardır. Bu yapılar, yiyeceklerimizde, (nişasta, protein), kıyafetlerimizde (poliester, naylon çorap vb), evlerimizde (PVC kapı ve pencereler, duvar boyaları, teflon tencereler)

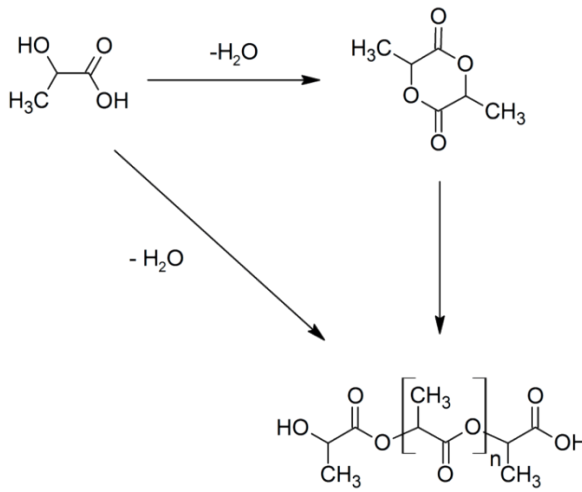
1 Doç. Dr., İnönü Üniversitesi Malatya OSB Meslek Yüksekokulu Malatya/Türkiye, mehmet.altug@inonu.edu.tr, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4745-9164>

2 Makine Mühendisi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malatya/Türkiye, yk.yilmaz4488@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5712-0650>

sıklıkla kullanılmaktadır. Polimerik malzemeler, düşük yoğunluğa, yüksek mekanik dayanıma ve düşük üretim maliyetine sahip olduğundan dolayı, günümüzde en çok tercih edilen ürünler haline gelmiştir.

1. Polilaktik Asit (PLA)

Omurga formülü ($C_3H_4O_2$) ya da $[-C(CH_3)HC(=O)O-]_n$ olan (Şekil 1), su kaybı ile laktik asit $C(CH_3)(OH)HCOOH$ yoğunlaştırmasıyla elde edilmiştir. Ayrıca temel tekrarlayan birimin döngüsel dimeri olan laktit $[-C(CH_3)HC(=O)O-]_2$ 'in halka açma- polimerizasyonu ile de hazırlanabilir.



Şekil 1. Polilaktik asit kimyasal formülü

1.1. PLA Maddesi Nedir?

PLA veya Poliaktik Asit bio bazlı materyallerden çıkarılan dekstroz (şeker)'dan yapılmaktadır. En bilinen bio plastik veya bio polimerdir ve dünya ölçeğinde sadece bir fabrikada üretilmektedir. Natureworks Blair/Nebraska'da 130.000 ton'luk bir fabrikaya sahip olup Ingeo markası altında PLA üretimi yapmaktadır.

1.2. PLA İçeriği Nedir?

PLA, mısır nişastası veya şeker kamışı gibi bir karbonhidrat kaynağının kontrollü koşullar altında fermantasyon yoluyla üretilen bir polyesterdir. Yapı taşları laktik asit veya laktit monomerleri olabilir. Daha sonra PLA'da polimerize olurlar. Başlangıçta, mısır ıslak öğütme işleminden geçer.

1.3. Üretimi

Monomer genellikle mısır, manyok, şeker kamışı veya şeker pancarı posası gibi fermente edilmiş bitki nişastasından yapılır. Çeşitli endüstriyel yollar kullanılabilir (yani yüksek moleküler ağırlıklı) PLA sağlar. İki ana monomer kullanılır: laktik asit ve siklik di-ester, laktit. PLA'ya giden en yaygın yol laktidin çeşitli metallerle (genellikle kalay oktoat) halka açma polimerizasyonu solüsyonda veya süspansiyondadır.

1.4. Kimyasal Özellikler

Laktik asitin doğası nedeniyle birkaç farklı polilaktid formu mevcuttur: poly-L-lactide (PLLA) L, L -laktidin (L -lactide olarak da bilinir) polimerizasyonundan kaynaklanan üründür. PLA, sıcak benzen, tetrahidrofuran ve dioksan içinde çözünür.

1.5. Fiziksel ve Mekanik Özellikler

PLA polimerleri camsı geçiş sıcaklığı 60-65°C, erime sıcaklığı 130-180°C ve gerilme modülü 2,7-16 GPa ile amorf camsı polimerden yarı kristale ve çok kristalli polimere kadar değişir.

1.6. PLA İçin Organik Çözücüler

1.6.1. Etil Asetat

Erişim kolaylığı ve düşük kullanım riski nedeniyle en çok kullanılan kimyasaldır. PLA 3D yazıcı filamentini etilasetata batırıldığında çözülür, bu da onu 3D baskı ekstrüder kafalarını temizlemek veya PLA desteklerini çıkarmak için yararlı bir çözücü yapar.

1.6.2. Propilen Karbonat

Kullanılması gereken diğer güvenli çözücüler arasında etilasetattan daha güvenli olan ancak ticari olarak satın alınması zor.

1.6.3. Piridin

Kullanılabilir ancak bu etilasetat ve propilen karbonattan daha az güvenlidir.

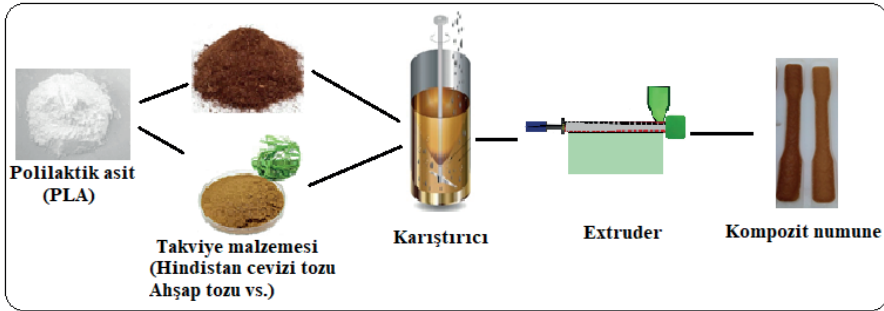
1.6.4. Uygulamalar

PLA masüstü 3D yazıcılar için hammadde malzemesi olarak kullanılır. PLA vücut içerisinde zamanla zararsız laktik aside dönüşür, bu nedenle

ankrajlar, vidalar, plakalar, pimler, çubuklar ve ağ şeklinde tıbbi implantlar olarak kullanılır.

2. Organik Takviye Malzemeleri

PLA matrise ile organik takviye malzemelerden elde edilen kompozit malzemelerin hazırlama aşamaları şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Organik takviyeli kompozit hazırlanışı

2.1. Kenevir

Cannabaceae familyasına ait tek yıllık, çift çenekli ve otsu bir bitki cinsidir. Bitkiler 50 cm'den 3 m'ye kadar büyüebilmektedir. Cinsin gövde kısmı dik ve içi boş olup üzerleri dikenimsi tüylerden dolayı pürtüklüdür. Bitki cinsi eşeylidir ve bitkiler erkek ve dişi olmak üzere ikiye ayrılır. Erkek bitki polen üretirken dişi bitki çiçeklenir ve bazı türlerde yüksek oranda tetrahidrokannabinol (THC) ihtiva eder.

Alao P. F. vd. (2022) çalışmalarında, donmuş ağartılmış kenevir lifi ve PLA'dan biyokompozitler üretmek için etkili bir alkali (NaOH) işlemi ve yangın geciktirici kaplamayı araştırmışlardır. İnceledikleri biyokompozit partilerinin yangın performansını yeni yangın geciktirici (Palonot F1) kaplama ile önemli ölçüde iyileştirildiğini. Bununla birlikte, gerilme mukavemeti önemli ölçüde azaldığını, eğilme özelliklerini sadece hafif bir azalma gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Çoğu durumda, alkali ile muamele edilmiş kenevir lifi içeren biyokompozitler, koni ısıtıcısına 5 dakikalık maruz kalma sırasında tutuşmayı geciktirdiğini tespit etmişlerdir [1].

2.2. Keten

Keten (Latince *Linum usitatissimum*), Ketengiller familyasından keten cinsinin en yaygın türüdür. Haziran-Ağustos ayları arasında ipek gibi,

mavimsi veya sarı renkli çiçekler açan bir bitkidir. 15–60 cm boylanabilir. Tohumu ve lifi için yetiştirilen bitkinin doğal ve kültür formları bulunur.

Beg M.D.H. vd. (2023) çalışmalarında, Yeni Zelanda keteni (harakeke) elyafı ile güçlendirilmiş PLA kompozitleri üzerindeki elyaf işleminin etkilerini araştırmışlardır. Ham elyaf alkali ile sindirildi, ardından ağartıldı ve daha sonra ultrasonikasyon ile modifiye edildi. Alkali işlemi, lignini ve diğer selülozik olmayan bileşenleri ve kısmen ayrılmış lif demetlerini uzaklaştırırken, ağartma lignini daha da uzaklaştırdı ve temel liflerin ayrılmasını iyileştirerek, ağırlıkça %92 selüloz içeriğine sahip mikro lifler sağladığını gözlemlemişlerdir [2].

2.3. Ceviz Kabuğu

Latince adı 'Juglans Regia' olan cevizgiller familyasındadır. Bazı kaynaklara göre cevizin anavatanı İran'ın Ghilan bölgesi olarak gösterilirken bazı kaynaklarda Çin'dir. Ülkemizde Marmara, Ege, Akdeniz ve Karadeniz bölgelerinde ceviz yetiştiriciliği yapılır. Kışın yapraklarını döken, yapraklardan önce açan çiçekleriyle bilinen uzun ömürlü bitkidir.

Yigit ve Karagöz (2021) çalışmalarında, PLA ve CK karışımları eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlamışlar. Ceviz kabuğu (CK) katkılı karışımlar filament haline getirilmek için tekrar öğütücü değirmende kırılmış ve boyutu <40 mikron altına indirmişlerdir. 3D yazıcılarda kullanılması amaçlanan CK esaslı PLA filamentlerin ürün performansını arttırmak, mekanik özelliklerini iyileştirmek ve homojen bir renk dağılımı sağlamak için tanecik boyutunun önemli olduğu, büyük boyutlardaki taneciklerin 3D yazıcının nozulünü tıkadığı ve baskı esnasında problemlere neden olduğu tespit etmişlerdir [3].

2.4. Hindistan Cevizi Lifi

Oldukça parlak, krem-sarı ve kahverengi renkte, yumuşak bir yapıya sahiptir. Yumuşak, elastik ve çabuk kopabilen bir yapıdadır. Tek hücrelidir. Mikroskopta, uzunluğuna ince kurdelele r şeklinde görülür. Olgun liflerde dahi lümen geniş, çeper dardır.

2.5. Ahşap-Odun Tozu/Unu

Öğütülerek ya da diğer oduna dayalı endüstri işlem atıklarından elde edilen, ahşap-odun tozu plastik kompozit üretiminden çeşitli ara ajan malzemeleri ile birlikte dolgu maddesi olarak kullanılır. Ayrıca tekstil endüstrisi, aşındırıcılar ve bir çok çeşitli uygulamalarda katkı maddesi olarak da kullanılır.

Narlıoğlu N. vd. (2021) çalışmasında, kayın odun-unu ile PLA polimeri çift vidalı ekstrüderde karıştırıldıktan sonra 3B yazıcı kompozit filamentten

mekanik test örnekleri yazdırmıştır. Odun-PLA kompozit filamentinden mobilya bağlantı elemanlarının başarılı bir şekilde yazdırılabildiğini ve katman kalınlığının mekanik özellikler üzerinde önemli derece etkili olduğu sonucuna ulaşmıştır [4].

Yaprak Aydın H. ve Altun S. (2020) çalışmalarında, son 10 yılda yapılan odun kökenli takviye elemanlarının PLA polimer matrisine eklenmesi ile elde edilen yeni kompozit malzemelerin özelliklerini araştırmak için yapılan çalışmalar incelemiştir. Odun kökenli kompozitlerin PLA matrisi için dolgu maddesi olarak kullanılması, işleme ekipmanlarının daha az olması nedeniyle birçok avantaj sağladığını yapılan araştırmalar neticesinde anlaşılmıştır. Yapılan birçok çalışmada sertlik, mukavemet, tokluk, boyutsal kararlılık ve aşınma, çürüme, hava ve yangına karşı dirençli olması gibi özelliklerin de geliştirildiği gözlemlenmiştir [5].

Ayılmış N. (2018) çalışmasında, ahşaptan yapılmış 3D baskılı numunelerin yüzey pürüzlülüğü ve ıslanabilirliğine baskı tabakası kalınlığının etkisi 1.75mm olan uñ/PLA filamentini incelemiştir. 3D baskılı numunelerin üretiminde 0,05 mm, 0,1 mm, 0,2 mm ve 0,3 mm olmak üzere dört farklı baskı katmanı kullanmıştır. Numunelerin ıslanabilirliği ve yüzey pürüzlülüğü artan baskı tabakası kalınlığı ile artmıştır. Baskı tabakası kalınlığı azaldıkça baskı süresi artmakta, bu da üretim süresini uzatmakta ve toplam maliyeti yükseltmektedir. Test sonuçlarına ve baskı süresine bağlı olarak, 3D baskılı ahşap/PLA numuneleri için optimum baskı tabakası kalınlığı olarak 0,2 mm tabaka kalınlığını önermiştir [6].

Cuan-Urquizo E. vd. (2022) çalışmalarında, PLA-ahşap malzemeden FDM kullanılarak imal edilen iki farklı kafes yapısının sertliği incelemiştir: altıgen ve yıldız. Destekler arasında daha uzun bir ayırım, her iki model arasında daha yakın sonuçlar verdiğini (test edilen en uzun ayırma için ~%41). Her iki topolojinin dolgu yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak etkin rijitlik benzer eğilimler gösterdiğini. Ancak, düşük yoğunluklarda elde edilen maksimum fark ~%60 daha sert olan altıgen topoloji olurken, en düşük fark daha yüksek yoğunluklarda elde ettiklerini tespit etmişlerdir [7].

Matthew Chan C. vd. (2017) çalışmalarında, biyolojik olarak parçalanabilen termoplastiklerden ve kompozit özelliklerin ahşap dolgu tipine, polimer matris seçimine, ahşap dolgu içeriğine, kullanılan uyumlaştırma tekniğine ve işleme parametrelerine bağlı olduğunu gözlemlenmiştir [8].

Narlıoğlu N. vd. (2021) çalışmalarında, farklı miktarlarda atık çam talaşı ile güçlendirilmiş 3D baskılı PLA kompozitlerin termal, morfolojik ve mekanik özellikleri incelemiştir. Mekanik testlerden elde edilen sonuçlara

göre saf PLA polimerine ağaç talaşı ilavesi ile kompozitlerin çekme dayanımı değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. Talaş/PLA kompozitlerinin eğilme dayanım değerlerinin talaş ilavesi ile önemli ölçüde arttığını belirlemişlerdir. Atık çam talaşının 3 boyutlu baskı uygulamaları için kompozit filament üretimi için uygun bir takviye malzemesi olduğunu ve PLA polimeri ile uyumlu ekstrüde edilebilecekleri sonucuna varmışlardır [9].

Ozyhar T. vd. (2020) çalışmalarında, alkenil süksinik anhidrit (ASA)-yüzey işlemlili kalsiyum karbonatın, ahşap lifi (WF) ile güçlendirilmiş PLA kompozitlerinde uygulama için fonksiyonel bir mineral katkı maddesi olarak kullanımını incelemişlerdir. İlave miktarının ağırlıkça %40 elyaf takviyeli PLA kompozitlerinin malzeme özellikleri üzerindeki etkisi, sırasıyla ağırlıkça %10, ağırlıkça %20 ve ağırlıkça %30 mineral ilave seviyelerinde incelemişlerdir. Sonuç olarak, ASA ile işlenmiş kalsiyum karbonatın eklenmesinin, hem işlenebilirlik hem de malzeme özellikleri açısından işlenmemiş minerale göre belirgin avantajlara sahip olduğunu gözlemlenmiştir [10].

Tao Y. vd. (2017) çalışmalarında, 3D baskıya uygulama amacıyla FDM işlemi için odun unu (WF) dolgululu PLA kompozit filamentler üretmişlerdir. Saf PLA filamentleri ile karşılaştırdıklarında, WF eklenmesinin malzeme kırılma yüzeyinin mikro yapısını değiştirdiğini, kompozitin ilk deformasyon direncinin arttığını, kompozitin başlangıç termal bozunma sıcaklığı biraz düştüğünü ve erime sıcaklığı üzerinde herhangi bir etki olmadığını. WF/PLA kompozit filamentlerin, FDM işlemiyle basılmaya uygun olduğunu gözlemlenmiştir [11].

Yu W. vd. (2022) çalışmalarında, ağaç unu (WF)/ PLA 3D baskılı kompozitlerin özelliklerini iyileştirmek için WF, sırasıyla bir silan bağlama maddesi (KH550) ve asetik anhidrit (Ac20) ile işlemişlerdir. Sonuçlar, numunelerin erime indeksinin (MI) WF ön işleminden veya ACR ilavesinden sonra azaldığını, buna karşın kalıp şişme oranının arttığını gözlemlediklerini WF ön işleminden veya ACR ilavesinden sonra, WF/PLA'nın termal ayrışma sıcaklığı, depolama modülü ve camsı geçiş sıcaklığının tümü arttığını ve su emilimi azaldığını gözlemlenmiştir [12].

2.6. Selüloz

Li X. vd. (2018) çalışmalarında, selüloz ve cam fiber sırasıyla PLA ile karıştırılarak filament elde ettiler. Sonuçlar selüloz ve PLA'dan yapılan PLA filamentleri PLA'dan %34 ile %60 daha yüksek filamentler ve çekme mukavemeti saf olandan %43 ila %52 daha yüksek çıktığını ve yoğunlukta PLA filamentinden %13 ila %35 daha yüksek çıktığını, darbeye dayanıklı

ve çekme mukavemeti saf olandan %54 ile %61 daha yüksek çıktığını tespit etmişlerdir [13].

Ahmad N. D. vd. (2023) çalışmalarında, farklı selüloz nanokristalleri (CNC) içeren kompozit filamentler, tek vidalı bir ekstrüder kullanılarak başarıyla üretmişler ve 3D baskı için kullanmışlardır. CNC içeriklerinin (ağırlıkça %0, 0,75, 1 ve 2) filamentlerin ve 3D baskılı numunelerin özellikleri üzerindeki etkisini değerlendirmişlerdir. 3D baskılı numuneler için, temiz PLA'nın gerilme mukavemeti, ağırlıkça %0,75 CNC'lerin eklenmesiyle %11 iyileştirildiğini ve daha fazla CNC ilavesi için azaltıldığını gözlemlemişlerdir [14].

Bhagia S. vd. (2021) çalışmalarında, selüloz, hemiselüloz, lignin ve tüm biyokütle gibi biyokütle kaynakları ile PLA 3D baskısını araştırmışlardır. Bu tür biyobozunur kompozitler çevre için daha iyi ve çeşitli uygulamalarda biyolojik olarak bozunmayan kompozitlerin yerini almak için kullanılabilir olduğunu tespit etmişlerdir [15].

Gauss H. vd. (2022) çalışmalarında, rejenere selüloz lifleri (liyosel) ile güçlendirilmiş PLA kompozitleri yeni filamentler halinde işlemişler ve 3D baskı için kullanmışlardır. Filamentlerin Young modülü, liflerin eklenmesiyle arttı ve bununla birlikte, kompozitler kolayca basıldığını ve ağırlıkça %10 lif içeren formülasyon, ortalama gerilme mukavemeti, Young modülü ve sırasıyla 64,2 MPa, 4,56 GPa ve %4,93 kopma gerilimi ile 3D baskılı numunelerin en iyi gerilme özelliklerini elde ettiklerini tespit etmişlerdir [16].

Tekinalp H. L. vd. (2019) çalışmalarında, hidrofilik bileşikler arasındaki arayüzey adezyonuselüloz nanofibrilleri (CNF'ler) ve hidrofobik polilaktat matrisi güçlü olmadığını ve bireysel fibril seviyesinde optimum dağılım elde edilemediğini, saf polimerin mekanik özelliklerinde çarpıcı gelişmeler sağlandığını (%80'e kadar çekme mukavemeti artışı, %200'e kadar elastik modül artışı). Sonuç olarak, eklemeli imalat endüstrisinde yeni fırsatlar penceresi açabilen, önemli mekanik özellik iyileştirmelerine sahip %100 biyobazlı yenilenebilir hammadde malzemesinin hazırlanması ve 3D baskısı başarıyla sonuçlandırılmış gözlemlemişlerdir [17].

Lamm M. E. vd. (2020) çalışmalarında, katmanlı imalatta selüloz ve lignin gibi lignoselülozik bileşenler araştırmışlardır. Bu malzemeler için mevcut mekanik ve fiziksel özelliklerin bir değerlendirmesi analiz etmişler ve çeşitli işleme bileşenlerinin etkisine ilişkin fikir üretmişlerdir. Ahşap ve lignoselülozik bazlı malzemelerle eklemeli imalatdaki zorlukların devam etmelerine, birleştirme, filament üretimi ve ekstrüzyon sırasındaki işleme sorunlarının meydana geldiğini tespit etmişlerdir [18].

2.7. Diğer Organik Katkılar

Pereira D. F. vd. (2023) çalışmalarında, atık tarımın dahil edilmesiyle bir PLA 3D filament (pirinç kabuğu (RH)) ürün geliştirmek. Sonuçlar, alkali işleminin RH liflerinin kimyasal yapısını değiştirdiğini ve TGA'nın liflerin 250 °C'ye kadar önemli ölçüde bozulmadığını gösterdi. En iyi basılabilirlik, HR içeriğinin %5'i ile elde edildi ve mekanik özelliklerde en düşük azalmayı gösteren oldu. Genel olarak, mevcut çalışma RH liflerinin başarıyla kullanılabileceğini gözlemlemiştir [19].

Sigley E. vd. (2023) çalışmalarında, sanayi sonrası atık poli(laktik asit) geri dönüşümü (PI-PLA) gerçek çay ve kahve numunelerinde kafeinin saptanması için kahve makinesi kapsüllerinden elektroanalitik sensörlere dönüştürülmüş. PI-PLA, eklemeli olarak üretilmiş elektrotlar (AME'ler) dahil olmak üzere tam elektroanalitik hücreler üretmek için hem iletken hem de iletken olmayan filamentlere dönüştürmüşlerdir. Etkinleştirilmemiş %8,78 PES elektrotları kafeinin saptanmasına yönelik etkinleştirilmiş ticari filamentlerden önemli ölçüde daha iyi sonuçlar verdiğini tespit etmişlerdir [20].

Fijoł N. vd. (2023) çalışmalarında, ağırlıkça %5 TCNF veya ChNF ile güçlendirilmiş iki farklı PLA bazlı biyokompozit, fiziksel harmanlama, ardından TIPS ve çok ölçekli gözenekli mimarilerin silindirik ve kum saati şeklindeki tasarımlarında 3D baskı ile geliştirmişlerdir. 3D baskılı filtreler, geometrileri, gözenekli tasarımları ve 3D baskı için kullanılan malzemeleri ne olursa olsun, filtrelerin tüm uzunluğu boyunca hem gözenek şekli hem de kanal ara bağlantısında çok yüksek bir yüzey kalitesi ve tutarlılık sergilediğini gözlemlemiştir [21].

Mathiazhagan N. vd. (2023) çalışmalarında, hidroksiapatit parçacıkları yengeç kabuğu atıklarından türetilmiştir ve tüp 4 mm duvar kalınlığı ile üretmişlerdir. Hazırlanan kompozit tüpün çarpmaya dayanıklılık davranışı ve boyutsal kararlılığı, yapı yönü, çizgi genişliği, baskı hızı, meme sıcaklığı ve katman yüksekliği gibi çeşitli deneysel parametrelere göre incelemiştir. Sonuçlar, maksimum basınç dayanımı için optimize edilmiş parametrelerin 90°'lik bir yapı yönü, 0,1 mm'lik bir alt katman yüksekliği, 20 mm/sn'lik bir nominal baskı hızı, 220 °C'lik bir nozül sıcaklığı ve 0,2 mm'lik bir çizgi genişliği olduğunu tespit etmişlerdir [22].

Zaidi S.A.S. vd. (2023) çalışmalarında, tezgah üstü bir filament ekstrüder kullanarak katmanlar arası yapışmayı artırmak için filament katmanları için bir takviye olarak organosolv ligninin biyolojik olarak parçalanabilen dolgu maddelerinin kullanılması üzerine araştırma yapmışlardır. Kısaca, organosolv

lignin dolgu maddelerinin, FDM 3D baskı için PLA filamentinin özelliklerini iyileştirme yapıldığını ve 3D baskıda Young modülünde ve katmanlar arası yapışmada bir iyileşmeye yol açtığını gözlemlemişlerdir [23].

Palaniyappan S. vd. (2023) çalışmalarında, 3D baskı uygulamaları için yeni PLA biyokompozit filamentlerinin geliştirilmesinde parçacıklar olarak yengeç kabuğu atıkları gibi denizcilik endüstrisi atıklarının potansiyel geri dönüşümü ve daha temiz dönüşümüne odaklanmışlardır. Filamentler, ekstrüder hızı (20, 30, 40 ve 50 mm/s), ekstrüzyon sıcaklığı (170, 175, 180 ve 185 °C), çevre koşulları (yok, hava ve su ortamı) ve yengeç kabuğu parçacık konsantrasyonu (%0, 1, 5, 7 ve 10). En iyi gerilme mukavemeti 40 mm/s'lik bir ekstrüzyon hızı, 180 °C'lik bir ekstrüzyon sıcaklığı olduğunu ve %7 yengeç kabuğu parçacığının maksimum çekme ve eğilme mukavemeti elde ettiklerini gözlemlemişlerdir [24].

Trivedi A.K. vd. (2023) çalışmalarında, PLA bazlı kompozitler, mevcut biyolojik olarak parçalanamayan ve yenilenemeyen sentetik malzemelerin yerini alabilecek en yeni malzemelerdir. PLA bazlı biyokompozitler olabilir ve sürdürülebilir ürünlerin en iyi kaynağı olarak kabul edilir. PLA'nın mekanik ve termal özellikleri doğal liflerin ve selülozun nano ve mikro boyutlarının güçlendirilmesiyle geliştirilebileceklerini gözlemlemişlerdir [25].

Jiang J. vd. (2021) çalışmalarında, mısır samanı tozu ve PLA parçacıkları ile farklı saman kütle fraksiyonu, çekme sıcaklığı ve vida hızına sahip saman/PLA kompozitlerini hazırlamışlar ve saman kütesinin etkisini daha fazla incelemek için FDM baskı testini yapmışlardır. Kompozitin gerilme mukavemetinin saman içeriği %15, çekme sıcaklığı 215 °C ve vida hızı 60 dev/dak olduğunda en iyi olduğunu gözlemlemişler. Saman içeriği %10, çekme sıcaklığı 195 °C, vida hızı 70 dev/dak olduğunda kompozitin sertliği en iyisi olduğunu tespit etmişlerdir [26].

Stoof D. vd. (2017) çalışmalarında, doğal elyaf takviyeli kompozit bileşenler üretmek için kaynaşık biriktirme modellemesinin kullanılmasının fizibilitesini ve içerdiği faktörleri araştırmışlardır. PLA polimeri içinde değişen ağırlık yüzdelinde hem kenevir hem de harakeke (Phormium tenax) üniform 3 mm filamentleri başarıyla ürettiklerini ve çekme testi numunelerini basmak için kullanmışlardır. Elde edilen mekanik özellikler açısından harake'nin faydalı bir lif olduğunu desteklediğini ve sade PLA numunelerinin Young modülü ve gerilme mukavemetini sırasıyla %42,3 ve %5,4 oranında aştığını tespit etmişlerdir [27].

Raj S. S. vd. (2020) çalışmalarında, Prosopis Juliflora Elyafı (PJF) ve Poli Laktik Asit (PLA) içeren bir Biyo kompozit, iki partikül boyutlu takviye, kaba

PJF (ortalama 15 μm) ve ince PJF (10-50 nm) dikkate alarak işlemleridir. PJF'nin eklenmesi, polimerin çekme, eğilme ve darbe dayanımlarında bir artış ile sonuçlandırmış. PLA'ya PJF eklenmesi, polimerin sertliğinde bir azalma meydana geldiğini gözlemlemişlerdir [28].

Xu D. vd. (2023) çalışmalarında, Astragalus kalıntı tozu (ARP)/ PLA biyokompoziti FDM 3D yazıcıda yazdırmışlar. Aynı yöntemle iki geleneksel biyokompozit, yani odun unu (WF)/PLA ve pirinç samanı tozu (RSP)/ PLA hazırlamışlar ve biyokompozitlerin özelliklerini karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. WF/PLA, tipik kırılma kırılma özellikleri gösterdiğini, ARP/PLA ve RSP/PLA'nın her ikisi de sünek kırılma gösterdiğini ve üç çeşit biyokompozit arasında, ARP/PLA termal olarak en kararlı olanıydı, bunu sırasıyla WF/PLA ve RSP/PLA izledi. Doğal bitki tozunun dahil edilmesinin PLA'nın camsı geçiş, erime ve soğuk kristalleşme davranışları üzerinde önemli bir etkisi olmadığını. Genel olarak, ARP/PLA'nın orta derecede güçlere, sertliğe ve ıslana bilirlliğe sahip olduğu sonucuna varmışlardır [29].

Zhou vd. (2022) çalışmalarında, PLA/termoplastik poliüretan (TPU)/ organik montmorillonit (OMMT) kompozitleri üretmişlerdir. Hem sert matris PLA hem de esnek matris TPU, çok bileşenli kompozitlerde avantaj sağlarken, harmanlanmış matris özelliklerini dengelediğini gözlemlemişlerdir. Ağırlıkça %5 eklenen OMMT yalnızca matris malzemelerinin mekanik ve termal özelliklerini iyileştirmekle kalmamış aynı zamanda kompozit sarf malzemelerinin işlenebilirliğini ve uygulanabilirliğini tespit etmişlerdir [30].

Çelik S. vd. (2019) çalışmalarında, ergiyik filament fabrikasyonu yönteminde malzemelerin filament geometrik yapısında olması ön koşulunu sağlamak için çeşitli kompozit malzemeler üzerine çalışmaya yönelik bir filament ekstrüzyon sisteminin geliştirilmesidir. Karbon fiber yoğunluğu arttıkça, PLA partiküllerinin numune içindeki etkileşimin azaldığını test numunelerinde plastik deformasyona neden olduğunu gözlemlemişlerdir. PLA parçacıkları arasındaki etkileşimin azalması, yük etkisi altında iken deplasmanda azalmaya neden olduğunu ve karbon fiber oranı arttıkça gerilme düştüğünü ve hatta süneklikte artış olduğunu tespit etmişlerdir [31].

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, son yıllarda yapılan çalışmalarda PLA polimer matrisine eklenmesi ile elde edilen yeni kompozit malzemelerin özelliklerini araştırmak için yapılan araştırmalar incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda kullanılan organik takviye elamanları ve oranlarının, elde edilen yeni kompozitlerin mekanik özelliklerinde genel olarak olumlu yönde meydana getirdiği değişimler incelenmiştir. Ayrıca polimer matrisli kompozitlerin üretim

tekniklerinde, malzemenin özellikleri üzerine etkileri olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, üretilen kompozitlerin PLA matrisi için dolgu maddesi olarak kullanılması, düşük maliyet, düşük yoğunluk, yüksek özgül mukavemeti ve geleneksel inorganik dolgu maddelerine kıyasla işleme ekipmanlarının daha az olması nedeniyle birçok avantaj sağladığı görülmüştür. Ayrıca, yapılan birçok çalışmada sertlik, mukavemet, tokluk, boyutsal kararlılık ve aşınma, çürüme, hava ve yangına karşı dirençli olması gibi özelliklerin de geliştirildiği gözlenmiştir.

Biyo çözünebilir ve biyo uyumlu olan organik malzemelerin kullanımının teknolojinin her alanında etkin bir şekilde rol aldığı görülmektedir. Özellikle biyo polimerler kısmında yer alan PLA'nın farklı bozunma süreçlerine sahip olması bu polimerin kullanım alanlarını da genişletmiştir. Böylelikle PLA medikal, çevre, paketlenme ve tekstil alanlarında yaygınlaşmıştır. PLA'dan elde edilen nanofiberler, ilaç ve doku mühendisliği gibi medikal alanlarda başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Organik takviye malzemelerinin PLA'nın fiziksel özelliklerini iyileştirebileceği sonucuna varılmıştır.

5. Kaynaklar

- [1] P. F. Alao, R. Press, H. Kallakas, J. Ruponen, T. Poltimäe, ve J. Kers, “Investigation of Efficient Alkali Treatment and the Effect of Flame Retardant on the Mechanical and Fire Performance of Frost-Retted Hemp Fiber Reinforced PLA”, *Polymers (Basel)*., c. 14, sayı 11, s. 2280, Haz. 2022, doi: 10.3390/polym14112280.
- [2] M. D. H. Beg, K. L. Pickering, ve C. Gauss, “The effects of alkaline digestion, bleaching and ultrasonication treatment of fibre on 3D printed harakeke fibre reinforced polylactic acid composites”, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, c. 166, sayı December 2022, s. 107384, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.compositesa.2022.107384.
- [3] İ. ÇAKIR YİĞİT, Neşe, KARAGÖZ, “Ceviz Kabuğu Esaslı Polilaktik Asit (PLA) Kompozit Filamentlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu”, sayı December, 2021.
- [4] N. NARLIOĞLU, “3B yazıcı kullanılarak odun-PLA kompozit filamentinden mobilya bağlantı elemanlarının yazdırılması ve katman kalınlıklarının mekanik özelliklere etkisinin incelenmesi”, *Mobilya ve Ahşap Malzeme Araştırmaları Derg.*, c. 4, sayı 2, ss. 183–192, Ara. 2021, doi: 10.33725/mamad.1026248.
- [5] H. YAPRAK AYDIN ve S. ALTUN, “Odun Kökenli Malzemelerin Takviyesi ile Oluşturulan Polilaktik Asit Matrisli Kompozitler”, *Bartın Orman Fakültesi Derg.*, c. 22, sayı 3, ss. 1061–1076, Ara. 2020, doi: 10.24011/barofd.744585.
- [6] N. Ayrilmis, “Effect of layer thickness on surface properties of 3D printed materials produced from wood flour/PLA filament”, *Polym. Test.*, c. 71, sayı October 2020, ss. 163–166, Eki. 2018, doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.09.009.
- [7] E. Cuan-Urquizo *vd.*, “Effective Stiffness of Fused Deposition Modeling Infill Lattice Patterns Made of PLA-Wood Material”, *Polymers (Basel)*., c. 14, sayı 2, s. 337, Oca. 2022, doi: 10.3390/polym14020337.
- [8] C. M. Chan *vd.*, “Composites of Wood and Biodegradable Thermoplastics: A Review”, *Polym. Rev.*, c. 58, sayı 3, ss. 444–494, Tem. 2018, doi: 10.1080/15583724.2017.1380039.
- [9] N. Narlıoğlu, T. Salan, ve M. H. Alma, “Properties of 3D-printed wood sawdust-reinforced PLA composites”, *BioResources*, c. 16, sayı 3, ss. 5467–5480, Haz. 2021, doi: 10.15376/biores.16.3.5467-5480.
- [10] T. Ozyhar, F. Baradel, ve J. Zoppe, “Effect of functional mineral additive on processability and material properties of wood-fiber reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites”, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, c. 132, sayı February, s. 105827, May. 2020, doi: 10.1016/j.compositesa.2020.105827.

- [11] Y. Tao, H. Wang, Z. Li, P. Li, ve S. Q. Shi, “Development and Application of Wood Flour-Filled Polylactic Acid Composite Filament for 3D Printing”, *Materials (Basel)*., c. 10, sayı 4, s. 339, Mar. 2017, doi: 10.3390/ma10040339.
- [12] W. Yu, M. Li, W. Lei, Y. Pu, K. Sun, ve Y. Ma, “Effects of Wood Flour (WF) Pretreatment and the Addition of a Toughening Agent on the Properties of FDM 3D-Printed WF/Poly(lactic acid) Biocomposites”, *Molecules*, c. 27, sayı 9, s. 2985, May. 2022, doi: 10.3390/molecules27092985.
- [13] X. Li, Z. Ni, S. Bai, ve B. Lou, “Preparation and Mechanical Properties of Fiber Reinforced PLA for 3D Printing Materials”, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, c. 322, sayı 2, s. 022012, Mar. 2018, doi: 10.1088/1757-899X/322/2/022012.
- [14] N. D. Ahmad, Kusmono, M. W. Wildan, ve Herianto, “Preparation and properties of cellulose nanocrystals-reinforced Poly (lactic acid) composite filaments for 3D printing applications”, *Results Eng.*, c. 17, sayı December 2022, s. 100842, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.rineng.2022.100842.
- [15] S. Bhagia *vd.*, “Critical review of FDM 3D printing of PLA biocomposites filled with biomass resources, characterization, biodegradability, up-cycling and opportunities for biorefineries”, *Appl. Mater. Today*, c. 24, s. 101078, Eyl. 2021, doi: 10.1016/j.apmt.2021.101078.
- [16] C. Gauss, K. L. Pickering, J. Tshuma, ve J. McDonald-Wharry, “Production and Assessment of Poly(Lactic Acid) Matrix Composites Reinforced with Regenerated Cellulose Fibres for Fused Deposition Modeling”, *Polymers (Basel)*., c. 14, sayı 19, s. 3991, Eyl. 2022, doi: 10.3390/polym14193991.
- [17] H. L. Tekinalp *vd.*, “High modulus biocomposites via additive manufacturing: Cellulose nanofibril networks as ‘microsponges’”, *Compos. Part B Eng.*, c. 173, s. 106817, Eyl. 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.05.028.
- [18] M. E. Lamm *vd.*, “Material Extrusion Additive Manufacturing of Wood and Lignocellulosic Filled Composites”, *Polymers (Basel)*., c. 12, sayı 9, s. 2115, Eyl. 2020, doi: 10.3390/polym12092115.
- [19] D. F. Pereira, A. C. Branco, R. Cláudio, A. C. Marques, ve C. G. Figueiredo-Pina, “Development of Composites of PLA Filled with Different Amounts of Rice Husk Fibers for Fused Deposition Modeling”, *J. Nat. Fibers*, c. 20, sayı 1, Ara. 2023, doi: 10.1080/15440478.2022.2162183.
- [20] E. Sigley *vd.*, “Circular Economy Electrochemistry: Creating Additive Manufacturing Feedstocks for Caffeine Detection from Post-Industrial Coffee Pod Waste”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, c. 11, sayı 7, ss. 2978–2988, Şub. 2023, doi: 10.1021/acssuschemeng.2c06514.

- [21] N. Fijoł, A. Aguilar-Sánchez, M.-X. Ruiz-Caldas, J. Redlinger-Pohn, A. Mautner, ve A. P. Mathew, “3D printed polylactic acid (PLA) filters reinforced with polysaccharide nanofibers for metal ions capture and microplastics separation from water”, *Chem. Eng. J.*, c. 457, sayı December 2022, s. 141153, Şub. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.141153.
- [22] N. Mathiazhagan, S. Palaniyappan, ve N. kumar Sivakumar, “Effect of fused filament fabrication parameters on crashworthiness studies of hydroxyapatite particle reinforced PLA composite thin-walled tubes”, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, c. 138, sayı December 2022, s. 105611, Şub. 2023, doi: 10.1016/j.jmbbm.2022.105611.
- [23] S. A. S. Zaidi, C. E. Kwan, D. Mohan, S. Harun, A. A. I. Luthfi, ve M. S. Sajab, “Evaluating the Stability of PLA-Lignin Filament Produced by Bench-Top Extruder for Sustainable 3D Printing”, *Materials (Basel)*., c. 16, sayı 5, s. 1793, Şub. 2023, doi: 10.3390/ma16051793.
- [24] S. Palaniyappan, N. K. Sivakumar, ve V. Sekar, “Sustainable approach to the revalorization of crab shell waste in polymeric filament extrusion for 3D printing applications”, *Biomass Convers. Biorefinery*, sayı 0123456789, Oca. 2023, doi: 10.1007/s13399-023-03795-9.
- [25] A. K. Trivedi, M. K. Gupta, ve H. Singh, “PLA based biocomposites for sustainable products: A review”, *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, s. 143747, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.aiepr.2023.02.002.
- [26] J. Jiang, H. Gu, B. Li, ve J. Zhang, “Preparation and Properties of Straw/PLA Wood Plastic Composites for 3D Printing”, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, c. 692, sayı 3, s. 032004, Mar. 2021, doi: 10.1088/1755-1315/692/3/032004.
- [27] D. Stoof, K. Pickering, ve Y. Zhang, “Fused Deposition Modelling of Natural Fibre/Polylactic Acid Composites”, *J. Compos. Sci.*, c. 1, sayı 1, s. 8, Ağu. 2017, doi: 10.3390/jcs1010008.
- [28] S. S. Raj, T. K. Kannan, ve R. Rajasekar, “Influence of Prosopis Juliflora wood flour in Poly Lactic Acid – Developing a novel Bio-Wood Plastic Composite”, *Polímeros*, c. 30, sayı 1, ss. 1–11, 2020, doi: 10.1590/0104-1428.00120.
- [29] D. Xu, J. Shi, R. Qiu, W. Lei, ve W. Yu, “Comparative Investigations on Properties of Three Kinds of FDM 3D-Printed Natural Plant Powder/Poly(lactic acid) Biocomposites”, *Polymers (Basel)*., c. 15, sayı 3, s. 557, Oca. 2023, doi: 10.3390/polym15030557.
- [30] N. Zhou, S. Yang, Y. Liu, X. Tuo, Y. Gong, ve J. Guo, “Performance evaluation on particle-reinforced rigid/flexible composites via fused deposition modeling <sc>3D</sc> printing”, *J. Appl. Polym. Sci.*, c. 139, sayı 20, s. 52149, May. 2022, doi: 10.1002/app.52149.

- [31] S. ÇELİK ve Y. GÜR, “3 boyutlu yazıcı ile üretilen ABS ve karbon fiber takviyeli ABS kompozitlerde üretim parametrelerinin mekanik özelliklere etkisi”, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü Derg.*, c. 23, sayı 1, ss. 200–209, Oca. 2021, doi: 10.25092/baunfbed.847864.