T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

POLİLAKTİK ASİT/MODİFİYE ODUNDAN BİYOBOZUNUR ANTİMİKROBİYAL FİLAMENT GELİŞTİRİLMESİ ve 3 BOYUTLU YAZICIDA BASILABİLİRLİĞİ

Elif YURTTAŞ

DANIŞMAN
Prof. Dr. Nadir AYRILMIŞ

II. DANIŞMAN
Prof. Dr. Manja Kitek KUZMAN

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Orman Endüstri Mühendisliği Programı

Ekim, 2022

TEZ KABUL VE ONAYI

Elif YURTTAŞ tarafından, **Prof. Dr. Nadir AYRILMIŞ** danışmanlığında hazırlanan **POLİLAKTİK ASİT/MODİFİYE ODUNDAN BİYOBOZUNUR ANTİMİKROBİYAL FİLAMENT GELİŞTİRİLMESİ ve 3 BOYUTLU YAZICIDA BASILABİLİRLİĞİ** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **24/10/2022** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN	Prof. Dr. Nadir AYRILMIŞ İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Odun Mekaniği ve Teknolojisi Anabilim Dalı		☐ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Ali DURMUŞ İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN Marmara Üniversitesi Organik Kimya Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Turgay AKBULUT İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Odun Mekaniği ve Teknolojisi Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Ferhat ÖZDEMİR Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

BÜTÇE DESTEKLERİ

POLİLAKTİK ASİT/MODİFİYE ODUNDAN BİYOBOZUNUR ANTİMİKROBİYAL FİLAMENT GELİŞTİRİLMESİ ve 3 BOYUTLU YAZICIDA BASILABİLİRLİĞİ

Bu tez çalışması için herhangi bir kurumdan bütçe desteği alınmamıştır.

TEŞEKKÜR

"Polilaktik asit/Modifiye Odundan Biyobozunur Antimikrobiyal Filament Geliştirilmesi ve 3 Boyutlu Yazıcıda Basılabilirliği" konulu bu çalışma İ.Ü-Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulmuştur. Doktora eğitim sürecim, YÖK tarafından imkân sağlanan 100/2000 Orman ürünleri öncelikli alanında burs programı ile desteklenmiştir.

Yüksek Lisans ve Doktora eğitimim süresince desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve eğitimim süresince bilgi ve tecrübeleriyle yol gösteren Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Nadir AYRILMIŞ' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez jürimde bulunan, bilgi ve tecrübeleri ile yol gösteren Sayın Prof. Dr. Ali DURMUŞ ve Sayın Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN hocalarıma teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez sürecinde desteklerini esirgemeyen Prof.Dr. Turgay AKBULUT ve Doç.Dr. Ferhat ÖZDEMİR'e de çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamda her zaman yanımda olan ve beni destekleyen çok sevgili arkadaşım Nurten TETİK' e teşekkürü bir borç bilirim. Bu süreçte bana yol gösteren sevgili arkadaşım Dr. Ayyüce Güzide TEKE'ye çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni her alanda destekleyen ve bugünkü başarımın ortakları olan Sevgili Anneme, Sevgili Babama ve Kardeşlerim Aysun ve Erencan' a sonsuz saygı ve sevgilerimi sunarım.

Ekim 2022 **Elif YURTTAŞ**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2. 1. Polimer molekül yapıları, (a)termoplastik (b) termoset 3

Şekil 2. 2. Malzemelerin tarihsel gelişimi 4

Şekil 2. 3. Polimer/kompozit matris malzemelerin SEM fotoğrafları 6

Şekil 2. 4. Lif takviyeli kompozit malzemelerde liflerin yönlendirilme şekilleri 7

Şekil 2. 5. Doğal lifler 10

Şekil 2. 6. Sentetik lifler 10

Şekil 2. 7. 2020 yılı dünyadaki plastik üretim hacmi biyo-tabanlı polimer üretim kapasiteleri payını göstermek polimer üretim 14

Şekil 2. 8. Dünya'daki biyo-tabanlı polimer üretimi, 2020 14

Şekil 2. 9. 2020 yılı verileri ile Dünya'daki biyoplastik üretim hacmi 15

Şekil 2. 10. Odun plastik hammadde ve son ürün 16

Şekil 2. 11. Dünya'daki odun plastik kompozit pazar hacmi 16

Şekil 2. 12. Odun plastik kompozit örnekleri 17

Şekil 2. 13. Çeşitli enjeksiyon kalıplama malzemelerinin mekanik özellikleri (PC / ABS: polikarbonat /akrilonitril bütadien stiren / POM: polioksimetilen) 18

Şekil 2. 14. Lignoselülozik maddelerin makroskopik, mikroskopik ve kimyasal yapısının şematik görünümü 19

Şekil 2. 15. Isıl işlemin odun üzerindeki makro davranışı 22

Şekil 2. 16. Isıl işlemin odunun bileşenleri üzerindeki etkisi 23

Şekil 2. 17. Dişbudak (*Fraxinus excelsior L.*) ağaç ve odunu 24

Şekil 2. 18. Eriyik biriktirme metodu ile 3D yazıcı şematik gösterimi 26

Şekil 2. 19. Yeşil sentez yöntemiyle AgNPler eldesi 30

Şekil 3. 1. Thermowood işlem mekanizması 32

Şekil 3. 2. Teknosem marka inkübatör..... 33
Şekil 3. 3. Laboratuvar tipi üç bıçaklı değirmen. 34
Şekil 3. 4. Titreşimli elek makinası. 34
Şekil 3. 5. Yaprak ekstraktının hazırlanma aşamaları..... 35
Şekil 3. 6. Solüsyon karışımı. 36
Şekil 3. 7. Mekanik karıştırıcı. 36
Şekil 3. 8. Santrifüj işlemi. 36
Şekil 3. 9. Santrifüj işlemi sonucu odun unu tortusu. 37
Şekil 3. 10. Kurutulan numunenin parçalanıp elenmesi. 37
Şekil 3. 11. Odun unu formülasyonları 38
Şekil 3. 12. Biyokompozit filamentler 40
Şekil 3. 13. Üretilen filamentlerle 3D yazıcıda test numunelerinin basılması. 40
Şekil 3. 14. 3D yazıcı ile basılan çekme ve eğilme direnci deney numuneleri. 41
Şekil 3. 15. Lloyd universal test cihazı çekme direnci deneyi. 41
Şekil 3. 16. Devotrans marka darbe testi cihazı. 43
Şekil 3. 17. AATCC 147 Paralel çizgi yöntemi 45
Şekil 3. 18. ASTM E 2149' e göre Buffer içindeki numunelerin bakteri ile inokülasyonu..... 46
Şekil 3. 19. ICP-OES cihazı 47
Şekil 4. 1. Biyokompozit numunelerinin çekme direnci değerler grafiği…….49
Şekil 4. 2. Biyokompozit numunelerinin çekmede elastikiyet modülü değerler grafiği..... 50
Şekil 4. 3. Biyokompozit numunelerinin kopma uzaması değerler grafiği..... 50
Şekil 4. 4. Biyokompozit numunelerinin eğilme direnci değerler grafiği..... 52
Şekil 4. 5. Biyokompozit numunelerinin eğilmede elastikiyet modülü değerler grafiği 53
Şekil 4. 6. Biyokompozit numunelerinin darbe direnci değerler grafiği. 54
Şekil 4. 7. Biyokompozitlerin antibakteriyel aktivitesi (ASTM E 2149) grafiği. 59
Şekil 4. 8. G1 grubu biyokompozit numunelerine ait FTIR spektrumları 60
Şekil 4. 9. G2 grubu biyokompozit numunelerine ait FTIR spektrumları 60

Şekil 4. 10. G3 grubu biyokompozit numunelerine ait FTIR spektrumları 61

Şekil 4. 11. G4 grubu biyokompozit numunelerine ait FTIR spektrumları 61

Şekil 4. 12. G5 grubu biyokompozit numunelerine ait FTIR spektrumları 62

Şekil 4. 13. G6 grubu biyokompozit numunelerine ait FTIR spektrumları 62

Şekil 4. 14. Yaprak ekstaktı ile sentezlenen AgNPler/odun unu solüzyonunun Uv absorbans spektrumları 64

Şekil 4. 15. PLA ve biyokompozit grupların SEM görüntüleri 65

Şekil 5. 1. Isıl işlemli/kontrol odun unu içeren biyokompozit gruplarının çekme direnci grafiği. 66

Şekil 5. 2. Yaprak esktraktı ile sentezlenen AgNPler/Ag^+ takviyesi ve kontrol gruplarına ait çekme direnci grafiği. 67

Şekil 5. 3. Isıl işlemli/kontrol odun unu içeren biyokompozit gruplarının çekmede elastikiyet modülü grafiği. 70

Şekil 5. 4. Yaprak esktraktı ile sentezlenen AgNPler/Ag^+ takviyesi ve kontrol gruplarına ait çekmede elastikiyet modülü grafiği. 71

Şekil 5. 5. Isıl işlemli/kontrol odun unu içeren biyokompozit gruplarının kopma uzaması grafiği. 72

Şekil 5. 6. Yaprak esktraktı ile sentezlenen AgNPler/Ag^+ takviyesi ve kontrol gruplarına ait kopma uzaması grafiği. 72

Şekil 5. 7. Isıl işlemli/kontrol odun unu içeren biyokompozit gruplarının eğilme direnci grafiği. 74

Şekil 5. 8. Yaprak esktraktı ile sentezlenen AgNPler/Ag^+ takviyesi ve kontrol gruplarına ait eğilme direnci grafiği. 74

Şekil 5. 9. Isıl işlemli/kontrol odun unu içeren biyokompozit gruplarının eğilmede elastikiyet modülü grafiği. 75

Şekil 5. 10. Yaprak esktraktı ile sentezlenen AgNPler/Ag^+ takviyesi ve kontrol gruplarına ait eğilme elastikiyet modülü grafiği 76

Şekil 5. 11. Isıl işlemli/kontrol odun unu içeren biyokompozit gruplarının darbe direnci grafiği. 77

Şekil 5. 12. Yaprak esktraktı ile sentezlenen AgNPler/Ag^+ takviyesi ve kontrol gruplarına ait darbe direnci grafiği 77

Şekil 5. 13. DSC termogtamlarının karşılaştırılması. 79

Şekil 5. 14. Odun unu ve AgNP/Ag^+ içeriğine bağlı olarak sınıflandırılan örneklerin DSC ikinci erime termogramları. 80

Şekil 5. 15. PLA ve AgNPler-Ag^+/ısıl işlemli odun unu takviyesi ile üretilen biyokompozit gruplarının termogravimetrik analizi 82

Şekil 5. 16. PLA ve ısıl işlemli odun unu takviyesi ile üretilen biyokompozit gruplarının DTG analizi. 82

Şekil 5. 17. PLA ve AgNP-Ag^+/kontrol odun unu takviyesi ile üretilen biyokompozit gruplarının termogravimetrik analizi. 84

Şekil 5. 18. PLA ve kontrol odun unu takviyesi ile üretilen biyokompozit gruplarının DTG analizi. 84

Şekil 5. 19. Biyokompozit gruplarının *S.aureus* ATCC 6538 bakterisine karşı etkisi. 86

Şekil 5. 20. Biyokompoit numune gruplarının *E. coli* ATCC 25922 ve *S.aureus* ATCC 6538 bakterilerine karşı petri üzerinden bakteri üremesi. 88

Şekil 5. 21. PLA ve AgNP-Ag^+/ısıl işlemli odun unu takviyesi ile üretilen biyokompozit gruplarının FTIR spektrumları..... 90

Şekil 5. 22. PLA ve AgNP-Ag^+/kontrol odun unu takviyesi ile üretilen biyokompozit gruplarının FTIR spektrumları..... 91

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2. 1. Kompozitlerin sistematik bir şekilde sınıflandırılması 5

Tablo 2. 2. Biyokompozitlerin sınıflandırılması 8

Tablo 2. 3. Doğal liflerin ve doğal lifli kumaşların bazı örneklerini göstermektedir. 9

Tablo 2. 4. Biyobozunur polimerlerin sentetik yöntemlere göre sınıflandırılması..... 13

Tablo 2. 5. Biyopolimerin kökenine ve üretimine göre sınıflandırılması 15

Tablo 2. 6. Bazı doğal lif türlerinin kimyasal bileşimleri 20

Tablo 2. 7. Bazı lif türlerinin mekanik özellikleri 21

Tablo 2. 8. *L. orientalis'* in fenolik bileşikleri ve konsantrasyonları 31

Tablo 3. 1. Biyokompozit numunelerin kompozisyon grupları……38

Tablo 3. 2. Odun unu/PLA filamentlerinin hammadde formülasyonu. 39

Tablo 4. 1. Biyokompozit numune gruplarının çekme direnci değerleri.....48

Tablo 4. 2. Biyokompozit numune gruplarının çekmede elastikiyet modülü değerleri. 48

Tablo 4. 3. Biyokompozit numune gruplarının kopma uzaması değerleri. 49

Tablo 4. 4. Biyokompozit numune gruplarının eğilme direnci değerleri. 51

Tablo 4. 5. Biyokompozit numune gruplarının eğilmede elastikiyet modülü değerleri. 51

Tablo 4. 6. Biyokompozitlerin darbe direnci özellikleri 53

Tablo 4. 8. Biyokompozit numunelerin TGA analizi ile belirlenen termal parametreleri. 55

Tablo 4. 7. Biyokompozit numunelerin DSC analizi ile belirlenen termal parametreleri. 56

Tablo 4. 9. Biyokompozitlerin antimikrobiyal aktivitesi (ATCC 147) 57

Tablo 4. 10. *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (Gram pozitif) bakterisi için antibakteriyel aktivite sonuçları..... 58

Tablo 4. 11. *Escherichia coli* ATCC 25922 (Gram negatif) bakterisi için antibakteriyel aktivite sonuçları..... 58

Tablo 4. 12. Biyokompozit numunleris ICP-OES analizi ile gümüş miktarının belirlenmesi. 63

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... Error! Bookmark not defined.
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **iii**
TEŞEKKÜR ..... **iv**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **v**
TABLO LİSTESİ ..... **ix**
İÇİNDEKİLER ..... **xi**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvi**
ABSTRACT ..... **xviii**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **3**
2.1. Polimer Kompozit Malzemeler 3
2.2. Biyokompozit 7
2.2.1. Doğal Lifler 8
2.2.2. Biyokompozit Matris Türleri 12
2.2.2.1. Termoplastik Polimer Matrisler 12
2.2.2.2. Termoset Polimer Matrisler 12
2.2.3. Biyobozunur Polimer Matrisler 13
2.2.4. Dünyadaki Polimer Üretimi 13
2.2.5. Polilaktik Asit (PLA)' in Özellikleri 14
2.3. Odun Plastik Kompozitler 16
2.3.1. Ahşap Malzeme 18
2.3.1.1. Selüloz 19
2.3.1.2. Hemiselüloz 19
2.3.1.3. Lignin 19
2.3.1.4. Ekstraktifler 20
2.3.2. Plastik Malzeme 21

2.4. Ahşapta Isıl İşlem 22
2.5. Dişbudak (*Fraxinus excelsior L.*) Ağaç ve Odun Özellikleri 24
2.6. Üç Boyutlu (3D) Yazıcı Teknolojisi 25
2.6.1. Eriyik Biriktirme Modellemesi (FDM) Tipi Yazıcı 25
2.6.2. FDM Tipi Yazıcılarda Kullanılan Filamentler 26
2.6.2.1. PLA Filamentler 26
2.6.2.2. Odun Unu Takviyeli Filamentler 27
2.7. Antibakteriyel Malzemeler 27
2.7.1. Nanoteknoloji ve Metal Nanopartiküller 27
2.7.2. Gümüş Nanopartiküllerin Antibakteriyel Etkileri 28
2.7.3. Gümüş Nanopartiküllerin Yeşil Sentez ile Eldesi 28
2.7.4. Anadolu Sığla (*Liquidambar orientalis)* Ağaç Yapraklarının Antibakteriyel Özellikleri ve AgNPlerin yeşil sentezinde kullanımı 30
3. YÖNTEM 32
3.1. Malzeme 32
3.1.1. Biyopolimer Matris (PLA) 32
3.1.2. Takviye Malzemeler 32
3.1.3. Antimikrobiyal Malzemeler 33
3.1.3.1. Gümüş Nitrat Tuzu ($AgNO_3$) 33
3.1.3.2. Anadolu Sığla (Liquidambar orientalis) Yapraklarının Tedarik Edilmesi 33
3.1.3.3. Bakterilerin Hazırlanması 33
3.2. Metot 34
3.2.1. Takviye (Dolgu) Malzemelerin Hazırlanması 34
3.2.1.1. Ahşap Öğütme İşlemi 34
3.2.1.2. Anadolu Sığla (Liquidambar orientalis) Ağacı Yaprak Ekstraktının Hazırlanması 35
3.2.2. Mekanik Karıştırma ve Santrifüj İşlemi 35
3.2.3. Biyokompozitlerin Üretilmesi 37
3.2.3.1. Biyokompozit Filamentlerin Ekstruderde Üretilmesi 38
3.2.3.2. Biyokompozit Filamentler İle 3D Yazıcıda Test Numunelerinin Basılması 40
3.3. Biyokompozitlere Uygulanacak Testler 41
3.3.1. Mekanik Testler 41
3.3.1.1. Çekme Direnci ve Çekmede Elastikiyet Modülü Testi 41
3.3.1.2. Eğilme Direnci ve Elastikiyet Modülü Testi 42
3.3.1.3. Darbe Direnci Testi 42

3.3.2. Termal Özelliklerinin Belirlenmesi 43
3.3.2.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 43
3.3.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA) 44
3.3.3. Antimikrobiyal Testler 44
3.3.3.1. Biyokompozitlerin Antimikrobiyal Aktivitesi (ATCC 147) 44
3.3.3.2. Biyokompozitlerin Antibakteriyel Aktivitesi (ASTM E 2149) 45
3.3.4. Biyokompozitlerin Yapısal ve Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesi 46
3.3.4.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi 46
3.3.4.2. İndüksiyonla Birleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) 46
3.3.4.3. Ultraviyole (UV) Spektrometre Analizi 47
3.3.4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 47
4. BULGULAR 48
4.1. Mekanik Özellikler 48
4.1.1. Çekme Direnci ve Çekmede Elastikiyet Modülü 48
4.1.2. Eğilme Direnci ve Elastikiyet Modülü 51
4.1.3. Darbe Direnci Testi 53
4.2. Termal Özellikler 54
4.2.1. Termogravimetrik Analiz (TGA) 54
4.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 55
4.3. Antimikrobiyal Testler 57
4.3.1. Biyokompozitlerin Antimikrobiyal Aktivitesi (ATCC 147) 57
4.3.2. Biyokompozitlerin Antibakteriyel Aktivitesi (ASTM E 2149) 58
4.4. Yapısal ve Morfolojik Özellikler 59
4.4.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi 59
4.4.2. İndüksiyonla Birleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) 63
4.4.3. Yaprak Ekstraktı ile İndirgenmiş Gümüş Nitrat Tuzu/ Odun Unu Solüsyonunun UV-görünür analizi 63
4.4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 64
5. TARTIŞMA 66
5.1. Mekanik Özellikler 66
5.1.1. Çekme Direnci ve Çekmede Elastikiyet Modülü 66
5.1.1.1. Çekme Direnci 66
5.1.1.2. Çekmede Elastikiyet Modülü 70
5.1.1.3. Kopma Uzaması 72
5.1.2. Eğilme Direnci ve Elastikiyet Modülü 73

5.1.2.1. Eğilme Direnci 73
5.1.2.2. Eğilmede Elastikiyet Modülü 75
5.1.3. Darbe Direnci 77
5.2. Termal Özellikler 78
5.2.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 78
5.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA) 81
5.3. Antimikrobiyal Testler 85
5.3.1. Biyokompozitlerin Antimikrobiyal Aktivitesi (ATCC 147) 85
5.3.2. Biyokompozitlerin Antibakteriyel Aktivitesi (ASTM E 2149) 87
5.4. Morfolojik Özellikler 90
5.4.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi 90
5.4.2. İndüksiyonla Birleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) 91
5.4.3. Yaprak Ekstraktı ile İndirgenmiş Gümüş Nitrat Tuzu/ Odun unu Solüsyonunun UV-görünür Spektrumu 92
5.4.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 93
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 94
KAYNAKLAR 97
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI ..... Error! Bookmark not defined.
ETİK KURUL İZİN YAZISI ..... Error! Bookmark not defined.
KURUM İZNİ YAZILARI 112
ÖZGEÇMİŞ ..... Error! Bookmark not defined.

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

µ : Mikron
$AgNO_3$: Gümüş nitrat
β : Beta
α : Alfa
g : gram
MPa : Megapaskal

Kısaltmalar **Açıklama**

PHA : Polihidroksi alkanotlar
PHB : Polihidroksibütirat
PHBV : Polihidroksibütirat-ko-valerat
PLA : Polilaktik asit
PGA : Poliglikolik asit
PLGA : Polilaktik-ko-glikolik asit
PCL : Polikaprolakton
PEA : Poliesteramid
PU : Poliüretan
POEA : Poli (ortoesteramid)
PBS : Polibütilen süksinat
PBAT : Polibütilen adipat
AgNP : Gümüş nanopartikül
OPK : Odun plastik kompozit
ATCC : Amerikan Tipi Kültür Koleksiyonu

ÖZET

DOKTORA TEZİ

POLİLAKTİK ASİT/MODİFİYE ODUNDAN BİYOBOZUNUR ANTİMİKROBİYAL FİLAMENT GELİŞTİRİLMESİ ve 3 BOYUTLU YAZICIDA BASILABİLİRLİĞİ

Elif YURTTAŞ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Orman Endüstri Mühendisliği Programı

Danışman: Prof. Dr. Nadir AYRILMIŞ

II. Danışman: Prof. Dr. Manja Kitek KUZMAN

Çevresel kaygılardaki artış, biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerin geliştirilmesine olan ilgiyi artırmıştır. Bu tez çalışması kapsamında, 3-boyutlu yazıcı için antimikrobiyal biyo-filamentler geliştirilmiştir. Biyolojik olarak parçalanabilen polilaktik asit (PLA) matrisi ile takviye malzeme olarak ısıl işlemle muamele edilmiş ve kontrol odun unu (*Fraxinus excelsior*) %5 ve%10 oranlarında kullanılmıştır. Biyokompozit filamentlere antimikrobiyal etki sağlamak için odun unu yeşil olarak sentezlenen gümüş nanopartiküller (AgNPler) ile muamele edilmiştir. AgNPlerin yeşil sentezinde *Liquidambar orientalis* yaprak ekstraktı kullanılmıştır. Üretilen biyokompozit filamentlerin mekanik özelliklerini berlirlemek amacıyla çekme direnci/çekmede elastikiyet modülü, eğilme direnci/eğilmede elastikiyet modülü ve darbe direnci testleri, termal özellklerini belirlemek için Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) yapılmıştır. Biyokompozit numunelerin antibakteriyel etkisini belirlemek için, *Escherichia coli* ATCC 25922 ve *Staphylococcus aureus* ATCC 6538'e karşı antifungal etkisi için ise, *Candida albicans* ATCC 10231’ ye karşı aktivitesi

araştırılmıştır. Biyokompozit filamentlerin morfolojik özelliklerini İndüksiyonla Birleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), UV-görünür Spektrometre ve Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR) analizleri ile karakterize edilmiştir.

Sonuçlar, ısıl işlemli odun unu/ yaprak ekstraktı ile sentezlenen AgNPler takviyeli biyokompozit grubunun en yüksek çekme modülüne sahip olduğunu göstermiştir. Odun unu katılması ile Odun/PLA biyokompozitinin termal stabilitesinde iyileşmeler görülmüştür. ICP-OES verilerine göre en fazla gümüş içeriği kontrol odun unu/ yaprak ekstraktı ile sentezlenen AgNP biyokompozit grubunda görülmüştür. AgNP içeren biyokompozit numune gruplarının antifungal ve antibakteriyel etkisi açıkça görülmüştür.

Ekim 2022 , 137 sayfa.

Anahtar kelimeler: 3-boyutlu baskı, biyokompozit, AgNPler, yeşil sentez, antimikrobiyal aktivite

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

DEVELOPMENT OF FULLY DEGREDABLE BIOCOMPOSITE PROUDUCTION USING HEAT REATMENT WOOD and BIOPLASTIC

Elif YURTTAŞ

Istanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Forest Industry Engineering

Forest Industry Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Nadir AYRILMIŞ

Co-Supervisor: Prof. Dr. Manja Kitek KUZMAN

The increase in environmental concerns has increased interest in the development of biodegradable materials. Within the scope of the thesis, antimicrobial biofilaments were developed for 3D printing. Biodegradable polylactic acid (PLA) matrix was treated with heat treatment as reinforcement material and control wood flour (*Fraxinus excelsior*) was used at 5% and 10% ratios. Thermally modified wood with green-synthesized silver nanoparticles (AgNPs) to provide antimicrobial effect to biocomposite filaments. *Liquidambar orientalis* leaf extract was used for the green synthesis of AgNPs. In order to determine the mechanical properties of the produced biocomposite filaments, tensile strength / tensile modulus of elasticity, bending strength/ modulus of elasticity in bending and impact strength tests, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA) were performed to determine their thermal properties. In order to determine the antibacterial effect of biocomposite samples, its activity against *Escherichia coli* ATCC 25922 and *Staphylococcus*

aureus ATCC 6538, and its activity against *Candida albicans* ATCC 10231 was investigated for its antifungal effect.

Morphological properties of biocomposite filaments were characterized by Induction Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES), Scanning Electron Microscopy (SEM), UV-visible Spectrometer and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis.

The results showed that AgNP reinforced biocomposite group synthesized with heat-treated wood flour/leaf extract had the highest tensile modulus. Improvements were observed in the thermal stability of wood flour/PLA biocomposite with the addition of wood flour. According to ICP-OES data, the highest silver content was observed in the AgNPs biocomposite group synthesized with control wood flour/leaf extract. Antifungal and antibacterial effects of biocomposite sample groups containing AgNPs were clearly seen.

October 2022, 137 pages.

Keywords: 3D printing, biocomposite, AgNPs, green synthesis, antimicrobial activitty

1. GİRİŞ

Günümüzde artan küresel ısınma, tükenen petrol rezervleri, petrol ürünlerinin yüksek maliyeti ve çevremizi koruma ihtiyacı "çevre dostu malzemeler" kavramını çok önemli hale getirmiştir. "Çevre dostu malzeme" tanımı, insan ve diğer yaşam formları için "güvenli" malzemeleri de içermelidir. Malzemelerin daha uzun süreli kullanımı hem çevreye hem de tüm canlı organizmalara özellikle biz insanlara, son derece zararlı olan toksisitelerin yayılmasına neden olmamalıdır. Malzemelerin hem kısa hem de uzun vadeli kullanımının dikkatli bir şekilde karakterize edilmesi gerekir; uygulamalar için daha güvenli ve daha çevre dostu malzemeler seçilmelidir. Kullanım ömürleri sona erdikten sonra atık malzemelerin bertarafı büyük önem taşımaktadır [1].

Çevresel tehlikeleri azaltma ihtiyacı dünya çapında arttığından, kompozitlerin çevresel uyumluluğu önemli bir özellik haline gelmiştir. Kompozit malzemelerin seçilmesinin temel nedeni, çevre dostu olması, insan dostu olması ve biyolojik olarak parçalanabilmesi gibi geniş bir yelpazedeki gereksinimleri karşılamak için tek bir malzeme kullanılmasının yeterli olmayacağıdır. Farklı kompozit malzemelerin çeşitli kombinasyonları, "çevre dostu malzeme" olarak kabul edilecek en uygun fiber matris çifti, doğal fiberlerin ve biyolojik olarak parçalanabilen polimer matrisin birleşimidir [2]. Doğal lifler, çevresel sürdürülebilirliği, mekanik özellikleri ve geri dönüştürülebilirliği özellikle dikkat çekmektedir.

Gelişen teknoloji ile biyokompozit üretiminde geleneksel üretim yöntemlerinden ziyade yeni nesil çevre dostu üretim yöntemleri kullanılmaya başlanmıştır. Bu üretim yöntemlerinden biri olan üç boyutlu (3D) baskı olarak da bilinen AM (eklemi üretim), son yıllarda çok yüksek baskı çözünürlüğü, daha iyi enerji verimliliği, daha yüksek hız ve biyomalzemeler dahil olmak üzere daha geniş malzeme uygulanabilirliği ile modern 3D baskı tekniklerinin ortaya çıkması nedeniyle umut verici bir teknolojik gelişme olarak ortaya çıkmıştır [3].

3D baskı tasarımları, tasarım parametrelerini karşılayabilen herhangi bir yazıcı tarafından herhangi bir yerde basılacak dijital dosyalar olarak dünyayı dolaşabilmektedir. Belirli bir üretim tesisi, çok çeşitli ürün türlerini yeniden takım değiştirmeden basabilir ve her baskı ek maliyet olmadan özelleştirilebilir. Sonuç olarak, üretim tüketiciye yakın gerçekleştiğinden, ürünlerin

üretimi ve dağıtımı küresel olmaktan çıkabilmektedir. İmalat ve taşımacılığın karbon ayak izi ve ayrıca imalatta genel enerji kullanımı önemli ölçüde azalacak ve böylece küresel "kaynak üretkenliği" büyük ölçüde artacak ve karbon emisyonları azaltılacaktır [4].

Günümüzde 3D yazıcılarda kullanılan en popüler teknik eriyik biriktirme modellemesi (FDM)'dir. FDM güvenilirliği, basitliği ve malzeme bulunabilirliği nedeniyle en yaygın kullanılan eklemeli üretim tekniğidir. En popüler FDM malzemeleri polilaktik asit (PLA), poliamid (PA), akrilonitrilbütadienstiren (ABS) ve polikarbonat (PC) gibi termoplastiklerdir. FDM parçaların, daha iyi performans göstermesi hedeflenerek termoplastik malzemeler sentetik liflerle güçlendirilmiştir. Günümüzde çevre sorunları nedeniyle termoplastik esaslı kompozitlerin takviyesi olarak sentetik liflerin yerine doğal lifler (kenevir, ahşap, jüt, keten…) kullanılmaktadır. Ayrıca, doğal liflerin kullanılması esas olarak yenilenebilir doğal kaynaklardan temin edilebilmeleri, yüksek direnç ve modül, hafiflik, düşük maliyet ve biyolojik olarak parçalanabilirliklerinden kaynaklanmaktadır. Otomotiv endüstrisinden inşaat endüstrisine, spor malzemelerinden elektronik ürün parçalarına kadar birçok alanda doğal lif takviyeli kompozitlerin uygulamaları bulunmaktadır [5]

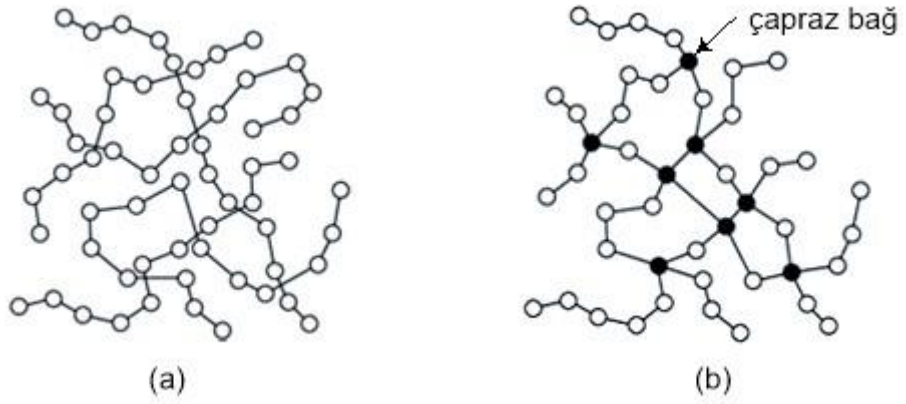
Nanoteknolojinin küresel pazar hacmi, çeşitli alanlarda yaygın olarak uygulanması nedeniyle önceki yıllara oranla katlanarak büyümüştür. Nedeni ise nanoparçacıkların sağlık, malzeme, enerji depolama, kataliz vb. alanlardaki çeşitli sorunlara yenilikçi bir çözüm arayışı olarak görülmesidir. Bununla birlikte eğilim, yeşil nanoparçacıklar gibi sürdürülebilir ve çevre dostu kavramlarla sonuçlanan nanoparçacıkları sentezlemek için yeni, uygun fiyatlı ve daha güvenli yöntemlere doğru kaymıştır. Yeşil veya biyosentezde nanopartiküller bakteri, mantar, alg veya bitki gibi biyolojik kaynaklar kullanılarak sentezlenebilmektedir [6].

Tez kapsamında, biyokompozit üretiminde en yaygın olarak kullanılan biyopolimer matris polilaktik asit (PLA) ve ısıl işlem ile modifiye edilmiş odun unu ve AgNPler/Ag^{+} ile üretilen antimikrobiyal filamentlerin 3D yazıcıda basılabilirliği araştırılmıştır.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. Polimer Kompozit Malzemeler

Polimerlerin tanımı, temel sistemleri karbon, hidrojen ve oksijenden oluştuğu birçok sistemden oluşan uzun bir moleküler oluşum olarak yapılabilir. Polimerlerin başlıca malzemeleri petrol, doğal gaz ve fosil yakıtların ürünleridir. Günümüzde polimer malzemeler, giyim, kumaş ve boya ürünleri gibi büyük tüketim sektörlerine ve hatta inşaat, paketleme, otomobil, tarım, mobilya, elektrik ve genel mühendislik gibi ticari ürünlere yönelik olarak sıkça kullanılmaktadır [7].



Şekil 2. 1. Polimer molekül yapıları, (a)termoplastik (b) termoset [8].

Polimer malzemeler ayrıca farklılık gösterdiği kimyasal moleküler düzenlemelerine göre, termoset, termoplastik, elastomer olarak üç tipte sınıflandırılmaktadır.

1. Termoset: Termoset polimerlerin moleküler zincirleri, üç boyutlu yakın ağ örgülü çapraz bağlanma ile karakterize edilmektedir (şekil 2.1.b). Isıyla veya kimyasal yollarla kürlenirler bu da polimerin sertleştikten sonra yeniden şekillendirilemeyecekleri ve eritilemeyecekleri anlamına gelir. Termoset polimer, uzun ömürlü, sert ve kırılgan olmanın yanı sıra iyi kimyasal direnç ve yüksek düzeyde termal kararlılık sunmaktadırlar.

2. Termoplastik: Termoplastikler genellikle doğrusal veya az dallanmış yapılardan oluşan polimerlerdir (şekil 2.1.a). Proses geri dönüşümlüdür; ısıtıldığında yumuşar veya erir, soğutulduğunda tekrar katılaşarak eski halini almaktadır. Polimer

zincirleri arasında çapraz bağlar yoktur ve bu yapı polimere erime özellikleri kazandırır.

3. Elastomerler (sentetik kauçuklar): termoset özellikteki polimerlerdir, elastomerik kürlenme sırasında uzun polimerik zincirler arasında çapraz bağlar meydana gelir. En önemli özellikleri esnek ve elastik olmalarıdır; oda sıcaklığında düşük gerilim uygulandığında uzunluğunun en az iki katı kadar uzarlar ve gerilimin kaldırılmasıyla hemen eski formuna dönebilmektedirler [9-10].

Endüstriyel uygulamalar göz önüne alındığında, bir polimer kompozit oluşturmak için takviye malzemeleriyle birlikte kullanılması gerekmektedir.



Şekil 2. 2. Malzemelerin tarihsel gelişimi [11].

Tarih boyunca süre gelen malzemelerin gelişmesine bakıldığında (şekil 2.2), 2000'li yıllarda kompozit malzemeler hayatımıza girmiş ve test edilip kullanılmaya başlanmıştır [11]. Kompozitler, hafif ve çevre dostu tasarım imkânı sunmaktadır.

Bir kompozit genellikle, biri bağlayıcı malzeme, ayrıca matris olarak da adlandırılan ve diğeri de lif veya parçacıklar olan iki veya daha fazla malzemenin fiziksel olarak bir araya getirilmesiyle oluşmaktadır [12].

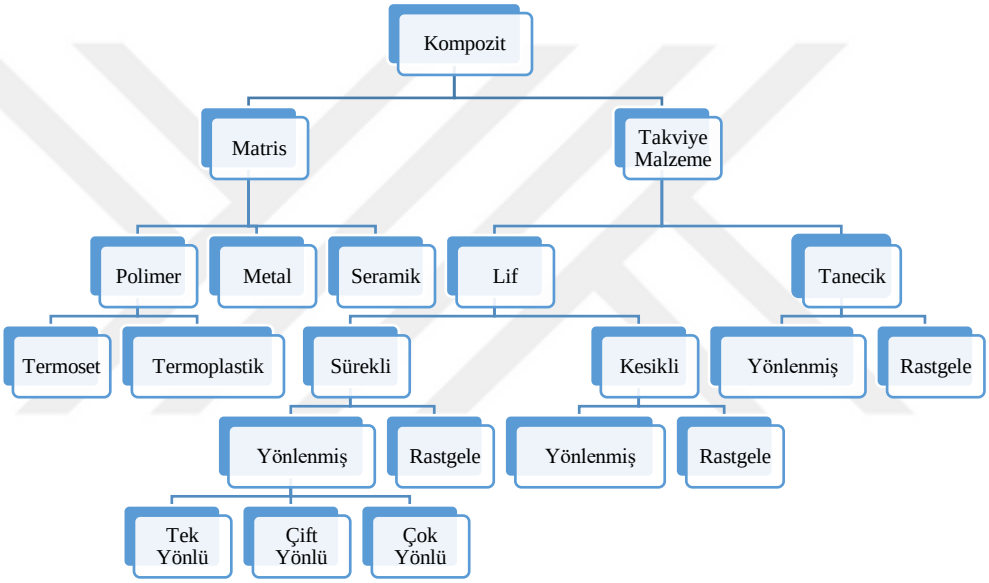
Kompozit malzemelerin geleneksel malzemelere göre üstün özellikleri;

- Hafiflik,
- Yüksek kimyasal direnç,
- Yüksek ısı dayanımı,
- Yüksek mekanik özellikler,

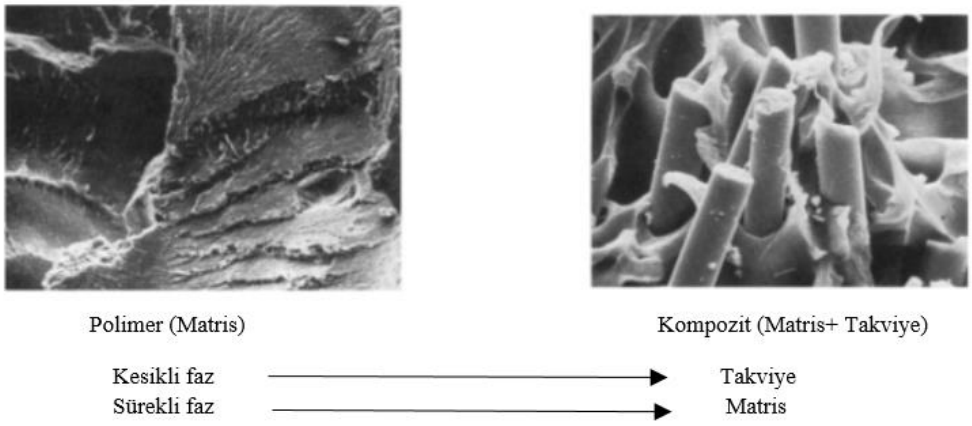
- Rijitlik ve boyut kararlılığı,
- İyi elektriksel özellikler,
- Isıya ve yangıma dayanıklılıktır.

Kompozitlerde matris; polimerler, metaller, alaşımlar, inorganik çimentolar veya camdan oluşur ve takviye malzeme; doğal, sentetik, metalik, organik veya inorganik bileşimli diğer malzemelerden oluşur. Matris ve takviye fazları ve sistematiği Tablo 2.1 de gösterilmiştir [12].

Tablo 2. 1. Kompozitlerin sistematik bir şekilde sınıflandırılması [12].



Kompozitlerin iki fazı vardır, yani sürekli faz olan matris ve dağılmış fazı oluşturan parçacıklar veya liflerdir (şekil 2.3). Lif takviyeli kompozitlerin ısı, ses, korozyona dayanımları ve elektrik yalıtımı sağlamaları da ilgili kullanım alanları için önemli bir üstünlük sağlamaktadır [12].



Şekil 2. 3. Polimer/kompozit matris malzemelerin SEM fotoğrafları [13].

Lif takviyeli kompozit üç kategoriye ayrılabilir;

1. Sürekli lifler (geniş en boy oranı),
2. Süreksiz (kısa) lifler (düşük en-boy oranı) ve
3. Hibrit.

Sürekli Lifler

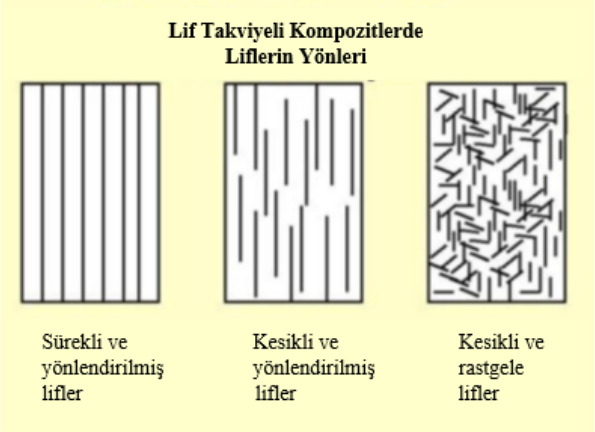
Sürekli lifli kompozitler, tek katmanlı veya çok katmanlı olabilir. Tek katmanlı sürekli lifli kompozitler, tek yönlü veya dokuma olabilir. Çok katmanlı kompozitlere genel olarak laminatlar denir. Sürek lif kompozitin malzeme tepkisi genellikle ortotropiktir (malzemenin üç farklı yönde aynı mekanik özellikleri göstermesi).

Kesikli Lifler

Kesikli lif takviyelerinden oluşan malzeme sistemleri, tek katmanlı kompozitler olarak kabul edilir. Süreksizlikler, doğası gereği anizotropik (malzemenin üç farklı yönde farklı mekanik özellikleri göstermesi) olarak üretilmektedir.

Hibrit Lifler

İki veya daha fazla tip lifin tek bir matris yapısında takviye olarak kullanılmasıdır. Liflerin düzenlenmesi ve yönelimi, kompozit malzemenin özelliklerini ve yapısal davranışını tanımlar. Liflerin yönelim şekilleri şekil 2.4'de gösterilmiştir [14].



Şekil 2. 4. Lif takviyeli kompozit malzemelerde liflerin yönlendirilme şekilleri [14].

Polimer kompozitler, genellikle karbon ve cam elyaflar, polimer matrisleri güçlendirmek için en sık kullanılan lif çeşitleridir. Gelişmiş mekanik ve termal performansları nedeniyle büyük avantaja sahiplerdir. Bu nedenle, karbon veya cam elyaf takviyeli polimerler, havacılık uygulamalarından ev eşyalarına kadar değişebilen birçok alanda kullanılmaktadır [7].

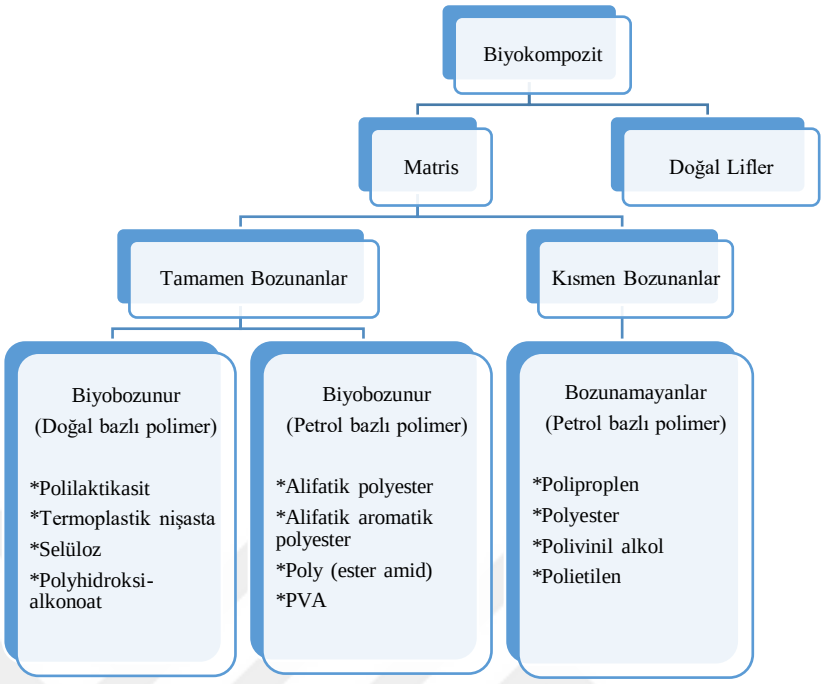
Günümüzde biyomateryallerin ve sürdürülebilir doğal kaynakların kullanımının önemine ilişkin bir farkındalık zorunlu hale gelmiş olup, yakın gelecekte çok daha önemli bir rol oynayacaklardır (örneğin, çevre koruma ve geri dönüşüm hedefleri). Buna göre, doğal liflerin dahil olduğu yenilenebilir, yeşil malzemelere artan bir ilgi oluşmuştur [15].

2.2. Biyokompozit

Biyokompozitler, biyolojik olarak en az bir kökenden türetilen bir veya daha fazla faz/fazlar içeren kompozit malzemelerdir. Takviye malzeme; kevevir, keten, pamuk ve benzerleri gibi bitki liflerini veya geri dönüştürülmüş ahşap veya atık kâğıttan elde edilen lifleri ve hatta gıda mahsullerinden elde edilen yan ürünleri içermektedir [15].

Matrisler, günümüzde yaygın olarak sentetik/fosil kaynaklı polimerler; polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS) ve polivinil klorür (PVC) gibi saf veya geri dönüştürülmüş termoplastikler veya doymamış polyesterler, fenol formaldehit, izosiyanatlar ve epoksiler gibi işlenmemiş termosetler (tablo 2.2) kullanılmaktadır. Doğal lifler ise biyokompozitlerin ana bileşenlerinden biridir [15].

Tablo 2. 2. Biyokompozitlerin sınıflandırılması [15].



Biyokompozitler, polimer matris ve doğal liflerin farklı kombinasyonları kullanılarak üretilebilmektedir. Bir biyokompozitin sertliğini ve direncini doğal lifler belirlerken, polimer matris ise görünümünü, çevresel etkilere karşı direnç gibi özelliklerini belirlemektedir [16].

Doğal liflerle güçlendirilmiş bu yeni kompozitler, bazı uygulamalarda cam eyaf takviyeli kompozitlere gerçekçi bir alternatif olarak kullanılmaktadır [16]. Doğal liflerden üretilen biyokompozitler, yenilenebilir, hafif, biyobozunabilir ve çevre dostudur. Bununla birlikte, doğal liflerin nem duyarlılığı, termal bozunması ve düşük sıcaklıkta işleme gerekliliği gibi üstesinden gelinmesi gereken bazı engeller vardır. Takviye lif ile matris ara yüzey bölgesindeki bağlanma kuvveti kompozitin performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Çünkü arayüzdeki bileşenler arasındaki yapışma (bağlanma) stres aktarımı ve yük dağıtım verimliliğini doğrudan etkilemektedir [17].

2.2.1. Doğal Lifler

Dolgu maddeleri her zaman geleneksel polimerlerde polimerin özelliklerini değiştirmek ve nihai polimerik ürünlerin maliyetini düşürmek için kullanılır. Geleneksel dolgu maddeleri arasında silika, kalsiyum karbonat, kil, cam elyafı, grafit, karbon siyahı, karbon nanotüpler, karbon elyafı, grafen vb. bulunur. Günümüzde, sürdürülebilir olmaları, biyolojik olarak parçalanabilir yapıları, düşük maliyeti, hafifliği ve direnci nedeniyle geleneksel dolgu maddelerinin yerine doğal liflerin kullanılmasına olan ilgi artmaktadır. Doğal lifler hayvan ve

bitkiden elde edilebilir. İpek, tüy ve yün gibi hayvansal liflerdir, bitki lifleri ise selüloz, hemiselüloz, lignin vb. Bitki lifleri, liflerin kökenine bağlı olarak, yeryüzüne geniş yayılım göstermiş olup, yaprak lifi, gövde lifi, meyve lifi, tohum lifi, ağaç kabuğu lifi ve benzeri olarak sınıflandırılabilir [18].

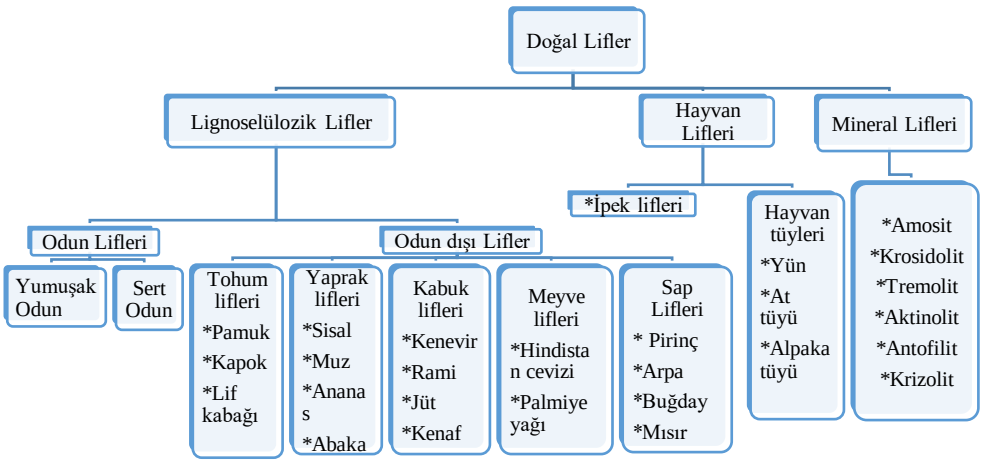
Doğal lifler, daha ekonomik olmanın yanı sıra, mekanik performans açısından genellikle düşük yoğunluğa ve iyi mekanik özelliklere sahiptir. Doğal lifler çevre dostu ve yenilenebilir malzemelerdir. Bu nedenle, ekonomiyi ve çevreyi korumak için sentetik liflerin kullanımı yerine doğal liflerin kullanımınun yaygınlaşacağı düşünülmektedir [19].

Odun dışı lifler arasında, keten, kenevir, jüt, rami ve sisal gibi sak lifleri, polimer kompozitler için en yaygın olarak kullanılan ticari liflerdir [19].

Doğal lifler kökenlerine göre temel olarak üç kategoriye ayrılır (tablo 2.3):

1. Bitki lifleri (sisal, kenevir, keten, bambu vb.),
2. Hayvanların lifler (ipek, saç, yün vb.)
3. Mineraller

Tablo 2. 3. Doğal liflerin ve doğal lifli kumaşların bazı örneklerini göstermektedir [19].



Kompozit malzemeler için çok sayıda lif mevcuttur ve bunlar temel olarak doğal veya sentetik lifler olarak sınıflandırılır. Doğal ve sentetik liflerden bazıları şekil 2.5 ve 2.6'da gösterilmektedir [20].



Şekil 2. 5. Doğal lifler [20].



Şekil 2. 6. Sentetik lifler [20].

Bitkisel liflerin biyokompozit üretiminde sentetik liflere göre avantajları ve dezavantajları aşağıdaki gibidir [21];

1. Çevre dostu hammadde, eşdeğer performans için daha yüksek lif içeriği, daha fazla kirletici polimer içeriğini azaltır,

2. Cam elyaf üretimine kıyasla daha düşük tehlikeli üretim süreci, üretim az enerji gerektirir. Yakıldıklarında petrol türevi polimerlerin aksine, daha az çevresel etkiye sahiptirler,

3. Sentetik lifler ve polimer matrislerle karşılaştırıldığında, nispeten ucuzdur, bu nedenle biyokompozitin maliyetini ve nihai ürünün fiyatını düşürür,
4. Yenilenebilir kaynaktır ve doğada bol miktarda bulunur,
5. İnorganik dolgu maddelerine kıyasla ekstrüder veya enjeksiyonlu kalıplama makineleri gibi işleme ekipmanlarında iyi işleme ve daha az aşındırıcıdır,
6. Yoğunluklarına göre üstün mekanik özellikler (özellikle çekme direnci ve modülü). Cam elyaftan daha düşük özgül ağırlık,
7. Üretim sırasında sentetik liflerin aksine insan üzerindeki olumsuz etkisi çok daha azdır,
8. İyi ısı ve ses yalıtımı,
9. Geri dönüşüm ve sorunsuz imha, ateşlendiğinde veya yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında düşük toksik duman emisyonu,
10. Düşük yoğunluk, yüksek modül, yüksek direnç ve sertlik,
11. Yüksek elektrik direnci,
12. Düşük yatırımla düşük maliyetle üretilebilir, bu da malzemeyi düşük ekonomili ülkeler için ilginç bir ürün haline getirir.

Bitkisel liflerin dezavantajları şunlardır [22];

1. Daha düşük direnç özellikleri, özellikle sentetik liflere göre daha düşük darbe direnci,
2. Hidrofobik polimerlerle zayıf uyumluluk,
3. Hava durumu, bitki yetiştirme, toprak özellikleri gibi değişen coğrafi kollara göre bitki kalitesi.

Doğal liflerin yüzeyi hidroksil (OH) gruplarına sahip hidrofilik yapıdadır. Bu, hidrofobik polimer yüzey ile uyumluluğu engellemekte ve bu da daha düşük mekanik özelliklerle sonuçlanmaktadır [23]. Bazı yüzey modifikasyon teknikleri, lif ve polimer matris arasındaki ara yüzey bağını geliştirmek için doğal lifleri daha su geçirmez hale getirirken, bazı teknikler

ise bağlayıcı ajanlar kullanarak liflerin hidroksil grupları ile polimerin yüzeyi arasında kimyasal bağlar kurar [24]. Ek olarak, yüzey modifikasyonu, ara yüzey bağını iyileştirmek için bazı doğal liflerin mumsu tabakasının çıkarılmasını gerektirir.

Kim ve arkadaşları [25], güçlendirici dolgu maddesi olarak pirinç kabuğu unu kullanan lignoselülozik bir materyalin mekanik özellikleri ve morfolojisi üzerinde uyumlulaştırıcı maddelerin etkisini incelemiştir. Sonuçlar, dolgu oranı arttıkça, herhangi bir uyumlaştırıcı madde olmadan yapılan kompozitin, çekme direncinde azalma ve daha fazla kırılganlık gösterdiği, ancak uyumlaştırıcı maddenin katılmasıyla mekanik özelliklerin büyük ölçüde iyileştiği sonucuna varmıştır.

Biyokompozitler için kullanılan polimer matris iki gruba ayrılabilir; biyolojik olarak parçalanamayan petrol bazlı matris ve biyolojik olarak üretilen veya biyolojik olarak parçalanabilen polimer matristir [17].

2.2.2. Biyokompozit Matris Türleri

Kompozit malzemlerin üretiminde termoplastik ve termoset polimer matrisler yaygın olarak kullanılmaktadır [26].

2.2.2.1. *Termoplastik Polimer Matrisler*

Biyokompozitler için en yaygın olarak kullanılan termoplastik polimer matrisleri, polipropilen ve polietilendir (poliolefinler). Poliolefin bazlı biyokompozitlerle ilgili temel olarak iki husus vardır. Birincisi, doğal liflerin yüksek hidrofilik/polar yüzeyi ve poliolefinlerin polar olmayan doğası nedeniyle doğal lifler ve poliolefin matrisi oldukça uyumsuzdur. Polar olmayan poliolefin matrisi ile doğal lifler arasındaki ara yüzü güçlendirmek için uyumlaştırma ajanları kullanmak gereklidir. İkincisi, biyokompozitler, liflerden gelen nem duyarlılığı nedeniyle zayıf boyutsal kararlılık gösterir. Bu sorun, birleştirme ajanları veya diğer yüzey işlemleri ile giderilebilmektedir [27].

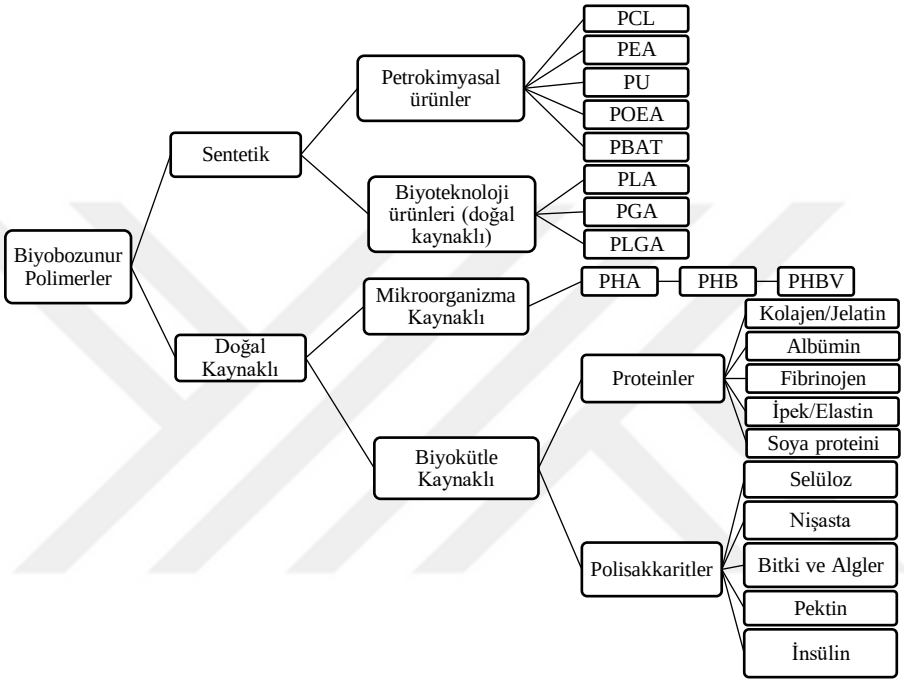
2.2.2.2. *Termoset Polimer Matrisler*

Termoset matrisler, yüksek sertlikte kompozitler üretmek için uzun süredir kullanılmaktadır. Fenolik reçine, epoksi, poliüretan, polyester veya vinil ester gibi birçok termoset reçine türü biyokompozitleri hazırlamak için kullanılabilmektedir [28-30].

2.2.3. Biyobozunur Polimer Matrisler

Biyolojik olarak parçalanabilen polimerler, ekolojik endişeler ve petrol kaynaklarının tükenmesi nedeniyle son birkaç on yılda önemli bir gelişme göstermiştir. Biyopolimer matrisler, biyobozunur polimerler senteze dayalı polimerler olarak iki kategoriye ayrılmaktadır. Doğal türevli polimerler ve sentetik polimerler tablo 2.4' de verilmiştir [31].

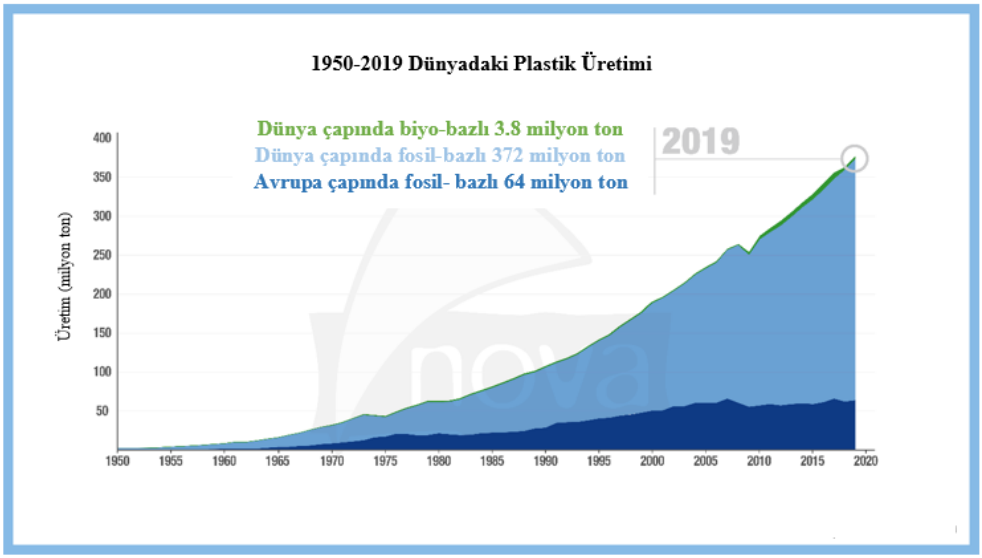
Tablo 2. 4. Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması [31].



Spesifik olarak, doğal türevli polimerler arasında agro-polimerler, ör. polisakaritler ve proteinler. Monomerlerin kaynağına bağlı olarak, sentetik biyobozunur polimerler, biyo kaynaklı monomerlere dayalı biyo-bazlı polimerler ve normal petrol bazlı monomerlere dayalı petrokimyasal polimerler olarak sınıflandırılabilir. Biyolojik olarak parçalanabilen polimerler, doğal liflerle birlikte kullanıldığında %100 biyolojik parçalanabilirlik ile "yeşil kompozitler" üretilmektedir [17].

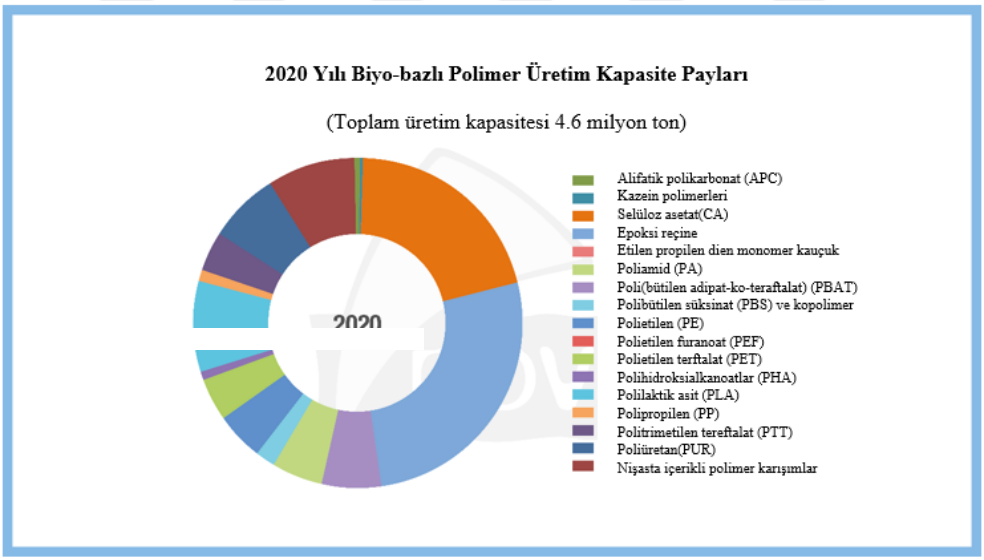
2.2.4. Dünyadaki Polimer Üretimi

2020'de biyo-bazlı polimerlerin toplam üretim hacmi, fosil bazlı polimerlerin toplam üretim hacminin %1'i olan 4,2 milyon ton idi. Uzun yıllardan beri ilk kez 2020 yılında, yıllık bileşik büyüme oranı fosil bazlı polimerin genel büyümesinden (%3-4) önemli ölçüde daha yüksek değerler göstermiştir. Bu gelişmenin 2025 yılına kadar devam etmesi beklenmektedir (şekil 2.7) [32].



Şekil 2. 7. 2020 yılı dünyadaki plastik üretim hacmi biyo-tabanlı polimer üretim kapasiteleri payını göstermek polimer üretim [32].

2020 yılında toplam kurulu kapasite 4,2 milyon ton fiili üretim ile 4,6 milyon ton olmuştur. [32]. 2020 yılına ait biyo-tabanlı polimer üretim kapasiteleri payı şekil 2.8.'deki grafikte gösterilmiştir.



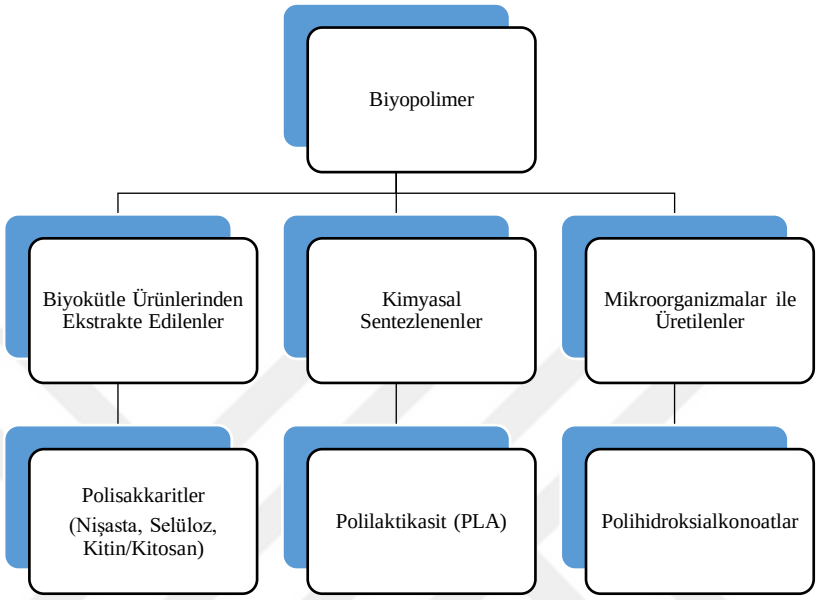
Şekil 2. 8. Dünya'daki biyo-tabanlı polimer üretimi, 2020 [32].

2.2.5. Polilaktik Asit (PLA)' in Özellikleri

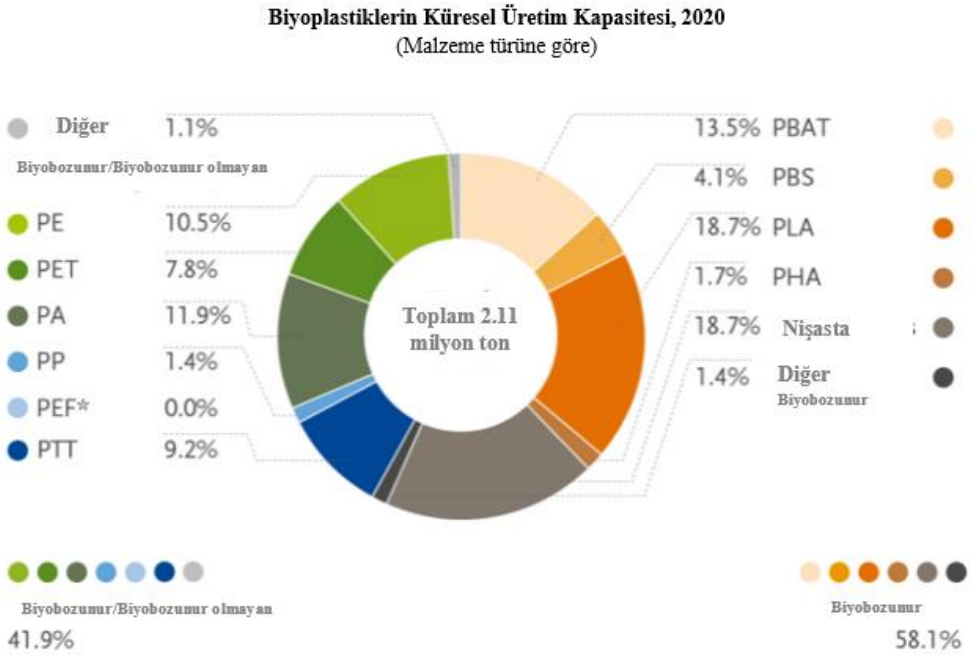
Artan çevre bilinci, geleneksel plastiklere alternatif olarak biyolojik olarak parçalanabilen plastiklerin aranmasına yol açmıştır [33-34]. Biyobozunur polimerler, tablo 2.5' de görüldüğü gibi üretimlerine veya kökenlerine sınıflandırılabilmektedir [38].

Son on yılda polilaktik asit (PLA) yüksek fiziksel ve mekanik özellikleri, yenilenebilirliği, biyolojik olarak parçalanabilirliği ve nispeten iyi bulunabilirliği nedeniyle birçok biyopolimer arasında öne çıkmaktadır [35-37].

Tablo 2. 5. Biyopolimerin kökenine ve üretimine göre sınıflandırılması [35].



PLA, çevre dostu polimerler pazarında kilit bir konuma sahiptir ve gelecekteki gelişmeler için en umut verici biyopolimerlerden birini temsil etmektedir [37-39]. Biyopolimerlerin küresel üretim kapasite verileri şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2. 9. 2020 yılı verileri ile Dünya'daki biyoplastik üretim hacmi [40].

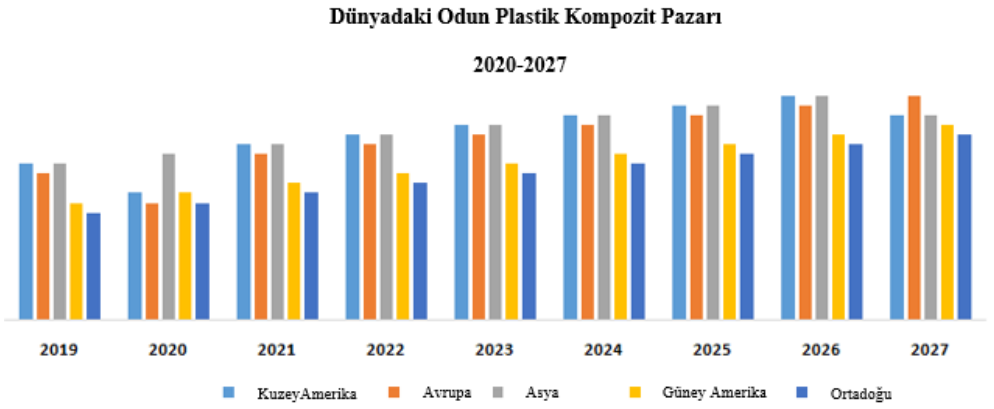
2.3. Odun Plastik Kompozitler

Odun plastik kompozitleri (OPK'ler) oluşturan iki ana bileşenin her ikisi de polimer bazlı olmasına rağmen köken, yapı ve performans açısından çok farklıdır. Polimerler, yüksek moleküler ağırlıklı malzemelerdir ve OPK'lerde, polimer matrisi, odun bileşenini çevreleyen sürekli fazı oluşturur. Bu matris polimerler tipik olarak, ısıtıldıklarında kolayca akışkan hale gelen, düşük maliyetli ticari polimerlerdir ve odun matris ile birleştirildiğinde önemli ölçüde işleme kolaylı sağlamaktadır [41].



Şekil 2. 10. Odun plastik hammadde ve son ürün [41].

OPK'ler ilk kez 1960'larda dolgu maddesi olarak selüloz lifi içeren ısıyla sertleşen kalıplama bileşikleri olarak ortaya çıktı. 1970'lerde selüloz dolgulu termoplastik bileşimlerde selüloz lifleri, birleştirme sırasında plastik formülasyonlar boyunca kolayca dağılmaması nedeniyle selüloz lif takviyeli plastik kompozitler istenen özellikleri gösterememiştir. 1990'larda, dolgu maddesi ile polimer arasında bir etkileşim sağlayarak dolgunun polimerik matris ile uyumluluğunun geliştirilmesine dikkat edilmiştir ve 2000'lerde dünyada kullanımı yaygın hale gelmiştir [42]. Ülkemiz ise OPK endüstrisi üretime 2000'lerin sonlarına doğru başlamıştır [43].

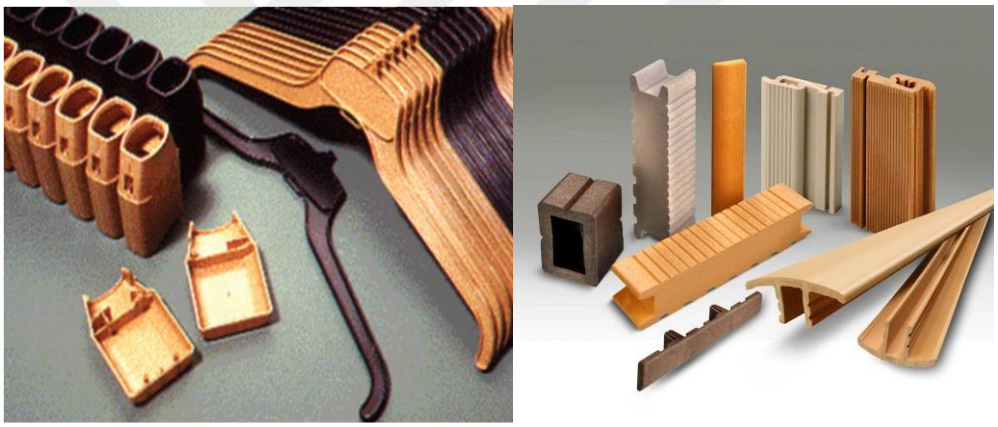


Şekil 2. 11. Dünya'daki odun plastik kompozit pazar hacmi [44].

Dünyanın farklı bölgelerinin, odun plastik kompozit malzeme pazar hacmi incelendiğinde (şekil 2.11), OPKlerin kullanımının her geçen yıl arttığı görülmekte ve bu artışın 2027 yılına kadar (özellikle Avrupa'da) devam edeceği öngörülmektedir [44].

Günümüzde OPK'lerin pazar büyüklüğü, zemin kaplaması ve korkuluk gibi uygulamalar sayesinde hızla büyümektedir. En önemli avantajı, mevcut ahşap zemin kaplama ürünlerine göre gelişmiş performans ve görünüm özellikleridir. Ek olarak, petrokimya fiyatlarındaki dalgalanmalar ve artan çevresel kaygılar nedeniyle ahşap plastik kompozit malzeme endüstrisinin gelecek yıllarda önemli bir büyüme yaşaması beklenmektedir.

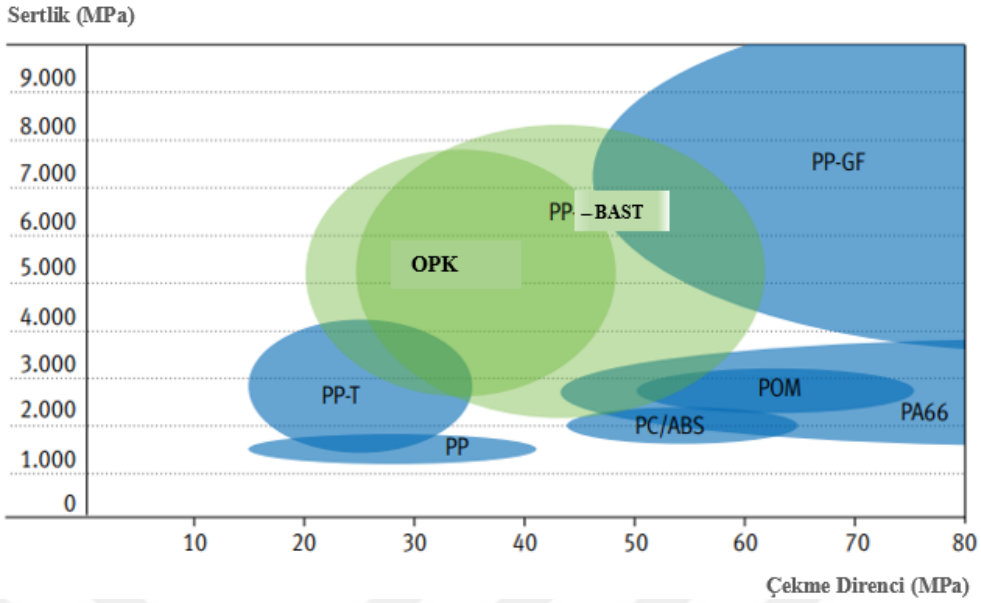
Yaygın kullanım alanları; zemin kaplaması, korkuluklar, pencere profilleri, dış cephe kaplaması ve otomotiv sektöründen (kapı panelleri veya kaplamaları, kapı kaplamaları, bagaj kaplamaları) dır [45].



Şekil 2. 12. Odun plastik kompozit örnekleri [46].

OPKler, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama ve sıkıştırma kalıplama veya ısıyla biçimlendirmeyi (presleme) gibi şekillendirme teknikleri kullanılarak kolayca ve hızlı bir şekilde üretilebilmektedir [46]. Odun plastik kompozit malzemenin özellikleri, kullanım amacına uygun olarak bileşenlerin türü, biçimi ve ağırlık oranları, katkı türleri gibi değişkenlere bağlı olarak büyük ölçüde farklılık gösterebilmektedir [45].

Çeşitli enjeksiyon kalıplama malzemelerinin mekanik özellikleri şekil 2.13'de gösterilmiştir.



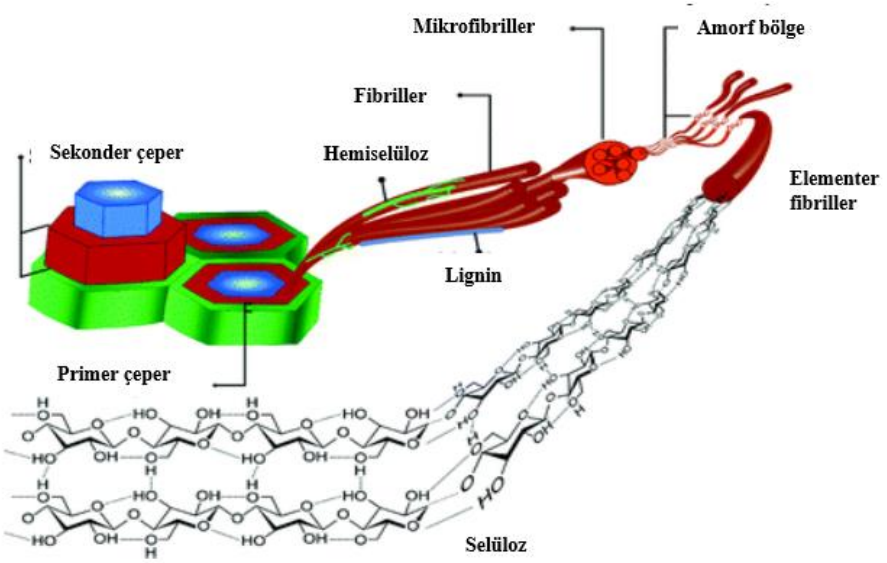
Şekil 2. 13. Çeşitli enjeksiyon kalıplama malzemelerinin mekanik özellikleri (PC / ABS: polikarbonat /akrilonitril bütadien stiren / POM: polioksimetilen) [47].

Polipropilen (PP), PP ve talk (PP-T), PP ve odun lifleri (OPK), PP ve bitki lifleri (kenevir, keten, jüt, kenaf gibi) ve cam elyafları (PP-GF) içeren enjeksiyon kalıplama malzemelerinin sertliği ve çekme direnci değerleri verilmiştir. PP, PP-T, PP-ahşap, PP-bast lifleri ve son olarak PP-cam elyaflar sırasıyla giderek daha iyi mekanik direnç gösterdikleri açıkça anlaşılmaktadır. Malzemelerin fiyatları da bu sıraya göre yükselmektedir [47].

2.3.1. Ahşap Malzeme

Lignoselülozik bir malzeme olan ahşap; selüloz, hemiselüloz ve ligninin polimerlerinin belirli sistematiği ile oluşmuş olup, farklı malzeme üreten endüstriler için ucuz, doğal ve yenilenebilir önemli bir hammadde kaynağıdır [48].

Ahşap mazlemenin farklı bileşiklerin heterojen bir kombinasyonu olarak anizotropik özellikte bir malzemedir.



Şekil 2. 14. Lignoselülozik maddelerin makroskopik, mikroskopik ve kimyasal yapısının şematik görünümü [49].

2.3.1.1. ***Selüloz***

Selüloz, $(C_6H_{10}O_5)n$ yeryüzünde en bol bulunan organik polimerdir. D-glukoz birimlerine bağlı birkaç yüz ila binlerce β(1→4) glikosidik bağdan oluşan doğrusal bir zincirden oluşan bir polisakkarittir [45].

Selüloz hidrofiliktir ve lif tipine göre değişmekle birlikte yaklaşık 10000 derece polimerizasyona sahiptir. Yapısındaki hidroksil (OH) tarafından sağlanan hidrojen bağları ve ayrıca Van der Waals kuvvetleri, selüloz moleküllerinin kristal halinde düzenli şekilde kalmasını sağlar. Bu düzenli bölgelerin yanı sıra daha az oranda düzensiz amorf bölgelere de sahiptir. Bu durum ise esas olarak selülozların fiziksel özelliklerini belirlemektedir [50-52].

2.3.1.2. ***Hemiselüloz***

Hemiselüloz, lignoselüozik liflerin ikinci ana yapısal bileşenidir. Bir selüloz türü olmayıp doğal selülozdan daha karmaşık bir yapıya sahiptir [52-53]. Hemiselülozlar, lif duvarlarında yapısal bir role sahip olan mannoz, arabinoz, ksiloz, galaktoz ve glikoz gibi heterojen biyopolimerler grubudur [45]. Hidrofilik yapıya sahip hemiselülozlar, amorf yapıdaki farklı şeker birimlerinden oluşur ve selüloz mikrofibrilleri için matris görevi görürler [53].

2.3.1.3. ***Lignin***

Lignin hidrofobik, suda çözünmeyen, güçlü intramoleküler bağlara sahip 4-hidroksi fenilpropanoidlerin oksidatif kombinatoryal eşleşmesinden kaynaklanan amorf aromatik polimerdir. Lignin; selüloz, hemiselüloz ile pektin yapıları arasında dolgu görevi görür ayrıca

lignin, selüloz ve hemiselüloz yapılarına sertlik sağlar [52]. Ahşabı bakteriyel enfeksiyonlara karşı koruyu etkisi de vardır [45].

2.3.1.4. ***Ekstraktifler***

Yukarıda bahsedilen üç ana bileşenin yanı sıra ahşap malzeme terpenler, pinenler, tanenler vb. gibi yapısal olmayan bileşenler de içerirler. Ahşabın kokusuna katkıda bulunurlar ve kurutma sırasında ahşap yüzeyine yayılabilmektekiler ve bazı antimikrobiyal özelliklere de sahip olabilmektedirler [45]. Bazı doğal lif çeşitlerinin kimyasal bileşimi tablo 2.6'da verilmiştir.

Tablo 2. 6. Bazı doğal lif türlerinin kimyasal bileşimleri [52].

Tür	Lifler	Selüloz (%ağırlıkça)	Hemiselüloz (%ağırlıkça)	Lignin (%ağırlıkça)
Bitki	Bambu	22.8-56.7	17.2-43.8	1.1-26.6
	Küspe	44.1	31.8	22.3
	Mısır	41.7	46	7.4
Odun	Sert odun	31-64	25-40	14-34
	Yumuşak odun	30-60	20-30	21-37
Bitki sapı	Jüt	61-71.5	13.6-20.4	12-13
	Keten	74.93	10.37	2.62
	Kenevir	75	15	3
	Kenaf	31-57	21.5-23	15-19
	Rami	61.85-73.21	5.27-7.58	4.6-9.06
Yaprak	Abaka	60.4	20.8	12.4
	Muz	63-64	10-24	5
	Ananas	70-82	18	5-12
	Sisal	26	38.2	26
Tohum	Pamuk	82.7-92	5.7-6	0
	Kapok	64	13	23
Nişasta	Buğday	33-38	26-32	17-19
	Pirinç	28-36	23-28	12-14

Bazı doğal ve sentetik liflere ait mekanik özellikler lif çeşitlerinin kimyasal bileşimi tablo 2.7'de verilmiştir.

Tablo 2. 7. Bazı lif türlerinin mekanik özellikleri [52].

Tür	Lifler	Yoğunluk (g/cm^3)	Çekme Direnci (MPa)	Elastikiyet Modülü (MPa)	Kopma Uzaması (%)
Bitki	Bambu	0.6-11	140-230	11-17	-
	Küspe	1.2-1.25	20-290	17-27.1	1.1
Odun	Sert odun	0.3-0.88	51-210.7	5.2-15.6	-
	Yumuşak odun	0.3-1.5	45.5-1000	3.6-40	4.4
Bitki sapı	Jüt	1.3-1.46	393-800	10-30	1.5-10.0
	Keten	1.4-1.5	345-1500	27.6-80	1.2-3.2
	Kenevir	1.47-1.48	550-900	70	1.6-4.0
	Kenaf	1.2-1.45	295-930	53	1.6-6.9
	Rami	1.45-1.5	220-938	24.5-128	1.2-3.8
Yaprak	Abaka	1.5	400-980	3-12	3-10
	Muz	1.35	355-500	12-33.8	5.9-53
	Ananas	0.8-1.6	170-1672	82	1.0-3.0
	Sisal	1.33-1.5	400-700	9.0-38.0	2.0-14
Tohum	Pamuk	1.5-1.6	287-597	5.5-12.6	3.0-10.0
	Kapok	0.38	93.3	-	-
Sentetik	Karbon	1.4	4000	23-240	1.4-1.8
	Cam elyaf	2.5	2000-3500	70.0	0.5-3.0
	Aramid	1.4	3000-3150	63-70	2.5-3.7

Ahşap doğal bir polimerdir ancak kullanılan sentetik polimerlerden çok farklı özelliklere sahiptir. Ahşap, bu sentetik polimerlerden daha ucuz, daha sert ve daha güçlüdür, bu da onu faydalı bir dolgu veya takviye haline getirir [42].

Odun unu, ince toz haline getirilmiş ağaçtır. OPK' lerde tipik olarak kullanılan odun unu, yaklaşık 40 (400 μm) mesh boyutuna sahiptir [43] ve odun oranı ağırlıkça %60'tan azdır [55].

2.3.2. Plastik Malzeme

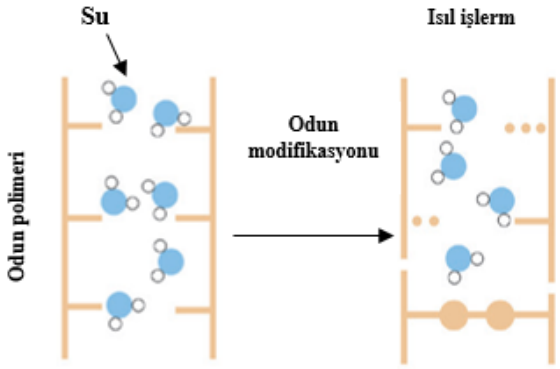
OPK'lerde sürekli matris bileşeni olan termoplastik malzeme seçimi ürünün kullanım yerine uygunluğuna göre belirlenmekte olup plastik malzemenin belirlenmesi konusundaki en önemli kısıtlayıcı takviye malzeme olan odunun yüksek sıcaklıklarda bozunmaya başlamasıdır. 200 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda odun unu yapısında (selüloz, hemiselüloz ve ligninin) bozunmalar meydana gelmeye başlamaktadır [50]. Bu nedenle erime sıcaklıkları dikkate

alındığında LDPP, HDPP, PE, LDPE, HDPE ve PVC odun plastik kompozit endüstrisinde yaygın olarak kullanılan termoplastiklerdir.

OPK' lerin özellikleri, matris ve dolgu maddelerinin özelliklerine, ahşap lifleri ve polimer arasındaki kimyasal etkileşime (hidrofilik-hidrofobik), nem alma ve işleme koşullarına bağlıdır. Bununla birlikte, ağaç liflerinin kullanımı, lif polimer uyumsuzluğu ve selüloz ve hemiselüloz varlığı nedeniyle düşük ısıl bozunma sıcaklıkları gibi bazı dezavantajlar göstermektedir. Odun lifleri ve polimerik matris arasındaki uyumluluk, geliştirilmiş mekanik özelliklere sahip OPK' lerin üretiminde önemli bir faktör oluşturur [54-56]. Odun lifleri ve polimer arasındaki uyumsuzluk, uyumlaştırıcı ajanlar kullanılarak önemli ölçüde bertaraf edilmektedir.

2.4. Ahşapta Isıl İşlem

Isıl işlem, ahşabın boyutsal kararlılığın sağlaması ve dolayısıyla malzemeyi biyolojik zararlılara karşı korumak için sağlığa zararlı maddelerin kullanımına alternatif bir modifikasyon yöntemidir [57]. Isıl işlem, ahşabın boyutsal stabilitesini, higroskopikliği ve çürüme direncini iyileştirmekte, ancak ahşabın mekanik özelliklerini zayıflatmaktadır [58].Isıl işlemin ağaç malzeme üzerinde etkisi şekil 2.15'de gösterilmiştir.

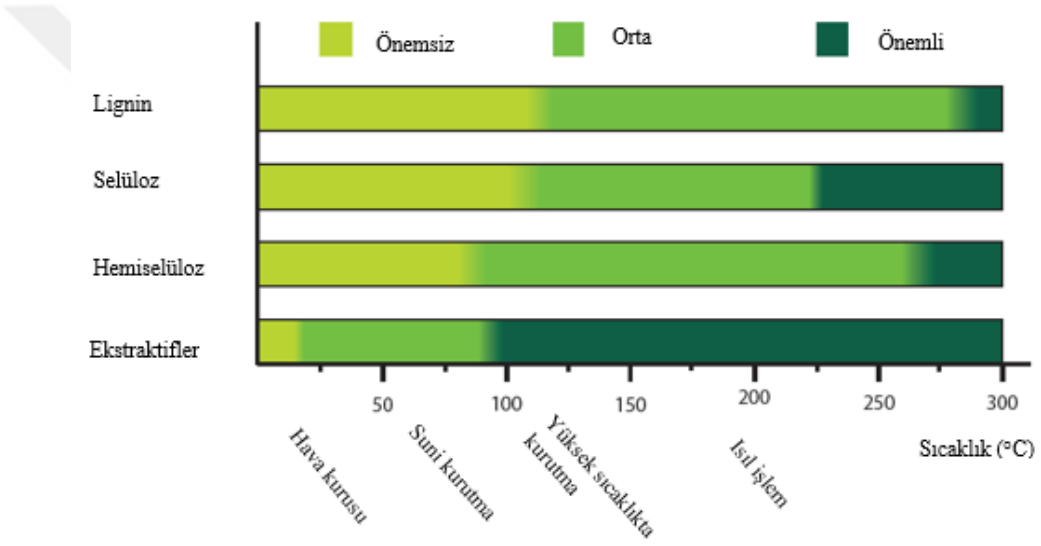


Şekil 2. 15. Isıl işlemin odun üzerindeki makro davranışı [56].

Ahşap malzemeye ısıl işlem uygulaması ilk kez 1930 yılında Almanya'da Stamm ve Hansen tarafından gerçekleştirilmiştir. Günümüzde 'Thermowood' olarak bilinen ısıl işlem metodu ülkelere göre farklılık göstermektedir. Finlandiya (Thermowood) metodu, ağaç malzemeye ısıtmak amacıyla buhar verilmesi, buhar ile sıcak havanın aynı zamanda

kullanıldığı bir metottur. Plato metodu ise Fransız (Rectification) metodu inert gaz kullanılarak uygulanan ve sıcak yağ ile gerçekleştirilen Alman (OHT) metotudur [59-61].

Isıl işlem uygulanan ahşap malzemenin kimyasal yapısında bazı değişiklikler meydana gelmektedir. Bu değişikliklerden ilki hemiselülozlarda meydana geliyor olup en düşük molekül ağırlığına sahip olduklarından dolayı yüksek sıcaklılarda bozunmaya başlar. Hemiselülozların bozunmasıyla OH bağları azalmakta ve bu O-asetil gruplarının birleşmesine neden olmaktadır. Ahşap lifleri arasında meydana gelen çapraz bağ oluşumasıyla, ahşap hidrofobik özellik kazanmaktadır. Ahşap malzemede meydana gelecek olan daralma-genişlme oranın azalmasıyla malzemenin boyutsal stabilitesi artmaktadır [61-62].



Şekil 2. 16. Isıl işlemin odunun bileşenleri üzerindeki etkisi [58].

Isı ile meydana geldikleri tipik sıcaklık aralıklarını içeren süreçler ve bunların ahşap bileşenleri üzerindeki etkileri Şekil 2.16'da gösterilmektedir. Ahşabın yalnızca su veya nem yardımıyla modifiye edilmesi gerektiğinde, yüksek sıcaklık önemli bir bileşendir, ancak tüm ana ahşap bileşenlerinin ciddi şekilde bozunması riskinden dolayı 300 °C' nin üzerindeki sıcaklık sınırlayıcı etkiye sahiptir. Bozunma, ahşabın farklı ana bileşenleri için farklı sıcaklıklarda başlar veya tanımlanabilir hale gelir; ekstraktifler, düşük moleküler yapıları ve düşük kaynama noktaları nedeniyle sıcaklık artışına en duyarlı olanlardır ve ardından hemiselülozlar, selüloz ve lignin gelmektedir [58].

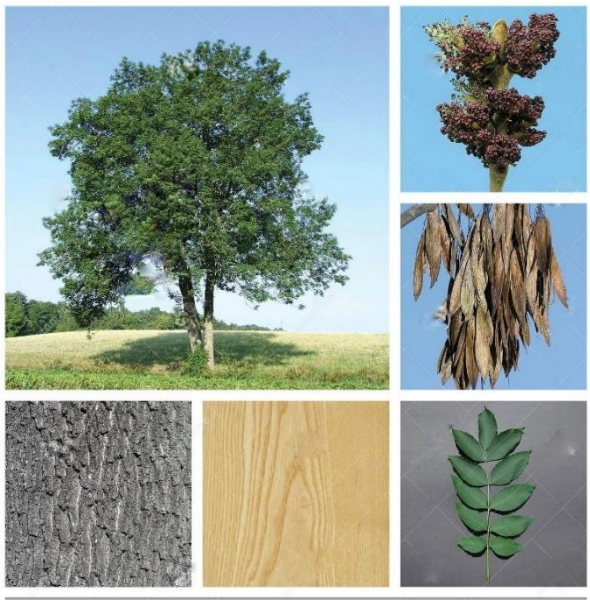
Yalcin ve Sahin [63], ısıl işlem sıcaklığına ve süresine bağlı olarak dişbudak odununun kimyasal bileşimindeki değişimin çürüme karşısındaki etkisini araştırmışlardır. Sonuçlarda 200°C ve üzerindeki sıcaklıklarda holoselüloz içeriğinin azalırken, lignin içeriğinin orantılı

olarak arttığını ve hemiselüloz içeriğinin daha düşük sıcaklıklarda azaldığını tespit etmişlerdir. Ayrıca dişbudak odularının dört farklı çürüklük mantarına karşı daha dirençli hale geldiğini belirtmişlerdir.

Hakkou ve arkadaşları [65], kayın ağacına uyguladıkları ısıl işlem ile malzemenin hidrofobikliğinin arttığını saptamışlardır. Islanabilirlikteki farklılığın, serbest suyun veya ligninin plastikleşmesinin sonucu olduğunu belirtmişlerdir.

2.5. Dişbudak (*Fraxinus excelsior L.*) Ağaç ve Odun Özellikleri

Kuzey, doğu ve güney kenarları hariç bütün Avrupa'da (Türkiye dahil) bulunur. Türkiye'de özellikle Batı Karadeniz bölgesinde doğal yayılış göstermektedir. Yuvarlak tepeli, düzgün ve dolgun gövdeli, 40 metreye kadar boylanabilen odunsu bitkilerdir. Gövde kabuğu esmer-boz renkli ve uzunlamasına derin çatlaklıdır. Genç sürgünleri ve yaprak sapları tüysüz veya yoğun tüylüdür. Kış tomurcukları siyah renklidir [65].



Şekil 2. 17. Dişbudak (*Fraxinus excelsior L.*) ağaç ve odunu [63].

Dişbudak, geniş aralıkta iyi büyür, bu da ahşabı daha yoğun ve daha güçlü hale getirerek, halka genişliğinin genişlemesine ve geç odun yüzdesinin artmasına neden olmaktadır [66]. Bununla birlikte, yüksek talep gören yüksek kaliteli kereste kaynağı olarak iyi bilinen hızlı büyüyen bir sert ağaçtır [66,67]. Dar Yapraklı Dişbudak, genellikle tarlalarda yetiştirilen hızlı büyüyen bir ağaçtır. Ahşabı mobilya, döşeme, spor malzemeleri, lambri, kaplama panelleri gibi birçok üründe kullanılmaktadır [68].

2.6. Üç Boyutlu (3D) Yazıcı Teknolojisi

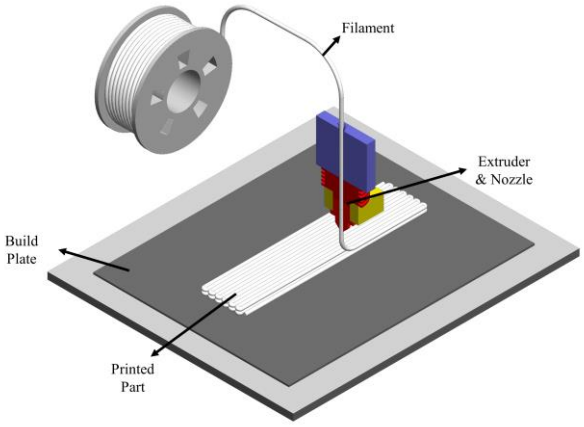
Dünyada üç boyutlu baskı teknolojisi 1980 yıllarda başlamış olup, ilk üç boyutlu yazıcı 1984 yılında Chuck Hull of 3D Systems firması tarafından üretilmiştir. Ticari anlamda, 2010 yılından sonra adı daha fazla duyulmaya başlanmış ve günümüzde çok daha yaygın bir şekilde kullanılır hale gelmiştir [69-73].

Üç boyutlu (3D) yazıcılar geleneksel yazıcılardan farklı olarak karmaşık yapıdaki çok sayıda ürünün tek bir parça olarak üretilebilmesine imkân sağlayan modern teknoloji ürünleridir. Kullanıcılara bilgisayar ortamında hazırladıkları modellerin birebir aynılarını üretmeyi sağladığından sınırsız tasarıma olanak vermektedir. Bu özelliği 3D yazıcıları geleceğin en önemli üretim cihazlarından birisi durumuma getirmiştir [70, 72, 73]. Eklemeli üretim teknolojileri olarak da bilinen üç boyutlu (3D) baskı, katman katman üretime dayalı pahalı kalıplar olmadan karmaşık malzemenin birbirine eklenmesiyle 3D bileşenlerin bilgisayar destekli tasarım modelleri kullanılarak üretilmesini sağlamak için geliştirilmiştir [71-73]. Ayrıca bu teknolojide malzeme israfı olmadığı için malzemelerin kullanımında yüksek verimlilik sağlanmaktadır.

Literatürde, Lamine Nesne Üretimi (LOM), Stereolitografi (SLA), Seçici Lazer Sinterleme (SLS) ve Eriyik Biriktirme Modellemesi (FDM) dahil olmak üzere farklı katmanlı üretim teknikleri geliştirilmiştir. Bununla birlikte, FDM cihazlarının basitliği ve malzemelerin geniş kullanılabilirliği nedeniyle FDM en belirgin ve yaygın olarak kullanılmaktadır [74- 75].

2.6.1. Eriyik Biriktirme Modellemesi (FDM) Tipi Yazıcı

FDM üretim yönteminde, dijital modelleme ile belirlenen nesneyi oluşturmak için ısıtılmış nozzledan eriyik hale gelen filamentin, x ekseni ve y ekseninde hareket eden bir platform üzerinde katman katman biriktirilip katılaşarak son ürün haline getirilmesidir [76,77]. Eriyik biriktirme metodu ile 3D yazıcı şematik gösterimi şekil 2.18'de verilmiştir.



Şekil 2. 18. Eriyik biriktirme metodu ile 3D yazıcı şematik gösterimi [79].

2.6.2. FDM Tipi Yazıcılarda Kullanılan Filamentler

3D yazıcılar için ticari uygulamalara bakıldığında hammadde olarak saf termoplastiğin yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir [76, 80].

Yaygın olarak kullanılan termoplastik polimerler arasında polilaktik asit (PLA), poli(ε-kaprolakton) (PCL), etilen-vinil asetat (EVA), poliamidler, yüksek etkili polistiren (HIPS) ve akrilonitril bütadien stiren (ABS) bulunur ve bunların çoğu petrol bazlıdır [56] ve petrol bazlı polimerler çevre dostu değildir. Ayrıca, baskı sırasında kullanıcıları olumsuz yönde etkileyebilecek hoş olmayan bir koku geliştirirler. Bu nedenle polilaktik asit (PLA) ve polihidroksibutirat (PHB) gibi biyoplastiklerin biyobozunurluk, sürdürülebilirlik, iyi mekanik özellikler ve toksik olmama gibi avantajlarından dolayı son zamanlarda 3D yazıcılar için filament üretiminde kullanımı büyük ilgi görmektedir [77, 81].

2.6.2.1. ***PLA Filamentler***

PLA, eriyik biriktirme modelleme (FDM) yazıcıları için mısır nişastası, şeker kamışı ve şeker pancarından elde edilen glikozdan üretilen en yaygın kullanılan termoplastik biyopolimerdir [82]. PLA; ABS, polietilen ve polipropilen gibi petrol plastik malzemelerine kıyasla çevre ve sağlık dostu bir polimerdir [83-84]. Ayrıca, 3D baskı için kullanılan yaygın termoplastik polimerlere kıyasla daha düşük camsı geçiş sıcaklığı ve erime sıcaklığına sahiptir. Ayrıca, baskı yüzeylerine yapışmaması nedeniyle 3D baskı uygulamaları için yaygın olarak kullanılan biyolojik olarak parçalanabilen ve biyolojik olarak uyumlu bir polimerdir. Parçaların üretilmesi için daha az enerji gereksinimine ihtiyaç duyduğundan enerji tasarrufu da sağlamaktadır [84-86]. Kullanışlı özelliklerine rağmen, kırılgan yapısı, düşük tokluğu, nem hassasiyeti ve nispeten yüksek maliyeti, daha geniş uygulamalarını sınırlamaktadır [85-88].

2.6.2.2. *Odun Unu Takviyeli Filamentler*

Doğal liflerin petrol veya biyo bazlı termoplastik filamentlerde odunun takviye malzemesi olarak kullanılması polimere tokluk özellik kazandırarak nispeten daha düşük maliyette üretilmesini sağlamaktadır. Özellikle odun ununun kullanımı, odunun toksik olmayan, çevre dostu ve sürdürülebilir bir malzeme olması, düşük maliyetli ve kolay tedarik edilmesi gibi önemli avantajları nedeniyle son on yılda önemli ölçüde artmıştır [89,98]. Ayrıca doğal liflerin kullanımı petrol bazlı plastiklerin kullanımını azaltılmasına yardımcı olarak çevrenin korunmasına katkı sağlamaktadır [90-91]. Odun ununun, iyi mekanik özellikler, işleme ekipmanlarında daha az aşındırıcı özelliklere sahip olması gibi avantajlar sağlamaktadır [89, 98].

2.7. Antibakteriyel Malzemeler

2.7.1. Nanoteknoloji ve Metal Nanopartiküller

Nanoteknoloji hemen hemen her bilimsel disiplinde her alanda uygulanmaktadır. Nanomalzemeler, benzersiz özelliklerinden dolayı sayısız uygulamada kullanılmıştır. Nanoteknoloji, istenen uygulamalar için uygun ve istenilen şekilde benzersiz özellikler elde etmek için malzemelerin atomik düzeyde uyarlanmasını içerir [92].

Nanomalzemelerin ve nano yapıların başarılı uygulamaları, nanotıpta, gıda ambalajlarında, üç boyutlu (3D) baskı, yenilenebilir enerji ve atık su iyileştirme gibi birçok alanda fayda sağlamaktadır [92-100].

Metal nanopartikülleri (MNP) içeren stabilize polimer-metal nanokompozitlerin geliştirilmesi, en umut verici çözümlerden biri olarak kabul edilmektedir [89]. Metal nanoyapılar arasında, gümüş nanoyapılar birçok uygulamada umut verici bir potansiyel sergilemiş ve nanobilimin ilerlemesine önemli ölçüde katkıda bulunmuştur [100-102].

Yüksek yüzey alanı/hacim oranı ve yüksek aktif yüzeyleri nedeniyle, metal nanoparçacıklar (MNP'ler), artan katalitik aktivite gibi dikkate değer ve olağanüstü özellikler sergilemektedir. Bu nedenle, AgNPler diğer muadillerine göre daha reaktif olabilmekte ve antimikrobiyal olarak daha aktif hale gelebilmektedirler [103] ve nanoteknolojinin yükselişi ile gümüş metalinin davranışı üzerinde yeni çalışmalar yapılabilmektedir [104].

2.7.2. Gümüş Nanopartiküllerin Antibakteriyel Etkileri

Gümüş katyonlarının (Ag^+) antibakteriyel amaçlar için yararlı ve verimli olduğu kanıtlanmıştır [82]. Gümüş, düşük toksisite, çevre dostu, geniş spektrumlu antimikrobiyal aktiviteler gibi önemli avantajları nedeniyle polimer kompozitlerde kullanılan en yaygın kullanılan yeni nesil antimikrobiyal ajanlardan biridir [106-108]. Gümüş nanoparçacıkların (AgNPler) antimikrobiyal özelliği, onları biyomedikal alanında oldukça uygulanabilir hale getirmiştir [109-110]. Ancak, AgNPlerin kullanımı yeni nesil antibakteriyel ajanların geliştirilmesinde yeni bir olasılık penceresi açmış gibi görünse de bazen nano toksisite olarak adlandırılan bazı çevre ve sağlık güvenliği riskleri yoğun olarak düşünülmelidir. Bu bağlamda AgNPlerin uygulamaları için yeni ve güvenli stratejilerin uygulanması gerektiği açıkça belirtilmiştir. Bir yandan AgNPlerin toksisitesinin boyut ve şekle bağlı olduğu varsayıldığından, bu parametrelerin kontrol edilmesi sentezleri sırasında çok önemli bir faktör haline gelmiştir [111].

Gümüş nanopartiküller gibi yeni nanomalzemelerin geliştirilmesine yönelik en iyi örnek, uzun kullanım geçmişine sahip gümüş iyonlarının ve gümüş nanopartiküllerin bakterilere etkili özellik göstermeleridir [112].

Gümüşün dezenfekte edici bir etkisi olduğu uzun zamandan beri bilinmekte ve geleneksel ilaçlarda, mutfak eşyalarına yönelik uygulamalar bulunmaktadır. Ayrıca çeşitli gümüş tuzları ve bunların türevleri, ticari olarak antimikrobiyal ajanlar olarak kullanılmaktadır [114-115]. Gümüş nanopartiküller içeren antimikrobiyal ürünler ticari olarak mevcuttur. Gümüş nanopartiküllerin iyileşme sürecini desteklemesi ve hızlandırması amacıyla topikal yaralarda kullanımı; ayrıca doku onarımında antibakteriyel ajan olarak görev almasıyla medikal sektöründe önemli etkiye sahiptir [115].

Antibakteriyel gümüş nanopartiküllerin (AgNPler) kullanımı, son on yılda bilim adamlarının ve teknoloji uzmanlarının ilgisini daha fazla çekmiş olup uygulama alanları daha da genişletilmiştir. Günümüzde gümüş, tüketici ürünlerinde en yaygın olarak kullanılan mühendislik ürünü nanomateryaldir [116-117].

2.7.3. Gümüş Nanopartiküllerin Yeşil Sentez ile Eldesi

AgNPler kimyasal (fotokimyasal, elektrokimyasal, kimyasal indirgeme, sonokimyasal, mikrodalga destekli sentez), fiziksel (lazer ablasyon, fiziksel buharlaşma, elektrik ark-deşarj yöntemi, bilyalı freze yöntemi) ve biyolojik (algler, mantarlar ve bitkiler ile sentez) yöntemleri

ile sentezlenebilmektedir [118]. AgNPleri sentezlemek için en yaygın yaklaşım, sodyum borohidrit (NaBH4), sodyum sitrat ve askorbat dahil olmak üzere farklı indirgeme ajanları kullanılarak yürütülen kimyasal indirgemedir. Bununla birlikte, kimyasal indirgeme yoluyla elde edilen AgNPler tüketiciler tarafından istenmemektedir ve bu durum gıda ürünlerinin muhafazasında kullanımlarını sınırlandırmaktadır. AgNPlerin güvenli ve çevre dostu üretimini sağlamak için indirgeyici ve stabilize edici ajanlar olarak bitki fitokimyasallarının kullanılması umut verici bir yaklaşım olarak kabul edilmektedir [119]. Fiziksel yöntemler ile yüksek saflıkta AgNPler üretmek belirgin bir avantaja sahiptir. Ancak, genellikle yüksek güç tüketimi ve sıcaklık gerektiren, dolayısıyla endüstriyel sektördeki uygulamalarını sınırlayan düşük verimli bir prosestir. Buna karşılık, AgNPler maliyet etkinlikleri nedeniyle kimyasal ve biyolojik yollarla büyük miktarlarda üretilebilir [120]. Kimyasal teknikler ile AgNP'lerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır ancak kimyasal sentezde toksik kimyasalların katılımı ile toksik atık üretimi gibi dezavantajlar vardır.

AgNPlerin bitkiler aracılığıyla yeşil sentezi, yüksek basınç ve sıcaklık gerektirmeyen çevre dostu, düşük maliyetli, hızlı bir yöntem olması nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmektedir [121]. Bu yöntem ile genel olarak mantar, bakteri veya bitki ekstraktı, gümüş iyonu içeren gümüş nitrat tuz çözeltisiyle ($AgNO_3$ vb.) karıştırılır ve ekstraktaki biyoaktif moleküller gümüş iyonlarını, kaplanmış nötral gümüşe indirger (Şekil 2.20.) [122]. Mantar ve bakteri aracılığıyla sentez yönteminden ziyade, bitki ekstraktı ile sentezlenen AgNPlerin en önemli avantajı, alternatif tıpta kullanılan bitkilerin terapötik bileşiklerini içermesidir [123]. Bitkilerin gövde, meyve, çiçek, tohum, kallus, kabuk ve rizom gibi farklı kısımlarından elde edilen ekstraktlar, farklı şekil ve boyutlarda AgNPlerin biyosentezinde kullanılmaktadır [124]. Bitkilerin farklı kısımlarından elde edilen bu ekstraktlar, alkoller, kininler, enzimler, flavonoidler, alkaloidler, terpenoidler, yağla ve fenolik bileşikler gibi organik bileşenler içerir [125,126]. Sözü edilen organik bileşenlerin yapısında bulunan karbonil, hidroksil, amidojen gibi fonksiyonel gruplar gümüş iyonlarını indirgeyerek nötral gümüşe (Ag^0) dönüşmesine katkıda bulunurlar [127]. Bu bileşenlerin yanında selüloz, nişasta, kitin, aljinatlar ve dekstran gibi farklı bitki türevleri dahil olmak üzere çeşitli bitki özleri, aynı anda hem indirgeyici ajanlar hem de stabilizatörler olarak işlev görmektedir [128]. AgNPlerin yeşil sentezi, pH, sıcaklık, karıştırma hızı, reaksiyon süresi, bitki ekstraktlarının ve öncüllerin konsantrasyonu gibi farklı reaksiyon parametrelerinden etkilenir [129,130]. Farklı şekil ve boyuta sahip AgNPlerin sentezi bu parametrelerin değiştirilmesi ile elde edilebilmektedir [130].



Şekil 2. 19. Yeşil sentez yöntemiyle AgNPler eldesi [131].

2.7.4. Anadolu Sığla (*Liquidambar orientalis)* Ağaç Yapraklarının Antibakteriyel Özellikleri ve AgNPlerin yeşil sentezinde kullanımı

Hamamelidaceae familyasına ait sığla ağacı (*Liquidambar orientalis Mill.*), Türkiye'de endemik bir türdür. Günlük ağacı olarak da bilinen sığla ağacı Türkiye'nin güneybatı kıyı bölgesinde yerel bir yayılış gösterir. *L. Orientalis* tıbbi ve kozmetik özellikleri olduğu bilinen ve Akdeniz bölgesinde fitoterapide yaygın olarak kullanılan bir bitkidir. Parazit öldürücüdür ve bazı deri hastalıklarının tedavisinde kullanılmaktadır. Ayrıca iyi bir antiseptiktir [127-137].

Yapraklarının yağı, antimikrobiyal ve antioksidan özellikler gösteren asitler içerir. Aynı şekilde *L. orientalis* ağaçlarının yaprakları da antimikrobiyal özelliklere sahiptir [138,139]. Bitki özleri, suda çözünen flavonoidler ve alkaloidler gibi fenolik bileşikler içerir [140]. Bu bileşikler, iyi bir indirgeme ve kaplama özellikleri sağlar [141].

Yaprak yağından elde edilen Terpinen- 4-ol, α-terpineol, α-pinene ve sabinen antibakteriyel özellik sağlayan en önemli kimyasallara sahiptir [142-144]. *Liquidambar orientalis'* in fenolik bileşik ve konsatrasyonları tablo 2.8'de verilmiştir.

Tablo 2. 8. *L. orientalis'* in fenolik bileşikleri ve konsantrasyonları [143,144].

Fenolik Gruplar	**Konsentrasyon (mg/g ekstrakt)**
Gallik asit	3.258±0.035
Protokateşik asit	12.232±0.118
(+)-Kateşin	1.622±0.007
Klorojenik asit	0.429±0.017
Kafeik asit	1.265±0.027
(-)-Epikateşin	7.954±0.493
ρ-Kumarik asit	0.295±0.003
Ferulik asit	0.811±0.031
Kuersetin	0.17±0.005
Kaempferol	0.031±0.0003
Apigenin	0.006

AgNPler, bitki türüne veya bitki ekstraktı reaktif maddesine ve reaksiyon koşullarına göre işlevselleştirilebilmektedir [145].

3. YÖNTEM

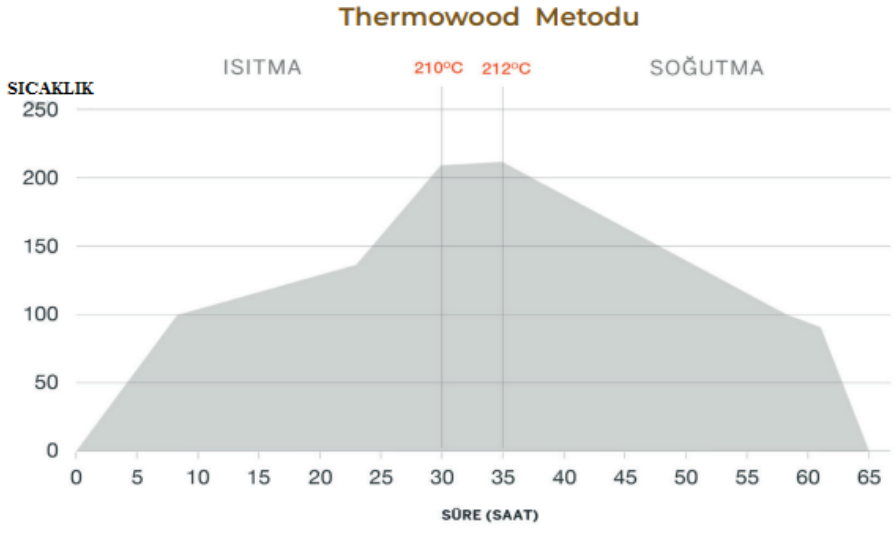
3.1. Malzeme

3.1.1. Biyopolimer Matris (PLA)

PLA polimeri (Ingeo 2003D), Slovenya'daki Resinex™ Company tarafından temini sağlanmış (Gerilme direnci 53 MPa, eriyik akış indeksi: 6.0 (10 dak/2.16 kg), erime sıcaklığı 146-160 °C, yoğunluk: 1.24 g/cm^3) biyokompozitlerin üretiminde matrisi olarak kullanılmıştır.

3.1.2. Takviye Malzemeler

Kontrol ve ısıl işlem görmüş ağaç numuneleri (*Fraxinus excelsa*), Bolu şehrinde Finlandiya patentli Thermowood® işlemine göre ısıl işlem görmüş ahşap üreten Novawood Fabrikası tarafından sağlandı. Odun numuneleri ısıl işleme tabi tutulmuştur. Thermowood® işlemi 3 aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama ahşap kurutmadır. Bu aşamada, sıcaklık hızla 100°C'ye yükseltilir. Daha sonra bu hızlı ısıtmanın ardından sıcaklık kademeli olarak 130°C' ye yükseltilir, odun kurutulur ve nem içeriği neredeyse sıfıra düşürülür. İkinci aşamada ahşaba ısıl işlem uygulanır. Sıcaklık, buhar kullanılarak 212°C'ye yükseltilir. Hedef seviyeye ulaşıldıktan sonra sıcaklık 2-3 saat arasında sabit tutulmaktadır. Üçüncü aşama, termal olarak değiştirilmiş ahşabın soğutulması ve koşullandırılmasıdır. Bu aşamada, soğutma suyu damlacıklarını toz haline getiren fıskiyeler kullanılarak odadaki sıcaklık 80-90°C' ye düşürülmektedir. Bu işlem ahşabın nem içeriği %4 ila %6'ya ulaşana kadar devam etmektedir.



Şekil 3. 1. Thermowood işlem mekanizması.

3.1.3. Antimikrobiyal Malzemeler

3.1.3.1. *Gümüş Nitrat Tuzu ($AgNO_3$)*

Gümüş nitrat tuzu ($AgNO_3$) (ACS reaktifi>%99,0), düşük maliyetli, ticari olarak temin edilebilen gümüş tuzu, Sigma-Aldrich'ten satın alındı ve gümüş öncüsü olarak kullanılmıştır.

3.1.3.2. *Anadolu Sığla (Liquidambar orientalis) Yapraklarının Tedarik Edilmesi*

Anadolu sığla ağacı yaprakları (Belgrad ormanı, Sarıyer/İstanbul) toplanmıştır. Yeşil yaprakların toplanmasına özen gösterilmiştir ve toplanan yeşil yapraklar saplarından arındırılmıştır. Saplarından arındırılan yapraklar ilk önce musluk suyuyla daha sonra yine destile suyla yıkanarak iyice temizlenmiştir. Yapraklardan elde edilen ekstrakt, AgNPlerin sentezinde indirgeyici ajan olarak kullanılmıştır.

3.1.3.3. *Bakterilerin Hazırlanması*

Bir gün önce agarda geliştirilen taze bakteri kültüründen alınan koloniler 5 ml TSB (sıvı besi yeri) içerisine alınır. 35±2^{0}C'de 18 saat çalkalamalı Teknosem marka inkübatörde (şekil 3.1) inkübe edilir. Bu bakteri solüsyonu antimikrobiyal testlerde kullanılmıştır.



Şekil 3. 2. Teknosem marka inkübatör.

3.2. Metot

3.2.1. Takviye (Dolgu) Malzemelerin Hazırlanması

3.2.1.1. *Ahşap Öğütme İşlemi*

Masif dişbudak ağacı (kontrol ve ısıl işlemle modifieli) lataları temin edildikten sonra İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Orman Fakültesi ahşap işleme atölyesindeki kırıcıda parçalandıktan sonra odun parçaları Ahşap kompozit laboratuvarında, laboratuvar tipi bir döner parçalayıcı (şekil 3.3) kullanılarak odun unu haline getirilmiştir.



Şekil 3. 3. Laboratuvar tipi üç bıçaklı değirmen.

Odun unu laboratuvar tipi elek kullanılarak (şekil 3.4) eleme işlemi uygulanmış ve 100 mikron (150 mesh) boyutundaki odun unu kullanılmıştır.



Şekil 3. 4. Titreşimli elek makinası.

Hazırlanan odun unu, nem miktarı <%1 olacak şekilde 80°C' de 3 saat ve ardından 100°C' de 1 saat Binder marka kurutma fırınında kurutmaya tabi tutulmuştur.

3.2.1.2. ***Anadolu Sığla (Liquidambar orientalis) Ağacı Yaprak Ekstraktının Hazırlanması***

Liquidambar orientalis'in yapraklarından ekstrakt hazırlanmasında, yapraklar destile suda düzgün bir şekilde yıkandıktan sonra küçük parçalar halinde parçalanmıştır. Parçalamış yapraklar beherlere konularak 100 gr yaprağa 1000 ml destile su olacak şekilde destile su ilavesi yapılmıştır. 80°C su dolu tanka hazırlanan beherler içlerine su girmeyecek şekilde yerleştirilmiştir. Yaprak içerisindeki ekstraktın tamamen suya geçişini sağlamak için 20 dakika muamelesine devam edilmiştir. Bu süre sonunda beherler kaynar su tankından alınarak soğuması için üzerleri kapatılarak beklemeye alınmıştır. Soğuyan beherler; cam huni, balon joje ve Whatman filtre kağıtı kullanılarak içerisindeki en ufak partiküllerin geçişini engelleyerek yaprak esktraktı hazırlama işlemi tamamlanmıştır.



Şekil 3. 5. Yaprak ekstraktının hazırlanma aşamaları.

3.2.2. Mekanik Karıştırma ve Santrifüj İşlemi

Yaprak ekstraktı kullanımı; yaprak ekstraktı kullanımı durumunda kurutulmuş odun unları 1000 ml yaprak ekstraktı içerisinde (belirli aralıklarla cam çubuk ile karıştırılarak) 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonunda süzülerek gümüş nitrat solüsyonu ile muameleye hazır hale getirilmiştir.

Solüsyon hazırlama işlemi; 10mM $AgNO_3$ çözeltisi hazırlanmıştır. Tam olarak 0.425g gümüş nitrat tuzu, 1M'lik bir çözelti yapmak için 500 mL destile su içinde çözüldü. Çözelti cam beher içerisinde dezenfekte edilerek homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Destile su ve $AgNO_3$ homojen bir karışım haline geldikten sonra yaklaşık 77 gram (odun unu 100µ boyutunda elenen ve kurutma işlemine tabi tutulan kontrol/ısıl işlemli odun unu) hafifçe karıştırılarak çözeltiye ilave edilmiştir (şekil 3.6).



Şekil 3. 6. Solüsyon karışımı.

Onun ununu yavaş yavaş solüsyon içine ilave ettikten sonra tüm karışımı 80 °C de ve dönme hızı 500rpm olacak şekilde 24 saat karıştırma işlemine tabi tutulmuştur (şekil 3.7).



Şekil 3. 7. Mekanik karıştırıcı.

24 saatin sonunda viskoz hale gelen karışım santrifüj tüplerine doldurularak santrifüj işlemi uygulanmıştır (şekil 3.8).



Şekil 3. 8. Santrifüj işlemi.

Tüpler doldurulduktan (50ml'e kadar) sonra 10000 devir hızı ve 20 dakika süre ile santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. 1 set örnek için bu işlem 4 kez tekrarlanmıştır. Her işlem sonucunda solüsyon süzülerek üzerine destile su ilavesi yapılmıştır (şekil 3.9).



Şekil 3. 9. Santrifüj işlemi sonucu odun unu tortusu.

4 kez tekrarlanan işlem sonucunda su süzülerek tortu kısmı cam kaplara alınmıştır. Kalan karışım solüsyonu bitene kadar bu işlem devam etmiştir. Cam petri kaplara (dezenfekte edilen) alınan odun unu tortusu kurutulmak üzere fırınlara yerleştirilmiştir. Fırın ayarı 80 °C ye ayarlanarak 24 saat odun unu tortusunu kurutulması sağlanmıştır (nem miktarı <%1).



Şekil 3. 10. Kurutulan numunenin parçalanıp elenmesi.

Kuruyan odun unu tortusu havandaa iyice parçalanarak tekrar 100 mikron (150 mesh) boyutunda elek ile elenerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

3.2.3. Biyokompozitlerin Üretilmesi

Tez kapsamında, 3D yazıcılarda kullanılacak filamentlerin; PLA matris, doğal lif (odun unu) dolgulu biyobozunur ve antimikrobiyal (gümüş nitrat nanopartiküller/gümüş katyonlar)

özelliklere sahip olacak şekilde geliştirilmesi için üretilen biyokompozit numunelerin kombinasyonları tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3. 1. Biyokompozit numunelerin kompozisyon grupları.

Biyokompozit Kompozisyonları		
Grup No	**Takviye Malzeme Özellikleri**	
1	Isıl işlem muamelesi görmüş odun unu+yaprak ekstraktı+ Gümüş nitrat tuzu	+ PLA
2	Isıl işlem muamelesi görmemiş odun unu+yaprak ekstraktı+Gümüş nitrat tuzu	
3	Isıl işlem muamelesi görmüş odun unu+Gümüş nitrat tuzu	
4	Isıl işlem muamelesi görmemiş odun unu+Gümüş nitrat tuzu	
5	Isıl işlem muamelesi görmüş odun unu	
6	Isıl işlem muamelesi görmemiş odun unu	

Tablo 3.1.'de verilen biyokompozit numune kombinasyonlarına göre hazırlanan takviye malzemeler şekil 3.11.'de verilmiştir.



Şekil 3. 11. Odun unu formülasyonları, a) kontrol odun unu, b) modifiye edilmiş odun unu, c) AgNP ile kontrol odun unu/yaprak özü, d) AgNP ile modifiye odun unu/yaprak özü, e) kontrol odun unu/$AgNO_3$, f) modifiye edilmiş odun unu/$AgNO_3$.

3.2.3.1. ***Biyokompozit Filamentlerin Ekstruderde Üretilmesi***

Filamentlerin üretilmesi İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği laboratuvarında (Microlab™ Çift Vidalı, Rondol Company, Birleşik Krallık) laboratuvar ölçekli çift vidalı bir ekstrüderde gerçekleştirilmiştir. Üretime hazır hale getirilen odun unu ve plastik (PLA) ile kompozit üretimi tablo 3.2'deki üretim reçetesine göre

yapılmıştır. Her bir örnek grubu 60'şar gram olarak üretilmiş ve ağırlıkça yüzdeleri alınarak üretim gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3. 2. Odun unu/PLA filamentlerinin hammadde formülasyonu.

Numune Grup Kodu	Numune Kompozisyonları						
	Isıl işlemli odun unu + yaprak ekstraktı + $AgNO_3$ ağırlıkça%	Kontrol odun unu+ yaprak ekstraktı + $AgNO_3$ ağırlıkça %	Isıl işlemleli odun unu + $AgNO_3$ ağırlıkça %	Kontrol odun unu+ $AgNO_3$ ağırlıkça %	Isıl işlemli odun unu ağırlıkça%	Kontrol odun unu ağırlıkça %	PLA ağırlıkça%
PLA	-	-	-	-	-	-	100
G1-5	5	-	-	-	-	-	95
G1-10	10	-	-	-	-	-	90
G2-5	-	5	-	-	-	-	95
G2-10	-	10	-	-	-	-	90
G3-5	-	-	5	-	-	-	95
G3-10	-	-	10	-	-	-	90
G4-5	-	-	-	5	-	-	95
G4-10	-	-	-	10	-	-	90
G5-5	-		-	-	5	-	95
G5-10	-	-	-	-	10	-	90
G6-5	-	-	-	-	-	5	95
G6-10	-	-	-	-	-	10	90

Polimer/dolgu karışımı laboratuvar tipi çift vidalı extruder ile yapılan denemeler sonucu en uygun üretim parametreleri; çalışma sıcaklığı dört alanlı bölümde 120-170°C, 4.5 bar ve 65 rpm olarak belirlenmiştir. Ekstrüderde kalma süresi yaklaşık 3 dakikadır. Ekstrüderin sıcak ucundan geçen kompozit filament (1.75 mm çap) hava ile soğutularak hazırlanmıştır. PLA da aynı koşullarda odun unu olmadan ekstrüde edilmiştir (şekil 3.12).

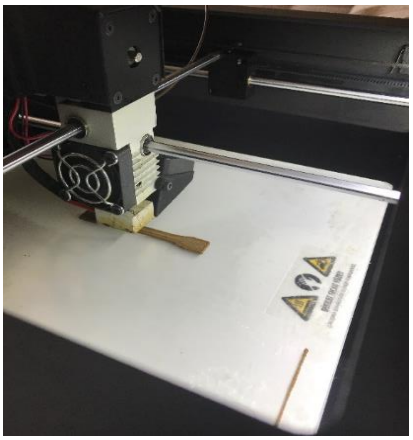


Şekil 3. 12. Biyokompozit filamentler**, s**oldan sağa, AgNPler/Ag^{+} ile modifiye edilen ısıl işlemli/kontrol odun unu biyokompozit filamentlerden kontrol odun unu/ısıl işlemli odun unu eklenmiş biyokompozit filamentler.

Üretilen filamentler, 3D yazıcıda kullanılmadan önce fırında %0-1 nem içeriğine gelinceye kadar kurutulmuştur.

3.2.3.2. *Biyokompozit Filamentler İle 3D Yazıcıda Test Numunelerinin Basılması*

Çalışma kapsamında kullanılmış olan 3D yazıcı, Türkiye menşeli Zaxe firmasına aittir. Kullanılan yazıcı "eklemeli üretim" yöntemiyle çalışmaktadır. Optimum yazıcı parametreleri; tabla sıcaklığı 80°C, nozzle çapı 0.4 mm, nozzle sıcaklığı 200°C' dir. Katman kalınlığı 0.2 mm ve numune doluluk oranı %30 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. 13. Üretilen filamentlerle 3D yazıcıda test numunelerinin basılması.

Yukarıda bahsedilen üretim parametreleri ile üretilen odun unu dolgulu filamentleri kullanarak çekme ve eğilme direnci test numuneleri üretilmiştir. Üretilen numunelerden çekme dayanımı için (ISO 527-2) [146] 100mm×15mm x 4mm ve eğilme direnci için (ISO 178) [147] 40 mm×12 mm×4 mm ölçülerine göre üretilmiştir. Üretilen numuneler üzerinde testler uygulanmadan önce ISO 291'e [148] göre 20 °C sıcaklığa ve %50 bağıl neme sahip iklimlendirme odasında kondisyonlandırılmıştır.



Şekil 3. 14. 3D yazıcı ile basılan **ç**ekme ve eğilme direnci deney numuneleri.

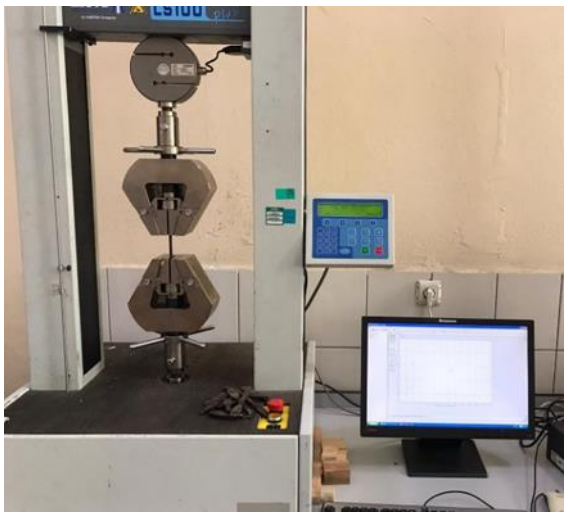
3.3. Biyokompozitlere Uygulanacak Testler

3.3.1. Mekanik Testler

Her numune tipi için çekme ve eğilme özelliklerini belirlemek için 10'ar numune test edilmiştir. Test öncesi numuneler, ISO 291'e göre 20°C ve %50 bağıl neme sahip bir iklim odasında kondisyonlandırılmştır.

3.3.1.1. *Çekme Direnci ve Çekmede Elastikiyet Modülü Testi*

Numunelerin çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülü, universal test makinesi (Lloyd, şekil 3.15) kullanılarak ISO 157'e göre (baskı yönüne paralel) 5mm/dak test hızında test edilmiştir.



Şekil 3. 15. Lloyd universal test cihazı çekme direnci deneyi.

Deney numunelerinin enine kesit alanı (axb) 0,01 duyarlıkta kumpas ile ölçülmüş ve kırılma anındaki maksimum kuvvet (P_{max}) belirlenerek çekme dirençleri (ÇD) aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$ÇD = \frac{P_{max}}{a \times b}$$

ÇD: Çekme direnci (N/mm^2)
P_{max}*:* Maksimum yük (N)
a ve b: Deney parçasının en kesitsel boyutları (mm^2)

3.3.1.2. ***Eğilme Direnci ve Elastikiyet Modülü Testi***

Numunelerin eğilme direnci ve eğilme modülü universal test makinesi (Lloyd) kullanılarak, ISO 178'e göre (baskı yönüne paralel) 2mm/dak test hızında test edilmiştir. Deney numunelerinin boyutları 0,01 mm duyarlıkta ölçülerek belirlenmiştir. Deney numunelerinin yerleştirildiği silindirik mesnetler arasındaki uzaklık 80 mm olarak ayarlanmıştır. Kırılma anındaki kuvvet (Pmax) olup eğilme direnci (ED) aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$ED = \frac{3.P_{max}.L}{2.b.h^2}$$

ED: Eğilme direnci (N/mm^2)
P_{max}*:* Kırılma anında uygulanan maksimum yük (N)
L: Mesnetler arası açıklık (mm)
b: Deney numunesinin genişliği(mm)
h: Deney numunesinin kalınlığı (mm)

Elastikiyet modülünün belirlenmesinde, elastik deformasyon bölgesinde uygulanan kuvvet farkı (ΔF) ve örnekteki sehimlere ait sonuçların aritmetik ortalamaları arasındaki fark (Δf) kullanılarak, elastikiyet modülü (EM), aşağıdaki eşitlikten yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$EM = \frac{\Delta F.L}{4.b.h^3\Delta f}$$

EM: Elastikiyet modülü (N/mm^2)
ΔF: Elastik deformasyon bölgesinde yüklemenin alt ve üst limitlerinin aritmetik ortalamaları arasındaki farka eşit kuvvet (N)
L: Dayanak noktaları arasındaki açıklık (mm)
Δf: Net eğilme alanındaki sehim, yüklemenin alt ve üst limitlerinde ölçülen sehimlere ait sonuçların aritmetik ortalamaları arasındaki fark (mm)
b: Deney numunesinin genişliği (mm)
h: Deney numunesinin kalınlığı (mm)

3.3.1.3. ***Darbe Direnci Testi***

Numunelerin darbe direnci testi, şekilde gösterilen Devotrans marka şok direnci test makinesinde ISO 180 [149] standardına göre yapılmıştır. 2J ağırlığındaki çekiç yuvasından serbest bırakılarak yaptığı salınım ile numuneye çarptığı anda oluşan enerjinin deney parçasının boyutlarına oranlanarak bulunan verileri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır. Deney numunelerinin ölçüleri 0,01 mm duyarlıkta belirlenmiştir.

$$DE = \frac{Q}{b}$$

DE: Dinamik eğilme direnci (J/m)
Q: Deney parçasının kırılması için gerekli enerji (j)
b: Deney parçasının radyal ve teğet yönlerdeki boyutları (m)



Şekil 3. 16. Devotrans marka darbe testi cihazı.

3.3.2. Termal Özelliklerinin Belirlenmesi

Biyokompozitlerin termal davranışlarının belirlenebilmesi amacıyla Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Termogravimetrik Analiz (TGA) analizleri yapılmıştır.

3.3.2.1. *Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)*

Numunelerin termal davranışları, ısı akışı tipi DSC cihazında (SII Nanotechnology, ExStar 6200) analiz edildi. Cihazın sıcaklık ve ısı akış kalibrasyonu, yüksek saflıkta kalibrasyon standartları, indiyum (In), kalay (Sn) ve çinko (Zn) metalleri kullanılarak yapılmıştır. DSC analizlerinde, bir alüminyum pota içinde yaklaşık 9-10 mg ağırlığındaki numuneler, 10°C dk^{-1} ısıtma hızıyla 20°C' den 200°C' ye ısıtıldı ve ısı etkisini ortadan kaldırmak için bu sıcaklıkta 5 dakika tutulmuş ve ardından soğutulmuştur. Elektrikli bir soğutma cihazı kullanarak 10°C dk^{-1} soğutma hızı ile sıcaklık 200°C' den 20°C'ye indirilmiştir. Thermo Scientific EK90C/SII iç soğutucu ve 20 °C' de 2 dakika tutulduktan sonra tekrar 20 °C' den 200 °C' ye 10 °C dk^{-1} ısıtma hızıyla ısıtılmıştır. Tüm çalışmalar, termal bozulmayı önlemek için nitrojen (N_2) atmosferi (50 mL dk^{-1} akış hızı) altında gerçekleştirilmiştir.

Bileşiklerin kristallik derecesi (%Xc) değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır;

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{\circ}(1-\alpha)} x100$$

ΔHm, ikinci ısıtma çalışmasından hesaplanan bir numunenin erime entalpi değeridir (J g-1), (1-α) numunedeki PLA' nın ağırlık yüzdesidir, PLA' nın %100 kristal formunun erime entalpisidir (93 J g-1) [150].

3.3.2.2. ***Termogravimetrik Analiz (TGA)***

TGA analizleri için İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Nanoteknoloji & Termal Analiz Laboratuvarında yer alan altyapı imkanları kullanılmıştır. TGA-DTA eğrileri, numune ağırlığının sıcaklık ve zamana göre yüzde olarak değişimini göstermektedir. TGA-DTA analizleri için, Seiko SII Exstar 6200 kullanılmıştır. Numune boyutu 1-2 mm, miktarları ise 5–10 mg olarak alındığı bu testlerde TGA analizi için 20 mL/min akış hızında azot gazı kullanılmıştır. Bu test esnasındaki sıcaklık oda sıcaklığından 20°C'den 500 ºC' ye kadar 10 ºC/dak.'lık ısıtma oranında arttırılmıştır.

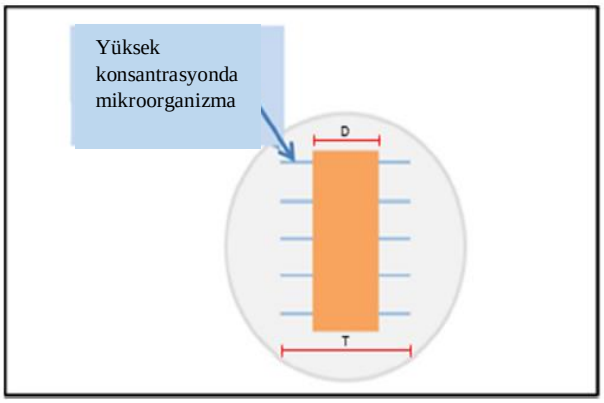
3.3.3. Antimikrobiyal Testler

Antimikrobiyal testler, Ekoteks Laboratuvar ve Gözetim Hizmetleri AŞ. Labotavuvarında yapılmıştır.

3.3.3.1. ***Biyokompozitlerin Antimikrobiyal Aktivitesi (ATCC 147)***

Biyokompozit numuneler üzerinde *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 ve *Candida albicans* ATCC 10231 mikroorganizmalarına karşı antimikrobiyal aktiviteyi belirlemek için ATCC 147 kalitatif yöntemi uygulanmıştır.

Biyokompozit numuneler 25x50 mm'lik steril petri kaplarına kesilmiş ve Plate Count Agar yüzeyinde çalışılacak bakteri kültüründen 5 paralel çizgi çizildi ve örnek bu çizgilerin ortasına yerleştirilmiştir. 37ºC' de 24 saat inkübasyondan sonra örneklerin altında üreme olup olmadığı ve zon oluşup oluşmadığı kontrol edilmiştir. Numunenin altında bakteri üremesi yoksa antibakteriyel etki var olarak yorumlanmaktadır [150, 151].



Şekil 3. 17. AATCC 147 Paralel çizgi yöntemi [151].

3.3.3.2. ***Biyokompozitlerin Antibakteriyel Aktivitesi (ASTM E 2149)***

Biyokompozitlerin antibakteriyel etkisi, gram pozitif ATCC 6538 *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) ve gram negatif ATCC 25922 *Escherichia coli* (*E. Coli*) karşı test edilmiştir (kantitatif değerlendirmeler).

ASTM E 2149-20 [152]' e göre, her biyokompozit numunesi 1 g küçük parçalar halinde kesilmiştir (şekil 3.18). Antibakteriyel işlem görmemiş kontrol numune (PLA) ve sadece bakteriyel inokulüm içeren çözelti numuneyle birlikte çalışılmıştır. Belirli konsantrasyondaki (2.0×10^5 kob/ml) bakteri kültüründen 50ul alınıp 50 ml ASTM Buffer içeren steril çözelti içerisine ilave edilmiştir. 1g kesilen numuneler bakteri kültürü ile inoküle edilmiş çözeltinin içersine atılıp ve iyice çalkalanmıştır. Tüm numuneler 37 ºC' de 24 saat çalkalamalı inkübatörde çalkalanmıştır. 24 saat süre sonunda tekrar dilüsyonu yapılan petrilere ekim yapılmıştır. Petriler 37 ºC'de 24 saat inkübe edilir ve ardından bakteri sayısı sayılmıştır.

Antibakteriyel aktivitesi % olarak aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$R(\%) = \frac{C - A}{C} x100$$

A: 24 saat temas anı sonunda işlem görmüş test numunesinden elde edilen bakteri sayısı (kob/ml)
C: 24 saat temas anı sonunda işlem görmemiş kontrol numuneden (PLA) elde edilen bakteri sayısı (kob/ml)



Şekil 3. 18. ASTM E 2149' e göre Buffer içindeki numunelerin bakteri ile inokülasyonu.

3.3.4. Biyokompozitlerin Yapısal ve Morfolojik Özelliklerinin Belirlenmesi

3.3.4.1. *Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi*

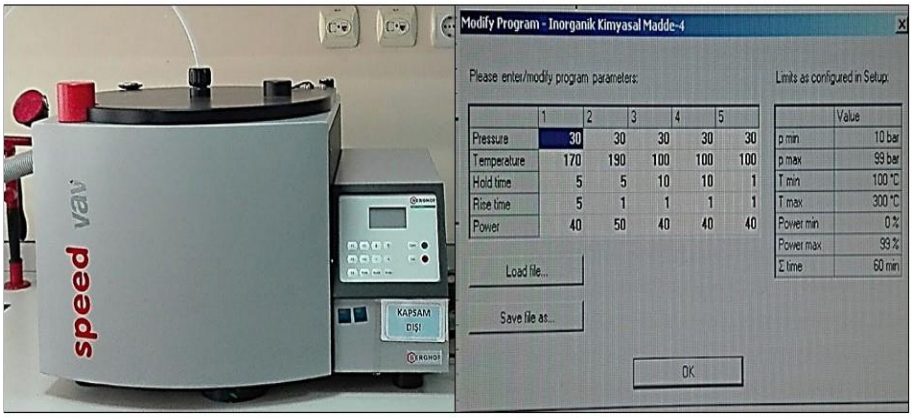
IR absorpsiyon verileri, 600-4000 cm^{-1} spektral aralığında 32 tarama için 4 cm^{-1} çözünürlükte bir ATR birimi (Universal ATR Diamond Zn/Se) ile birleştirilmiş bir Perkin Elmer 100 FT-IR Spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir. FT-IR spektroskopisi, ölçüm ışını ve numune arasında doğrudan etkileşim sağlayan, zayıflatılmış radyasyonu spektrometreye yansıtan ve FT-IR tabanlı analizlerin duyarlılığını artıran zayıflatılmış bir toplam yansıma (ATR) birimi ile geliştirilmiştir. Biyokompozit numuneler üzerinde gerçekleştirilen bu analiz ile spektrumların yaptığı pikler analiz edilmiştir.

3.3.4.2. *İndüksiyonla Birleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)*

Yaklaşık olarak 1g kumaş örnekleri kesilerek ayrı bir tüpe alınmıştır. Tüpe alınan kumaş örnekleri mikrodalga da yakılmış ve ICP-OES (Optima 2100 DV: PerkinElmer Inc.) cihazında ölçümleri yapılmıştır. Mikrodalga cihazı ile örneklerin sıvı faza alınması için HNO_3/HCl çözeltisi kullanılmıştır. Örneklerden 1 gram tartılarak üzerlerine 3 mL %65'lik HNO_3 ve 1 mL %30'luk HCl eklenerek mikrodalga sisteminde aşağıdaki program uygulanarak parçalama işlemi yapılmıştır. İşlem sonunda çözeltiler ultra saf su ile 50 mL'lik hacime tamamlanarak ICP-OES cihazı ile ölçümler yapılmıştır [153].

ICP-OES cihazında elde edilen değerler kullanılarak, aşağıdaki şekilde formülasyon ile gümüş iyonlarının (mg/kg) hesaplamaları yapılmıştır.

$$\text{Metal oksit} = \frac{\text{Ölçülen değer (ppm)} \times \text{Çevirme faktörü}}{\text{Tartılan miktar (g)}}$$



Şekil 3. 19. ICP-OES cihazı.

3.3.4.3. *Ultraviyole (UV) Spektrometre Analizi*

Gümüş nitrat tuzu ($AgNO_3$)/yaprak esktraktı ile ısıl işlemle modifiye edilmiş odun unu içeren çözeltilerin UV analizleri KSU-USKİM test merkezinde yapılmıştır. UV analizi için 4 ml hacimli test numuneleri hazırlanmıştır. UV ölçümleri Shimadzu-UV1800 cihazı kullanılarak 200-900 nm aralığında yapılmıştır.

3.3.4.4. *Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)*

AgNPler-Ag^+/odun unu takviye malzemelerin PLA matrisi içerisindeki dağılımını belirlemek için numunelerin yüzeyleri altınla kaplanmış ve vakuma maruz bırakılmıştır. KSU-USKİM laboratuvarında, 20kV hızlanma gerilimine sahip Jeann-5600 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı kullanılarak test numunelerinin ara yüzeyleri gözlemlenmiştir [154].

4. BULGULAR

4.1. Mekanik Özellikler

4.1.1. Çekme Direnci ve Çekmede Elastikiyet Modülü

Isıl işlem görmüş ve kontrol odun unu, AgNP/Ag^{+}içeriği ve oranının 3- boyutlu yazıcıda üretilen biyokompozitlerin çekme özellikleri üzerine etkisi tablo 4.1, tablo 4.2 ve tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4. 1. Biyokompozit numune gruplarının çekme direnci değerleri.

Grup Numarası	Çekme Direnci (MPa)	Standart Sapma (MPa)	Varyasyon Katsayısı
PLA	41.73	3.40	8.62
G1-5	45.55	1.39	3.05
G1-10	37.33	2.08	5.57
G2-5	32.47	2.55	7.85
G2-10	26.63	1.65	6.19
G3-5	14.66	1.86	6.82
G3-10	24.18	2.34	9.67
G4-5	22.58	2.16	9.56
G4-10	25.03	1.54	6.15
G5-5	17.56	1.04	5.92
G5-10	22.31	2.08	9.32
G6-5	21.44	3.71	4.66
G6-10	21.40	1.38	6.44

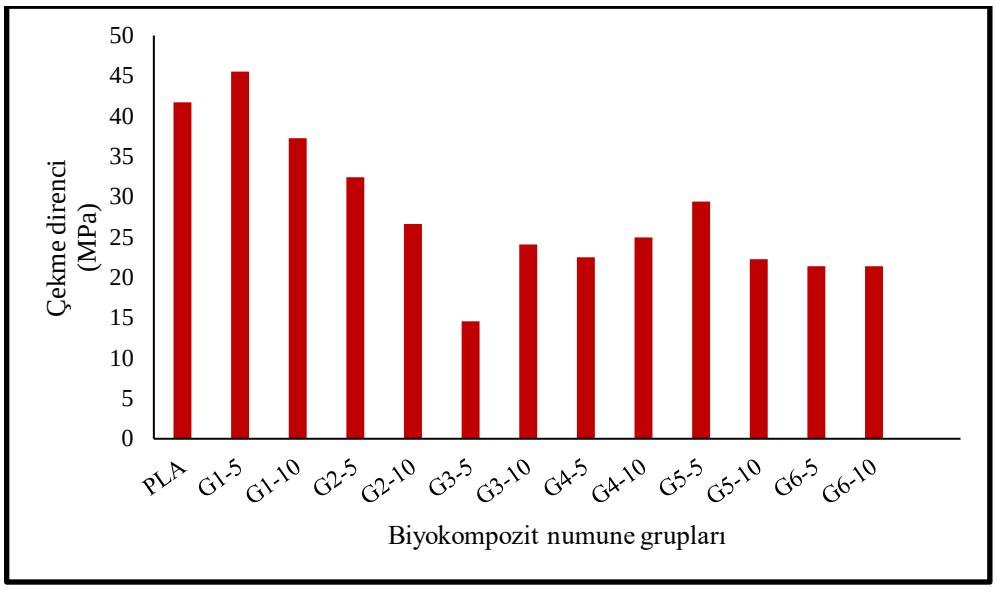
Tablo 4. 2. Biyokompozit numune gruplarının çekmede elastikiyet modülü değerleri.

Grup Numarası	Çekmede Elastikiyet Modülü (MPa)	Standart Sapma (MPa)	Varyans Katsayısı
PLA	3256.5	132	4.05
G1-5	3535.2	186	5.26
G1-10	3110.6	113	3.63
G2-5	2730.8	278	10.18
G2-10	2480.8	124	4.99
G3-5	1486.7	115	7.73
G3-10	1482.9	109	7.35
G4-5	1479.1	177	11.96
G4-10	1476.5	167	11.31
G5-5	1883.4	150	7.96
G5-10	1350.6	133	9.84
G6-5	1339.5	293	21.87
G6-10	1456.8	189	12.97

Tablo 4. 3. Biyokompozit numune gruplarının kopma uzaması değerleri.

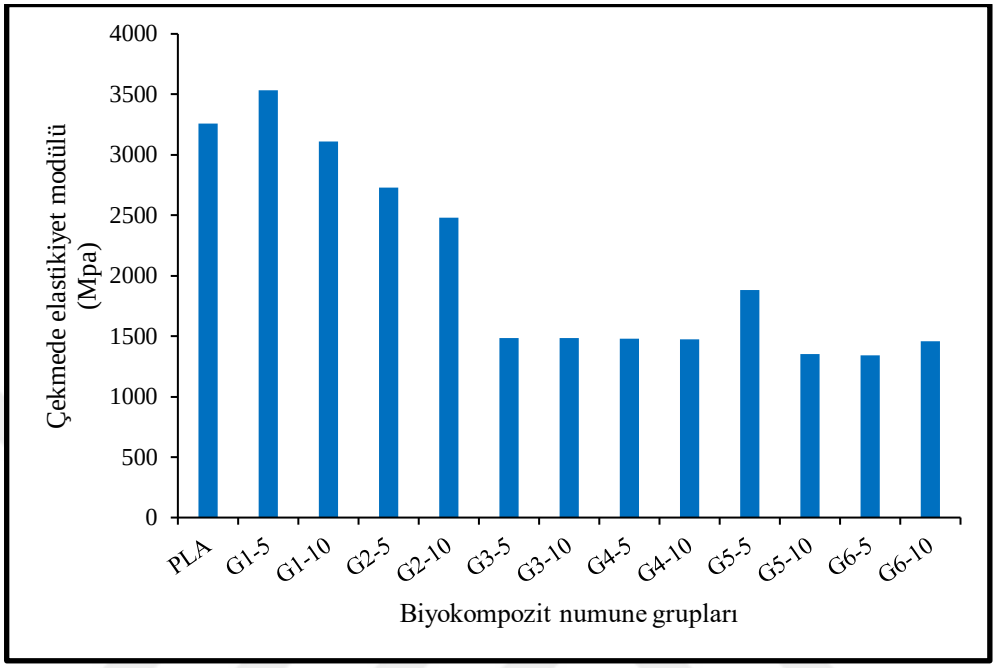
Grup Numarası	Kopma Uzaması (%)	Standart Sapma (%)	Varyans Katsayısı
PLA	4.3	0.86	20.00
G1-5	2.1	0.48	22.85
G1-10	2.3	0.34	14.16
G2-5	1.8	0.45	25.00
G2-10	1.6	0.22	13.75
G3-5	3.6	0.33	9.16
G3-10	3.5	0.38	10.85
G4-5	3.8	0.64	16.84
G4-10	4.1	0.30	7.31
G5-5	4.0	0.65	16.25
G5-10	4.1	0.57	13.90
G6-5	3.9	0.32	8.20
G6-10	3.8	0.26	6.84

Tablo 4.1, tablo 4.2 ve tablo 4.3'de verilen değerler incelendiğinde PLA'e ait çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülü değerleri sırasıyla 41.73 ve 3256,5 MPa' dır. G1-5 (yaprak ekstraktıyla indirgenen gümüş nanopartiküller ile modifiye edilen ısıl işlemli odun unu dolgulu) grubu çekme ve çekmede elastikiyet modülü değerleri sırasıyla 45.55 ve 3535,3 MPa olarak ölçülmüş ve PLA'nın Çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülü değerlerinin yüksek çıktığı belirlenmiştir. Ancak G1-5 grubunun kopma uzaması değeri (%2.1), PLA' in kopma uzaması değerinden (%4.3) düşük olarak belirlenmiştir. PLA/odun unu oranlarının etkisine bakıldığında, odun unu oranının artışı bazı grupların (G3-G4-G5) çekme özellikleri üzerinde artış sağlarken, bazı numune gruplarında (G1-G2) ise çekme özelliklerinin azalmasına yol açmıştır.



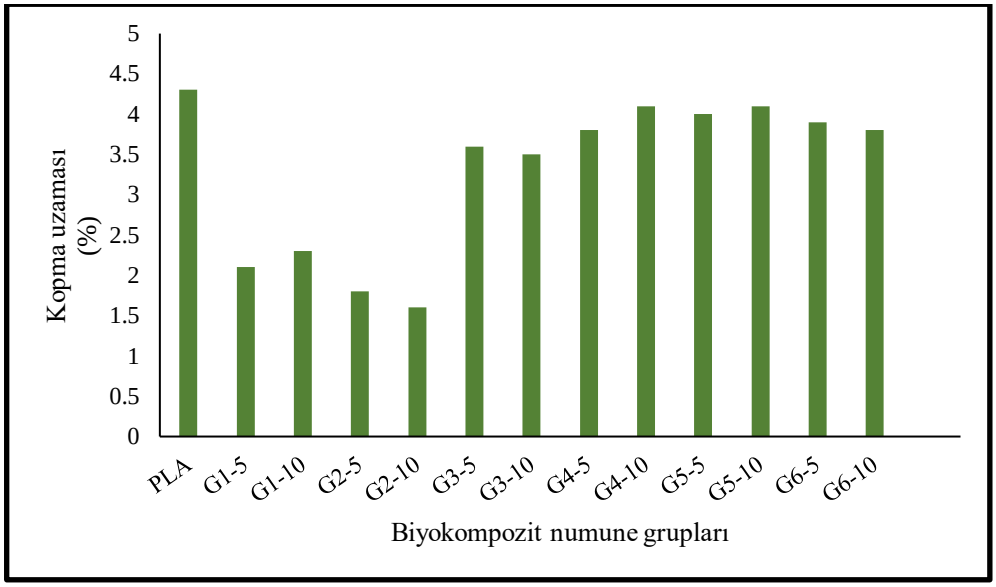
Şekil 4. 1. Biyokompozit numunelerinin çekme direnci değerler grafiği.

Çekme direncinde, şekil 4.1.'de görüldüğü gibi en düşük çekme direnci G3-5 (gümüş nitrat nanopartiküllerin ile modifiye edilen ısıl işlem görmüş odun unu dolgulu) grubunda 14.66 MPa olarak ölçülmüştür.



Şekil 4. 2. Biyokompozit numunelerinin çekmede elastikiyet modülü değerler grafiği.

Çekmede elastikiyet modülü değerlerine bakıldığında, şekil 4.2.'de görüldüğü üzere en düşük çekmede elastikiyet modülü değeri G6-5 (kontrol grubu odun unu dolgulu) grubunda 1339,5 MPa olarak ölçülmüştür.



Şekil 4. 3. Biyokompozit numunelerinin kopma uzaması değerler grafiği.

Kopma uzaması ise; şekil 4.3.'de görüldüğü üzere en yüksek değer G4-10 (Isıl işlem muamelesi görmemiş odun unu/gümüş nanopartikül dolgusu) ve G5-10 (Isıl işlem muamelesi görmüş odun unu dolgusu) gruplarında sırasıyla %4.1 ve %4.1 olarak ölçülürken, en düşük kopma uzaması değeri G2-10 (yaprak ekstraktı ile indirgenen gümüş nanopartiküller ile modifiye edilen kontrol odun unu dolgusu) grubunda %1.6 olarak belirlenmiştir.

4.1.2. Eğilme Direnci ve Elastikiyet Modülü

Isıl işlem görmüş ve kontrol odun unu, AgNP/Ag^{+} modifikasyonu ve bu dolgu varlığının oranının biyokompozitlerin eğilme direnci özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu değerlere ilişkin standart sapma değerleri parantez içinde tablo 4.4 ve tablo 4.5'de verilmiştir.

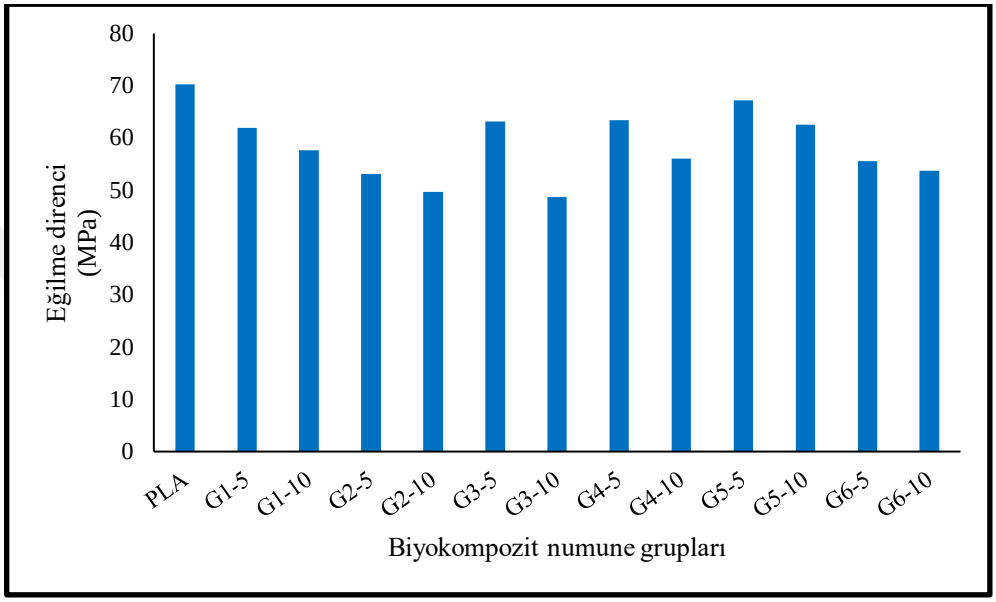
Tablo 4. 4. Biyokompozit numune gruplarının eğilme direnci değerleri.

Grup Numarası	Eğilme Direnci (MPa)	Standart Sapma (MPa)	Varyans Katsayısı
PLA	70.37	1.32	1.87
G1-5	61.94	2.45	3.95
G1-10	57.78	3.01	1.73
G2-5	53.17	2.66	5.00
G2-10	49.71	1.78	3.58
G3-5	63.28	2.13	3.36
G3-10	48.72	1.56	3.20
G4-5	63.41	2.45	3.86
G4-10	56.11	1.27	2.26
G5-5	67.23	1.79	2.66
G5-10	62.51	3.68	5.88
G6-5	55.67	2.68	4.81
G6-10	53.73	3.27	6.08

Tablo 4. 5. Biyokompozit numune gruplarının eğilmede elastikiyet modülü değerleri.

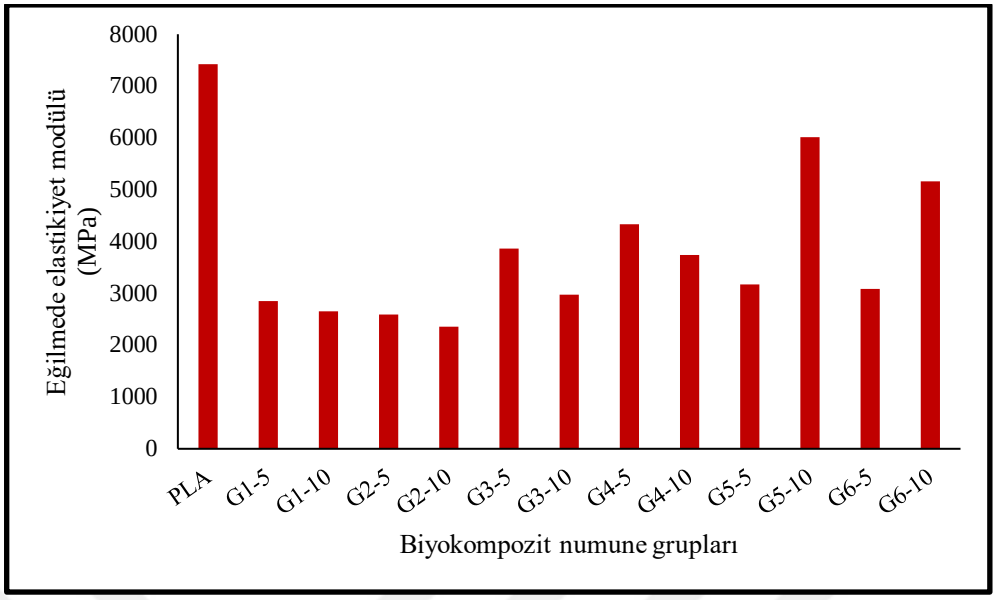
Grup Numarası	Eğilmede Elastikiyet Modülü (MPa)	Standart Sapma (MPa)	Varyans Katsayısı
PLA	7418.9	582	7.84
G1-5	2845.3	423	14.86
G1-10	2648.1	214	8.08
G2-5	2587.6	265	10.24
G2-10	2359.7	325	13.77
G3-5	3868.2	346	8.94
G3-10	2977.5	418	14.04
G4-5	4335.2	255	5.88
G4-10	3745.2	425	11.34
G5-5	3168.7	414	13.06
G5-10	6012.6	354	5.88
G6-5	3079.6	394	12.79
G6-10	5156.6	323	6.26

Tablo 4.4 ve tablo 4.5'deki veriler incelendiğinde, PLA' ya ait eğilme direnci ve elastikiyet modülü değerleri sırasıyla 70.37 MPa, 7418.9 MPa'dır. PLA' nın eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet değerlerine en yakın sonucu ağırlıkça %5 odun içeriği ile G5 (Isıl işlem muamelesi görmüş odun unu dolgusu) biyokompozit numunesi grubunda ölçülmüştür. Biyokompozit numune gruplarına bakıldığında, numunelerin eğilme özellikleri odun unu içeriği arttıkça azalmıştır.



Şekil 4. 4. Biyokompozit numunelerinin eğilme direnci değerler grafiği.

Eğilme direnci verilerine bakıldığında, şekil 4.4.'de görüldüğü üzere G1-5, G3-5 ve G4-5 grup numunelerinin eğilme direnci değerleri sırasıyla 61.94, 63.28 ve 63.41 MPa olarak ölçülmüş ve PLA' ya göre nispeten azalmıştır. Diğer grupların numunelerinde ise eğilme direnç değerleri belirgin olarak azalmıştır. En düşük eğilme direnci değerini veren biyokompozit numune grubu G3-10 (gümüş nitrat nanopartiküllerin ile modifiye edilen ısıl işlem görmüş odun unu dolgulu) için 48.72 MPa olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. 5. Biyokompozit numunelerinin eğilmede elastikiyet modülü değerler grafiği

Eğilmede elastikiyet modülü değerlerine bakıldığında, şekil 4.5.'de görüldüğü üzere en yüksek değeri G5-10 (Isıl işlem muamelesi görmüş odun unu dolgusu) grubu biyokompozit numunesinde 6012.6 MPa olarak ölçülmüştür. En düşük eğilmede elastikiyet modülü değeri ise G2-10 biyokompozit numune grubunda 2359.7 MPa olarak ölçülmüştür.

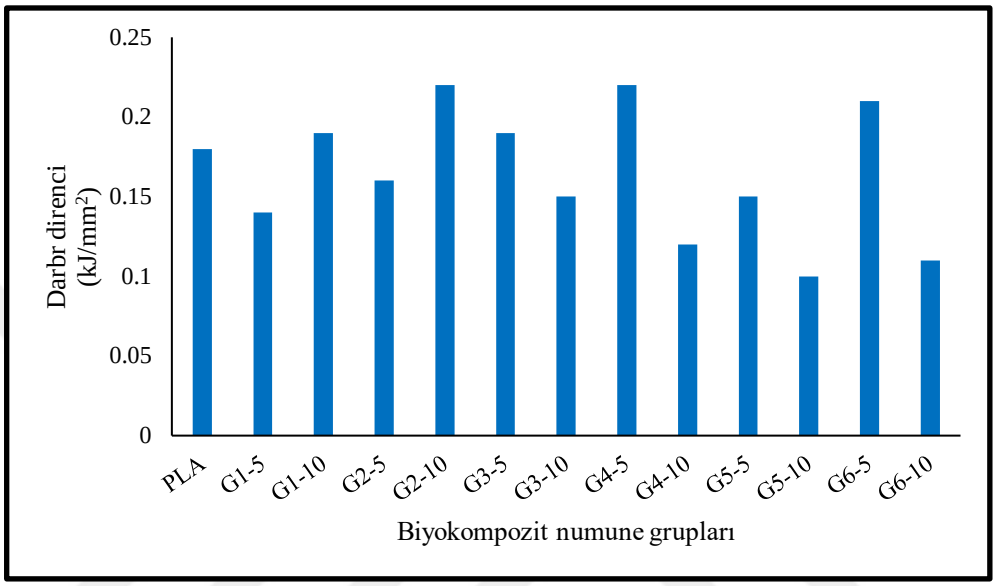
4.1.3. Darbe Direnci Testi

Isıl işlem görmüş ve kontrol odun unu, AgNP/Ag^{+} ve bu dolgu varlığının oranının biyokompozitlerin eğilme direnci özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu değerlere ilişkin standart sapma değerleri parantez içinde tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4. 6. Biyokompozitlerin darbe direnci özellikleri.

Grup Numarası	Darbe Direnci (kJ/mm^2)	Standart Sapma (kJ/mm^2)	Varyans Katsayısı
PLA	0.18	0.03	16.66
G1-5	0.14	0.03	21.42
G1-10	0.19	0.02	10,52
G2-5	0.16	0.02	18.75
G2-10	0.22	0.02	16.66
G3-5	0.19	0.03	15.78
G3-10	0.15	0.02	13.33
G4-5	0.22	0.04	18.18
G4-10	0.12	0.03	25.00
G5-5	0.15	0.02	13.33
G5-10	0.10	0.02	20.00
G6-5	0.21	0.04	19.94
G6-10	0.11	0.02	18.18

Tablo 4.6'da görüldüğü üzere, PLA' ya ait darbe direnci değeri 0.18 (kJ/mm^2) ölçülmüştür. G2-10 (yaprak ekstraktı ile indirgenen gümüş nanopartiküller ile modifiye edilen kontrol odun unu dolgusu) ve G4-5 (Isıl işlem muamelesi görmemiş odun unu/gümüş nanopartikül dolgusu) biyokompozit grubu numunelerinin darbe direnci değeri 0.22 (kJ/mm^2) ölçülmüş ve PLA'dan (kontrol grubu) dan yüksek olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. 6. Biyokompozit numunelerinin darbe direnci değerler grafiği.

Darbe direnci değerlerine bakıldığında şekil 4.6'da görüldüğü üzere en düşük darbe direnci değeri G5-10 (Isıl işlem muamelesi görmüş odun unu dolgusu) biyokompozit numunesi grubunda 0.10 (kJ/mm^2) olarak belirlenmiştir. PLA/odun unu oranlarının etkisine bakıldığında, odun unu oranının artışı numune gruplarının (G3-G4-G5-G6) darbe direnci özelliklerinde artış sağlarken, bazı numune gruplarında (G1-G2) ise darbe direncinin azalmasına yol açmıştır.

4.2. Termal Özellikler

4.2.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Biyokompozit numunelerin sıcaklık ve zaman etkisiyle ile meydana gelen termal bozunmaları TGA-DTG analizi ile belirlenmiş ve elde edilen değerler tablo 4.8'de görülmektedir.

Tablo 4. 7. Biyokompozit numunelerin TGA analizi ile belirlenen termal parametreleri.

Gruplar	TGA (°C)				Kalan madde miktarı (%)
	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{85\%}$ (°C)	DTG_{max} (°C)	
PLA	337.05	360.54	371.84	361.83	0
G1-5	340.88	360.03	373.6	361.81	1.47
G1-10	338.67	358.28	375.44	354.58	4.09
G2-5	337.6	360.58	375.04	363.03	2.63
G2-10	336.47	362.36	376.47	363.29	1.40
G3-5	339.06	360.05	373.98	364.51	2.27
G3-10	337.77	358.54	372.89	358.07	2.70
G4-5	335.06	359.1	372.62	361.98	0.99
G4-10	333.95	357.72	372.96	361.05	2.31
G5-5	333.92	352.73	366.63	351.86	1.50
G5-10	327.16	352.91	368.21	353.92	2.34
G6-5	327.19	355.63	370.29	361.35	0.04
G6-10	328.17	354.6	370.32	357.11	2.23

$T_{10\%}$, $T_{50\%}$ ve $T_{85\%}$: yüzde kütle kaybı sıcaklıkları,
DTG_{max}: maximum kütle kaybı sıcaklığı

Tablo 4.8'deki veriler incelendiğinde biyokompozitlerin termogravimetrik analiz ile %10 ($T_{10\%}$), %50 ($T_{50\%}$) ve %85 ($T_{85\%}$) kütle kaybı verdiği sıcaklıklar ve maksimum hızda kütle kaybı verdiği sıcaklık (DTG_{max}) değerleri belirlenmiştir. $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ ve $T_{85\%}$ kütle kayıpları incelendiğinde, G1 ve G2 gruplarında PLA sıcaklık değerlerine göre iyileşme sağladığı belirlenmiştir. G5 grubunda ise PLA sıcaklık değerlerine göre daha düşük sıcaklıklarda kütle kayıpları yaşanmıştır. DTG_{max} değerleri incelendiğinde ise G2, G3-5 ve G4-5 biyokompozit numune gruplarında bozunma sıcaklığı PLA' den yüksek olduğu belirlenmiştir. Kalan madde miktarı değerleri incelendiğinde, en yüksek kalan madde miktarı değerini veren grup G1-10 (%4,09) olurken, PLA' nın %0 olarak belirlenmiştir.

4.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Biyokompozit numune gruplarının ısıtılıp soğutulması ile biyokompozit numune gruplarında meydana gelen termal bozunma davranışı DSC analizi ile belirlenmiş ve elde edilen değerler tablo 4.7' de görsterilmiştir.

Tablo 4. 8. Biyokompozit numunelerin DSC analizi ile belirlenen termal parametreleri.

Gruplar	T_g (°C)	Soğutma			Isıtma		X_c (%)
		$T^{cc}_{başlangıç}$ (°C)	T^{cc}_{max} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	
PLA	59.5	102.2	117.7	16.9	149.4	19.4	20.9
G1-5	58.7	105.3	118.6	29.5	149.0	28.1	31.8
G1-10	59.3	106.0	122.6	16.0	150.3	24.0	28.7
G2-5	58.6	106.4	122.4	20.5	150.5	21.9	24.8
G2-10	58.9	105.9	119.4	26.0	149.1	28.1	33.6
G3-5	59.3	104.5	119.6	21.8	149.3	23.6	26.7
G3-10	59.2	105.5	121.3	20.9	149.4	23.0	27.5
G4-5	59.4	103.8	120.2	21.1	149.6	23.4	26.5
G4-10	59.5	106.0	120.8	20.8	150.1	21.5	25.7
G5-5	59.4	105.7	122.1	19.6	150.0	21.8	24.7
G5-10	59.1	106.2	121.9	23.3	150.0	22.7	27.1
G6-5	60.0	105.0	121.6	16.4	151.0	16.2	18.3
G6-10	59.8	106.3	122.4	15.3	150.9	17.4	20.8

T_g: camsı geçiş sıcaklığı, $T^{cc}_{başlangıç}$: soğuk kristalleşme başlangıç sıcaklığı piki,
T^{cc}_{max}: soğuk kristalizasyon maksimum sıcaklık piki, ΔH_{cc}: soğuk kristalleşmenin entalpi değeri,
T_m: erime sıcaklığı, ΔH_m: erime entalpi değeri (füzyon ısısı), X_c: kristallik derecesi

DSC'de tipik bir ısıtma çalışması sırasında amorf PLA'nın termal davranışını gösterir ve termal parametreleri şu şekilde tanımlar; Tg camsı geçiş sıcaklığıdır, Tcc başlangıcı soğuk kristalizasyonun başlangıç sıcaklığıdır, Tcc tepe noktası soğuk kristalizasyonun maksimum sıcaklığıdır, ΔHcc soğuk kristalizasyonun ısısı (veya entalpi değeridir), Tm, erime tepe noktası maksimum sıcaklığıdır ve ΔHm, erime entalpisidir. Tablo 4.7'de gösterilen verilere bakıldığında, PLA (kontrol numune) verilerine göre kıyaslama yapıldığında, biyokompozit numunelerde en yüksek Tg (camsı geçiş sıcaklığı), G6-5 grubunda 60.0 °C olarak kaydedilmiş ve diğer gruplar arasında da belirgin farklılıklar oluşturmamıştır. Biyokompozit numune gruplarında T^{cc}_{max} (soğuk kristalizasyon maksimum sıcaklık piki) değerlerine bakıldığında, en yüksek G1-10 grubunda 122.6°C olarak kaydedilirken en düşük değer ise 117.7°C olarak PLA' de belirlenmiştir. Tm değerleri incelendiğinde ise biyokompozit numune gruplarından en

yüksek G6-5 grubunda 151.0°C olarak kaydedilmiş iken en düşük değer G2-10 grubunda 149.1°C olarak belirlenmiştir. Biyokompozitlerin kristallik derecesi (Xc (%))analizleri hesaplandığında dolgu maddesi ilavesi ile G6-5 grubu haricinde kristallik derecesini arttırıcı etkisi olmuştur.

4.3. Antimikrobiyal Testler

4.3.1. Biyokompozitlerin Antimikrobiyal Aktivitesi (ATCC 147)

Biyokompozit numunelerinin *S.aureus*, *E.coli* ve *C.albicans* mikroorganizmalarına karşı antimikrobiyal aktiviteleri araştırılmıştır. Biyokompozit numune gruplarının kalitatif sonuçları tablo 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4. 9. Biyokompozitlerin antimikrobiyal aktivitesi (ATCC 147)

Numune Adı	Kullanılan Mikroorganizma	Sonuç	Açıklama
PLA	*S.aureus* *E.coli* *C. albicans*	Etki yok	Numune altında üreme görüldü
G1-10	*S.aureus* *E.coli* *C. albicans*	Etki var	Numune altında üreme görülmedi
G2-10	*S.aureus* *E.coli* *C. albicans*	Etki var	Numune altında üreme görülmedi
G3-10	*S.aureus* *E.coli* *C. albicans*	Etki var	Numune altında üreme görülmedi
G4-10	*S.aureus* *E.coli* *C. albicans*	Etki var	Numune altında üreme görülmedi
G5-10	*S.aureus* *E.coli* *C. albicans*	Etki yok	Numune altında üreme görüldü
G6-10	*S.aureus* *E.coli* *C. albicans*	Etki yok	Numune altında üreme görüldü

Tablo 4.9'da görüldüğü üzere PLA, G5-10 ve G6-10 grup numuneleri altında bakteri üremesi görülmüştür. G1-10, G2-10, G3-10 gruplarında numune altında bakteri üremesi görülmemiştir. Bu durum, odun unu dolgularında AgNP/Ag^{+} varlığı ile açıklanabilmektedir.

4.3.2. Biyokompozitlerin Antibakteriyel Aktivitesi (ASTM E 2149)

Biyokompozit numunelerinin *S.aureus* ve *E.coli* mikroorganizmalarına karşı % antibakteriyel aktiviteleri araştırılmıştır. Biyokompozit numune gruplarının kantitatif sonuçları tablo 4.10 ve tablo 4.11'de belirtilmiştir.

Tablo 4. 10. *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (Gram pozitif) bakterisi için antibakteriyel aktivite sonuçları.

Numune isimleri	Bakteri Sayısı (kob/ mL)	Logaritma	% Antibakteriyel aktivite
PLA (Kontrol numune)	$1.45x10^5$	5.16	-
G1-5	$5.00x10^2$	2.70	99.66
G1-10	$2.00x10^2$	2.30	99.86
G2-5	$3.30x10^2$	2.52	99.77
G2-10	$1.40x10^2$	2.15	99.90
G3-5	$2.80x10^2$	2.45	99.81
G3-10	$1.60x10^2$	2.20	99.89
G4-5	$1.60x10^2$	2.20	99.89
G4 -10	$4.00x10^1$	1.60	99.97
G5-5	$1.50x10^5$	5.18	0.00
G5-10	$9.00x10^4$	4.95	37.93
G6-5	$1.16x10^5$	5.06	20.00
G6-10	$2.74x10^5$	5.44	0.00

**Numunelerin % aktiviteleri PLA' ya göre hesaplanmıştır.*

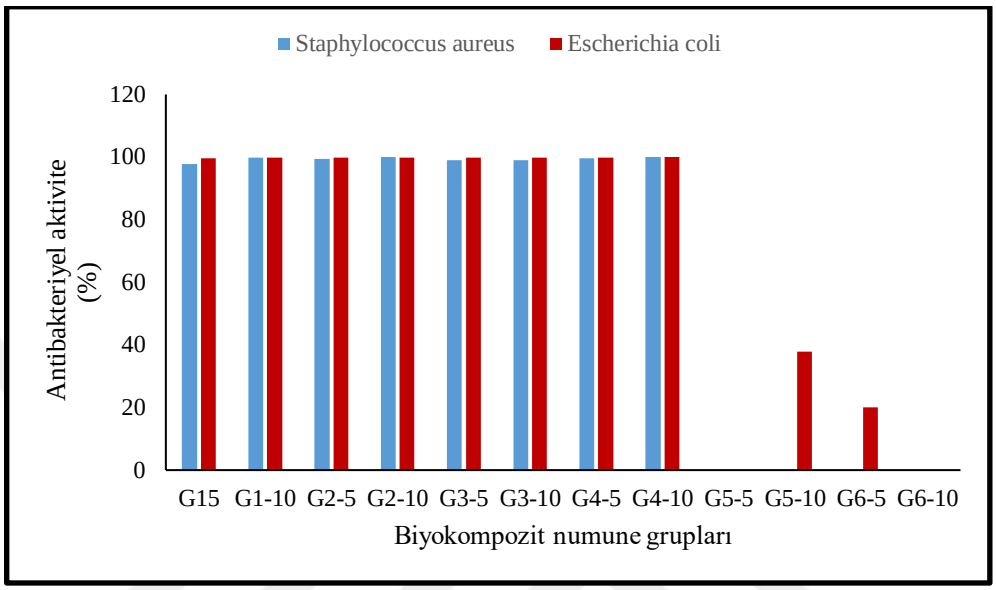
Tablo 4.10' de görüldüğü üzere kontrol numune grubu olan PLA da log 5,16 üzerinde üreme görülmüşken, gümüş içeren numune gruplarında (G1-G2-G3-G4) ise yaklaşık log 2 üreme görüldüğü tespit edilmiştir. Gümüş içermeyen G5 ve G6 numune gruplarında üreyen bakteri sayısı yaklaşık log 5'tir.

Tablo 4. 11. *Escherichia coli* ATCC 25922 (Gram negatif) bakterisi için antibakteriyel aktivite sonuçları.

Numune isimleri	Bakteri Sayısı (kob/ mL)	Logaritma	% Antibakteriyel aktivite
PLA (Kontrol numune)	$8.80x10^5$	5.94	-
G15	$2.00x10^4$	4.30	97.73
G1-10	$1.20x10^3$	3.08	99.86
G2-5	$5.80x10^3$	3.76	99.34
G2-10	$4.90x10^2$	2.69	99.94
G3-5	$8.40x10^3$	3.92	99.05
G3-10	$8.00x10^3$	3.90	99.09
G4-5	$3.40x10^3$	3.53	99.61
G4-10	$3.90x10^2$	2.59	99.96
G5-5	$1.80x10^6$	6.26	0.00
G5-10	$9.00x10^5$	5.95	0.00
G6-5	$1.40x10^6$	6.15	0.00
G6-10	$2.00x10^6$	6.30	0.00

**Numunelerin % aktiviteleri PLA' ya göre hesaplanmıştır.*

Tablo 4.11'de görüldüğü üzere kontrol numune grubu olan PLA da log 5,94 üzerinde üreme görülmüşken, gümüş içeren numune gruplarında (G1-G2-G3-G4) ise ortalama log 3 üreme görüldüğü tespit edilmiştir. Gümüş içermeyen G5 ve G6 numune gruplarında üreyen bakteri sayısı ortalama log 6'dır.



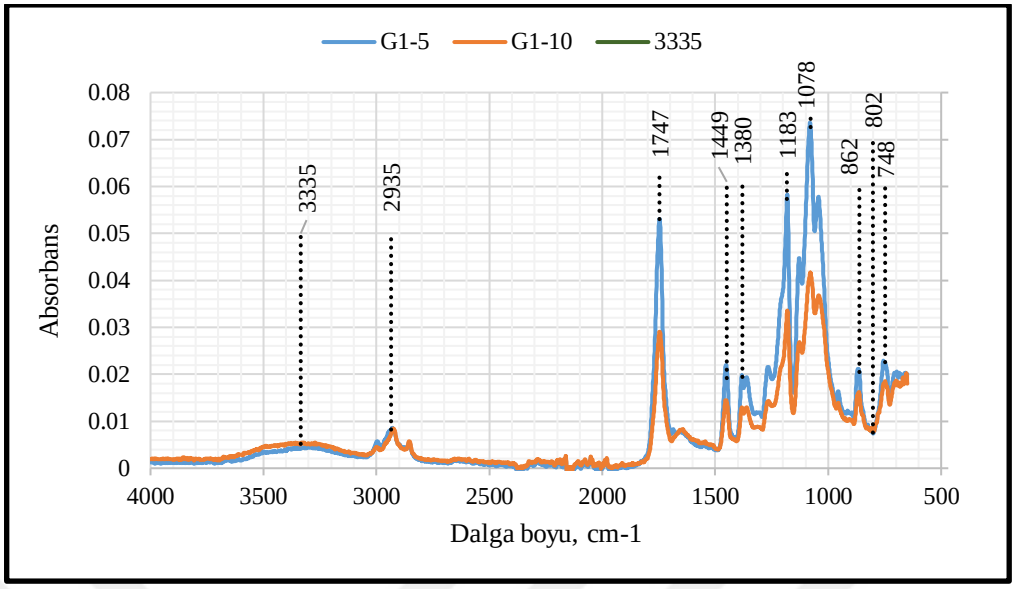
Şekil 4. 7. Biyokompozitlerin antibakteriyel aktivitesi (ASTM E 2149) grafiği.

Şekil 4.7.'de görüldüğü üzere G1, G2, G3, G4 gruplarında odun ununun gümüş nanopartiller içermesi nedeniyle *S. aureus* üzerinde %100, *E. coli* üzerinde %100 antibakteriyel etki gösterdiği tespit edilmiştir.

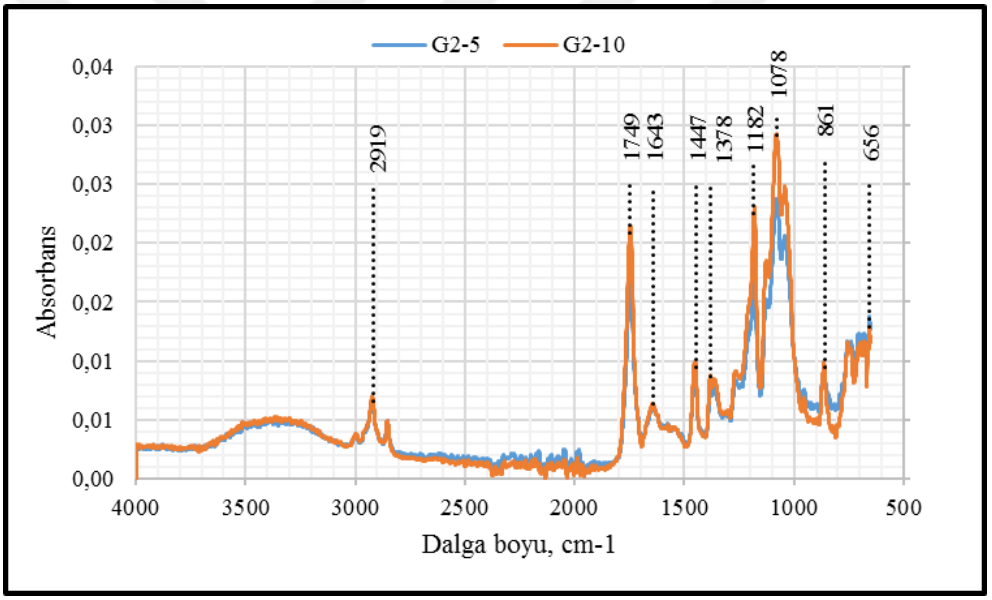
4.4. Yapısal ve Morfolojik Özellikler

4.4.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi

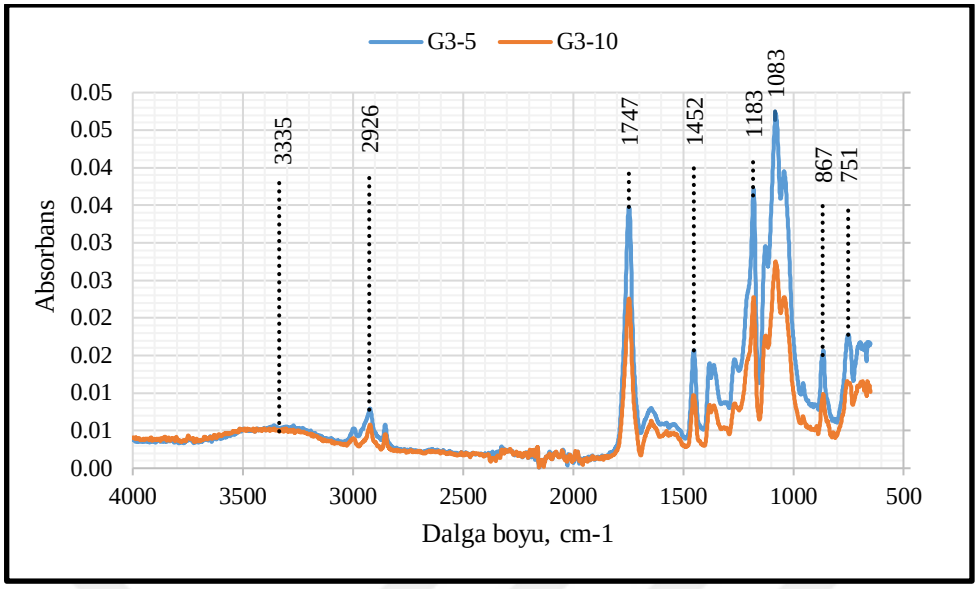
Isıl işlem görmüş ve kontrol odun unu, AgNPler/Ag^{+} ve bu dolgu varlığının biyokompozitlerin morfolojik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.



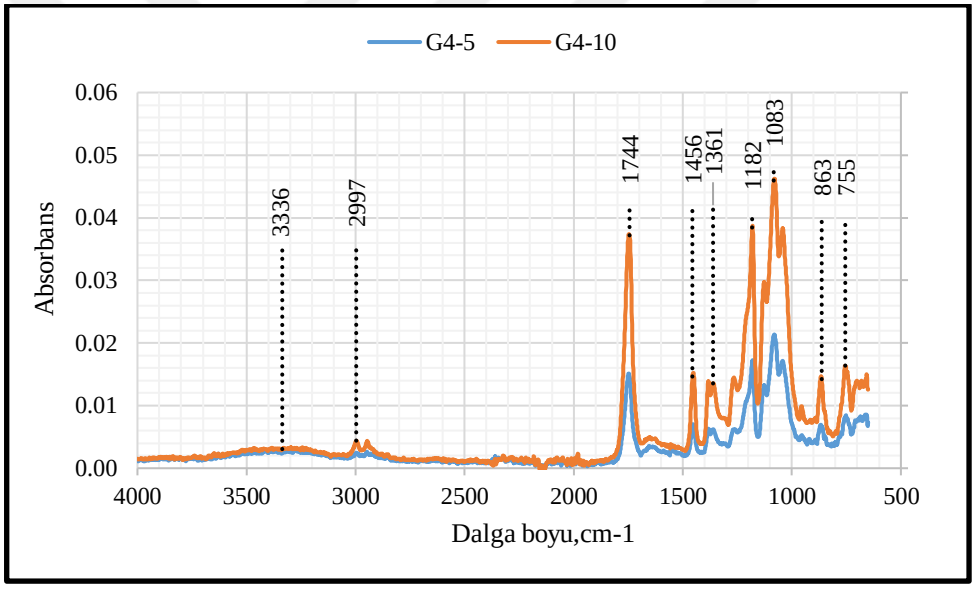
Şekil 4. 8. G1 grubu biyokompozit numunelerine ait FTIR spektrumları.



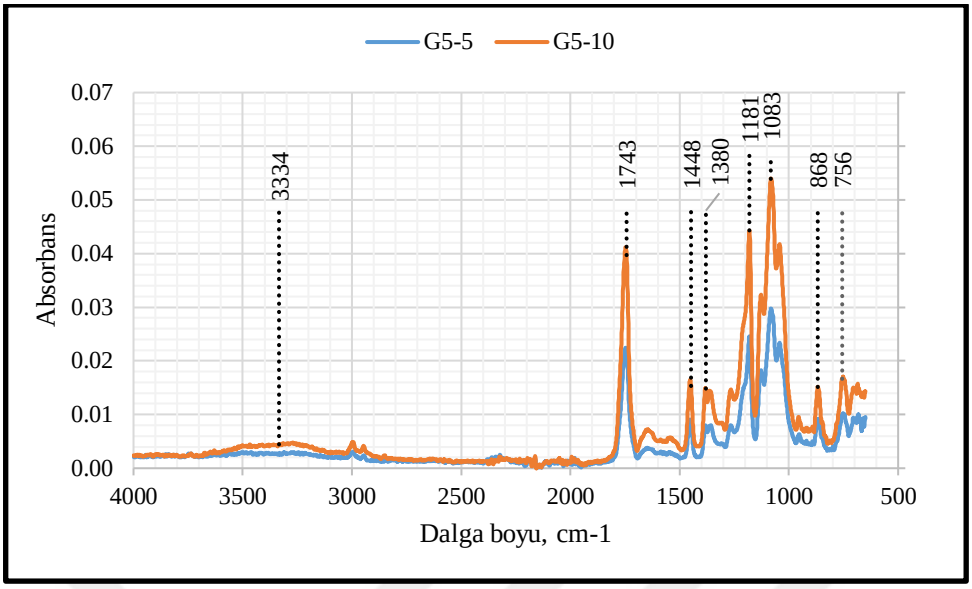
Şekil 4. 9. G2 grubu biyokompozit numunelerine ait FTIR spektrumları.



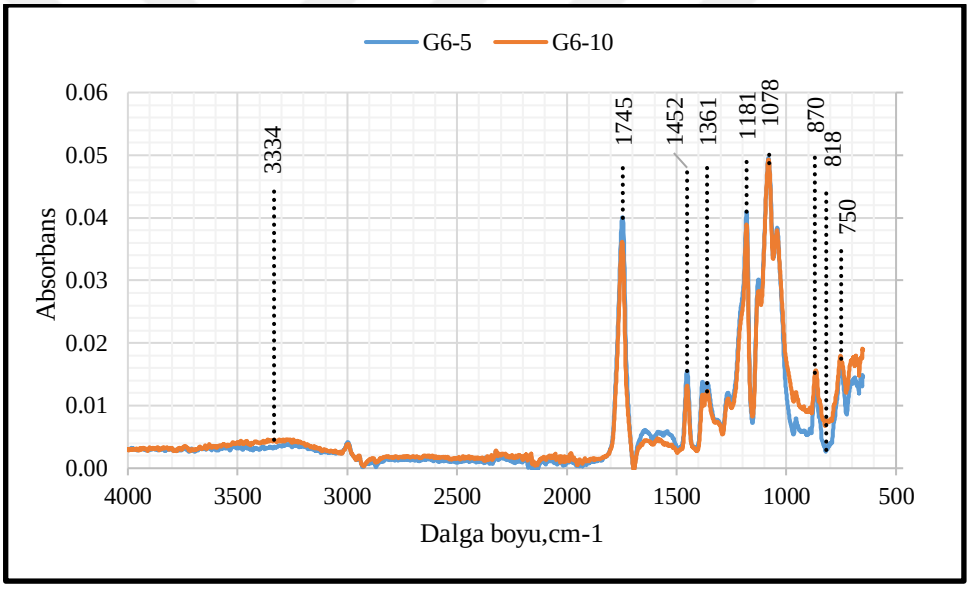
Şekil 4. 10. G3 grubu biyokompozit numunelerine ait FTIR spektrumları.



Şekil 4. 11. G4 grubu biyokompozit numunelerine ait FTIR spektrumları.



Şekil 4. 12. G5 grubu biyokompozit numunelerine ait FTIR spektrumları.



Şekil 4. 13. G6 grubu biyokompozit numunelerine ait FTIR spektrumları.

Biyokompozit numunesinin karakterizasyonunu belirlemek amacıyla FTIR analizi ile elde edilen spektrumlar sunulmuştur. Genel olarak, numunelerde benzer bant aralıkları görülmüştür. G1-G2-G3-G4 numunelerinde görülen 2995 cm^{-1} ve 2930 cm^{-1} aralığındaki pikler, PLA'nın CH_3 grubunun asimetrik ve simetrik germe titreşimidir. G5 ve G6 grubunda bu pikin bant genişliği azalmıştır. Numunelerde görülen, 1749 cm-1 ve 1743 cm-1 aralığındaki pikler C=O gerilim titreşimi; 1456 cm^{-1} ve 1447 cm^{-1} civarındaki pikler O-H düzlem içi bükme; 1380 cm^{-1} ve 1361 cm^{-1} arasında gözlemlenen pikler alifatik C-H titreşimi; 1183 cm^{-1} ve 1181 cm^{-1} arasında gözlemlenen pikler C–O–C ve C–C bağlarının gerilmesi; 1078 cm^{-1} PLA' nın karakteristik C-O gerilmesi; 1083 cm^{-1} ve 1078 cm^{-1} pikleri C-H bağını deformasyonu; 870 cm^{-}

^{1} ve 862 cm^{-1} arasındaki pikler aromatik C-H piki ve 802 cm^{-1} selülozun düzlem dışı CH deformasyonu, titreşimlerine aittir. 1448-1452 cm^{-1}, pikleri flavonoid bileşiklerinin karakteristik bantlarına ait olduğu ileri sürülmektedir [155, 156].

4.4.2. İndüksiyonla Birleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)

Biyokompozitlerin üretiminde ısıl işlemli/kontrol odun ununun modifiye (yaprak ekstraktı/$AgNO_3$) edilmesiyle elde edilen odun ununun ICP-OES analiz sonuçları tablo 4.12'de verilmiştir.

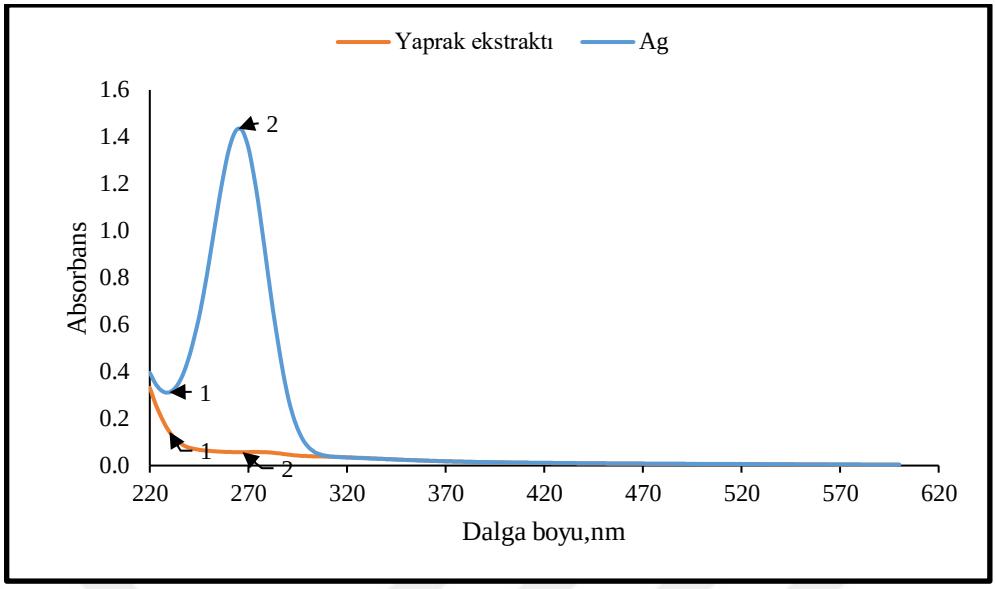
Tablo 4. 12. Biyokompozit numunleris ICP-OES analiz değerleri ile gümüş miktarının belirlenmesi.

Grup Adı	ICP-OES Değeri (mg/kg)
G1	757.76
G2	3016
G3	271.51
G4	535.36
G5	9.5605
G6	5.1595

Tablo 4.12.'de belirtilen değerlere göre, yaprak ekstraktı ile indirgenen $AgNO_3$ ve ısıl işlemli odun unu dolgusunda (G2) en yüksek miktarda gümüş tespit edilmiştir. Destile su ile indirgenen $AgNO_3$ ilavesi ile modifiye edilen odun unu dolgusunda (G3, G4) gümüş miktarı sırasıyla 271.51 ve 535.36 olarak belirlenmiştir.

4.4.3. Yaprak Ekstraktı ile İndirgenmiş Gümüş Nitrat Tuzu/ Odun Unu Solüsyonunun UV-görünür analizi

Odun ununun, yaprak ekstraktıyla indirgenen gümüş nanopartiküller ile modifiye edilmesiyle oluşan çözeltinin UV-görünür absorbans spektrumları Şekil 4.14'te sunulmuştur.

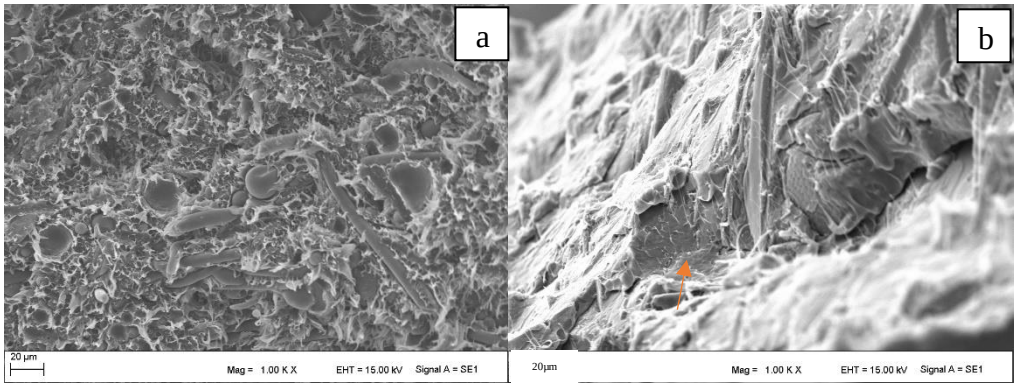


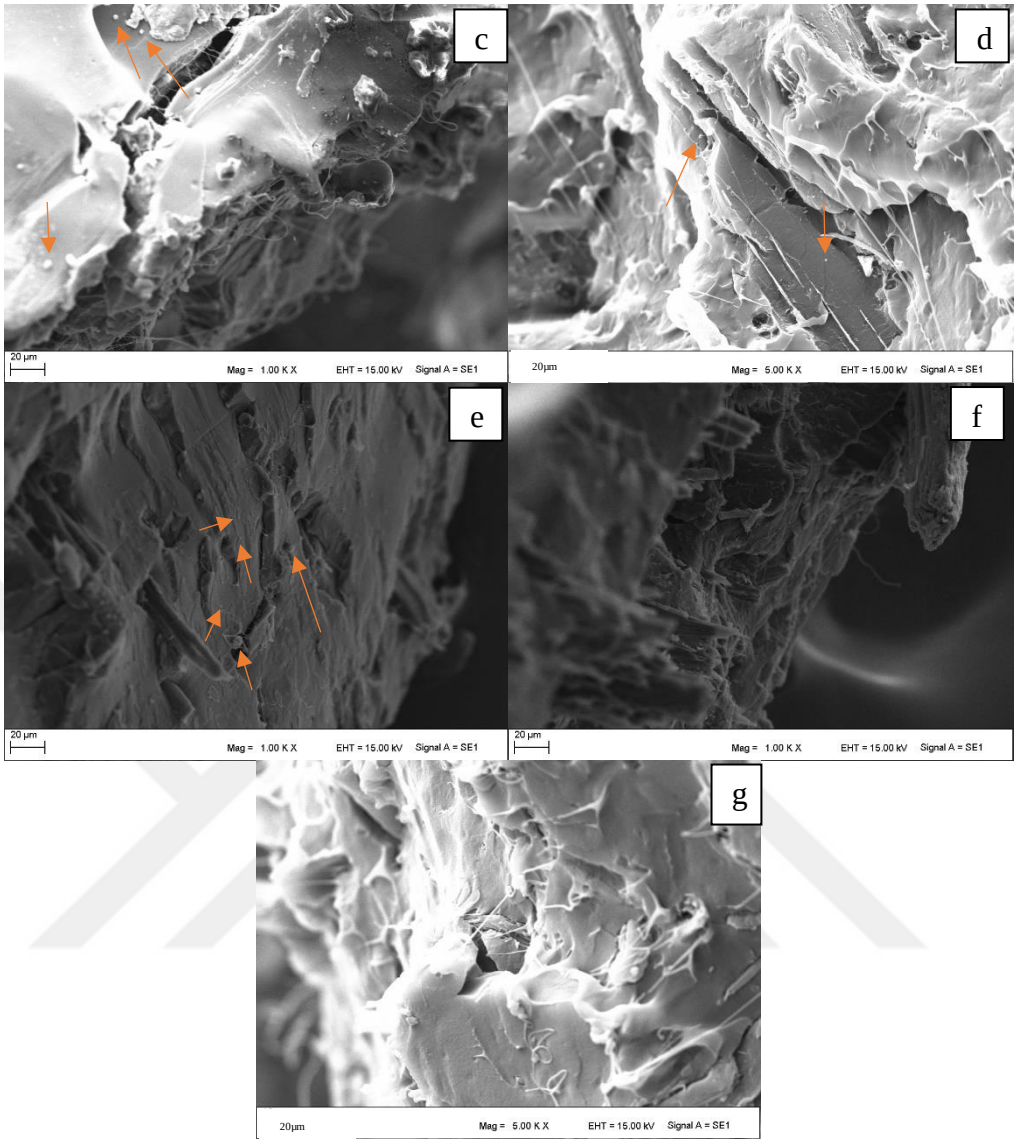
Şekil 4. 14. Yaprak ekstaktı ile sentezlenen AgNPler/odun unu solüzyonunun UV absorbans spektrumları.

Gümüş nanopartiküllerin boyut dağılımı, absorpsiyon spektrumunun genişliği ile gözlemlenebilmektedir. Şekil 4.14.'de görüldüğü üzere 220 ve 300 nm arasında baskın bir absorpsiyon pikleri gözlemlenmiştir. Gözlemlenen bu pikler AgNPlerin ve *L. Orientalis* yaprak ekstraktı sulu çözeltisine aittir.

4.4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Isıl işlem görmüş/kontrol odun unu, AgNPler-Ag^{+} ve bu dolgu varlığı ile hazırlanan biyokompozitlerin matris, partikül ve lif ve etkileşimleri SEM ile araştırılmıştır.





Şekil 4. 15. PLA ve biyokompozit grupların SEM görüntüleri; a) PLA, b) G1, c) G2, d) G3, e) G4, f) G5 ve g) G6.

Yapılan morfolojik incelemelere göre odun unu liflerinin PLA matrisi içerisindeki dağılımı G1 grubunda diğer gruplara göre daha homojen olduğu belirlenmiştir. G3 ve G4 numuneleri üzerinde oluşan mikro çatlaklar odun ununun matris içinde kümelenmeleri nedeniyle oluşmuştur.

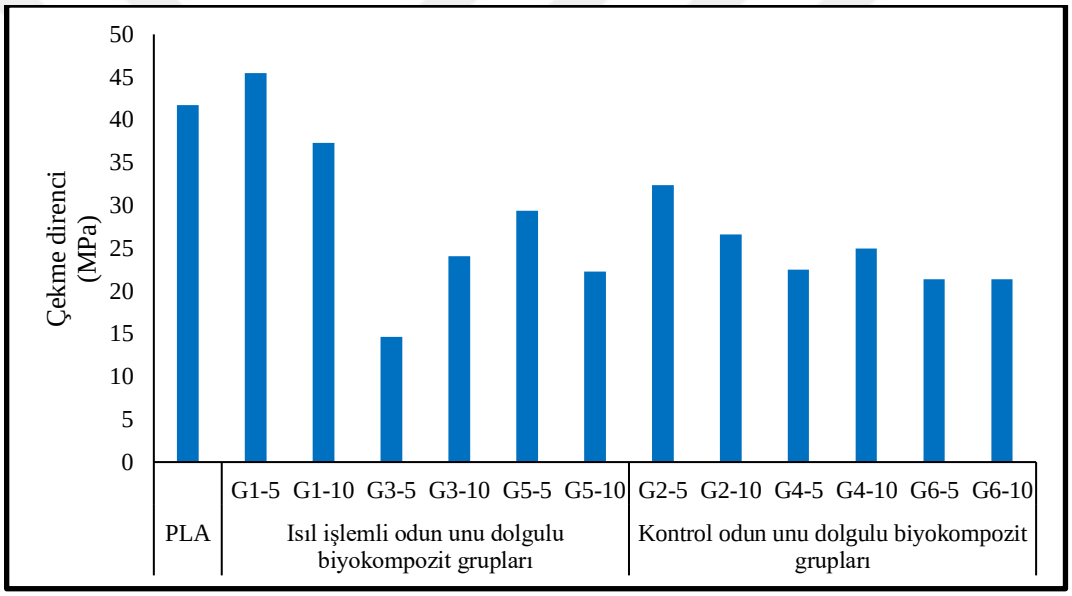
5. TARTIŞMA

5.1. Mekanik Özellikler

5.1.1. Çekme Direnci ve Çekmede Elastikiyet Modülü

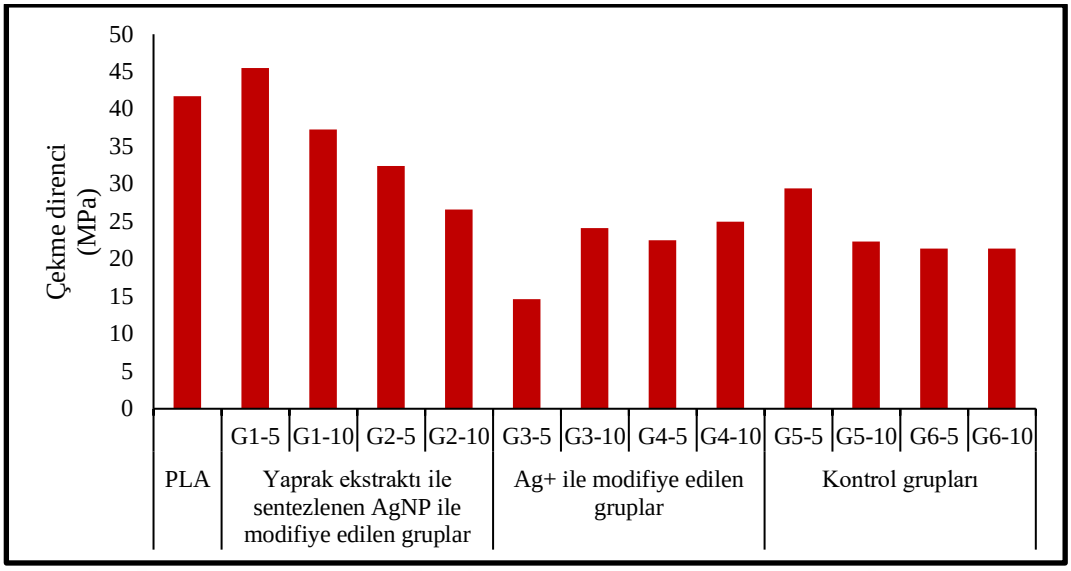
5.1.1.1. *Çekme Direnci*

Isıl işlemle muamele edilmiş odun unu/kontrol odun unu ve AgNP/Ag^{+} içeren odun unu takviye malzemesi ve PLA matris filamentleri ile 3- boyutlu yazıcıda üretilen biyokompozit numunelerinin çekme direnci sonuçları gruplandırılarak Şekil 5.1 ve 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5. 1. Isıl işlemli/kontrol odun unu içeren biyokompozit gruplarının çekme direnci grafiği.

Şekil 5.1'de görüldüğü üzere ısıl işlem görmüş odun unu ile üretilen biyokompozit numune grupları ve kontrol odun unu (ısıl işlem görmemiş) ile üretilen biyokompozitlerin numune grupları çekme direnci değerleri arasında zayıf bir ilişki (determinasyon katsayısı, R^2: 0.3874) bulunmuştur.



Şekil 5. 2. Yaprak esktraktı ile sentezlenen AgNPler/Ag^{+} takviyesi ve kontrol gruplarına ait çekme direnci grafiği.

Şekil 5.2'de görüldüğü üzere AgNP/Ag^{+}'ler ile modifiye edilen odun unu içerikli biyokompozit numune grupları ile kontrol odun unu (ısıl işlem görmemiş ile biyokompozitlerin çekme direnci değerleri arasında ilişki ise daha kuvvetli (determinasyon katsayısı, R^2: 0.5395) bulunmuştur.

Isıl işlemli ve yaprak ekstraktı ile sentezlenen AgNP/Ag^{+}'ler kullanılarak üretilen biyokompozit numunesi G1-5 (ısıl işlem ile modifiyeli/yaprak ekstraktı ile sentezlenen AgNPler) grubu çekme direnci, PLA numunesi çekme direncinden yüksek çıkmıştır.

Hyun-Joong ve arkadaşları [157], güçlendirici dolgu maddesi olarak pirinç kabuğu unu kullanan lignoselülozik bir materyalin mekanik özellikleri ve morfolojisi üzerinde uyumlaştırıcının etkisini incelemiştir. Dolgu yüklemesi arttıkça herhangi bir uyumlaştırıcı olmadan yapılan kompozitin, çekme direncinde azalma ve daha fazla kırılganlık gösterdiği, ancak uyumlaştırıcı maddenin katılmasıyla mekanik özelliklerin büyük ölçüde iyileştiği sonucuna varılmıştır.

Korkut ve Kocaefe [158] ısıl işlem görmüş odundan hazırlanan odun unu içeren PLA'dan hazırlanan filamentten 3-boyutlu yazıcıda üretilen biyokompozit baskıların mekanik özellikleri değerlendirmişlerdir ve ısıl işlemin, hücre çeperinin polimer bileşiklerinin kimyasal kompozisyonunda kalıcı değişmelere yol açtığını tespit etmişlerdir. Isıl işlemle, odundaki hidrofilik özellik gösteren hidroksil grupların sayısındaki azalma ile higroskopisitede azalmaya

yol açmaktadır. Bu durum, ısıl işlem uygulamasından sonra odunun sıvı transfer özelliklerini etkilemektedir. Artan sıcaklık ve ısıl işlem süresi ile ahşabın şişmesinin azalması, genellikle hemiselüloz yıkımına ve selülozların depolimerize olarak kısa zincirlere dönüşmesine bağlanmıştır. Ayrıca ligninin yapısal modifikasyonları ve kimyasal değişimlerinin de sürece dahil olduğu ileri sürülmektedir [159]. Ayrıca, higroskopitenin azalma mekanizması, hücre duvarlarının gözenek sistemi içindeki su hareketleri sırasındaki tersinmez hidrojen bağı ile ilgili olabileceği ile de açıklanmıştır [160]. Ligninin ısıl işlem ile plastikleşmesi ve odunun lignoselülozik polimerik bileşiklerinin yeniden yapılanması, ısıl işlem uygulanmış odunun artan hidrofobik karakteristiğini açıklayan diğer bir görüş olarak ortaya çıkmaktadır [160,161]. Isıl işlemle modifikasyon ile odun liflerinin hidrofobik hale geldiğini ve dolayısı ile odun unları ile hidrofobik olan plastik malzemenin arasındaki arayüz problemini kısmen iyileştirdiği söylenebilir [162].

AgNP/Ag^{+}'nin biyokompozitlerin mekanik özellikleri üzerine yapılan önceki çalışmaların sonuçları yakından incelendiğinde;

Radheshkumar ve arkadaşları [163], PA (Poliamid) polimerine farklı oranlarda (%2-4-8) Ag tozu ilavesi ile yaptıkları kompozit malzemelerin mekanik ve termal özelliklerini incelemişlerdir. %2 Ag tozu ilavesiyle çekme direnci özelliklerinde iyileşme sağlanırken artan gümüş tozları ilavesi artşı ile çekme direnci ve kopma uzamasının azalmasına yol açmıştır. Nedeninin ise, metal dolgulu polimer kompozitlerde genellikle keskin metal partiküller, polimerin dolgu yüzeyinden ayrılması nedeniyle boşluklar oluşturma eğiliminde olması durumu ile açıklamışlardır.

Song ve arkadaşları yaptıkları çalışmada [164], $AgNO_3$ tuzunun atık gıda suları senteziyle AgNP'ler üretmiş ve gümüş nanopartikül kolloidal gümüşe göre daha düşük bir topaklanma eğilimine sahip olduğu ve iyi dağılım sağlamadığını bildirmişlerdir.

Mogole ve arkadaşları [165], farklı oranlarda (%1-2-3) *Citrus sinensis* kabukları ekstraktı sulu çözeltisi kullanımı ile AgNP lerin üretimini sağlamışlardır. Yapılan TEM (Geçirimli Elektron Mikroskopu) analizi ile %1 ekstrakt oranında AgNPler'de kümelenme/topaklanma görülürken, %3 ekstrakt kulllanımında topaklanma görülmediği tespit edilmiştir.

Che ve arkadaşları [166], gümüş nanopartiküller (AgNPler) ile modifiye edilen ahşap bazlı bir filtrenin geliştirilmesini ve su arıtma sisteminde filtre olarak kullanımını araştırarak termal ve antimikrobiyal etkilerini araştırmışlarıdır. Odunun poröz yapısında $AgNO_3$ ve sodyum sitrat içeren sulu çözeltisi ile gümüş iyonları ile odunun (COOH ve OH grupları) grupları arasında iyon değişim etkileşimleri ve/veya kompleksleşmenin meydana geldiği varsayılmıştır. Burada sodyum sitrat, AgNP'lerin hazırlanması sürecinde bir indirgeyici ve stabilize edici madde olarak görev yapmaktadır. Reaksiyon sırasında sitratın, aseton karboksilat üreterek oksitlendiği ve Ag^+ iyonlarını, Ag^0NPlerine indirgendiğini tespit etmişlerdir. Oluşan AgNP'lerin, odunun hücre duvarlarının yüzeyinde biriktiği belirtilmiştir.

Ali ve arkadaşları [167], Ag^+'ün selüloz liflerinde tutulması ve ardından harici bir indirgeyici madde ile indirgenmeleri, NPlerin hızlıca liflere bağlanmasını sağladığını tespit etmişlerdir. Absorbe edilen Ag^+, elektrostatik etkileşimler yoluyla selüloz mikrofibrillerine bağlandığını belirtmişlerdir. Bu durumu selüloz ve hemiselüloz zincirindeki polar hidroksil gruplarının elektronca zengin oksijen atomlarının elektro-pozitif geçiş metali katyonları ile etkileşime bağlamışlardır.

He ve arkadaşları [168], AgNPlerin poröz selüloz liflerinde ve gözenekli olamayan PVA nişasta filmleri üzerindeki bağlanma durumları araştırmıştır. Nanopartiküller için indirgeyici ajan olarak da $NaBH_4$ (sodyum borhidrür) kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre selüloz lifinin nanoporöz yapısı ve yüksek oksijen (eter ve hidroksil) yoğunluğu, metal nanoparçacıkların yerinde sentezi için etkili bir nanoreaktör oluşturmakta ve nano gözenek, metal iyonu ve indirgeyicinin selüloz liflerine dahil edilmesi ve liflerden gereksiz yan ürünlerin uzaklaştırılması için gereklidir. Böylece selüloz liflerinin poröz yapısının, metal iyonlarının verimli bir şekilde dahil edilmesi ve ardından metal nanoparçacıkların oluşumu için vazgeçilmez olduğu sonucuna varılmıştır. Metal iyonunun gözeneksiz PVA ve nişasta filmleri üzerine ihmal edilebilir düzeyde adsorpsiyonu ile desteklenmiştir. Eter ve hidroksil gruplarının, iyon-dipol etkileşimleri yoluyla metal iyonlarını selüloz liflerine sıkıca tutunmasıyla kalmayıp aynı zamanda yüzey atomlarıyla güçlü bağ etkileşimi yoluyla metal nanoparçacıklarını stabilize edildiği belirtilmiştir.

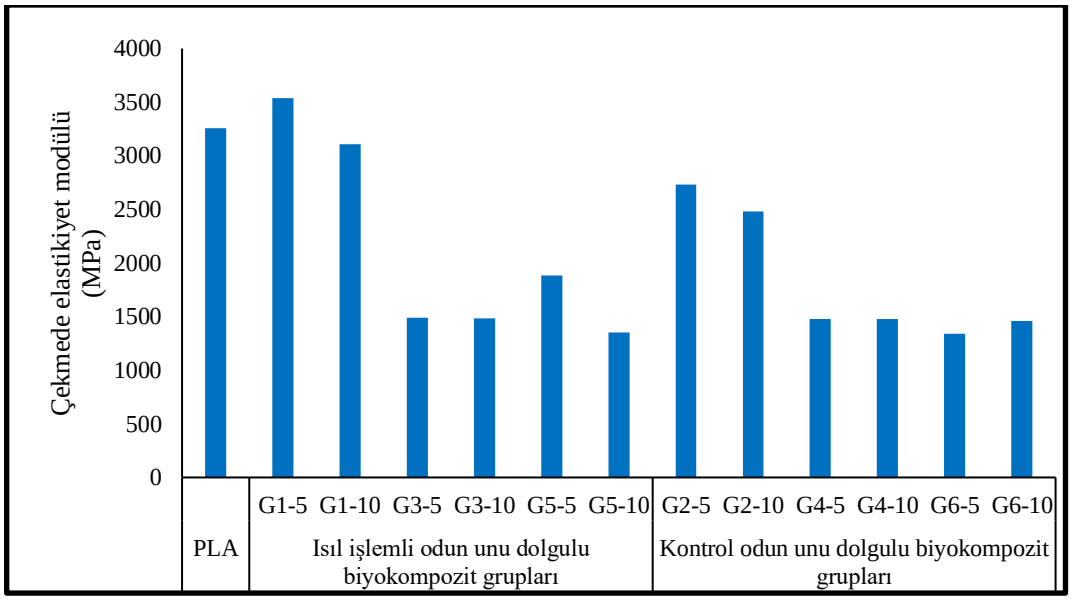
Gzarkou ve arkadaşları [169], PLA polimerine kraft lignin takviyesi ile 3D yazıcılar için filament üretimi gerçekleştirilmiş ve mekanik, termal ve morfolojik özellikleri araştırılmıştır. Kompozitin morfolojisinin tipi ve faz boyutları, moleküller arası lignin-lignin, PLA-PLA ve

PLA-lignin etkileşimler genel olarak kompozitin mekanik ve fiziksel özelliklerini belirlediği belirtilmiştir.

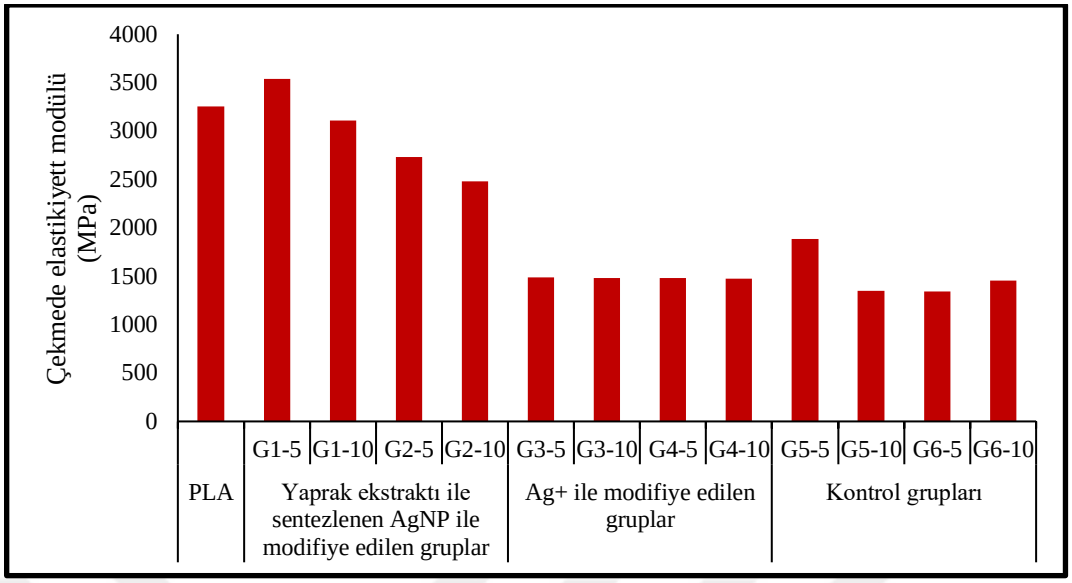
Kontrol odun unu grupları ve odun unu oranları ile meydana gelen belirgin farklılıklar ise odun lifleri ve polimer matrisinin farklı karakteristik özellikler göstermeleri nedeniyle iyi yapışmaması olarak açıklanabilir. [170]. PLA/odun unu dolgulu ilgili yapılan çalışmalarda belirtildiğine göre odun unu polimer zincirlerinin hareketliliğini azalttığı için PLA'nın sertliği artan odun unu içeriği ile birlikte artmaktadır [171]. AgNP/Ag^+ içeriği olan gruplarda yaprak ekstraktı ile sentezlenen AgNPlerin, Ag^+ iyonlarına göre daha iyi dağılım sağladığı SEM görüntüleri ile tespit edilmiştir. Odun unu ve AgNP'lerin kümelenmenin oluşmaması ile çekme direnci özelliklerinde kontrol odun unu ve PLA biyokompozit gruplarına göre iyileşmeler sağlamıştır. Artan dolgu miktarının biyokompozit numunelerinin çekme direncini olumsuz etkilediği söylenebilir.

5.1.1.2. *Çekmede Elastikiyet Modülü*

Isıl işlemle muamele edilmiş odun unu/kontrol odun unu ve AgNP/Ag^+ içeren odun unu takviye malzemesi ve PLA matris filamentleri ile 3- boyutlu yazıcıda üretilen biyokompozit numunelerinin çekmede elastikiyet modülü sonuçları gruplandırılarak Şekil 5.3 ve 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5. 3. Isıl işlemli/kontrol odun unu içeren biyokompozit gruplarının çekmede elastikiyet modülü grafiği.



Şekil 5. 4. Yaprak esktraktı ile sentezlenen AgNPler/Ag^{+} takviyesi ve kontrol gruplarına ait çekmede elastikiyet modülü grafiği.

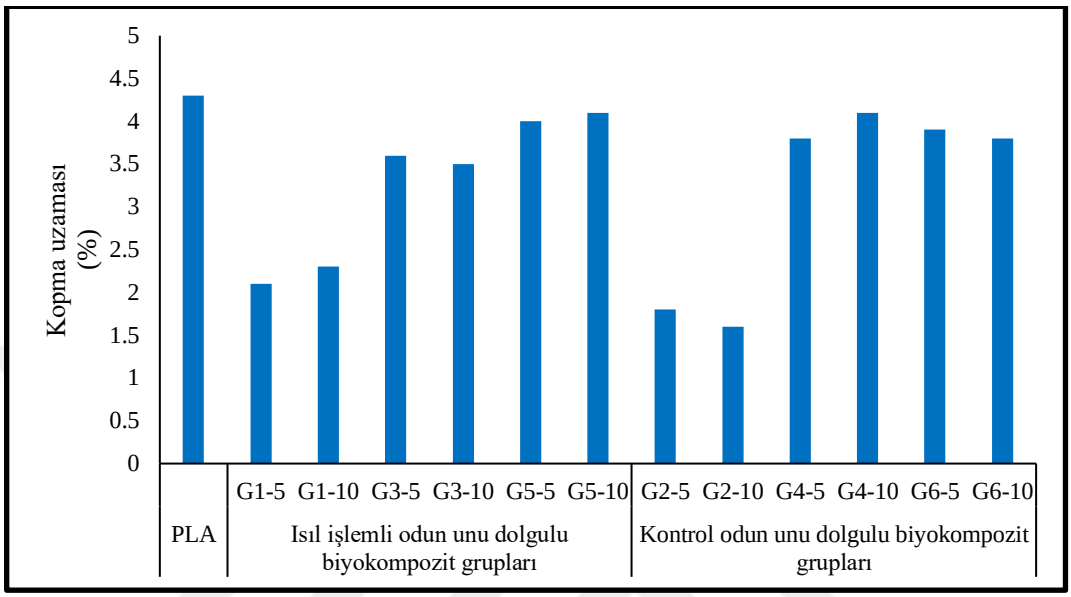
Şekil 5.3 ve 5.4'deki grafikler incelendiğinde yaprak ekstraktı ile sentezlenen AgNPler/Ag^{+} ve kontrol gruplarının çekmede elastikiyet modülü değerleri arasındaki ilişki (determinasyon katsayısı, R^2:0.7566), ısıl işlemli ve kontrol odunu ilavesi ile üretilen biyokompozit numune gruplarının çekmede elastikiyet modülü arasındaki ilişkiden (determinasyon katsayısı, R^2:0.4414), daha kuvvetli olduğu görülmüştür.

G1 numune grubunun çekmede elastikiyet modül değerleri göz önüne alındığında yaprak ekstraktı ile sentezlenen AgNPler ile modifiye edilen odunun ve PLA matrisi arasındaki uyumluluğu iyileştirdiği söylenebilir [170].

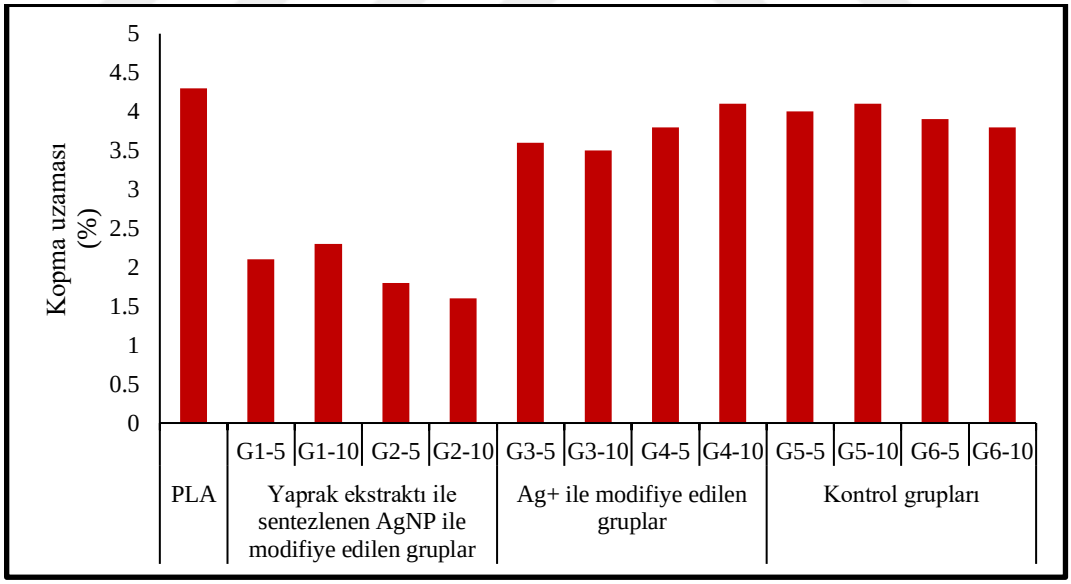
Kim ve arkadaşları [172], PLA/odun unu ile ürettikleri kompozitin mekanik etkilerini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre %0-1,5 aralığında odun unu içeren biyokompozitlerin boyutsal kararlılığının ve çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülünün odun unu ilavesiyle arttığını belirtmişlerdir. Bununla birlikte, çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülü odun unu oranı %1,5'in üzerinde olduğunda, PLA/odun unu kompozitinin direnç değerleri, saf PLA' dan daha düşük çıktığını ve nedeninin odun unu ve PLA arasındaki kırık arayüz, aynı yük altında kompozitin farklı deformasyon özellikleri göstermesi ile açıklamışlardır.

5.1.1.3. ***Kopma Uzaması***

Isıl işlemle muamele edilmiş odun unu/kontrol odun unu ve AgNP/Ag^+ içeren odun unu takviye malzemesi ve PLA matris filamentleri ile 3- boyutlu yazıcıda üretilen biyokompozit numunelerinin kopma uzaması sonuçları gruplandırılarak Şekil 5.5 ve 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5. 5. Isıl işlemli/kontrol odun unu içeren biyokompozit gruplarının kopma uzaması grafiği.



Şekil 5. 6. Yaprak esktraktı ile sentezlenen AgNPler/Ag^+ takviyesi ve kontrol gruplarına ait kopma uzaması grafiği.

Şekil 5.5 ve 5.6 'daki grafikler incelendiğinde, özellikle yaprak ekstraktı ile sentezlenen AgNPler ilaveli G1-G2 grubunda kopma uzamasında belirgin azalmalar görülmüştür. Yaprak ekstraktı ile sentezlenen AgNPler/Ag^+ ve kontrol gruplarının kopma uzaması değerleri arasındaki ilişki (determinasyon katsayısı, R^2:0.3028), ısıl işlemli ve kontrol odunu ilavesi ile

üretilen biyokompozit numune gruplarının kopma uzaması değerleri arasındaki ilişkiye (determinasyon katsayısı, R^2:0.0295) göre daha kuvvetli olduğu görülmüştür. PLA'ya eklenen odun ununun oranı arttıkça polimer zincir hareketliliğini etkilediği için kopma değerlerinde uzamayı keskin bir şekilde azaltmıştır.

Radheshkumar ve arkadaşları [163], poliamid (PA) ve gümüş tozu içeren antimikrobiyal kompozitler üretmiş ve bu kompozitlerin morfolojik ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Dolgu yüklemesinin artması ile uzamanın azalması kompozitte zayıf yapının varlığını gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, partikül dolgulu kompozitlerde, polimerin gümüş dolgu yüzeyinden ayrılması, sürekli yapıda süreksizlikler oluşturan ve onu zayıflatan stres konsantrasyonları yarattığını belirtmişlerdir.

Zhang ve arkadaşları [173], yaptıkları çalışmada odun ununun PLA matris içinde homojen bir şekilde dağıtılmadığında kompozitlerde küçük boşluklar oluşabileceğini ve stres konsantrasyonuna yol açabilen kümelenmeler kolayca meydana geldiğini belirtmişlerdir.

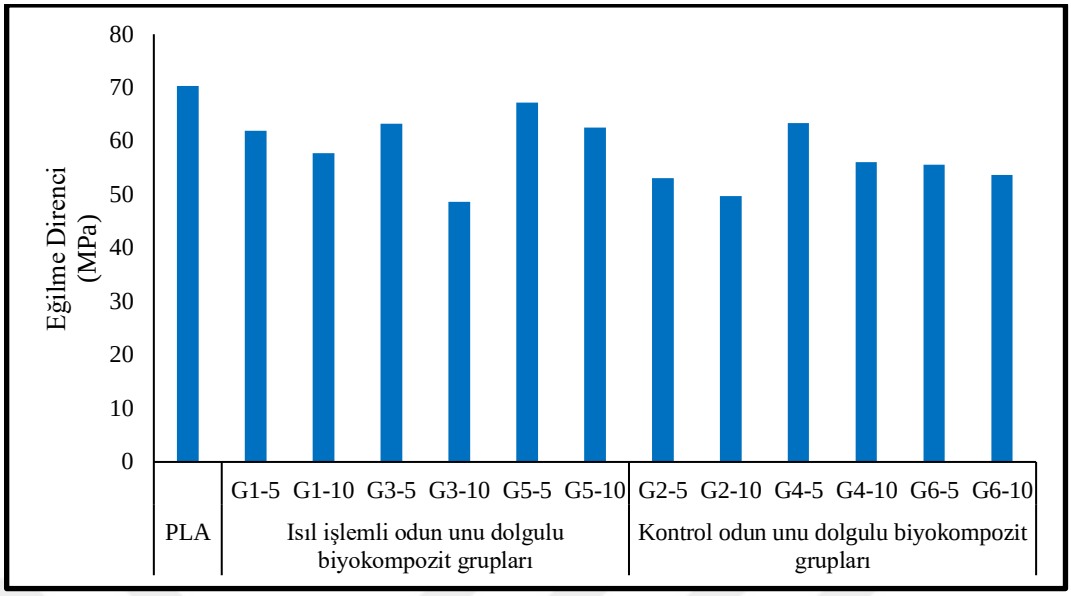
Biyokompozitlerin kopma uzamasını keskin bir şekilde azalması polimer zincirlerinin hareketliliğinin azalmasından ve AgNPlerin/Ag^+ varlığı ile açıklanabilir.

Pilla ve arkadaşları [174], PLA/çam odun unu (%20-40) oranlarında odun unu ve uyumlaştırıcı ajan olarak silan ilavesi ile kompozit üretimi gerçekleştirmiş ve mekanik, termal ve morfolojik özelliklerini araştırmışlardır. SEM sonuçlarında PLA/çam odun unu arasında iyi bir ara yüzey yapışması sağlandığı ancak pürüzlü bir yüzey oluştuğu belirtilmiştir. PLA/çam odun unu kompozitlerinin çekmede elastikiyet modülü değerlerinin çam odun unu oranının artmasıyla arttığını ancak kopma uzamasının azaldığını belirtmişlerdir. Çekme direnci ise %40 odun içeriğine kadar değişiklik göstermemiştir. %40 odun odun içeriği ile çekme direncinde iyileşmeler meydana gelmiş ve uyumlaştırıcı olarak kullanılan silanın ise çekme özellikleri üzerinde etkisi olmadığını bildirilmişlerdir.

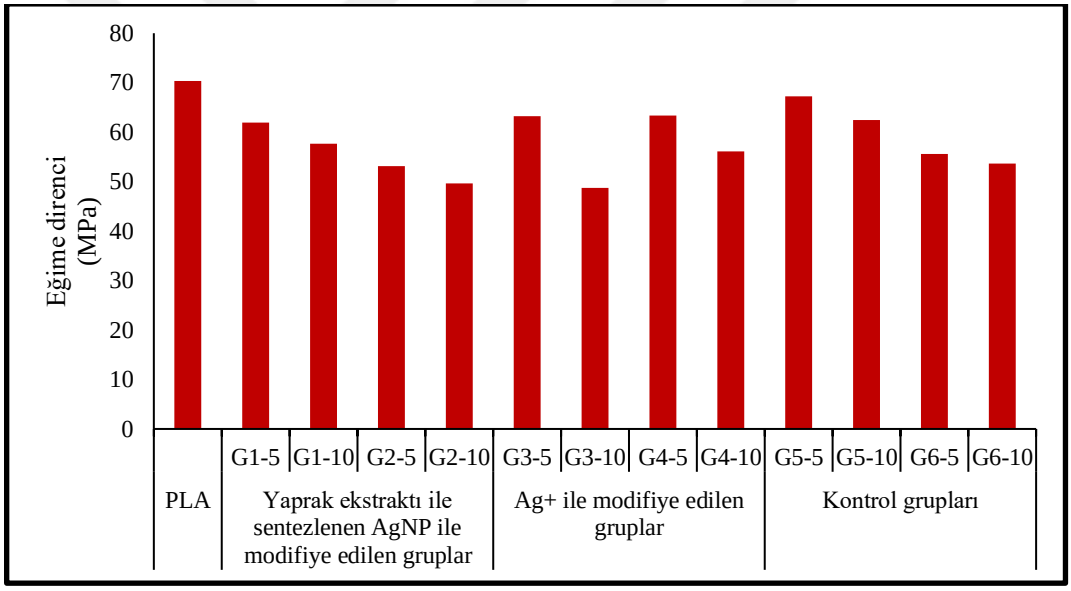
5.1.2. Eğilme Direnci ve Elastikiyet Modülü

5.1.2.1. *Eğilme Direnci*

Isıl işlemle muamele edilmiş odun unu/kontrol odun unu ve AgNP/Ag^+ içeren odun unu takviye malzemesi ve PLA matris filamentleri ile 3- boyutlu yazıcıda üretilen biyokompozit numunelerinin eğilme direnci sonuçları gruplandırılarak Şekil 5.7 ve 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5. 7. Isıl işlemli/kontrol odun unu içeren biyokompozit gruplarının eğilme direnci grafiği.



Şekil 5. 8. Yaprak esktraktı ile sentezlenen AgNPler/Ag^{+} takviyesi ve kontrol gruplarına ait eğilme direnci grafiği.

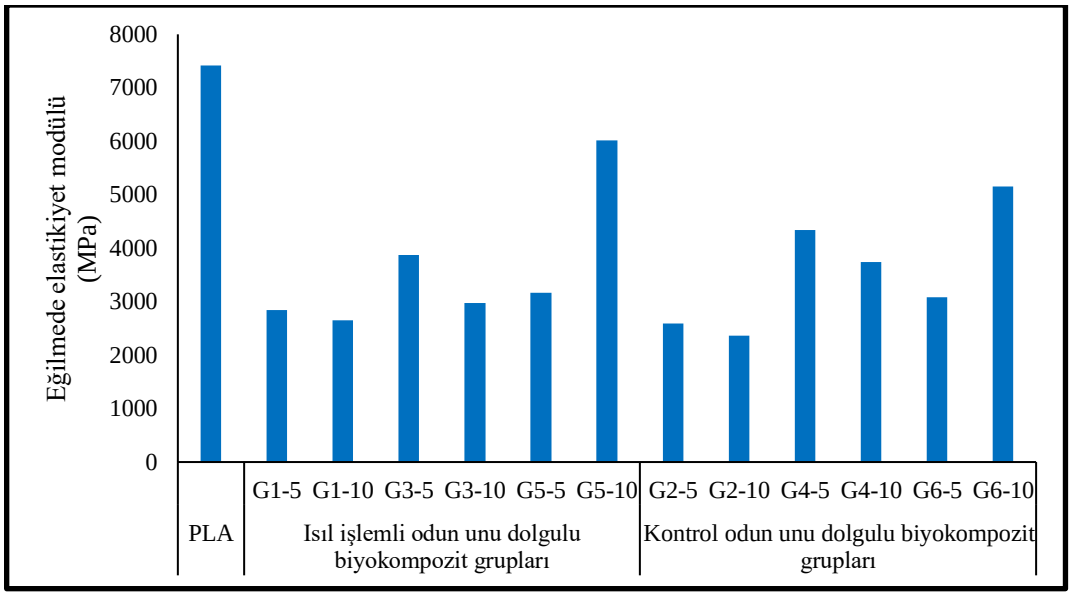
Şekil 5.7 ve 5.8 'deki grafikler incelendiğinde, yaprak ekstraktı ile sentezlenen AgNPler/Ag^{+} ve kontrol gruplarının eğilme direnci değerleri arasındaki ilişki (determinasyon katsayısı, R^2:0.0333) ve ısıl işlemli ve kontrol odunu takviyesiyle üretilen biyokompozit numune gruplarına ait eğilme direnci değerleri arasındaki ilişki (determinasyon katsayısı, R^2:0.2308) zayıf bulunmuştur. Ancak ısıl işlemli ve kontrol odunu ilavesi, yaprak ekstraktı ile sentezlenen AgNPler/Ag^{+} ilavesiyle üretilen biyokompozit numune gruplarının eğilme direnci arasındaki ilişki nispeten daha iyi olduğu görülmüştür. AgNP/Ag^{+}'lerin ilavesi eğilme direnci üzerinde belirgin artış veya azalışa neden olmamıştır.

Şekil 5.7'deki eğilme direnci grafiği incelendiğinde PLA numunesine en yakın sonuçlar veren G5 grubunun ısıl işlemli odun unu/PLA da görülmesi, ısıl işlem ile higroskopik hale gelen odun ununun aynı özellik gösteren PLA içerisinde uniform dağılmasıyla matris malzemenin oluşan gerilmeyi takviye malzemeye homojen olarak iletmesi ile açıklanabilmektedir.

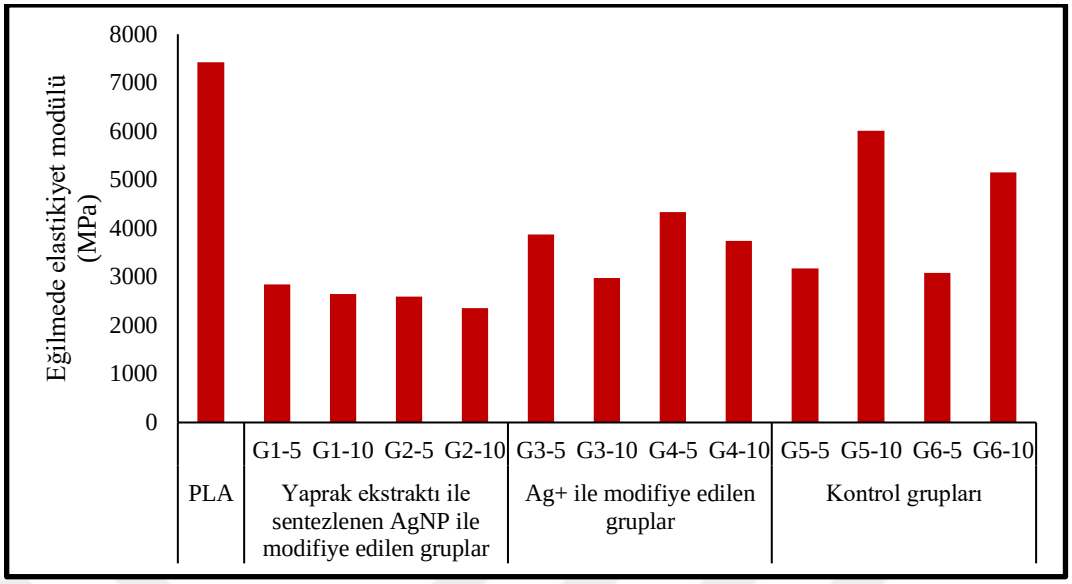
Kariz ve arkadaşları [175], odun ununun farklı oranları (%10-20-30-40-50) ile PLA'ya dolgu olarak eklenmesiyle 3-boyutlu yazıcı için filament geliştirmiştir. Filamentlerin mekanik özelliklerinden eğilme direnci araştırılmış ve artan dolgu miktarı ile eğilme direnci değerlerinde azalma tespit edilmiştir. Buna neden olarak dolgu görevi gören odun ununun yazıcı enjektöründe tıkanmaya yol açtığı ve bunun sonucunda biyokompozit içinde iyi bir şekilde dağılmamasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Üretilen PLA/odun filamentinin tanecik çapındaki değişiklikler katmanlar arasında yetersiz bir bağlanmaya neden olduğu ve mekanik özelliklerin düştüğü belirtilmiştir.

5.1.2.2. ***Eğilmede Elastikiyet Modülü***

Isıl işlemle muamele edilmiş odun unu/kontrol odun unu ve AgNP/Ag^{+} içeren odun unu takviye malzemesi ve PLA matris filamentleri ile 3- boyutlu yazıcıda üretilen biyokompozit numunelerinin eğilmede elastikiyet modülü sonuçları gruplandırılarak Şekil 5.9 ve 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5. 9. Isıl işlemli/kontrol odun unu içeren biyokompozit gruplarının eğilmede elastikiyet modülü grafiği.



Şekil 5. 10. Yaprak esktraktı ile sentezlenen AgNPler/Ag^+ takviyesi ve kontrol gruplarına ait eğilmede elastikiyet modülü grafiği.

Şekil 5.9 ve 5.10 'daki grafikler incelendiğinde, yaprak ekstraktı ile sentezlenen AgNPler/Ag^+ ve kontrol gruplarının eğilmede lastikiyet modülü değerleri arasındaki ilişki (determinasyon katsayısı, R^2:0073) ve ısıl işlemli/kontrol odunu ilavesi ile eğilmede elastikiyet modülü değerleri arasındaki ilişki (determinasyon katsayısı, R^2:0.0142) zayıf bulunmuştur. Odun ununun AgNPler/Ag^+ ile modifiye edilmesi ile üretilen biyokompozit gruplarının eğilmede elastikiyet modülü sonuçları, 3- boyutlu baskı PLA'nın eğilmede elastikiyet modülü sonucundan düşük çıkmıştır. Şekil 5.10'daki grafik incelendiğinde ise kontrol odun unu dolgulu gruplar diğer odun dunu dolgulu gruplara göre nispeten yüksek çıkmıştır.

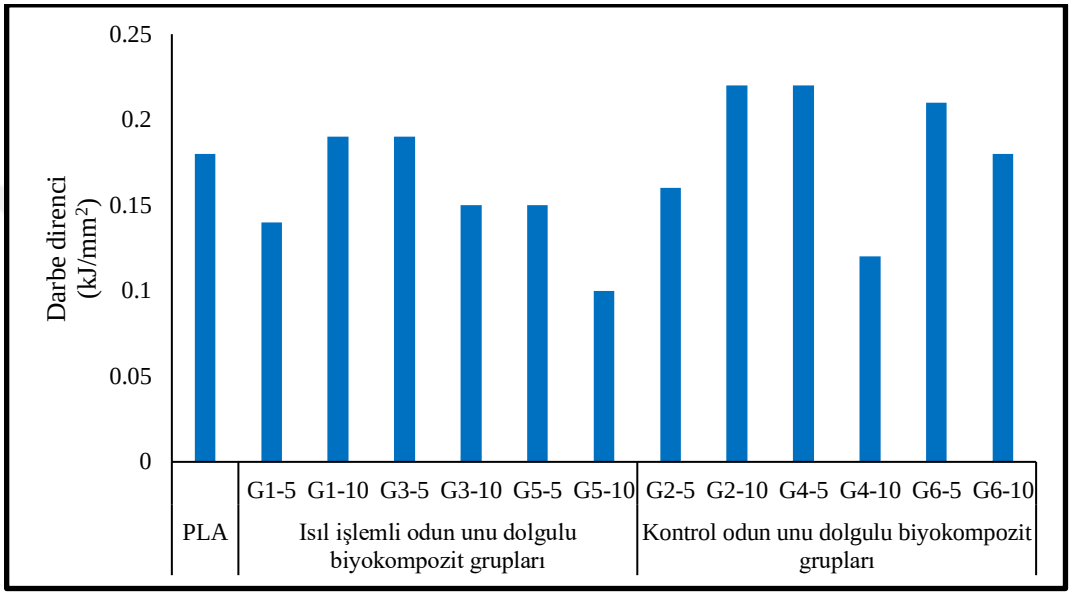
Genel olarak, numunelerin eğilme direnci odun unu içeriği arttıkça azalmıştır. Bu durumu odun unu liflerinin polimeri daha rijit ve kırılgan hale getirmesi yani polimer zincirlerinin hareketliliğinin azalması ile açıklanabilir.

Narlıoğlu ve akadaşları [176], farklı oranlarda (%5-10-15-20) oranlarda talaş tozu kullanarak 3-boyutlu yazıcı için PLA/talaş tozu kompozitleri üretmiş ve kompozitlerin morfolojik ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, odun unu oranı arttıkça eğilmede elastikiyet modülü değerleri düşük oranda azaldığı sonrasında %20 talaş tozu içeriğinin en yüksek değeri verdiğini, en düşük değerleri ise sırasıyla %5 ve %10 talaş tozu ilavesiyle elde edildiğini belirtmişlerdir. Odun liflerinin azalması daha az lif kümelenmesine dolayısıyla rijitliğin azalmasına yol açtığını belirtmişlerdir. Ayrıca Stoof ve arkadaşları [177],

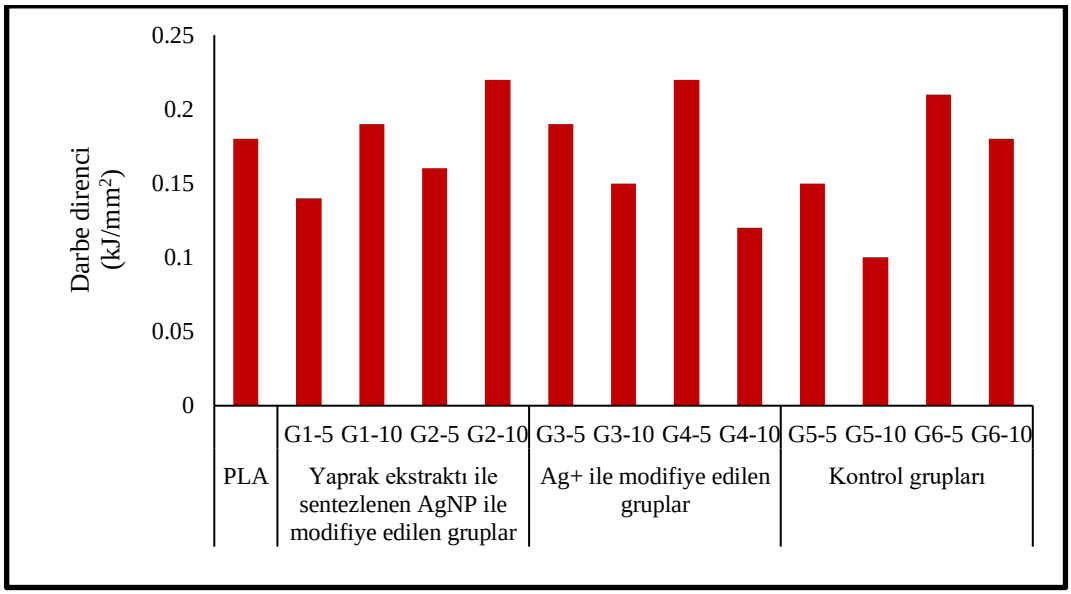
3-boyutlu yazıcı kompozitlerinde, odun lifi oranı artmasıyla eğilmede elastikiyet modülünün arttığını buna karşın çekme özelliklerinin azaldığını tespit etmişlerdir.

5.1.3. Darbe Direnci

Isıl işlemle muamele edilmiş odun unu/kontrol odun unu ve AgNP/Ag^+ içeren odun unu takviye malzemesi ve PLA matris filamentleri ile 3- boyutlu yazıcıda üretilen biyokompozit numunelerinin darbe direnci sonuçları gruplandırılarak Şekil 5.11 ve 5.12'de verilmiştir.



Şekil 5. 11. Isıl işlemli/kontrol odun unu içeren biyokompozit gruplarının darbe direnci grafiği.



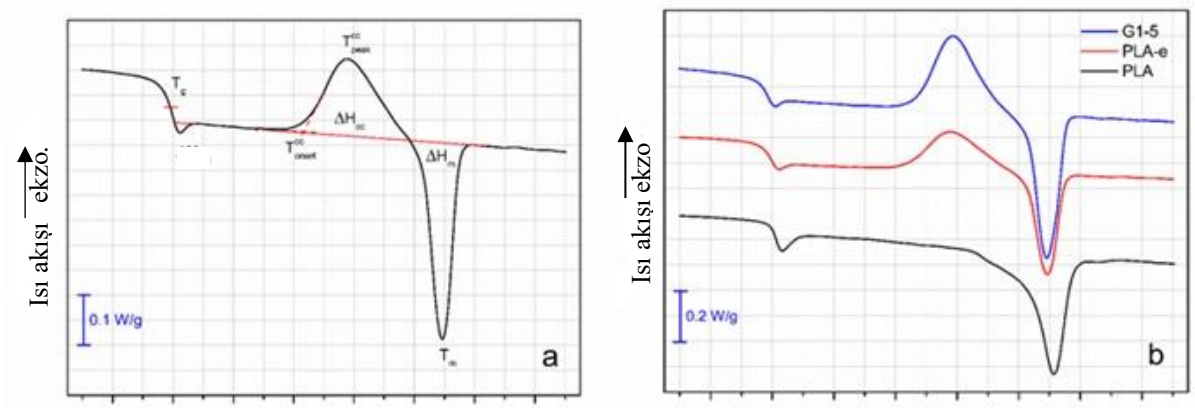
Şekil 5. 12. Yaprak esktraktı ile sentezlenen AgNPler/Ag^+ takviyesi ve kontrol gruplarına ait darbe direnci grafiği

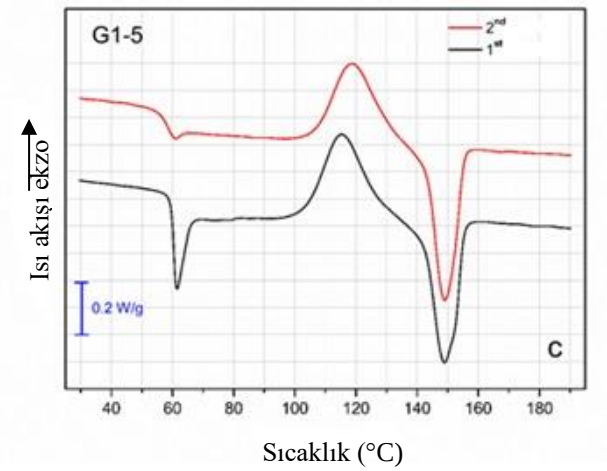
Şekil 5.11 ve 5.12 ‘deki grafikler incelendiğinde, yaprak ekstraktı ile sentezlenen AgNPler/Ag^+ ve kontrol gruplarının darbe direnci değerleri arasındaki ilişki (determinasyon katsayısı, R^2:0.0144) ile ısıl işlemli/kontrol odunu ilavesi ile üretilen biyokompozit numunelerinin darbe direnci değerleri arasındaki ilişki (determinasyon katsayısı, R^2:0.0314) zayıf bulunmuştur. AgNPler/Ag^+ ile modifiye edilen grupların darbe direnci 3-boyutlu baskı ile üretilen PLA’ya göre daha yüksek sonuçlar gösterrmiştir. Bu durum, AgNPlerin/Ag^+ ve odun liflerinin mekanik özellikleri geliştirici etkisi ile açıklanabilmektedir. Bir kompozitin darbe direnci, partikül dağılımı ve partiküllere polimerler arasındaki uyum gibi faktörlere bağlıdır [178]. Saf PLA'ya eklenen odun unu miktarı kompozitin darbe direncini önemli ölçüde etkilememiştir.

5.2. Termal Özellikler

5.2.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

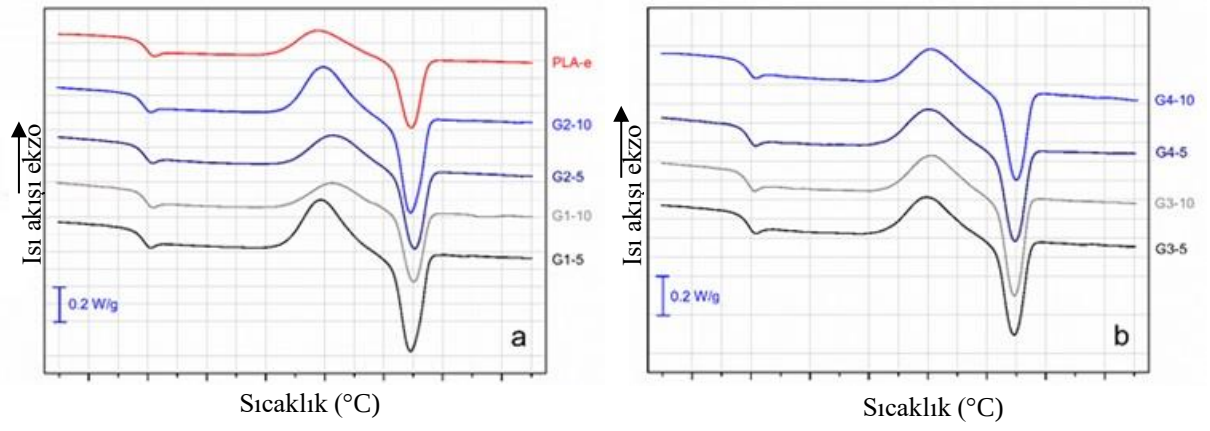
Takviye malzemesi olan ısıl işlemli/kontrol odun unu, bu malzemelerin AgNPler/ Ag^+ ile modifikasyonu ve odun unu oranlarının 3-boyutlu baskı biyokompozit numunelerin termal davranışı üzerine etkisi DSC analizleri ile bu bölümde incelenmiştir.

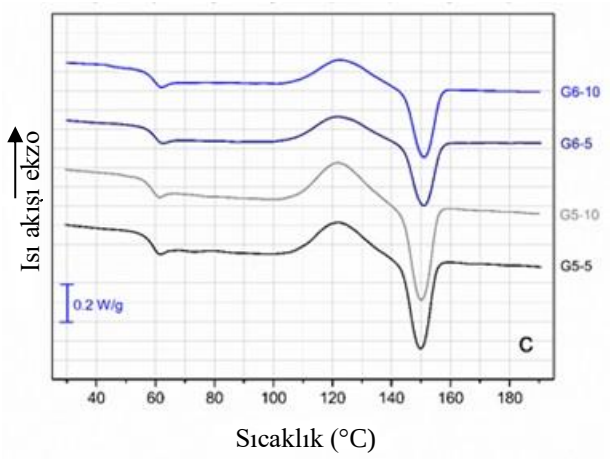




Şekil 5. 13. DSC termogtamlarının karşılaştırılması. a): Amorf bir PLA'nın termal davranışı. b): PLA granülü, ekstrüde PLA (PLA-e) ve bir PLA kompozitinin (temsili örnek olarak G1-5). c): birinci ve ikinci ısıtma.

Şekil 5.13 b'de, ikinci ısıtma çalışmasından elde edilen PLA granüllerinin, ekstrüde PLA'nın (PLA-e) ve bir PLA kompozitinin (temsili numune olarak G1–5) DSC termogramlarını karşılaştırır. Şekil 5.13.c'de ayrıca birinci ve ikinci ısıtma çalışmaları sırasında kaydedilen PLA kompozitinin DSC termogramlarını karşılaştırır. DSC soğutma verilerinin burada verilmediğine dikkat edilmelidir, çünkü numunelerin hiçbiri eriyik kristalizasyonu sergilememiştir. Ancak PLA granülleri hariç tüm gruplar karakteristik bir soğuk kristalleşme davranışı göstermiştir. Şekil 5.13.b'de PLA'nın DSC termogramı ilk ısıtma çalışmasına aittir. Şekil 5.13.b'de görüldüğü gibi, muhtemelen ekstrüzyon eriyik işlemenin PLA zincirlerinin moleküler ağırlığı ve/veya düzenlemeleri üzerindeki etkisinden dolayı, PLA için soğuk kristalleşmeye yol açmaktadır [179-182]. Ayrıca, PLA fazına dolgu maddelerinin (odun unu ve AgNPler) eklenmesinin soğuk kristalleşme davranışını geliştirdiği de tespit edilmiştir.





Şekil 5. 14. Odun unu ve AgNP/Ag^+ içeriğine bağlı olarak sınıflandırılan örneklerin DSC ikinci erime termogramları.

Odun unu ve AgNPler/Ag^+ içeriğine bağlı olarak sınıflandırılan numunelerin DSC ikinci erime termogramları şekil 5.14' de sunulmaktadır. Numunelerin camsı geçiş ve erime sıcaklıkları bileşim ile fazla değişmemiştir. Bununla birlikte, dolgu ilavesinin soğuk kristalleşmenin hem başlangıç hem de tepe sıcaklıklarını arttırdığı bulunmuştur. Bu, dolgu maddelerinin PLA zincirleri üzerindeki sınırlayıcı etkisini göstermektedir. DSC analizinden elde edilen bir diğer önemli sonuç, DSC analizi bölümünde tanımlanan denklem ile belirlenen kristallik (X_c %) değerindeki değişimdir. Numunelerin ikinci erime entalpisi değerleri (ΔH_m), soğuk kristalleşme entalpisi (ΔH_{cc}) değerleri çıkarılarak normalleştirilmemiştir. Çünkü, numunelerin hiçbiri eriyik kristalleşmesi göstermemiştir bu nedenle ilk kristallik ihmal edilmiştir. X_c değerleri incelendiğinde dolgu ilavesinin, G6–5 ve G6–10 numuneleri dışında PLA' nın kristalliğini önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermiştir. Odun unun katılım oranı belirgin bir fark yaratmamıştır.

Wasti ve arkadaşları [88], PLA matrise farklı oranlarda lignin ve lignin+ plastikleştici ekleyerek ürettikleri filamentler ile 3-boyutlu baskı numunelerinin termal özelliklerini araştırmışlardır. Elde edilen DSC verilerine göre, ısıtma işleminde üç karakteristik özellik ortaya çıkmıştır, bunlar camsı geçişi, soğuk kristalleşme ve erime sıcaklığıdır. PLA ve PLA kompozitlerinnin soğutma işlemi verileri verilmemiştir çünkü eriyik kristalleşme tepe noktaları bulunmadığını tespit etmişlerdir. Saf PLA'ya, ağırlıkça %20 lignin eklenmesiyle Tg değeri 59°C'den 53 °C'ye düşüş göstermiştir. Bu sonuç, PLA'ya ağırlıkça %20 lignin ilave edilmesiyle üretilen biyokompzitin, saf PLA'dan daha düşük bir sıcaklıkta yumuşak ve kauçuksu özellikler gösterdiğini belirtmişlerdir. Lignin eklenmesiyle Tg'deki azalma, PLA matrisinin moleküler hareketliliğinin sınırlayıcı etkisinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Ayrıca PLA-lignine

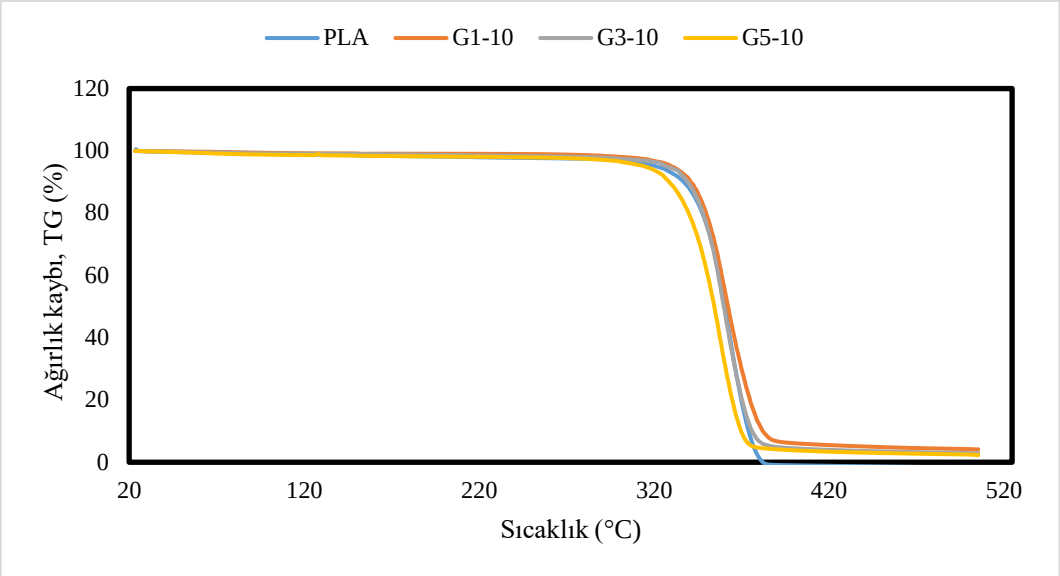
eklenen plastikleştirici malzeme ilavesi Tg değerinde belirgin bir değişiklik sağlamadığını belirtmişlerdir. PLA matrisine lignin gibi dolgu maddelerinin eklenmesiyle dolgu malzemesi yani lignin, zincir hareketliliğine yardımcı olarak veya engelleyerek kristalleşmeyi dolayısıyla kristalizasyon hızını etkilemektedir [183]. Ağırlıkça %20 lignin ilavesiyle PLA'nın soğuk kristalleşme sıcaklığı (T_{cc}) 121°C' den 113°C'ye düştüğünü ve bu durum biyokompozitteki kristalleşmenin saf PLA'dan daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleştiği anlamına geldiğini belirtmişlerdir. Benzer şekilde, ağırlıkça %20 lignin ilave edildiğinde PLA-ligin kompozitinin erime sıcaklığı (T_m) 150 °C'den 146 °C'ye düştüğünü belirtmişlerdir. T_g ve T_m' deki bu azalmanın, ligninin fenolik hidroksil grubu ve PLA'nın karbonil grubu ile moleküller arası oluşan hidrojen bağlarını yani PLA ve lignin arasındaki olası etkileşimi ifade ettiğini bildirmişlerdir [184].

Mimini ve arkadaşları [185], PLA matrisine sırasıyla kraft lignin ve lignosülfonat eklenmesiyle soğuk kristalleşme sıcalığının (T_{cc})' nin 130 °C'den sırasıyla 120 °C'ye ve 115°C'ye düştüğünü tespit etmişlerdir. Soğuk kristalleşmedeki bu düşüş, temel olarak zincir hareketliliğindeki bir artıştan kaynaklandığını belirtmişlerdir.

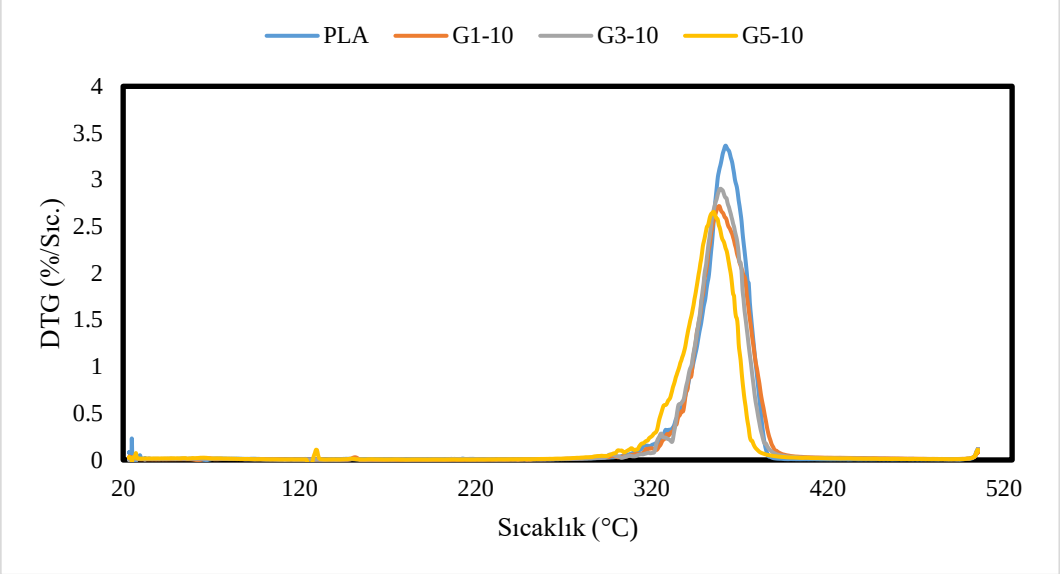
5.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Isıl işlemle muamele edilmiş odun unu/kontrol odun unu ve AgNP/Ag^+ içeren odun unu takviye malzemesi ve PLA matris filamentleri ile 3- boyutlu yazıcıda üretilen biyokompozit numunelerinin sıcaklık etkisi ile oluşan kütle kaybı ve bozunma verileri TGA analizi ile belirlenerek yorumlanmıştır.

Isıl işlemli odun unu ve AgNPler/Ag^+ ile güçlendirilen 3-boyutlu baskı biyokompozit numunlerinin TG ve DTG grafikleri Şekil 5.15 ve 5.16'da görülmektedir.



Şekil 5. 15. PLA ve AgNPler-Ag^{+}/ısıl işlemli odun unu takviyesi ile üretilen biyokompozit gruplarının TG verileri.



Şekil 5. 16. PLA ve ısıl işlemli odun unu takviyesi ile üretilen biyokompozit gruplarının DTG verileri.

Şekil 5.15 ve 5.16' da görüldüğü üzere sırasıyla PLA, G1-10, G3-10 ve G5-10' un TG ve DTG eğrilerini gösterir. G1-10 'unn TG eğrisinden, AgNPler ile muamele edilen ısıl işlemli numunenin %4,09' unun kaldığı tespit edilmiştir. Bu durum da ligninin kömür oluşturma kabiliyetine sahip oldukça yoğun bir aromatik yapının oluşmasından kaynaklandığı düşünülmüştür [186, 187].

TG grafiği incelendiğinde ısıl işlemli ve AgNPler ile güçlendirilmiş 3-boyutlu baskı biyokompozitlerin ağırlık kaybı bitiş sıcaklığı ortalama olarak 505°C iken PLA'nın termal analiz sonucu ağırlık kaybı bitiş sıcaklığı 382°C ve artık madde miktarı %0 olarak

belirlenmiştir. Artan dolgu miktarına bağlı olarak biyokompozitlerin işlem sonrası kalan madde miktarında artış tespit edilmiştir.

Wasti ve arkadaşları [88], PLA ve lignin biyokompozit filamentleri kullanarak 3-boyutlu baskı numunelerinin termal ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Termal analiz verileri incelendiğinde; DTG grafiğinde, ligninin kütle kaybının farklı aşamaları olduğunu tespit etmişlerdir. Bu durumu, ligninde bulunan farklı fonksiyonel gruplar ve yapısal elementlerin ligninin çok aşamalı bozulmasına yol açan farklı ayrışma sıcaklıklarına sahip olduğunu belirtmişlerdir.

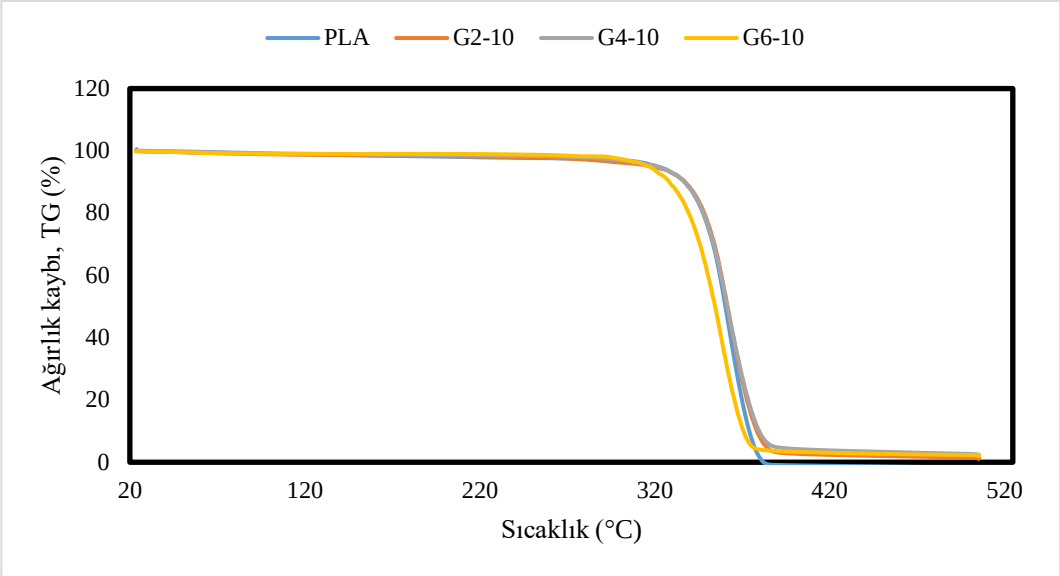
AgNPler/Ag^{+} içeren gruplarda (G1-G3) PLA'ya odun unu dolgusu eklenmesiyle PLA'nın bozunma sıcaklığına oranla iyileşmeler tespit edilmiştir. Ayrıca, gümüş parçacıklarının eklenmesinin orantılı olarak artan bir kalıntı miktarı ile sonuçlandığı literatürde belirtilmektedir [188].

DTG grafiği incelendiğinde odun unu ilave edilmesiyle PLA matrisinin maksimum bozunma sıcaklığında önemli bir etkisi olmamıştır.

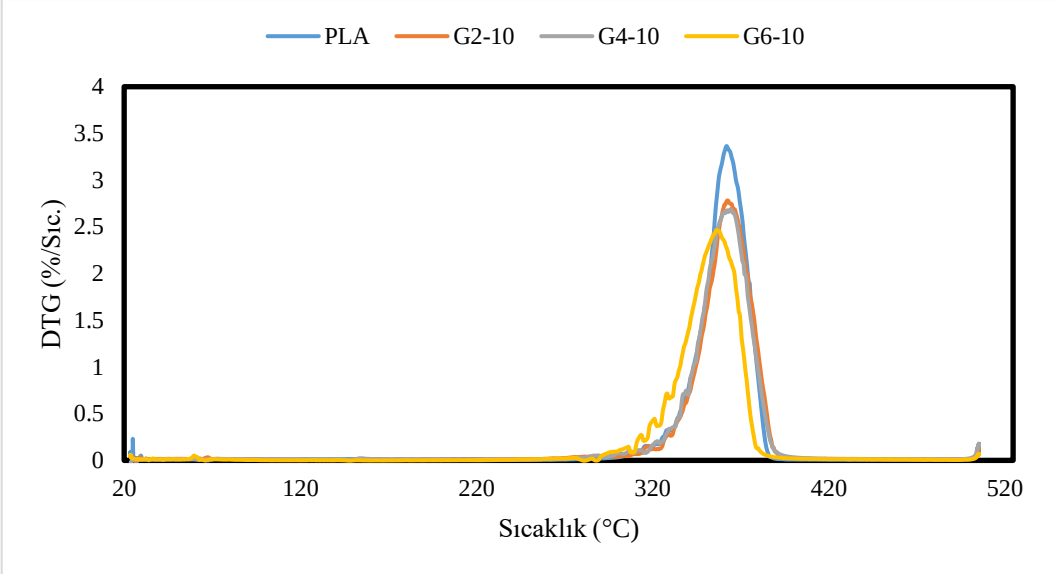
Yang ve ark. [189], selüloz nanokristallerinin PLA filminin ısı direncini azalttığını bildirmiştir. Bununla birlikte, lignin nanoparçacıkları dahil edildiğinde PLA'nın ayrışma sıcaklığını arttırdığını tespit etmişlerdir.

Ji ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada [190], 3-boyutlu baskıda lignin gibi farklı biyokütle türlerinin, 3-boyutlu baskılı kompozitlerin karakterizasyonunu nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Yapılan termal testler ile lignin ve lignin ilaveli biyokompozitler, düşük başlangıç sıcaklıkları nedeniyle PLA ile üretilenden daha düşük termal stabilite gösterdiğini belirtmişlerdir.

Kontrol odun unu ve AgNPler/Ag^{+} ilaveli biyokompozit numunlerinin TGA ve DTG grafikleri şekil 5.17 ve 5.18'de görülmektedir.



Şekil 5. 17. PLA ve AgNP-$Ag^{+/}$kontrol odun unu takviyesi ile üretilen biyokompozit gruplarının TG verileri.



Şekil 5. 18. PLA ve kontrol odun unu takviyesi ile üretilen biyokompozit gruplarının DTG verileri.

Şekil 5.17 ve 5.18'de de görüldüğü üzere sırasıyla PLA, G2-5, G4-5 ve G6-5' in TG ve DTG eğrilerini gösterir. G2-5 'in TG eğrisinden, AgNP'ler ile muamele edilen numunenin %2.63' ünün miktarda kaldığı tespit edilmiştir.

Ali ve arkadaşları [167], yılında yaptıkları çalışmada selüloz fibrilleri AgNP ile muamele etmiş ve AgNPlerin selüloz üzerindeki etkisini TGA analizi ile araştırmışlardır. Ag'nin varlığı ile Ag-Sel numuneleri 800°C'ye ısıtıldıktan sonra kütle olarak %10,6'ya kadar bir TGA kalıntısı bırakmıştır. Pirolizden sonra kalan kalıntıların, AgNP'ler ve selüloz lif

matrisinin bir karışımı olduğu varsayılmıştır. Bunun nedenini selüloz liflerinin daha fazla gümüş nanopartikülleri bağlamasıyla açıklamışlardır.

DTG grafiği incelediğinde AgNPler/Ag^+ içermeyen G6 grubunda bozunma başlangıç sıcaklığı diğer gruplara göre daha düşük olduğu görülmektedir.

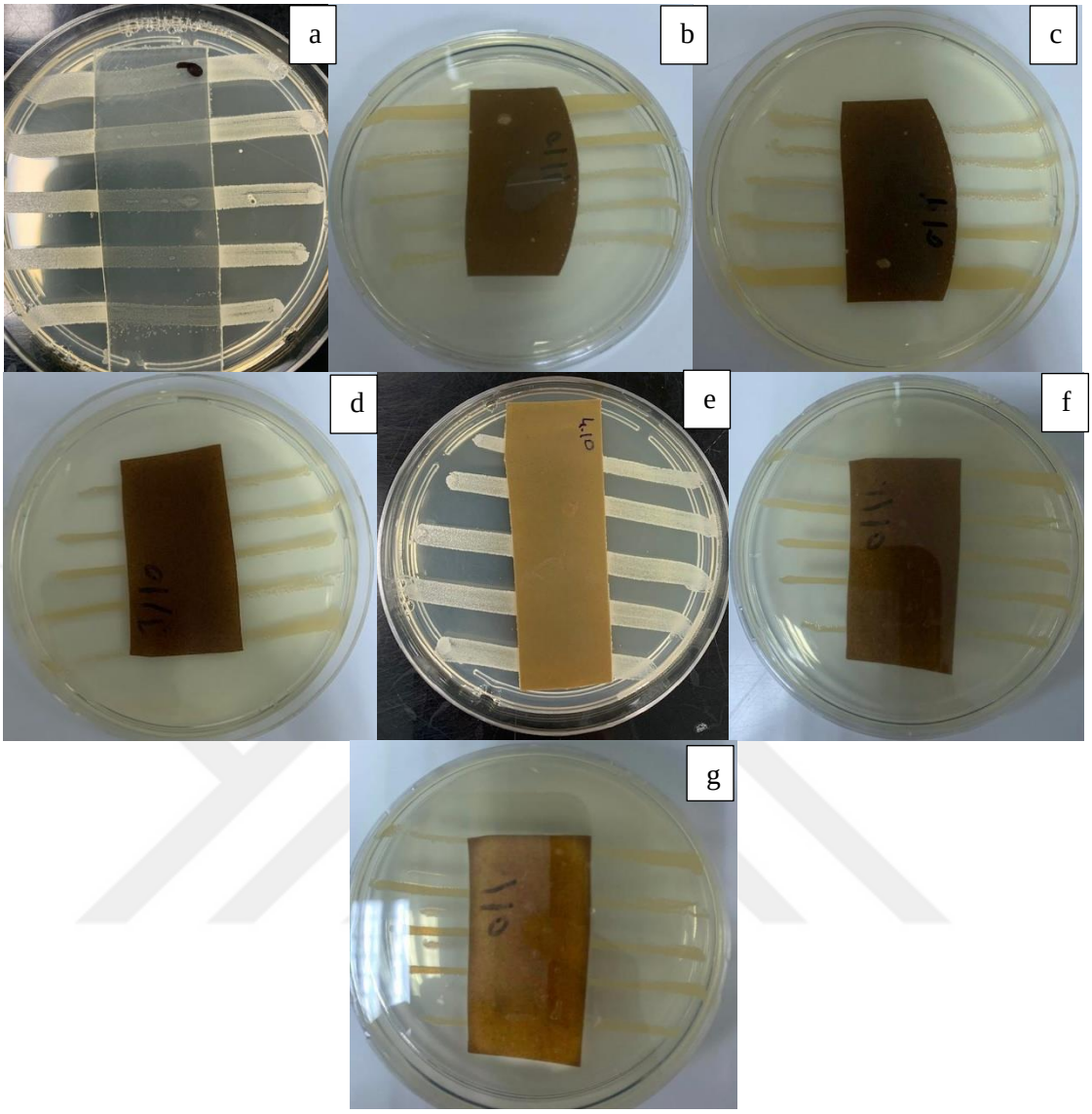
Browne ve Brenden [191], odun bileşenlerinin farklı sıcaklıklarda bozunmaya başladığını ve bu bozunmanın devam ettiğini tespit etmişlerdir. Bu değerler; hemiselülozlar 200-260°C, selüloz 240-350°C ve lignin için 280-500°C olarak belirlenmişlerdir ve ayrıca ligninin ve selülozun pirolizi sonucunda ligninin daha fazla kalıntı kömür oluşturduğunu belirtmişlerdir.

5.3. Antimikrobiyal Testler

Takviye malzemesi olarak kullanılan ısıl işlemli/ kontrol odun unu ve odun ununun AgNPler/Ag^+'ler ile modifikasyonu ile üretilen 3-boyutlu baskı biyokompozit numune gruplarının antimikrobiyal etkileri incelenmiştir.

5.3.1. Biyokompozitlerin Antimikrobiyal Aktivitesi (ATCC 147)

Biyokompozit numunelerin antimikrobiyal aktivitesi, antibakteriyel özellikleri açısından test edilmiştir. Biyokompozit numunelerin Gram pozitif (*S.aureus*), Gram negatif (*E.coli*) bakterileri ve maya (*C.albicans*) üzerine kalitatif olarak antimikrobiyal aktivitesi test edilmiştir.



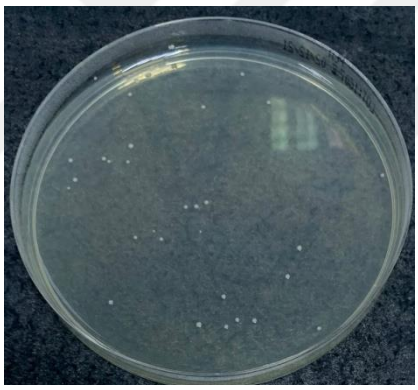
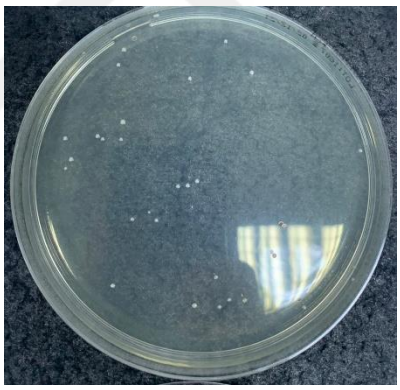
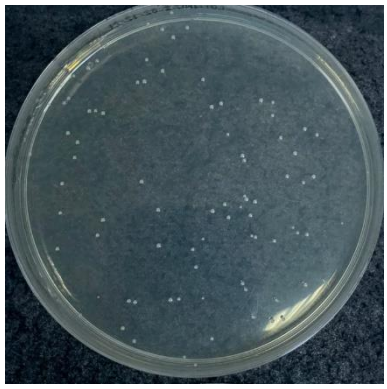
Şekil 5. 19. Biyokompozit gruplarının *S.aureus* ATCC 6538 bakterisine karşı etkisi. a) PLA, b) G1, c) G2, d) G3, e) G4, f) G5, g) G6.

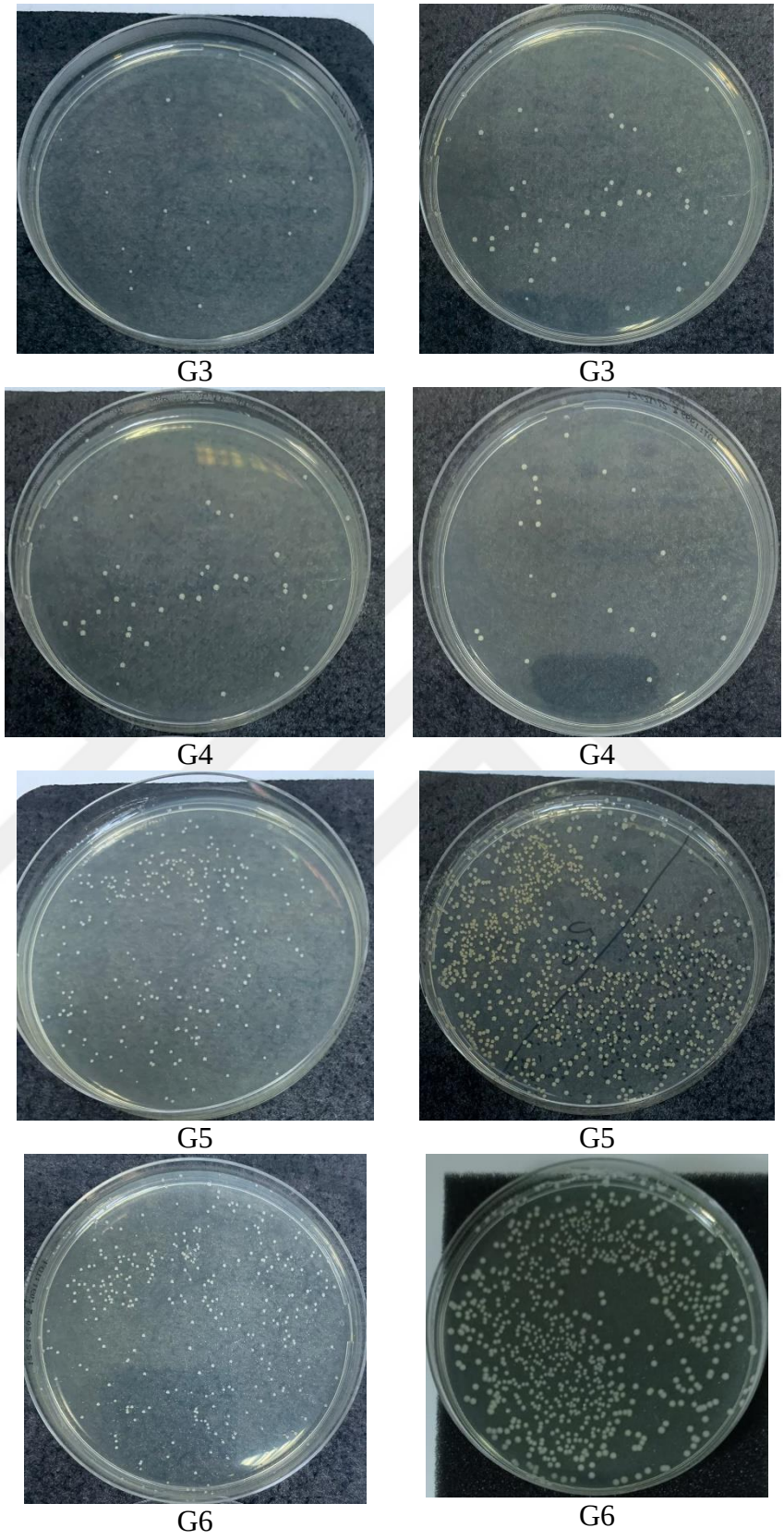
Şekil 5.19'da da görüldüğü üzere sonuçlar AATCC 147- paralel hat yöntemine göre kalitatif olarak belirlenmiş olup PLA, G5 ve G6 grup numunlerinde bakteri üremesi görülürken, AgNP içeriği olan G1-G2-G3-G4 gruplarında ise bakteri üremesi görülmemiştir.

Literatürde AgNPler ayrıca bakteriler dışında çeşitli mantarlara karşı antifungal etki göstermekte oldukları görülmektedir. AgNPlerin *C. albanicans*' a karşı antifungal etkisi, zar bütünlüğünü bozarak hücre zarının yapısını bozmaktan ve böylece tomurcuklanma sürecini engellemekten sorumlu tutulmaktadır [191]. Tez kapsamındaki çalışmada PLA ve gümüş içermeyen gruplarda antimikrobiyal aktivite görülmediği, gümüş içerikli tüm biyokompozitlerin antifungal etki gösterdiği gözlenmiştir.

5.3.2. Biyokompozitlerin Antibakteriyel Aktivitesi (ASTM E 2149)

3-boyutlu yazıcı baskılı biyokompozit numunelerin sonuçları, kontrol grubu olan PLA numunelerinin sonuçlarına dayandırılarak yüzde aktivasyon aktiviteleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara ait petri görselleri ise şekil 5.20'de gösterilmiştir.

S.aureus ATCC 6538	*E.coli* ATCC 25922
	
PLA	PLA
	
G1	G1
	
G2	G2



Şekil 5. 20. Biyokompoit numune gruplarının *E. coli* ATCC 25922 ve *S. aureus* ATCC 6538 bakterilerine karşı petri üzerinden bakteri üremesi.

Şekil 5.20'deki petri görselleri incelendiğinde biyokompozit numunerin AgNPler-Ag^+in dolgu mazlemesi olarak kullanıldığı G1-G2-G3-G4 gruplarında ASTM E buffer içindeki 24 saat teması sonucunda solüsyon içerisindeki bakterilerin sayısını önemli ölçüde azalttığı görülmektedir. AgNPler/Ag^+ in kullanılmadığı PLA, G5 ve G6 gruplarında yoğun bakteri üremesi görülmektedir. %Antibakteriyel aktivitesine bakıldığında bu gruplarda %antibakteriyel aktivite değeri % 40 altı olarak görülmektedir.

Devi ve arkdsaşları [192], yaptıkları çalışmada Hibrit nanokompozit filmlerin Gram negatif (*E. coli)* ve Gram pozitif (*S. aureus*) bakterilere karşı iyi antibakteriyel aktivite gösterdiğini ve bu sonuç sonrası hazırlanan hibrit nanokompozit filmlerin yara örtüsü için tıbbi uygulamalarda potansiyel kullanımını gösterebileceğini aynı zamanda antibakteriyel paketleme uygulamaları için de düşünülebileciği açıklamıştır.

Khan ve arkadaşları [193], Kenevir kabuğunun doğal antibakteriyel özelliğini gümüş nanoparçacık yüklemesi kullanılarak daha da geliştirmişler. Biyokompozitte ağırlıkça %0.025 ve ağırlıkça %0.05 gümüş nanoparçacık yüklemesinde bakteri üremesinde %85 ve %89'luk belirgin düşüşlerle elde ettikleri tespit edilmiştir. Genel olarak, bu yeni biyokompozitlerin özellikleri, gıda paketleme uygulamalarının daha da geliştirilmesinde fark edilebilir bir potansiyel göstereceğini vurgulamışlardır.

Abdullah ve arkadaşları [194], *Lotus lalambensis* Schweinf yaprak özütü (L-AgNP'ler) kullanarak ilk kez gümüş nanoparçacıkları (AgNPler) biyosentezlemişler ve bunların tek başına veya *L. lalambensis* yaprak ekstraktı ile kombinasyon halinde anti-kandidal gücünü araştırmışlardır. Çalışmaları sonucunda, L-AgNPler/LL'nin (24 mm inhibisyon bölgesi) güçlü sinerjistik anti-kandidal aktivitesini gösterdiğini, L-AgNPler/LL'nin *C. albicans*'ın morfogenezini tamamen inhibe ettiğini ve *C. albicans*'ın yapışmasını ve biyofilm oluşumunu sırasıyla %82.5 ve %78.7 oranında inhibe ettiğini tespit etmişlerdir.

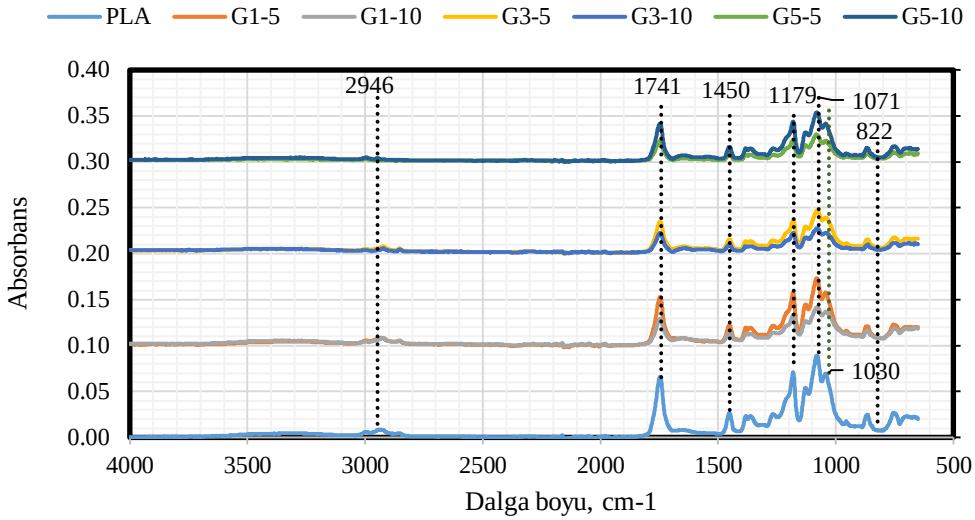
Gümüş nanoparçacıklar içeren tüm biyokompozitlerin hem nicel hem de nitel testler sonucunda antimikrobiyal etki gösterdiği belirlenmiştir. Gümüş iyonlarının proteinlerdeki nükleofilik amino asit kalıntıları ile reaksiyona girdiği ve membran veya enzim proteinlerinin sülfidril, amino, imidazol, fosfat ve karboksil gruplarına bağlanarak protein denatürasyonuna neden olduğu bilinmektedir [195]. Ag bazlı malzemelerin ana antimikrobiyal etkisinin, gümüş iyonlarının (Ag^+) kısmi oksidasyonu ve salınımından kaynaklandığı genel olarak kabul görmektedir. Bu oksidasyon meydana geldikten sonra serbest Ag^+ alımını takiben ATP

üretimini, DNA replikasyonunu ve protein sentezini bozarak, peptidoglikan duvar hücresi ve plazma zarı ile etkileşime girerek hücre lizizine neden olduğu bilinmektedir [196, 197].

5.4. Morfolojik Özellikler

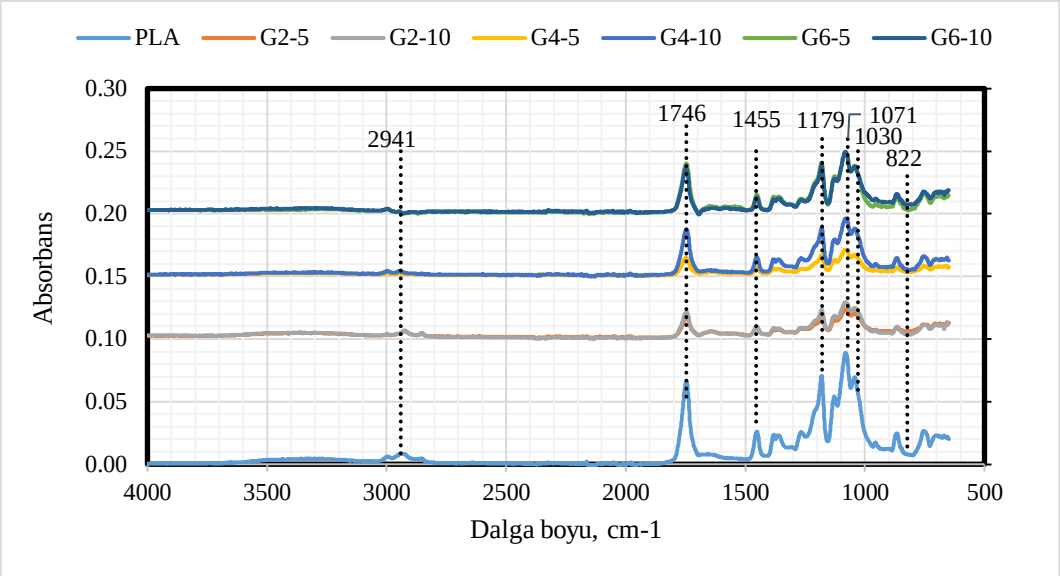
5.4.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Takviye malzemesi olarak kullanılan ısıl işlemli/ kontrol odun unu ve AgNPler- Ag^{+}'in modifikasyonu ile 3-boyutlu yazıcıda biyokompozit numune gruplarının FTIR analizi incelenmiştir.



Şekil 5. 21. PLA ve AgNP-Ag^{+}/ısıl işlemli odun unu takviyesi ile üretilen biyokompozit gruplarının FTIR spektrumları.

Şekil 5.21'de ısıl işlemli donun unu/AgNPler-Ag^{+} içeren numune gruplarına ait FTIR bant genişlikleri incelendiğinde, 1741-1748 cm^{-1} absorpsiyon bantları, ısıl işlemle modifiye edilmiş odundan izole edilmiş selülozun FTIR spektrumunda minimum yüksekliğe sahiptir. Bu bantlar hemiselüloz kompleksi ile ilişkili olup, spektrumdaki düşüşler, kontrol odun unu örneklerinden selülozun ekstraksiyonunda kalan karbonhidrat bileşenlerinin ayrışmasını göstermektedir [198]. PLA' nın karakteristik gerilme frekansları 2993 cm^{-1} pikleri -CH_3 asimetrik gerilme bandında gözükmektedir [199].



Şekil 5. 22. PLA ve AgNP-Ag^{+}/kontrol odun unu takviyesi ile üretilen biyokompozit gruplarının FTIR spektrumları.

Şekil 5.22'de kontrol odun unu/AgNPler-Ag^{+}'e ait FTIR bant genişlikleri incelendiğinde, selülozun saf halde değil, lignin ve hemiselülozu da içeren bir bütün olarak dikkate almak gerekmektedir. Selülozun FTIR spektrumları, lignin ve hemiselülozdan üretilen bantlar tarafından hafifçe bozulmaktadır. 3334-3336 cm^{-1} civarındaki banttaki (selülozdaki molekül içi hidrojen bağları) düşüş, ısıl işlemle modifiye edilen numunelerde absorbansta kademeli bir azalma olduğunu götermiştir. Bunun nedeni, oduna uygulanan ısıl işlem, odunun yapısındaki hem holoselüloz hem de lignindeki hidroksil gruplarının azalmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Absorbanstaki azalmanın nedeni, selülozun parçalanması ve kristal fraksiyonundaki artıştan kaynaklandığı bilinmektedir [200]. 1745 cm^{-1} bandında C=O gerilme frekansı, 2993 cm^{-1} bandında -CH_3 asimetrik gerilme frekansı, 2947 cm-1 bandında -CH3 simetrik gerilmesi, 1080 cm^{-1} bandında C-O gerilmesi PLA'nın karakteristik gerilme frekanslarıdır [198]. 1036, 1225 ve 821 cm^{-1}'de piklere sahip olan *L. orientalis* yaprak ekstraktifinin FTIR spektrumunu göstermektedir [201]. Bilgili ve arkadaşları [202], *L. Orientalis* tarafından stabilize edilen gümüş nanopartiküller için pikler 3172, 2078 ve 1030 cm^{-1}'de gözlemlendiğini tespit etmişlerdir.

5.4.2. İndüksiyonla Birleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)

Isıl işlem uygulamasından sonra karbonhidratların bozunması ile su absorbe eden hidroksil gruplarının konsantrasyonundaki azalma daha düşük su alımı ve absorpsiyonu ile sonuçlanmaktadır [158]. Isıl işlemin ahşabın sıvı transfer özellikleri üzerinde etkisi vardır. Artan sıcaklık ve ısıl işlem süresi ile ahşabın şişmesinin azalması, genellikle hemiselüloz

yıkımına bağlanmıştır. Ancak ligninin yapısal modifikasyonları ve kimyasal değişimlerinin de sürece dahil olduğu ileri sürülmektedir [203]. Isıl işlem, hücre duvarlarının geçitleri ve gözenek sistemi içindeki su hareketleri sırasında bağlı su kaybı ve geri dönüşümsüz hidrojen bağı nedeniyle geçirgenliği önemli ölçüde etkiler [161]. ICP-OES sonuçları incelendiğinde, kontrol odun unu numune grubunun ısıl işlemli odun unu içeren numune gruplarına oranla daha fazla gümüş içermesi yukarıda açıklanan mekanizma ile açıklanabilmektedir. AgNP-Ag^+ içeriği incelendiğinde ise yaprak ekstraktı ile sentezlenen nanopartiküllerin sulu çözelti ile üretilen Ag^+ oranla odun unu lifini daha fazla tutunduğu/kapladığı söylenebilmektedir.

Borrega ve Karenlampi [204], higroskopiklikteki azalmanın sadece kütle kaybından kaynaklanmadığını, başka bir mekanizmanın da mevcut olabileceğini belirtmişlerdir. Bu mekanizmanın, hücre duvarlarının gözenek sistemi içindeki su hareketleri sırasındaki tersinmez hidrojen bağı ile ilgili olabileceğini öne sürmüşlerdir.

Selüloz lifinin nano poröz yapısı ve Ag^+ iyonları ile selüloz makro molekülünün hidroksil ve eter grupları arasındaki güçlü etkileşimler nedeniyle, gümüş iyonları selüloz liflerine düzgün ve sıkı bir şekilde bağlandığı literatürde belirtilmiştir [168].

5.4.3. Yaprak Ekstraktı ile İndirgenmiş Gümüş Nitrat Tuzu/ Odun unu Solüsyonunun UV-görünür Spektrumu

AgNPlere ait pikler 220-320 nm aralığında görülmüştür (şekil 4.14). AgNP'lerin UV-görünür spektrumu, farklı şekillerdeki AgNP'lerin oluşumundan dolayı 450 nm'de geniş bant sergilemektedir. Bu durum AgNP'lerin şekli, boyutu ve tekdüzeliği genellikle kullanılan bitki özütünün tipine bağlıdır [205]. Goda ve arkadaşları [206], Ag^+'nın nar kabuğu özütü kullanılarak AgNPlere indirgemişler ve AgNPlerin UV-görünür spektrumu 200-900 nm dalga boyu aralığında kaydedilmiştir.

L. orientalis yaprak ekstraktı 225 ve 274 nm dalga boyları arasında maksimum UV spektrumunu göstermektedir. Maksimum absorbans piki, ekstrakt sulu çözeltisinin polifenolik içeriğin veya glikozidik olarak bağlı aromatik bileşiklerin varlığını göstermektedir. [207,208].

Prakash ve arkadaşları [209], farklı sürelerde AgNPlerin absorbans pik ölçümlerini ölçmüşlerdir. 2 saat içinde AgNPlerin kararlı duruma geldiği ve bu süreye kadar her 30 dakikada bir kaydedilen UV- görünür spektrometre analzileri ile absorbanstepe noktasının sürekli arttığını, bununla birlikte 24 saat sonra kaydedilen UV-görünür spektrumları,

reaksiyonun 2 saat içinde tamamlandığını ve sonrasında absorpsiyonda bir artış olmadığını göstermiştir. Reaksiyon karışımının stabilitesi, 30 gün boyunca UV-vis spektroskopisi ile incelenmiş ve 30 gün sonra bile gümüş nanopartiküller, aynı absorpsiyon yoğunluğu ile aynı dalga boyunda olduğunu belirtmişlerdir.

5.4.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

PLA matrisi içerisindeki odun unu ve AgNPler/Ag^+ ait SEM görüntüleri (şekil 4.15) incelendiğinde, G1 grubunda ısıl işlemli odun lifi yüzeyi hemen hemen eşit dağılmış AgNP'ler ile kaplanmıştır. Ancak G2-G3-G4 gruplarındaki SEM görüntülerde AgNPler/Ag^+ net olarak görülmekte olup, yer yer kümelenmeler meydana gelmiştir. Hem odun unu hem de AgNP/Ag^+ lerin meydana getirdiği kümelenmeler takviye-matris bağlantısının zayıflamasına neden olmuştur. 3-boyutlu baskı biyopolimerinde katmanlar arası delaminasyon nedeniyle mikro çatlaklar oluşmuştur.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

3-boyutlu yazıcıda üretilen biyokompozit numune gruplarının mekanik test sonuçları değerlendirildiğinde, PLA matrisine eklenen ısıl işlemli odun unu/yaprak ekstraktı ile sentezlenen AgNPlerin (ağırlıkça %5) kullanımı ile biyokompozit numune gruplarının çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülü değerlerinde artış sağlayabileceği görülmüştür. Artan odun unu oranı ile biyokompozit numune gruplarının çekme ve çekmede elastikiyet modülü değerlerinin azalmasına neden olmuştur. Biyokompozit numune gruplarının kopma uzaması değerleri incelendiğinde ise PLA matris içerisine eklenen dolgu kopma uzaması değerlerini olumsuz etkilemiştir. Özellikle, yaprak ekstraktı ile sentezlenen AgNPler dolgulu numune gruplarının kopma uzaması değerlerinde belirgin düşüşler tespit edilmiştir. 3-boyutlu biyokompozit numune gruplarında, PLA matrise eklenen dolgu malzemesi (odun unu/AgNP-Ag^{+}) ile numunelerin daha rijit bir yapı kazanmasına neden olmuştur. Dolayısıyla, eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerini olumsuz etkilemiş ve özellikle eğilmede elastikiyet modülü değerlerinde belirgin azalmalara neden olmuştur. Genel olarak biyokompozit numune gruplarının eğilme özellikleri dolgu oranı arttıkça azalmıştır. 3-boyutlu biyokompozit gruplarında, PLA matrise eklenen dolgu malzemesi (odun unu/AgNP-Ag^{+}) darbe direnci değerlerinde artış sağlamıştır. AgNPler ile modifiye edilen odun unu numune gruplarında en yüksek değerlere ulaşılmıştır.

3- boyutlu numune gruplarının üretiminde, takviye malzemenin (ısıl işlemli odun unu/yaprak ile sentezlenen AgNPler) oranı/çapı dikkate alınarak polimer matris içerisinde oluşabilecek dispersiyonun azaltılmasıyla daha homojen özellikler gösteren 3-boyutlu yazıcı baskı numuneleri üretilebilecektir.

Termal özellikler incelendiğinde; odun unu/PLA kompozitlerin ısıl işlemli odun unu dolgusu ve AgNPler/Ag^{+} PLA'nın kristalliğini önemli ölçüde iyileştirmiştir. Polimer matrise odun unu eklenmesiyle biyokompozitin kalan madde miktarında ve termal bozunma sıcaklıklarında artış görülmüştür.

Antimikrobiyal özellikler incelendiğinde; AgNPler/Ag^{+} içeren biyokompozit numune grupları atifungal ve antibakteriyel etki göstermiştir. ICP-OES verilerine de dayanarak odun

ununda azalan gümüş içeriği biyokompozit numunelerin antimikrobiyal etkisini olumsuz etkilemediği görülmüştür.

Tez çalışması kapsamında, 3-boyutlu yazıcılar için antibakteriyel filament üretimi başarıyla gerçekleşmiştir. Elde edilen verilere göre üretilen 3-boyutlu baskı numunelerinde odun/PLA arasında oluşan zayıf bağlantı, katmanlar arası delaminasyona neden olmuştur. Biyokompozit malzemede odun ununun ve metal nanopartiküllerin oranı/çapı dikkate alınarak üretilmesiyle ve/veya uyumlaştırıcı eklenmesiyle polimer matris içerisinde oluşabilecek kümelenme önlenmiş olacaktır. Benzer şekilde, ısıl işlemle modifiye edilen odun unun kullanılması kontrol odun ununa göre polimer matris ile daha iyi uyum sağladığı için homojen özellikler gösteren 3-boyutlu yazıcı baskı numuneleri üretilebilecektir.

Odun unu/lifi, düşük maliyet, yenilenebilirlik, kolay tedarik, iyi fiziksel ve mekanik özellikler, azaltılmış metal bileşen aşınması ve çevre dostu olması gibi birçok avantajı vardır. Yaprak ekstraktı ile sentezlenen AgNPler ile azaltarak üretilen biyokompozitlerin maliyeti azalacak ve çevreye zararı önlenmiş olacaktır. AgNPlerin yeşil sentezi için *L. orientalis* yaprak ekstraktı kullanılarak verimli bir şekilde kullanılabilecektir. Bu yöntem; basit, hızlı, çevre dostu, ekonomik ve toksik kimyasallar içermemektedir. PLA, biyolojik olarak üretilebilen bir polimerdir. Tez kapsamında üretilen 3-boyutlu baskı biyokompozitler, biyomedikal, gıda ambalajı gibi antimikrobiyal etki özelliği istenen alanlarda kullanılabilecektir.

Petrol türevli kaynakların gittikçe azalması ve dünya çapındaki artan çevre sorunlarını çözmeye yönelik sürdürülebilir yaklaşımlar her geçen gün büyük önem kazanmaktadır. Bu amaçla, petrokimyasal türevli polimerlere alternatif yenilikçi biyobozunur kompozit malzemeler olacaktır. Biyobozunur kompozit geliştirilmesi, temel olarak iki önemli kısıtı ortaya çıkarmaktadır. İlk olarak, petrol bazlı ticari polimerlere alternatif biyobozunur (yeşil) malzemelerin geliştirilmesi ve seri üretimi, ikincisi olarak da endüstriyel atıkların yüksek katma değer olarak geri dönüştürülmesi/yeniden kullanılması olarak görülebilmektedir.

Tez çalışması kapsamında yapılan; mekanik, termal, biyolojik ve morfolojik tetslere dayanarak 3- boyutlu yazıcıda PLA matris ile ısıl işlemli odun unu/AgNPler (ağırlıkça %5) takviye malzemesi kullanılarak antimikrobiyal etki gösteren biyokompozit filamentlerin üretilmesi tavsiye edilmektedir. Üretilen malzeme sürdürülebilir, çevre dostu ve alternatiflerine göre eknomik avantajlar sağlayacağı düşünülmektedir. Gıda ambalajlarından, mobilya yüzey

kaplamalarına, küçük elektrik aksamlarından spor gereçlerine kadar geniş kullanım alanlarına sahip olacaktır.

KAYNAKLAR

[1] Sharma, S., Verma, D., 2016, Rice Husk Reinforcement in Polymer Composites, *Green Approaches to Biocomposite Materials Science and Engineerig* (165-191). IGI Global book series Advances in Chemical and Materials Engineering (ACME) (ISSN: 2327-5448; eISSN: 2327-5456).

[2] Versino, F., Lopez, V., O., Garcia, M., A., 2021, Green Biocomposites for Packaging Applications, *Biocomposite Materials: Design and Mechanical Properties Characterization,* Composite Science and Technology, ISBN 978-981-33- 4090-9, Springer Nature Singapore Pte Ltd.

[3] Natalia F., Sánchez, A., A., Mathew, A., P., 2022, 3D-printable biopolymer-based materials for water treatment: A review, *Chemical Engineering Journal*, Volume 430, Part 3, 2022, 132964, ISSN 1385-8947,https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132964.

[4] Wimmer, R., Steyrer, B., Woess, J., Koddenberg, T., & Mundigler, N., 2015. 3D printing and wood. *Pro Ligno*, *11*(4), 144-149.

[5] Ezzaraa, I., Ayrilmis, N., Kuzman, M. K., Belhouideg, S., & Bengourram, J., 2021, Micromechanical models for predicting the mechanical properties of 3D-printed wood/PLA composite materials: A comparison with experimental data. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, 1-13.

[6] Ovais, M., Khalil, A. T., Islam, N. U., Ahmad, I., Ayaz, M., Saravanan, M., & Mukherjee, S., 2018, Role of plant phytochemicals and microbial enzymes in biosynthesis of metallic nanoparticles. *Applied microbiology and biotechnology*, *102*(16), 6799-6814.

[7] Sanal, İ., 2016, Bamboo Fiber-Reinforced Composites, *Green Approaches to Biocomposite Materials Science and Engineering* (228-247). IGI Global book series Advances in Chemical and Materials Engineering, ISSN: 2327-5448; eISSN: 2327-5456.

[8] Skoczinski, S., 2021, Bio-based Building Blocks and Polymers – Global Capacities, Production and Trends 2020 – 2025, *Reports on Renewable Carbon*, Ocak 2021, www.renewable-carbon.eu/publications.

[9] Netravali, A. N., & Chabba, S., 2003, Composites get greener. *Materials Today*,*6*(4), 22–29. doi:10.1016/S1369-7021(03)00427-9.

[10] Beşergil, B., 2016, Doğadan Teknolojiye Kompozitler, Temel İlkeler ve Test Metotları (1. Baskı), *Gazi Kitapevi, Ankara, 730.*

[11] Çelik, B., Şener, B., Serin, G., & Unver, H. O., 2020, Ergiyik filament fabrikasyonu, 3b yazıcılar için kompozit filament ekstrüder makinesi geliştirilmesi. *Makina Tasarım ve İmalat Dergisi*, *17*(2), 65-75.

[12] Şahin, Y., 2000, Kompozit malzemelere giriş. *Gazi kitabevi, Seçkin yayıncılık, Ankara*. s-544.

[13] Nair, A.B., Joseph, R., 2014, Eco-friendly bio-composites using natural rubber (NR) matrices and natural fiber reinforcements. *In Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber*, Woodhead Publishing: Sawston, UK; Cambridge, UK, 2014. [CrossRef].

[14] Agarwal, B. D., Broutman, L. J., Chandrashekhara, K., 2017, Analysis and Performance of Fiber Composites, John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA.

[15] Kessler, M. R., 2016, LDPE/Wheat Gluten Husk Biocomposites Applied to Benzophenone Absortion: Determination of Properties Using Computational Chemistry. In *Green Biorenewable Biocomposites* (pp. 481-508). Apple Academic Press.

[16] Wambua, P., Ivens, J., & Verpoest, I., 2003, Natural fibers: Can they replace glass in fiber reinforced plastics, *Composites Science and Technology*, *63*(9), 259–1264. doi:10.1016/S0266-3538(03)00096-4.

[17] Jindal, U. C., 1986, Development and testing of bamboo-fibers reinforced plastic composites. *Journal of Composite Materials*, *20* (1), 19–29. doi:10.1177/002199838602000102.

[18] John M. J., Thomas S., 2008, Biofibres and biocomposites. *Carbohydr Polymer* 71(3):343–364.

[19] Bledzki A. K., Jaszkiewicz A., 2010, Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres—a comparative study to PP. *Compos Sci Technol* 70 (12):1687–1696.

[20] Rajak, D.K., Pagar, D.D., Menezes, P.L., Linul, E., 2019, Fiber-Reinforced Polymer Composites: Manufacturing, Properties, and Applications, *Polymers*, 11, 1667. https://doi.org/10.3390/polym11101667.

[21] Mochane, M. J., Mokhena, T. C., Mokhothu, T. H., Mtibe, A., Sadiku, E. R., Ray, S. S., & Daramola, O. O., 2019, Recent progress on natural fiber hybrid composites for advanced applications: A review.

[22] Yıldızhan, Ş., Çalık, A., Özcanlı, M., & Serin, H., 2018, Bio-composite materials: a short review of recent trends, mechanical and chemical properties, and applications . *European Mechanical Science*, 2 (3) , 83-91 . DOI: 10.26701/ems.369005.

[23] Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T., 2002, Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. J Polym Environ 10(1–2):19–26.

[24] Ayrilmis N., Lee, Y., Kwon J. H., Han T., Kim H., 2016, Formaldehyde emission and VOCs from LVLs produced with three grades of urea-formaldehyde resin modified with nanocellulose, *Building and Environment*, ss.82-87, doi 10.1016/j.buildenv.2015.12.009

[25] Yang, H. S., Kim, H. J., Park, H. J., Lee, B. J., & Hwang, T. S., 2007, Effect of compatibilizing agents on rice-husk flour reinforced polypropylene composite. *Composite Structures*, 77(1), 45–55. doi:10.1016/j.compstruct.2005.06.005.

[26] Bledzki A. K., Franciszczak P., Osman Z., Elbadawi M., 2015, Polypropylene biocomposites reinforced with softwood, abaca, jute, and kenaf fibers. *Ind Crops Prod* 70:91–99.

[27] Wanjale S. D., Jog J. P., 2011, Polyolefin-based natural fiber composites. *Cellulose fibers: bio and nano-polymer,* Springer-Verlag, Heidelberg, pp 377–394.

[28] Fuqua M. A., Huo S., Ulven C. A., 2012, Natural fiber reinforced composites. *Polym Rev* 52(3):259–320.

[29] Thakur V., K., Thakur M., K., 2014, Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. *Carbohyd Polym* 109:102–117.

[30] Faruk O., Bledzki A., K., Fink H., P., Sain M., 2012, Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Prog Polym Sci* 37: 1552–1596.

[31] Gurunathan T., Mohanty S., Nayak S., K., 2015, A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Compos Part A* 77:1–25.

[32] The catalyst for a sustainable bio-based economy in Europe 2020 öneri raporu (2020).

[33] Krueger, M. C., Harms, H., & Schlosser, D. 2015, Prospects for microbiological solutions to environmental pollution with plastics. *Applied microbiology and biotechnology*, *99*(21), 8857-8874.

[34] Shen, L., Worrell, E., & Patel, M., 2010, Present and future development in plastics from biomass. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Innovation for a sustainable economy*, *4*(1), 25-40.

[35] Mukherjee, T., & Kao, N., 2011, PLA based biopolymer reinforced with natural fibre: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, *19*(3), 714-725.

[36] Nampoothiri, K. M., Nair, N. R., & John, R. P., 2010, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource technology*, *101*(22), 8493-8501..

[37] Siakeng, R., Jawaid, M., Ariffin, H., Sapuan, S. M., Asim, M., & Saba, N., 2019, Natural fiber reinforced polylactic acid composites: A review. *Polymer Composites*, *40*(2), 446-463.

[38] Ozdemir F., Ayrılmış N., Mengeloğlu F., 2017, Effect of Dolomite Powder on Combustion and Technological Properties of WPC and Neat Polypropylene. *Journal of The Chilean Chemical Society,* cilt.62, sa.4, ss.3716-3720.

[39] Murariu, M., Dechief, A. L., Ramy-Ratiarison, R., Paint, Y., Raquez, J. M., & Dubois, P, 2015, Recent advances in production of poly (lactic acid)(PLA) nanocomposites: a versatile method to tune crystallization properties of PLA. *Nanocomposites*, *1*(2), 71-82.

[40] URL-1. https://www.bbi.europa.eu/ 04/9/2022 15:43.

[41] Oksman, K., & Sain, M. 2008, Wood-Polymer Composites, Woodhead Publ. *Ltd, Great Abington, Cambridge, UK*..

[42] Mazzanti, V., 2014, Rheology of wood polymer composites. Università degli Studi di Ferrara, Dottorato Di Ricerca In, *Scienze Dell'Ingegneria*, Settore Scientifico Disciplinare Ing-Ind/22.

[43] Kaymakçı, A., 2015, Çeşitli Güçlendirici Dolgularla Üretilen Ahşap Plastik Nano-Kompozitlerin Karakterizasyonu. T.C. İstanbul Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*.

[44] URL-2, https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-wood-plastic-composites-market/47079/. 04/12/2021 20:22.

[45] Forest Products Laboratory, 2021, Wood handbook—wood as an engineering material. General Technical Report FPL-GTR-282. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, *Forest Products Laboratory*. 543 p.

[46] Gardner, D. J., Han, Y., & Wang, L., 2015, Wood-plastic composite technology. Curr Rep 1: 139–150..

[47] Bio-based industries joint undertaking annual activity report 2021.

[48] Narlıoğlu, N., 2018, Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Lignoselüloziklerden Termoplastik Kompozit Üretimi, T.C. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.*

[49] Kobayashi, H., Fukuoka, A., 2013, Synthesis and utilisation of sugar compounds derived from lignocellulosic biomass, *Green Chemistry,* 15(7): 1740-1763.

[50] John, M., Thomas, S., 2008, Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers* 71(3): 343–64, Doi: 10.1016/j.carbpol.2007.05.040

[51] Fuqua, M.A., Huo, S., Ulven, C.A., 2012, Natural Fiber Reinforced Composites. *Polymer Reviews* 52(3): 259–320, Doi: 10.1080/15583724.2012.705409.

[52] Yıldızhan, Ş., Çalık, A., Özcanlı, M., & Serin, H., 2018, Bio-composite materials: a short review of recent trends, mechanical and chemical properties, and applications. *European Mechanical Science*.

[53] Azwa, Z. N., Yousif, B. F., Manalo, A. C., Karunasena, W., 2013, A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials & Design* 47: 424–42, Doi: 10.1016/j.matdes.2012.11.025

[54] Woodhams, R. T., Thomas, G., & Rodgers, D. K., 1984, Wood Fibers as Reinforcing Fillers for Polyolefins *Polym Eng. Sci.* 24, 1166–1171.

[55] Kazayawoko, M., Balatinecz, J. J., & Matuana, L. M., 1999, Surface Modification and Adhesion Mechanisms in Woodfiber Polypropylene Composites *J Mater Sci*, 34(24), 6189– 6199.

[56] Ndiaye, D., Matuana, L. M., Morlat-Therias, S., Vidal, V., Tidjani, A., & Gardette, J. L., 2011, Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene/Wood Flour Composites *J. Appl Polym Sci*, 119 3321 3328.

[57] Hill, C.A.S., 2006, Wood modification: Chemical, thermal and other processes. *John Wiley & Sons*, Ltd., UK, 260 s.

[58] Jones, D., Sandberg, D., 2020, A Review of Wood Modification Globally –Updated Findings from COST FP1407, *Interdisciplinary Perspectives on the Built Enviroment*, doi: 10.37947/ipbe.2020.vol1.

[59] Mayes, D., Oksanen, O., 2002, *ThermoWood Handbook*, Finnforest, Finland.

[60] Garcia, R. A., de Carvalho, A. M., de Figueiredo Latorraca, J. V., de Matos, J. L. M., Santos, W. A., de Medeiros Silva, R. F, 2012, Nondestructive evaluation of heat-treated Eucalyptus grandis Hill ex Maiden wood using stress wave method. *Wood Science and Technology*, 46(1-3), 41-52

[61] Kılınçarslan, Ş., Türker Y., Ş., 2020, Ahşap Malzemelerin Islanabilirlik Özelliği Üzerine Isıl İşlem Uygulamasının Etkisi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi* 8(2), 460 – 466, e-ISSN: 1308-6693.

[62] Kocaefe, D., Poncsak, S., Doré, G., Younsi, R., 2008 Effect of heat treatment on the wettability of white ash and soft maple by water. *Holz als roh-und werkstoff*, 66(5), 355-361.

[63] Yalcin M., Sahin, H., İ., 2015, Changes in the chemıcal structure and decay resıstance of heat-treated narrow-leaved ash wood, *Maderas. Ciencia y tecnología* 17(2): 435- 446.

[64] Hakkou, M., Petrissans, M., Zoulalian, A., Gerardin, P., 2005, Investigation of Wood Wettability Changes During Heat Treatment on the Basis of Chemical Analysis. Polym Degrad Stabil 89, 1–5.

[65] Eminağaoğlu, Ö., Ok, T., Aksu, G., Yüksel, E., (2014). Türkiye'nin Ağaçları ve Çalıları-Oleacea, Fraxinus L. (Dişbudak). Türkiye'nin Doğal-Egzotik Ağaç ve Çalıları-II, Publisher: *T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Orman Genel Müdürlüğü.*

[66] Dobrowolska, D., Hein, S., Oosterbaan, A., Wagner, S., Clark, J., & Skovsgaard, J. P., 2011, A review of European ash (Fraxinus excelsior L.): implications for silviculture. *Forestry*, *84*(2), 133-148.

[67] Hladká, D., 2006, Ash species in Europe: biological characteristics and practical guidelines for sustainable use. *Folia Oecologica*, *33*(2), 137.

[68] Çiçek, E., & Yılmaz, M., 2002, The importance of Fraxinus angustifolia subsp. oxycarpa as a fast growing tree for Turkey. In *IUFRO Meeting on Management of Fast Growing Plantations, September* (Vol. 11, No. 13, pp. 192-202).

[69] Liu, Z., Wang, Y., Wu, B., Cui, C., Guo, Y., & Yan, C., 2019, A critical review of fused deposition modeling 3D printing technology in manufacturing polylactic acid parts. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, *102*(9), 2877-2889.

[70] Wang, X., Jiang, M., Zhou, Z., Gou, J., & Hui, D., 2017, 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Composites Part B: Engineering*, *110*, 442-458.

[71] Mohammed, J., S., 2016, Applications of 3D Printing Technologies İnoceanography. *Methods Oceanogr* 2016; 17: 97–117.

[72] Thompson, M. K., Moroni, G., Vaneker, T., Fadel, G., Campbell, R. I., Gibson, I., ... & Martina, F., 2016, Design for Additive Manufacturing: Trends, opportunities, considerations, and constraints. *CIRP annals*, *65*(2), 737-760.

[73] Liu, Z., Lei, Q., & Xing, S., 2019, Mechanical characteristics of wood, ceramic, metal and carbon fiber-based PLA composites fabricated by FDM. *Journal of Materials Research and Technology*, *8*(5), 3741-3751.

[74] Ning, F., Cong, W., Qiu, J., Wei, J., & Wang, S., 2015, Additive Manufacturing of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic Composites Using Fused Deposition Modeling, *Composites Part B: Engineering*, 80: 369- 378.

[75] Çanti, E., Aydın, M., & Yıldırım, F., 2018, Production and characterization of composite filaments for 3D printing. *Politeknik Dergisi*, *21*(2), 397-402.

[76] Wasti, S., & Adhikari, S., 2020, Use of biomaterials for 3D printing by fused deposition modeling technique: a review. *Frontiers in chemistry*, *8*, 315.

[77] Knez, N., Karič, M., Knez, F., Ayrilmis, N., & Kuzman, M. K., 2021, Effects of Selected Printing Parameters on the Fire Properties of 3D-Printed Neat Polylactic Acid (PLA) and Wood/PLA Composites. *Journal of Renewable Materials*, *9*(11), 1883-1895.

[78] Ayrilmis, N., Kariz, M., Kwon, J. H., & Kitek Kuzman, M., 2019, Effect of printing layer thickness on water absorption and mechanical properties of 3D-printed wood/PLA composite materials. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, *102*(5), 2195-2200.

[79] Nasirov, A., 2019, *Multiscale modeling of fused filament fabricated specimens* (Doctoral dissertation, Tennessee Technological University).

[80] Hill, N., & Haghi, M., 2014, Deposition direction-dependent failure criteria for fused deposition modeling polycarbonate. *Rapid Prototyping Journal*.

[81] Kuzman, M. K., Ayrilmis, N., Sernek, M., & Kariz, M., 2019, Effect of selected printing settings on viscoelastic behaviour of 3D printed polymers with and without wood. *Materials research express*, *6*(10), 105362.

[82] Gordobil, O., Egüés, I., Llano-Ponte, R., & Labidi, J., 2014, Physicochemical properties of PLA lignin blends. *Polymer Degradation and Stability*, *108*, 330-338.

[83] Wang, Y. N., Weng, Y. X., & Wang, L., 2014, Characterization of interfacial compatibility of polylactic acid and bamboo flour (PLA/BF) in biocomposites. *Polymer Testing*, *36*, 119-125.

[84] Ayrilmis, N., 2018, Effect of layer thickness on surface properties of 3D printed materials produced from wood flour/PLA filament. *Polymer testing*, *71*, 163-166.

[85] Gkartzou, E., Koumoulos, E. P., & Charitidis, C. A., 2017, Production and 3D printing processing of bio-based thermoplastic filament. *Manufacturing Review*, *4*, 1.

[86] Niaza, K. V., Senatov, F. S., Stepashkin, A., Anisimova, N. Y., & Kiselevsky, M. V., 2017, Long-term creep and impact strength of biocompatible 3D-printed PLA-based scaffolds. In *Nano Hybrids and Composites* (Vol. 13, pp. 15-20). Trans Tech Publications Ltd.

[87] Mimini, V., Sykacek, E., Syed Hashim, S. N. A., Holzweber, J., Hettegger, H., Fackler, K., & Rosenau, T., 2019, Compatibility of kraft lignin, organosolv lignin and lignosulfonate with PLA in 3D printing. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, *39*(1), 14-30.

[88] Wasti, S., Triggs, E., Farag, R., Auad, M., Adhikari, S., Bajwa, D., & Ragauskas, A. J., 2021, Influence of plasticizers on thermal and mechanical properties of biocomposite filaments made from lignin and polylactic acid for 3D printing. *Composites Part B: Engineering*, *205*, 108483.

[89] Ayrilmis, N., Kariž, M., & Kitek Kuzman, M., 2019, Effect of wood flour content on surface properties of 3D printed materials produced from wood flour/PLA filament. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, *24*(7), 659-666.

[90] Pajek, L., Hudobivnik, B., Kunič, R., & Košir, M., 2017, Improving thermal response of lightweight timber building envelopes during cooling season in three European locations. *Journal of Cleaner Production*, *156*, 939-952.

[91] Kim, J., Kand P., 2010, Recent Advances in the Processing of Wood-Plastic *Composites*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Springer Science&Business Media.

[92] Kaabipour, S., Hemmati, S., 2021, A review on the green and sustainable synthesis of silver nanoparticles and one-dimensional silver nanostructures. *Beilstein J. Nanotechnol.* 12, 102–136. https://doi.org/10.3762/bjnano.12.9

[93] Chen, F., Hableel, G., Zhao, E. R., & Jokerst, J. V., 2018, Multifunctional nanomedicine with silica: Role of silica in nanoparticles for theranostic, imaging, and drug monitoring. *Journal of colloid and interface science*, *521*, 261-279.

[94] Wilhelm, S., Tavares, A. J., Dai, Q., Ohta, S., Audet, J., Dvorak, H. F., & Chan, W. C., 2016, Analysis of nanoparticle delivery to tumours. *Nature reviews materials*, *1*(5), 1-12.doi:10. 1038/natrevmats. 2016.14.

[95] Brownlee, W. J., & Seib, F. P., 2018, Impact of the hypoxic phenotype on the uptake and efflux of nanoparticles by human breast cancer cells. *Scientific reports*, *8*(1), 1-11.

[96] Cano, A. I., Chiralt, A., & González-Martínez, C., 2018, Silver Composite Materials and Food Packaging. *Composites Materials for Food Packaging*, *123*.

[97] Kumar, S., Shukla, A., Baul, P. P., Mitra, A., & Halder, D., 2018, Biodegradable hybrid nanocomposites of chitosan/gelatin and silver nanoparticles for active food packaging applications. *Food packaging and shelf life*, *16*, 178-184.

[98] Mihyun, L. E. E., Zenobi-Wong, M., & Chang, J., 2019, *U.S. Patent Application No. 16/000,679*.

[99] Sochol, R. D., Sweet, E., Glick, C. C., Wu, S. Y., Yang, C., Restaino, M., & Lin, L., 2018, 3D printed microfluidics and microelectronics. *Microelectronic Engineering*, *189*, 52-68.

[100] Tavakoli, M., Malakooti, M. H., Paisana, H., Ohm, Y., Green Marques, D., Alhais Lopes, P., & Majidi, C., 2018, EGaIn-Assisted Room-Temperature Sintering of Silver Nanoparticles for Stretchable, Inkjet-Printed, Thin-Film Electronics. Advanced Materials, 30(29), 1801852.

[101] Kremer, J. R., Mastronarde, D. N., & McIntosh, J. R., 1996, Computer visualization of three-dimensional image data using IMOD. Journal of structural biology, 116(1), 71-76.

[102] Srikar, S. K., Giri, D. D., Pal, D. B., Mishra, P. K., & Upadhyay, S. N., 2016, Green synthesis of silver nanoparticles: a review. Green and Sustainable Chemistry, 6(1), 34-56.

[103] Zodrow, K., Brunet, L., Mahendra, S., Li, D., Zhang, A., Li, Q., & Alvarez, P. J., 2009, Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal. Water research, 43(3), 715-723.

[104] Chaloupka, K., Malam, Y., & Seifalian, A. M., 2010, Nanosilver as a new generation of nanoproduct in biomedical applications. Trends in biotechnology, 28(11), 580-588.

[105] Brown, M. R. W., & Anderson, R. A., 1968, The bactericidal effect of silver ions on Pseudomonas aeruginosa. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, *20*(S1), 1S-3S.

[106] Butkus, M. A., Edling, L., & Labare, M. P., 2003, The efficacy of silver as a bactericidal agent: advantages, limitations and considerations for future use. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, *52*(6), 407-416.

[107] Xu, Y., Li, S., Yue, X., & Lu, W., 2018, Review of silver nanoparticles (AgNPs)-cellulose antibacterial composites. *BioResources*, *13*(1), 2150-2170.

[108] Smiechowicz, E., Niekraszewicz, B., Kulpinski, P., & Dzitko, K., 2018, Antibacterial composite cellulose fibers modified with silver nanoparticles and nanosilica. *Cellulose*, *25*(6), 3499-3517.

[109] Wei, L., Lu, J., Xu, H., Patel, A., Chen, Z. S., & Chen, G., 2015, Silver nanoparticles: synthesis, properties, and therapeutic applications. *Drug discovery today*, *20*(5), 595-601.

[110] Wang, Z., Fang, Y., Zhou, X., Li, Z., Zhu, H., Du, F., & Xie, J., 2020, Embedding ultrasmall Ag nanoclusters in Luria-Bertani extract via light irradiation for enhanced antibacterial activity. *Nano Research*, *13*(1), 203-208.

[111] Neal, A. L., 2008, What can be inferred from bacterium–nanoparticle interactions about the potential consequences of environmental exposure to nanoparticles. *Ecotoxicology*, *17*(5), 362-371.

[112] Durán, N., Durán, M., De Jesus, M. B., Seabra, A. B., Fávaro, W. J., & Nakazato, G., 2016, Silver nanoparticles: A new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity. *Nanomedicine: nanotechnology, biology and medicine*, *12*(3), 789-799.

[113] Holladay, R. J., Moeller, W., Mehta, D., Roy, R., Brooks, J. H., & Mortenson, M. G., 2011, *U.S. Patent Application No. 11/813,408*.

[114] Shrivastava, S., Bera, T., Roy, A., Singh, G., Ramachandrarao, P., & Dash, D., 2007, Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles. *Nanotechnology*, *18*(22), 225103.

[115] Tian, J., Wong, K. K., Ho, C. M., Lok, C. N., Yu, W. Y., Che, C. M., & Tam, P. K., 2007, Topical delivery of silver nanoparticles promotes wound healing. *ChemMedChem: Chemistry Enabling Drug Discovery*, *2*(1), 129-136.

[116] W Lem, K., Choudhury, A., A Lakhani, A., Kuyate, P., R Haw, J., S Lee, D., & J Brumlik, C., 2012, Use of nanosilver in consumer products. *Recent patents on nanotechnology*, *6*(1), 60-72.

[117] Domènech, B., Muñoz, M., Muraviev, D. N., & Macanás, J., 2013, Polymer-silver nanocomposites as antibacterial materials. *Microbial pathogens and strategies for combating them: science, technology and education. Badajoz: Formatex*, 630-640.

[118] Iravani, S., Korbekandi, H., Mirmohammadi, S. V., & Zolfaghari, B., 2014, Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Research in pharmaceutical sciences*, *9*(6), 385.

[119] Roy, A., Bulut, O., Some, S., Mandal, A. K., & Yilmaz, M. D, 2019, Green synthesis of silver nanoparticles: biomolecule-nanoparticle organizations targeting antimicrobial activity. *RSC advances*, *9*(5), 2673-2702.

[120] Liao, C., Li, Y., & Tjong, S. C., 2019, Bactericidal and cytotoxic properties of silver nanoparticles. *International journal of molecular sciences*, *20*(2), 449.

[121] Saha, J., Begum, A., Mukherjee, A., & Kumar, S., 2017, A novel green synthesis of silver nanoparticles and their catalytic action in reduction of Methylene Blue dye. *Sustainable Environment Research*, *27*(5), 245-250.

[122] Krishnan, P. D., Banas, D., Durai, R. D., Kabanov, D., Hosnedlova, B., Kepinska, M., & Kizek, R., 2020, Silver nanomaterials for wound dressing applications. *Pharmaceutics*, *12*(9), 821.

[123] Li, F. S., & Weng, J. K., 2017, Demystifying traditional herbal medicine with modern approach. *Nature plants*, *3*(8), 1-7.

[124] Kuppusamy, P., Yusoff, M. M., Maniam, G. P., & Govindan, N., 2016, Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications–An updated report. *Saudi Pharmaceutical Journal*, *24*(4), 473-484.

[125] Rajeshkumar, S., & Bharath, L. V., 2017, Mechanism of plant-mediated synthesis of silver nanoparticles–a review on biomolecules involved, characterisation and antibacterial activity. *Chemico-biological interactions*, *273*, 219-227.

[126] Ovais, M., Khalil, A. T., Islam, N. U., Ahmad, I., Ayaz, M., Saravanan, M., & Mukherjee, S., 2018, Role of plant phytochemicals and microbial enzymes in biosynthesis of metallic nanoparticles. *Applied microbiology and biotechnology*, *102*(16), 6799-6814.

[127] Khan, M. A., Khan, T., & Nadhman, A., 2016, Applications of plant terpenoids in the synthesis of colloidal silver nanoparticles. *Advances in colloid and interface science, 234*, 132-141.

[128] Khorrami, S., Zarrabi, A., Khaleghi, M., Danaei, M., & Mozafari, M. R., 2018, Selective cytotoxicity of green synthesized silver nanoparticles against the MCF-7 tumor cell line and their enhanced antioxidant and antimicrobial properties. *International journal of nanomedicine*, *13*, 8013.

[129] Jain, S., & Mehata, M. S., 2017, Medicinal plant leaf extract and pure flavonoid mediated green synthesis of silver nanoparticles and their enhanced antibacterial property. *Scientific reports*, *7*(1), 1-13.

[130] Küünal, S., Visnapuu, M., Volubujeva, O., Rosario, M. S., Rauwel, P., & Rauwel, E., 2019, Optimisation of plant mediated synthesis of silver nanoparticles by common weed Plantago major and their antimicrobial properties. In *IOP conference series: materials science and engineering* (Vol. 613, No. 1, p. 012003). IOP Publishing.

[131] Bozkaya, O. (2021). *Centella asiatica* bitki özütü ile kaplı gümüş nanopartikül içeren polimer liflerin yara iyileştirici etkisinin ın vıtro ve ın vıvo araştırılması. *Doktora tezi, Biyomühendislik Anabilim dalı,* Hacettepe Üniversitesi.

[132] Hill, A. F., 1952, Economic botany. A textbook of useful plants and plant products. *Economic botany. A textbook of useful plants and plant products.*, (2nd edn).

[133] Tyler, V. E., Brady, L. R., & Robbers, J. E., 1981, Pharmacognosy, 8th eds. *Lea & Febiger, Philadelphia*, 157-158.

[134] Davis P. H., 1982, Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Vol. 4. *Edinburgh University Press: Edinburgh.*

[135] Baytop T., 1984, Therapy with Medicinal Plants in Turkey. *Istanbul University Publication* No. 3255, İstanbul (in Turkish).

[136] Duru M., E., Çakır A., Harmandar M., 2002, Composition of the volatile oils isolated from the leaves of *Liquidambar orientalis Mill.* var. *orientalis* and *L. orientalis var. integriloba* from Turkey. Flav Fragrl J 17: 95–98.

[137] Sağdıç, O., Özkan, G., Özcan, M., & Özçelik, S., 2005. A Study on inhibitory effects of sığla tree (*Liquidambar orientalis Mill. var. orientalis*) storax against several bacteria. Phytotherapy Research, 19(6), 549-551.

[138] Lingbeck, J. M., O'Bryan, C. A., Martin, E. M., Adams, J. P., & Crandall, P. G., 2015) Sweetgum: An ancient source of beneficial compounds with modern benefits. *Pharmacognosy reviews*, *9*(17), 1.

[139] Özbek, A. G., & Bilek, S. E., 2018, Properties and usage of Liquidambar orientalis. *Clin Nutr*, *5*, 1-3.

[140] Komes, D., Belščak-Cvitanović, A., Horžić, D., Rusak, G., Likić, S., & Berendika, M., 2011, Phenolic composition and antioxidant properties of some traditionally used

medicinal plants affected by the extraction time and hydrolysis. *Phytochemical analysis*, *22*(2), 172-180.

[141] Rice-evans, C. A., Miller, N. J., Bolwell, P. G., Bramley, P. M., & Pridham, J. B., 1995, The relative antioxidant activities of plant-derived polyphenolic flavonoids. *Free radical research*, *22*(4), 375-383.

[142] Lingbeck, J. M., O'Bryan, C. A., Martin, E. M., Adams, J. P., & Crandall, P. G., 2015, Sweetgum: An ancient source of beneficial compounds with modern benefits. *Pharmacognosy reviews*, *9*(17), 1.

[143] Sarac N., Sen B., 2014, Antioxidant, mutagenic, antimutagenicactivities, and phenolic compounds of *Liquidambar orientalis Mill. var. Orientalis*. Ind Cro Prod 53:60–64. https ://doi.org/10.1016/j.indcr op.2013.12.015.

[144] Ayrilmis, N., Yurttaş, E., Durmus, A., Özdemir, F., Nagarajan, R., Kalimuthu, M., Kuzman, M., K., 2021, Properties of Biocomposite Films From PLA and Thermally Treated Wood Modified with Silver Nanoparticles Using Leaf Extracts of Oriental Sweetgum *Journal of Polymers and the Environment*, https://doi.org/10.1007/s10924-021-02065-x.

[145] Khan, M., Khan, M., Adil, S. F., Tahir, M. N., Tremel, W., Alkhathlan, H. Z., & Siddiqui, M. R. H., 2013, Green synthesis of silver nanoparticles mediated by Pulicaria glutinosa extract. *International journal of nanomedicine*, *8*, 1507.

[146] ISO 178 (2010) Plastics- determination of flexural properties. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.

[147] ISO 527-1 (2012) Plastics- determination of tensile properties- part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics, Geneva, Switzerland.

[148] ISO 291 (2008) Plastics – standard atmospheres for conditioning and testing. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.

[149] ISO 180, 2000, *Plastics- determination of Izod impact strength*, International Organization for Standardization, Geneva.

[150] Jiménez, A., Peltzer, M., & Ruseckaite, R. (Eds.), 2014, *Poly (lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications* (No. 12). Royal Society of Chemistry.

[151] AATCC TM147, 2016, Test Method for Antibacterial Activity of Textile Materials: Parallel Line.

[152] Razzaq, H. A., d'Ayala, G. G., Santagata, G., Bosco, F., Mollea, C., Larsen, N., & Duraccio, D., 2021, Bioactive films based on barley β-glucans and ZnO for wound healing applications. *Carbohydrate Polymers*, *272*, 118442.

[153] ASTM E2149, 2020, Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions.

[154] Özdemir, F., 2019, Effect of mineral materials content as filler in medium density fiberboard. *BioResources*, 14(1), 2277-2286.

[155] Zuas, O., Hamim, N., & Sampora, Y., 2014, Bio-synthesis of silver nanoparticles using water extract of Myrmecodia pendan (Sarang Semut plant). *Materials Letters*, *123*, 156-159.

[156] Singh, S. ve Mohanty, A. K., 2007, Wood fiber reinforced bacterial bioplastic composites: Fabrication and performance evaluation. *Composites Science and Technology*, 67: 1753-1763.

[157] Yang, H. S., Kim, H. J., Park, H. J., Lee, B. J., & Hwang, T. S., 2007, Effect of compatibilizing agents on rice-husk flour reinforced polypropylene composite. Composite Structures, 77(1), 45–55. doi:10.1016/j.compstruct.2005.06.005

[158] Korkut, S., & Kocaefe, D., 2009, Isıl işlemin odun özellikleri üzerine etkisi. Düzce Üniversitesi Orman Fakültesi Ormancılık Dergisi, 5(2), 11-34.

[159] Repellin, V.; Guyonnet, R., 2005, Evaluation of Heat Treated Wood Swelling by Differential Scanning Calorimetry in Relation with Chemical Composition. Holzforschung 59(1): 28-34.

[160] Kocaefe D, Poncsak S, Boluk Y., 2008, Effect of thermal treatment on the chemical composition and mechanical properties of birch and apsen, *BioResources* 3(2):517- 537.

[161] Taghiyari, H. R., 2013, Effects of heat-treatment on permeability of untreated and nanosilver-impregnated native hardwoods. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 15(2), 183-194.

[162] Ayrilmis, N., Yurttaş, E., Durmus, A., Özdemir, F., Nagarajan, R., Kalimuthu, M., & Kuzman, M. K., 2021, Properties of biocomposite films from PLA and thermally treated wood modified with silver nanoparticles using leaf extracts of oriental sweetgum. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(8), 2409-2420.

[163] Radheshkumar, C., & Münstedt, H., 2005, Morphology and mechanical properties of antimicrobial polyamide/silver composites. *Materials Letters*, 59(14-15), 1949-1953.

[164] Song, J., Kang, H., Lee, C., Hwang, S. H., & Jang, J., 2012, Aqueous synthesis of silver nanoparticle embedded cationic polymer nanofibers and their antibacterial activity. *ACS applied materials & interfaces*, *4*(1), 460-465.

[165] Mogole, L., Omwoyo, W., Viljoen, E., & Moloto, M., 2021, Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous extract of Citrus sinensis peels and evaluation of their antibacterial efficacy. *Green Processing and Synthesis*, *10*(1), 851-859.

[166] Che, W., Xiao, Z., Wang, Z., Li, J., Wang, H., Wang, Y., & Xie, Y., 2019, Wood-based mesoporous filter decorated with silver nanoparticles for water purification. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *7*(5), 5134-5141.

[167] Ali, A., Haq, I. U., Akhtar, J., Sher, M., Ahmed, N., & Zia, M., 2017, Synthesis of Ag-NPs impregnated cellulose composite material: its possible role in wound healing and photocatalysis. *IET nanobiotechnology*, *11*(4), 477-484.

[168] He, J., Kunitake, T., & Nakao, A., 2003, Facile in situ synthesis of noble metal nanoparticles in porous cellulose fibers. *Chemistry of Materials*, *15*(23), 4401-4406.

[169] Gkartzou, E., Koumoulos, E. P., & Charitidis, C. A., 2017, Production and 3D printing processing of bio-based thermoplastic filament. *Manufacturing Review*, *4*, 1.

[170] Tran, L. Q. N., Fuentes, C. A., Dupont-Gillain, C., Van Vuure, A. W., & Verpoest, I., 2013, Understanding the interfacial compatibility and adhesion of natural coir fibre thermoplastic composites. *Composites Science and Technology*, *80*, 23-30.

[171] Hinestroza, J., & Netravali, A. N. (Eds.), 2014, *Cellulose based composites: new green nanomaterials*. John Wiley & Sons.

[172] Kim, D., Andou, Y., Shirai, Y., & Nishida, H., 2011, Biomass-based composites from poly (lactic acid) and wood flour by vapor-phase assisted surface polymerization. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *3*(2), 385-391.

[173] Zhang, Q., Cai, H., Zhang, A., Lin, X., Yi, W., & Zhang, J., 2018, Effects of lubricant and toughening agent on the fluidity and toughness of poplar powder-reinforced polylactic acid 3D printing materials. *Polymers*, *10*(9), 932.

[174] Pilla, S., Gong, S., O'Neill, E., Rowell, R. M., & Krzysik, A. M., 2008, Polylactide-pine wood flour composites. *Polymer Engineering & Science*, *48*(3), 578-587.

[175] Kariz, M., Sernek, M., & Kuzman, M. K., 2018, Effect of humidity on 3D-printed specimens from wood-PLA filaments. *Wood Res*, *63*(5), 917-922.

[176] Narlıoğlu, N., Salan, T., & Alma, M. H., 2021, Properties of 3D-Printed Wood Sawdust-Reinforced PLA Composites. *BioResources*, *16*(3).

[177] Stoof, D., Pickering, K., and Zhang, Y., 2017, Fused deposition modelling of natural fibre/polylactic acid composites, *Journal of Composites Science* 1(1), 1-8. DOI: 10.3390/jcs1010008.

[178] Pillin, I., Montrelay, N., Bourmaud, A., Grohens, Y., 2008, Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid). *Polym Degrad Stab* 93:321–328. https ://doi.org/10.1016/j.polym degra dstab .2007.12.005.

[179] Zenkiewicz, M., Richert, J., Rytlewski, P., Moraczewski K., Stepczynska M., Karasiewicz T., 2009, Characterisation of multiextruded poly(lactic acid). *Polym Testing* 28:412–418. https ://doi.org/10.1016/j.polym ertes ting.2009.01.012.

[180] Sanchez, F. A. C., Boudaoud, H., Hoppe, S., Camargo, M., 2017, Polymer recycling in an open-source additive manufacturing context: mechanical issues. *Add Manuf* 17:87–105. https ://doi.org/10.1016/j.addma .2017.05.013.

[181] Kwon, M., Lee, S. C., Jeong, Y. G., 2010, Influences of physical aging on enthalpy relaxation behavior, gas permeability, and dynamic mechanical property of polylactide films with various d-isomer contents. Macromol Res 18:346–351. https://doi.org/10.1007/s1323 3-010-0410-7.

[182] Vickers, N. J., 2017, Animal communication: when i'm calling you, will you answer too?. *Current biology*, *27*(14), R713-R715.

[183] Li, J., & Chua, C. S., 2003, Transductive inference for color-based particle filter tracking. In *Proceedings 2003 International Conference on Image Processing (Cat. No. 03CH37429)* (Vol. 3, pp. III-949). IEEE.

[184] Mimini, V., Sykacek, E., Syed Hashim, S. N. A., Holzweber, J., Hettegger, H., Fackler, K., & Rosenau, T., 2019, Compatibility of kraft lignin, organosolv lignin and

lignosulfonate with PLA in 3D printing. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, *39*(1), 14-30.

[185] Tanase-Opedal, M., Espinosa, E., Rodríguez, A., & Chinga-Carrasco, G., 2019, Lignin: A biopolymer from forestry biomass for biocomposites and 3D printing. *Materials*, *12*(18), 3006.

[186] Sain, M., & Panthapulakkal, S., 2006, Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization. *Industrial crops and products*, *23*(1), 1-8.

[187] Melinte, V., Buruiana, T., Moraru, I. D., & Buruiana, E. C., 2011, Silver-polymer composite materials with antibacterıal properties. *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, *6*(1).

[188] Yang, W., Fortunati, E., Dominici, F., Giovanale, G., Mazzaglia, A., Balestra, G. M., & Puglia, D., 2016, Synergic effect of cellulose and lignin nanostructures in PLA based systems for food antibacterial packaging. *European Polymer Journal*, *79*, 1-12.

[189] Ji, A., Zhang, S., Bhagia, S., Yoo, C. G., & Ragauskas, A. J., 2020, 3D printing of biomass-derived composites: application and characterization approaches. *RSC advances*, *10*(37), 21698-21723.

[190] LeVan, S. L., 1989, Thermal degradation, Concise Encyclopedia of Wood and Woodbased Materials.

[191] Kim, K.J., Sung, W.S., Suh, B.K., Moon, S.K., Choi, J.S., Kim, J.G., Lee, D.G., 2009, Antifungal Activity and Mode of Action of Silver Nanoparticles on *Candida albicans*. *Biometals*, 22, 235-242. http://dx.doi.org/10.1007/s10534-008-9159-2.

[192] Devi, M. I., Nallamuthu, N., Rajini, N., Rajulu, A. V., Ram, N. H., & Siengchin, S., 2018, Cellulose hybrid nanocomposites using Napier grass fibers with in situ generated silver nanoparticles as fillers for antibacterial applications. *International journal of biological macromolecules*, *118*, 99-106.

[193] Khan, B. A., Chevali, V. S., Na, H., Zhu, J., Warner, P., & Wang, H., 2016, Processing and properties of antibacterial silver nanoparticle-loaded hemp hurd/poly (lactic acid) biocomposites. *Composites Part B: Engineering*, *100*, 10-18.

[194] Abdallah, B. M., & Ali, E. M., 2021, Green synthesis of silver nanoparticles using the Lotus lalambensis aqueous leaf extract and their anti-candidal activity against oral candidiasis. *ACS omega*, *6*(12), 8151-8162.

[195] Wangchuk, N.P., Nisalak, P., Thaweboon, B., Thawboon, S., Sawaengkit, P., 2017, Antimicrobial property of hydrocolloid impression material incorporated with silver nanoparticles against *staphylococcus aureus*. *MATEC Web of Conferences* 95, 01001.

[196] Domènech, B., Muñoz, M., Muraviev, D. N., & Macanás, J., 2013, Polymer-silver nanocomposites as antibacterial materials. *Microbial pathogens and strategies for combating them: science, technology and education. Badajoz: Formatex*, 630-640.

[197] Srikar, S.K., Giri, D.D., Pal, D.B., Mishra, P.K., Upadhyay, S.N., 2016, Green synthesis of silver nanoparticles: A review. http://dx.doi.org/10.4236/gsc.2016.61004.

[198] Chieng, B. W., Ibrahim, N. A., Wan Yunus, W. M. Z., & Hussein, M. Z., 2013, Poly (lactic acid)/poly (ethylene glycol) polymer nanocomposites: Effects of graphene nanoplatelets. *Polymers*, *6*(1), 93-104.

[199] Kubovský, I., Kačíková, D., & Kačík, F., 2020, Structural changes of oak wood main components caused by thermal modification. *Polymers*, *12*(2), 485.

[200] Spiridon, I., Teaca, C. A.; Bodˇırlau, R., 2011, Structural changes evidenced by FTIR spectroscopy in cellulosic ˇ materials after pretreatment with ionic liquid and enzymatic hydrolysis. *BioResources*, 6, 400–413.

[201] Ricci, A., Olejar, K. J., Parpinello, G. P., Kilmartin, P. A., & Versari, A., 2015, Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in the characterization of tannins. *Applied Spectroscopy Reviews*, 50(5), 407-442.

[202] Bilgili, B., Karademir, F., Bozaci, E., Özdoğan, E., Ayhan, H., & Ayhan, F., 2016, Liquidambar orientalis mill. Leaf aqueous extract for the synthesis of silver nanoparticles and immobilization on textile fabrics for biomedical applications. *Textile and Apparel*, *26*(4), 421-429.

[203] Repellin, V.; Guyonnet, R., 2005, Evaluation of Heat Treated Wood Swelling by Differential Scanning Calorimetry in Relation with Chemical Composition. *Holzforschung* 59(1): 28-34.

[204] Borrega, M.; Karenlampi, P.P, 2010, Hygroscopicity of Heat-Treated Norway Spruce (Picea abies) wood. *Eur J Wood Prod* 68(2): 233-235. DOI 10.1007/s00107-0090371-8.

[205] Shinde, V. V., Jadhav, P. R., Kim, J. H., & Patil, P. S., 2013, One-step synthesis and characterization of anisotropic silver nanoparticles: application for enhanced antibacterial activity of natural fabric. *Journal of Materials Science*, *48*(24), 8393-8401.

[206] Goda, R. M., El-Baz, A. M., Khalaf, E. M., Alharbi, N. K., Elkhooly, T. A., & Shohayeb, M. M., 2022, Combating Bacterial Biofilm Formation in Urinary Catheter by Green Silver Nanoparticle. *Antibiotics*, *11*(4), 495.

[207] Sivaraman, S. K., Elango, I., Kumar, S., & Santhanam, V., 2009, A green protocol for room temperature synthesis of silver nanoparticles in seconds. *Current Science (00113891)*, *97*(7).

[207] Hammouda FM, El-Hawary SS, Kassem HA, Tawfik WA, Abdel Motaal AA, Nazif NM, El-Shamy, S. S., 2015, Hepatoprotective and Antioxidant Activities of Phenolic Compounds Isolated from Alpinia zerumbet (Pers.) B.L. grown in Egypt. *Res J Pharm Biol Chem Sci*. 2015;6:448.

[209] Prakash, P., Gnanaprakasam, P., Emmanuel, R., Arokiyaraj, S., & Saravanan, M., 2013, Green synthesis of silver nanoparticles from leaf extract of Mimusops elengi, Linn. for enhanced antibacterial activity against multi drug resistant clinical isolates. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 108, 255-259.

KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

☐ **Kurum izni gerekmektedir.**

☒ **Kurum izni gerekmemektedir.**

Elif YURTTAŞ
(İmza)