KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ(LAKTİK ASİT) ESASLI FİLMLERİN ISI VE BASINÇ YARDIMIYLA KENDİNE VE ETİLEN VİNİL ALKOL KOPOLİMERİNE YAPIŞMA DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS

Kimya Müh. Zeynep DİZDAR

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Danışman: Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ

KOCAELİ, 2012

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ(LAKTİK ASİT) ESASLI FİLMLERİN ISI VE BASINÇ YARDIMIYLA KENDİNE VE ETİLEN VİNİL ALKOL KOPOLİMERİNE YAPIŞMA DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Zeynep DİZDAR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 29 ARALIK 2011

Tezin Savunulduğu Tarih: 30 OCAK 2012

Tez Danışmanı
Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ
(.....)

Üye
Yrd.Doç.Dr. Hande D. ÇELEBİ
(.....)

Üye
Yrd.Doç.Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ
(.....)

KOCAELİ, 2012

TEŞEKKÜR

Çalışmamı tamamlamamda her zaman bilgi ve deneyimlerini paylaşan, içindeki araştırma ve çalışma tutkusunu, hevesini bize her fırsatta yansıtabilen, büyük bir sabırla yardımcı olan saygıdeğer bilim adamı, sevgili danışmanım Doç. Dr. Güralp Özkoç' a,

Çalışmamın her aşamasında tüm emeğiyle, kalbiyle yanımda olan sevgili dostum Dilek Turan' a

ve

bu süreçte emekleriyle, dostluklarıyla, bilgileriyle, sabırlarıyla varlıklarını hissettiren, desteklerini her daim yanımda tutan değerli, canım arkadaşlarıma ve çok sevdiğim aileme,

Son olarak bana içimdeki eğitim sevdasını hayata geçirmemi sağlayan, sabrıyla, gülen yüzüyle, bilgisiyle, örnek kişiliğiyle bana hep yardımcı olan sevgili müdürüm Sn. A.Erdem Tandırlı' ya ve bana bu çalışmayı yapmama izin veren Nuh Beton A.Ş. yönetimine

Teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR…… i
İÇİNDEKİLER…… ii
ŞEKİLLER DİZİNİ…… iv
TABLOLAR DİZİNİ…… vi
SİMGELER…… vii
ÖZET…… viii
İNGİLİZCE ÖZET…… ix
1. GİRİŞ…… 1
1.1. Biyobozunur Polimerler…… 2
1.2. Poli(laktik asit) PLA…… 5
1.2.1. Laktik asit ve PLA üretimi…… 6
1.2.2. PLA' nın özellikleri…… 10
1.2.3. PLA kullanım alanları…… 14
1.2.4. Ambalaj uygulamaları için PLA esaslı karışımlar ve nanokompozitler…… 15
1.3. Ambalajlama…… 22
1.3.1. Çok katmanlı filmler…… 23
1.3.2. Ambalaj üretiminde kullanılan teknikler…… 27
1.3.2.1. Laminasyon…… 27
1.3.2.2. Kaplamalar…… 28
1.3.2.3. Koekstrüzyon…… 29
1.4. Ambalaj Malzemelerinde Yapışma…… 30
1.4.1. Isı etkisi ile filmlerin kendi kendine yapışması (heat-seal)…… 30
1.4.2. Ambalaj sektöründe kullanılan yapıştırıcılar…… 33
1.5. Yapışma Dayanımı Ölçüm Teknikleri…… 34
1.6. Literatürde Çeşitli Filmlerin Kendilerine Yapışma Özelliklerinin İncelendiği Çalışmalar…… 35
2. TEZDE KULLANILAN DENEYSEL YÖNTEMLER HAKKINDA TEORİK BİLGİLER…… 39
2.1. Ekstrüzyon ve Film Çekme/Şişirme…… 39
2.2. Karakterizasyon Yöntemleri…… 42
2.2.1. Soyulma testi…… 42
2.2.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)…… 43
2.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)…… 44
3. MALZEMELER VE YÖNTEM…… 45
3.1. Malzemeler…… 48
3.2. Yöntem…… 50
3.2.1. Filmlerin üretimi…… 50
3.2.2. Filmlerin yapıştırılması…… 52
3.3. Karakterizasyon…… 54
3.3.1. Soyulma testi…… 54
3.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)…… 55
3.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)…… 55
3.3.4. Temas açısı ölçümleri…… 56
4. BULGULAR VE TARTIŞMA…… 57
4.1. Filmlerin Mekanik ve Termal Özellikleri…… 57
4.2. Temas Açısı Ölçümleri…… 60

4.3. Isıl Yapışma Davranışı ve Termodinamik Yapışma İşi (Work of Adhesion) Kavramıyla İlişkilendirilmesi…… 62
4.4. PLA Esaslı Filmlerin EVOH' a Yapışma Dayanımları ve Termodinamik Yapışma İşi (Work of Adhesion) Kavramıyla İlişkilendirilmesi……... 71
SONUÇLAR VE ÖNERİLER…….…… 77
KAYNAKLAR…… 79
EKLER……. 85
ÖZGEÇMİŞ……. 91

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: Biyobozunur malzemelerin geri dönüşümü…… 3
Şekil 1.2: Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması……. 4
Şekil 1.3: Laktik asitin kimyasal yapısı…….. 7
Şekil 1.4: PLA' nın polimerizasyon yöntemleri…… 7
Şekil 1.5: Laktid izomerlerin gösterimi……. 8
Şekil 1.6: Cargill Dow firmasının PLA üretimi…..…… 9
Şekil 1.7: Polimerlerin dalga boyu-geçirgenlik yüzde değerleri…..……... 11
Şekil 1.8: PLA ve ticari polimerlerin O_2 ve CO_2 geçirimlilik katsayıları…..…….. 13
Şekil 1.9: PLA ve ticari polimerlerin su buharı geçirimlilik katsayıları……..…... 13
Şekil 1.10: PLA uygulama alanları……..... 14
Şekil 1.11: Çok katmanlı filmlerin gösterimi…… 24
Şekil 1.12: EVOH polimerinin kimyasal gösterimi……... 25
Şekil 1.13: PVDC polimerinin kimyasal gösterimi…….. 26
Şekil 1.14: Koekstrüzyon yöntemi…… 29
Şekil 1.15: Isıl yapışma eğrisi……..……. 32
Şekil 1.16: Isıl yapışmanın aşamaları……. 32
Şekil 1.17: Lamine filmlerin şematik gösterimi a) biyobozunur olmayan
b) biyobozunur olan……..…… 37
Şekil 2.1: Ekstrüder bölümleri……. 39
Şekil 2.2: Ekstrüzyonla film şişirme yöntemi…..…….. 41
Şekil 2.3: Düz film ekstrüzyonu…….. 41
Şekil 2.4: Soyulma testi a) 90^o, b) 180^o……..... 42
Şekil 2.5: Kuvvet-deformasyon eğrisi…… 42
Şekil 2.6: DSC' nin şematik gösterimi…….. 43
Şekil 2.7: DSC termogramı örneği……. 44
Şekil 2.8: SEM' in şematik gösterimi……. 45
Şekil 2.9: Temas açısı gösterimi…… 46
Şekil 3.1: Deney düzeneği…….. 50
Şekil 3.2: Filmlerin üretildiği sistem……... 51
Şekil 3.3: Sıcak pres…… 53
Şekil 3.4: Çalışmanın aşamaları…… 53
Şekil 3.5: Filmlerin katmanları a) EVOH ile yapışabilme, b) Isıl yapışma……... 54
Şekil 3.6: Soyulma testi yapılan film……. 55
Şekil 3.7: Mettler Toledo marka DSC 1 Star System model DSC cihazı…… 55
Şekil 3.8: Temas açısı ölçümü ve hesaplanmasında kullanılan program……... 56
Şekil 4.1: Filmlerin yüzey enerji değerlerinin karşılaştırılması…….. 61
Şekil 4.2: Saf PLA' nın ısıl yapışma eğrisi…… 64
Şekil 4.3: PLA/Kil filmlerinin ısıl yapışma eğrisi……..…… 65
Şekil 4.4: Isı etkisiyle film yüzeyine göç eden PEG' in oluşturduğu tabakanın
SEM görüntüsü…….. 65
Şekil 4.5: PLA/PEG/Kil filmlerinin ısıl yapışma eğrisi...…… 65
Şekil 4.6: PLA/EEA-MAH filmlerinin ısıl yapışma eğrisi…… 66
Şekil 4.7: PLA/EMA-GMA filmlerinin ısıl yapışma eğrisi…… 66
Şekil 4.8: Soyulma testi sonucu oluşan saf PLA yüzeyi…….. 67
Şekil 4.9: Soyulma testi sonucu oluşan PLA/Kil yüzeyi……. 68
Şekil 4.10: Soyulma testi sonucu oluşan PLA/EEA-MAH yüzeyi……. 69

Şekil 4.11: Soyulma testi sonucu oluşan PLA/EMA-GMA yüzeyi…… 69
Şekil 4.12: Soyulma dayanımına karşı termodinamik yapışma dayanımının değişimi……. 71
Şekil 4.13: PLA/PEG/PU/EVOH filmlerinin PLA/PEG tarafı ayrılma yüzeyi..… 73
Şekil 4.14: PLA/PEG/Kil/PU/EVOH filmlerinin PLA/PEG/Kil tarafı ayrılma yüzeyi……... 74
Şekil 4.15: PLA/Kil/PU/EVOH filmlerinin PLA/Kil tarafı ayrılma yüzeyleri……... 74
Şekil 4.16: Organokilin ara yüzeyde yapışmaya katkısının katkılı şematik gösterimi……. 75
Şekil 4.17: PLA/EEA-MAH/PU/EVOH filmlerinin PLA/EEA-MAH tarafı ayrılma yüzeyi……... 75
Şekil 4.18: PLA/EMA-GMA/PU/EVOH filmlerinin PLA/EMA-GMA tarafı ayrılma yüzeyi……... 75

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1: PLA' nın %L miktarına göre özellikleri……. 11
Tablo 1.2: PLA' nın fiziksel özellikleri…….. 12
Tablo 1.3: PLA' nın mekanik özellikleri…… 12
Tablo 1.4: PLA' nın % kullanım miktarları…….. 14
Tablo 1.5: EVOH kopolimerinin özellikleri…… 26
Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan malzemeler…….. 49
Tablo 3.2: Çalışmada kullanılan EVOH' un özellikleri…… 49
Tablo 3.3: Poliüretan esaslı yapıştırıcının özellikleri…….. 49
Tablo 3.4: Poli(vinil asetat) esaslı yapıştırıcının özellikleri…….. 49
Tablo 3.5: Hazırlanan filmlerin ısıl yapışma testi sıcaklık aralığı…….. 52
Tablo 4.1: Filmlerin mekanik özellikleri……. 58
Tablo 4.2: Filmlerin DSC analizi ile belirlenmiş termal geçiş değerleri…… 59
Tablo 4.3: Gösterge sıvılarının filmlerin yüzeyinde oluşturdukları ortalama temas açıları…….. 60
Tablo 4.4: Filmlerin yüzey enerji bileşenleri……. 62
Tablo 4.5: Filmlerin ısıl yapışma eğrilerinden elde edilmiş yapışma başlangıç sıcaklığı (T_{si}) ve plato bölgesi başlangıç sıcaklığı (T_{pi}) değerleri…... 63
Tablo 4.6: Filmlerin ısıl yapışma dayanım değerleri……... 67
Tablo 4.7: Filmlerin ısıl yapışma sonucunda oluşturdukları yapışma işi……. 71
Tablo 4.8: EVOH, PU ve PVAc' nin temas açıları……... 72
Tablo 4.9: Filmlerin yapıştırıcı türüne bağlı olarak EVOH' a yapışma dayanımları……. 72
Tablo 4.10: Filmlerin EVOH' a yapışma işi değerleri…….. 76

SİMGELER

ASTM	:Amerikan Test ve Malzeme Standartı
DSC	:Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
SEM	:Taramalı elektron mikroskobu
T_m	:Erime noktası (^oC)
T_c	:Kristalizasyon sıcaklığı (^oC)
T_g	:Camsı geçiş sıcaklığı ($^\circ C$)
T_{si}	:Isıl yapışma başlangıç sıcaklığı (^oC)
T_{pi}	:Plato bölgesi yapışma sıcaklığı ($^\circ C$)
θ	:Temas açısı ($^\circ$)
Γ	:Yüzey gerilimi (mJ/m)
W_a	:Yapışma işi (N/cm)
ρ	:Yoğunluk (gr/cm^3)

POLİ(LAKTİK ASİT) ESASLI FİLMLERİN ISI VE BASINÇ YARDIMIYLA KENDİNE VE ETİLEN VİNİL ALKOL KOPOLİMERİNE YAPIŞMA DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Zeynep DİZDAR

Anahtar Kelimeler: Poli(laktik asit) (PLA), Isıl Yapışma, Çok Katmanlı Filmler, Poli(etilen-ko-vinil alkol) (EVOH), Yüzey Özellikleri

Özet: Günümüzde ambalajlamada kullanılacak polimerlerin biyobozunur olması petrol türevli olan ve kullanımları sonrasında büyük bir atık problemi oluşturan polimerlere göre tercih edilmektedir. Biyobozunur polimerlerden poli(laktik asit) (PLA), sürdürülebilir kaynaklardan elde edilebilmesi, performans özelliklerinin nispeten üstün oluşu ve ekonomik olarak üretilmesi gibi nedenlerle endüstriyel öneme sahiptir. Bu çalışmanın amacı, PLA esaslı filmlerin ısı yardımıyla kendilerine ve yapıştırıcı yardımıyla bariyer film poli(etilen-ko-vinil alkol) (EVOH)' a yapışabilme özelliklerinin soyulma testleri ve yapışma enerjisi kavramlarıyla incelenmesidir. Çalışmada saf PLA, poli(etilen glikol) (PEG) ile plastikleştirilmiş PLA (PLA/PEG), PLA/Kil ve PLA/PEG/Kil nanokompozit filmleri ve PLA/poli(etilen-ko-etilakrilat-g-maleik anhidrit) (EEA-MAH) ve PLA/poli(etilen-ko-metil akrilat-graft-glisidil metakrilat) (EMA-GMA) elastomer takviyeli karışımlarının hazırlanmasında eriyik harmanlama ve eriyikten film çekme yöntemleri kullanılmıştır. Öncelikle filmlerin mekanik, termal ve yüzey özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan filmlerin kendine yapışma özelliklerinin belirlenmesi için sabit basınçta farklı sıcaklık ve sürelerde yapıştırma işlemi yapılmış, elde edilen filmlere uygulanan soyulma testleri uygulanarak sıcaklık-yapışma eğrileri elde edilmiştir. Bu filmlerin bariyer film olarak kullanılan EVOH' a yapıştırılması amacıyla ise poliüretan (PU) ve poli(vinil asetat) (PVAc) esaslı iki endüstriyel yapıştırıcı sabit oranlarda kullanılmış, yapışma dayanımları ölçülmüş, yüzey özellikleriyle ilişkilendirilmeye çalışılmıştır. Saf PLA' ya kil ilavesinin modülünü, PEG ilavesinin kopmadaki uzama miktarını ve elastomerlerin çekme dayanımını arttırdığını göstermiştir. PLA/PEG, PLA/PEG/Kil ve PLA/elastomer karışımları saf PLA ile karşılaştırıldığında termal özelliklerinin iyileştiği görülmüştür. Saf PLA' ya kıyasla diğer filmlerin ısıl yapışma başlangıç sıcaklık değerlerinin yüksek olduğu görülmüştür. Bunun yanında bu filmlerin ısıl yapışma dayanımları saf PLA' ya kıyasla gelişmiştir. Çalışmanın ikinci kısmını oluşturan PLA esaslı film/yapıştırıcı/EVOH çok katmanlı filmlerinde yapıştırıcı türünün istenilen yapışma değerinin eldesi bakımından çok önemli olduğu görülmüştür.

INVESTIGATION OF SEAL BEHAVIOUR AND ADHESION TO ETHYLENE VINYL ALCOHOL COPOLYMER OF POLY(LACTIC ACID) BASED FILMS BY THE HELP OF HEAT AND PRESSURE

Zeynep DİZDAR

Keywords: Poly(lactic acid) (PLA), Heat Seal, Multi-layer Films, Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) (EVOH), Surface Properties

Abstract: Nowadays, the use of biodegradable polymers in packaging is preferred instead of petrochemical polymers, which cause a solid-waste problem as their bench life ends. Poly(lactic acid) (PLA), a biodegradable polymer, attracts industrial interest because of its performance and efficient production. The aim of this study is to investigate the properties of heat sealing and adhesion behavior of PLA based packaging films (neat-PLA, poly(ethylene glycol) (PEG) plasticized PLA, their organoclay based nanocomposites and epoxide or maleic anhydride modified ethylene acrylate copolymer blends of PLA) to poly(ethylene-co-vinyl alcohol) (EVOH) barrier film by performing mechanical tests and thermodynamic adhesion theory concept. All the samples were prepared by melt compounding and molten film casting process. First of all, the mechanical, thermal and surface properties of PLA based films were examined. In order to determine the heat seal behavior, the sealing was carried out at constant pressure and dwell-time at varying temperatures. The seal curves of films were obtained via peel tests. The adhesion behavior of PLA based films to EVOH were examined by peel tests and work of adhesion approach as a function of polyurethane or poly(vinyl acetate) adhesives. The results showed that the addition of clay to the PLA increased, the addition of PEG decreased the modulus of the films. In comparison to neat-PLA, the seal initiation temperature of all other films was higher. On the other hand, the seal strength of these films were higher that that of neat-PLA. It was obtained from the second part of the study that the adhesive type is the most important factor in achieving desired adhesion.

1. GİRİŞ

Kağıt, karton, cam, polimer, seramik, metal, ahşap, silikon gibi malzemeler yıllardır ambalaj malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Bu malzemelerden polimerlerin son yıllarda ambalaj sektöründe kullanımı sürekli artış göstermektedir. Polimerlerin diğer geleneksel ambalaj malzemelerine göre hafiflik, değişken bariyer özellikleri, baskıya uygunluk, yapışabilirlik ve işlenme kolaylığı gibi birçok avantajı bulunmaktadır. Ancak bu avantajlarının yanında birçoğunun petrol türevli olması, bu malzemelerin degredasyona dayanıklı olmasını ve bunun sonucunda da bu malzemelerin kullanım sonrası büyük bir atık potansiyeline sahip olmasını beraberinde getirmektedir. Bu dezavantajlarından dolayı plastik ambalaj malzemelerinin çevre kirliğine olan etkilerinin azaltılmasına çözüm olarak biyobozunur malzemelerin ambalaj sektöründe kullanımı özellikle gelişmiş ülkelerde yaygınlaşmaktadır.

Bir ambalajdaki beklentiler, gelişmiş bariyer özellikleri, ısıl kararlılık, dış etkenlere karşı yüksek direnç, hafif, ucuz ama dayanıklı olması, daha iyi görünüme sahip olması, yangına karşı dirençli olması, ürünün izlenebilirliği gibi belirtilmektedir. Bu beklentilerden dolayı ambalajın tasarımı dikkat edilmesi gereken bir konudur. Ambalajın vaktinden önce ya da kazara açılmasını önlemek ve ambalajın istenildiği zaman kolayca açılabilmesini sağlamak gibi birbirine karşıt iki şartın ayarlanması ambalaj tasarımında önemli yer tutan yapışma olayı ile alakalıdır. Ulusal Gıda Üreticileri Derneği (NFPA-National Food Processors Association), ambalajda yapışan bölgedeki sızıntılar ve yapışmanın tam sağlanamaması gibi önemli sorunların tüketici açısından büyük problemlere neden olacağını belirtmektedir.

Bu çalışmada, literatürdeki diğer çalışmalardan farklı olarak biyobozunur polimer olan poli(laktik asit) (PLA) ve PLA esaslı farklı kombinasyonlara sahip potansiyel ambalaj filmlerinin ısıl yapışma eğrilerinin oluşturulması, ısıl yapışma mekanizmalarının anlaşılması ve bu filmlerin çok katmanlı ambalaj üretiminde çokça kullanılan bir bariyer film olan poli(etilen-ko-vinil alkol) EVOH' a yapışabilme özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

Bu tezde; Bölüm 1' de, biyobozunur polimerler, PLA üretimi, özellikleri ve diğer ambalaj malzemeleriyle karşılaştırılması, kullanım alanları, ambalajlama, ambalajlamada yapışma olayı hakkında genel bilgiler verilmiştir. Bölüm 2' de numune üretimi ve karakterizasyonunda kullanılacak yöntemler hakkında teorik bilgi verilmiştir. Bölüm 3' te, öncelikli olarak çalışmada kullanılan malzemeler, yöntemler ve deneysel tasarım hakkında bilgiler verilmiştir. Bölüm 4' te ise deneyseller sonucunda elde edilen bulgular verilmiş ve sebep-sonuç ilişkileri tartışılmıştır. Son olarak bölüm 5' te elde edilen sonuçlar derlenmiş ve öneriler getirilmiştir.

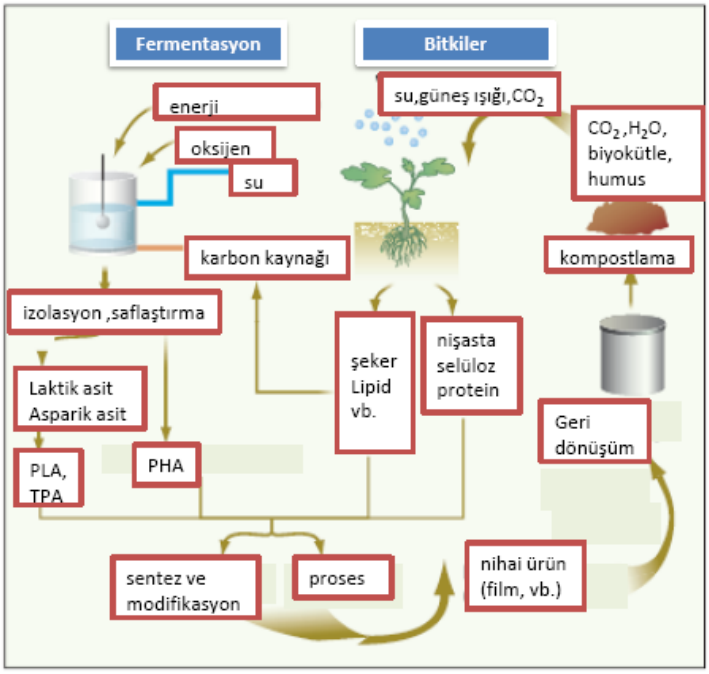
1.1. Biyobozunur Polimerler

Yeryüzündeki canlı varlıkların yaşam alanları oldukça sınırlıdır. Bu alanlar etrafa yayılmış plastik atıklar ile kirletilmektedir. Özellikle gıda sanayisinde ambalaj malzemesi olarak kullanılan plastiklerin doğada uzun süre bozunmadan kalması, çevre kirliliğinin en önemli nedenlerinden biridir. Günümüzde ambalaj malzemesi olarak genellikle petrol türevli polietilen, polipropilen, polistiren v.b. gibi plastik malzemeler tercih edilmekte olup, üretimleri petrol bağımlılığı yaratmaktadır. Avrupa Birliği kriterlerine göre kullanılan ambalaj malzemelerine geri dönüşümlü olma veya biyobozunur olma zorunluluğu getirilmiştir [1]. Geri dönüşümlü malzemelerin yeniden kullanımları için uygulanan işlemler sonucu malzemelerin yapıları değişmekte ve ilk kullanımdaki özelliklerini yeniden kazanamamaktadırlar. Ayrıca geri dönüşüm sırasında harcanan fosil yakıt enerjisi ve emisyon da çevre üzerinde negatif etkiye sahiptir. Bu nedenle, son yıllarda başlatılan çalışmalar sayesinde klasik plastik malzemeler ile rekabet edebilecek alternatif malzemeler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Buna alternatif olarak geliştirilen malzemeler biyobozunur malzemelerdir [1].

Biyobozunur polimerler farklı gruplar tarafından farklı şekillerde tanımlanmaktadır. Bazı bilim adamlarına göre biyobozunur polimerler, biyolojik ya da biyokimyasal işlemlerin gerçekleştiği herhangi bir biyolojik ortamda polimerlerin bozunması olarak ifade edilmektedir [2]. Ancak kabul edilen genel ifadeyle biyobozunur malzemeler toprak, kanalizasyon gibi mikrobiyolojik olarak aktif yerlere atıldıkları zaman CO_2, CH_4, N_2 gibi gazlar, su, tuzlar, mineraller ve organik atıklara dönüşen malzemelerdir. ASTM 6400 – 69 standardına göre biyobozunur plastik; bakteri, alg, mantar gibi

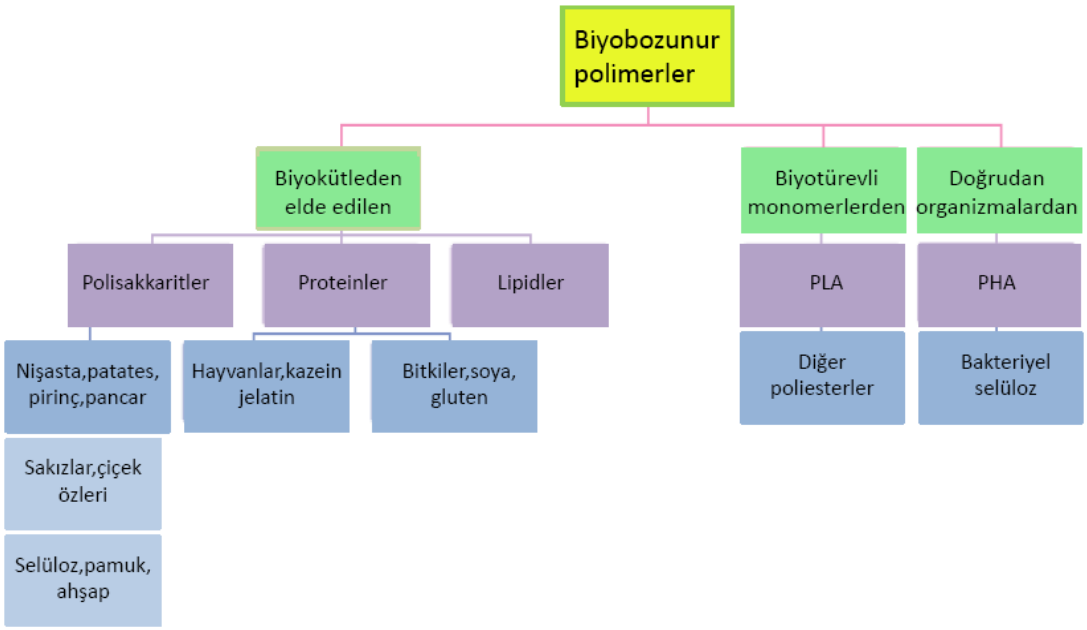
mikroorganizmaların oluşturduğu doğal yollar sonucunda bozunabilen malzemeler şeklinde tanımlanmaktadır [1].

Biyobozunur polimerlerin, biyolojik proseslerle gerçekleşen geri dönüşüm süreci Şekil 1.1' de gösterilmektedir. Biyobozunur polimerlerin bazı türleri tarım ürünlerinden elde edilen karbonhidratların fermantasyonuyla elde edilmektedir. Ömrünü tamamlayan biyobozunur plastikler ısı, basınç ve mikroorganizmaların yardımıyla parçalanabilmektedir. Bu süreçteki kompostlama işlemi, organik malzemelerin ayrışarak humus adı verilen toprak türü bir madde haline geldiği doğal bir süreçtir. Ayrışma bakteri, mantar ve mikro-organizmalar tarafından sağlanmaktadır. Söz konusu süreçte mikroorganizmaların gıda kaynağı bu organik maddelerdir. Bozunma sonucu CO_2 üretilmekte ve son ürün olarak humusu ortaya çıkarmaktadır [1,3].



Şekil 1.1: Biyobozunur malzemelerin geri dönüşümü [3]

Biyobozunur polimerler sentezlendiği kaynağa göre genel olarak 3 temel grupta incelenmektedir; biyokütle, biyotürevli monomerler ve doğrudan organizmalar (Şekil 1.2). Biyotürevli monomerlerden elde edilen PLA Bölüm 1.2' de detaylı olarak incelenecektir [2, 4].



Şekil 1.2: Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması [4]

Biyokütle kaynaklı polimerler, doğada kendiliğinden oluşan polimerlerdir. Canlıların hareketlilik, yaşlanma, duyu gibi özelliklerinden sorumlu olan bu polimerlere biyopolimerler denilmektedir. Şekil 1.2' den görüldüğü gibi proteinler, polisakkaritler, lipitler bu sınıflandırmada yerini almıştır [2]. Protein molekülleri yüzlerce aminoasitin peptid bağları ile birbirine bağlanması ile meydana gelmektedir. Proteinlere örnek olarak; biyolojik katalizörler (enzimler), büyüme faktörleri, reseptörler, yün, deri, ipek, saç, kollajen, jelatin, elastin, aktin vb. yapıtaşları, hormonlar, toksinler verilebilir [5]. Genel formülü $C_nH_{2n}O_n$ şeklinde olan polihidroksi aldehit ve polihidroksi ketonlara karbonhidrat denilmektedir. Bir karbonhidrat molekülü sadece bir tek aldehit veya keton grubundan oluşuyorsa buna monosakkarit denilmektedir. Çok sayıda monosakkarit birimlerinin birbirleriyle oksijen köprüleriyle birleşmesinden oluşan yapılara ise polisakkarit denilmektedir. Bu gruba örnek olarak; bitki ve bazı yüksek organizmaların yapı elemanları (selüloz, çitin), enerji sağlayıcı maddeler (nişasta, glikojen), molekül tanıma (kan grupları), bakteri salgıları verilebilir [6]. Yağ asitleri (lipitler), mikroorganizmaların enerji depolama maddeleri olarak görev yapmaktadır.

Doğrudan organizmalar tarafından üretilen biyobozunur polimerlere örnek olarak genel ismi poli(3-hidroksialkanoat) (PHA) olan bakteriyel poliesterler verilebilir. PHA, mikroorganizmalar tarafından uygun olmayan üreme koşullarında sentezlenmektedir. Bakteri, N_2, O_2, K^+, $Mg^{2+,3-}$ gibi bir besi ortamı ve asetik asit, alkanoik asit gibi bir karbon kaynağının bulunduğu uygun sıcaklıklarda çoğalarak

büyümektedir. Bu besinlerden en azından birinin eksikliğinde ve karbon kaynağı fazlalığında hücre içinde daha sonra kullanabilmek amacıyla enerji kaynağı olarak poliester depo edilmektedir [1,2,5,6]. PP ile benzer özellikler gösteren PHA' ların en önemli üyesi poli(hidroksibütirat) (PHB)' dır. PHB kristal yapılı, zayıf mekanik özellik sergileyen, maliyeti yüksek bir malzemedir. Günümüzde bazı ülkelerde PHA esaslı şişe ve film üretimleri yapılmakta olup yoğurt ve benzeri ürün kapları olarak kullanımı için araştırmalar devam etmektedir. PHA' lar toprakta ve denizde bulunan bakteri ve mantarlara maruz kaldığında bozulmaktadırlar. Söz konusu süreç sırasında mikroorganizmalar plastik yüzeyde gelişerek enzim salgılamakta ve böylece bozunma başlamaktadır [1,4].

Yukarıda anlatılan biyobozunur polimerlerden, petrol türevli polimerlere alternatif olarak poli(etilen tereftalat) PET ve PS' e benzer özelliklerinden dolayı poli(laktik asit) (PLA)' ya olan ilgi artmaktadır [5].

1.2. Poli(laktik asit) (PLA)

Polimerik malzemelerin özellikleri, bilim ve mühendislik çalışmalarının bu malzemelerin buluş, geliştirme ve değişiklikleri üzerine yönelmesini sağlamaktadır. Bölüm 1.1' de de bahsedildiği üzere son zamanlarda, petrol türevleri polimerler ile ilgili olan çevresel kaygılar ve sürdürülebilirlik sorunlarından dolayı biyolojik olarak parçalanabilen ve yenilenebilir kaynaklı polimerlere ilgi artmaktadır. Biyobozunur polimerlerden olan PLA, sentetik ambalaj malzemesi olarak geliştirilen yeni alternatiflerden biridir [7].

Laktit üretiminden PLA' nın geliştirilmesi konulu ilk yayın 1893 yılında Bischoff ve Walden tarafından yapılmıştır. Laktik asitten düşük molekül ağırlıklı PLA üretimine öncülük eden ilk çalışma 1932 yılında Carothers tarafından yapılmıştır. 1954 yılında DuPont de Nemours ve Ethicon cerrahi iplik, implant gibi tıbbi uygulamalarda poli(laktik asitin) satışına başlamıştır. PLA' nın yüksek üretim maliyeti, 1980' lerin sonuna kadar bu polimerlerin tıp alanı dışında uygulanabilirliğini sınırlamıştır. Proses teknolojisindeki önemli gelişmeler, laktik asit üretim maliyetlerini düşürmüş ve poli(laktik asit) (PLA)' nın ticari ölçekte tıp dışındaki farklı alanlarda uygulama yolunu açmıştır. 1992 yılında Shimadzu A.Ş. ve Kanebo Gohsen Ltd. Japon firmaları laboratuar ölçekli olarak eriyikten çekme yöntemiyle PLA liflerini üretmiştir. 1994

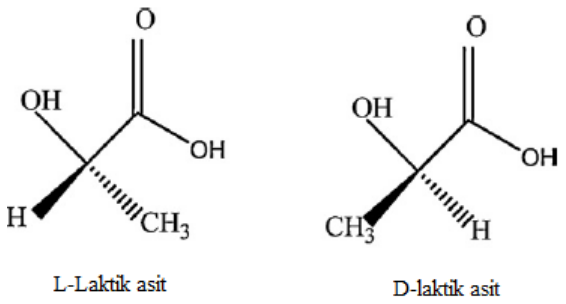
yılında ise Lactron ticari adı altında PLA liflerinin büyük ölçekli ticari üretimine başlanmıştır. Fransız firma Fiber-web ise 1997 yılında Deposa ticari adı altında PLA lifleri üretmiştir. 2002 yılında Cargill Dow LLC, NatureWorks ticari adıyla nişastadan ticari PLA üretimine 140.000 ton/yıl kapasiteyle başlamıştır. 2005 yılında Dow, payını Cargill' e satmıştır ve PLA üretimine NatureWorks LLC olarak devam edilmiştir. Biyoteknolojinin ve kimyanın bilimlerinin birleşimi olan biyobozunur polimerlerin üretimi gelecekteki diğer birçok kimyasal sürecin geliştirilmesi için önemli bir stratejidir [7,8].

PLA, laktik asitten (2-hidroksi propiyonik asit) sentezlenen bir polimerdir. PLA üretiminin diğer polimerlere göre birçok avantajı vardır:

- Mısır gibi yenilenebilir tarım kaynaklarından üretilmesi,
- %20 – 30 daha fazla enerji tasarrufu sağlaması,
- Düşük CO_2 salınımı,
- Geri dönüşüm ve kompostlanma özelliğine sahip olması,
- Tarım ekonomisine yardımcı olması,
- Polimerin yapısı, istenilen fiziksel ve mekanik özelliklere göre yapılandırılabilmesi [8,9].

1.2.1. Laktik asit ve PLA üretimi

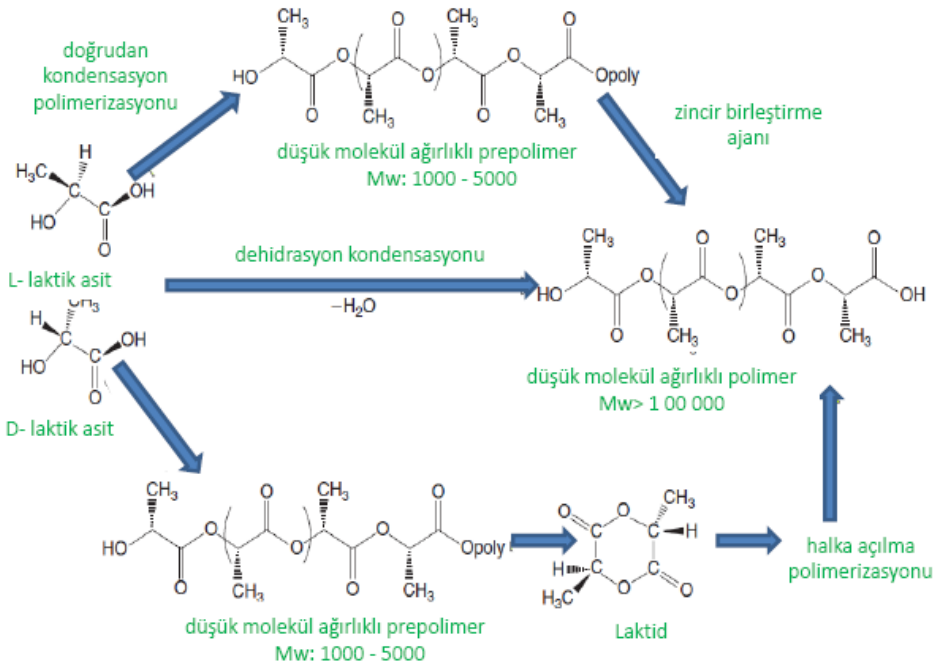
PLA' nın temel yapısal birimi laktik asittir. Kimyasal olarak alfa veya 2-hidroksipropiyonik asit olarak adlandırılan laktik asit, karbonhidrat fermantasyonu ya da kimyasal sentezle üretilmektedir. Laktik asit; asit grubunun yanındaki karbon atomunda bir hidroksil grubu olan alfa hidroksi asittir. Eğer hidroksil grubu, asit grubunun ikinci karbonunda ise bu durum beta-hidroksi asit olarak adlandırılmaktadır. Merkezi karbon atomu; dört farklı gruba bağlandığından laktik asit, D (dextro) ve L (levo) olmak üzere iki tane optik izomeri oluşturmaktadır. L-laktik asit polarize ışığı saat yönünde, D-laktik asit saat yönünün tersi yönünde dönmektedir. L (+) ve D (-) izomerleri bakteriyel sistemlerde üretilmektedir. Bu izomerlerden sadece L formu hayvansal metabolizmada yer almaktadır. Şekil 1.3, L ve D laktik asitin kimyasal yapısını göstermektedir [10].



Şekil 1.3: Laktik asitin kimyasal yapısı [7]

Laktik asit çoğunlukla karbonhidratların bakteriyel fermantasyonu ile üretilmektedir. Laktik asit eldesi sırasındaki fermantasyon prosesi, bakteri türüne göre sınıflandırılabilmektedir. Bakteriyel fermantasyon prosesinde mısır nişastasının laktik aside dönüştürülmesinde kullanılan bakteri çoğunlukla Lactobacilli' dir. Bu proses sonucundaki laktik asit büyük oranda L formundadır (%99,5 L- izomer ve %0,5 D- izomer) [11,12].

Laktik asitin polimerizasyonuyla PLA üretimi, doğrudan polikondenzasyon yöntemi ile yapılabilmektedir. Alternatif olarak, azeotropik kondenzasyon polimerizasyonu ve laktik asitin siklik dimeri olan laktid monomerinin katalitik halka açılma polimerizasyonu yöntemi vardır. Poli(laktik asit) üretimi için uygulanan polimerizasyon yöntemleri Şekil 1.4' te özetlenmektedir.



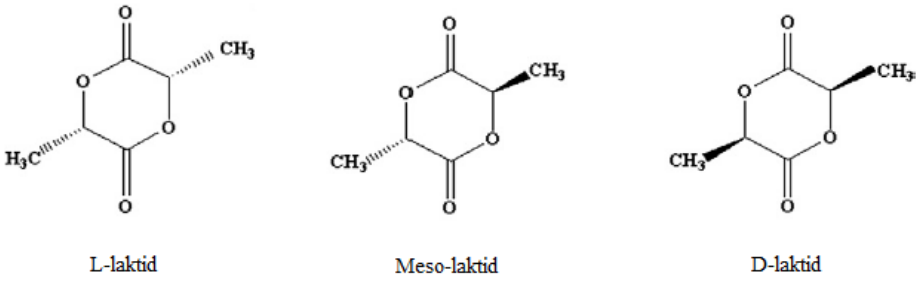
Şekil 1.4: PLA' nın polimerizasyon yöntemleri [13]

Doğrudan polikondenzasyon yöntemi; süspansiyon ve eriyik polimerizasyonlarını içermektedir ve PLA üretiminde kullanılan en düşük maliyetli prosestir. Ancak polimerizasyon süresi uzundur. Kondenzasyonda oluşan suyun uzaklaştırılması için yüksek sıcaklık ve vakum gerekmektedir. Bu polimerizasyon yöntemiyle düşük molekül ağırlıklı (Mn değeri yaklaşık 3000), kırılgan, camsı bir polimer eldesi mümkündür. Bu nedenle polimerin molekül ağırlığını arttıran zincir birleştirme ajanlarının veya karbonil diimizadol gibi esterifikasyon düzenleyicilerin kullanılması gerekmektedir. Aksi halde birçok uygulamada istenilen özellikler sağlanamamaktadır. Bu düzenleyiciler, PLA' nın molekül ağırlığını yükseltmekte ancak reaksiyonda yan ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır. Sözü geçen polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen polimer; viskoz polimer eriyiği, su varlığı, safsızlıklar ve reaktif son grupların az olması nedeniyle düşük molekül ağırlığına sahiptir. Doğrudan polikondenzasyon yöntemi düşük molekül ağırlıklı PLA' nın özelliklerinin yetersiz olması, solventin uzaklaştırılma zorunluluğu (yüksek basınç ve sıcaklık altında) ve optik olarak inaktif hale gelmesi gibi nedenlerden dolayı genellikle ticari üretimde tercih edilmemektedir [11,13].

Azeotropik kondenzasyon polimerizasyonu ile zincir birleştirme ajanları ya da düzenleyicileri kullanılmadan yüksek molekül ağırlıklı PLA elde edilebilmektedir. Bu prosesin genel metodu, kondenzasyon suyunu uzaklaştırmak için 130^{o}C' de 2-3 saat laktik asidin distilasyon basıncının azaltılmasını içermektedir. Daha sonrasında katalizör ilave edilmekte ve son olarak polimer saflaştırılmaktadır. Bu yöntemin dezavantajı; kullanılan katalizörün istenmeyen bozunmaya, kontrol dışı hidrolize neden olmasıdır.

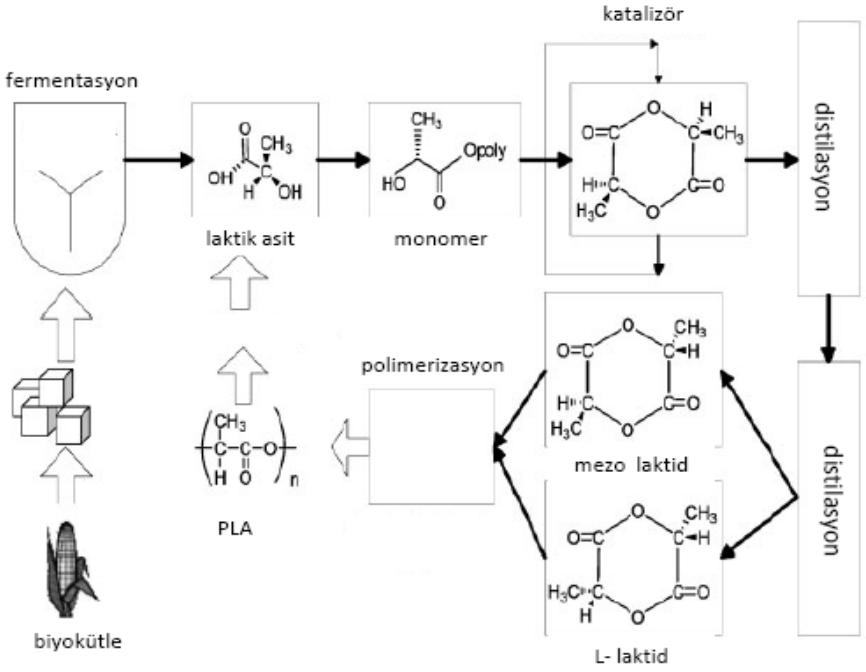
Yüksek molekül ağırlıklı PLA üretimi için yaygın olarak çeşitli katalizörlerin varlığında laktid monomerinin halka açılma polimerizasyonu kullanılmaktadır. Bu prosesin ilk adımında suyun uzaklaştırılmasıyla düşük molekül ağırlıklı prepolimer elde edilmektedir. Bu elde edilen prepolimere, siklik dimeri olan laktidi elde etmek için katalitik olarak depolimerizasyon yapılmaktadır. Başka bir deyişle; laktid monomeri, düşük molekül ağırlıklı PLA' nın depolimerizasyonuyla elde edilmektedir. Laktid distilasyon yolu ile saflaştırılmakta ve saflaştırılmış laktid prepolimerinden halka açılma polimerizasyonuyla PLA elde edilmektedir. Laktik asit kiral bir moleküldür: farklı steroizomerleri; L- izomeri ve D- izomeri olarak 2 farklı şekilde bulunmaktadır. Laktik asitin kimyasal senteziyle rasemik karışım (%50 L-, %50 D-) elde

edilmektedir. Fermantasyon yoluyla elde edilen laktik asit tipik olarak %95 L- izomer ve %5' de D- izomer içermektedir. Siklik laktid dimerinin üretimi sonucunda 3 potansiyel tip oluşmaktadır: D- laktid, L- laktid, mezo laktid (D-, L- laktid). Laktid izomerlerinin bulunma yüzdeleri, prepolimere, sıcaklığa, katalizöre bağlıdır. Laktid monomerlerinin sterokimyasal bileşimi, polimerin son özelliklerinin belirlenmesinde etkili olmaktadır. Şekil 1.5' de laktid izomerleri gösterilmektedir.



Şekil 1.5: Laktid izomerlerin gösterimi

Katalizör tipi ve konsantrasyonla birlikte zaman ve sıcaklığın kontrol edilmesi ile son polimerdeki D- ve L- laktik asit oranları kontrol edilmektedir. Laktidin halka açılma polimerizasyonu eriyik, yığın ya da süspansiyon polimerizasyonu ile yapılabilmektedir. Yüksek reaksiyon hızı, dönüşüm oranı ve molekül ağırlığı sağlaması sebebiyle genellikle başlatıcı olarak stannous octoate ($Sn(Oct)_2$) tercih edilmektedir [11,13,14]. Cargill Dow firmasının PLA üretiminin şematik gösterimi Şekil 1.6' da verilmektedir [11].



Şekil 1.6: Cargill Dow firmasının PLA üretimi [11]

1.2.2. PLA' nın özellikleri

PLA' nın bazı özellikleri sentetik termoplastiklere (mekanik dayanım, elastik geridönüşüm ve ısıl yapışma) benzerken bazı özellikleri de biyobazlı polimerlere (biyobozunurluk, bariyer özellikler, boyanabilirlik) benzemektedir.

PLA' nın erime noktası (T_e), mekanik dayanımı ve kristallik derecesi gibi özelliklerini, PLA polimerinin yapısı (L- laktik asit (LLL), D- laktik asit (DLL) veya L-, D- laktik asit (LDL) oranı) ve molekül ağırlığı (hidroksilik bileşimlerin ilavesi ile kontrol edilmekte) belirlemektedir. Diğer plastikler gibi PLA' nın son kullanım özellikleri harmanlama ve proses koşullarına bağlıdır. D- ve L- laktid oranı polimerin morfolojisini belirlemekte ve buna göre PLA amorf ya da %40 kristaliniteyle üretilebilmektedir. PLA %93 veya üzeri L- laktid asit bileşiminde yarı kristal bir yapı sergilerken, %50-93 arası L- laktid asit bileşiminde ise amorf yapı özelliği sergilemektedir. Bunun sonucu olarak polimerin sertliği ve dayanıklılığı açısından geniş bir değer aralığı oluşturulabilmektedir. Amorf PLA şeffaftır ve T_e' si yoktur. Rasemik PLA' nın ataktik, yüksek amorfluk ve optik olarak aktif olmama gibi özellikleri mevcuttur.

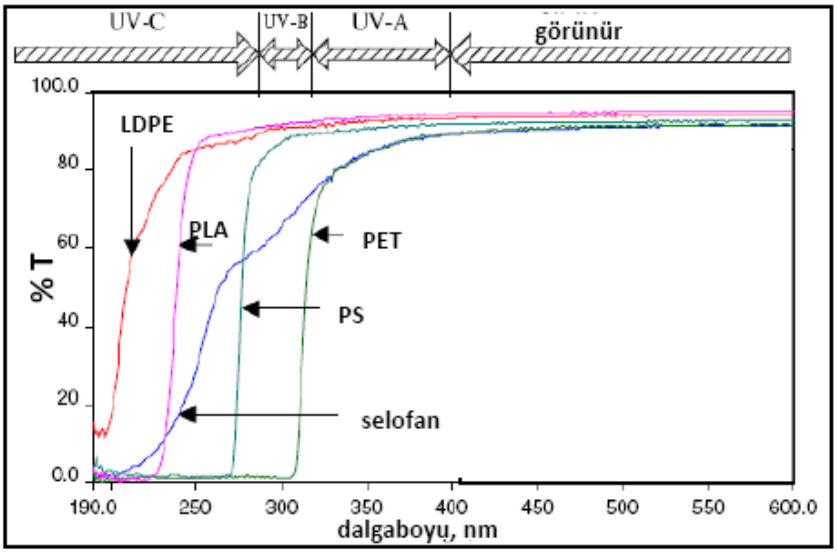
PLA sentezinde mutlaka mezo-laktid bulunmaktadır. Bu yüzden pratik olarak bütün PLA' lar L- ve D, L- laktid kopolimerlerinden oluşmaktadır. PLA' nın kristalinite derecesi ve T_e' si, azalan L- laktid birimleri ile azalmaktadır. PLA' nın L-laktid miktarına göre polimerin erime noktasının, camsı geçiş sıcaklığının, yoğunluğunun, entalpi miktarının değişimi Tablo 1.1' de verilmektedir. Kristalinitesi yüksek olan poli(laktik asitin) T_e' si 180-184^oC civarındadır. Amorf PLA için camsı geçiş sıcaklığı ($T_{g,}$ ^oC) en önemli parametredir. Çünkü polimer zincirlerinin hareketleri T_g' ni üst ve alt değerlerinde dramatik değişikliklere uğramaktadır. Yarı kristal PLA için T_g ve T_e değerlerinin her ikisi de PLA özelliklerini tahmin etmek için önemli fiziksel parametrelerdir. Erime noktası ve kristalinite derecesi, polimerin molar kütlesine, termal geçmişine ve saflığına bağlıdır.

Bölüm 1.1' de belirtildiği gibi PLA, ambalaj malzemesi olarak kullanılan petrol türevli diğer polimerlere (PS, PET, LDPE..vb.) kıyasla giderek artan bir talep oluşturmaktadır.

Tablo 1.1: PLA' nın %L miktarına göre özellikleri [12]

%L – laktid içeriği	T_g (°C)	T_e (°C)	ΔH_f (J/g)	ρ (gr/cm^3)
100,0	60,0	184,0	----	----
98,0	61,5	176,2	56,4	1,2577
92,2	60,3	158,5	35,8	1,2601
87,5	58,0	Amorf	Amorf	----
80,0	57,5	Amorf	Amorf	1,2614
45,0	49,2	Amorf	Amorf	1,2651

Ambalaj malzemesi olarak diğer ticari polimerlere göre özellikleri bakımından avantajları ve dezavantajları vardır. Örneğin; PLA filmlerinin ultraviyole ışık bariyer özelliği düşük yoğunluklu polietilene (LDPE) göre daha iyi ancak selofan, polistiren (PS) ve poli(etilen teraftalat) (PET)' e göre daha kötüdür. Söz konusu bu özellik gıda ambalajlarının, ürünü UV ışınlarından koruması için gerekmektedir. Birçok araştırmacı meyve suyu, vitamin ve günlük gıdaların UV ışınlarından korunması ile ilgili çalışmalar yapmaktadır. UV ışınlarının polimerler tarafından absorpsiyonu gıda kalitesini etkileyen başlıca nedenlerden biridir. Son kullanıcıya ulaşana kadar ürünü korumak için doğru ambalaj seçiminin yapılması çok önemlidir. Şekil 1.7' de %98 L-laktid içeren PLA' nın ve bazı ticari polimer filmlerin çeşitli dalga boylarına karşı yüzde geçirgenlik değerleri gösterilmektedir.



Şekil 1.7: Polimerlerin dalga boyu – geçirgenlik % değerleri [11]

PLA polimerinin fiziksel özellikleri, diğer polimerlere benzer şekilde kristalinite, morfoloji, zincirlerin oryantasyon derecesi gibi polimerlerin moleküler karakteristiğini belirleyen önemli özelliklere bağlıdır. Tablo 1.2' de PLA' nın fiziksel özellikleri ticari polimerlerin fiziksel özellikleriyle karşılaştırılmaktadır. Tablo 1.2' de PLA98L (%98 L-

laktik içeren PLA) ve PLA94L' nin (%94 L- laktik içeren PLA), PS ve PET polimerlerine göre daha düşük T_g' ye sahip olduğu gözlenmektedir. Düşük T_g ve T_e değerleri PLA' nın daha kolay yapışma ve işlenebilirlik özelliklerine sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 1.2: PLA' nın fiziksel özellikleri [16]

	PLA98L	PLA94L	PS(ataktik)	PET
T_g (°C)	61,8	61,0	100,0	80,0
T_e (°C)	176,2	140,8	amorf	245,0
ΔH_f, J/g	56,4	21,9	amorf	47,7
Kristalinite Derecesi	40	25	amorf	38

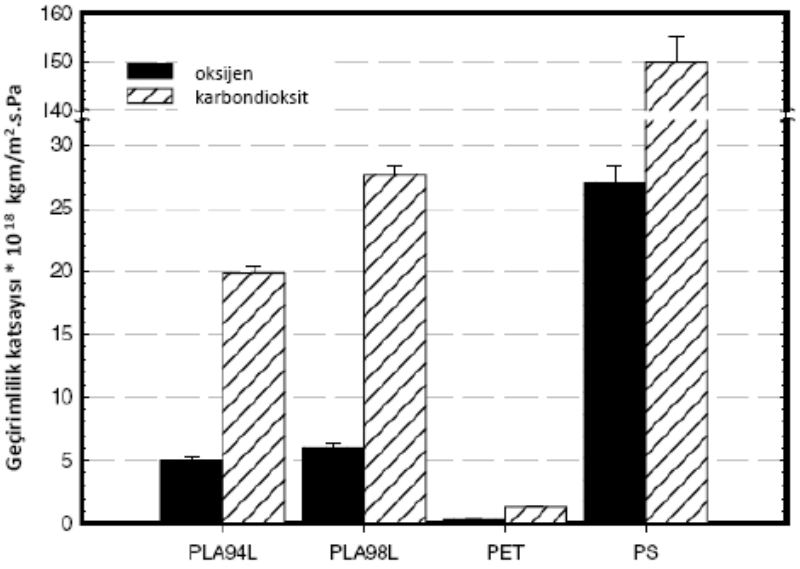
Tablo 1.3' de ise PLA' nın mekanik özellikleri PE, PS ve PP ile karşılaştırılmaktadır. Tablo 1.3' e göre PLA' nın mekanik özellikleri PS' ne benzemektedir ancak PE ve PP' den farklı özellikler göstermektedir [11-16].

Tablo 1.3: PLA' nın mekanik özellikleri [9]

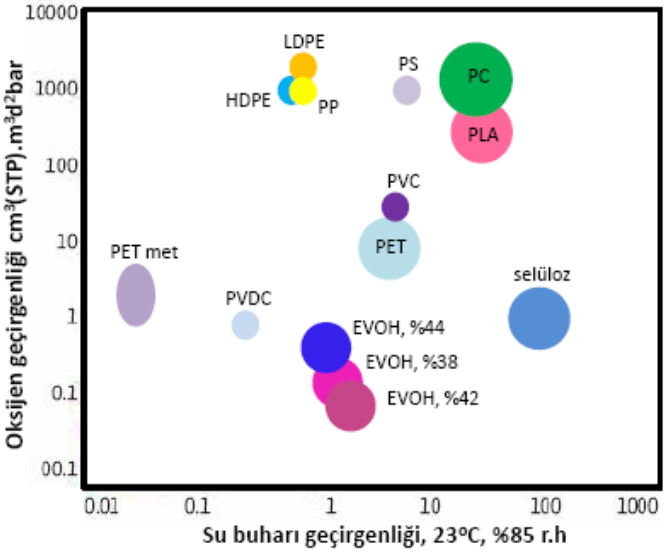
	Çekme Modülü (MPa)	Çentikli Darbe Dayanımı (J/m)	Eğilme Modülü (MPa)	Akma Uzaması (%)
PLA	3.834	24,6	3.689	4
PS	3.400	27,8	3.303	2
PP	1.400	80,1	1.503	400
PE	1.000	128,16	800	600

PLA' nın ve diğer polimerlerin, Şekil 1.8' de oksijen, karbondioksit geçirimlilik katsayıları, Şekil 1.9' da ise su buharı geçirimlilik katsayıları karşılaştırılmaktadır. PLA' nın O_2 ve CO_2 geçirimlilik katsayısı PS' den daha düşük, PET' den daha yüksektir (Şekil 1.8). Poli(laktik asitin) su buharı geçirimlilik katsayısı ise PS, PE, PP ve PET' e göre daha yüksektir (Şekil 1.9).

PLA' nın çözünürlük parametresi, nitrojenli bileşim, anhidrit, bazı alkollerle etkileşime geçtiğini ancak aromatik hidrokarbon, keton, ester ve suyla etkileşime girmediğini göstermektedir [11,15-18].



Şekil 1.8: PLA ve ticari polimerlerin O_2 ve CO_2 geçirimlilik katsayıları [16]



Şekil 1.9: PLA ve ticari polimerlerin su buharı geçirgenlik değerleri [4]

PLA' nın özgül ağırlığı (1.24 g/cm^3) PET' inkine (1.34 g/cm^3) göre daha düşük ancak birçok ticari polimerlerinkine (PP; 0.92 g/cm^3 ve LDPE; 0.90 g/cm^3) göre yüksek değere sahiptir. PLA yüksek şeffaflık ve düşük bulanıklık özellikleri göstermektedir. PLA' nın optik özellikleri katkılara ve üretim koşullarına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Düşük kristalinitede yüksek şeffaflık, yüksek kristalinitede ise zayıf optik özellikler sergilemektedir [11,15-18]. PLA, poliolefinlere göre polar bir malzeme olduğundan yüksek yüzey enerjisine sahiptir. Bu özelliğinden dolayı baskı, boya işlemlerinde kolaylık sağlamaktadır. Söz konusu özellikleri bakımından PET' e benzemekte ve PE veya PP' ye göre güçlüdür.

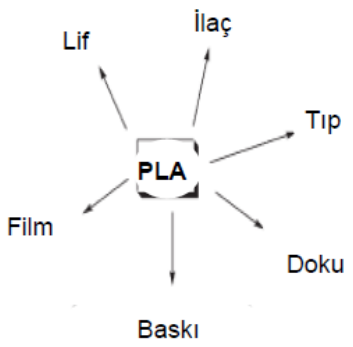
1.2.3. PLA kullanım alanları

PLA biyobozunurluk, kompostlanabilirlik, termoplastik işlenebilirlik gibi özellikleri ve çevre dostu bir polimer olmasından dolayı ambalaj, tarım, tıp endüstrisi gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Örneğin; PLA ekolojik malzeme olarak kullanılmasının yanı sıra cerrahi implant malzemesi ve ilaç taşıyıcı sistem olarak kullanılmıştır). PLA' nın tercih edilmesinin sebebi biyobozunur olmasının yanı sıra yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesidir. Ayrıca PLA düşük fiyatta mükemmel özellikler sağladığı için yaygın olarak kullanılmaktadır.

PLA uygulamalarının çeşitlendirilmesi, tek bir polimerin fiziksel ve kimyasal yapısında basit değişiklikler ile birçok uygulamada yararlı olabileceğini kanıtlamaktadır. Birçok durumda polimere istenen özellikleri verebilmek için diğer polimerlerle ya da polimer olmayan bileşenler ile karıştırılmakta veya kopolimerizasyon yapılmaktadır. Malzemelerin yüzey özellikleri, özellikle biyomalzemelerin biyouyumluluğunun belirlenmesinde kritik bir rol oynamaktadır. Fiziksel, kimyasal, plazma ve radyasyona bağlı yöntemler gibi farklı yüzey modifikasyonu işlemlerinde, PLA' nın yüzeyi istenilen özellikte yapılabilmektedir. Tablo 1.4' de çeşitli sektörlerde 2007 yılındaki kullanım miktarları gösterilmektedir. Şekil 1.10' da ise PLA' nın kullanım alanları genel olarak gösterilmektedir [11,15-19].

Tablo 1.4: PLA' nın (%) kullanım miktarları [17]

Sektör	2007 yılı kullanım miktarı %
Ambalaj	70
Tarım	1
Elektronik	1
Tekstil	28



Şekil 1.10: PLA uygulama alanları [18]

1.2.4. Ambalaj uygulamaları için PLA esaslı karışımlar ve nanokompozitler

Son yıllarda ambalaj sektöründeki araştırma ve geliştirme konularını biyobozunur ambalajlar oluşturmaktadır; özellikle petrol türevli polimerlerin alternatifleri olan yenilebilir kaynaklardan üretilen biyobozunur polimerler öne çıkmaktadır [20].

PLA, doğada olduğu gibi insan vücudunda da biyobozunur ve kompostlanma özelliklerine sahip olduğundan çokça araştırılmaktadır. PLA' nın mekanik dayanımı yüksek ve işlenebilmesi konvansiyonel plastiklere benzerdir [20].

Ambalaj sektöründe kullanılacak malzemelerden beklenen özellikler; oda sıcaklığında yüksek esneklik, kullanım alanına uygun bariyer özellik ve düşük kristalinitedir. Ancak PLA yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olması nedeniyle oda sıcaklığında esnek olmayan bir yapı göstermektedir. Bu sebeple ambalaj sektöründe kullanılmakta olan film üretim sürecine uygun değildir. Dolayısıyla poli(laktik asitin) PE veya PP gibi yüksek dayanımlı ve işlenebilirliği kolay ticari polimerlerle rekabet edebilmesi için söz konusu özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla farklı araştırmalar yapılmıştır [20].

PLA' nın fiziksel özelliklerini (kırılgan yapısı ve düşük tokluk gibi) iyileştirmek için kopolimerizasyon, harmanlama ve kompozit/nanokompozit uygulamalarını içeren farklı yaklaşımlar sunulmuştur. Aynı zamanda PLA' nın PP ya da PE gibi daha esnek ve sünek bir polimer ile rekabet edebilmesi için PLA matrisinin plastikleştirilmesini içeren çalışmalar da mevcuttur. Bu amaç doğrultusunda poli(etilen glikol) (PEG), poli(propilen glikol) ve poli(hidroksi bütirat) gibi plastikleştiriciler kullanılmaktadır [20].

Literatür incelendiğinde, Baiardo ve arkadaşları, acetil tri-n-bütil sitrat ve PEG' i farklı molekül ağırlıklarında PLA' ya esneklik vermek için kullanmışlardır. Bu araştırmacılar, acetil tri-n-bütil sitratın, PLA ile karışabilirliğini ağırlıkça %50 ile sınırlandırılırken; PEG' in PLA ile karışabilirliğini artan molekül ağırlığı ile azaldığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca çekme modülü ve kopmadaki uzama miktarının önemli ölçüde arttığını belirtmişlerdir. Bu araştırmacılar ayrıca PEG molekül ağırlığından bağımsız olarak PEG' in son gruplarının (hidroksil ve eter) PLA' nın yığın özelliklerinde önemli ölçüde etkili olduğunu gözlemlemişlerdir [7].

Bir başka çalışmada Pillin ve arkadaşları, T_g' nin azaltılmasında PEG ilavesinin, poli (1,3-bütandiol), dibütil sebasat, asetil gliserol monolorat oligomerik gibi plastikleştirici türlerine göre daha etkili olduğunu gözlemlemişlerdir. McCarthy ve arkadaşlarının yaptığı başka bir araştırmada ağırlıkça 100/0, 90/10, 70/30, 50/50 ve 30/70 oranlarında PLA/PEG karışımları eriyik karıştırma yöntemiyle hazırlanmıştır. Diğer araştırmalara benzer şekilde bu araştırmada da %50 PEG içeriğinin üstünde modülde artış ve uzama miktarında azalma gözlenmiştir. Enzimatik bozunmadan elde ettikleri sonuçlarda ise bütün karışımlardaki ağırlık kaybının saf PLA' nın ağırlık kaybından önemli derecede fazla olduğunu gözlemlemişlerdir. %30 ve daha az PEG bileşimli karışımlarda ağırlık kaybının PLA' nın enzimatik bozunmasından kaynaklandığını, ancak %30 üzerindeki PEG bileşimli karışımlarda ise ağırlık kaybının PEG çözünmesinden kaynaklandığını tespit etmişlerdir [24].

Nijenhuis ve arkadaşları, çalışmalarında PLA/PEG karışımlarının uzun vadeli kararlılıklarının oldukça düşük olduğunu göstermişlerdir. Araştırmacılar bu sonucu PEG' in PLA' ya oranla yavaş kristallenmesine ve zaman içerisinde göçüne (migrasyonuna) bağlamaktadırlar. PLA' nın sitratlarla plastikleştirilmesi, PEG' de olduğu gibi uzun vadede faz ayrımlarına neden olmaktadır. Wesslen ve arkadaşlarının yaptığı bir araştırmaya göre ise PLA matrisi belirli plastikleştirici konsantrasyonlarında doyma noktasına gelmekte ve faz ayrımı oluşmaktadır: Yüksek molekül ağırlıklı plastikleştiricinin, düşük doyma konsantrasyonu oluşturduğu belirlenmiştir. Karışımlar oda sıcaklığında birkaç ay boyunca incelenmiş ve faz ayrımı oluştuğu gözlenmiştir [7,21-24].

Shen ve arkadaşları ise PLA' ya ağırlıkça %0–20 oranında PEG ilave ederek poli(laktik asitin) kristalinitesini incelemişlerdir. PEG ilavesi ile kristallik derecesinin arttığını gözlemlemişlerdir [20].

Nogueira ve arkadaşları, yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) (ağırlıkça %30) ile PLA (ağırlıkça %60) karışımının mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada karışım hazırlanırken PE, maleik anhidritle modifiye etmişlerdir ve eş yönlü çift vidalı ekstrüder kullanılmıştır. Sonuç olarak modülün arttığı ve kopmada uzamanın azaldığı gözlenmiştir [20].

Hillmiyer ve arkadaşlarının yaptığı araştırma da ise PLA' yı, düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ile tokluğu arttırmak için karıştırmışlardır. PLA' nın kristalinitesinin karışımın tokluğunda etkili olduğunu gözlemlemişlerdir. PLA, poli(vinil asetat) (PVAc) ile karıştırılabilir olarak bulunmuştur. Ağırlıkça %5-30 PVAc oranlarında çekme dayanımını arttırdığı ve %5 oranında ise kopmada uzama miktarının geliştiği gözlenmiştir [20].

Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Plastik ve Kauçuk Teknolojisi Laboratuvarı bünyesinde gerçekleştirilen "Poli(laktik asit)/poliolefinik termoplastik elastomer karışımlarından biyobozunur film üretimi ve karakterizasyonu" adlı TÜBİTAK projesini yürüten Özkoç ve arkadaşlarının amacı; PEG/PLA filmlerinde gözlenen plastikleştirici göçü neticesinde fiziksel özelliklerin uzun vadede değişmesi probleminin çözümü olarak, PEG yerine reaktif grup ihtiva eden poliolefinik termoplastik elastomerlerin (PTE) kullanılmasıyla esnek, biyobozunur ambalaj filmlerinin üretilmesi ve bu filmlerde içyapı özellikler arasındaki korelasyonların belirlenmesidir. Projenin sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

- Artan PEG oranı ile PLA/PEG filmlerinin modül değerleri azalmaktadır. Benzer eğilim PLA/EEA-MAH ve PLA/EMA-GMA filmlerininde de artan EEA-MAH ve EMA-GMA oranı ile gözlenmektedir.
- Ayrıca PLA/PEG filmlerine göre PTE bileşimli filmlerde genel olarak yüksek modül değerleri elde edilmiştir.
- PLA/PTE filmlerinde PLA/PEG bileşimli filmlere göre daha yüksek çekme dayanımı elde edilirken, artan PEG ve PTE oranı ile dayanımın düştüğü gözlenmektedir.
- %10 PEG/PTE üzerindeki yüklemelerde uzamada belirgin bir artış görülmektedir.
- Artan PEG içeriğine bağlı olarak üretilen kontrol filmlerinin oksijen geçirimliliği hızı azalmıştır.
- Su buharı geçirgenliği ise PLA' ya artan PEG ilavesi ile azalmaktadır. PEG ilavesi ile PLA' nın polaritesi değişmekte ve hidrofilik bir hal almaktadır. Bu sayede de su buharı geçirgenliğinin artmasına sebep olmaktadır.
- PTE kullanılarak üretilen filmlerde artan PTE oranı oksijen geçirimliliğini arttırmıştır. Elastomerler aralarında karşılaştırıldıklarında EMA-GMA' ın EEA-MAH' a göre oksijen geçirgenliğinin artışında daha çok katkısının olduğu görülmektedir.

- Üretilen filmlerin biyobozunma hızları karşılaştırılırsa; PLA/PEG filmlerininkinin plastikleştirici ilavesi ile arttığı görülmektedir. PLA/PTE karışımından üretilen filmlerin biyobozunurlukları PLA/PEG filmleri ile karşılaştırıldığında biyobozunurluk hızının ve miktarının oldukça düşük olduğu görülmektedir.

PLA' nın polietilen veya polipropilen gibi daha güçlü ve daha biçimlendirilebilir olan ticari polimerlerle rekabet etmesi için fonksiyonel özelliklerin geliştirilmesi amacıyla polimer/kil nanokompozitlerine ilgi artmaktadır. Böylece mekaniksel, termal ve gaz bariyeri özelliklerinin geliştirilmesi sağlanmaktadır. Bahsedilen birçok olumlu özelliğinden dolayı polimerik nanokompozitler ambalaj sektöründe geniş bir kullanım alanı bulmaktadır [20].

Nanokompozitler, partikül dolgulu polimerin içinde dağılmış dolgu parçacıkların en az bir boyutunun nanometrik ölçekte olduğu yeni bir kompozit sınıfı olarak tanımlanmaktadır. Polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerinde dolgu parçacıkları nanometrik kalınlıkta ve uzunluğu ile genişliği 100-1000 nanometre arasında değişen tabaka formunda bulunur. Polimer/tabakalı silikat nanokompozitleri uzun yıllardan beri üzerinde çalışılan organik–inorganik hibrit malzemelerdendir. Bu iki fazın birbiri arasında varolan uyuşmazlığı dolayısıyla etkin bir hibrit malzeme eldesinde zorluklarla karşılaşılmaktadır. Hidrofilik karakteristik gösteren tabakalı silikatları daha organofilik hale getirmek amacıyla alkilamonyum ya da alkilfosfonyum gibi katyonik yüzey aktif maddeleri ile modifiye edilmektedir. Modifikasyon işlemlerinde birli, ikili, üçlü ve dörtlü alkilamonyum veya alkilfosfonyum iyonları kullanılmaktadır. Kil galerileri içinde yer alan Na^+, Li^+, Ca^{2+} gibi katyonlar yüzey aktif maddeleriyle yer değiştirme reaksiyonları vermektedirler. Silikatların modifikasyon işlemi sonucunda tabakaları arasındaki uzaklık artarak yüzey enerjisi düşmekte ve organik polimerler ile kimyasal etkileşimleri artmaktadır. Böylece, uygun şartlar altında uzun alkil zincirleri içeren iyonlarla organo-modifiye edilmiş silikatlar (organik silikatlar) kullanılır.

Polimer/tabakalı silikat nanokompozitleri polimer zincirlerinin silikat tabaka galerilerine nüfuz etmesiyle oluşur. Ancak tabakalı silikatlar çeşitli avantajlarından dolayı nanokompozit hazırlanmasında en çok kullanılan dolgu maddelerindendir. Montmorillonit (MMT), hektorit ve saponit en çok kullanılan tabakalı silikatlardır. MMT tabakaları arası yaklaşık 1nm kadar olup, galerilerinde Na, Mg, Li gibi

katyonlar zayıf bağlarla (Van der Waals) tabakalara tutunmuş şekilde bulunurlar. MMT, hidrate alümin silikat tabakalı bir kil çeşidi olup, iki tabakalı tetrahedral tabakanın alüminyum hidroksidin kenarına katılmış oktahedral bir tabakaya birleştirilmesiyle oluşmuştur.

Nanokompozit yaklaşımında ana prensip yığın halde birbirlerine tutunup kalmaya meyilli silikat tabakalarını polimer faz içine homojen dağıtmakla kalmayıp, tekli tabakaları da ayrıştırmaktır. Ancak bu durumda ayrıştırılmış tabakaların polimer fazıyla etkileşim alanı artarak sistemde etkin bir şekilde işlev görebilmektedir. Sonuç olarak, %5 kadar düşük miktarda bir kil katkısı bile malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinde önemli artışlara sebep olabilmektedir. Saf polimer ile kıyaslandığında polimer matrisdeki kilin mekanik dayanımı, modülü, ısı direncini önemli ölçüde arttırdığı ayrıca gaz geçirimliliğini ve yanabilirliğini azalttığı gözlenmiştir. Kilin önemli bir özelliği de biyobozunur polimerin bozunma oranını arttırmaktır [20,25-28].

Denault ve arkadaşları, PLA/kil nanokompoziti hazırlayarak saf PLA' nın özelliklerine göre değişimini incelemişlerdir. Eriyik prosesindeki kil dağılım parametrelerini ve PLA matrisi içinde organo-killerin delaminasyonu araştırılmıştır. Karışımlar eş yönlü çift vidalı ekstrüderle hazırlanmıştır ve ekstrüzyondan çıkan eriyik halindeki karışım enjeksiyonla kalıplara basılmıştır. %2 kil ilavesinin T_g' ye etkisi çok fazla gözlenmemiş ancak PLA' nın kristalinite derecesini önemli ölçüde arttırmıştır. Poli(laktik asitin) kil ile karışabilirliğinin, kilin hidroksil grupları (bis-2-hidroksietil, dörtlü amonyum) ile PLA polimerinin uyumundan kaynaklandığını gözlemlemişlerdir [25].

Başka bir çalışmada da, PLA/MMT (organik modifiyeli montmorillonit kil) nanokompoziti eriyikten lif çekme yöntemiyle elde edilmiştir. %2,5 MMT ilavesiyle, saf PLA' nın kopmadaki uzama miktarını %5 değerinden %15,9 değerine arttırmıştır. Aynı çalışmada saf PLA' nın çekme dayanımının 57 MPa olduğu ve %5 MMT ilavesi ile bu değerin 67 MPa değerine ulaştığı ancak %7,5 MMT ilavesinin çekme dayanımı değerini 55 MPa değerine düşürdüğü gösterilmiştir [7].

Auras ve arkadaşlarının araştırdığı başka bir çalışmada da %3, %6, %9 MMT kil içeren PLA esaslı filmler çözeltiden çekme yöntemiyle hazırlanmıştır. Amorf poli(laktik asitin) T_g' si 54^oC bulunmuştur ve kil ilavesinin T_g' i çok değiştirmediği

gözlenmiştir. Bu durumun kil ilavesinin PLA' nın zincir hareketliliğine çok fazla etki etmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca bu çalışmada artan kil miktarının nanokompozitlerde modül artışına ve mekanik özelliklerin iyileşmesine sebep olduğu gözlenmiştir [20].

ABD' deki North Carolina A&T State Üniversitesi' nde yapılan bir araştırmada farklı organik modifiyeli killer (Cloisite 30B, Cloisite Na^+, Cloisite 25A, Cloisite 20A, Cloisite 93A, Cloisite 15A) PLA matrisine ilave edilmiştir. Karışımlar, çift vidalı ekstrüder kullanılarak eriyik kaplama yöntemiyle hazırlanmıştır. Cloisite 30B ile delaminasyon (exfoliated), diğer killer ile yarı açılma (intercalated) sağlanmıştır. DSC ve mekanik testler, %1-5 oranında Cloisite 30B içeren nanokompozitlerle yapılmıştır. DSC ölçümlerinde %3 kil miktarından fazla kil içeren karışımların camsı geçiş sıcaklığının azaldığı gözlenmiştir. Mekanik testlerin sonucunda da modulün ve çekme dayanımının arttığı sonucu elde edilmiştir [29].

Kore' deki bir üniversitenin gıda mühendisliği bölümünde yapılan bir çalışmada da farklı türde killer (Cloisite 30B, Cloisite Na^+, Cloisite 20A) kullanılarak PLA esaslı filmler oluşturulmuştur. Su buharı geçirimliliğine, çekme ve antibakteriyel özelliklerine bakılmıştır. PLA kontrol filminin çekme dayanımı; 50 MPa, kopmada uzama miktarı; %3, su buharı geçirimliliği $1,8*10^{-11}$ gm/m^2sPa olarak bulunmuştur. Kil türüne bağlı olarak %5 kil içeren nanokompozit filmlerin çekme dayanımları ve kopmada uzama miktarı sırasıyla, %10-20 ve %11-17 oranlarında azalmıştır. Cloisite 20A ile PLA matrisinde delaminasyon sağlanmıştır. Su buharı geçirimlilik özelliğinde nanokompozit filmleri kil tipinden bağımsız olarak PLA kontrol filmine göre düşük çıkmıştır [14].

Ray ve arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada ise %2, %5, %10, %15 oranlarında kil kullanılarak PLA esaslı filmler çözeltiden çekme yöntemiyle hazırlanmıştır. Kristalin morfolojisi matriks içindeki dağılıma ve kil miktarına göre filmlerde önemli farklılıklar göstermiştir. Kristalinite derecesi en fazla olan %10 kil içeren filmdir. T_g değeri kil içeren filmlerde saf PLA ile hazırlanan filminkine göre yüksek çıkmıştır. Düşük oranda (%2-5) kil içeren filmlerin degradasyonu yüksek oranda (%10-15) kil içeren filmlerinkine göre daha yavaş olarak oluşmaktadır [30].

PLA' nın ambalaj olarak kullanılması için gerekli olan özellikleri elde etmek amacıyla plastikleştirici, kil ve her ikisinin birden ilave edildiği bir çalışma Özkoç ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. 100PLA, 80PLA/20PEG, PLA/PEG/3Kil, PLA/PEG/5Kil, PLA/3Kil kompozisyonlarındaki nanokompozit filmler laboratuar ölçeğindeki ekstrüzyon çıkışına film çekme cihazının bağlanmasıyla elde edilmiştirler. Farklı kompozisyondaki filmlerin biyobozunma, mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir. Çekme testi sonuçlarına göre saf PLA' ya organo-kil ilavesinin çekme dayanımını değiştirmediği ancak modül değerini arttırdığı gözlenmiştir. Plastikleştirilmiş PLA' ya kil ilavesinde PLA/PEG karışımına göre yüksek modül sergilenmiştir. PEG' in plastikleştirici etkisi kil takviyesiyle bir miktar azalmıştır. PLA' nın biyobozunma oranı ise kil ve plastikleştirici ilavesi ile önemli ölçüde değişmiştir. Bu çalışmadaki biyobozunma oranları sıralandığında; PLA>PLA/PEG>%3Kil/PLA/PEG>%5Kil/PLA/PEG>%3Kil/PLA şeklinde olduğu gözlenmiştir. Ayrıca biyobozunmanın kristalinite derecesiyle ilgili olduğu gözlenmiştir. Kristalinite yüzdeleri ise şu şekilde sıralanmıştır: %5Kil/PLA/PEG>%3Kil/PLA/PEG>%3Kil/PLA>PLA/PEG>PLA. Bu çalışmada göre kristalinite oranı artarken biyobozunma oranının azaldığı sonucuna varılmıştır [31].

PLA/Kil/PEG esaslı nanokompozit filmleri inceleyen başka bir araştırmada Auras ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Filmlerin kompozisyonları 100PLA, 90PLA/10PEG, 75PLA/25PEG, 97PLA/3Kil, 94PLA/6Kil, 91PLA/9Kil, 80PLA/10PEG/10Kil, 67PLA/23PEG/10Kil şeklinde oluşturulmuştur. Filmler çözeltiden çekme yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu çalışmada organo-modifiyeli montmorilloniti plastikleştirilmiş poli(laktik asite) ilave edilerek mekanik özelliklerin iyileştirilmesine çalışılmıştır. Karışımların reolojik analizlerinden, PEG ve kilin erime prosesi boyunca film veya nanokompozit üretimindeki rollerinin daha iyi anlaşılması mümkün kılınmıştır. Poli(laktik asitin) PLA' nın viskoelastik özellikleri, 180^{o}C' den 190^{o}C' ye kadar olan kısımda gelişme göstermiştir. PLA' ya kil ilavesi, polimerin mekanik dayanımını geliştirmiştir. Ancak PEG plastikleştirici olarak davrandığından modülü önemli ölçüde azaltmıştır. PEG ilavesi ise PLA/PEG ve PLA/PEG/Kil karışımlarının saf poli(laktik asite) PLA' ya göre T_g değerlerini düşürmüştür [20].

1.3. Ambalajlama

Ambalaj, içinde bulunan malzemeyi ya da ürünü koruyan, ürünü temiz ve güvenilir şekilde saklayıp, depolanmasını ve tüketiciye ulaştırılmasını sağlayan malzemedir [32].

Ambalajlama, dağıtım, saklanma, satış ve kullanımında ürünün korunması ve barındırılmasında kullanılan koordineli sistemin tamamıdır. Ambalajlama aynı zamanda ürünün tasarımı, denenmesi ve üretimi süreçlerinde de kullanılmaktadır. Ambalaj, tüketicinin gözünde ürün hakkında ilk izlenimi oluşturmaktadır [32].

Yukarıdaki bölümlerde bahsedildiği gibi plastiklerin büyük bir çoğunluğu petrol türevlidir. Plastik ambalajlar genellikle PET, HDPE, PVC, PS gibi farklı çeşitlerde bulunmaktadır. Son 30 yılda üretimi yüksek boyutlara ulaşan plastikler, çok daha ucuza üretilebildiği için birçok sektörde ahşap, cam ve metal ambalajın yerini almaktadır. Bu plastik ambalaj çeşitlerinin geri kazanılması çoğunlukla istenilen oranda yapılamamaktadır. Bir süre sonra molekül yapıları bozularak tekrardan kullanılamaz hale gelmektedirler. Ham petrol, doğal gaz gibi yenilenemeyen kaynaklar plastik üretimi için azaltılmakta, plastik üretimi sırasında oluşan zararlı gazlar hava, su ve çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Plastik yandığında, çok tehlikeli bir madde olan ve sera etkisi yaratan dioksin ortaya çıkar. Stretch filmler gibi PVC bazlı plastikler, vinil klorür içerdiklerinden kanserojendir ve gıdalarla etkileşime geçebilmektedir. Bu tür sakıncalardan dolayı, dünyaca kabul görmüş, Avrupa Birliği'nin 89/109/EEC kuralına göre gıda ve ilaç ambalajlarında kullanımı, zararsız olarak kabul edilmiş bile olsa ambalaj malzemesinden ve mürekkepten oluşacak migrasyon belirli limitlerin altında olmalıdır. Amerika'da ise bu konuda FDA (Food and Drug Administration, Ulusal Gıda ve İlaç Kurumu) yönetmelikleri geçerlidir [32].

Gıdaların ambalajlanması, gıdanın raf ömrünün uzatılması ve kalitesinin korunması için çok önemlidir. Gıdaların raf ömrü; ürünün özellikleri, üretim koşulları ve ambalaja bağlı olarak değişmektedir. Ambalaj malzemelerinin su buharı geçirgenliği, ışık geçirgenliği ve oksijen geçirgenliği gibi bariyer özellikleri gıdaların raf ömrünün uzatılması için çok önemlidir [33].

Ambalaj olarak kullanılan petrol türevli polimerlerin diğer ambalaj malzemelerine (cam, teneke..vs.) göre hafiflik, değişken bariyer özellikleri, baskıya uygunluk, yapışabilirlik ve işlenme kolaylığı gibi birçok avantajları bulunmaktadır. Ancak bunların yenilenemeyen kaynaklardan elde edilmeleri ve geri dönüşümün zor olması gibi sakıncaları olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı yenilenebilen kaynaklardan elde edilen biyobozunur polimerlerin ambalaj olarak kullanımları artmaktadır [4].

Yenilenebilen kaynaklardan elde edilen nişasta esaslı polimerler, PLA, poli(kaprolakton) (PCL), poli(hidroksibütirat) (PHB) gibi biyobozunur polimerler gıda, ilaç ve tüketim ürünlerinin ambalajlanmasında, ambalajlanan ürüne uygun özelliklerin sağlanması için bariyer katmanlarla veya karton gibi malzemelerle ikincil ambalaj veya laminasyon filmleri olarak kullanılmaktadır [4,34].

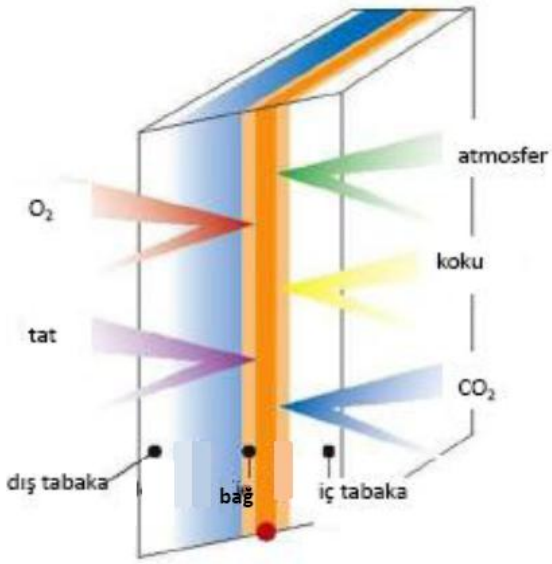
1.3.1. Çok katmanlı filmler

Çok katmanlı filmler, laminasyon, ekstrüzyon, koekstrüzyon veya kaplama yoluyla birleştirilmiş iki veya daha fazla sayıda plastik, alüminyum folyo veya kağıt tabakasını ifade etmektedir. Yalnız bir materyal kullanımı ile yeterli sonucun alınamayacağı durumlarda başvurulan bu uygulamalarda temel amaç; çeşitli materyallerin üstün özelliklerini bir araya toplamaktır. Bir kombinasyona girecek materyalleri doğru olarak belirleyebilmek için, ambalajlanacak ürünün, ambalajlanma anındaki nem oranı, oksijene duyarlılığı gibi çeşitli özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Ayrıca ürünün ambalajda kalma süresi, raf ömrü, depolama koşulları, ambalajın taşıyacağı ağırlık gibi etmenlerin de göz önünde bulunması gerekmektedir. Kombinasyona girecek materyalin iyi bilinmesi gereken özellikleri ise; nem, gaz ve ışık geçirgenliği, yağlara karşı dayanıklılığı, filmden gıda maddesine geçebilecek stabilizatör gibi maddelerin varlığı, sağlamlık, yapışabilme kabiliyeti ve baskı özellikleridir [35-37].

Çok katmanlı filmler esneklik, yüksek bariyer ve yapışabilme özelliği, uzun raf ömrü, kaliteli baskı gibi özellikler sağlamaktadır ve ürün kalitesini korumaktadır [36].

Çok katmanlı filmler (Şekil 1.11) gıdaların ambalajlanmasında üstün özellikler sağlamaktadırlar. Çok katmanlı filmler genellikle biyobozunur olmayan malzemelerden üretilmektedir. Halbuki biyobozunur çok katmanlı filmlerin, küresel

ısınma ve fosil kaynakların tüketimi alanlarında ticari çok katmanlı filmlere göre çok az etkisi gözlenmektedir [36].



Şekil 1.11: Çok katmanlı filmlerin gösterimi [37]

Gıdaların ambalajlanmasında herhangi bir çok katlı ambalaj (Kağıt/Polietilen/Al-Folyo/Polietilen gibi) örneğinde kombinasyonun yazılışı belirli bir kurala bağlı olup, ilk yazılan malzeme en dıştaki katmanı ifade etmektedir. Bu kombinasyonda kağıt; sağlamlık, mukavemet ve baskı yüzeyi, alüminyum folyo; nem ve gaz geçirmezliği, aradaki PE katmanı kağıt/folyo arasındaki yapıştırmayı, son katmandaki PE ise, ısıl yapışma işlevini yerine getirmektedir [36,37].

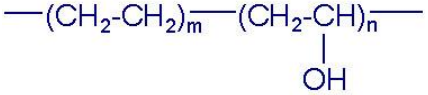
Çok katmanlı filmlerin tipik uygulamaları; endüstriyel ambalajlarını (örneğin; shrink film, streç film..vb.), tüketici ambalajlarını (örneğin; dondurulmuş ürünlerin ambalajı, poşetler, yapışkan ambalaj film), laminasyon filmlerini (örneğin; süt veya kahve gibi ürünlerin ambalajlanmasında kullanılan alüminyum ya da karton laminasyonu), bariyer filmlerini (örneğin; et ve peynir gibi gıdaların ambalajlanmasında kullanılan aroma veya oksijen bariyeri görevi gören poliamid ve EVOH (etilen vinil alkol) gibi malzemelerden oluşan filmler), tıbbi ve tarım ürünlerinin ambalajlarını içermektedir [37].

Her polimerin kendine özgü karakteristiği ve özelliği olmasından dolayı bariyer performansları da farklı olmaktadır. Herhangi bir polimer ya da polimer kombinasyonu ambalajlanacak ürünün oksijen, su, yağ, aroma gibi istenen bariyer

özelliğine göre belirlenmelidir. Son yıllardaki ambalaj sanayinde bariyer katmanlı plastik maddelerin kullanımı hızla artmaktadır. Bariyer katman olarak kullanılan malzemelerin başında poliamid, EVOH, alüminyum folyo ve polivinilidən klorür (PVDC) gelmektedir [38].

Poliamidler (PA), polimer zincirinin tekrarlanan bölümü olarak amid grubu içeren kondenzasyon yolu ile sentezlenmiş doğrusal termoplastik polimerlerdir. Genellikle berraktırlar, ısıyla şekillendirilebilirler ve geniş bir sıcaklık aralığında sağlam kalabilmektedirler. PA' ler erime noktaları yüksek termoplastik malzemelerdir. Kimyasal dirençleri yüksek olup ve solvent geçirgenliğini engellemektedirler. Gaz bariyer özellikleri (oksijen, karbondioksit, azot..vb) poliolefinlerden (PE ve PP) üstün olmakla beraber PVDC ve EVOH' a göre daha düşük seviyede bulunmaktadır. Poliamid filmlerin nem bariyer özellikleri iyi değildir. Genellikle neme dirençli plastiklerle birlikte kullanılmaktadırlar [37,39,40]. Poliamidler, geleneksel ekstrüzyon prosesi ile işlenebilmektedirler. Film üretiminde soğutma hızıyla kristalinite derecesi azalabilmekte böylelikle daha şeffaf ve ısıyla daha kolay şekillendirilebilen film elde edilmektedir. Naylon filmlerin çift yönde gerdirilmesiyle yırtılmaya daha dirençli, iyi mekanik ve bariyer özellikler elde edilmektedir. Naylon katman içeren çok katlı filmler işlenmiş etlerin vakumla ambalajlanmasında kullanılmaktadırlar [37,40].

Poli(etilen-ko-vinil alkol) (EVOH) ise, poli(etilen-ko-vinil asetat) PVAc kopolimerinin kontrollü hidrolizi ile üretilmektedir. Polimerde rastgele dağılmış etilen ve vinil alkol birimleri vardır. Üreticiler farklı ihtiyaçlara uygun etilen/vinil oranını sağlayarak işlenme özelliklerini belirlemektedirler. EVOH neme duyarlı bir polimerdir. Malzemenin yapısındaki su varlığı oksijen geçirgenliğini arttırmaktadır. Bu nedenle EVOH, ambalaj yapılarında genellikle poliolefinlerle veya su buharını engelleyen diğer polimerlerle çevrelenmiş koekstrüzyon içinde kalmış, bir iç katman olarak ambalaja dahil edilmektedir. Kimyasal formulü Şekil 1.12' de gösterilmektedir [37, 41,42].



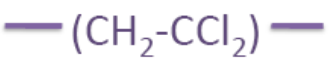
Şekil 1.12: EVOH polimerinin kimyasal gösterimi [37]

EVOH gaz bariyer özelliklerinden dolayı gıda ambalajlarında sıkça kullanılmaktadır. UV ışınlarına direnci yüksektir, bu sebeple dış şartlara maruz kaldığında renginde değişim gözlenmemektedir. Ayrıca yüzeyine modifikasyon işlemi uygulanmadan kolayca baskı yapılabilinmektedir. Etilen vinil alkolün, %32 ve %44 etilen içeren kopolimerlerinin mekanik, fiziksel özellikleri Tablo 1.5' de gösterilmektedir [39-41].

Tablo 1.5: EVOH kopolimerinin özellikleri [39]

Özellik	**EVOH %32, Etilen**	**EVOH %44, Etilen**
Yoğunluk, g/cm^3	1,19	1,14
Gerilme Direnci, MPa	88	68
T_e, ^oC	181	164
T_g, ^oC	70	55
Isıl Yapışma Sıcaklığı, ^oC	179-238	177-238
Oksijen Geçirgenliği, $cm^3.\mu^2$.gün.atm – %65 bağıl nem	0,013	0,045
Su buharı geçirme oranı, 38 ^oC %90 bağıl nemde, $g.\mu/m^2$.gün	2,5	2,8

Poli(viniliden klorür) (PVDC) şeffaf bir polimerdir. Kimyasal olarak gösterimi Şekil 1.13' de gösterilmektedir. PVDC' nin su buharı, oksijen ve karbondioksit geçirgenliği bütün ticari plastik filmlerden daha üstün olmaktadır. Hazır yiyeceklerin geçtiği işlemlerdeki nemli ortamlarda yüksek bariyerli polimerler içinde tektir. PVDC filmlerin, yüksek bir yapışma yeteneği ve parlaklığı olduğundan bunlar peynir ambalajındaki sıkı paketlerde kullanılmaktadır. Yüksek bariyer yeteneği ve kimyasal maddelere karşı dayanıklılığından dolayı günümüzde bu film, ilaç, yağ, kozmetik ve saç bakım ürünlerinin ambalajında kullanılmaktadır [40,41].



Şekil 1.13: PVDC polimerinin kimyasal gösterimi [38]

Alüminyum folyo, ambalaj üretiminde kullanılan su buharı ve gazlara karşı en iyi bariyer malzemelerden biridir. Alüminyum metalinden oluşan ve kalınlığı 6 mikrondan 150 mikrona kadar değişen kesintisiz bir dokudur. Bariyer özelliklerinin yanında, alüminyum folyonun başka özellikleri de vardır:

- Alüminyum folyo tamamen zehirsizdir ve FDA tarafından gıda maddeleri ile doğrudan temas etmesine izin verilen malzemelerden biridir.

- Alüminyum folyo üzerine baskı uygulanabilmektedir (her iki tarafına da).
- Işığı oldukça iyi yansıtmaktadır [41].

Çekilmiş kahve, hazır çorba gibi koku bariyerinin kesinlikle gerekli olduğu ambalaj türlerinde alüminyum folyo tercih edilmektedir. Ayrıca su buharı ve gaz bariyer özellikleri nedeniyle meyve suyu ambalajlarında ve birçok gıda ürünlerinin ambalajlanmasında kullanılan esnek ambalajlarda alüminyum folyo kullanılmaktadır. Ancak alüminyumu üretmek için çok yüksek enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır ve bu nedenle oldukça pahalı bir üründür. Alüminyum, oksijen ve neme karşı iyi bir bariyerdir ancak katlandığı zaman çatlamalar oluşmaktadır [41].

Bariyer özelliği gösteren malzemelerin kullanım yerleri özetlenecek olursa;

- Naylon, PA: oksijen, aroma ve bazı yağların
- EVOH: oksijen, koku, aroma
- PVDC: nem, oksijen, koku, aroma ve bazı kimyasalların önlenmesinde,
- Alüminyum folyo: su buharı, gaz bariyerlerine ihtiyaç olan yerlerde kullanılmaktadırlar [38].

1.3.2. Ambalaj üretiminde kullanılan teknikler

Çok katlı filmler, laminasyon, ekstrüzyon, koekstrüzyon veya kaplama yoluyla iki veya daha fazla sayıda polimer film, alüminyum folyo ve kağıt tabakasının birleştirilmesiyle elde edilmektedir.

1.3.2.1. Laminasyon

İki veya daha fazla sayıda malzemenin bir yapıştırıcı yardımıyla ısı ve basınç uygulanarak yeni bir malzeme haline getirilmesi işlemine laminasyon ve böyle malzemelere laminat denilmektedir. Laminasyon, çeşitli materyallerin özelliklerini birleştirme olanağı sağlamaktadır [32].

Laminasyonun kullanımı, plastik ve teknolojilerindeki gelişmelere bağlı olarak 2. Dünya Savaşı sonrası yaygınlaşmıştır. Günümüzde yüzlerce çeşit laminasyon örneği bulunmaktadır. Genellikle koruyucu özelliği diğer katmanlara göre daha fazla olan katman, ambalajlanan ürüne en yakın bulunmaktadır. Laminasyon işleminin

film yüzeyine uygulanmasında yaygın olan iki yöntem bulunmaktadır: Kuru laminasyon ve yaş laminasyon. Kuru laminasyonda; laminasyon işlemi uygulanacak filmlerden birinin yüzeyi yapıştırıcı ile kaplanmaktadır. Yüzeyi tutkallanan film, içerisinde sıcak hava üfleyen fanların bulunduğu kurutma ünitesinden geçtikten sonra içerdiği solvent atılmaktadır. Film yüzeyi, laminasyon merdanelerinin arasından geçerken diğer filmle karşılaşmaktadır. Merdanenin basıncı ile iki film tabakası birbirine yapışmaktadır. Yaş laminasyonda ise yapıştırıcı ile kaplanan film diğer filmle birlikle laminasyon merdaneleri arasından geçirilerek yapışmaları sağlanırken, kurutma, laminasyon işlemi tamamlandıktan sonra yapılmaktadır [32, 43].

1.3.2.2. Kaplamalar

Bir kağıdın veya plastik filmin geçirmezlik özelliklerini iyileştirmek amacı ile başvurulan en basit yöntem, bu malzemenin başka bir malzeme ile kaplanmasıdır. Laminasyondan daha ince bir tabaka içeren ve daha ucuza mal olan kaplama, asal bir ambalaj malzemesinin, kaplama tekniklerinden birini veya birkaçını uygulayarak gereken ya da istenen bir başka özelliğe kavuşturulmasıdır. Böylece, örneğin kağıtlara su ve yağ geçirmeyen bir özellik kazandırılabilmekte tenekeler korozyona karşı korunabilmektedir [38-42].

Kaplama prosesleri genelde aşağıdaki ana başlıklar altında toplanabilir;

- Vaks, parafin ve hot-melt kaplamalar
- Lak kaplama
- Dispersiyon kaplamalar
- Ekstrüzyon kaplamalar
- Metal kaplamalar (metalizasyon)
- Silikon kaplamalar
- Cold seal kaplamalar (soğuk yapıştırıcı)

Aynı şekilde kaplama uygulamalarıyla plastik folyolara da belirli özellikler kazandırılabilmektedir. Bu amaçla sulu emülsiyonlar veya dispersiyonlar ve çözeltilerden yararlanılmaktadır. Bu tür kaplama uygulamalarında, yüzeye iyi tutunmasını sağlayıcı, adhezyonu güçlendirici madde ve malzemelerin kullanımı gerekmektedir. Ayrıca vakslar veya sıcak eriyik karışımlar, ısıyla sıvılaştırılarak özel

sürme makinelerinde merdaneler ve düzeler aracılığı ile plastik folyolara sürülmektedir [38-43].

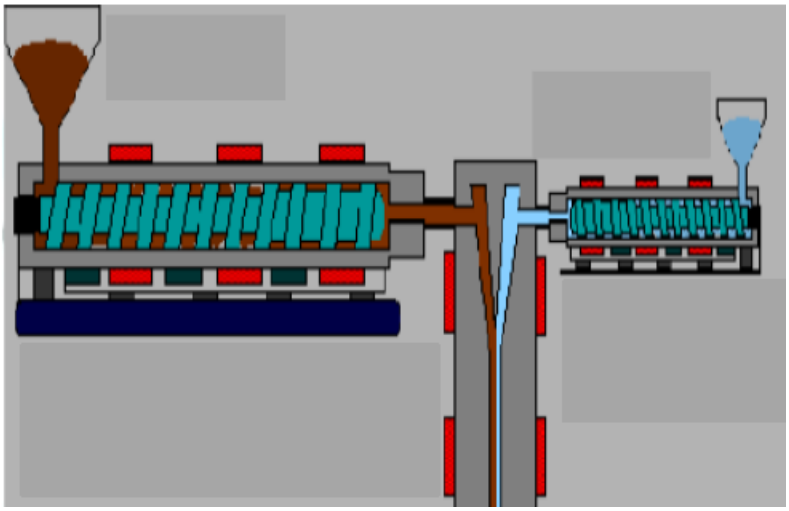
Çok yaygın yapılan bir kaplama uygulaması da, ekstrüzyon kaplamadır. Bu çeşit kaplama uygulamasında da yapışmayı güçlendirici maddelere veya bazı özel fiziksel muamelelere gereksinim duyulmaktadır. Bazı polimerler de kaplama materyali olarak yapıştırıcı katman görevi yapmaktadır. Etilenvinilasetat (EVAC), etilen akrilik asit kopolimer (EAA) veya etilen vinil alkol (EVOH) bunlara örnektir.

Son yıllarda, vakumda buharlaştırarak kaplama uygulamaları da büyük önem kazanmıştır. Bunlardan en yaygın olanları; silikon (SiO_x) kaplamalar ve aluminyum ile metalizasyon uygulamalarıdır.

Alüminyum folyo, film, kağıt, karton malzemelerin yüzeyini vaks, parafin, soğuk yapıştırıcılar, sıcak eriyik ve çeşitli plastik (PE; PP; EVOH, PVdC, SiO_x gibi) reçinelerle tam yüzey ya da kısmi kaplamayla esnek ambalaj folyoları elde edilmektedir [38-43].

1.3.2.3. Koekstrüzyon

İki ya da daha fazla plastik filmin tek bir kafadan geçirilerek gerçekleştirilen birleştirilme yöntemi koekstrüzyondur. Koekstrüzyonda (Şekil 1.14) tek kalıp sistemiyle iki ya da daha fazla ekstrüder kullanarak iki ya da daha fazla değişik polimer tabakasını aynı anda ekstrüde etme işlemiyle çeşitli materyallerin değişik kombinasyonlarda kullanımı sağlanmaktadır (Örneğin; daha ucuz materyallerle birlikte pahalı bir polimerin ince bir tabakasının kullanımı ya da yüksek bariyerli plastiğin diğer işlevsel polimerlerle birlikte kullanımı gibi) [39].



Şekil 1.14: Koekstrüzyon yöntemi [39]

Koekstrüzyonun yaygınlaşması 1970' lerde gerçekleşmiştir. Koekstrüde filmler şu anda çeşitli ambalaj üretiminde tek film olarak ya da laminasyonlarda kullanılmaktadır [39,43].

Bu yöntemde amaç diğer yöntemlerde olduğu gibi ambalaj maliyetini azaltmak ve ambalajlanacak ürün için istenilen özelliği (dayanıklılık, ürünü nem ve oksijenden koruma gibi) elde etmektir. Tabakaların arasındaki yapışma güçlü olduğundan, sonuçta bütünleşmiş bir film yapısı oluşmaktadır [39,43].

Koekstrüzyon, düz kalıptan dökme (cast-dökme) tekniğinde de kullanılmaktadır. Bu yöntemde her materyal, düz kalıp şeklini alana kadar ekstrüderlerle beslenir. Kalıbı düz bir film ya da levha halinde çıkaran çok katlı bir eriyik oluşturmak için, materyaller kalıbın içinde birleştirilir. Plastiğin katı bütünleşmiş bir film haline gelmesi için bu birleşim suyla soğutulan bir makaraya sarılır [39,43].

1.4. Ambalaj Malzemelerinde Yapışma

Yapışma, polimerik malzemelerin yüzey özellikleri ile ilgili bir olaydır. İki yüzey arasındaki moleküler ve atomlar arası etkileşim olarak da ifade edilebilmektedir. Başka bir ifade ile birleşmiş malzemeleri ayırmak için gereken mekanik kuvvettir [44].

Günümüzde bir ürünün basit şekilde sargılanması ya da paketlenmesi yeterli olamamaktadır. Özellikle gıda ambalajlarında daha uzun süreli raf ömrü talebi sadece kağıt, karton, metal, plastik vb. gibi ambalaj ana malzemelerinin sahip olduğu mekanik ya da kimyasal koruma gücü ile karşılanamamaktadır. Fiziksel koşullara dayanıklı, su buharına, ışığa ve aromaya karşı daha yüksek bariyer özellikler talep olunmaktadır. Bu sebeplerden dolayı ambalajlamada malzemelerin yeterli seviyede yapıştırılması çok önem taşımaktadır [45].

1.4.1. Isı etkisi ile filmlerin kendi kendine yapışması (heat-seal)

Ambalaj endüstrisinde filmleri yapıştırıcı yardımı olmadan birleştirme yöntemine filmlerin kendilerine yapışması (seal) denilmektedir. Yaygın olarak kullanılan kendine yapışma yöntemi ısıl işlemle (heat-seal) yapılandır. Diğer kendi kendine yapıştırma yöntemleri:

- Radyofrekans
- Yüksek frekans
- Ultrasonik ses dalgalarıdır [38].

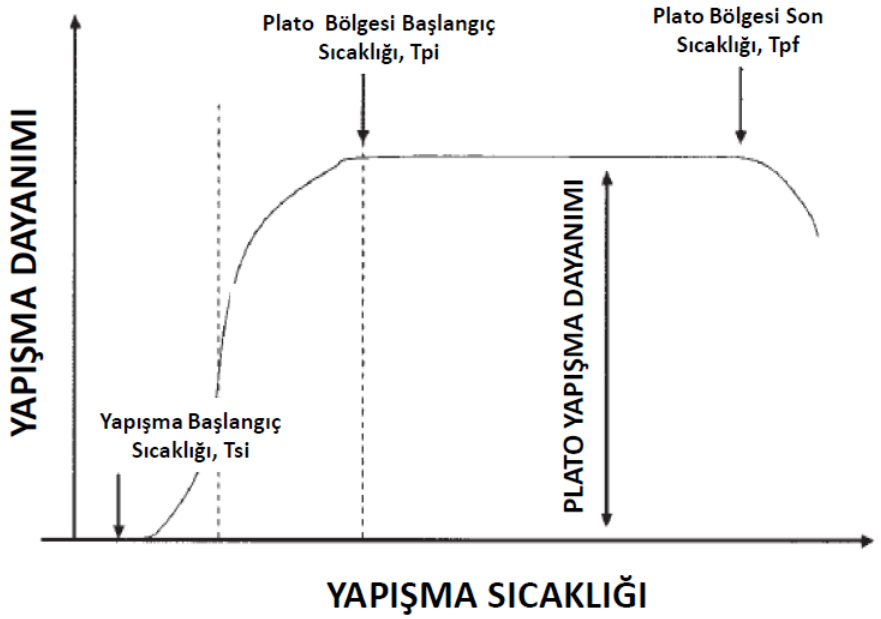
Yukarda da belirtildiği gibi ısı uygulayarak polimer filmlerin kendilerine yapışması, ambalaj sektöründe filmlerin birleştirilmesinde oldukça fazla kullanılmaktadır. Bu işlemden bundan sonraki bölümde ‘ısıl yapışma’ ifadesiyle bahsedilecektir.

Isıl yapışmanın en yaygın kullanılan yöntem olduğu göz önüne alındığında, yapışma yüzeyinin belirlenmesinde birtakım özelliklere dikkat edilmelidir. Ambalajı oluşturacak film tabakasının seçimi uygulama ihtiyacı dikkate alınarak yapılmalıdır. Son kullanım için gerekli performansın elde edilmesinde her parametrenin (basınç, sıcaklık, süre) optimize edilmesi gerekmemektedir. İstenilen dengenin bulunması için önemli olan:

- ısıl yapışma kuvveti
- yapışma başlangıç sıcaklığı
- yapışma hızı (süresi)
- sürecin ekonomikliği gibi durumlardır [38,46-49].

Isıl yapışma özelliklerine; basınç, süre ve sıcaklık gibi değişkenlerin etkisi vardır. Isıl yapışma sıcaklığının fonksiyonu olan ısıl yapışma kuvveti (seal-strength), SS(T),

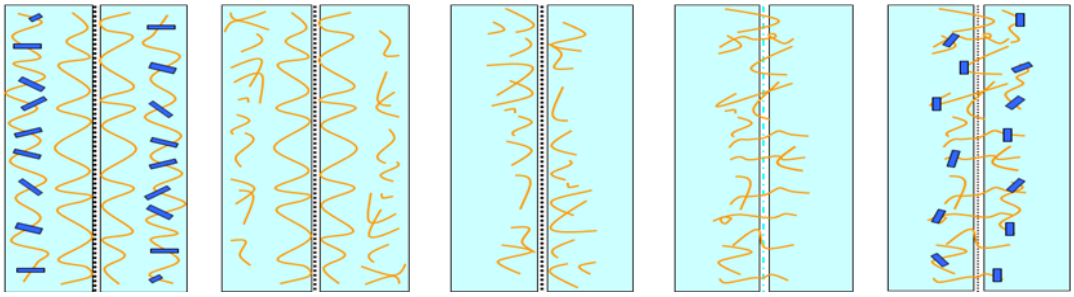
polimerin erime davranışıyla yakından ilgilidir. Isı varlığında birbiri ile temas halinde olan yüzeylerde amorf faz fraksiyonu ne kadar fazla ise, ısıl yapışma eğilimi de o derece fazla olacaktır. Yapışma başlangıç sıcaklığı (seal-initiation temperature), T_{si}, polimer filmlerinin yapışmaya başladığı en düşük sıcaklıktır. Isıl yapışma sıcaklığı artırıldıkça yapışacak yüzeylerdeki amorf faz fraksiyonu da artacağından ölçülecek yapışma kuvveti artış eğilimine girer. Polimerin erime bitiş sıcaklığına gelindiğinde, yani amorf faz fraksiyonu bire eşit olduğunda, yapışma kuvveti aşağı yukarı sabit bir değer almaktadır (plato bölgesi). Yapışma kuvvetinin sabit olduğu bu değer, polimer filmin akma dayanımı değeri ile ilgilidir. Böylece ısıl yapışma eğrisi, polimerin akma dayanımı ve erime davranışından tahmin edilebilmektedir. Şekil 1.13' te ısıl yapışma eğrisinin tipik bir örneği gösterilmektedir [46].



Şekil 1.15: Isıl yapışma eğrisi [46]

Şekil 1.15' te T_{si} ile sıcaklık değeri yapışma başlangıç sıcaklık değeridir. Bu değer, yapışma kuvvetinin ölçülebildiği en düşük sıcaklık değeri olarak da algılanabilir. T_{pi} ile gösterilen sıcaklık değeri, plato bölgesi başlangıç sıcaklığıdır. Bu noktadan itibaren yapışma kuvveti, sıcaklık ile değişim göstermemektedir. T_{pf} ise ısıl yapışmanın sıcaklıkla azaldığını gösteren sıcaklık değeridir. Bir başka değişle plato bölgesinin bitiş sıcaklığıdır. Bu sıcaklık değeri aşıldığında polimer termal/ termooksidatif bozunmaya uğrar [46-48].

Yarı kristal polimer filmlerde ısıl yapışma boyunca meydana gelen moleküler olayların şematik gösterimi Şekil 1.16' da verilmektedir.



Şekil 1.16: Isıl yapışmanın aşamaları [50]

Başlangıçta polimer film yüzeylerinin yakın teması sağlanır. Film yüzeyleri pürüzlü olduğundan istenilen temas yüzeyi bu aşamada oluşmamaktadır. Isı uygulandığında, polimerlerin kristal fazı ergitilir ve uygulanan basınç yardımıyla da moleküler arası etkileşim artar. Bu aşamada film yüzeyi eriyik haline gelmektedir. Yeterli süre, ısı ve basınç uygulandıkça, ara yüzeydeki erimiş polimer zincirleri film yüzeyleri arasında difüze olur. Sonrasında soğutmayla birlikte kristalleşme yeniden gerçekleşir. Bu sayede başlangıçta temas halinde bulunan iki yüzey, hem difüze olmuş zincirler, hem de kristaller sayesinde birbirlerine tutunmuş olur [46-48,50].

1.4.2. Ambalaj sektöründe kullanılan yapıştırıcılar

Ambalajı oluşturacak malzemelerin seçiminde yapıştırıcı önemli bir yer tutmaktadır. Kullanılacak yapıştırıcının ambalajlanacak malzemenin içindeki gazlara ve kimyasal öğelere karşı dayanıklı olması gerekmektedir. Örneğin kapiler (kılcal) sızma sonucu iki materyal arasında yerleşen bazı sıvı ve gazlar, uygun yapıştırıcı kullanılmamışsa delaminasyona yani katların birbirinden ayrılmasına neden olabilmektedir [32,43,45].

Yapıştırıcılar, genel olarak soğuk yapıştırma maddeleri (cold seal), ısıl uygulamalı yapıştırma maddeleri (heat seal) ve kuru laminasyon işlemlerinde kullanılan yapıştırıcılar olmak üzere 3' e ayrılmaktadır.

Soğuk yapıştırma maddeleri, kuruyup sertleşmeden yumuşak kalarak tutucu bir yapışma sağlamaktadır. Bu tür yapıştırıcılar asgari düzeyde basınçla yapışma

sağlayabilmektedirler. Yapıştırma için ısıya gerek yoktur. Yapıştırıcı katı madde 'adhezyon' ve 'kohezyon' gücü sayesinde yapışmakta ve tutuculuk sağlamaktadır. Ambalajlarda soğuk yapıştırma maddelerinin kullanılması ile hem enerjiden tasarruf sağlanmakta hem de yapışma için ısıya ihtiyaç olmadığından ambalaj makineleri daha yüksek devir hızında çalıştırılabilmekte ve verim artışı gerçekleşmektedir [43,45].

Isıl yapıştırma maddeleri genelde taşıyıcı malzemenin bir ya da iki yüzeyine kaplama yapmak ya da iki ya da daha çok malzemenin birbiri ile lamine edilmesini sağlamak amacı ile kullanılmaktadır. Temel görevleri iyi ve sağlam yapıştırmayı gerçekleştirmek, uygulandığı ambalaj malzemesi niteliklerine uyumlu olmak, ürünü korumak ve yüzeyde bariyer sağlamaktır. Bu nedenle yapışma koşulları (ısı, süre, basınç), ısıl yapıştırıcının formülasyonu, kullanılan taşıyıcı malzemeler ve özellikleri, adesif gücü ve kohesif sağlamlığı önde gelen etkileyici faktörler arasında sayılmaktadır. Yapışma belirli bir ısı, süre ve basınç altında yapılmaktadır. Bu süre içinde ısı, yapıştırıcının yumuşamasını ve basınç ise yumuşayan yapıştırıcının yapışması gereken yüzeye temas etmesini, yayılmasını ve onu tutmasını sağlamaktadır [43,45].

Ambalaj malzemelerinin kuru laminasyon işlemlerinde poliüretan esaslı yapıştırıcılar uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Yüksek katı madde içeren yapıştırıcılar ve solventsiz poliüretanlar uygulamada esnek ambalaj malzemelerinin laminasyonu için giderek artan miktarlarda kullanılmaktadır [43,45].

1.5. Yapışma Dayanımı Ölçüm Teknikleri

Yapışma dayanımının analizi için farklı mekanik testler kullanılmaktadır. Kesme kuvveti ile yapışmanın ölçüldüğü "Lap shear", soyulma (peel), çekme (pull out) ve tork testleri bu mekanik testlerden bazılarıdır. Malzemenin yapışma özelliklerinin karakterizasyonunda genellikle lap shear ve soyulma testleri yeterli olmaktadır [44].

Soyulma testi, malzemeyle ilgili kesin veriler sağlamaz ancak karşılaştırmalı sonuçlar elde edilmektedir. Bu testlerde soyulma boyunca kompleks stres şartları olduğu için dikkat edilmelidir. Soyulma ve ara yüzey dayanımları arasındaki ilişki, Young modulü, kayma modulü, çekme dayanımı ya da numunenin boyutları gibi

mekanik özelliklere bağlıdır. Bu test yönteminde, soyulma açısı ve polimer filmin kalınlığının sabit kalması gibi test koşullarına önem verilmelidir [44].

Soyulma dayanımı, esnek bir filmi diğer filmden kademeli olarak ayırmak için gereken bağlanma hattının birim genişliği başına ölçülen ortalama yüktür [44]. Denklem 1.1' de soyulma dayanımının formülü gösterilmektedir.

soyulma dayanımı (N/m) = ortalama yük (N) / film genişliği (m) (1.1)

1.6. Literatürde Çeşitli Filmlerin Kendilerine Yapışma (Heat Seal) Özelliklerinin İncelendiği Çalışmalar

Literatürde, çeşitli polimerik filmlerin kendilerine yapışma özellikleri, ısıl yapışma eğrileri, sıcaklık, basınç ve süre parametreleri, karakterizasyon özellikleri, ısıl yapışma dayanımları ile ilgili yapılan çalışmalar incelenmiştir. Bu çalışmalar arasında, tez çalışması kapsamında ele alınan PLA ve PLA esaslı kombinasyonların (PLA/kil, PLA/PEG, PLA/PEG/kil, PLA/PTE) ısıl yapışma özelliklerinin incelendiği bir çalışmaya literatür incelenmesinde rastlanmamıştır. Bu bölümde literatürdeki ısıl yapışma konusunu farklı yönleriyle ve farklı polimerler için inceleyen önemli çalışmalar özetlenmiştir.

Meka ve arkadaşları, yarı kristal poliolefinlerin (özellikle polietilenler) ısıl yapışma dayanımlarının ısıl yapışma sıcaklığına göre nasıl etkilendiğini incelemişlerdir. Bu çalışmadaki filmler film şişirme yöntemiyle elde edilmişlerdir. Isıl yapışma dayanımının, ısıl yapışma sıcaklığının fonksiyonu olduğunu ve DSC ölçümleriyle belirlenen polimerin erime dağılımıyla yakından ilgili olduğunu gözlemlemişlerdir. En zayıf ısıl yapışma dayanımının amorf fazın yaklaşık %77 olduğu durumlarda başladığını incelemişlerdir. Plato yapışma dayanım büyüklüğünün ise polimer filmin akma gerilimi (yield stres) ile ilişki olduğu sonucunu bulmuşlardır [46].

Lacrampe ve arkadaşları, üç tabakalı (PE/bağlayıcı madde/PA) filmin mekanik, optik özelliklerini ve yapışma performansını değiştirmeden buhar ve oksijen geçirimsizlik özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada, PE tabakasına EVA' nın ilave edilmesiyle ısıl yapışabilme ve optik özelliklerinin, mekanik ve yapışma performanslarında değişme olmaksızın geliştiğini gözlemlemişlerdir. Aynı zamanda ısıl yapışma

süresinin %40 azaldığı sonucuna varmışlardır. Bu durum üretim sırasındaki maliyetin düşmesine ve verimliliğin artmasına imkan vermektedir. Filmler ekstrüderden film şişirme yöntemiyle hazırlanmıştır [45].

Yuan ve arkadaşları, doğrusal düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) ve düşük yoğunluklu polietilenin (LDPE) lamine filmlerinin ısıl yapışma özelliklerini incelemişlerdir. Isıl yapışma dayanımını kontrol eden başlıca faktörün plato sıcaklığı olduğunu gözlemlemişlerdir. Basınç ve sıcaklık uygulama süresinin ara yüzey sıcaklığını istenen seviye getirebilecek kadar uzun olması gerektiğini belirtmişlerdir. İstenen ısıl yapışma dayanımına ulaşıldığında uygulama süresinin arttırılmasının ısıl yapışma dayanımına etkisi olmadığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca bu çalışmada, plato başlangıç sıcaklığının filmi oluşturan polimerlerin erime sıcaklığıyla yakından ilgili olduğunu belirtmişlerdir [48].

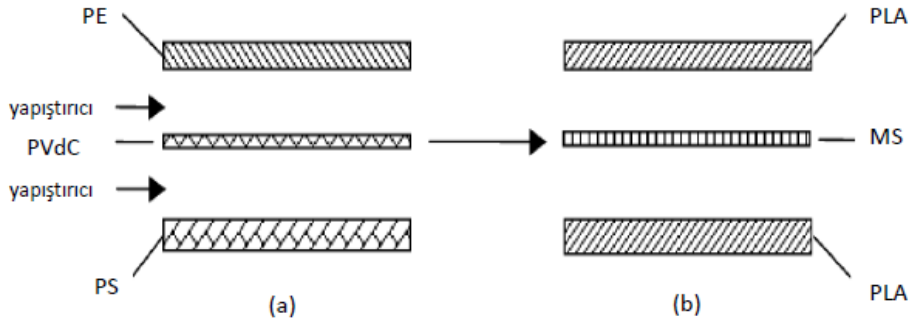
Meka ve arkadaşları, yarı kristal polimer filmlerin kendilerine yapışmaları boyunca zamanın fonksiyonu olarak ara yüzey sıcaklığını tahmin etmek için bir model geliştirmişlerdir. Sıcaklık sensörü (thermocouple) kullanarak ara yüzey sıcaklığını ölçmüşlerdir. Kendine yapışma özellikleri, ara yüzeyde maksimum sıcaklık elde edilmesiyle belirlenmektedir. Artan basınç ve sürenin polimerin erime sıcaklığından yüksek değerlerde yapışma yüzeyinde oluşan hasarlardan dolayı zararlı olduğunu gözlemlemişlerdir [47].

Fransız Lyon Üniversite' sinde yapılan bir çalışmada, doğrusal düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE)/siklo olefin kopolimer (COC) karışımlarının PET ya da PE filmlere ısıl yapışmasındaki soyulma karakteristiği incelenmiştir. %5, %10 ve %15 COC içeren 3 farklı karışım çift vidalı ekstrüderle kullanılarak hazırlanmıştır. PE ile yapılan ısıl yapışma işleminde en uygun sıcaklık 145^{o}C, temas süresi 0.8 sn ve basınç 5 bar olarak bulunurken PET ile yapılan ısıl yapışma işleminde en uygun sıcaklık 215^{o}C, süre 1.2 sn, basınç 5 bar' dır. Referans olarak endüstride çok kullanılan PET/PET çok katmanlı filmler alınmıştır. LLDPE/COC karışımının PE film ile oluşturduğu çok katmanlı filmin soyulma dayanımı referans olan filmin soyulma dayanımından yüksek olarak bulunmuştur. Karışım/PE filmlerinin soyulma dayanımları, karışım/PET filmlerinin soyulma dayanımlarından daha yüksek olarak elde edilmiştir. Bu çalışmada sonuç olarak, LLDPE/COC karışımındaki artan COC konsantrasyonun soyulma dayanımını arttırdığı gözlenmiştir [51].

Zhang ve arkadaşları, %80 LLDPE/ %20 LDPE içeren poliolefin karışımına %6 MMT ve %30 EVA poli(etilen-co-vinil asetat) kopolimeri takviye ederek ısıl yapışma özellikleri ambalaj sektörüne uygun olan nanokompozit film üretmişlerdir. Filmler şişirme yöntemiyle elde edilmiştir. Hazırlanan nanokompozit filmin ısıl yapışma özellikleri, referans film olarak kullanılan dolgu malzemesi (MMT) içermeyen PE/PE, PE/EVA filmlerininkine göre ambalaj olarak kullanıma uygun bulunmuştur. Sonuçlar incelendiğinde; PE/EVA/MMT içeren nanokompozit filmin ısıl yapışmasında plato yapışma sıcaklık aralığı 110-135^{o}C iken referans filmler 140^{o}C sıcaklıkta dahi sabit bir aralık oluşturamamıştır. Bu durumda filmlerin yapışmasında harcanan enerji ve ambalajın kolay açılması bakımından MMT içeren karışım avantajlı bulunmuştur [52].

Finlandiya' da Tampere Üniversite' sindeki bir grup bilim adamı iki biyobozunur esaslı hot melt yapıştırıcı (%81 PLLA-%19 PCL) için ambalajın kullanım ömrü boyunca yapışma özelliklerini ve sağlamlılığını incelemişlerdir. Hazırlanan numunelerden biri asetik anhidridle modifiye edilmiştir. Referans olarak ticari yapıştırıcı olan EVA esaslı hot melt yapıştırıcı kullanılmıştır. Biyobozunur esaslı hot melt yapıştırıcıların, ticari hot melt olan EVA esaslı yapıştırıcıya oranla önemli avantajları bulunmuştur. Başlangıçtaki yapışma özellikleri, düşük T_g değerlerinden dolayı özellikle pürüzsüz yüzeye sahip olan ambalaj malzemelerine göre mükemmeldir. Bu yapıştırıcılardaki düşük sıcaklıkta kullanılmaya uygun davranışları, ambalajın kullanım ömrü boyunca istenmeyen bozunmayı geciktirdiği gözlenmiştir (örneğin; dondurulmuş gıda ambalajları). Araştırmacılar, biyobozunur yapıştırıcıların oda sıcaklığındaki hızlı bozunmanın ve bozunmanın sebep olduğu kristalizasyonun bu malzemelerin kullanımlarını sınırladığını gözlemlemişlerdir [53].

Fang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, modifiye edilmiş nişastanın (MS) ve poli(laktik asitten) lamine film elde edilmiş ve bu lamine film katmanları Şekil 1.17' de gösterilen lamine filmle karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak daha ucuz, çevreye duyarlı ve daha az katmanlı bir film elde edilmiştir [54].



Şekil 1.17: Lamine filmlerin gösterimi (a) biyobozunur olmayan ve (b) biyobozunur [54]

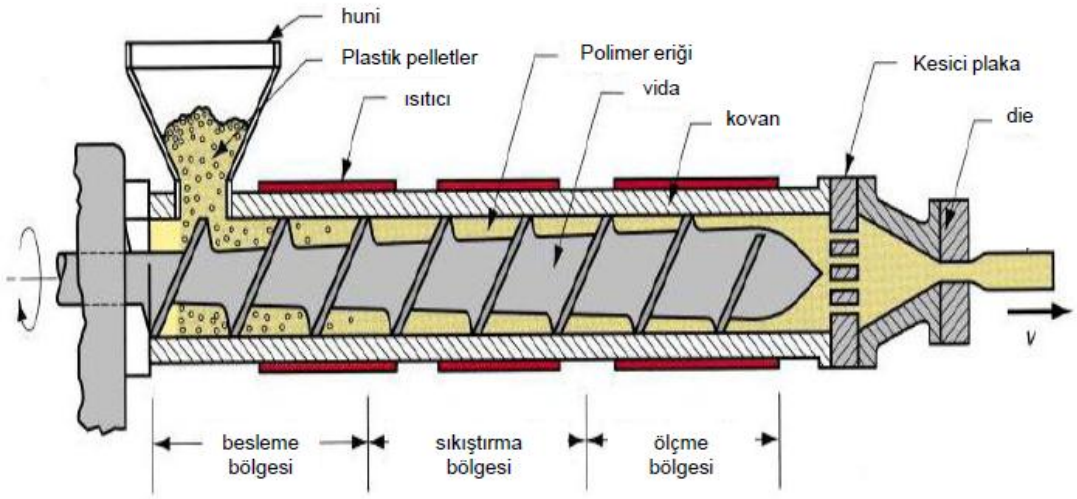
Nişasta ve polietilenin uyumluluğunu maleik anhidrid fonksiyonlu polietilenin (PEg) kimyasal olarak modifikasyon yapılan nişastadan daha iyi sağladığını gözlemleyen Dole ve arkadaşları, genellikle çok katmanlı filmlerin iç tabakasını oluşturan, pahalı olan EVOH bariyer malzemesini daha ucuz ve benzer özellikler gösteren başka bir malzemeyi araştırmışlardır. Çalışmada incelenen PE/PEg/nişasta/PEg/PE çok katmanlı film, ticari çok katmanlı film olan PE/PEg/EVOH/PEg/PE' e göre yüksek nemde gaz bariyer özelliklerinin gelişmesini sağlamıştır. Çok katmanlı film ısıl kalıplama yöntemiyle elde edilmiştir [55].

Orta Doğu Teknik Üniversitesi' nden Bayram ve arkadaşları PE ve PET' in dış tabakada, yüksek yoğunluklu HDPE/EMA-GMA terpolimer karışımının ise iç tabakada kullanıldığı üç katmanlı filmlerin yapışma davranışlarını incelemişlerdir. Filmler eş yönlü çift vidalı ekstrüzyonla ve çok katmanlı filmler ise basınç kalıplama (compression molding) yöntemiyle elde edilmiştir. EMA-GMA elastomerindeki epoksi fonksiyonel grupları yapışmayı sağlayan ajan (promoting agent) olarak kullanılmışlardır. Proses sıcaklığının, basıncın, uygulama süresinin ve elastomer içeriğinin yapışmaya etkisi incelenmiştir. Bulgular, polimerler arasındaki yapışma işinin elastomer (HDPE-%30 elastomer) miktarıyla ve uygulanan sıcaklık değerleriyle (180^{o}C' den 220^{o}C' ye) arttığını göstermiştir [56].

2. TEZDE KULLANILAN DENEYSEL YÖNTEMLER HAKKINDA TEORİK BİLGİLER

2.1. Ekstrüzyon ve Film Çekme/Şişirme

Ekstrüzyon, toz ya da granül haldeki termoplastik malzemeleri ısı ile akışkan hale getirerek, akışkan malzemenin belirli bir kalıptan basınç uygulayarak geçirilmesini ve şekillendirilmesini içeren bir işleme tekniğidir [57]. Ekstrüzyon sisteminde kontrol paneli, besleme hunisi, vida (sonsuz vida, Archimet vidası), kovan (içinde vida yer almaktadır) ve kalıp kısmı bulunur (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Ekstrüder bölümleri [58]

Kontrol paneli; sıcaklığın, vida hızının, besleme oranının ayarlandığı bölümdür. Ayrıca ekstrüzyon işlemi boyunca kalıp basıncı, tork değerleri kontrol edilebilir [57, 59].

Ekstrüder kovanları yüksek basınçlara dayanacak şekilde yapılırlar ve iç kısımları ile dış kısımları genelde silindiriktir. Kovan içerisinde bulunan sonsuz vida, polimeri kovan girişinden kafaya doğru taşıyan elemandır. Normal ekstrüder vidalarında genelde besleme, sıkıştırma ve ölçme bölgesi olmak üzere üç bölge bulunur. Polimer vidanın her bölgesinde farklı işlemlerle karşılaşır. Besleme bölgesi, granüllerin ön ısıtıldığı ve taşındığı kısımdır. Polimerlerin erimesi sıkıştırma bölgesi yakınında başlar. Erimiş polimer ölçme bölgesi bitiminde basınç altında kalıba

basılır. Ekstrüzyon vidası boyunca basınç değişimleri görülür. Polimer beslemesi yapıldıktan sonra sürekli artan basınç, kalıp bölgesinde hızla azalarak ürünün ekstrüderden ayrıldığı noktada sıfıra iner [59-61]. Kalıp ekstrüderin ucunda, boşaltma bölgesinde yer alır ve polimerik ürünün kesit geometrisini belirleyen elemandır [57,60,61].

Ekstrüdere, granül veya toz halinde termoplastik karışım, sürekli olarak beslenme hunisinden aktarılarak beslenir. Kovan girişine gelen karışım sonsuz vida yardımıyla kovan boyunca taşınarak kafaya doğru hareket ettirilir. Kovan boyunca taşınan karışım kovan etrafındaki ısıtıcılarla ısınıp yumuşar. Isıtma işlemi, elektrikli ısıtıcılarla veya indüksiyonla dışarıdan yapılabildiği gibi, iç sürtünme kaynaklı da olabilir. Erimiş polimer ekstrüder kafasına vida itmesi nedeniyle belli bir basınç altında gelir ve kalıp geometrisinde dışarı çıkar. Kalıp çıkışındaki polimer bir çekme sistemi ile sürekli çekilir ve boyutlandırma elemanından geçirilerek soğutulup kesilir [60].

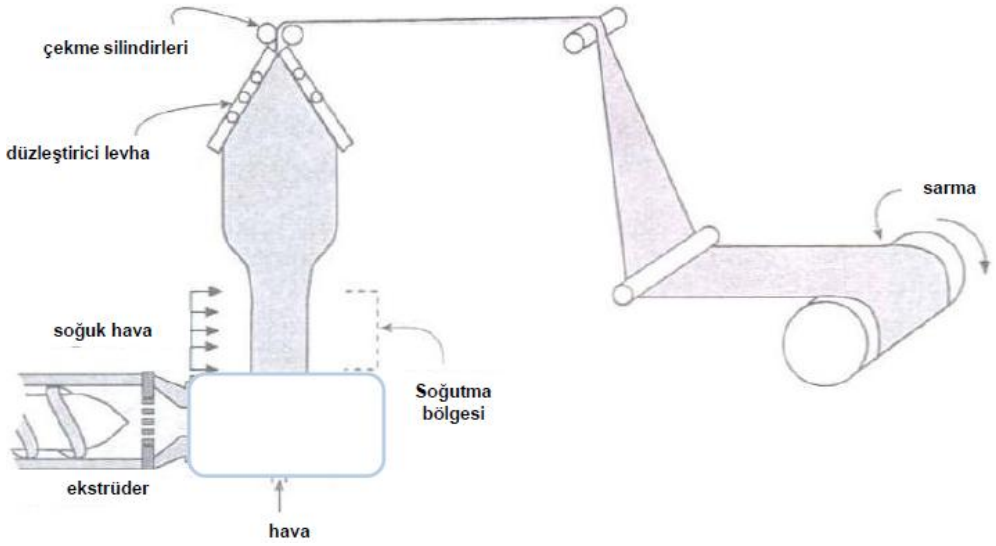
Son aşama olan soğutma, ekstrüzyon hızını belirleyen en önemli aşamadır. Soğutma işlemi, soğuk hava üflenerek, bir tankta bulunan suya daldırılarak, su püskürtülerek veya içerisinden soğutma suyu geçirilen silindirlere sarılarak yapılabilir [60].

Ekstrüderlerdeki sonsuz vidaların şekilleri, kullanılan polimerin türüne veya uygulamaya göre farklılıklar gösterir. İyi karışma istendiğinde ayrıca bir karıştırma bölgesi eklenmiş vidalardan yararlanılabilir. Polimerler çoğu kez dolgu, antioksidan, stabilizatörler vb. katkı maddeleri ile karıştırılarak ekstrüdere verilirler. Bu tür uygulamalarda, erime sonrası yeterli karışmanın sağlanabilmesi için aynı ya da ters yönle dönebilen vidaların bulunduğu ikili veya çoklu vidalı ekstrüderler kullanılmaktadır [60,61].

Filmler, polimerlerin özel geometrik biçimlerinden biridir. Film üretiminde polimerler çok ince düz tabakalar haline getirilirler. Polimerlere ekstrüzyonla film şekli vermek için şişirmeli film ekstrüzyonu ve düz film ekstrüzyonu kullanılmaktadır. Ekstrüzyonla film şişirme yönteminde (Şekil 2.2) tek vidalı ekstrüderler kullanılır. Erimiş polimer ekstrüderden dışarı dairesel bir kalıptan esnek tüp şeklinde çıkar. Tüp, içerisine hava basılarak film şişirilirken, çekme silindirleri ile de sürekli çekilir.

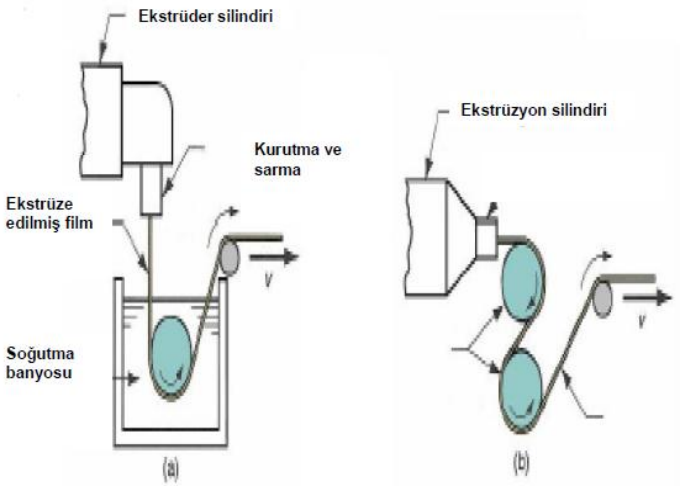
Kafa çıkışında ayrıca hava ile soğutma yapılır ve polimer tüpün soğutma bölgesi sonunda katılaşması sağlanır.

Filmlerin üretim hızını çekme silindirleri, filmin şişme derecesini ise sisteme verilen havanın basıncı belirler. Çekme hızı ve havanın basıncı ayarlanarak filmlerde istenilen yönlenme sağlanır [60].



Şekil 2.2: Ekstrüzyonla film şişirme yöntemi [60]

Düz film ekstrüzyon yöntemiyle film üretiminde eriyik karışım ekstrüderden dışarıya iki şekilde alınır: a) film su banyosuna alınır, sonra sarılıp kesilir ya da b) soğutulmuş merdaneler ile soğutulur, rulo yapılır ve tabakalar halinde kesilir (Şekil 2.3). Silindirler ayrıca polimeri sıkıştırarak düzleştirirken, belli oranda çekerek filmleri yönlendirirler. Bu yöntem de ekstrüder ile merdaneleme sistemi beraber kullanılır.

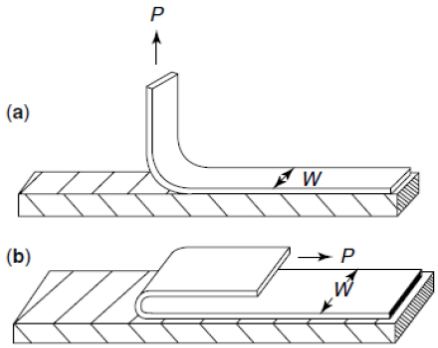


Şekil 2.3: Düz film ekstrüzyonu [58]

2.2. Karakterizasyon Yöntemleri

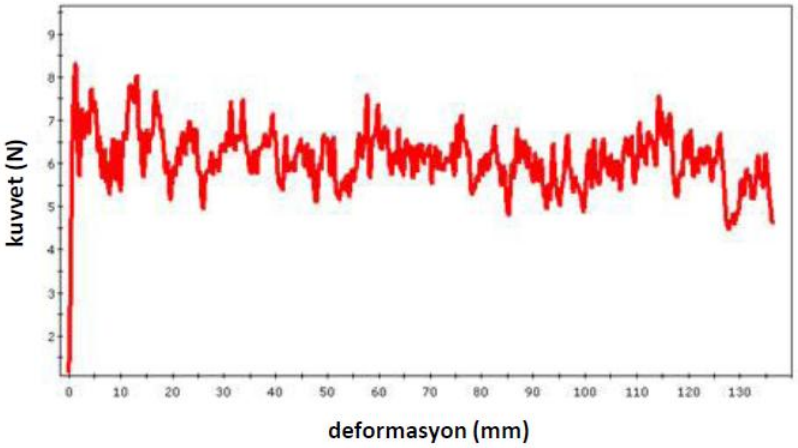
2.2.1. Soyulma testi

Yapışma dayanım ölçümlerinin belirlenmesi için birçok mekanik test kullanılabilir. Bunlardan soyulma testi birçok endüstriyel proseste ve üründe kullanıldığı için önemlidir. Soyulma testi önceden yapıştırılmış iki yüzeyin birbirlerinden ayrılmaları için gerekli olan kuvvetin (veya stresin) direkt olarak mekanik test cihazları ile ölçüldüğü testtir. Bu testte şerit halinde hazırlanan yapıştırılmış örnekler birbirlerinden ayrılırken ölçülen kuvvetin deformasyon (soyulan uzunluk) ile değişimi grafiğe geçirilir. Soyulma dayanımı, bu grafiklerden elde edilen ortalama soyulma kuvvetinin örnek genişliğine bölünmesi ile elde edilir [62]. Test iki farklı geometride yapılabilir (Şekil 2.4): a) 90^o, b) 180^o. Bu testlerin şematik gösterimi Şekil 2.4' te verilmektedir.



Şekil 2.4: Soyulma testi a) 90^o, b) 180^o [62]

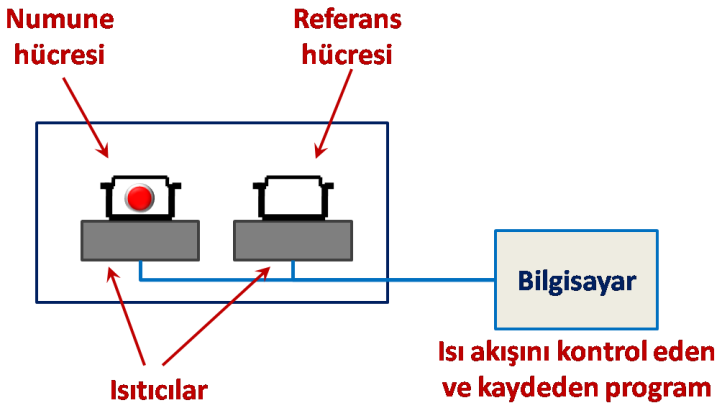
Soyulma testi sonucu elde edilen tipik bir kuvvet-deformasyon eğrisi Şekil 2.5' de gösterilmektedir.



Şekil 2.5: Kuvvet-deformasyon eğrisi [62]

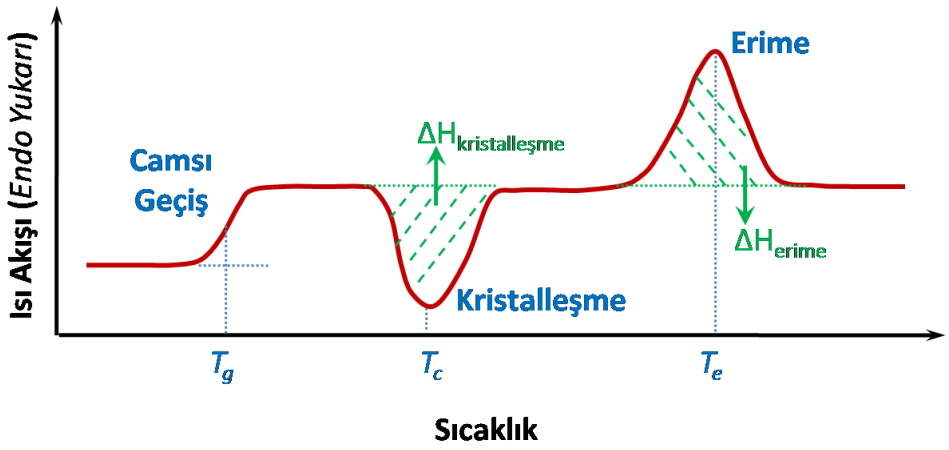
2.2.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri veya DSC tekniği malzemelerin ısıl analizi için kullanılan termoanalitik bir yöntemdir. DSC analizinde, örnek ve referans olmak üzere iki küçük numune kabı bulunur. Örnek kabına numune yerleştirilir, referans kabı ise genelde boş bırakılır. Numune ve referans test boyunca aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılarak ve aynı hızda ısıtılarak, numunenin ve referansın üzerindeki ısı akışının hızı ölçülür ve karşılaştırılır. DSC yönteminde (Şekil 2.6) test edilen numunenin ve referansın sıcaklığını arttırmak için gerekli olan ısı miktarı, sıcaklığın zamana bağlı fonksiyonu olarak ölçülür [59,63].



Şekil 2.6: DSC' nin şematik gösterimi [63]

DSC, örnek ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarını ölçer. DSC' nin temel uygulama alanları ekzotermik ve endotermik ayrışma gibi faz değişimleri üzerindeki çalışmalardır. Analiz sırasında ısı farkı pozitif ise (endotermik), malzeme ısıtıcısına enerji pompalanır ve pozitif bir sinyal elde edilir. Isı farkı negatif ise (ekzotermik), referans ısıtıcısına enerji pompalanır ve bir negatif sinyal elde edilir. DSC ile malzemelerin entalpi, kristalleşme sıcaklığı, erime sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı, ısıl kararlılık, saflık ve kürlenme sıcaklığı gibi özellikleri incelenebilir. Şekil 2.7' de örnek bir DSC termogramı verilmiştir [63].



Şekil 2.7: DSC termogramı örneği [63]

2.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

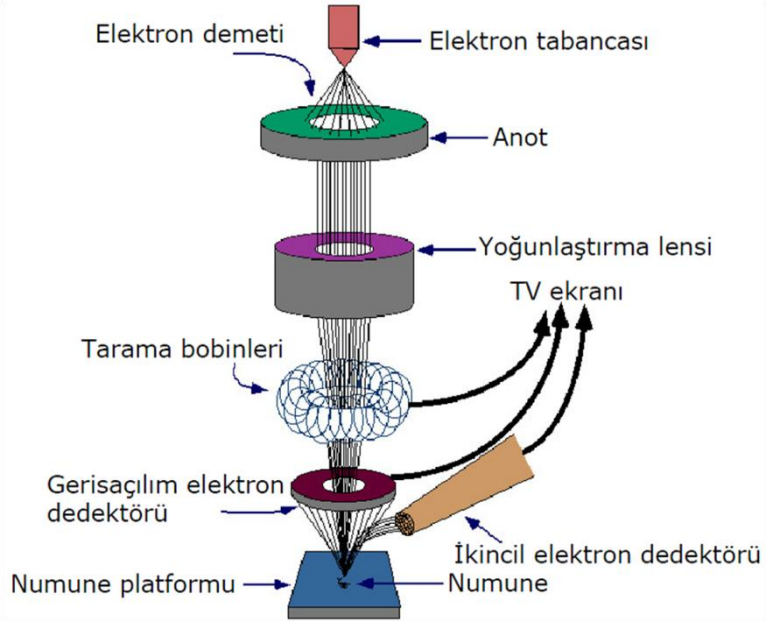
Taramalı elektron mikroskobu; optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır.

Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apertürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır.

Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır.

Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır [57,59].

SEM yönteminin şematik gösterimi Şekil 2.8' de gösterilmektedir.



Şekil 2.8: SEM' in şematik gösterimi [59]

2.2.4. Temas açısı ve yüzey enerjisi kavramları

Mürekkep ve polimerik malzemelerin çokça kullanıldığı ambalaj sektöründe geçerli olan adezyon teorisinin temeli, yüzey enerjisi veya adzorpsiyon teorisidir. Bu teorinin temelini yüzey enerjileri ve kendiliğinden yayılma oluşturur. Bu teorinin anlaşılabilmesi için yüzey temas açısı ifadesi bilinmelidir.

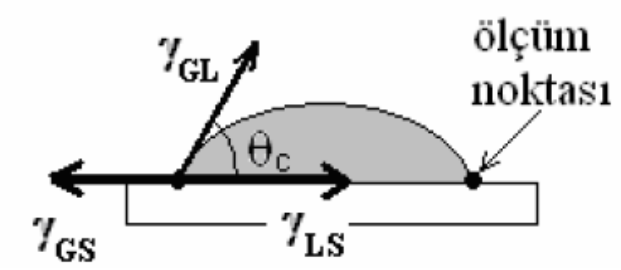
Temas açısı, bağlayıcının yapışma yüzeyini ıslatma kabiliyetinin ölçüsüdür. İdeal yapışma, temas açısının sıfır olduğu durumlarda mümkün olmaktadır ve yüzey tamamen ıslanır. Bu yüzeylere hidrofilik denir. Benzer olarak düşük enerjili yüzeylerde sıvı damlaları ayrı ayrı yerleşirler. Bunlarda temas açısı > 90º' dir ve yüzey hidrofobiktir [66-68].

Yüzey gerilimi (γ), malzemenin yüzey bileşimini kontrol eden termodinamik bir parametredir. Yüzey gerilimi, atmosfer-katı etkileşiminin yüzey bileşiminden yüzeylerin yapışmasına kadar her türlü fiziksel ara yüzey olaylarını kontrol eder [66]. Aynı zamanda sıvı moleküllerini bir arada tutan kuvvet olarak da ifade edilebilir [66-69].

Yüzey gerilimi ve temas açısı arasındaki bağlantı Denklem 2.1' de gösterilmektedir. Burada θ_c; temas açısı, γ_{GS}; gaz-sıvı arasındaki yüzey gerilimi, γ_{LS}; sıvı-katı yüzey gerilimi, γ_{GL}; gaz-sıvı yüzey gerilimidir [44,66-69].

$$\cos\theta_C = \frac{\gamma_{GS} - \gamma_{LS}}{\gamma_{GL}} \tag{2.1}$$

Temas açısı, yüzey gerilimleri ve ölçüm noktasının şematik gösterimi Şekil 2.9' da gösterilmektedir.



Şekil 2.9: Temas açısı gösterimi [66]

Metalik olmayan bir malzemenin toplam yüzey enerjisi (γ_i^{TOT}), Lifshitz-van der Walls (γ_i^{LW}) moleküller arası etkileşimlere (ağırlıklı olarak dispersiyon ya da London kuvvetleri ve az da olsa kalıcı dipol etkileşimleri) ve asit-baz (γ_i^{AB}) etkileşimlerine bağlıdır (Denklem 2.2). Denklem 2.3' teki γ_i^A ve γ_i^B sırasıyla Lewis asit ve baz bileşenlerini ifade eder [44,67,68].

$$\gamma_i^{TOT} = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \tag{2.2}$$

$$\gamma_i^{AB} = 2.(\gamma_i^A . \gamma_i^B)^{1/2} \tag{2.3}$$

Polar bir sıvı için yüzey gerilimini (γ_L), asidik (γ_L^A) ve bazik (γ_L^B) yüzey parametrelerini ve apolar bir yüzey bileşenini (γ_i^{LW}) içeren toplam eşitlik Denklem 2.4' te gösterilmiştir.

$$(1+\cos\theta).\gamma_l^{TOT} = 2.[(\gamma_L^{LW}.\gamma_i^{LW})^{1/2} + (\gamma_L^A . \gamma_i^B)^{1/2} + (\gamma_L^B . \gamma_i^A)^{1/2}] \tag{2.4}$$

İdeal yapışma, termodinamik prensiplerine dayanarak öngörülen ara yüzey yapışma dayanımıdır ve termodinamik yapışma işi tanımından faydalanılır. Katı yapışma yüzeyi ile sıvı bağlayıcı ara yüzeyinin birim alanını mükemmel olarak ayırmak için

gerekli tersinir ise, termodinamik yapışma işi denir ve Dupré eşitliği (denklem 2.5) ile ifade edilir. Termodinamik yapışma işi pozitif ise ara yüzey kararlılık gösterir [66,68].

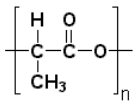
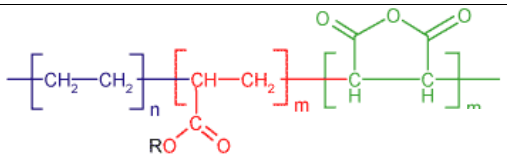
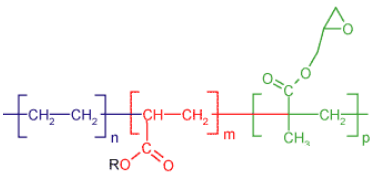
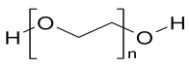
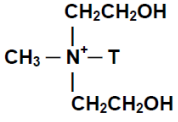
$$W_a^{TOT} = W_a^{LW} + W_a^{AB} = 2.[(\gamma_L^{LW}.\gamma_i^{LW})^{1/2} + (\gamma_L^{A}.\gamma_i^{B})^{1/2}+(\gamma_L^{B}.\gamma_i^{A})^{1/2}] \quad (2.5)$$

3. MALZEMELER VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Bu çalışmanın birinci aşamasında, 6 farklı PLA esaslı film (PLA, PLA/Kil, PLA/PEG, PLA/PTE, PLA/PEG/Kil) hazırlanmıştır. Filmlerin hazırlanmasında kullanılan malzemelerin ticari adları, firmaları, kimyasal yapıları ve özellikleri Tablo 3.1' de gösterilmektedir.

Tablo 3.1: Çalışmada kullanılan malzemeler

Malzeme	**Ticari Adı ve Firma**	**Kimyasal Yapısı**	**Özellikleri**
PLA	PLA 2002D, Natureworks	 Poli(laktik asit)	T_e: 60 C Yoğunluk: 1,24 g/cm^3 M_n: ~ 200000
EEA-MAH	Lotader 4700, ARKEMA	 Etilen-etil akrilat-maleik anhidrit kopolimer	M_n: ~ 20000 T_g < -30 °C Yoğunluk: 0,94 g/cm^3
EMA-GMA	Lotader AX8900	 Etilen-metil akrilat-glisidil metakrilat kopolimeri	T_g < -30 °C Yoğunluk: 0,94 g/cm^3 GMA Miktarı: 8 % ağ.
PEG8000	Aldrich	 Poli(etilen glikol)	M_n: ~ 8000 T_e: 62°C
Cloisite 30B	Southern Clay		Yoğunluk: 1,98 g/cc

Çalışmanın ikinci aşamasını hazırlanan filmlerin ısı ve basınç yardımıyla kendine yapışabilme (ısıl yapışma) özellikleri ve iki farklı endüstriyel yapıştırıcı ile EVOH bariyer filmine yapıştırılması incelenmiştir. Çalışmada bariyer film olarak kullanılan EVOH filmleri de çalışmanın birinci aşamasında üretilen filmler gibi laboratuarda hazırlanmıştır. Ticari adı Soarnol DC3212B olan EVOH' u Nippon Gohsei (Japonya) firmasının bir ürünüdür. Tablo 3.2' de bariyer film üretiminde kullanılan EVOH' un özellikleri gösterilmektedir.

Tablo 3.2: Çalışmada kullanılan EVOH' un özellikleri [64]

Özellikler	**Birim**	**Değer**
Etilen Miktarı	mol%	32
MFR* (210°C, 2160g)	gr/10dk	12
Uçucu Madde	%	< 0.3
Erime Sıcaklığı	^{o}C	183
Kristalizasyon Sıcaklığı	^{o}C	160
Oksijen Geçirimliliği 20 ^{o}C 65%nem	cc 20µm/m^2 gün atm cc·mil/100inch^2·gün·atm	0.5 0.025
Su Geçirimliliği 40 ^{o}C- 90%nem	gr 30µm/m^2 24sa	32-58

*Eriyik Akma Oranı

Çalışmanın birinci aşamasında hazırlanan PLA esaslı filmlerin EVOH bariyer filmine yapıştırılmasında poliüretan esaslı (Henkel firmasına ait ticari adı Pattex) ve poli(vinil asetat) esaslı (Marshall firmasına ait ticari adı Tutex) iki farklı yapıştırıcı kullanılmıştır (Tablo 3.3 ve 3.4).

Tablo 3.3: Poliüretan esaslı yapıştırıcının özellikleri

Özellikler	**Birim**	**Değer**
Viskozite	mPas	7000
Özgül ağırlık (20°C)	gr/cm^3	1.10

Tablo 3.4: Poli(vinil asetat) esaslı yapıştırıcının özellikleri

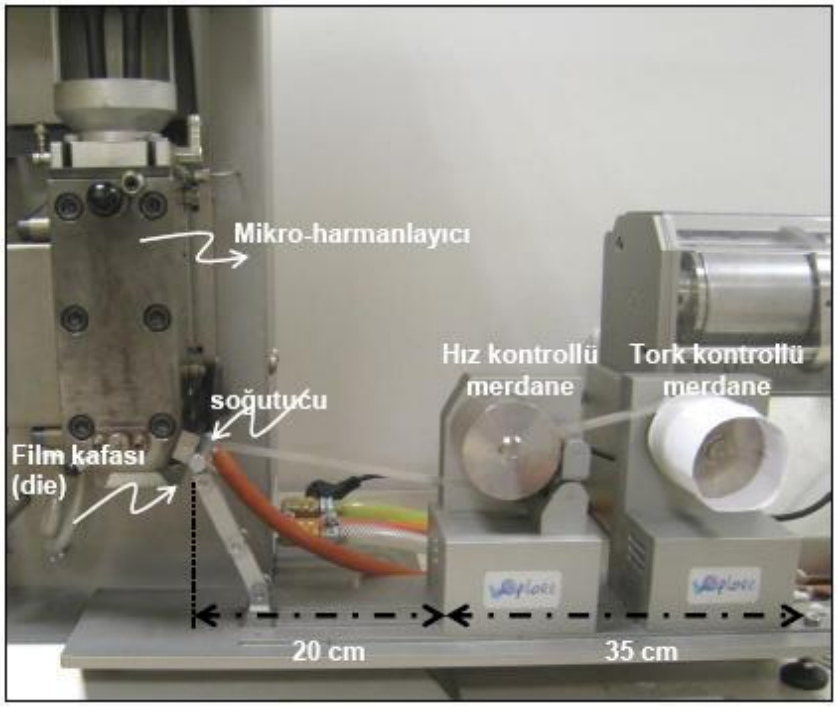
Özellikler	**Birim**	**Değer**
Viskozite	mPas	4000
Özgül ağırlık (20°C)	gr/cm^3	1.24

3.2. Yöntem

3.2.1. Filmlerin üretimi

Çalışmanın birinci aşamasında, laboratuvar ölçeğinde eriyikten film dökme tekniği ile PLA, PLA/PEG, PLA/kil, PLA/PTE elastomer (EMA-GMA (epoksi) ve EEA-MAH (maleik anhidrit) fonksiyonel gruplu iki farklı elastomer), PLA/PEG/kil filmleri Şekil 3.1' de gösterilen sistem ile üretilmiştir. Bu sistemin alt modülleri laboratuvar ölçekli bir mikroharmanlayıcı ve bu mikroharmanlayıcıya entegre edilmiş eriyikten dökme hattından oluşmaktadır.

Mikroharmanlayıcı hem kesikli, hem de sürekli olarak işletilebilmektedir. Sürekli işletmede ürün miktarı cihaz tarafından otomatik olarak vida hızı ile kontrol edilebilmektedir.

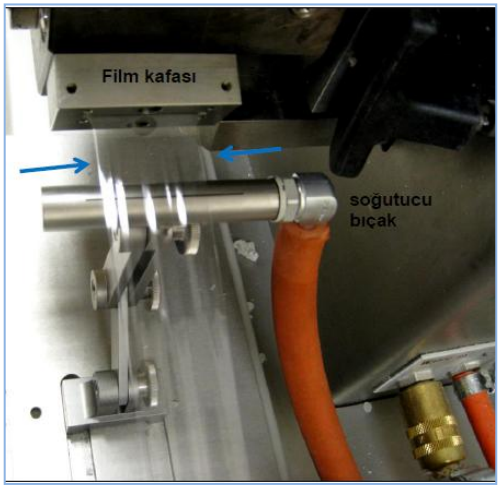


Şekil 3.1: Deney düzeneği

Şekil 3.1' de gösterilen mikroharmanlayıcı, DSM Xplore 15 ml Micro-compounder marka aynı yöne dönen çift vidalı dikey yönlü mini bir ekstrüderdir. Bu mikroharmanlayıcıya entegre edilmiş eriyikten dökme hattı ise DSM Xplore Cast Film Line markadır. Çalışmada harmanlanan karışımlar granül ve toz yapısında olduğu için besleme hunisiyle üstten beslenmiştir. Besleme hunisi su

sirkülasyonuyla soğutulur. Çalışmada, kovan sıcaklığı 200°C, 100 rpm vida hızı ve 3 dakika karıştırma süresi uygulanmıştır.

Bu çalışmada, filmlerin üretimi için önceden belirli miktarda ve belirli kompozisyonda katı fazda harmanlanan karışımlar (Saf PLA, 80PLA/20PEG, 87PLA/3Kil, 80PLA/20EEA-MAH, 80PLA/20EMA-GMA, 80PLA/17PEG/3Kil, % ağırlıkça, gösterim: (%Oranı) Malzeme 1/ (%Oranı) Malzeme 2) harmanlama koşulları (vida hızı ve kovan sıcaklığı) ayarlanmış mikroharmanlayıcıya beslenmiştir. Besleme yaklaşık 1 dk sürmektedir. Tüm malzeme mikroharmanlayıcıya beslendikten sonra 3 dk süreyle cihaz kesikli modda işletilerek karıştırmaya devam edilmiştir. Bu esnada termo-oksidatif bozunmayı en aza indirmek amacıyla mikroharmanlayıcıya üstten süpürücü ve inert gaz olarak Ar beslenmektedir. Karıştırma süresinin ardından mikroharmanlayıcı sürekli moda geçirilerek eriyik sabit ürün akış hızında film hattına gönderilmiştir. Akış hızını sabitlemek amacıyla mikroharmanlayıcı vidaların eriyiği kafa bölgesine transfer edebilmek için uyguladığı dikey itme kuvvetini sabitler. Bir başka deyişle sabit bir dikey kuvvet değerinde (Newton) kafa bölgesinden geçen eriyik miktarı da sabitlenmiş olur. Bu çalışmada kalınlığı 0.4 mm, genişliği 33 mm olan bir film kafası (slit-die) kullanılmıştır. Kafa çıkışında filme, kompresöre bağlı bir hava bıçağı ile yüksek hızda hava üflenerek filmin hem kalınlığı hem de genişliğinin sabitlenebilmesi sağlanmıştır ve Şekil 3.2' de gösterilmiştir. Eriyik sıcaklığının altına hızlıca soğutulan film ardından hız kontrollü iki merdane arasından geçirilerek tork kontrollü ikinci bir merdane üzerine sarılmıştır.



Şekil 3.2: Filmlerin üretildiği sistem

Çalışmanın ikinci kısmında kullanılan EVOH bariyer filmlerinin üretimi de aynı mikroharmanlayıcı ve eriyik dökme hattı sistemiyle üretilmiştir. Diğer filmlerin üretiminden farklı olarak sıcaklık 220-230°C' dir.

3.2.2. Filmlerin yapıştırılması

Çalışmanın ikinci aşamasını, hazırlanan 6 farklı kombinasyona (PLA, PLA/PEG, PLA/PEG/Kil, PLA/Kil, PLA/EMA-GMA, PLA/EEA-MAH) sahip filmlerin kendilerine yapışması ve bu filmlerin bariyer film olan EVOH' a iki farklı yapıştırıcı (poliüretan/PU ve poli(vinil asetat)/PVAc esaslı) yardımıyla yapıştırılması oluşturmaktadır.

Isıl yapışma işleminde, filmlere sıcaklık ve basınç uygulanmasıyla kendilerine yapışması sağlanmaktadır. Bu süreçte, sıcaklık değişken, basınç (100 MPa) ve uygulanan süre (5 sn) sabit tutulmuştur. Filmlerin ısıl yapışma eğrilerinin oluşturulabilmesi için farklı sıcaklıklarda yapışma dayanımları ölçülmüştür. Bu amaçla her filmin kendisine yapışma sıcaklığı ön çalışmalar sonucunda ayrı ayrı belirlenmiştir. Filmlerin ısıl yapışma sıcaklık aralıkları Tablo 3.5' te gösterilmiştir.

Tablo 3.5: Hazırlanan filmlerin ısıl yapışma testi sıcaklık aralığı

Hazırlanan Filmler	**Sıcaklık Aralığı ^{o}C**
Saf PLA	80 – 125
80%PLA/ 20%PEG	125 (tek ölçüm)
97%PLA/ 3%Kil	85 – 120
80%PLA/ 17%PEG/ 3%Kil	130 – 150
80%PLA/ 20%EEA-MAH	100 – 150
80%PLA/ 20%EMA-GMA	95 – 145

Sıcak pres (Şekil 3.3) ile kendilerine yapıştırılan filmler, presin üst ve alt plakalarına yapışmaması istendiği için presin plakalarından teflon film yardımıyla ayrılmışlardır ve ayrıca filmlerin uçlarını birbirlerinden ayırmak için alüminyum folyo kullanılmıştır.

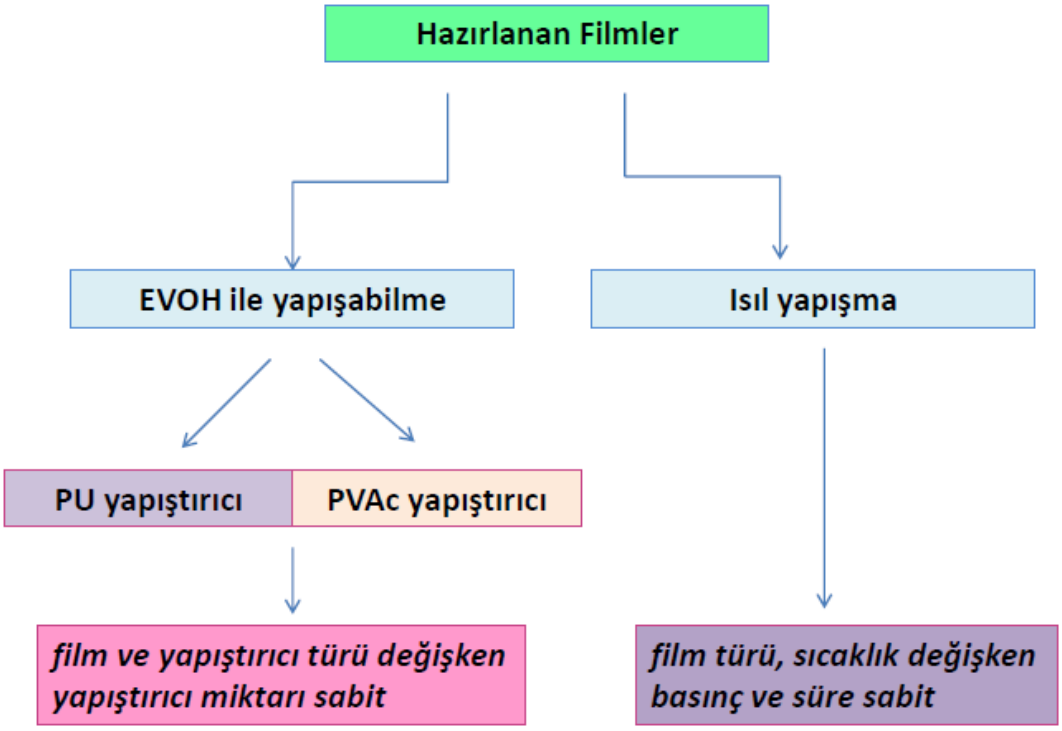


Şekil 3.3: Sıcak pres

Çalışmanın EVOH' a yapışma kısmında yapıştırıcı ve film türü değişken, yapıştırıcının uygulanma miktarı sabit tutulmuştur. Yapıştırıcılar (PU ve PVAc), EVOH bariyer film yüzeyine homojen olacak şekilde (her yerine aynı miktarda - 3 gr/cm^2) sürülmüş ve hazırlanan filmler ile yapıştırılmıştır. İki film arasındaki yapıştırıcı yüzey kuruyana kadar filmler düzgün bir yüzeyde basınç altında tutulmuşlardır. Çalışmanın filmlerin hazırlanmasından sonraki kısımları ve ayrıca çok katmanlı filmlerin tabakaları sırasıyla Şekil 3.4 ve 3.5' te gösterilmiştir.



Şekil 3.4: Filmlerin katmanları a) EVOH ile yapışabilme, b) Isıl yapışma



Şekil 3.5: Çalışmanın aşamaları

3.3. Karakterizasyon

3.3.1. Soyulma testi

Filmlerin soyulma testleri, Lloyd Instruments LRX Plus cihazıyla ASTM D 1876 standartına göre 254 mm/dk çekme hızında yapılmıştır (Şekil 3.6). Testler oda sıcaklığında yapılmıştır. Filmlerin genişliği 3 cm, uzunlukları 20 cm olarak ayarlanmıştır. Elde edilen gerilim (N) ve uzama (mm) eğrileri verilerinden filmlerin soyulma dayanımları hesaplanmıştır. Her bir filmden 5 numunenin değerleri ölçülmüş, ortalamaları kullanılmıştır. Gerilim-deformasyon eğrilerinden soyulma dayanım değeri, ilk okunan gerilim değerinden sonraki gerilim değerlerinin ortalamasının alınması ve filmin genişliğine bölünmesiyle hesaplanmıştır.



Şekil 3.6: Soyulma testi yapılan film

3.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Üretilen filmlerden kesilerek elde edilmiş yaklaşık 5 mg ağırlığındaki örneklerin termal davranışları, Mettler Toledo DSC 1 Star System (Şekil 3.7) cihazı kullanılarak 25-200°C sıcaklık aralığında 10°C/dakika ısıtma hızında incelenmiştir. Deney sırasında DSC cihazında süpürücü gaz olarak azot kullanılmıştır. Malzemelerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristallenme sıcaklığı (T_c), erime sıcaklığı bir paket program yardımıyla hesaplanmıştır.



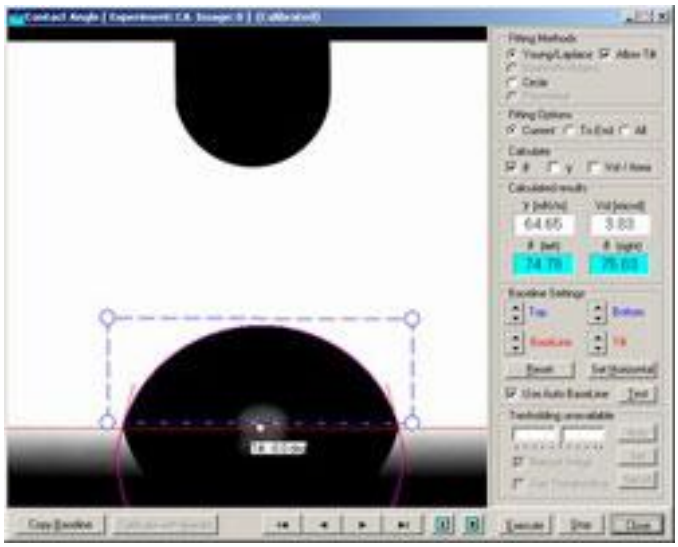
Şekil 3.7: Mettler Toledo marka DSC 1 Star System model DSC cihazı

3.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Kendine yapışan filmlerin ve bariyer filme yapıştırılan filmlerin soyulma testi sonucu elde edilen film yüzeyleri Jeol 6335F SEM cihazı ile incelenmiştir. İnceleme öncesi örnekler altın ile kaplanmıştır.

3.3.4. Temas açısı ölçümleri

Hazırlanan 6 farklı PLA esaslı filmin, bariyer film EVOH' un ve iki farklı yapıştırıcının (aluminyum film yüzeyine sürülüp) gösterge sıvıları (diiyodometan (DIM, Aldrich), etilenglikol (EG, Aldrich), formamid (FA, Aldrich) ve distile su) ile yüzeylerinin temas açılarına durağan damla tekniği ile bakılmıştır. Kullanılan cihaz Attension (Biolin Scientific AB) marka, modeli ThetaLite TL101 Optical Tensiometer'dır. Temas açılarının ölçümü için gösterge sıvısı hassas şırınga ile yüzeye bırakılmış, 5 sn içerisinde dijital kamera (Imaging Source) ile fotoğraflanmıştır. Her ölçüm en az üç kez tekrarlanıp, ortalamaları alınmıştır. Ayrıca film yüzeylerinin yüzey enerjisi bileşenleri (γ^{AB}, γ^{A}, γ^{B}, γ^{TOT}) cihazdaki program yardımıyla hesaplatılmıştır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8: Temas açısı ölçümü ve hesaplanmasında kullanılan program

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, Saf PLA, PLA/PEG, PLA/Kil, PLA/PEG/Kil, PLA/EEA-MAH, PLA/EMA-GMA olmak üzere PLA temelli 6 çeşit film üretilmiştir. Hazırlanan bu filmlerin ilk olarak mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir. Ardından filmlerin ısı ile kendi kendine yapışabilme (heat-seal) özellikleri incelenmiş, bu amaçla farklı sıcaklıklarda yapıştırılan filmlere soyulma testleri yapılmış ve ısıl yapışma eğrileri oluşturulmuştur. Çalışmanın diğer kısmında, ilk aşamada hazırlanmış filmler oksijen bariyeri olarak birçok ambalaj uygulamasında çok katmanlı ambalajların üretiminde kullanılan EVOH' a iki farklı tür (PU ve PVAc) ticari yapıştırıcı yardımıyla yapıştırılmışlar ve soyulma testleri yapılmıştır. Bunun yanı sıra, PLA temelli filmlerin, yapıştırıcıların ve EVOH' un yüzey özellikleri temas açısı yöntemiyle karakterize edilmiş, yapışan yüzeylerin termodinamik yapışma enerjileri belirlenmeye çalışılmıştır. Soyulma testi yapılan filmlerin soyulma yüzeyleri SEM yöntemiyle değerlendirilmiştir.

4.1. Filmlerin Mekanik ve Termal Özellikleri

Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Plastik ve Kauçuk Teknolojisi Laboratuvarı bünyesinde gerçekleştirilen "Poli(laktik asit)/poliolefinik termoplastik elastomer karışımlarından biyobozunur film üretimi ve karakterizasyonu" adlı TÜBİTAK projesini yürüten Özkoç ve arkadaşlarının ön çalışmaları sonucunda hazırladığı Saf PLA, 80%PLA/20%PEG, 97%PLA/3%Kil, PLA/17%PEG/3%Kil, 80%PLA/20%EEA-MAH, 80%PLA/20%EMA-GMA filmlerinin mekanik özellikleri Tablo 4.1' de görülmektedir.

Tablo 4.1' e bakıldığında; saf PLA' ya %3 kil ilavesi, PLA' nın çekme dayanımı değerini değiştirmediği ancak modül değerinde artışa sebep olduğu ve bununla birlikte kopmadaki uzama miktarını azalttığı gözlenmiştir. PLA, çekme testi sırasında akma noktasının ardından soğuk akma davranışı sergileyerek %5 civarında uzayarak kopmaktadır. PLA/Kil nanokompozitlerinin ise çekme testi sırasındaki davranışı kil varlığı sebebiyle etkilenmektedir. Kil partiküllerinin polimer zincirlerinin

hareketini kısıtlaması sebebiyle soğuk akma olmadan akma noktasından hemen sonra kopmaktadır. PLA' nın PEG ile plastikleştirilmesinde dayanım ve modülde önemli ölçüde azalma ve kopmadaki uzama miktarında ise önemli ölçüde artış gözlenmiştir. Plastikleştirilmiş PLA' ya kil ilavesiyle modül değerinde PLA/PEG' e göre gelişme gözlenmiştir. Ayrıca PLA/PEG filmlerine göre PTE (EEA-MAH ve EMA-GMA) bileşimli filmlerde genel olarak yüksek modül ve çekme dayanımı değerleri elde edilmiştir.

Tablo 4.1: Filmlerin mekanik özellikleri

Hazırlanan Filmler	**Çekme Dayanımı MPa**	**Elastik Modül MPa**	**Kopmadaki Uzama Miktarı (%)**
PLA	34	1400	4,9
PLA/PEG	15	500	160,0
PLA/KİL	32	1884	2,8
PLA/PEG/KİL	25	1124	63,2
PLA/EEA-MAH	22	1600	5,0
PLA/EMA-GMA	20	1100	15,0

Çalışma kapsamında üretilen PLA esaslı filmlerin termal özellikleri DSC analizi ile belirlenmiştir. DSC analizi sonucunda elde edilen termal geçişler Tablo 4.2' de verilmiş, elde edilen DSC termogramları ise EK.A.' da gösterilmektedir. Çalışma kapsamında termal özellikleri incelenen PLA esaslı filmler camsı geçiş sıcaklığı (T_g), soğuk kristallenme sıcaklığı (T_c) ve erime noktası (T_e) ile karakterize edilebilir.

Saf PLA' nın T_g değeri 65,65^oC olarak belirlenmiştir. PLA' ya %3 kil ilavesi T_g değerinde kaydadeğer bir artışa sebep olmamıştır. Organik modifiyeli kil ile polimer matris arasındaki etkileşim seviyesi, elde edilen nanokompozitin termal özelliklerine etki etmektedir [31]. Eğer kil ile polimer matris arasındaki etkileşim yüksek ise kil yüzeyine bağlanan veya adsorbe olan polimer zincirlerinin hareketliliği kısıtlanır ve T_g değeri yükselir. %20 oranında PEG ilavesi ile camsı geçiş sıcaklığında 26^oC' lik bir düşüş olmuştur. Bunun sebebi olarak plastikleştirici PEG moleküllerinin PLA zincirler arası etkileşimi azaltarak, zincir hareketliliğini arttırması gösterilebilir. Plastikleştirilmiş PLA' ya %3 kil ilavesi ile camsı geçiş sıcaklığında PLA/PEG' e göre 3-4^oC' lik bir artış gözlenmiştir. PLA/PTE karışımları göz önüne alındığında, PLA' ya kıyasla T_g değerinin 3-5^oC kadar düştüğü görülmektedir. Çalışmada kullanılan elastomerlerin (PTE) camsı geçiş sıcaklıklarının oda sıcaklığının çok altında olduğu

düşünüldüğünde, elde edilen karışımların camsı geçiş sıcaklıklarının PLA' ya göre düşmesi, PLA ile kullanılan PTE' lerin uyumluluğunun bir göstergesi olabileceği yorumu yapılabilir.

Tablo 4.2: Filmlerin DSC analizi ile belirlenmiş termal geçiş değerleri

Filmler	T_g (^oC)	T_c (^oC)	T_e (^oC)
PLA	65,65	-	151,68
PLA/PEG	29,40	85,35	150,90
PLA/KİL	64,57	116,79	148,33
PLA/PEG/KİL	33,50	84,25	151,04
PLA/EEA-MAH	63,53	105,91	151,02
PLA/EMA-GMA	60,54	104,26	149,85

Saf PLA, DSC ısıtma termogramında herhangi bir soğuk kristallenme davranışı sergilememiştir. Bu bulgu sürpriz değildir, literatürde PLA' nın kristalizasyonunun yavaş olduğunu vurgulayan birçok yayın mevcuttur [70]. Saf PLA dışındaki diğer karışımların tamamında çeşitli sebeplerle kristalizasyon kinetiği etkilenerek PLA' nın kristallendiği gözlenmektedir. PLA' ya plastikleştirici (PEG) eklendiğinde, PLA' nın eriyik vizkozitesinin düşmesi sebebiyle kristallenme eğilimi artmakta ve 85^{o}C' de soğuk kristallenmektedir. PLA' ya kil ilavesi ile gözlenen kristallenme ise killerin çekirdeklenme ajanı olarak davranması etkisine bağlanabilir. Plastikleştirilmiş poli(laktik asite) kil ilave edildiği durumda ise plastikleştiricinin etkin olduğu görülmektedir. PLA/PTE karışımlarında gözlenen soğuk kristallenme davranışı saf PLA' ya göre zincir hareketliliğinin artışına bağlanabilir. Ancak plastikleştirilmiş poli(laktik asite) göre kıyaslandığında, PTE' lerin kullanımı, PLA-PTE etkileşimi sebebiyle PLA zincir hareketliliğini azalttığından düşüktür.

Saf PLA' nın erime davranışının kil ilavesiyle değiştiği gözlenmektedir. PLA/Kil karışımının erime sıcaklığı, saf PLA' nın erime sıcaklığına göre yaklaşık 3^{o}C daha düşük olarak gözlenmiştir. PEG ilavesiyle erime davranışında önemli bir değişim görülmemiştir. Aynı şekilde plastikleştirilmiş PLA' ya kil ilave edilen karışımın ve EEA-MAH, EMA-GMA içeren karışımların erime davranışlarında da belirgin bir fark görülmemiştir.

4.2. Temas Açısı Ölçümleri

Bu çalışmada öncelikle gösterge sıvıları (DIM, EG, FA, distile su) kullanılarak saf PLA, PLA/20%PEG, PLA/3%Kil, PLA/PEG/3%Kil, PLA/20%EEA-MAH, PLA/20% EMA-GMA filmlerinin durağan damla tekniğiyle temas açıları ölçülmüştür (Tablo 4.3). Temas açılarının hesabında denklem 2.1' den yararlanılmıştır. Temas açısı, polimerin yüzeyinde oluşan kimyasal ve yapısal değişikliklere karşı oldukça duyarlıdır.

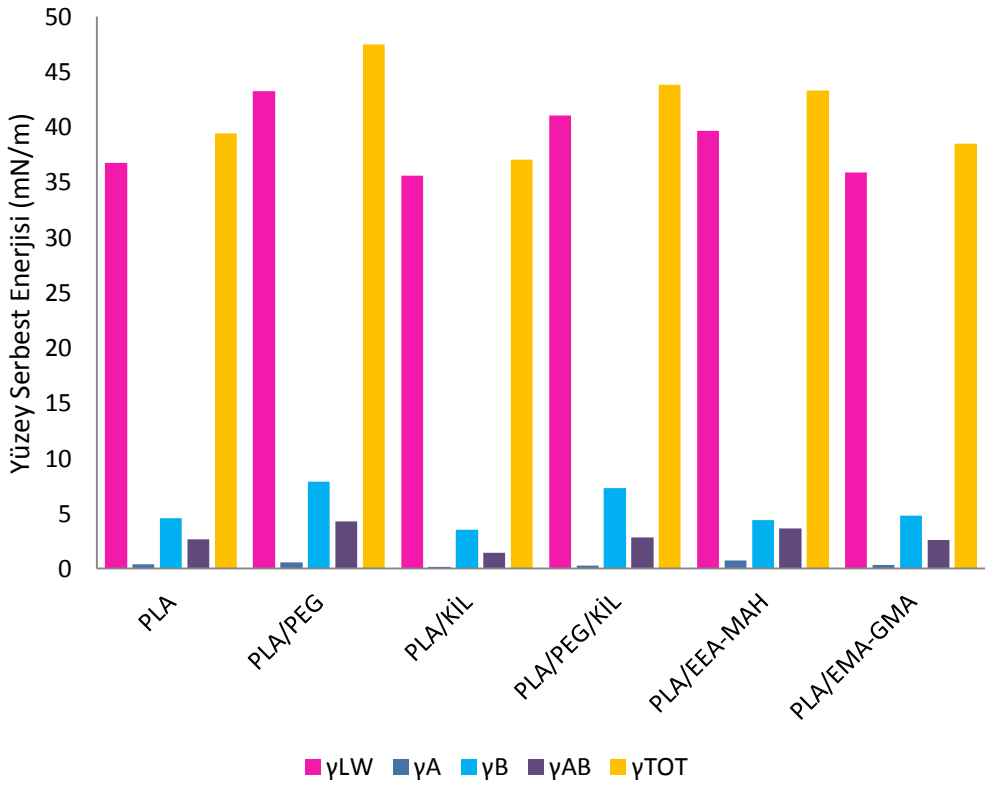
Filmlerin su ile yaptıkları temas açılarından hareketle film yüzeylerinin hidrofilik/hidrofobik karakterleri hakkında fikir edinilebilir. Tablo 4.3' deki değerler incelendiğinde, PLA' ya PEG ilavesinin su temas açısını önemli seviyede düşürdüğü görülmektedir. Bu düşüş, PEG moleküllerinin yapısındaki –OH zincir sonu gruplarının PLA' ya ekstra bir hidrofiliklik katmasına bağlanabilir. PLA/Kil nanokompozitlerinde ise, su temas açısı, saf PLA' ya göre yükselmekte, yapı nispeten daha hidrofobik karakter kazanmaktadır. Bu durum organokil yüzeyinde bulunan hidroksil fonksiyonel gruplar ile PLA' daki asidik zincir sonu gruplarının etkileşime girmesi sebebiyle, PLA' ya hidrofilik özellik katan etkenin etkinliğinin azalmasına bağlanabilir. Plastikleştirilmiş nanokompozitlerde ise PEG' in daha baskın olduğu gözlenmektedir. PLA/PTE karışımlarında, su temas açısının PLA' ya göre pek fazla değişmediği görülmektedir.

Tablo 4.3: Gösterge sıvılarının filmlerin yüzeyinde oluşturdukları ortalama temas açıları

	Su (^{o})	**FA (^{o})**	**EG (^{o})**	**DIM (^{o})**
PLA	69,70	53,06	69,04	47,81
PLA/PEG	31,87	33,72	51,32	35,13
PLA/KİL	74,25	59,99	55,09	47,68
PLA/PEG/KİL	30,05	23,71	33,54	38,98
PLA/EEA-MAH	72,11	60,86	67,79	41,08
PLA/EMA-GMA	67,49	62,14	59,26	47,20

Şekil 4.1' de filmlerin denklem 2.2, 2.4, 2.5 kullanılarak hesaplanmış yüzey enerji bileşenleri gösterilmektedir. Polaritesi yüksek olmayan yüzeyler (örneğin polimerler) yüksek bir apolar komponent ve nispeten düşük polar komponentler sergilerler [71]. Bu çalışma kapsamında üretilen filmlerin yüzey enerji bileşenlerinde de bu durum geçerlidir. Üretilen tüm filmlerde apolar komponent (γ^{LW}), polar komponente (γ^{AB})

göre oldukça yüksektir (Tablo 4.4). Ancak filmlerin kimyasal yapıları ve polaritesine göre γ^A ve γ^B değerleri değişim göstermektedir.



Şekil 4.1: Filmlerin yüzey enerji değerlerinin karşılaştırılması

Saf PLA filmlerde, yukarıda da bahsedildiği gibi apolar komponent polar komponente göre oldukça baskındır. Polar bileşenler karşılaştırıldığında, asidik bileşenin bazik bileşene göre düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi olarak, PLA zincirlerinin yapısındaki elektronca zengin karbonil gruplarının varlığı gösterilebilir. Elektron zengini gruplar "Lewis Bazı" gibi davranış sergilerler [72]. Yine PLA zincirlerinin sonunda yer alan karboksilik asit (-COOH) grupları ise elektron alabilen gruplardır ve Lewis Asiti gibi davranırlar.

PLA/PEG' de ise, saf PLA' ya göre bazik komponentte yükselme gözlenmesinin sebebi olarak, PLA' daki C=O yapısının yanında, PEG' de bulunan -C-O-C- yapısındaki elektron verebilen grupların eklenmesi gösterilebilir.

PLA/Kil nanokompozitlerinde, apolar komponent değişmez iken, polar komponent düşmektedir. Bu düşüşe sebep olarak, organokil ile PLA son grupları arasındaki etkileşim sebebiyle, PLA' daki Lewis asiti karakterindeki karboksilik asit gruplarının

azalması gösterilebilir. Bu çalışmada kullanılan organokil, Cloisite 30B ticari ismiyle bilinen, yüzeyinde zincir ucu –OH gruplarıyla biten uzun alkil gruplarını ihtiva eden amonyum tuzları ile modifiye edilmiş bir montmorilonittir.

PLA/PEG/Kil sistemi için de aynı yorum yapılabilir. Ancak burada dikkat edilmesi gereken nokta, bazik komponentin PLA/PEG sistemine göre değişmemesidir. Bunun sebebi, organokilin sadece PLA' nın karboksilik asit grupları ile etkileşebilir özellikte olmasıdır.

PLA/EEA-MAH ve PLA/EMA-GMA filmlerinin yüzey enerji bileşenleri incelendiğinde, elastomerlerin yapısında bulunan akrilik, anhidrit ve epoksi gruplardaki elektron zengini yapıların etkin olduğu görülmekte, bunun sonucu olarak da bazik bileşenin asidik bileşene göre yüksek olduğu izlenmektedir. Ancak kullanılan elastomer türüne göre bir fark gözlenmemiştir.

Tablo 4.4: Filmlerin yüzey enerji bileşenleri

	γ^{LW}	γ^{A}	γ^{B}	γ^{AB}	γ^{TOT}
PLA	36,73	0,39	4,55	2,77	39,40
PLA/PEG	43,21	0,58	7,87	4,26	47,47
PLA/KİL	35,60	0,15	3,53	1,45	37,05
PLA/PEG/KİL	41,01	0,28	7,28	2,83	43,84
PLA/EEA-MAH	39,66	0,76	4,38	3,66	43,32
PLA/EMA-GMA	35,86	0,36	4,79	2,61	38,48

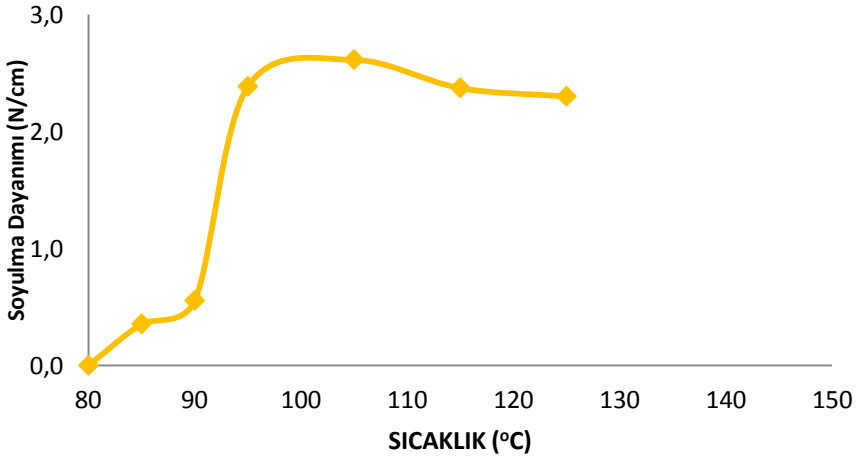
4.3. Isıl Yapışma Davranışı ve Termodinamik Yapışma İşi (Work of Adhesion) Kavramıyla İlişkilendirilmesi

Hazırlanan filmlerin ısıl yapışma dayanımları, ASTM D 1876 standartına uygun olarak soyulma testiyle ölçülmüştür. Filmleri oluşturan farklı polimerlerin ve yapışma sıcaklığının yapışma dayanımlarına etkisi incelenmiştir. Filmlerin ısıl yapışma eğrileri oluşturulmuştur. Filmlerin ısıl yapışma eğrilerinden yapışma başlangıç sıcaklığı (T_{si}) ve plato bölgesi başlangıç sıcaklığı (T_{pi}) değerleri elde edilerek Tablo 4.5' te gösterilmiştir.

Tablo 4.5: Filmlerin ısıl yapışma eğrilerinden elde edilmiş yapışma başlangıç sıcaklığı (T_{si}) ve plato bölgesi başlangıç sıcaklığı (T_{pi}) değerleri

Filmler	T_{si} (^oC)	T_{pi} (^oC)
PLA	80	95
PLA/PEG	125	-
PLA/KİL	85	105
PLA/PEG/KİL	130	140
PLA/EEA-MAH	100	145
PLA/EMA-GMA	95	135

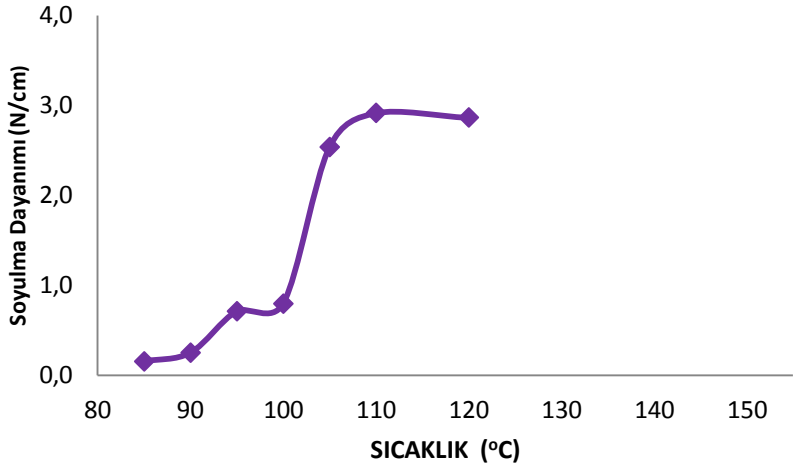
Şekil 4.2' de saf PLA' nın ısıl yapışma eğrisi gösterilmektedir. PLA' nın yapışma başlangıç sıcaklığı (T_{si}) 80^{o}C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklık, PLA filmlerinde yapışmanın ölçülmeye başlandığı en düşük sıcaklıktır. PLA filmlerinde plato bölgesi başlangıç sıcaklığı (T_{pi}) ise 95^{o}C olarak ölçülmüştür. Saf PLA' nın camsı geçiş sıcaklığının (T_g) 65^{o}C ve erime noktasının (T_e) 151^{o}C olduğu göz önüne alınırsa, yapışma başlangıç sıcaklığının camsı geçiş sıcaklığının 15^{o}C kadar üzerinde başladığı söylenebilir. PLA için yapışma anında ara yüzeyde kristalin PLA fazının da varlığı anlaşılmakta, ancak yapışmanın amorf PLA zincirlerinin birbirleri içindeki difüzyonu sonucu gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 4.2: Saf PLA' nın ısıl yapışma eğrisi

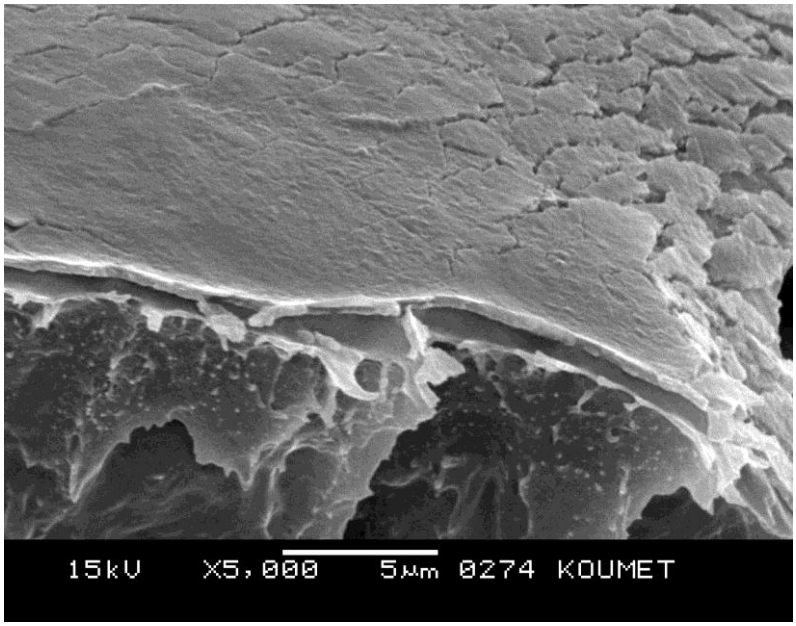
Şekil 4.3' de PLA/Kil filmlerinin ısıl yapışma eğrisi gösterilmiştir. PLA/Kil filmlerinin ısıl yapışma başlangıç sıcaklığının (T_{si}) PLA' ya göre 5^{o}C arttığı görülmektedir. Bunun sebebi olarak kil partiküllerinin zincir hareketlerini engellemesi, bu sebeple yapışmaya sebep olacak ara yüzeydeki difüzyonun daha yüksek sıcaklıklarda

gerçekleşmesi gösterilebilir. Kil ilavesi PLA' nın T_{pi} değerini yine aynı sebeple arttırmıştır. Ancak burada dikkati çeken nokta, plato başlangıç sıcaklığı ile soğuk kristallenme başlangıç (T_c,onset) sıcaklığı değerlerinin çakışmasıdır. Buradan hareketle, plato bölgesinde oluşan ara yüzeyin PLA' nın kil varlığında kristallenebilme yeteneği kazanması sebebiyle daha kristalin ve bu sebeple de dayanıklı olması beklenebilir.



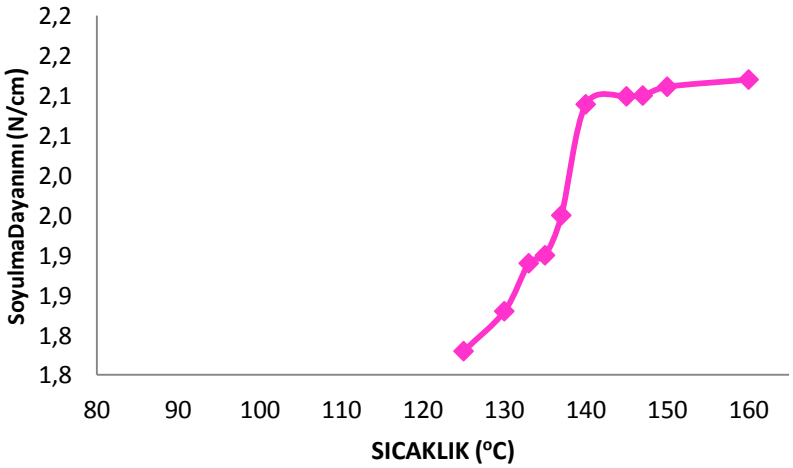
Şekil 4.3: PLA/Kil filmlerinin ısıl yapışma eğrisi

PLA/PEG filmleri için bir yapışma eğrisi elde edilememiştir. Sadece 125°C sıcaklıkta tek bir yapışma değeri ölçülebilmiş, bu sıcaklığın üzerinde ise yapıştırma esnasında filmler formunu kaybettiğinden soyulma testleri için örnek elde edilememiştir. PLA/PEG filmlerinde, saf PLA' ya göre yüksek bir yapışma başlangıç sıcaklığının elde edilmesi, yapışma işlemi sırasında ısı etkisiyle PEG' in film yüzeyine hızlıca göç etmesi sebebiyle PLA zincirlerinin PEG tabakası arasından geçerek birbirleri ile temas kuramamasına bağlanabilir. Bu sebeple yapışmaya sebep olan difüzyonun gerçekleşebilmesi için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulduğundan yapışma başlangıç sıcaklığı değerleri saf PLA' ya göre daha yüksek ölçülmüştür. Sıcaklık uygulanmış bir PLA/PEG filminin SEM fotoğrafı (Şekil 4.4) bu durumu desteklemektedir. Burada ısı etkisiyle yüzeye göçmüş PEG tabakası net olarak görülmektedir. Literatürde, polietilen yüzeyinde kirlilik olarak bulunabilen yağımsı maddelerin, yapışma dayanımını ve yapışma sıcaklığını çok fazla etkilediğiyle ilgili bir çalışmada da yüzeydeki safsızlığın (burada PEG), yapışmayı sağlayacak zincir difüzyonunu geciktirdiği, bu sebeple de hem yüksek yapışma sıcaklıklarına ihtiyaç duyulduğu, hem de elde edilen yapışma dayanımının düşük olduğu ifade edilmektedir [73].



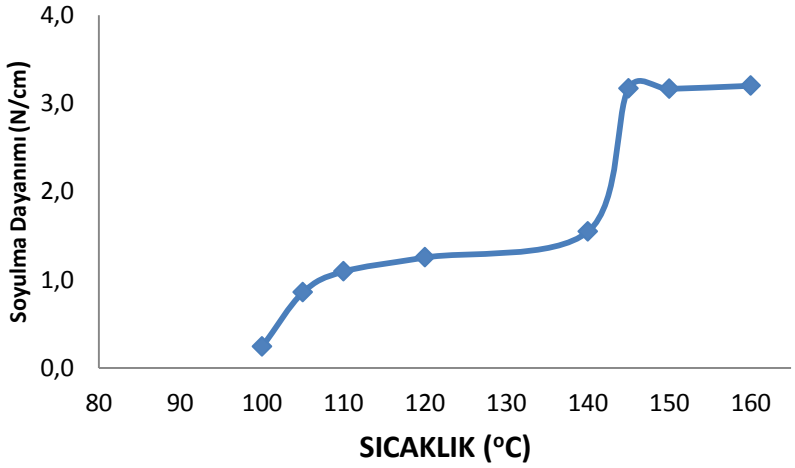
Şekil 4.4: Isı etkisiyle film yüzeyine göç eden PEG' in oluşturduğu tabakanın SEM görüntüsü

Şekil 4.5' te PLA/PEG/Kil filmlerine ait ısıl yapışma eğrisi gösterilmiştir. PLA/PEG/Kil filmlerinde ısıl yapışma başlangıç sıcaklığı 130°C olarak ölçülmüştür. PLA/PEG filmlerine göre kıyaslandığında, kil etkisiyle engellenen difüzyon sebebiyle ısıl yapışma başlangıç sıcaklığının yaklaşık 5°C kadar ötelendiği görülmektedir. PLA/PEG filmlerinde gözlenen yüksek sıcaklıklarda filmlerin bozulması (çekme ve büzülme) olayı kilin kazandırdığı boyutsal kararlılık sebebiyle bu kez görülmemiştir. Plato başlangıç sıcaklığı ise 140°C olarak ölçülmüştür.

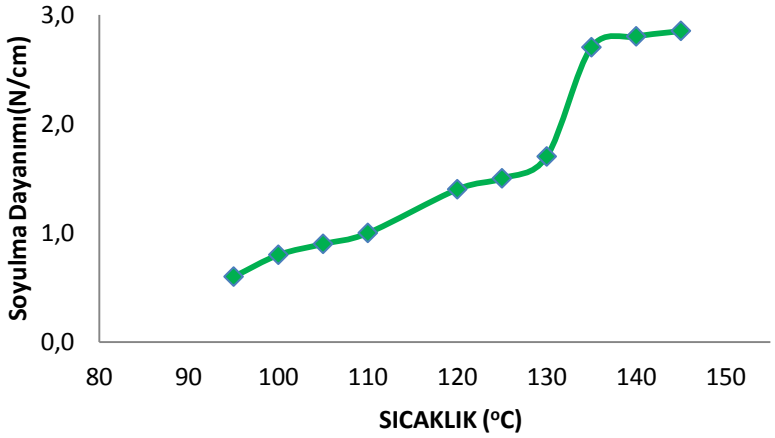


Şekil 4.5: PLA/PEG/Kil filmlerinin ısıl yapışma eğrisi

PLA/EEA-MAH filmlerine ait ısıl yapışma eğrisi Şekil 4.6' da görülmektedir. Isıl yapışma başlangıç sıcaklığı bu filmlerde 100°C olarak belirlenmiştir. Saf PLA' ya göre daha yüksek bir ısıl yapışma sıcaklığının elde edilmesinin sebebi olarak PLA ile EEA-MAH arasındaki etkileşim sonucu oluşan dallanmış yapıların difüzyon kabiliyetinin saf PLA' ya göre daha düşük olması gösterilebilir. Bu filmler için plato başlangıç sıcaklığı 145°C olarak ölçülmüştür. Benzer bir eğilim PLA/EMA-GMA filmleri için de gözlenmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.6: PLA/EEA-MAH filmlerinin ısıl yapışma eğrisi



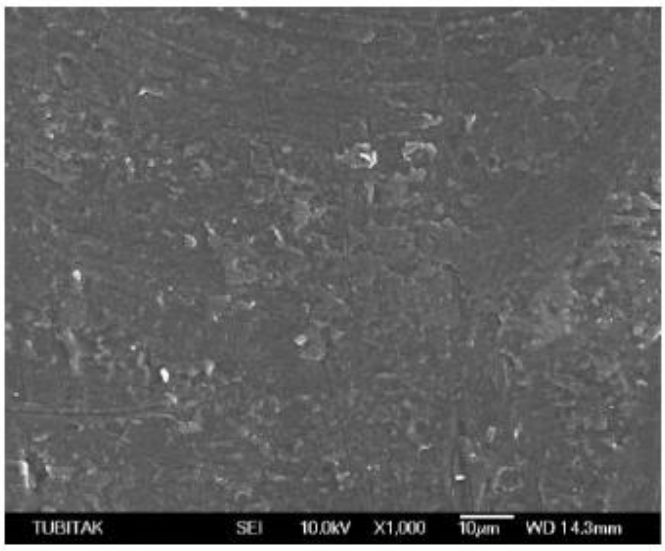
Şekil 4.7: PLA/EMA-GMA filmlerinin ısıl yapışma eğrisi

Tablo 4.6' da çalışma kapsamında hazırlanan PLA esaslı filmlerin ısıl yapışma dayanımları görülmektedir.

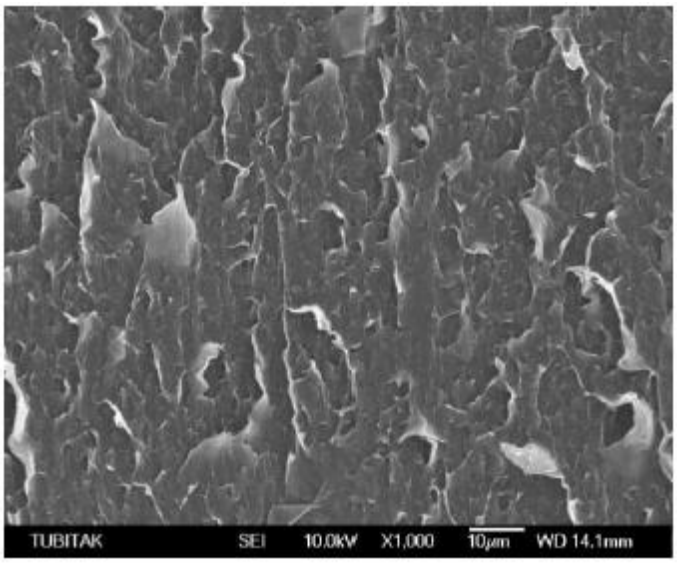
Tablo 4.6: Filmlerin ısıl yapışma dayanım değerleri

Filmler	Soyulma Dayanımı N/cm
PLA	2,3
PLA/PEG	1,9
PLA/KİL	2,9
PLA/PEG/KİL	2,1
PLA/EEA-MAH	3,1
PLA/EMA-GMA	2,9

Saf PLA' ya %3 kil ilavesi yapışma dayanımında artışa sebep olmuştur. Bu artış, soyulma sırasında ara fazda oluşan çatlakların, killerin varlığında daha dolambaçlı bir yol izleyerek daha fazla enerji adsorplanmasını sağlar, dolayısıyla soyulma anında oluşan yeni yüzey alanı büyüklüğüne bağlanabilir. Önerilen bu mekanizmanın desteklenmesi için soyulan yüzeyler SEM ile incelenmiştir. Saf PLA soyulma yüzeyi düzgün ve pürüzsüzdür (Şekil 4.8). Ancak, PLA' ya kil ilave edildiğinde (Şekil 4.9), soyulma yüzeyinde oluşan çoklu yırtılma bantları (fracture-band) sebebiyle soyulma için dışarıdan uygulanan kuvvet geniş bir alana yayılmaktadır. Bu sebeple, kil ilave edilmiş örneklerin soyulması esnasında daha yüksek soyulma dayanımı değerleri ölçülmüştür.



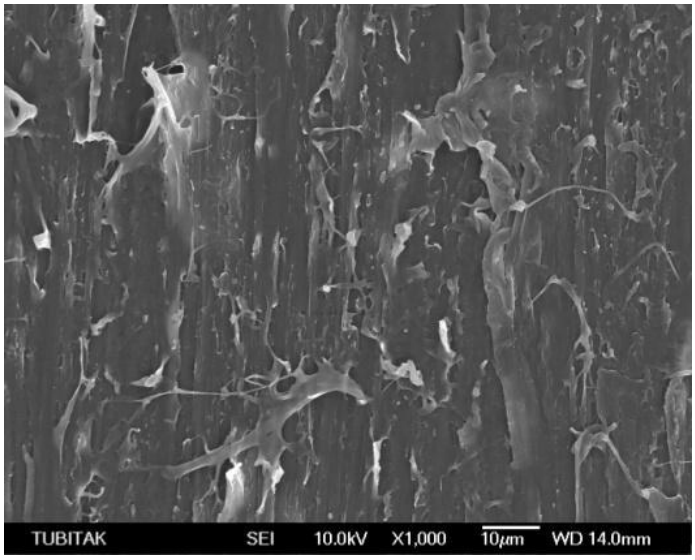
Şekil 4.8: Soyulma testi sonucu oluşan saf PLA yüzeyi



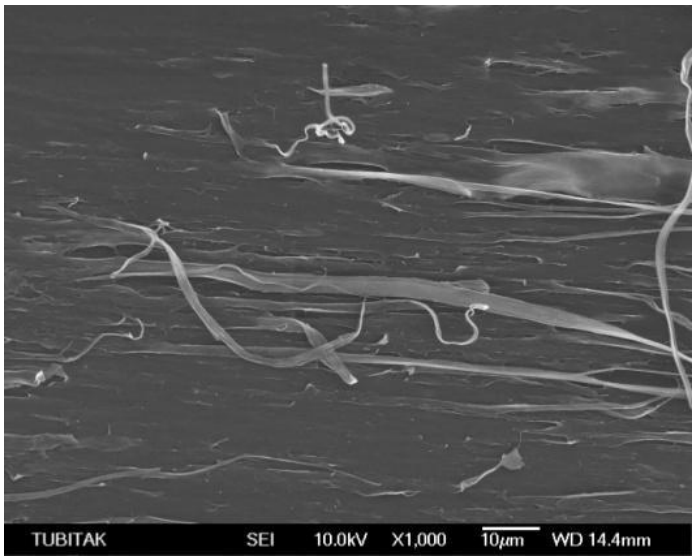
Şekil 4.9: Soyulma testi sonucu oluşan PLA/Kil yüzeyi

PLA/PEG filmleri ile PLA/PEG/Kil filmlerinin soyulma dayanımları karşılaştırıldığında yine PLA/Kil sistemine benzer şekilde kil varlığında daha yüksek soyulma dayanımı değeri elde edilmiştir. Ancak, PLA/PEG filmlerinin SEM görüntüleri, soyulma testinden hemen sonra çekilemediği için yüzeye PEG' in göçmesi sebebiyle yüzeyin değişime uğrayabileceği ihtimaline karşı çalışmaya konulmamıştır. Aynı durum PLA/PEG/Kil filmlerinin SEM görüntüleri için de geçerli olmaktadır.

PLA/elastomer filmlerinin yapışma dayanım değerleri saf PLA' nınkine göre daha yüksektir. Bunun nedeni filmlerin soyulması sırasında absorblanan plastik deformasyon enerjisidir. PLA' da soyulma yüzeyi gevrek bir karakter sergilerken PLA/PTE' lerde ise kırılma yüzeyi sünektir, plastik deformasyon sonucu oluşan fibriller net olarak görülebilmektedir (Şekil 4.10, Şekil 4.11).



Şekil 4.10: Soyulma testi sonucu oluşan PLA/EEA-MAH yüzeyi



Şekil 4.11: Soyulma testi sonucu oluşan PLA/EEA-MAH yüzeyi

Tablo 4.7' de filmlerin yüzey enerji bileşenleri yardımıyla hesaplanan yapışma işinin (Denklem 2.5) değerleri gösterilmektedir. Elde edilen bu değerler, soyulma dayanım değerlerine göre oldukça düşüktür. Yapışma işi kavramı, moleküler seviyede elektrostatik etkileşimler sonucu oluşacak yapışmayı belirlemektedir. Ancak ısıl yapışma olayında, elektrostatik etkilerin yanında, polimer zincirlerinin birbiri içine difiüze olması sebebiyle oluşan mikromekanik direnç oldukça etkilidir. Yapışma işi değerleri ve soyulma dayanımları karşılaştırıldığında, aradaki çok büyük farkın buradan kaynaklandığı görülmektedir.

Tablo 4.7: Filmlerin ısıl yapışma sonucunda oluşturdukları yapışma işi

	Yapışma işi (Wa) N/cm
PLA	$78,8*10^{-5}$
PLA/PEG	$95,0*10^{-5}$
PLA/KİL	$74,1*10^{-5}$
PLA/PEG/KİL	$87,7*10^{-5}$
PLA/EEA-MAH	$86,6*10^{-5}$
PLA/EMA-GMA	$79,9*10^{-5}$

Saf PLA' ya PEG ilavesiyle yapışma işi hesabında kullanılan toplam yüzey enerji (γ^{TOT}) artış göstermektedir (Tablo 4.4). Toplam yüzey enerjinin artışına sebep olarak apolar komponent (γ^{LW}) ve polar komponentlerden bazik yüzey enerji (γ^{B}) değerlerinin saf PLA' nın γ^{LW} ve γ^{B} değerlerine göre yüksek bulunmasıdır. Bu durumun PEG' in ester bağlarından kaynaklandığı yorumu yapılabilir.

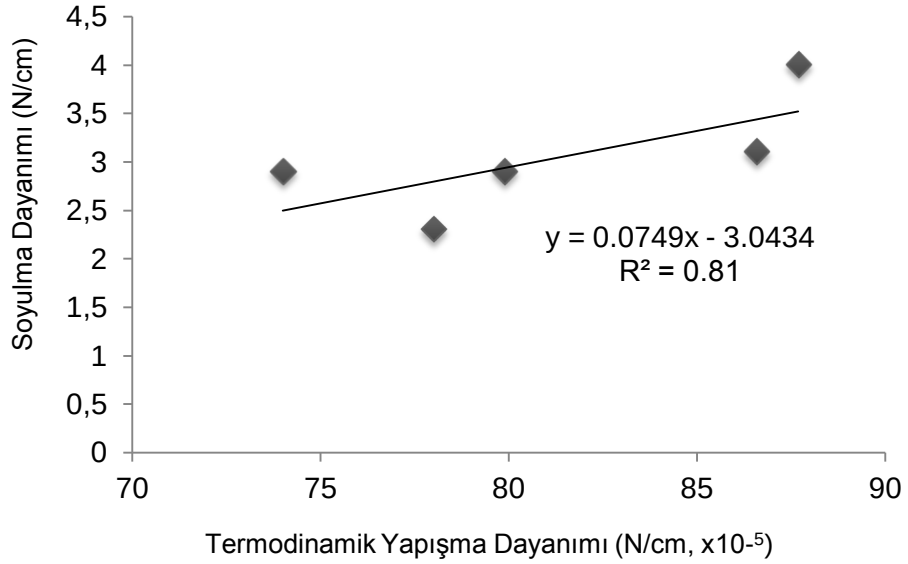
PLA/Kil filmlerinin yapışma işi değerlerindeki düşüş, PLA' ya kil ilavesinin polar komponent değerini düşürmesiyle açıklanabilir. Polar komponent değeri, kil partikülleri yüzeyindeki organik modifiye edici ajan ile PLA' nın karboksilik asit grupları arasındaki etkileşimle azalmaktadır. PLA/PEG/Kil filmlerinin yapışma işi değerlerinin saf PLA' ya göre yüksek hesaplanmasını PEG varlığının baskın olmasıyla açıklanabilir.

PLA/PTE karışımlarındaki akrilik gruplarının varlığı bazik yüzey enerji (γ^{B}) değerinde artışa sebep olmakta ve bu da yapışma işini doğrudan etkilemektedir.

Şekil 4.12' de, ısıl yapışma deneylerinde elde edilen soyulma direncine karşın, temas açısı ölçümleri neticesinde denklem 4.1 kullanılarak hesaplanan termodinamik yapışma dayanımı değerlerinin değişimi görülmektedir. Literatürde mekanik olarak ölçülen yapışma dayanımları ile temas açısı ölçümleriyle belirlenen termodinamik yapışma dayanımı değerleri arasında lineer bir etkileşimin olduğu gösterilmiştir [74-75]. Bu lineer etkileşim;

Yapışma dayanımı = (k) * (termodinamik yapışma dayanımı) (4.1)

şeklinde ifade edilebilir. Burada “k” orantı sabitidir ve yapışma sonucu oluşan ara fazın elastik modülüne ve kararlılığına bağlıdır [74]. Şekil 4.12’ den de görüldüğü gibi soyulma dayanım değerleri ile termodinamik yapışma dayanımı değerleri arasında lineere yakın bir etkileşim gözlenmektedir.



Şekil 4.12: Soyulma dayanımına karşı termodinamik yapışma dayanımının değişimi

4.4. PLA Esaslı Filmlerin EVOH’ a Yapışma Dayanımları ve Termodinamik Yapışma İşi (Work of Adhesion) Kavramıyla İlişkilendirilmesi

Bu kısımda hazırlanan filmler, oksijen bariyer filmi olarak çok katmanlı ambalaj uygulamalarında kullanılan EVOH’ a iki farklı yapıştırıcı türü ile yapıştırılmıştır. Yapıştırıcılar (PU ve PVAc esaslı), EVOH bariyer film yüzeyine homojen olacak şekilde (3 gr/cm^2) sürülmüştür. Daha sonra yapıştırılan filmlerin yapışma dayanımları soyulma testiyle ölçülmüştür. Ölçülen soyulma dayanımı ve yapışma işi değerleri sırasıyla Tablo 4.9 ve 4.10’ da gösterilmektedir.

Tablo 4.8’ de ise gösterge sıvılarının EVOH, PU ve PVAc yüzeylerinde oluşturduğu temas açıları gösterilmektedir. Hidrofiliklik (polarite) açısından su temas açısı değerleri incelendiğinde, EVOH yüzeyinin PU’ dan daha hidrofilik; PVAc’ dan daha hidrofobik olduğu görülmektedir. EVOH’ a polarite (hidrofiliklik) kazandıran kimyasal gruplar vinil alkol gruplarıdır. Çalışmada kullanılan EVOH’ da %68 oranında vinil alkol grubu varken, kalan kısım ise etilendir. PU’ da ise üretan yapısındaki karbonil ve zincir sonlarındaki hidroksil ile izosiyanat grupları polariteye katkı yaparken, ana

zincirdeki alifatik gruplar apolarlığı destekler. PVAc' da ise asetat sarkaç grubu polarite ile ilişkilendirilebilir. Poliüretan, hazırlanan filmlere göre daha hidrofobiktir.

Tablo 4.8: EVOH, PU ve PVAc' nın temas açıları

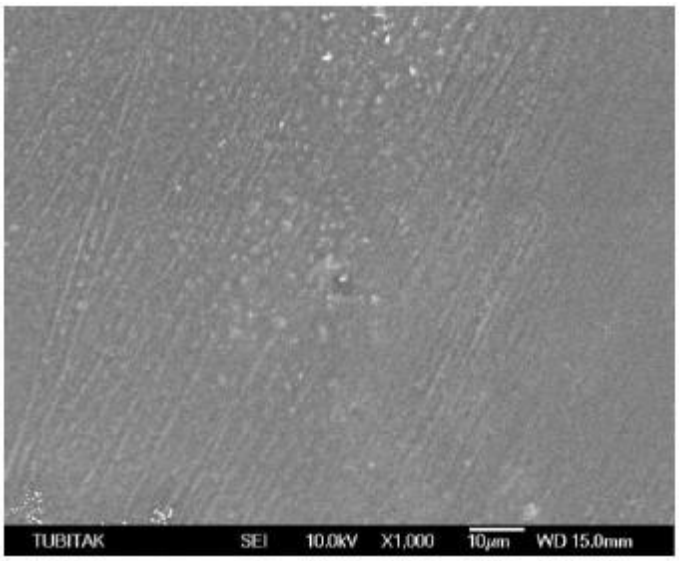
	Su (^{o})	**FA (^{o})**	**EG (^{o})**	**DIM (^{o})**
EVOH	61,76	50,53	43,78	51,05
PU	74,67	61,91	57,90	57,84
PVAc	49,96	40,42	39,24	49,06

Soyulma testlerinde yüzeyler bazı durumlarda yapıştırıcı/PLA, bazı durumlarda yapıştırıcı/EVOH bazı durumlarda ise bunların karması olacak şekilde ayrılmıştır. Hazırlanan PLA Esaslı Filmler/Yapıştırıcı/EVOH çok katmanlı filmlerinin soyulma dayanımları incelendiğinde PU yapıştırıcı kullanıldığında PVAc yapıştırıcıya göre değerlerin genelde yüksek olduğu görülmektedir (Tablo 4.9). Bunun sebebi olarak solvent esaslı PU yapıştırıcının bünyesindeki solvent (ksilen) yardımıyla yapıştırıcının PLA esaslı filmlere daha kolay difüze olması gösterilebilir. Burada ayrıca PLA' nın ksilen içerisinde çözünürlüğünün yüksek olduğunu da belirtmek gereklidir.

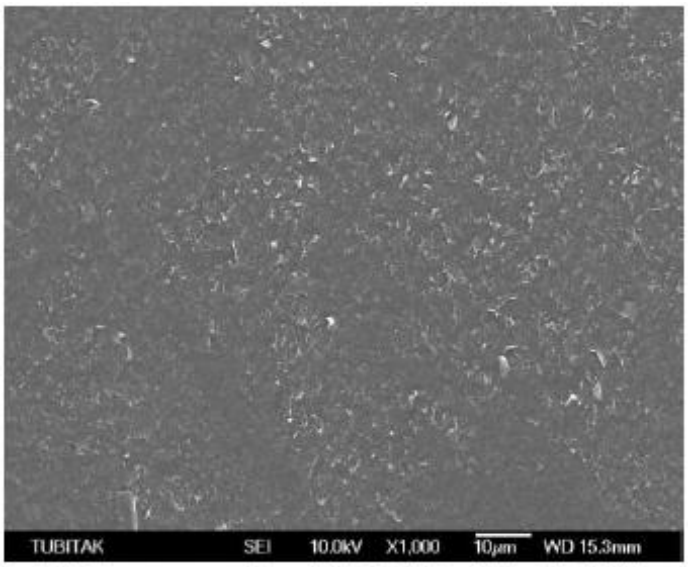
Tablo 4.9: Filmlerin yapıştırıcı türüne bağlı olarak EVOH' a yapışma dayanımları

Soyulma Dayanımı N/cm		
EVOH bariyer tabakayla yapıştırılan filmler	**Yapıştırıcı türleri**	
	PU	**PVAc**
PLA	*3,6*	*1,0*
PLA/PEG	*0,9*	*0,1*
PLA/KİL	*3,7*	*0,4*
PLA/PEG/KİL	*0,8*	*0,1*
PLA/EEA-MAH	*4,7*	*0,1*
PLA/EMA-GMA	*6,1*	*1,1*

PLA ile PLA/PEG ve PLA/PEG/Kil filmlerinin PU yapıştırıcı kullanılarak EVOH' a yapışma dayanımları karşılaştırıldığında, PEG içeren filmlerin yapışma değerlerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Sebep olarak yapışma öncesinde PEG' in yüzeye göçerek yapıştırıcı ile PU arasında zayıf bir tabaka oluşturabileceği öne sürülebilir. Bu sebeple, PLA filmlerinin soyulma sonrası yüzeyinden çekilen SEM fotoğraflarında PEG içeren film yüzeylerinin pürüzsüz olduğu görülmektedir (Şekil 4.13, Şekil 4.14).

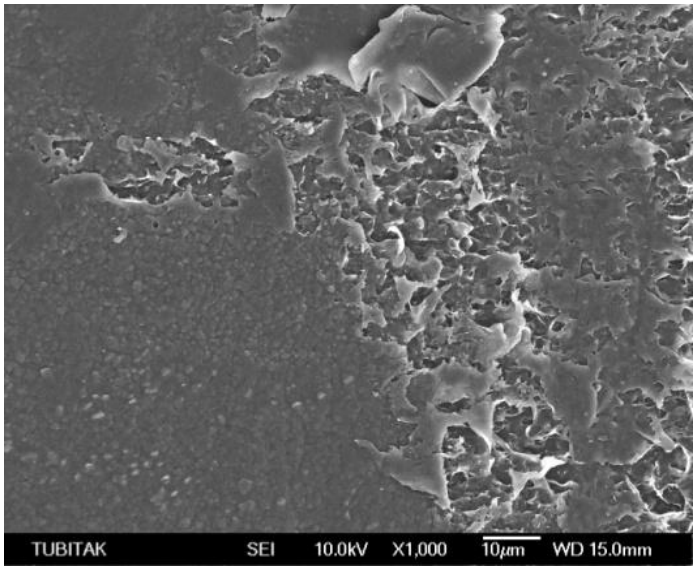


Şekil 4.13: PLA/PEG/PU/EVOH filmlerinin PLA/PEG tarafı ayrılma yüzeyi



Şekil 4.14: PLA/PEG/Kil/PU/EVOH filmlerinin PLA/PEG/Kil tarafı ayrılma yüzeyi

Saf PLA' ya %3 kil ilavesi ile hazırlanan filmlerin PU yapıştırıcısıyla EVOH' a yapışma dayanımları saf PLA' nın yapışma dayanımlarına göre artış göstermektedir. Bu artışa sebep olarak organokil varlığına gerçekleşen tortulu soyulma yüzeylerinde SEM görüntülerinde de gözlenen çoklu yırtılma bantlarının daha çok enerjiyi absorbe etmeleri gösterilebilir (Şekil 4.15).



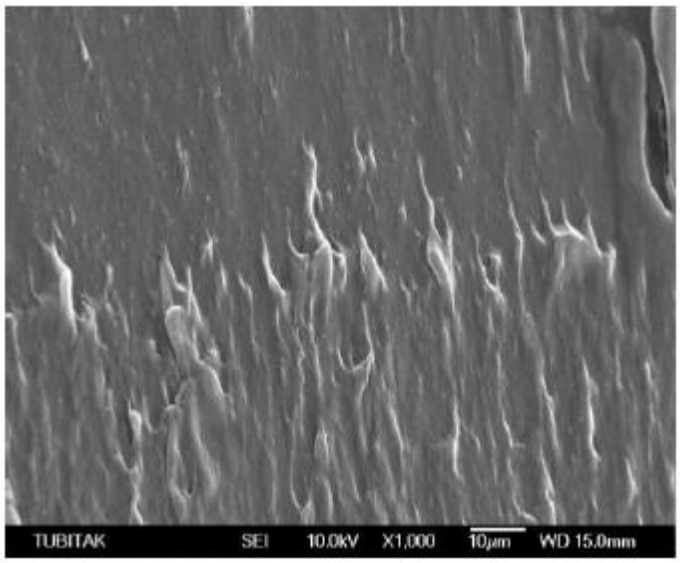
Şekil 4.15: PLA/Kil/PU/EVOH filmlerinin PLA/Kil tarafı ayrılma yüzeyleri

Killerin benzer etkisi PLA/Kil filmlerinin kendine yapışması sırasında da gözlenmiştir. Bu davranış Şekil 4.16' da şematize edilmiştir. Burada killerin iki filmin ara yüzeyinde yüzeyi pürüzlendirip, bir bağlayıcı gibi davranarak oluşan yırtılma bantlarının daha pürüzlü bir yol izlemesine sebep olması şematize edilmiştir.

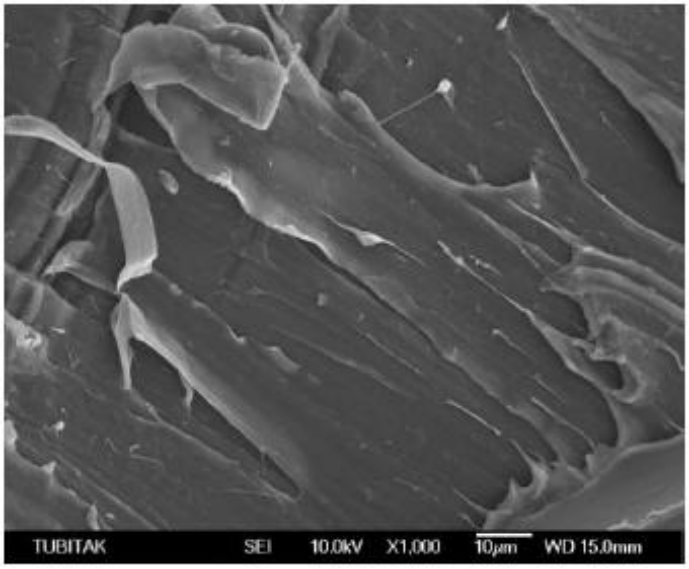


Şekil 4.16: Organokilin ara yüzeyde yapışmaya katkısının katkılı şematik gösterimi

PLA ile PLA/PTE filmleri karşılaştırıldığında, PU yapıştırıcı kullanıldığı durumda yapışma dayanımlarının özellikle EMA-GMA kullanıldığında PLA' ya göre yüksektir (Şekil 4.17, Şekil 4.18). Bunun sebebi olarak PU ile PTE' lerin uyumu ve aralarındaki olası kimyasal etkileşimler (epoksi gurubu ile PU' daki –OH ve izosiyanat uç gruplar) gösterilebilir.



Şekil 4.17: PLA/EEA-MAH/PU/EVOH filmlerinin PLA/EEA-MAH tarafı ayrılma yüzeyi



Şekil 4.18: PLA/EMA-GMA/PU/EVOH filmlerinin PLA/EMA-GMA tarafı ayrılma yüzeyi

PLA esaslı filmlerin termodinamik yapışma işi değerleri incelendiğinde, soyulma testinde elde edilen değerlere kıyasla elde edilen dayanımların çok küçük olduğu dikkat çekmektedir. Bu bulgu, PLA esaslı filmlerin kendine yapışma davranışlarının tartışıldığı bölümde irdelenmiş, aradaki farklılığın gerçekte yapışmada mekanik etkileşimlerin oldukça etkin olduğu sonucuna varılmıştır. PLA esaslı filmler ile solvent esaslı PU yapıştırıcı kullanılarak EVOH' a yapıştırılan filmlerin termodinamik yapışma enerjisi değerleri kıyaslandığında özellikle PLA/elastomer karışımlarının saf PLA' ya göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebinin akrilik, epoksi ve

anhidrit grupları ile PU zincir sonu grupların etkileşme ihtimali olduğu söylenebilir. Bunun yanında PLA/PEG filmleri ile PU arasında belirlenen termodinamik yapışma dayanımı değerinin, soyulma testlerindeki gibi düşük olmadığı, aksine saf PLA' dan yüksek olduğu görülmektedir. Yine benzer şekilde, PLA esaslı filmler ile PVAc yapıştırıcı arasındaki yapışma dayanımı değerleri neredeyse PU yapıştırıcı kullanıldığı durumdaki kadar olsa da soyulma testlerinde elde edilen değerler oldukça düşüktür. Bu bulgulardan hareketle, mekanik etkileşimin yeterince olmadığı sistemlerde, yapışan fazlar arasındaki termodinamik uyumun pek de önemli olmadığı görülmektedir. Gerek PLA/PEG gerekse de PVA yapıştırıcı kullanıldığı durumlarda, yapışacak fazlar arasında termodinamik açıdan bir uyumluluk olsa da gerek yüzeye göçen PEG fazı gerekse de su bazlı PVAc' nın hidrofobik yüzeylerde düzgün dağıtılamaması gibi sebepler ile istenilen mekanik etkileşim sağlanamamış ve yüksek yapışma dayanımları elde edilememiştir.

Tablo 4.10: Filmlerin EVOH' a yapışma işi değerleri

Yapışma İşi (Wa) N/cm		
EVOH bariyer tabakayla yapıştırılan filmler	**Yapıştırıcı türleri**	
	$Wa_{(PU)}$	**$Wa_{(PVA)}$**
PLA	$71,4*10^{-5}$	$78,2*10^{-5}$
PLA/PEG	$78,4*10^{-5}$	$86,0*10^{-5}$
PLA/KİL	$69,2*10^{-5}$	$75,6*10^{-5}$
PLA/PEG/KİL	$75,5*10^{-5}$	$82,7*10^{-5}$
PLA/EEA-MAH	$81,9*10^{-5}$	$82,8*10^{-5}$
PLA/EMA-GMA	$82,6*10^{-5}$	$77,3*10^{-5}$

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, ısıl yapışma yöntemiyle ile saf PLA, PLA/PEG, PLA/Kil, PLA/PEG/Kil, PLA/EEA-MAH, PLA/EMA-GMA filmlerinin kendilerine yapışabilme özelliklerinin belirlenmesi, ısıl yapışma eğrilerinin oluşturulması ve ayrıca bu filmlerin bariyer katman olan EVOH' a iki farklı yapıştırıcı türü ile yapışabilme özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmada, hazırlanan filmlerin termal özellikleri, yüzey gerilimleri, temas açıları, soyulma dayanımları incelenmiştir.

Çalışmanın sonucunda elde edilen genel sonuçlar şunlardır:

- Saf PLA esnek ambalaj uygulamalarında kullanılabilecek toklukta olmadığından, gerek plastikleştirilerek gereksede elastomerik polimerler ile karıştırılarak istenilen esneklik özellikleri kazandırılmaya çalışılmaktadır. Plastikleştirmede genellikle PEG kullanılarak hem camsı geçiş sıcaklığı düşürülür, hem de uzama miktarı arttırılır. Ancak plastikleştirme ile modül de düşmektedir. Modülün geri kazanılmasında ise düşük oranda ilave edilen organokiller olumlu sonuç vermektedir. Bunu yanısıra PLA' ya tokluk kazandırmak amacıyla olefinik termoplastik elastomerler de kullanılmaktadır. Bu durumda da uzama artarken modül ise düşmemektedir.
- PLA' ya yapılan plastikleştirici, organokil ve elastomer katkıları PLA esaslı filmlerin termal özelliklerini etkilemektedir. PLA/PEG/Kil ve PLA/PEG karışımlarında T_g değerini önemli ölçüde (20-25^oC) düşürmüştür. PLA/PTE karışımları ise PLA' nın T_g değerini 3-5^oC kadar düşürmüştür. Yavaş olan PLA kristalizasyonuna ilave edilen polimerlerin hepsi etki etmiştir. Kil ilavesi dışında diğer karışımların saf PLA' nın erime davranışına bir etkisi gözlenmemiştir.
- PLA' ya plastikleştirici, organokil veya elastomer ilavesi PLA' nın yüzey özelliklerini etkilemektedir. Saf PLA' ya PEG ilavesi yüzeye hidrofilik özellik kazandırmıştır. PLA/Kil nanokompozitlerinde ise saf PLA' ya göre daha hidrofobik bir yüzey oluşmuştur. Plastikleştirilmiş nanokompozitlerde ise PEG' in daha baskın olduğu gözlenmiştir. PLA/elastomer karışımlarında yüzey özellikleri saf PLA' ya göre pek fazla değişmemiştir.

- PLA' dan esnek ambalaj filmleri üretmek için plastikleştirici (PEG) ilave edilen karışımlarda PEG' in zamanla yüzeye göç ettiği bunun da yapışma dayanımlarına ve yapışma sıcaklıklarına olumsuz etki ettiği görülmüştür. PLA' ya PEG gibi esneklik sağlayan reaktif grup içeren elastomerli karışımlar hazırlanmıştır. PLA/PTE filmlerinin zamanla değişmeyen özellikleri PLA/PEG karışımlarına göre avantaj oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra PTE' lerin biyobozunur olmaması bir dezavantajdır.
- PLA' nın özelliklerini iyileştirmek için hazırlanan karışımların ısıl yapışma başlangıç sıcaklık değerleri saf PLA' ya kıyasla yüksektir. Aynı durum plato bölgesi başlangıç sıcaklık değerleri için de geçerlidir. Bu durum endüstriyel uygulamalarda enerji tüketiminin fazla olmasından dolayı maliyet artışına sebep olacaktır. Ayrıca, sıcaklığa hassas ürünlerin ambalajlanmasında da yüksek sıcaklıkta yapıştırma işlemi bir dezavantaj olacaktır.
- Saf PLA dışında hazırlanan PLA esaslı filmlerin ısıl yapışma sıcaklık değerlerinin PLA' nın değerlerine göre fazla olmasının yanında filmlerin ısıl yapışma dayanım değerlerinin hepsi saf PLA' nın yapışma dayanım değerlerinden yüksek çıkmıştır. Bu durumda ambalajlanan ürünün korunması daha mümkün olacaktır.
- T_{si} ve T_{pi} değerlerinin ısıl yapışma dayanım değerleriyle bağlantılı olmadığı gözlenmiştir. Böylece endüstriyel uygulamalarda yüksek sıcaklıklara çıkılmasıyla her zaman daha yüksek yapışma dayanımı elde edilemeyeceğine dikkat edilmelidir.
- Filmlerin termodinamik yapışma işi (W_a) kavramıyla hesaplanan yapışma dayanım değerleri ile ısıl yapışma dayanım değerleri arasındaki fark çok büyüktür. Buradan hareketle filmlerin ısıl yapışmasında mekanik bütünleşmenin (mechanical interlocking) filmlerin kendilerine yapışmasında etkin olduğu görülmüştür.
- Çalışmanın ikinci kısmında (PLA esaslı film/Yapıştırıcı/EVOH) yapışma dayanımları yapıştırıcı türüne göre de büyük oranda fark etmiştir. Bu durumda yapıştırıcı seçimi çok katmanlı filmi oluştururken önem taşımaktadır. PLA esaslı film yüzeylerinin hidrofobik olmasından dolayı su esaslı PVAc yapıştırıcı yapışma dayanımlarında olumlu sonuçlar vermemiştir. Ancak bunun yanında solvent (ksilen) esaslı PU yapıştırıcı kullanılan çok katmanlı filmler PLA esaslı filmlerin yüzeyinden difüze olabildikleri için yapışma mümkün olabilmiştir. Buradaki dezavantaj PU yapıştırıcının pahalı olmasıdır.

Literatürde PLA esaslı filmlerin ısıl yapışma özellikleriyle ilgili herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu bakımdan, PLA' nın en çok kullanıldığı ambalaj sektöründe PLA esaslı filmlerin yapışma davranışları, ısıl yapışma eğrileri, yapışma dayanımları, farklı yapıştırıcı türleriyle uyumları hakkında bilgi veren bu çalışma PLA' nın yapışma davranışları hakkında yol gösterici niteliktedir.

KAYNAKLAR

[1] Borcaklı, M., "Karbon Kaynaklarından Biyobozunur Poliester Üretimi", ***Tübitak Bilim, Teknoloji ve Yenilik Projeleri Paylaşım Konferansı***, TÜBİTAK Marmara Merkezi, Gıda Enstitüsü, Kocaeli, 23 Haziran (2006).

[2] Macit, H., "Sentetik ve Biyosentetik Polimerlerle Bazı Vinil Monomerlerinin Blok/Graft Kopolimerlerinin Hazırlanması", Doktora Tezi, ***Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Zonguldak, 207, (2005).

[3] Gross, R.A., Kalra, B., "Biodegradable Polymers for the Environment", ***Green Chemistry***, 297, 803-806, (2002).

[4] Auras, R., "Yeşil Ambalajlar", ***Ambalaj Bülteni***, 26, 24-31, (2008).

[5] Evcin, A., "Doğal Biyomalzemeler", Afyon Kocatepe Üniversitesi, http://www2.aku.edu.tr/ evcin/biomaterials/dogal.pdf, **(Ziyaret tarihi: 20 Eylül 2010)**.

[6] Ambalaj Derneği, "Biyobozunur Ambalaj Materyalleri", http://www.forumfood. org/zyr/ dosyalar/09f9c08929.pps, **(Ziyaret tarihi: 8 Ocak 2010)**.

[7] Rasal, R., M., Janorkar, A., V., Hirt, D., E., "Poly(lactic acid) modifications", ***Progress in Polymer Science***, 35, 338-356, (2010).

[8] Lunelli, B., H., Lasprilla, A., J., R., Martinez, G., A., R., Barbosa, M., I., R., Jardini, A., L., Filho, R., M., "Poly-lactic acid production from brazilian renewable feedstock for application in biomedical devices", ***Latin American Congress of Artifical Organs and Biomaterials***, State University of Campinas, Brazil, 17-20 Ağustos (2010).

[9] Bastioli, C., "Handbook of Biodegradable Polymers", First Edition, ***Rapra Technology Limited***, 400-500, (2005).

[10] Yılmaz Kimya, "Laktik asit", htpp://www.yilmazkimya.com.tr/dosyalar/urun/LAKT %20 ASIT.doc, **(Ziyaret tarihi: 13 Ekim 2010)**.

[11] Auras, R., Selke, S., Harte, B., "An overview of polylactides as packaging materials", ***Macromolecular Bioscience***, 4, 835-864, (2004).

[12] Garlotta, D., "A literature Review of poly(lactic acid)", ***Journal of Polymers and the Environment***, Vol.9, 63-84, (2001).

[13] Averous, L., Kalia, S., "Biopolymers: biomedical and enviironmental applications", First Edition, ***John Wiley&Scrivener pub.***, 433-435, (2011).

[14] Rhim, J., Hong, S., Ha, C., "Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films", ***LWT- Food Science and Technology***, 42, 612-617, (2009).

[15] Mohanty, A., K., Misra, M., Drzal, L., T., "Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites", Second Edition, ***CRC Press***, 528-569, (2005).

[16] Auras, R., Selke, S., Harte, B., "Polylactides a new era of biodegradable polymers for packaging application", ***Annual Technical Conference***, Society of Plastics Engineers, USA, 3240-3244, 1-10 Kasım (2005).

[17] Shen, Li., Haufe, J., Patel, M., K., "Product overview and market projection of emerging bio-based plastics", ***Probip***, Utrecht University, 57-73, (2009).

[18] Pang, X., Zhuang, X., Tang, Z., Chen, X., "Polylactic Acid (PLA): Research, Development and Industrialization", ***Biotechnology Journal***, 5, 1125-1136, (2010).

[19] Berger, K., Welt, B., Balkcom, M., "Notes from the packaging laboratory: poly(lactic acid)", ***IFAS Extension***, 13, 1-5, (2002).

[20] Ahmed, J., Varshney, S., K., Auras, R., "Rheological and Thermal Properties of polylactide/Silicate Nanocomposites Films", ***Journal of Food Science***, Vol.75, 17-24, (2010).

[21] Baiardo, M., Frisoni, G., Scandalo, M., Rimelen, M., Lips, D., Ruffieux, K., "Thermal and mechanical properties of plasticized poly(l-lactic acid)", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 90, 1731-1738, (2003).

[22] Pillin, I., Montrelay, N., Grohends, Y., "Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: is the miscibility the only significant factor?", ***Polymer***, 47, 4676-4682, (2006).

[23] Nijenhuis, A., Colstee, E., Grijpma, D., W., Pennings, A., J., "High molecular weight poly(L-lactide) and poly(ethylene oxide) blends: thermal characterization and physical properties", ***Polymer***, 37, 5849-5857, (1996).

[24] Sheth, M., Kumar, R., A., Dave, V., Gross, R., A., Mccarthy, S., P., "Biodegradable Polymer Blends of Poly(lactic acid) and Poly(ethylene glycol)", ***Journal of Applied Polymer Science***, 66, 1495-1505, (1997).

[25] Denault, J., Tonthat, M., Bloch, J., "Poly(Lactic Acid) Nanocomposites: Fabrication Microstructrue and Performance", ***SPE Automotive Composites Conference***, Society of Plastic Engineers, Kanada, 12-14 Eylül (2006).

[26] Hartmann, M., "Poly(Lactic Acid) Containing Fillers and Fibers", ***Technology Focus Report***, Natureworks, 1-9, (2007).

[27] Bordes, P., Pollet, E., Averous, L., "Nano-Biocomposites:Biodegradable Polyester/ Nanoclay Systems", ***Progress in Polymer Science***, 34, 125-155, (2009).

[28] Yılmazbayhan, A., "Maleik Anhidritle Graftlanmış Oligomerlerin ve i-PP/silikat Nanokompozitlerin Tepkimeli Ekstrüzyon Yöntemiyle Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, ***Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, 16-32, (2006).

[29] Krischnamachari, P., Zhang, J., Lou, J., Yan, J., Uitenham, L., "Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Clay Nanocomposites By Melt İntercalation: A Study of

Morphological, Thermal, Mechanical Properties", ***International Journal of Polymer Analysis and Characterization***, 14, 336-350, (2009).

[30] Das, K., Ray, D., Banerjee, I., Bandyopadhyay, N., R., Sengupta, S., Mohanty, A., K., Misra, M., "Crystalline Morphology of PLA/Clay Nanocomposite Films and Its Correlation with Other Properties", ***Journal of Applied Polymer Science***, 118, 143-151, (2010).

[31] Ozkoc, G., Kemaloglu, S., "Morphology, Biodegradability, Mechanical and Thermal Properties Based on PLA and Plasticized PLA", ***Journal of Applied Polymer Science***, 114, 2481-2487, (2009).

[32] Ambalaj Sektörü, "Ambalaj nedir?", http://www.ambalajsektoru.com/, **(Ziyaret tarihi: 10 Haziran 2011)**.

[33] Ayyıldız, S., S., "Ambalaj ve Nanoteknoloji", http://www.gidabilimi.com/makaleler/34-makaleler/1553-ambalaj-ve-nanoteknoloji, **(Ziyaret tarihi: 23 Eylül 2010)**.

[34] Yaşar Boya ve Kimya Grubu, "Nanotechnology in Packaging Industry and Its Applications", http://dyo.com.tr/dyo/getdoc/a63ae75a-66214c48-8489c78936040dcb/yayinlar082206162702yayinlar061606173313ambala.aspx, **(Ziyaret tarihi: 12 Ekim 2010)**.

[35] Dursun, S., Erkan, N., Yeşiltaş, M., "Doğal Biyopolimer Bazlı (Biyobozunur) Nanokompozit Filmler ve Su Ürünlerindeki Uygulamaları", ***Journal of Fisheries Sciences***, 4, 50-77, (2010).

[36] Garrain, D., Vidal, R., Martinez, P., Franco, V., Cebrian, D., "LCA of biodegradable multilayer film from biopolymers", http://www.lcm2007.org/paper/169.pdf, **(Ziyaret tarihi: 10 Kasım 2010)**.

[37] Cidbil Ambalaj, "Çok katlı fleksıbıl ambalajlar",http://www.cidbil.com/flexibleambalajlar1137.htm, **(Ziyaret tarihi: 13 Temmuz 2010)**.

[38] Wagner, J., "Multilayer Flexible Packaging", ***Elsevier***, 100-150, (2009).

[39] Arıkan, A., "Bariyer Filmleri PA, EVOH, PVDC", ***Ambalaj Bülteni***, 13, 49-53, (2006).

[40] Arıkan, A., "Plastik Ambalajlar", ***Ambalaj Bülteni***, 16, 28-33, (2007).

[41] Cidbil Ambalaj, "Fleksıbıl Ambalaj Üretiminde Kullanılan Malzemeler", http://www.cidbil.com/flexibleambalajlar1137.htm, **(Ziyaret tarihi: 15 Temmuz 2010)**.

[42] Kuraray Co. Ltd., "EVOH Barrier Film", http://www.eval.eu/media28322/eval%20film%20 high%20res.pdf, **(Ziyaret tarihi: 25 Temmuz 2010)**.

[43] Cidbil Ambalaj, "Fleksıbıl Ambalaj Oluşumunda Yaralanılan Teknikler", http://www.cid bil.com/flexibleambalajlar1139.htm, **(Ziyaret tarihi: 1 Ağustos 2010)**.

[44] Durgun, H., "Adhesion Between Poly(ethylene terephthalate) and Polyethylene", Yüksek Lisans Tezi, ***Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, 23-43, (2003).

[45] Ambalaj Sanayiciler Derneği, "Fleksıbil Ambalajlar", http://www.fasd.org.tr/control/vitrin/thumbs/esnek%20ambalajlar%20pdf%20%20aa.pdf, **(Ziyaret tarihi: 13 Kasım 2010)**.

[46] Poisson, C., Hervais, V., Lacrampe, M., F., Krawczak, P., "Optimization of PE/Binder/PA Extrusion Blow-Molded Films. I. Heat Sealing Ability Improvoment Using PE/EVA Blends", ***Journal of Applied Polymer Science***, 99, 974-985, (2006).

[47] Stehling, F., Meka, P., "Heat Sealing of Semicrystalline Polymer Films. I. Calculation and Measurement of Interfacial Temperatures: Effect of Process Variables on Seal Properties", ***Journal of Applied Polymer Science***, 51, 89-103, (1994).

[48] Yuan, C., Hassan, A., Ghazali, M., I., H., Ismail, A., F., "Heat Sealibity of Laminated Films LLDPE and LDPE as the Sealent Materials in Bar Sealing Application", ***Journal of Applied Polymer Science***, 104, 3736-3745, (2007).

[49] Stehling, F., Meka, P., "Heat Sealing of Semicrystalline Polymer Films. II. Effect of Melting Distribution on Heat-Sealing Behavior of Polyolefins", ***Journal of Applied Polymer Science***, 51, 103-119, (1994).

[50] Şenol, F., Okumuş, S., İşler, R., "Determination of Heat Sealing and Tensile Properties of LDPE/LLDPE Blended Packaging Films", ***IV. Uluslararası Ambalaj Kongresi***, Ambalaj Sanayiciler Derneği, İzmir, 8-11 Aralık (2005).

[51] Lamnawar, K., Vion-Loisel, F., Maazouz, A., "Rheological, Morphological and Heat Seal Properties of Linear Low Density Polyethylene and Cyclo Olefine Copolymer (LLDPE/COC) Blends", ***Journal of Applied Polymer Science***, 116, 2015-2022, (2010).

[52] Manias, E., Zhang, J., Huh, J., Y., Manokruang, K., Songtipya, P., Jimenez-Gasco, M., M., "Polyethylene Nanocomposite Heat-Sealants with a Versatile Peelable Character", ***Macromolecular Journal***, 30, 17-23, (2009).

[53] Viljanmaa, M., Södergard, A., Törmala, P., "Adhesion Properties of Lactic Acid Based Hot Melt Adhesives and Their Storage Stability in Different Packaging Applications", ***International Journal of Adhesion & Adhesives***, 22, 447-457, (2002).

[54] Fang, J., M., Fowler, P., A., Escrig, C., Gonzalez, R., Costa, J., A., Chamudis, L., "Development of biodegradable laminate films derived from naturally occurring carbohydrate polymers", ***Carbohydrate Polymers***, 60, 39-42, (2005).

[55] Dole, P., Averous, L., Joly, C., Valle, G., D., Bliard, C., "Evaluation of Starch-PE Multilayers: Processing and Properties", ***Polymer Engineering and Science*****,** 45, 217-224, (2005).

[56] Bayram, G., Durgun, H., "Improvement of Adhesion Between Poly(ethylene terephthalate) and Polyethylene", ***Journal of Adhesion Science and Technology***, 19, 407-425, (2005).

[57] Yılmaz, N., G., "Karbon Elyaf Takviyeli Termoplastik Karmaların Üretimi ve Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Entitüsü***, Kocaeli, 50-60, (2010).

[58] Saklar, S., "Gıdaların Ambalajlanmasında Genel Prensipler", Tübitak-Marmara Araştırma Merkezi Gıda Bilimi ve Teknolojisi Araştırma Enstitüsü, http://www.gidabilimi.com/makaleler/1653-ambalaj-ve-nanoteknoloji, **(Ziyaret Tarihi: 23 Haziran 2010)**.

[59] Kemaloğlu, Ş., "Termal Ara Yüzey Malzemesi Olarak Kullanılabilecek Polimer/Bor Nitrür Mikro ve Nanokompozitlerinin Üretim Teknolojilerinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Entitüsü***, Kocaeli, 40-50, (2009).

[60] Saçak, M., "Polimer Teknolojisi", ***Gazi Kitapevi***, 97-134, (2005).

[61] Saçak, M., "Polimer Kimyası", 2. Baskı, ***Gazi Kitapevi***, 100-134, (2002).

[62] Mark, H., F., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", ***John Wiley & Sons,Inc.,*** 218-256, (2004).

[63] Polimer Grubu, "Diferansiyel Taramalı Kalorimetri", http://polimernedir.com/polimer-fizigi/polimer-karakterizasyonu/diferansiyel-taramali-kalorimetri-dsc/, **(Ziyaret tarihi: 18 Haziran 2010)**

[64] Pocius, A., V., "The Mechanisms of Adhesion", ***John Wiley & Sons,Inc.,*** 318-556, (2002).

[65] Wei, Y., Hutchinson, J., W., "Interface Strength, Work of Adhesion and Plasticity in the Peel Test", ***International Journal of Fracture,*** 93, 315-333, (1998).

[66] Ersoy, A., Kuntman, A., "Polimerik Yalıtkanlarda Yüzey Özelliklerinin Temas Açısı ile İncelenmesi", ***Elektrik-Elektronik-Bilgisayar Mühendisliği Sempozyumu***, ELECO2008, Bursa, 107-111, 20-22 Kasım (2008).

[67] Gerilakan, A., "Flekso ve gravür baskıda kullanılan likit mürekkeplerin yüzey gerilimi ve yüzey gerilimini etkileyen faktörler", http://www.dyo.com.tr/dyo/getdoc/8bf8b71e-7272-4284-b47dbe8ae3ab2b8e/yayinlar_082206162615_yayinlar_06106174147_yuzey_.aspx, **(Ziyaret tarihi: 13 Aralık 2010)**

[68] Erden, S., Yıldız, H., "Karbon Lif Islanabilirliği ve Yüzey Enerjisinin Plazma Oksidasyonu Yoluyla Değiştirilmesi", ***Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi***, 3, 11-19, (2009).

[69] Gönül, N., "Süspansiyon ve Emülsiyon Teknolojisi", Yüksek Lisans Tezi, ***Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi***, Ankara, 20-50, (2000).

[70] Gümüs, S., Kemaloğlu, Ş., Özkoç, G., Aytaç, A., "Plastikleştirilmiş PLA/organokil nanokompozitleri:kısa ve uzun süreli fiziksel, termal ve morfolojik

özellikleri izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği", 3***. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi***, Kocaeli, 12-14 Mayıs (2010).

[71] Bayram, G., Özkoç, G., "Processing and characterization of multilayer films of poly(ethylene terephthalate) and surface modified poly(tetrafluoroethylene)", ***Journal of Adhesion Science and Technology***, 21, 883-898, (2007).

[72] Özkoç, G., Kemaloğlu, Ş., Quaedflieg, M., "Production of Poly(lactic acid)/Organoclay Nanocomposite Scaffolds bu Microcompounding and Polymer/Particle Leaching", ***Polymer Composites***, 31, 674-683, (2010).

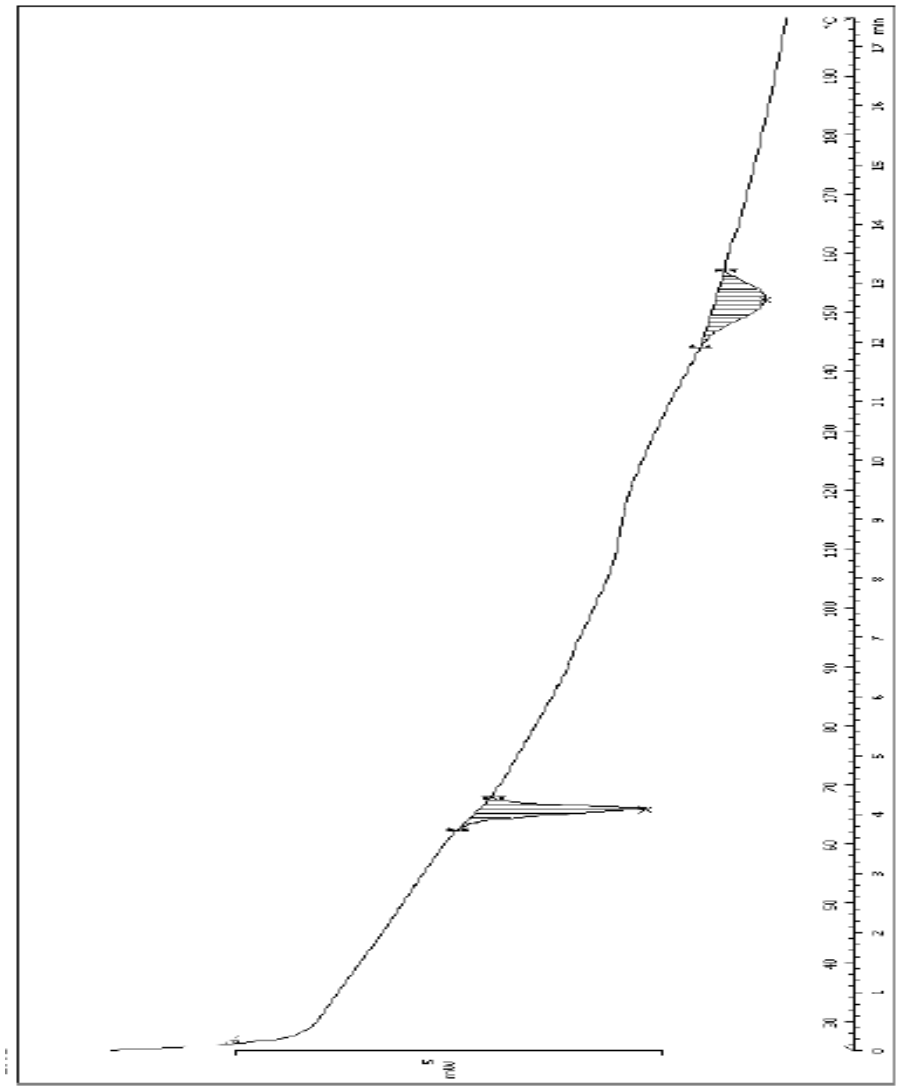
[73] Mihindukulasuriya, S., Lim, L., T., "Effects of Liquid Contaminants on Heat Seal Strength of Low Density Polyethylene Film", ***Packaging Technology and Science***, DOI:10.1002, 340-346, (2011).

[74] Israelachvili, J., N., "Intermolecular and surface forces", ***London: Academic Press***, 55-62, (1985).

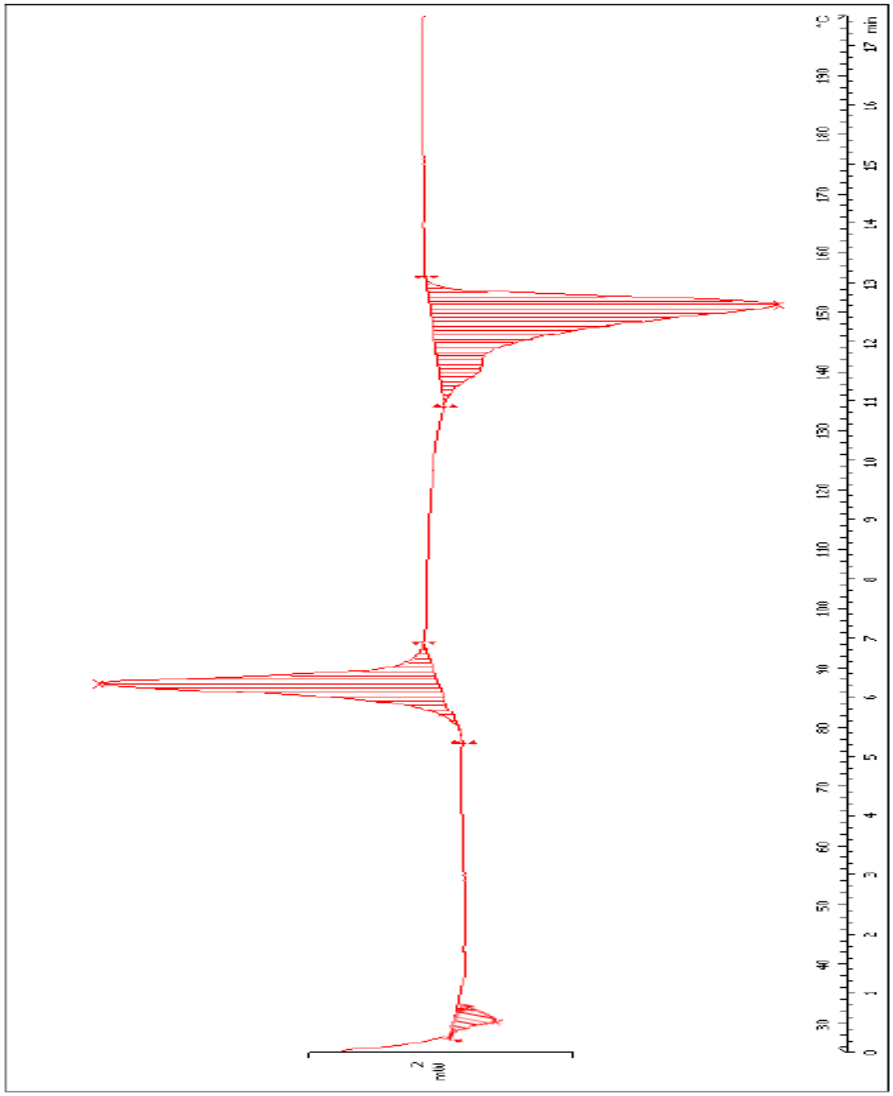
[75] Schultz, J., Lavielle, L., "Science and new applications of carbon fibers", ***Proceedings of International Symposium in University of Toyohashi***, Japan, (1987).

EKLER

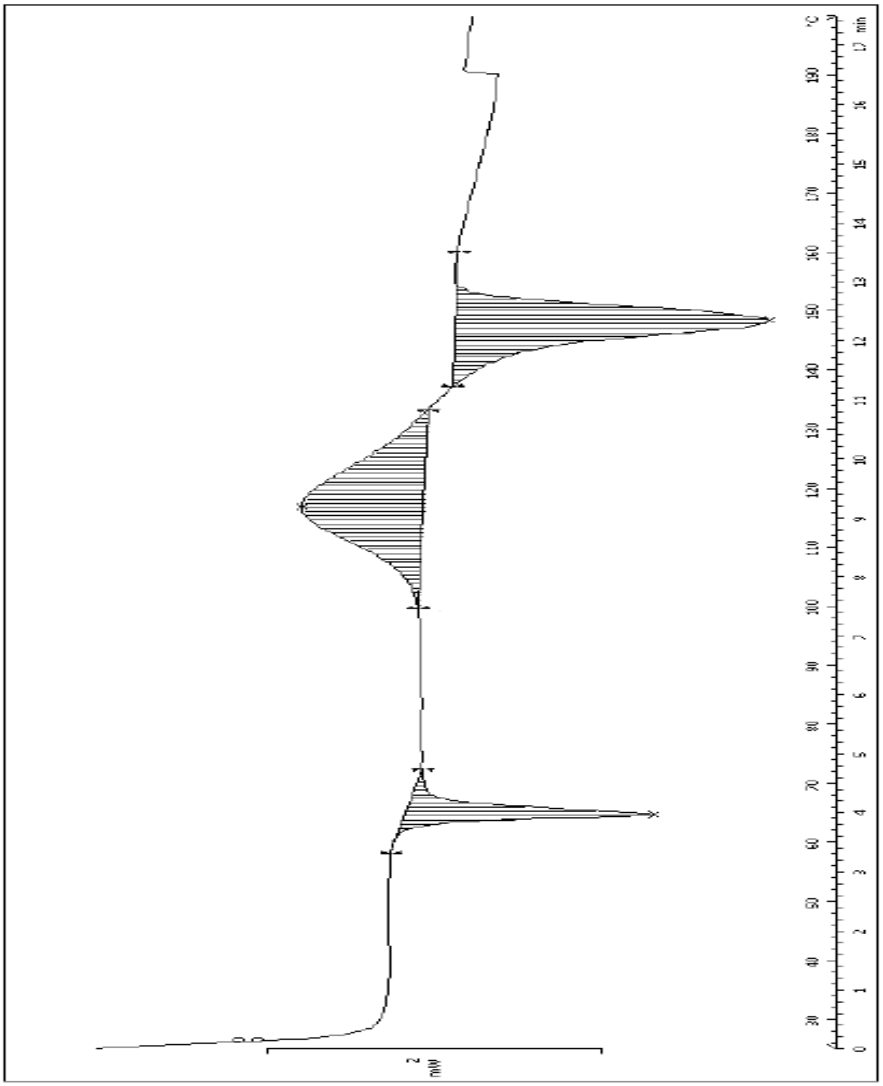
EK.A: PLA esaslı filmlerin DSC termogramları



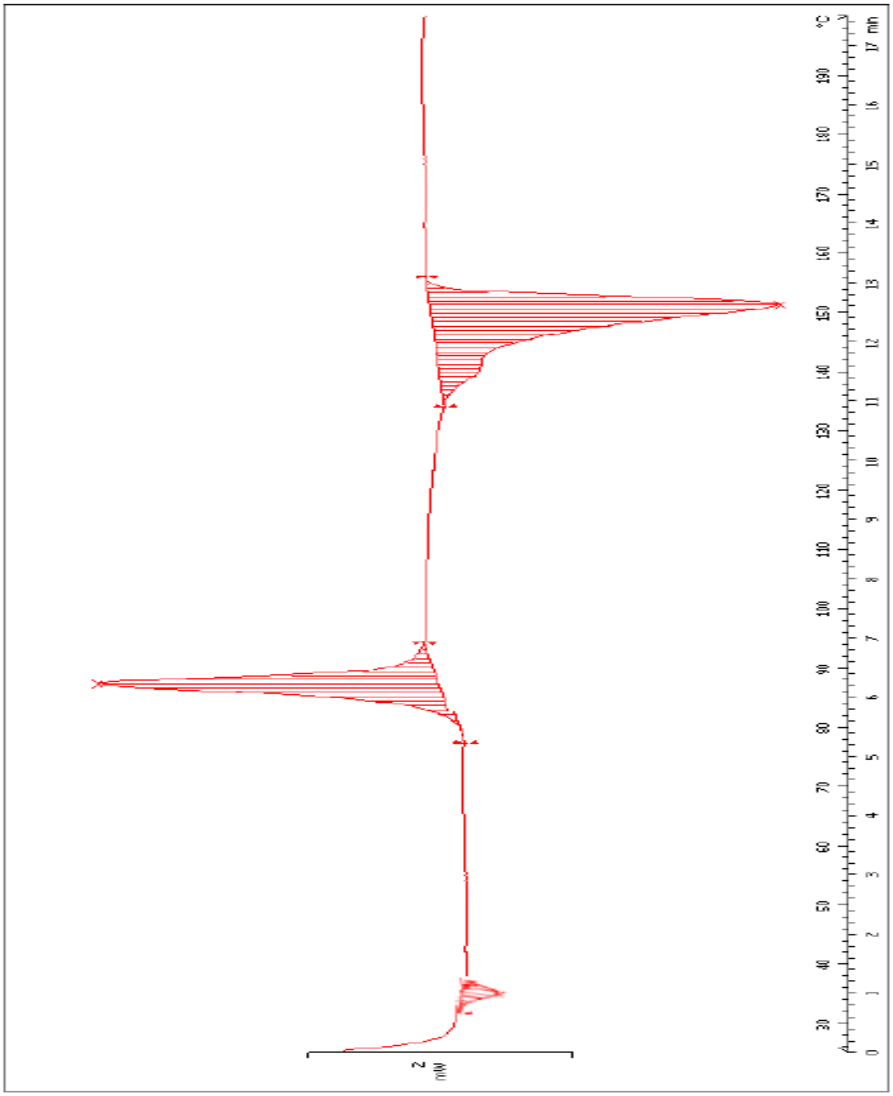
Şekil EK.A.1: PLA filmlerinin DSC termogramları



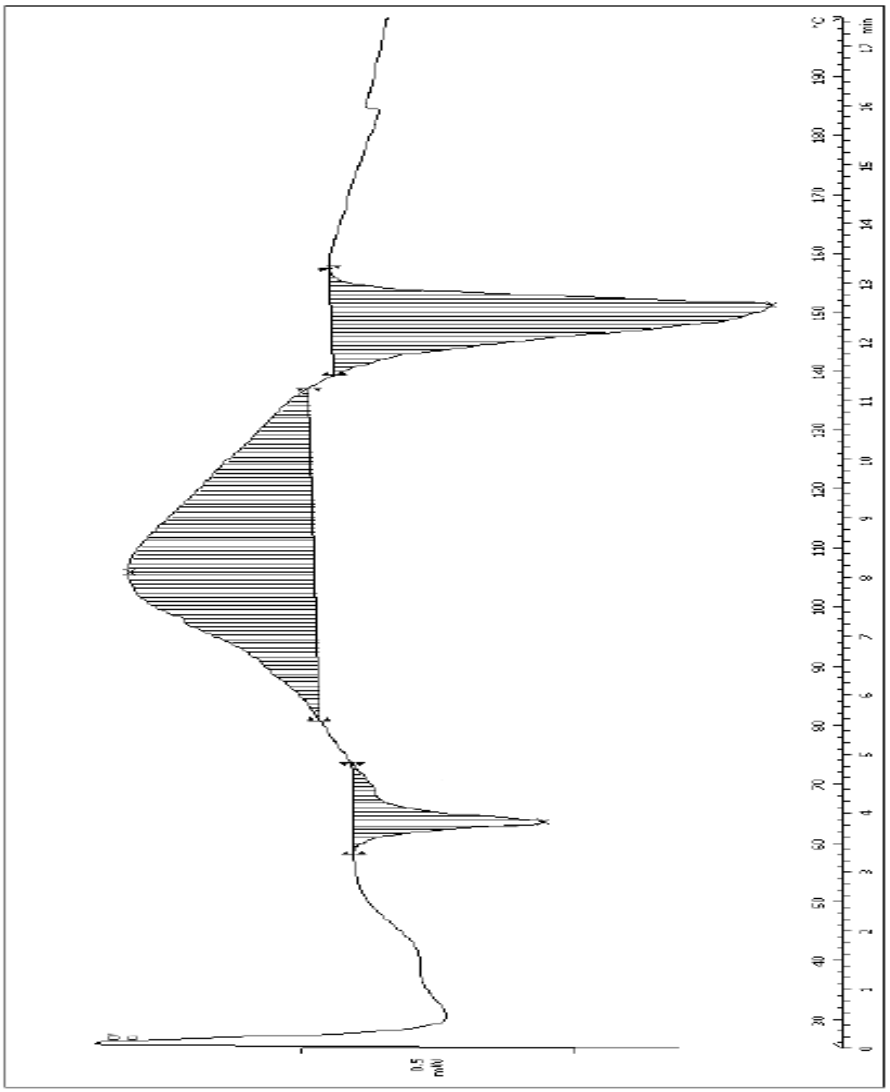
Şekil EK.A.2: PLA/PEG filmlerinin DSC termogramları



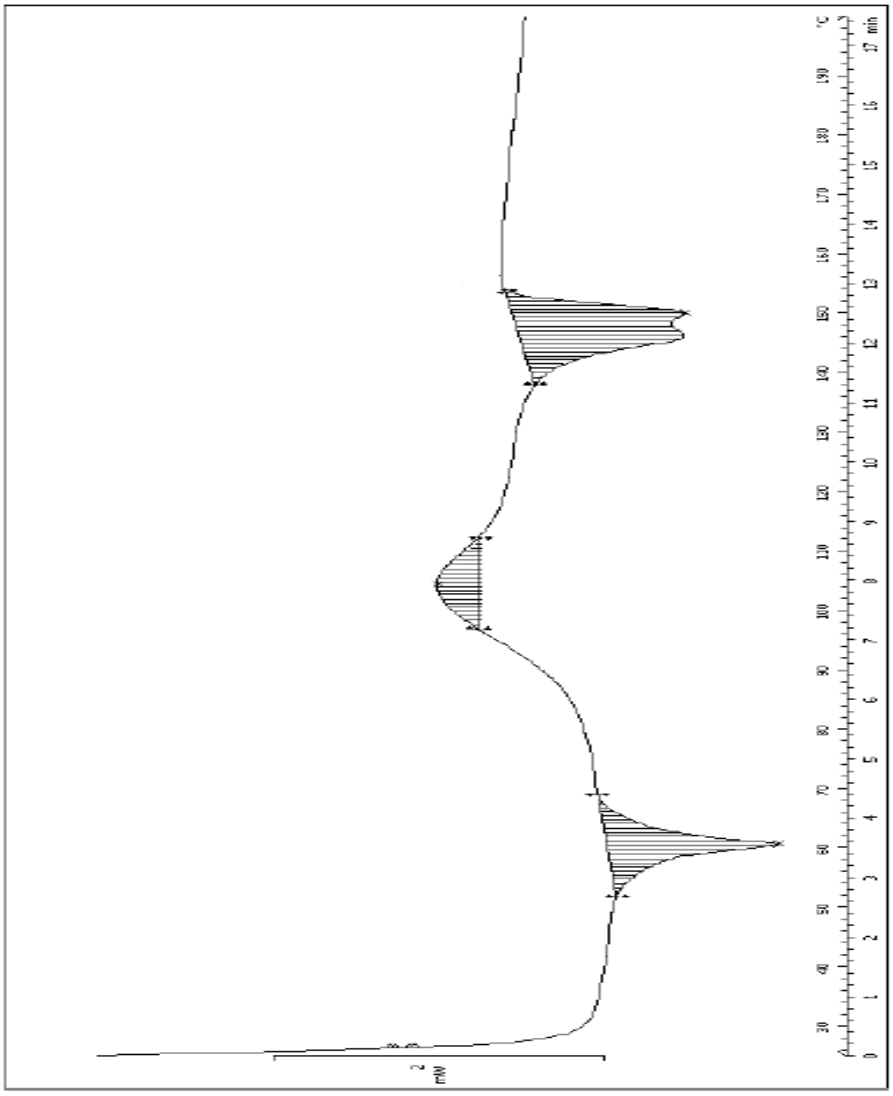
Şekil EK.A.3: PLA/Kil filmlerinin DSC termogramları



Şekil EK.A.4: PLA/PEG/Kil filmlerinin DSC termogramları



Şekil EK.A.5: PLA/EEA-MAH filmlerinin DSC termogramları



Şekil EK.A.6: PLA/EMA-GMA filmlerinin DSC termogramları

ÖZGEÇMİŞ

Zeynep DİZDAR, 1985 yılında Bursa' da doğdu. Ortaokulu Oruç Reis Anadolu Lisesi' nde ve lise öğrenimini de Kocaeli Anadolu Lisesi' nde tamamlamıştır. 2008 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü' nden mezun oldu. 2009 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi' ndeki Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans eğitimine halen devam etmektedir. 2008 yılından itibaren Nuh Beton A.Ş.' de görev yapmaktadır.