KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ(LAKTİK ASİT)/MODİFİYE TERMOPLASTİK NİŞASTA KARIŞIMLARI

YÜKSEK LİSANS

Kimya Müh. Serkan KARAGÖZ

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Danışman: Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ

KOCAELİ, 2012

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ(LAKTİK ASİT)/MODİFİYE TERMOPLASTİK NİŞASTA KARIŞIMLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Serkan KARAGÖZ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 26 Aralık 2011

Tezin Savunulduğu Tarih: 17 Ocak 2012

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

Üye
Prof. Dr. Mustafa ÖKSÜZ
(.....)

Üye
Prof. Dr. Veli DENİZ
(.....)

KOCAELİ, 2012

TEŞEKKÜR

Bilgiyi sabırla aktaran danışman hocam Doç. Dr. Güralp Özkoç'a çalışmalarımın her aşamasında aydınlatıcı bakış açısıyla yol gösterici olduğu, kariyerimi geliştirmemde sunduğu fırsatlar ve üzerimdeki her türlü emeği için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nişasta teminindeki desteklerinden dolayı Cargill firmasına ve bünyesinde çalışan Zaim Türk'e, çalışmamızın darbe testi kısmını gerçekleştirmemizde laboratuar imkanlarını bizimle paylaşarak destek olan Sabancı Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Yusuf Z. Menceloğlu'na teşekkür ederim.

Sayın Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Veli Deniz başta olmak üzere bölüm hocalarımıza, bölümümüz araştırma görevlilerine çalışmalarım sırasında verdikleri destek ve gösterdikleri anlayış için teşekkür ederim.

Polimer laboratuvarı ailemizin üyeleri Arş. Gör. Şebnem Kemaloğlu Doğan, Arş. Gör. N. Gamze Karslı Yılmaz, Dilek Turan, Hümeyra Şirin ve Sibel Yıldız'a her türlü desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde en büyük destekçilerim olan aileme gösterdikleri ilgi ve sabır için çok teşekkür ederim.

Sadece mutlu günlerimde değil, zor günlerimde de sürekli yanımda olan, tanıdığım günden itibaren beni sürekli motive eden ve destekleyen hayat arkadaşım Zeynep Burak'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ ix
SİMGELER x
ÖZET xi
İNGİLİZCE ÖZET xii
1. GİRİŞ 1
2. TEORİK BİLGİ 4
2.1. Kullanılan Malzemeler Hakkında Teorik Bilgi 4
2.1.1. Poli(laktik asit) 4
2.1.2. Nişasta 13
2.1.3. Termoplastik nişasta 15
2.1.4. PLA ile termoplastik nişastanın harmanlanması 20
2.2. Kullanılan Üretim Teknikleri 23
2.2.1. Ekstrüzyon 23
2.2.1.1. Çift vidalı ekstrüder 25
2.2.2. Enjeksiyonlu kalıplama 26
2.2.3. Laboratuar ölçekli ekstrüder ve enjeksiyonlu kalıplama cihazı 30
2.3. Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri 35
2.3.1. Çekme testi 35
2.3.2. Darbe testi 37
2.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) 39
2.3.4. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) 42
2.3.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 46
3. LİTERATÜR TARAMASI 48
4. MALZEMELER VE YÖNTEM 55
4.1. Malzemeler 55
4.2. Yöntem 56
4.2.1. Numunelerin üretimi 56
4.2.1.1. Deneysel tasarım 56
4.2.1.2. Numunelerin adlandırılması 57
4.2.1.3. Polimer harmanlama 59
4.2.1.4. Enjeksiyonlu kalıplama 59
4.2.2. Karakterizasyon 59
4.2.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) 59
4.2.2.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 60
4.2.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 61
4.2.2.4. Darbe testi 61
4.2.2.5. Çekme testi 62

5. BULGULAR VE TARTIŞMA 63
5.1. Gliserin ile Plastikleştirilmiş TPS'nin Özellikleri Üzerine Sitrik Asit (CA) Miktarının Etkisi 63
5.2. PLA/TPS Harmanlarının Özelliklerine TPS ve CA Miktarının Etkisi 78
5.3. PLA/TPS Harmanlarının Özelliklerine CA ve/veya Diizosiyonat Esaslı Uyumlaştırıcının Etkisi 94
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 120
KAYNAKLAR 124
EKLER 130
ÖZGEÇMİŞ 135

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 : Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması 3
Şekil 2.1 : PLA'nın kimyasal yapısı 4
Şekil 2.2 : Yıllara göre PLA ile ilgili yayınlanan akademik çalışma sayısı..... 5
Şekil 2.3 : Doğal kaynaklardan PLA üretiminin genel gösterimi 6
Şekil 2.4 : Laktik asit monomerinin iki farklı enantiyomerik yapısı 6
Şekil 2.5 : Kondenzasyon polimerizasyonu ile laktik asitten PLA üretimi 7
Şekil 2.6 : Laktid izomerlerinin kimyasal yapıları..... 8
Şekil 2.7 : Laktid birimlerinin halka açılması polimerizasyonu ile PLA üretimi 8
Şekil 2.8 : Amorf ve kristal morfolojiye sahip polimer zincirlerinin yapısı 9
Şekil 2.9 : Farklı izomerlerden oluşmuş PLA moleküllerinin kimyasal yapıları..... 10
Şekil 2.10: Farklı polimerler ile PLA'nın termal özelliklerinin karşılaştırılması 11
Şekil 2.11: PLA'nın farklı endüstriyel uygulamalarına örnekler (a) çift yönlü yönlendirilmiş film uygulamaları, (b) tıp alanında kullanılan ürünler, (c) termoform tekniği ile üretilen ürünler, (d) stepne lastik kapağı, (e) uzaktan kumanda gövdesi, (f) kompakt disk, (g) araç paspası..... 13
Şekil 2.12: Amiloz birimlerinin kimyasal yapısı 14
Şekil 2.13: Amilopektin birimlerinin kimyasal yapısı 15
Şekil 2.14: Farklı kaynaklardan temin edilen ve farklı miktarlarda plastikleştirici kullanılması ile elde edilen TPS türlerinin yüzey morfolojileri (a) %20 gliserin kullanılmasıyla patatesten elde edilen TPS (b) %25 gliserin kullanılmasıyla patatesten elde edilen TPS (c) %30 gliserin kullanılmasıyla patatesten elde edilen TPS (d) %20 gliserin kullanılmasıyla mısırdanelde edilen TPS (e) %20 gliserin kullanılmasıyla buğdaydan elde edilen TPS 17
Şekil 2.15: Plastikleştirici olarak su kullanıldığı durumda nişasta zincirlerinin yeniden kristallenme eğilimleri..... 18
Şekil 2.16: Gliserinin kimyasal yapısı 19
Şekil 2.17: Sitrik asitin kimyasal yapısı..... 19
Şekil 2.18: PLA ile termoplastik nişasta arasındaki zayıf arayüzey etkileşimi 21
Şekil 2.19: Tek vidalı ekstrüder ve kısımları 23
Şekil 2.20: Sıcaklık ve basınç değerlerini anlık olarak gösteren ısıl çiftler..... 24
Şekil 2.21: Ekstrüzyon işlemi esnasında meydana gelen kafa şişmesi problemi..... 25
Şekil 2.22: Ekstrüder vidaları (a) Birbirleri ile aynı yönde dönen vidalar, (b) Birbirlerine zıt yönde dönen vidalar..... 25
Şekil 2.23: Vidaların dönme yönünün eriyik üzerine uygulanan basınca ve eriyiğin vida üzerinde ilerleme yönüne etkisi 26
Şekil 2.24: Konik biçimdeki ekstrüder vidaları 26
Şekil 2.25: Enjeksiyon cihazı ve kısımları..... 27
Şekil 2.26: Enjeksiyon ünitesi..... 27
Şekil 2.27: Hidrolik kalıplama ünitesi 28

Şekil 2.28: Enjeksiyonlu kalıplama prosesinin basamakları (a) Eriyik hale getirilen malzemenin vidada ilerlemesi, (b) Kalıbın dolması, (c) Kalıbın soğutulması ve vidanın geri giderek yeni beslemenin gerçekleşmesi, (d) Yeni beslemenin vidada eriyik hale getirilerek vidada ilerlemesi ve kalıbın açılması ile ürün eldesi 29
Şekil 2.29: Enjeksiyonlu kalıplama prosesinde enjeksiyon sıcaklığı – uygulanan basınç ilişkisi 30
Şekil 2.30: DSM Xplore 15 ml Micro-compounder marka aynı yönde dönen çift vidalı dikey yönlü mini ekstrüderin genel görünümü 31
Şekil 2.31: DSM Xplore 15 ml Micro-compounder marka aynı yönde dönen çift vidalı dikey yönlü mini ekstrüderin detaylı görünümü 31
Şekil 2.32: Vananın açık veya kapalı olması durumunda ekstrüder içinde eriyik malzemenin izlediği yol 32
Şekil 2.33: DSM Xplore 12 ml Injection Molding marka laboratuar ölçekli enjeksiyonlu kalıplama cihazı 33
Şekil 2.34: Laboratuar ölçekli DSM Xplore 15 ml Micro-compounder marka ekstrüder ve DSM Xpolre 12 ml Injection Molding marka enjeksiyonlu kalıplama cihazının birlikte kullanım aşamaları (a) Besleme hunisi yardımıyla manuel olarak malzemenin beslenmesi ve pistonun itilmesi ile malzemenin vidalara aktarılması, (b) Malzemenin eriyik haline gelmesi ve harmanlama, (c) Ekstrüderin kafa kısmından çıkan eriyik polimerin enjeksiyon cihazı eriyik transfer silindiri ile alınması, (d) Enjeksiyon cihazı eriyik transfer silindirinin enjeksiyonlu kalıplama cihazına yerleştirilmesi ve ardından uygulanan basınç yardımıyla malzemenin kalıplanması 34
Şekil 2.35: Tipik bir çekme testi cihazı ve bölümleri 35
Şekil 2.36: Polimerik malzemeler için tipik bir gerilim-uzama eğrisi 36
Şekil 2.37: Çekme testi sonuçlarına sıcaklığın etkisi 37
Şekil 2.38: Çekme testi sonuçlarına çekme hızının etkisi 37
Şekil 2.39: Sarkaç tipi darbe testleri (a) Izod darbe testi, (b) Charpy darbe testi 38
Şekil 2.40: Farklı türdeki sarkaç tipi darbe testlerinde numunelerin yerleştirilme düzenleri (a) Charpy darbe testi, (b) Izod darbe testi 39
Şekil 2.41: DSC cihazında referans ve örnek yerleştirme hazneleri 39
Şekil 2.42: DSC'nin şematik gösterimi 40
Şekil 2.43: DSC analizine ait genel bir termogram 41
Şekil 2.44: Farklı malzemelerin DSC termogramındaki erime eğrileri (a) Molekül ağırlığı dağılımı geniş olan malzeme, (b) Molekül ağırlığı dağılımı dar olan malzeme 42
Şekil 2.45: İki farklı kristal yapıya sahip polimerik malzemenin DSC termogramındaki erime eğrisi 42
Şekil 2.46: Elektromanyetik spektrum 43
Şekil 2.47: FTIR cihazının genel görünümü 43
Şekil 2.48: FTIR spektrumu 44
Şekil 2.49: FTIR spektrumunun bölümleri 45
Şekil 2.50: ATR-FTIR cihazında numunelerin sıkıştırılmasında kullanılan minyatür elmas destekli hücre aparatı 45
Şekil 2.51: Sıkıştırma derecesindeki değişim ile analiz sonucu elde dilen FTIR spektrumdaki değişiklik 46
Şekil 2.52: SEM cihazının çalışma mekanizması 47

Şekil 4.1 : Farklı TPS türlerinin kodlandırılmasına yönelik örnekler 57
Şekil 4.2 : PLA/TPS harmanlarının kodlandırılmasına yönelik örnekler 58
Şekil 4.3 : Uyumlaştırıcı (PDI) ilaveli PLA/TPS harmanlarının kodlandırılmasına yönelik örnekler 58
Şekil 4.4 : Çalışma kapsamında kullanılan Mettler Toledo DSC1 Star System Marka DSC cihazının genel görünümü 60
Şekil 4.5 : Çalışma kapsamında kullanılan Perkin Elmer Spectrum 100 marka FTIR cihazının genel görünümü 61
Şekil 4.6 : Çalışma kapsamında kullanılan JEOL JSM-6335F marka SEM cihazının genel görünümü 61
Şekil 4.7 : Çalışma kapsamında kullanılan Ceast Resil Impactor marka darbe testi cihazının genel görünümü 62
Şekil 4.8 : Çalışma kapsamında kullanılan Lloyd Instruments LRX Plus marka çekme testi cihazının genel görünümü 62
Şekil 5.1 : Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin görünümü (a) TPS0, (b) TPS1, (c) TPS3, (d) TPS5, (e) TPS7, (f) TPS10 64
Şekil 5.2 : Gliserinin FTIR spektrumu 65
Şekil 5.3 : Doğal mısır nişastası ile TPS0'ın FTIR spektrumlarının karşılaştırılması (a) Genel görünüm, (b) 3600-3000 cm^{-1} dalga boyu aralığının detaylı gösterimi, (c) 1200-850 cm^{-1} dalga boyu aralığının detaylı gösterimi 66
Şekil 5.4 : FTIR spektrumunda 1152 ve 1079 cm^{-1} dalga boyu değerlerinde gözlenen piklerin oluşmasına sebep olan ve nişasta molekülüne özgü olan yapıların gösterimi 68
Şekil 5.5 : FTIR spektrumunda 1017 ve 996 cm^{-1} dalga boyu değerlerinde gözlenen piklerin oluşmasına sebep olan ve nişasta molekülüne özgü olan yapıların gösterimi 69
Şekil 5.6 : Nişasta molekülleri ile gliserin molekülleri arasında meydan gelen hidrojen bağı etkileşiminin şematik gösterimi 69
Şekil 5.7 : Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması (a) Genel görünüm, (b) 3600-3000 cm^{-1} dalga boyu aralığının detaylı gösterimi (CA için de spektrumun ilgili bölgesi gösterilmiştir), (c) 1800-1650 cm^{-1} dalga boyu aralığının detaylı gösterimi, (d) 1040-960 cm^{-1} dalga boyu aralığının detaylı gösterimi 70
Şekil 5.8 : CA'nın FTIR spektrumunda 1696 cm^{-1} dalga boyundaki pikin oluşmasına sebep olan yapıların gösterimi 71
Şekil 5.9 : Nişasta molekülleri ile CA molekülleri arasında gerçekleşen esterifikasyon reaksiyonunun mekanizması 72
Şekil 5.10: CA etkisinden dolayı nişasta zincirlerinde meydana gelen asit hidrolizi 72
Şekil 5.11: Doğal mısır nişastası ve farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin 1200-900 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki detaylandırılmış FTIR spektrumlarının karşılaştırması 73
Şekil 5.12: Doğal mısır nişastasının SEM görüntüsü 75
Şekil 5.13: Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin SEM görüntüleri 76
Şekil 5.14: Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin zamana bağlı düşey kuvvet değerleri 78

Şekil 5.15: Saf PLA'nın FTIR spektrumu 78
Şekil 5.16: Saf PLA, farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türleri ve farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ağırlıkça %50 oranında bulunduğu PLA/TPS harmanlarının 3600-3200 cm^{-1} aralığındaki detaylandırılmış FTIR spektrumlarının karşılaştırılması 80
Şekil 5.17: Saf PLA ile farklı oranlarda CA içeren TPS türleri ile hazırlanmış PLA/TPS harmanlarının 1850-1650 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki detaylandırılmış FTIR spektrumlarının karşılaştırılması (a) Ağırlıkça %10 oranında TPS ilavesi ile hazırlanan, (b) Ağırlıkça %30 oranında TPS ilavesi ile hazırlanan, (c) Ağırlıkça %50 oranında TPS ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanları 81
Şekil 5.18: PLA ile nişasta arasında gerçekleşen etkileşim 82
Şekil 5.19: Saf PLA'nın SEM görüntüsü 83
Şekil 5.20: Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ağırlıkça %20 oranında ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının kırılma yüzeylerinin morfolojisi 84
Şekil 5.21: Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ağırlıkça %40 oranında ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının kırılma yüzeylerinin morfolojileri 85
Şekil 5.22: Farklı oranlarda CA içeren PLA/TPS harmanlarının düşey kuvvet değerlerindeki değişim 86
Şekil 5.23: Farklı oranlarda CA içeren PLA/TPS harmanlarının camsı geçiş sıcaklığı değerlerindeki değişim 87
Şekil 5.24: Farklı oranlarda CA içeren PLA/TPS harmanlarının soğuk kristallenme sıcaklığı değerlerindeki değişim 88
Şekil 5.25: Farklı oranlarda içeren PLA/TPS harmanlarının erime sıcaklığı değerlerindeki değişim 89
Şekil 5.26: Farklı oranlarda CA içeren PLA/TPS harmanlarının çentikli Charpy darbe dayanımı değerlerindeki değişim 90
Şekil 5.27: Farklı oranlarda CA içeren PLA/TPS harmanlarının çekme dayanımı değerlerindeki değişim 92
Şekil 5.28: Farklı oranlarda CA içeren PLA/TPS harmanlarının Young's modülü değerlerindeki değişim 93
Şekil 5.29: Farklı oranlarda CA içeren PLA/TPS harmanlarının kopma anındaki uzama değerlerindeki değişim 94
Şekil 5.30: Saf PDI'nın FTIR spektrumu 95
Şekil 5.31: Farklı oranlarda CA ve PDI içeren PLA/TPS harmanlarının karşılaştırmalı FTIR spektrumları (a) Genel görünüm, (b) 3600-3000 cm^{-1} dalga boyu aralığının detaylı gösterimi, (c) 2500-1800 cm^{-1} dalga boyu aralığının detaylı gösterimi (PDI için de spektrumun ilgili bölgesi gösterilmiştir), (d) 1700-1500 cm^{-1} dalga boyu aralığının detaylı gösterimi (e) 1600-1500 cm^{-1} dalga boyu aralığının detaylı gösterimi 96
Şekil 5.32: PDI molekülleri ile nişasta ve PLA zincirleri arasında meydana gelen üretan bağları 98
Şekil 5.33: PLA/TPS harman morfolojilerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi 100
Şekil 5.34: Nişasta fazının çözülmesiyle elde edilen SEM görüntüleri 101
Şekil 5.35: PLA/TPS harmanlarındaki nişasta granüllerinin parçacık boyut dağılımlarının CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi 103

Şekil 5.36: PLA/TPS harmanlarının düşey kuvvet değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi (a) CA içermeyen, (b) %1 oranında CA içeren, (c) %5 oranında CA içeren PLA/TPS harmanları 105
Şekil 5.37: PLA/TPS harmanlarının camsı geçiş sıcaklığı değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi (a) CA içermeyen, (b) %1 oranında CA içeren, (c) %5 oranında CA içeren PLA/TPS harmanları 107
Şekil 5.38: PLA/TPS harmanlarının soğuk kristallenme sıcaklığı değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi (a) CA içermeyen, (b) %1 oranında CA içeren, (c) %5 oranında CA içeren PLA/TPS harmanları 109
Şekil 5.39: PLA/TPS harmanlarının erime sıcaklığı değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi: (a) CA içermeyen, (b) %1 oranında CA içeren, (c) %5 oranında CA içeren PLA/TPS harmanları 111
Şekil 5.40: PLA/TPS harmanlarının Charpy darbe dayanımı değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi (a) CA içermeyen, (b) %1 oranında CA içeren, (c) %5 oranında CA içeren PLA/TPS harmanları 113
Şekil 5.41: PLA/TPS harmanlarının çekme dayanımı değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi (a) CA içermeyen, (b) %1 oranında CA içeren, (c) %5 oranında CA içeren PLA/TPS harmanları 115
Şekil 5.42: PLA/TPS harmanlarının Young's modülü değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi (a) CA içermeyen, (b) %1 oranında CA içeren, (c) %5 oranında CA içeren PLA/TPS harmanları 117
Şekil 5.43: PLA/TPS harmanlarının kopma anında uzama değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi (a) CA içermeyen, (b) %1 oranında CA içeren, (c) %5 oranında CA içeren PLA/TPS harmanları 119

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1: PLA'nın içeriğindeki L- izomerinin oranı ile termal özelliklerinin ilişkisi 9
Tablo 2.2: PLA'nın mekanik özelliklerinin diğer polimerler ile karşılaştırılması 11
Tablo 4.1: Çalışma kapsamında kullanılan malzemelerin genel özellikleri, kimyasal yapıları ve temin edildikleri firmalar 55
Tablo 4.2: Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin bileşimleri 56
Tablo 5.1: 3291 cm^{-1} dalga boyu değerindeki pikin oluşmasına neden olan ve hem nişasta hem de gliserin moleküllerinde ortak olarak bulunan yapılar 67
Tablo 5.2: Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin camsı geçiş sıcaklığı değerleri 77
Tablo 5.3: Saf PLA'nın spektrumuna ait karakteristik pik değerleri ve bu piklerin oluşmasına neden olan yapılar 79
Tablo 5.4: Saf PDI'nın spektrumuna ait karakteristik pik değerleri ve bu piklerin oluşmasına neden olan yapılar 95
Tablo 6.1: Çalışma kapsamında üretilen bazı PLA/TPS harmanları ile PP'nin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması 122

SİMGELER

CA : Sitrik asit
DSC : Diferansiyel taramalı kalorimetri
E_F : Sürtünmeden dolayı harcanan enerji (kJ)
E_I : Mevcut olan ilk enerji (kJ)
E_R : Açısal hareket sonucu oluşan enerji (kJ)
E_S : Örnek tarafından absorplanan enerji (kJ)
FTIR : Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
M_A : Moleküler ağırlık (g/mol)
MDI : Metilen difenil diizosiyonat
PDI : 1,4-fenilen diizosiyonat
PLA : Poli(laktik asit)
SEM : Taramalı elektron mikroskobu
T_c : Kristallenme sıcaklığı (^oC)
T_g : Camsı geçiş sıcaklığı (^oC)
T_m : Erime sıcaklığı (^oC)
TPS : Termoplastik nişasta
X_c : Kristalizasyon derecesi (%)
ΔH_m : Erime entalpisi (J/g)

POLİ(LAKTİK ASİT)/MODİFİYE TERMOPLASTİK NİŞASTA KARIŞIMLARI

Serkan KARAGÖZ

Anahtar Kelimeler: Poli(laktik asit), modfiye termoplastik nişasta, polimer karışımları, uyumlaştırma, harmanlama, mekanik özellikler

Özet: Polimer teknolojisindeki gelişmeler sonucunda plastiklerin hayatımızdaki yeri ve önemi her geçen gün artmaktadır. Plastiklerin kullanım oranlarının artması, kullanım ömürleri tamamlandıktan sonra çevre kirliliğinin de artmasına sebep olmaktadır. Doğal kaynaklardan elde edilen ve biyolojik yollar ile bozunabilen polimerler, çevre kirliliği sorununun daha da büyümesini engellemek amacıyla, son dönemlerde üzerinde yoğun araştırmalar yapılan bir konudur. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, alifatik, biyobozunur bir poliester olan poli(laktik asit) (PLA) ve plastikleştirilerek konvansiyonel polimerler gibi işlenebilen biyobozunur özellikteki termoplastik nişasta (TPS) ekonomik olarak üretilebilmesi sebebiyle tek tek veya karışım halinde bu alanda öne çıkmaktadır. Bu çalışmanın amacı, PLA'yı sitrik asit (CA) ile modifiye edilmiş TPS ile harmanlayarak PLA/TPS karışımları üretmek, bu karışımların mekanik, termal ve morfolojik özellikleri üzerine CA miktarı, PLA/TPS oranı ve uyumlaştırıcı olarak kullanılan diizosiyonat oranlarının etkilerinin incelenmesidir. Üretilen PLA/TPS karışımlarının otomotiv sektöründe kullanılabilme potansiyeli irdelenmiştir. Çalışmanın ilk kısmında, farklı oranlarda CA ile modifiye edilerek gliserin ile plastikleştirilmiş TPS türleri hazırlanmış ve özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında, bu TPS türlerinin farklı oranlarda kullanıldığı PLA/TPS harmanları elde edilmiş ve karakterize edilmiştir. Çalışmanın son kısmında ise, PLA/TPS harmanlarının uyumlaştırılması çalışmaları yapılmıştır. CA ilavesi ile TPS'nin hem moleküler ağırlığının hem de camsı geçiş sıcaklığının düştüğü gözlenmiştir. PLA/TPS harmanlarının özelliklerinin TPS içerisinde kullanılan CA oranıyla yakından ilgili olduğu tespit edilmiş, CA'nın uyumlaştırıcı etkisi belirlenmiştir. PLA/TPS harmanlarının uyumlaştırılması için kullanılan 1,4-fenilen diizosiyonat'ın (PDI) PLA/TPS oranına göre en uygun bileşimde olması gerektiği tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda, otomotiv sanayinde çokça kullanılan plastiklerden biri olan polipropilen'e bazı özellikleri bakımından alternatif olabilecek ve tamamen biyobozunur bir ürün elde edilmiştir.

POLY(LACTIC ACID)/MODIFIED THERMOPLASTIC STARCH BLENDS

Serkan KARAGÖZ

Key Words: Poly(lactic acid), modified thermoplastic starch, polymer blends, compatibilize, blending, mechanical properties

Abstract: The importance of plastics in our life has been increasing as a result of the advancements in polymer technology. On the other hand, increasing the usage of plastics results in a solid waste problem after the completion of their bench life. The biodegradable polymers, derived from renewable resources, is an attractive research topic in order to prevent growing of the solid waste pollution. Poly(lactic acid) (PLA) and thermoplastic starch (TPS) shine out individually or in the blend form in this emerging field. The aim of this study is to produce PLA/TPS blends by compounding PLA with citric acid (CA) modified TPS. The mechanical, thermal and morphological properties were investigated as a function of CA content, PLA/TPS ratio and diizocyanete (to be used as compatibilizer) concentration. The potential of using PLA/TPS blends in the automotive applications was probed. In the first part of the study, glycerol plasticised TPS blends were prepared at different CA ratio and their properties were investigated. In the second part of the study, the CA modified TPSs were blended with PLA at different ratios and characterized. In the last part of the study, PLA/modified or unmodified TPS blends were tried to be compatibilized by incorporating 1,4-phenylene diisocyanate (PDI). The presence of CA resulted in decreasing T_g and molecular weight of TPS. The properties of PLA/TPS blends were found to be highly dependent on the amount of CA used in TPS. It was observed that CA had a compatibilization effect. It was obtained that PDI had to be incorporated in optimum amount regarding to PLA/TPS ratio. At the end of the study, a completely biodegradable polymer blend that can be alternative in some aspects to polypropylene, a widely used plastic in automotive industry, was produced.

1. GİRİŞ

Polimer teknolojisindeki gelişmeler sonucunda plastiklerin hayatımızdaki yeri ve önemi her geçen gün artmaktadır. Plastiklerin kullanım oranlarının artması, kullanım ömürleri tamamlandıktan sonra çevre kirliliğinin de artmasına sebep olmaktadır. Doğal kaynaklardan elde edilen ve biyolojik yollar ile bozunabilen malzemeler, çevre kirliliği sorununun daha da büyümesini engellemek amacıyla, son dönemlerde üzerinde yoğun araştırmalar yapılan bir konudur. Literatüre "biyobozunur polimerler" adıyla geçen bu malzemeler, petrol kökenli sentetik polimerlerin yerine kullanılmak amacıyla her geçen gün araştırmacılar tarafından geliştirilmektedir. Önceki yıllarda petrol kökenli sentetik polimerlerden elde edilen gıda ambalajlarının ömrü, kullanıcısının ömründen daha fazla iken, biyobozunur polimerlerin ambalaj sektörüne girmesi ile bu durumun önüne geçilmiştir. Bu konu ile ilgili çalışan araştırmacıların ortak hedefi ise, biyobozunur polimerlerin diğer sektörlerde kullanılan petrol kaynaklı polimerlerin de yerine kullanılmasının sağlanmasıdır.

Genel olarak biyobozunma, bir yapının enzimatik olarak daha küçük parçalara ayrışması olarak tanımlanabilmektedir. Sentetik polimerlerin birçoğu biyolojik bozunmaya karşı dirençlidir. Çünkü bu polimerlerin ana zincirlerindeki karbon bileşenleri, mikroorganizmalar tarafından üretilen enzimler ile parçalanamamaktadır [1,2].

Biyolojik bozunma, hücre zarı içerisine mikroorganizmalar tarafından parçalanacak moleküllerin alınması ya da mikroorganizmaların hücre dışı enzimleri salgılamasıyla gerçekleşmektedir. Polimerler, mikroorganizmaların hücre zarından geçemeyecek kadar büyüktürler ve bu nedenle ilk etapta daha küçük birimlere parçalanmaları gerekmektedir. Bununla birlikte hücre dışına salınan enzimler ise, polimer zincirlerinin içine girebilecek kadar küçük değildir ve bu sebepten dolayı biyobozunma plastik malzemenin dış yüzeyinden başlamaktadır. Biyobozunmanın ilk aşaması olan depolimerizasyon, enzimlerin katalizlemesi sonucu uzun polimer

zincirlerinin daha küçük birimlere parçalanmasıdır. Bu esnada hidroliz, ısı ile bozunma, oksidasyon, fotodegredasyon gibi biyolojik olmayan kimyasal ya da fiziksel etkenler de depolimerizasyona yardımcı olmaktadır [3].

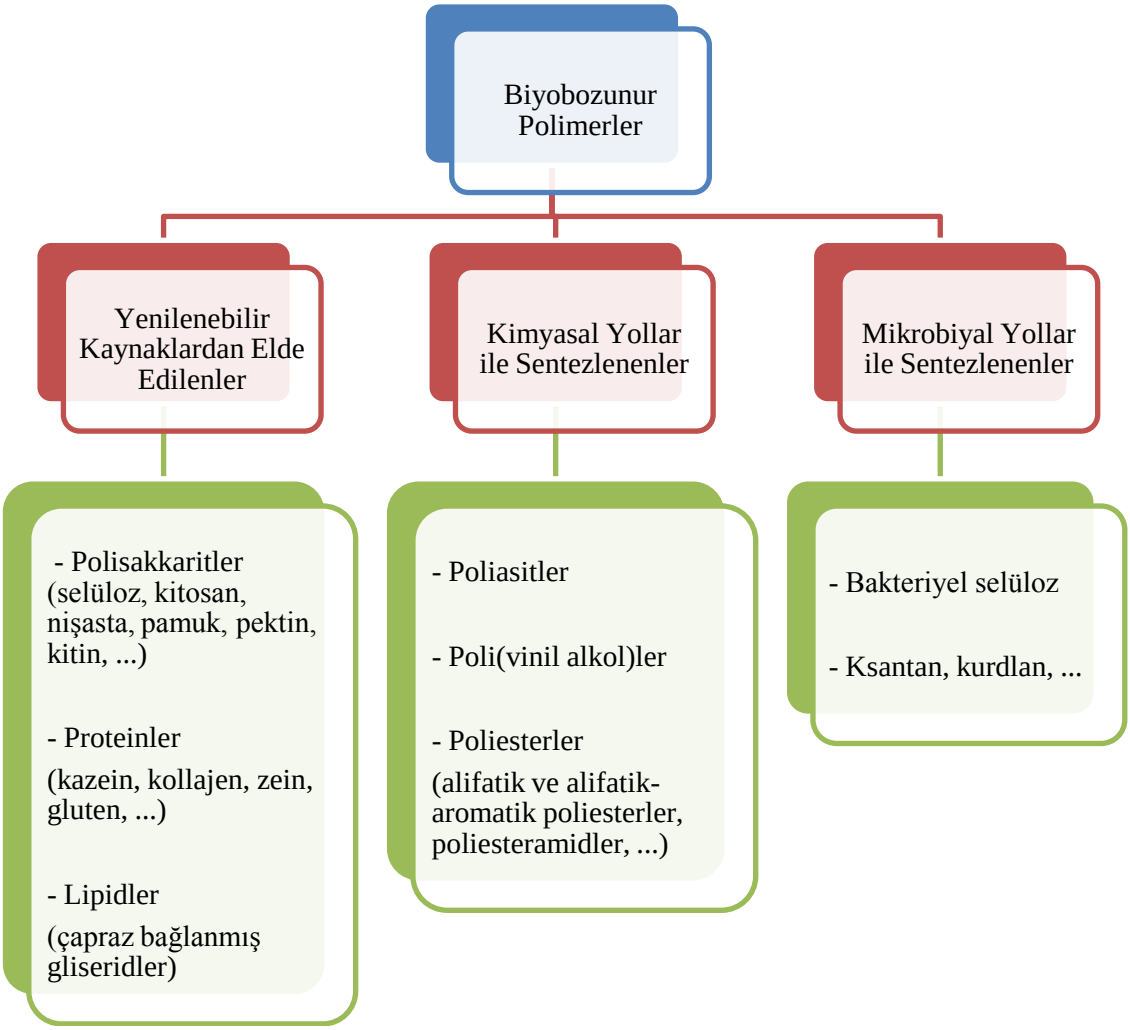
Biyobozunmayı etkileyen önemli faktörler; nem, sıcaklık, oksijen, su, pH gibi çevresel faktörlerdir. Çevresel faktörler sadece polimerin bozunmasında değil, aynı zamanda mikrobiyal ortamın oluşumunda da etkili rol oynamaktadır. Biyobozunma olayında önemli olan diğer faktörler de polimerin molekül ağırlığı, kristalinitesi, polimer zincirindeki kimyasal bağlar, sarkaç gruplar, bu grupların pozisyonları ve kimyasal aktiviteleri gibi yapısal ve kimyasal özellikleridir [1].

Biyobozunma hakkında yanlış bilinen noktalardan birisi, zamana bağlı olarak her ortamda biyobozunmanın gerçekleşeceğinin zannedilmesidir. Biyobozunmanın gerçekleşmesi için, bazı etkenlerin aynı anda uygun şartlara ulaşmış olması gerekmektedir. Bu etkenler; ortamda mikroorganizmanın var olması, ortamda yeterli oksijenin var olması, ortamda yeterli suyun bulunması, ortamın uygun sıcaklığa sahip olması ve uygun kimyasal ortamın (pH, vb.) var olmasıdır [1].

Biyobozunur polimerleri farklı açılardan sınıflandırmak mümkündür. Genel olarak aşağıdaki sınıflandırma yapılabilmektedir:

- Nişasta ve selüloz gibi tamamen bitkisel kaynaklardan elde edilen polimerler,
- Mikrobiyal üretim yöntemiyle elde edilen doğal biyobozunur polimerler,
- Bitkisel kaynaklardan elde edilen monomerlerden kimyasal sentez yoluyla elde edilen polimerler,
- Fosil kaynaklardan elde edilen ara ürünlerden elde edilen polimerler [1,3,4].

Şekil 1.1'de ise biyobozunur polimerler ile ilgili farklı bir sınıflandırma gösterilmektedir.



Şekil 1.1: Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması [5]

Bu çalışma, otomotiv uygulamalarında kullanılabilecek özelliklere sahip biyobozunur bir polimerik malzeme geliştirilmesi hedeflenmiş deneysel bir çalışmadır. Bu çalışmada farklı özelliklerdeki biyobozunur iki polimer farklı bileşimlerde karıştırılmış, çeşitli kimyasalların yardımıyla özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır. Bu tezin ikinci bölümünde "Teorik Bilgi" başlığı altında çalışma kapsamında kullanılan malzemeler, üretim ve karakterizasyon teknikleri ile ilgili teorik bilgiler verilmiştir. Üçüncü bölümde "Literatür Taraması" başlığı altında, çalışmanın konusu ile benzer, geçmişte yapılmış bilimsel araştırmalara yer verilmiş, bu çalışmaının literatürden farklı yanları vurgulanmıştır. Dördüncü bölümde "Bulgular ve Tartışma" başlığı altında, çalışma kapsamında elde edilen deneysel bulgular sebep-sonuç ilişkileri ile tartışılmıştır. Son bölümde ise çalışmanın sonuçları özetlenerek üretilen yeni malzeme ve üretim yöntemi ile ilgili öneriler verilmiştir.

2. TEORİK BİLGİ

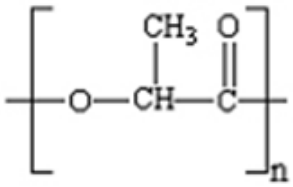
Bu bölümde; çalışma kapsamında kullanılan malzemeler, numunelerin elde edilmesinde kullanılan üretim teknikleri ve elde edilen numunelerin karakterizasyonunda kullanılan teknikler ile ilgili teorik bilgiler verilmiştir.

2.1. Kullanılan Malzemeler Hakkında Teorik Bilgi

2.1.1. Poli(laktik asit)

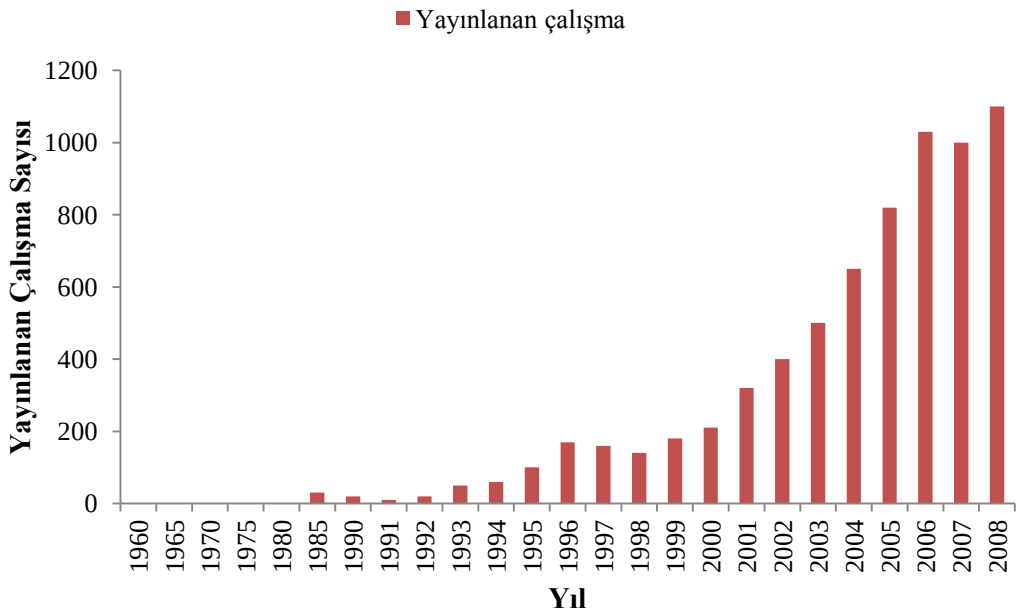
Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyobozunur malzemelerin en önemli üyesi poli(laktik asit) (PLA)'tir. Bunun başlıca nedeni, endüstriyel olarak yüksek kapasitelerde ekonomik bir süreçle üretilebilmesi sebebiyle biyobozunur polimerler arasında en cazip fiyata PLA'nın sahip olmasıdır. Buna rağmen PLA'nın fiyatı ile petrol kökenli çoğu polimerin fiyatı arasında büyük bir fark (yaklaşık 3-4 kat) bulunmaktadır [6].

Şekil 2.1'de de gösterildiği gibi tekrar edilen laktik asit birimlerinden oluşan PLA, alifatik poliesterler grubuna giren bir polimer türüdür. En önemli özelliklerinden biri mısır, şeker kamışı ve buğday gibi nişasta bakımından zengin bitkisel kaynaklardan üretilen biyobozunur bir termoplastik polimer olmasıdır [6,7].



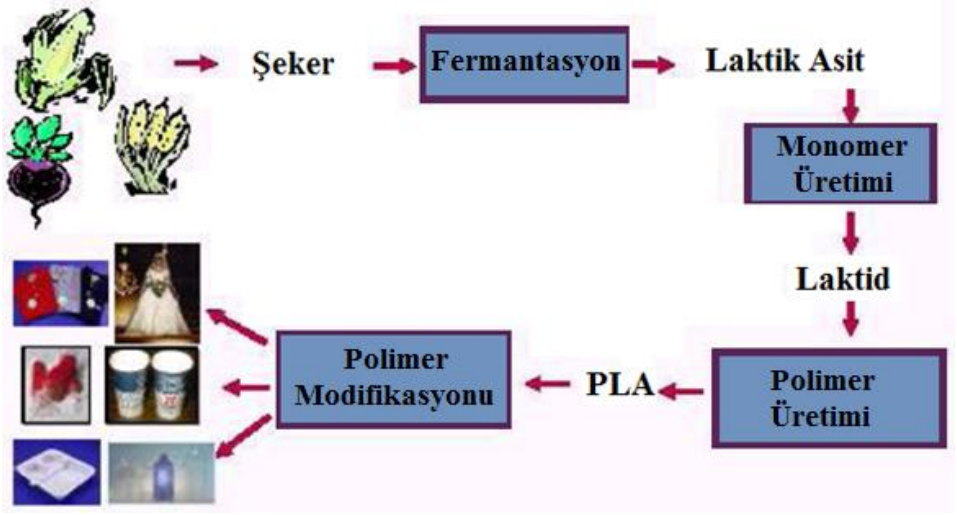
Şekil 2.1: PLA'nın kimyasal yapısı [6]

Biyouyumlu olma özelliğinden dolayı PLA'nın kullanımı uzun süreler boyunca biyomedikal alanıyla kısıtlı kalmıştır. Son yıllarda çevreye karşı duyarlılığının artması ve PLA'nın yeni özelliklerinin bulunmasıyla, Şekil 2.2'de de gösterildiği gibi PLA üzerine yapılan araştırmalar hız kazanmış ve yüksek molekül ağırlıklı PLA üretimi için daha ekonomik sentez yolları bulunmuştur. Böylece PLA'nın kullanım alanları genişlemeye başlamış, paketleme endüstrisinden genel tüketici ürünlerine kadar geniş bir alana yayılmıştır [6,8,9].



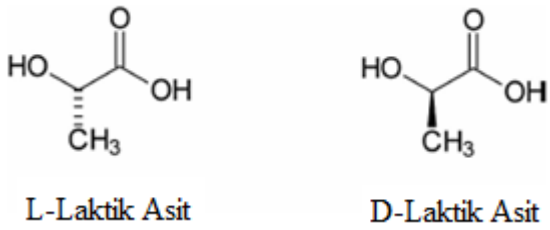
Şekil 2.2: Yıllara göre PLA ile ilgili yayınlanan akademik çalışma sayısı [6]

PLA, monomeri olan laktik asitin kondenzasyon polimerizasyonu veya halkalı yapıda bulunan dimer laktidin katalitik halka açılması reaksiyonu ile üretilebilmektedir [6,10]. Laktik asit ise; mısır, şeker kamışı gibi karbonhidrat kaynaklarındaki şekerin fermantasyonu sonucu elde edilmektedir [7]. Şekil 2.3'te doğal kaynaklardan PLA eldesinin genel süreci gösterilmektedir.



Şekil 2.3: Doğal kaynaklardan PLA üretiminin genel gösterimi

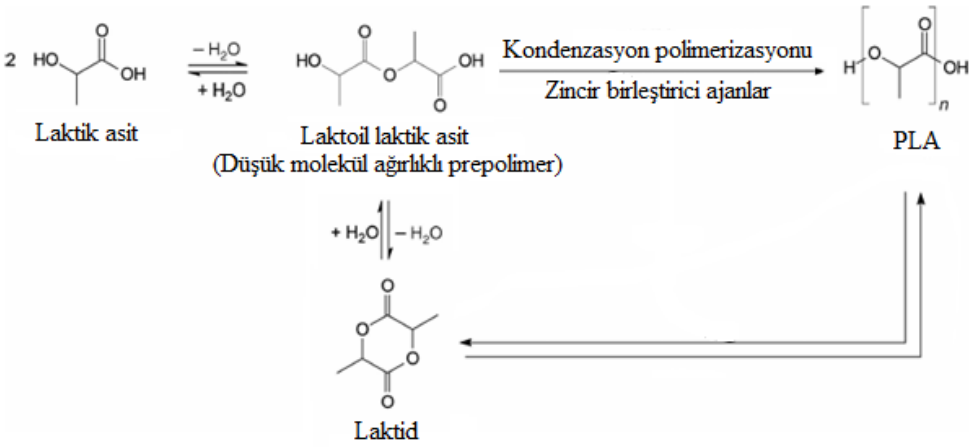
Yapısında kiral karbon atomu bulunan laktik asit (2-hidroksipropanoik asit), Şekil 2.4'te de gösterildiği gibi L-laktik asit ve D-laktik asit olmak üzere iki farklı yapıda bulunabilmektedir [6].



Şekil 2.4: Laktik asit monomerinin iki farklı enantiyomerik yapısı [6]

Laktik asit molekülü, hidroksil ve asit fonksiyonel grupları içermektedir ve bu fonksiyonel grupların varlığı, laktik asitin polikondensasyon yöntemi ile poli(laktik asit) polimerine dönüşmesine olanak sağlamaktadır [6].

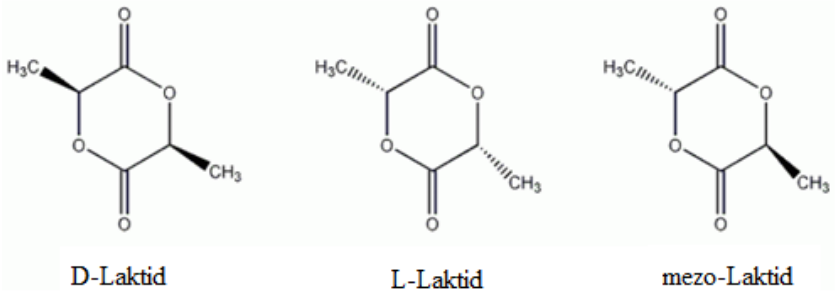
Şekil 2.5'te de gösterilen kondenzasyon polimerizasyonunun ilk basamağında lineer dimer (laktoil laktik asit) oluşmaktadır. Bu kondenzasyon reaksiyonunu oligomer oluşumu takip etmekte ve bu esnada su açığa çıkmaktadır. Aynı zamanda düşük miktarlarda halkalı yapıdaki dimer (laktid) de meydana gelmektedir. Laktid, laktoil laktik asitin molekül içi esterifikasyonu veya oligomerlerin parçalanması ile oluşmaktadır [6].



Şekil 2.5: Kondenzasyon polimerizasyonu ile laktik asitten PLA üretimi [6]

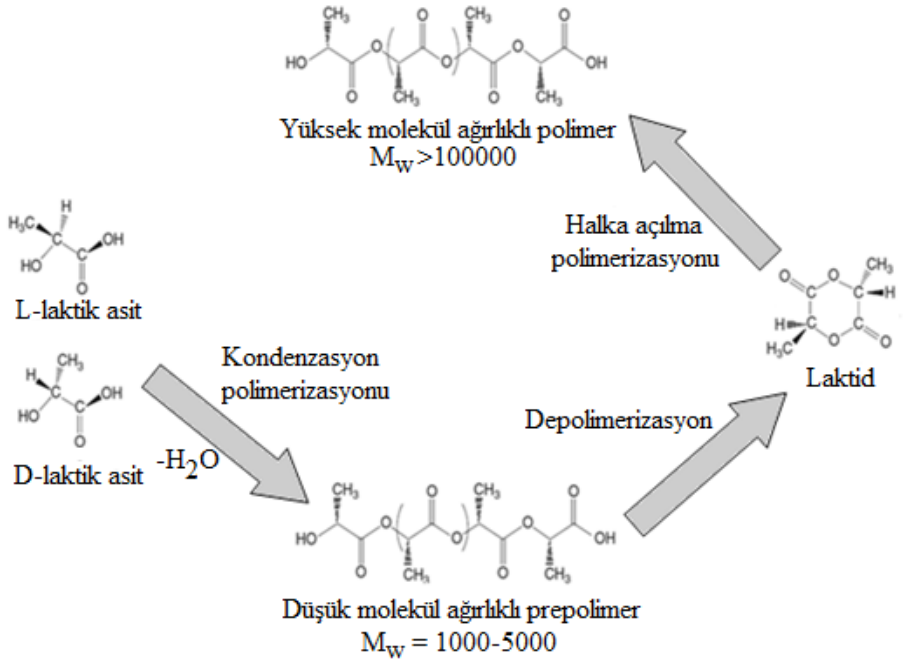
Organik çözücülerin kullanılmadığı durumda, klasik kondenzasyon polimerizasyonu ile PLA'nın yeterli molekül ağılığına ulaşması sağlanamamaktadır. Borik asit ve sülfürik asit gibi asidik katalizörlerin eklenmesi ile esterifikasyon tepkimeleri hızlandırılmıştır. Ancak bu sefer de, bu asidik katalizörlerin varlığından dolayı 120^{o}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yan tepkimeler meydana gelmektedir. Bu durum da yüksek molekül ağırlıklı PLA eldesini engellemektedir [11].

Günümüzde yüksek molekül ağırlıklı PLA elde edilmesi amacıyla en yaygın olarak kullanılan yöntem, laktid monomerinin halka açılma polimerizasyonudur [6]. Laktid, düşük basınç altında düşük molekül ağırlıklı laktik asit prepolimerinin depolimerizasyonu ile elde edilmektedir. Elde edilen laktid birimleri, D-enantiyomer, L-enantiyomer ve mezo-izomeri olmak üzere üç farklı izomerin karışımı halinde bulunmaktadır. Bu izomerlerin kimyasal yapıları Şekil 2.6'da gösterilmektedir. Ticari PLA'nın omurgasında genellikle mezo-izomeri bulunmaktadır. Çünkü bu izomer, PLA'nın proses edilişini kolaylaştırmaktadır. Laktid izomerlerinin karışımdaki bulunma yüzdeleri, düşük molekül ağırlıklı laktik asit prepolimerine, sıcaklığa ve kullanılan katalizöre bağlı olarak değişmektedir [12].



Şekil 2.6: Laktid izomerlerinin kimyasal yapıları [6]

Şekil 2.7'de gösterilen laktid birimlerinin halka açılma polimerizasyonu; çözelti, yığın, eriyik ya da süspansiyon polimerizasyonu yöntemlerinden birisi ile gerçekleştirilebilmektedir [6].



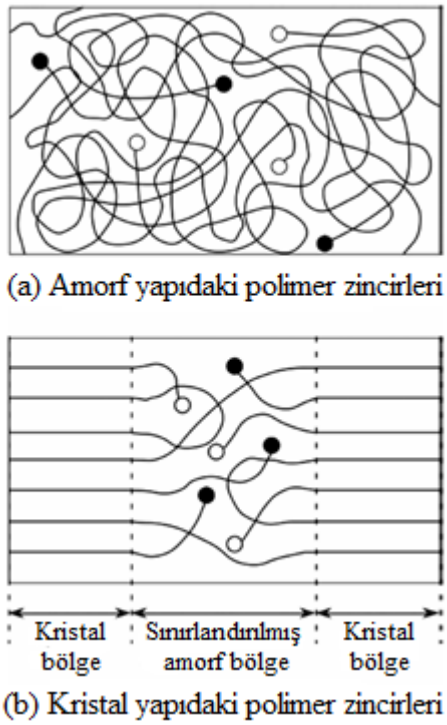
Şekil 2.7: Laktid birimlerinin halka açılması polimerizasyonu ile PLA üretimi [12]

PLA'nın işlenebilirliği, kristalizasyon ve bozunma davranışları, yapısındaki L- ve D-izomerlerinin oranı ile alakalıdır (Tablo 2.1). PLA'nın stereokimyasal yapısı; L-, D- ve mezo- yapıdaki laktidlerin harmanlanması ile ya da kopolimerizasyonları ile ayarlanabilmektedir. Bu sayede yapının ne kadarının amorf, ne kadarının kristalin yapıya sahip olacağı değiştirilebilmekte ve camsı geçiş sıcaklığı ile erime noktası değişebilen ürünler elde edilebilmektedir [6,13].

Tablo 2.1: PLA'nın içeriğindeki L- izomerinin oranı ile termal özelliklerinin ilişkisi [6]

Kopolimer Oranı	Camsı Geçiş Sıcaklığı (^{o}C)	Erime Sıcaklığı (^{o}C)
100/0 (L/D,L) – PLA	63	178
95/5 (L/D,L) – PLA	59	164
90/10 (L/D,L) – PLA	56	150
85/15 (L/D,L) – PLA	56	140
80/20 (L/D,L) – PLA	56	125

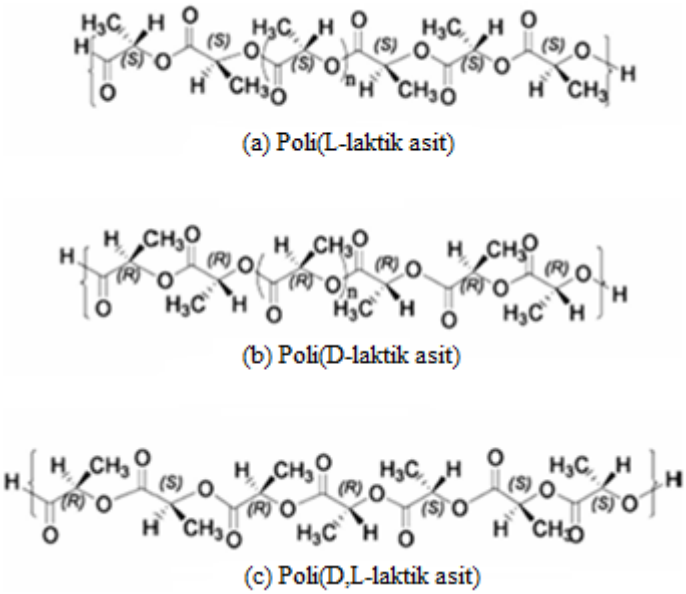
Yapısında sadece L-laktid bulunan izotaktik poli(L-laktik asit) (PLLA) homopolimeri yarı kristalin bir polimerdir ve en yüksek erime sıcaklığına sahiptir. Kopolimerizasyon ile üretilen PLA'da D-izomerinin miktarı arttıkça malzemenin erime noktası düşmekte ve daha düşük kristallenme davranışı sergilemektedir. Malzemedeki D-izomerinin miktarı %12-15'den daha fazla olduğu durumlarda ise yapı amorf hale dönüşmektedir [6,12]. Şekil 2.8'de amorf ve kristal morfolojiye sahip polimer zincirlerinin yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.8: Amorf ve kristal morfolojiye sahip polimer zincirlerinin yapısı [6]

Ticari PLA; doğrusal bir homopolimer olmaktan çok, poli(L-laktik asit) (PLLA) ve poli(D-laktik asit) (PDLA)'ten oluşan bir kopolimerdir. Bazı uygulamalarda ise D- ve L-izomerlerinden sentezlenen homopolimerlerin karışımı da kullanılmaktadır [6,14]. Şekil 2.9'da farklı izomerlerden meydana gelmiş PLA moleküllerinin

kimyasal yapıları gösterilmektedir. PLA'nın yenilenebilir kaynaklardan üretilen kısmı, L-izomerini oluşturmaktadır. Çünkü biyolojik kaynaklardan elde edilen laktik asit, L-laktik asit formunda bulunmaktadır. Polimerin omurgası çoğunlukla L-laktid monomerini ve mezo-laktid monomerini içermektedir [6].



Şekil 2.9: Farklı izomerlerden oluşmuş PLA moleküllerinin kimyasal yapıları [6]

PLA, içeriğinde bulunan L- ve D-enantiyomerlerinin oranına göre α-yapısı, β-yapısı, ve γ-yapısı olmak üzere 3 farklı yapıda kristalleşebilmektedir [6,15]. α-yapısında bulunan PLA kristalleri daha kararlıdır ve erime noktası 185°C civarındadır. β-yapısında bulunan PLA kristallerinin erime noktası ise 175°C'dir [6,16]. Mezo-izomerinin oranına bağlı olarak PLA'nın erime noktasının değişimi polimerin ticari üretiminde çok önemlidir. Erime noktası düşen PLA'nın üretim sıcaklığı da azalacağı için üretim maliyeti de azalacaktır. L-enantiyomerinden oluşan PLLA polimeri %37 civarında kristal yapıya sahiptir ve daha çok β-yapısında bulunan kristal yapılardan oluşmaktadır. PLLA'nın erime sıcaklığı 173-178°C arasında iken, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ise 50 ile 80°C arasındadır. PLA zincirindeki L-izomerinin oranı azaldıkça T_g değeri de azalma eğilimi göstermektedir [6].

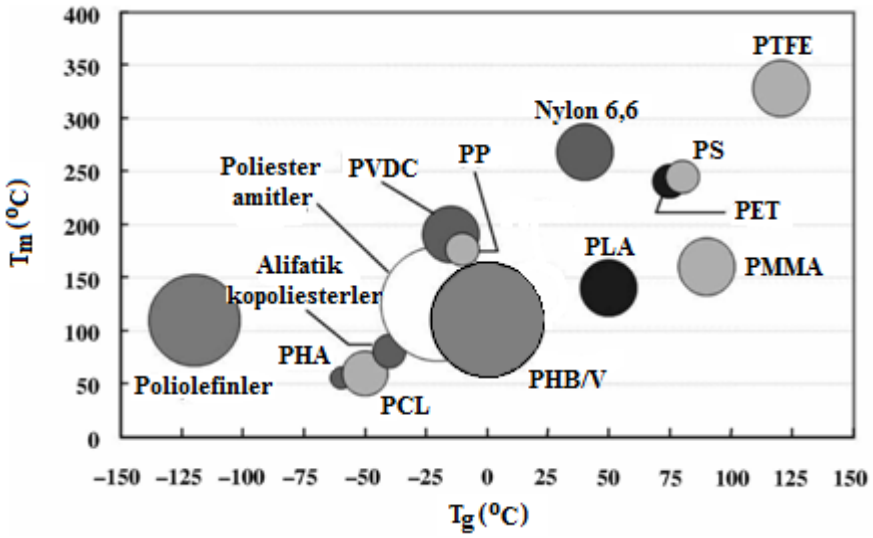
PLA polimerinin mekanik özellikleri incelendiğinde, zincir yapısı yönlendirilmemiş (unoriented) PLA'nın oldukça kırılgan (brittle) olduğu, ancak iyi mukavemet ve sertlik değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Zincir yapısı yönlendirilmiş (oriented)

PLA'nın ise, yönlendirilmiş polistirenden daha yüksek mekanik özellikler sergilediği belirtilmiştir. PLA'nın modül değeri yüksek yoğunluklu polietilen, polipropilen ve polistirenden daha yüksektir. Fakat darbe mukavemeti ve kopma anındaki uzama değerleri petrol kökenli bu polimerlerden daha düşüktür. Bu da PLA'nın düşük tokluğa ve düşük darbe dayanımına sahip olmasına sebep olur. Genel olarak bakıldığında PLA, petrol bazlı termoplastik polimerlerin yerini alabilecek mekanik ve gaz geçirgenliği özelliklerine sahiptir [6]. Tablo 2.2'de PLA'nın bazı mekanik özellikleri, diğer sentetik polimerler ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 2.2: PLA'nın mekanik özelliklerinin diğer polimerler ile karşılaştırılması [1]

	Çekme Modülü (MPa)	**Çentikli Izod Darbe Mukavemeti (J/m)**	**Eğme Modülü (MPa)**	**Kopma Anındaki Uzama (%)**	**Çekme Mukavemeti (MPa)**
PLA	3834	24,6	3689	4	66
PS	3400	27,8	3303	2	40
iPP	1400	80,1	1503	400	40
HDPE	1000	128,2	800	600	15

Şekil 2.10'da ise, PLA'nın erime ve camsı geçiş sıcaklığı, diğer termoplastik polimerlerin camsı geçiş ve erime sıcaklıkları ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.10: Farklı polimerler ile PLA'nın termal özelliklerinin karşılaştırılması [6]

Günümüzde PLA'dan ürün imalatının temeli, eriyik halde yapılan proseslere dayanmaktadır. Bu üretim şeklinde, öncelikle PLA polimeri erime noktasının üstünde bir sıcaklığa kadar ısıtılarak eritilmekte ve basınç yardımı ile eriyiğe

istenilen şekil verilmektedir. Daha sonra polimere verilen geometri soğumayla beraber sabitlenmektedir [6].

PLA bazlı ürünler enjeksiyonlu kalıplama, termoform, basınçlı kalıplama, ekstrüzyon ve şişirerek kalıplama (blow molding) gibi birçok teknikle üretilebilmektedir [1]. PLA kullanılarak üretilen tüketici ürünlerine örnek olarak; giyim eşyaları, çatal, bıçak, tabak, bardak gibi mutfak eşyaları ve yiyecek paketleme malzemeleri sayılabilmektedir. Medikal malzeme olarak da kullanılan PLA, bebek bezi, bayan hijyen ürünleri, medikal dikiş ipliği, stent ve ilaçların kontrollü salınımı (drug delivery) gibi uygulamalarda görülmektedir [1,6]. Şekil 2.11'de ise PLA'nın farklı endüstriyel uygulamalarına örnekler verilmiştir.



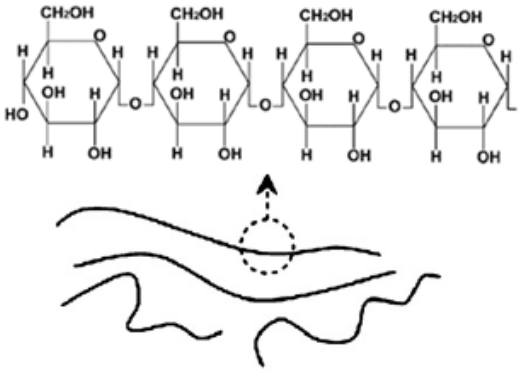
Şekil 2.11: PLA'nın farklı endüstriyel uygulamalarına örnekler (a) çift yönlü yönlendirilmiş film uygulamaları, (b) tıp alanında kullanılan ürünler, (c) termoform tekniği ile üretilen ürünler, (d) stepne lastik kapağı, (e) uzaktan kumanda gövdesi, (f) kompakt disk, (g) araç paspası [6]

2.1.2. Nişasta

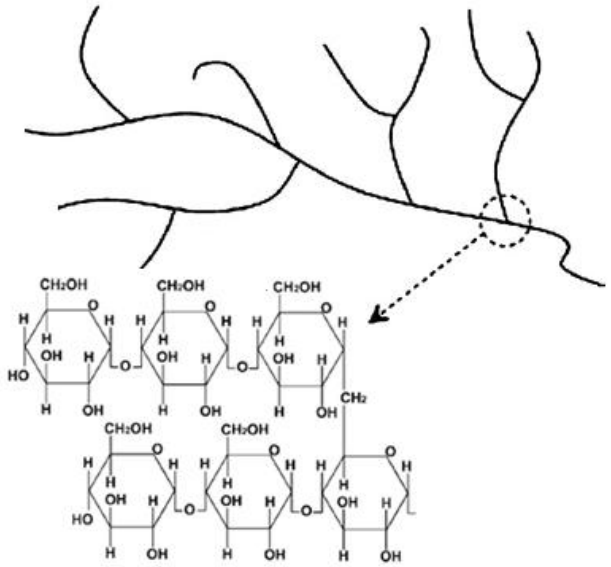
Nişasta, hekzakarbon monosakkaritlerden (D-glikoz) oluşan bir tür doğal polimerdir. Mısırda, patateste ve diğer bitkilerin kökleri ile gövdelerinde bol miktarda bulunmaktadır. D-glikoz yapısı, zincir yapısında bulunabileceği gibi halkalı yapıda da bulunabilmektedir. Halkalı yapıdaki D-glikoz birimlerine D-glikopiranoz adı verilmektedir. Halkalı yapıdaki D-glikoz birimleri, zincir yapısındaki birimlere göre termodinamik açıdan daha kararlıdırlar [4].

Nişasta, D-glikopiranoz birimlerinin α-1,4- ve α-1,6-glikozid bağları ile birbirlerine bağlanmaları sonucu meydana gelmektedir. Bu bağlar, bir moleküldeki birinci karbon atomu ile başka bir moleküldeki dördüncü veya altıncı karbon atomu arasında meydana gelmektedir [4,17].

Nişastanın kimyasal yapısı incelendiğinde, iki farklı polisakkarit biriminden meydana geldiği belirtilmiştir. Bu polisakkarit birimleri amiloz ve amilopektindir. Genel olarak nişastanın %20-35'ini amiloz birimleri oluşturmaktadır. Amiloz birimleri lineer bir yapıya sahiptir. Buna karşılık amilopektin birimleri daha büyük ve dallanmış bir yapıya sahiptir. Şekil 2.12'de amiloz birimlerinin kimyasal yapısı, Şekil 2.13'te ise amilopektin birimlerinin kimyasal yapısı gösterilmiştir. Bu iki birimin yapısal olarak farklılıklar içermesi sebebiyle, nişasta içindeki oranları değiştikçe nişastanın sergilediği özellikler de değişmektedir [4,7,18].



Şekil 2.12: Amiloz birimlerinin kimyasal yapısı [4,19]



Şekil 2.13: Amilopektin birimlerinin kimyasal yapısı [4,19]

Nişasta molekülleri granül yapısına sahiptir. Bütün nişasta türlerinin ana bileşenleri amiloz ve amilopektin olmasına rağmen, elde edildikleri bitkinin türüne göre nişasta granüllerinin boyutlarında, şekillerinde ve bazı karakteristik özelliklerinde farklılıklar gözlenmektedir. Nişasta granüllerinin çapı 1 μm'nin altından 100 μm'nin üzerine kadar değişebilmekte, şekilleri ise tamamen düzenli olabileceği gibi düzensiz de olabilmektedir [4].

Nişasta, dallanmış yapısından dolayı bünyesinde suyu kolaylıkla tutabilmektedir. Nişasta granülleri içindeki amiloz ve amilopektin birimlerinin dağılımı çok iyi bir düzene sahiptir. Ancak su varlığında ısıtma işlemine tabii tutulduğunda, bu iki birimin dağılımı düzensiz bir yapıya dönüşmektedir. Amiloz ve amilopektin birimlerinin düzenli yapılarının bozulması, nişasta türüne bağlı olarak farklı sıcaklıklarda gerçekleşmektedir [4].

2.1.3. Termoplastik nişasta

Nişastanın biyobozunur bir malzeme olması ve granül yapısına sahip olması, polimer endüstrisinde dolgu maddesi olarak kullanılabileceği fikrini doğurmuştur. Ancak nişasta makromolekülleri arasında güçlü hidrojen bağları bulunmaktadır. Bu güçlü bağlardan dolayı nişasta moleküllerinin hareket kabiliyetleri oldukça azdır. Bu

durum, doğal nişastanın işlenebilirliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Termoplastik nişasta (TPS), plastikleştirici varlığında güçlü hidrojen bağlarının parçalanması ile elde edilmektedir [20].

Nişasta granülleri, amorf ve düzenli yapıları bir arada içermektedir. Düzenli yapılar, kısa amilopektin zincirlerinin bir araya gelmesi ile meydana gelmektedir. Nişasta granüllerindeki düzenli yapıların miktarı ve bu yapıların düzenlilik dereceleri, nişastanın elde edildiği bitkinin türüne göre değişmektedir [4].

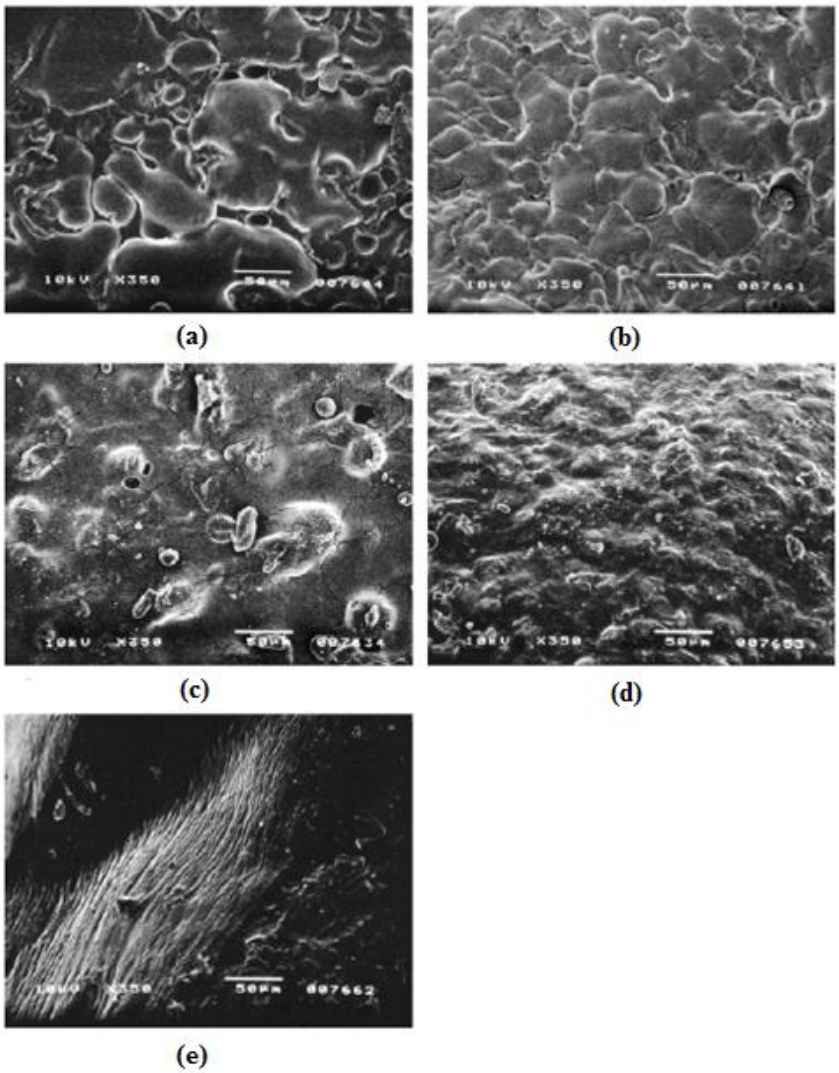
TPS elde edebilmek için, yarı kristalin yapıdaki nişasta granüllerinin termal ve mekanik yöntemler ile dağıtılması gerekmektedir. Plastikleştirici, nişasta granülleri arasına penetre ederek kristal yapıların dağılmasını sağlamaktadır. Sıcaklık ve kayma kuvvetinin etkisi ile de, nişasta eriyik hale geçmekte ve sürekli amorf bir morfolojiye ulaşmaktadır [4,21,22].

Plastikleştirici olarak sadece su kullanılması ile üretilen TPS'nin oda sıcaklığında kırılgan olduğu belirtilmiştir. Bunun üzerine, malzemenin esnekliğini arttırmak ve diğer plastikler ile işlenebilirliğini geliştirmek için gliserin, sorbitol, glikol gibi farklı plastikleştiriciler de kullanılmıştır [4,23,24].

Şekil 2.14'ten de görülebileceği gibi TPS granüllerinin yüzeyleri, kullanılan nişasta türüne ve plastikleştirici miktarına göre farklılıklar göstermektedir. Patates nişastasından elde edilen TPS'de, gliserin miktarının artması ile nişasta granüllerinin pürüzlülüklerinin azaldığı belirtilmiştir. Patates nişastasından elde edilen TPS türlerinin pürüzsüz bir yüzeye sahip oldukları, düzensiz boyutlarda kıvrımlar içerdikleri belirtilmiştir [4].

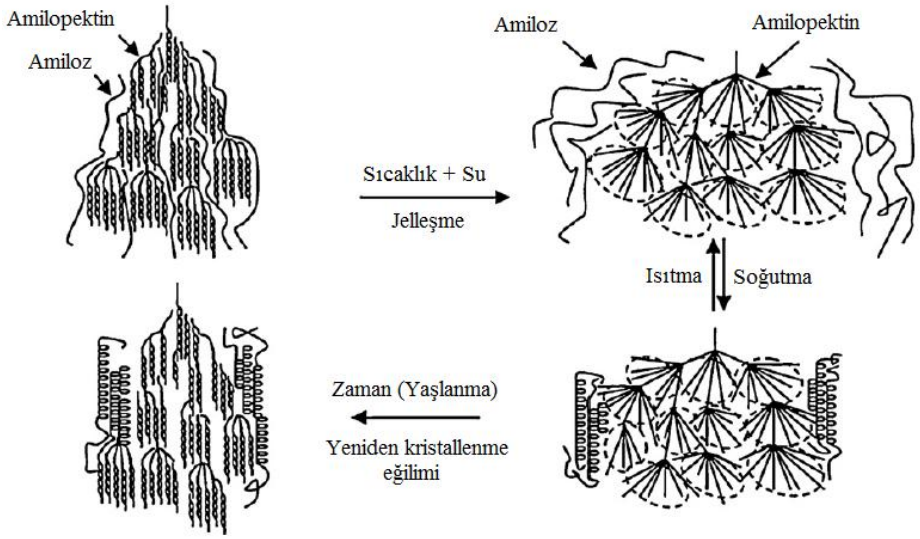
Mısırdan elde edilen TPS'nin yüzeyinin pürüzsüz ve daha küçük kıvrımlara sahip olduğu belirtilmiştir. En düzenli yüzeye sahip TPS yüzeyinin ise, mısır nişastası ile elde edilen TPS olduğu belirtilmiştir. Mısır nişastasından elde edilen TPS'de, birbirine paralel olarak konumlanmış uzun polimer zincirleri bulunmaktadır. Bundan dolayı da kanallı bir yüzey yapısına sahiptir [4].

TPS'nin elde edilmesinden hemen sonra, morfolojik yapısında herhangi bir kristal yapı gözlenmemektedir. Ancak üretimden birkaç saat sonra, amiloz ve amilopektin birimlerinin tekrardan kristal yapı oluşturmaya başladıkları belirtilmiştir. Yeniden kristallenme hızı ise; nişasta kaynağına, nişastadaki amiloz miktarına, proses koşullarına ve depolama şartlarına bağlıdır. Proses sıcaklığının, kayma kuvvetinin ve proses süresinin artması, depolama esnasında oluşan kristal yapıların miktarını arttırmaktadır. Depolama ortamındaki nem miktarı ve depolama süresi arttıkça, kristal yapıların miktarı da artmaktadır [4,25,26].



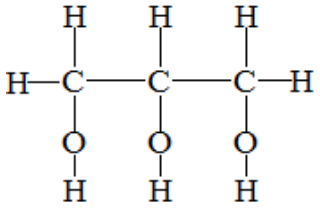
Şekil 2.14: Farklı kaynaklardan temin edilen ve farklı miktarlarda plastikleştirici kullanılması ile elde edilen TPS türlerinin yüzey morfolojileri (a) %20 gliserin kullanılmasıyla patatesten elde edilen TPS, (b) %25 gliserin kullanılmasıyla patatesten elde edilen TPS, (c) %30 gliserin kullanılmasıyla patatesten elde edilen TPS, (d) %20 gliserin kullanılmasıyla mısırdan elde edilen TPS, (e) %20 gliserin kullanılmasıyla buğdaydan elde edilen TPS [4]

TPS'nin depolanması esnasında gerçekleşen kristallenme hızı, plastikleştirici miktarı ile de alakalıdır. Plastikleştirici miktarı arttıkça, nişasta zincirlerinin hareketliliği artar ve camsı geçiş sıcaklığı düşer. Yapıdaki su miktarının artması ile de kristalizasyon hızı artmaktadır [4,25,27]. Şekil 2.15'te plastikleştirici olarak su kullanılması durumunda nişasta zincirlerinin yeniden kristallenme eğilimleri gösterilmiştir.



Şekil 2.15: Plastikleştirici olarak su kullanıldığı durumda nişasta zincirlerinin yeniden kristallenme eğilimleri [19]

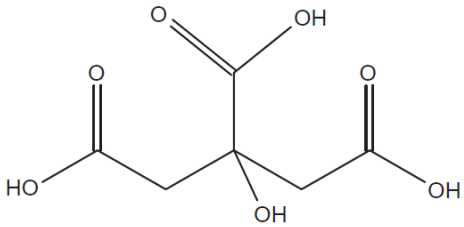
Plastikleştirici olarak gliserin (Şekil 2.16) kullanıldığında, depolama esnasında meydana gelen kristallenme davranışının azaldığı belirtilmiştir. Bunun sebebi ise; gliserin ile nişasta zincirleri arasında bir etkileşimin meydana gelmesi ve bu etkileşim sayesinde nişasta zincirlerinin hareket kabiliyetlerinin azalmasıdır [4,25,27]. Yeniden kristallenme hareketini tamamen engellemek için asetamid, formamid, formamid/üre karışımı gibi amid grupları içeren plastikleştirici kullanımı önerilmiştir. Ancak amid gruplarından dolayı bu plastikleştiricilerin sağlığa zararlı etkileri bulunmaktadır. Bu yüzden de yiyeceklerin paketlenmesi, eczacılık ve biyomedikal gibi uygulamalarda kullanılamayacakları için bu türdeki plastikleştiricilerin üzerinde çok fazla durulmamıştır [28-31].



Şekil 2.16: Gliserinin kimyasal yapısı

Tekrar kristallenme hareketini tam anlamıyla ortadan kaldırmak için toksik olmayan bir kimyasal bulunması yönünde araştırmalar yapılmıştır ve bu araştırmalar sonucunda sitrik asit (Şekil 2.17) önerilmiştir [20,32]. Gliserin ile karşılaştırıldığında, sitrik asitteki karboksil grupları ile nişasta moleküllerindeki hidroksil grupları arasında daha güçlü hidrojen bağlarının oluşabileceği, böylece TPS'nin yaşlanma direncinin gelişebileceği düşünülmüştür [20,28].

Eriyik harmanlama esnasında sitrik asit ile TPS arasında esterleşme reaksiyonun gerçekleştiği de belirtilmiştir. Bu reaksiyon sonucunda da yeni özelliklere sahip bir malzeme elde edilmektedir. Esterleşme reaksiyonu ile etkileşime giren gruplar, nişasta molekülleri arasındaki güçlü hidrojen bağlarını parçalayarak, nişasta molekülleri boyunca var olan güçlü etkileşimin azalmasını sağlamaktadırlar. Böylece nişastanın yeniden kristallenme davranışının engellenebileceği düşünülmektedir [20,33].



Şekil 2.17: Sitrik asitin kimyasal yapısı

Bunun yanında nişasta molekülleri içinde, karboksil ve ester grupları gibi bazı yeni grupların oluştuğu belirtilmiştir. Karboksil grupları, malzemenin özelliklerini değiştirmenin yanında, aşılama veya çapraz bağlanma tepkimelerinin gerçekleşmesi için potansiyel reaktif bölgeler olarak davranmaktadırlar. Ester gruplarının ise, biyobozunur poliesterler ile TPS'nin uyumluluğunu arttırabilecekleri

düşünülmektedir. Bunun yanında sitrik asit varlığında nişastanın moleküler ağırlık değerindeki azalma, asit hidrolizinin bir göstergesidir [20].

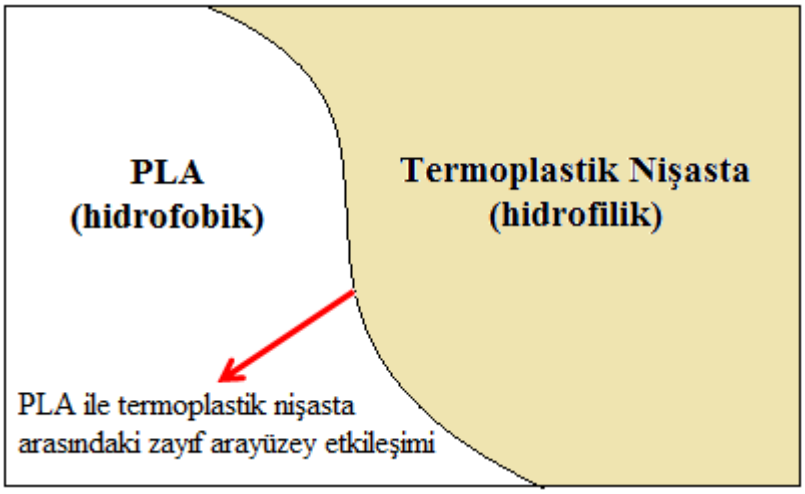
2.1.4. PLA ile termoplastik nişastanın harmanlanması

PLA'nın sertlik, çekme mukavemeti ve gaz geçirgenliği gibi özellikleri sentetik yollarla üretilen petrol kaynaklı polimerlerin özellikleri ile kıyaslanabilir seviyededir. Bunun yanında, pahalı ve düşük tokluk değerine sahip olan kırılgan bir polimerdir. Plastikleştiriciler ve ucuz dolgu maddelerinin ilavesi ile PLA'nın tokluğunun geliştirilebileceği ve malzemenin fiyatının aşağıya çekilebileceği düşünülmektedir [6,34].

Nişastanın ise küçük granüllü yapıya sahip ve ucuz bir malzeme olmasından dolayı polimer harmanlarında dolgu maddesi olarak kullanılabileceği düşünülmüştür. Hızlı bozunma hızı, ıslak ortamlarda yetersiz mekanik özellikler sergilemesi, hidrofilik karaktere sahip olması gibi bazı kötü yanlarının ise sentetik polimerler ile harmanlanarak iyileştirilebileceği düşünülmektedir [34].

Yapılan ilk çalışmalarda, PLA'ya doğal nişasta ilavesi gerçekleştirilmiştir. Nişastanın dolgu maddesi görevi gördüğü, PLA'nın sertliğini arttırdığı, hatta PLA'yı daha kırılgan hale getirdiği belirtilmiştir. Bunun yanında doğal nişastanın bozunmaya başladığı sıcaklığın, erime sıcaklığına çok yakın olmasının da bir dezavantaj olduğu belirtilmiştir [6,35].

Bu durumu ortadan kaldırmak için nişastanın termoplastikleştirilmesi üzerine araştırmalar yapılmıştır. TPS ve PLA karışımları üzerine araştırmalar derinleştikçe, PLA ile TPS'den oluşan harmanların temel probleminin, hidrofilik nişasta granülleri ile hidrofobik PLA arasındaki zayıf arayüzey etkileşimlerinin (şekil 2.18) olduğu belirtilmiştir [36].



Şekil 2.18: PLA ile termoplastik nişasta arasındaki zayıf arayüzey etkileşimi

PLA ile termoplastik nişasta arasındaki zayıf arayüzey etkileşimlerinden dolayı, homojen dağılıma sahip olmayan morfolojide harmanlar elde edilmiştir. Bu da malzemenin zayıf mekanik özellikler sergilemesi ile sonuçlanmıştır [6].

PLA'nın çevre şartlarındaki bozunması birkaç ay ile 2 yıl arasında gerçekleşmektedir. Nişastanın bozunma hızı ise PLA'nınkinden çok daha hızlıdır. Bu yüzden PLA ile nişastanın harmanlanması, harmanın bozunma hızını arttırmaktadır [37,38].

Nişasta içeren harmanların özellikleri ve proses edilebilmeleri, harmandaki nişasta miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Harman içindeki nişasta miktarı arttıkça, harmanın mekanik özellikleri kötüleşmekte ve bozunma hızı da artmaktadır [37].

PLA hidrofobik karakterli bir polimer olduğu için, su varlığında yüksek sıcaklıklara çıkıldığında depolimerizasyona uğramaktadır. Bunun neticesinde de malzeme, zayıf mekanik özellikler sergilemektedir [35]. Bunun yanında TPS'nin özelliklerine suyun önemli bir katkısı bulunmaktadır. TPS'nin depolanma sırasında nem alma miktarının yanı sıra, camsı geçiş sıcaklığı ve nişasta zincirlerinin hareketliliği de içeriğindeki su ile doğrudan ilişkilidir. Gliserine göre suyun daha iyi bir plastikleştirici görevi sergilediği de belirtilmiştir [34]. Ancak suyun PLA üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı, nişastanın PLA ile harmanlanmasından önce kurutularak içerdiği nemin

alınması ve nişastanın termoplastikleştirilmesi esnasında su yerine farklı bir plastikleştirici kullanılması önerilmiştir [35].

Matris ve içerisinde dağılmış ikincil bir polimerden oluşan bir polimer harmanının iyi mekanik özelliklere sahip olması için, matris ile dağılmış polimer arasındaki arayüzey etkileşiminin güçlü olması gerekmektedir [39-41]. İyi bir bağlayıcı ajandaki fonksiyonel grupların, hem matris ile hem de dolgu malzemesi ile etkileşime girmesi gerekmektedir [39].

PLA ile TPS arayüzeyindeki zayıf etkileşimi iyileştirmek için uyumlaştırıcı kullanılması gerektiği düşünülmüş ve bunun üzerine yapılan araştırmalar sonucunda çeşitli uyumlaştırıcı türleri önerilmiştir. PLA ile TPS arasındaki uyumluluğu arttırmak için poli(vinil alkol), poli(hidroksiester eter), asetil trietil sitrat, maleik anhidrit, akrilik asit aşılanmış PLA, maleik anhidrit aşılanmış PLA, nişasta aşılanmış PLA ve izosiyonat grubu içeren birçok farklı kimyasal uyumlaştırıcı olarak önerilmiştir [6,36].

Uyumlaştırıcı olarak izosiyonat grubu içeren birçok kimyasal arasından metilen difenil diizosiyonat'ın (MDI) PLA ile TPS arasındaki zayıf arayüzey etkileşimini geliştirdiğini, düşük miktarla MDI kullanılması ile karışımın mekanik özelliklerinin geliştiğini vurgulayan çalışmalar mevcuttur [6,37].

Yapılan araştırmalarda, eriyik harmanlama esnasında diizosiyonat gruplarının PLA ile tepkimeye girerek üretan gruplarını oluşturdukları ve bu sebepten dolayı moleküler ağırlığı arttırarak zincir genişletici (chain extender) görevi gördükleri belirtilmiştir [42]. Başka bir çalışmada ise, zengin hidroksil gruplarına sahip olduklarından dolayı nişasta granüllerinin de diizosiyonat grupları ile tepkimeye girebileceği belirtilmiştir [43]. PLA/TPS harmanlarında ise MDI'nın görevi, bağlama ajanı olarak görev yapmak ve PLA ile TPS'yi kovalent bağlar ile birbirlerine bağlamaktır [44].

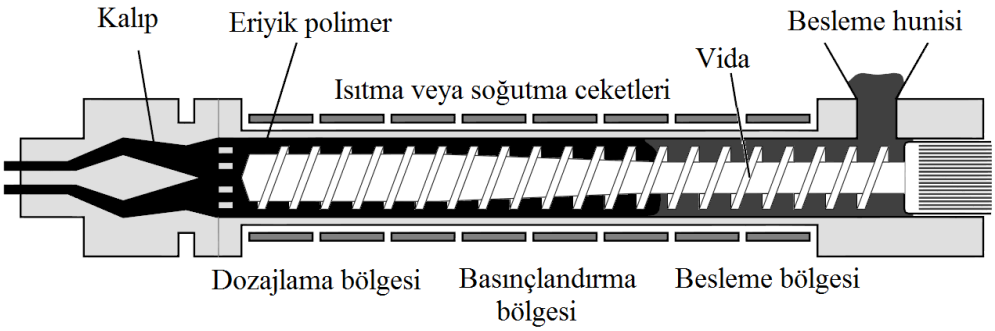
Yüksek reaktifliğe sahip izosiyonat grupları, ortamdaki su ile de hızlıca tepkimeye girebilmektedirler. Nişasta granülleri içinde hapsedilmiş su bulunursa, harmanlama

esnasında izosiyonat gruplarının bir kısmı su ile tepkimeye girerek nişasta ile PLA arasındaki arayüzey etkileşiminin azalmasına sebep olurlar. Bu sebepten dolayı da nişastanın kurutulması gerektiği belirtilmiştir [44].

2.2. Kullanılan Üretim Teknikleri

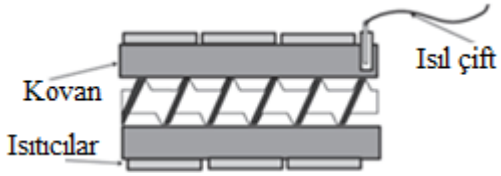
2.2.1. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon işlemi, ekstrüder adı verilen cihazlar ile yeterli basınç ve sıcaklık altında akışkan hale getirilmiş polimerik malzemenin, basıncın etkisi ile kalıptan (die) geçirilerek biçimlendirilmesi işlemidir. Bu işleme yöntemi genel olarak şekillendirme ve/veya eriyik harmanlama amacıyla kullanılmaktadır. Proses esnasında uygulanacak basınç ve sıcaklık değerleri; kullanılacak kalıbın geometrisine ve malzemenin akış özelliklerine bağlı olarak değişmektedir [45-48]. Şekil 2.19'da tek vidalı ekstrüder ve kısımları gösterilmektedir.



Şekil 2.19: Tek vidalı ekstrüder ve kısımları [47]

Bir ekstrüderin temel parçaları; kontrol paneli, besleme hunisi, hareketli sonsuz vida, kovan ve uç kısımdaki kalıptır. Kontrol panelinden kovan sıcaklığı, vida hızı ve besleme hızı gibi parametreler ayarlanabilirken, proses sırasındaki kovan basıncı, vidanın çeşitli bölgelerindeki sıcaklık değerleri ve vidanın tork değeri kontrol edilebilmektedir [49]. Bu amaç için kullanılan ısıl çift (thermocouple) Şekil 2.20'de gösterilmiştir.



Şekil 2.20: Sıcaklık ve basınç değerlerini anlık olarak gösteren ısıl çiftler [49]

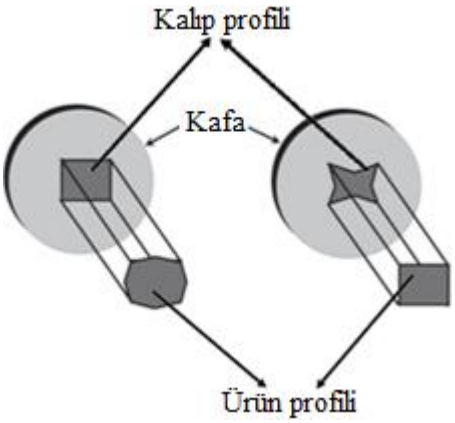
Kovan, içinde vidanın yer aldığı silindir şeklindeki bölümdür. Genellikle sertleştirilmiş çelikten yapılmaktadır ve aşınma direnci, vidanın aşınma direncinden daha yüksektir [45-48].

Ekstrüderin en önemli parçası vidadır. Çünkü taşıma, ısıtma, eritme ve karıştırma gibi işlemler vida tarafından gerçekleştirilmektedir. Vidanın sahip olduğu bu özelliklerinden dolayı, sürecin kararlılığı ve ürünün kalitesi vida tasarımı ile doğrudan ilişkilidir [45-48].

Besleme hunisinden kovan girişine geçen malzeme, sonsuz vida yardımıyla kovan boyunca taşınarak kalıba doğru hareket etmeye zorlanmaktadır. Bu esnada kovan etrafındaki elektrikli ısıtıcılar, malzemenin eriyik hale geçmesini sağlamaktadır. Eriyik hale geçen malzeme, basıncın etkisiyle kalıba ulaşmakta ve kalıp geometrisinde dışarı çıkmaktadır [48].

Ekstrüderdeki sonsuz vidanın geometrisi, kullanılan polimerin türüne veya uygulamaya göre farklılık göstermektedir. Özel amaçlı uygulamalar haricinde genel amaçlı kullanılan ekstrüder vidasının bölümleri Şekil 2.19'da gösterilmiştir. Genel amaçlı ekstrüder vidalarında besleme bölgesi, basınçlandırma bölgesi ve dozaj bölgesi olmak üzere üç ana bölge bulunmaktadır. Besleme bölgesi, granüllerin ön ısıtmaya tabii tutuldukları ve taşındıkları kısımdır. Polimerlerin erimesi basınçlandırma bölgesi yakınlarında başlamaktadır. İyi karıştırma istenildiği durumlarda, bu bölgeye ilave olarak karıştırma bölgeleri de eklenebilmektedir. Dozaj bölgesine ulaşan polimer eriyiği, basınç altında kalıba yönlendirilmektedir. Ekstrüder vidası boyunca basınç değişimleri görülmektedir. Polimerin beslenmesinin ardından sürekli olarak artan basınç, kalıp bölgesinde hızla azalmakta ve ürünün ekstrüderden ayrıldığı noktada sıfıra düşmektedir [48].

Vida yardımıyla kovan içinde yüksek basınç ile kafa kısmına ilerleyen polimer eriyiği, ekstrüderin ucundaki kalıptan dışarıya çıktığı an maruz kaldığı basınç da ani olarak ortadan kalkmaktadır. Bu esnada bazı durumlarda ürünün profilinde bir genişleme meydana gelmektedir. Ekstrüzyon işleminde sıkça karşılaşılan bu probleme kafa şişmesi (die swell) adı verilmektedir [49]. Şekil 2.21'de bu problem şematik olarak gösterilmektedir

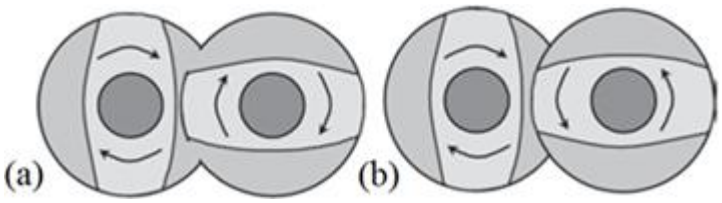


Şekil 2.21: Ekstrüzyon işlemi esnasında meydana gelen kafa şişmesi problemi [49]

2.2.1.1. Çift vidalı ekstrüder

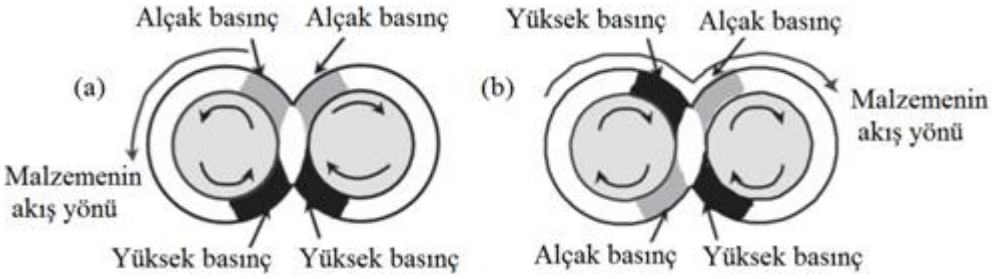
Çift vidalı ekstrüderler, istenilen özelliklerde karışım elde etmek için tek vidalı ekstrüderlere kıyasla daha fazla tercih edilmektedirler. Çift vidalı ekstrüderlerin vida tasarımlarında vidaların dönme yönü (eş veya zıt yönlü), vidaların iç içe geçmiş ya da geçmemiş olması gibi tasarım parametreleri bulunmaktadır [49].

Birbirleri ile aynı yönde ve birbirlerine zıt yönde dönen ekstrüder vidaları Şekil 2.22'de gösterilmiştir.



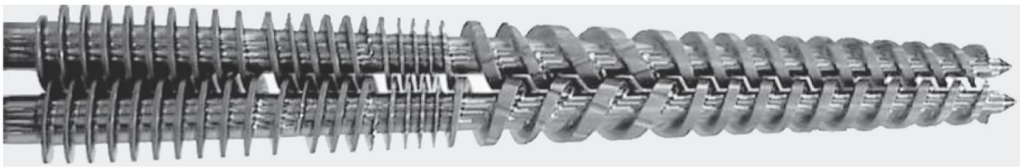
Şekil 2.22: Ekstrüder vidaları (a) Birbirleri ile aynı yönde dönen vidalar, (b) Birbirlerine zıt yönde dönen vidalar [49]

Çift vidalı ekstrüderlerde vidaların dönme yönü, ilerleyen eriyiğe uygulan basıncın konumunu, kayma gerilimi miktarını, eriyiğin vida üzerindeki ilerleme şeklini ve süresini etkilemektedir [49]. Şekil 2.23'te, eriyik malzemeye uygulanan basınçların konumlarının vidaların dönme yönü ile ilişkisi gösterilmiştir.



Şekil 2.23: Vidaların dönme yönünün eriyik üzerine uygulanan basınca ve eriyiğin vida üzerinde ilerleme yönüne etkisi [49]

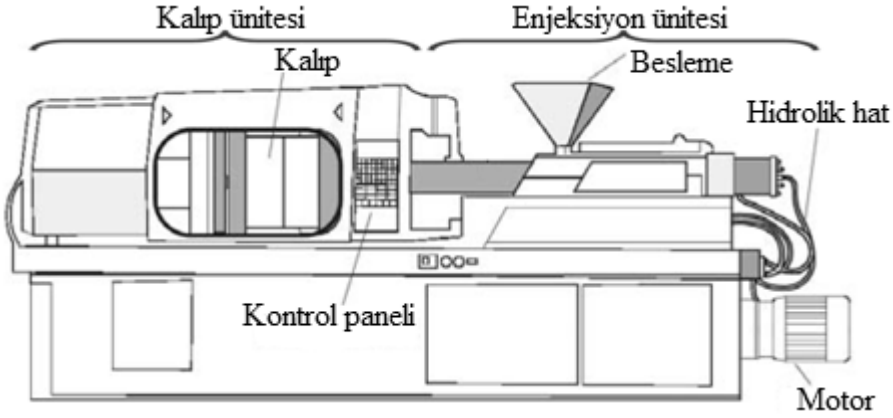
Çift vidalı ekstrüderlerin vidaları paralel şekilde konumlandırılabileceği gibi konik şekilde de yer alabilmektedirler [49]. Konik biçimdeki ekstrüder vidaları Şekil 2.24'te gösterilmektedir.



Şekil 2.24: Konik biçimdeki ekstrüder vidaları [49]

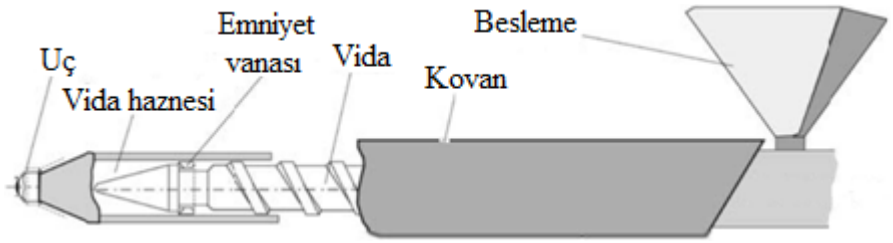
2.2.2. Enjeksiyonlu kalıplama

Enjeksiyonlu kalıplama, temel olarak eriyik halde bulunan termoplastik malzemeleri yüksek basınç altında çeşitli ürün formlarına dönüştürme işlemidir. Bu proses ile istenilen formlara sahip ürünler elde edilebilmektedir [50]. Şekil 2.25'te enjeksiyon cihazı ve kısımları gösterilmektedir.



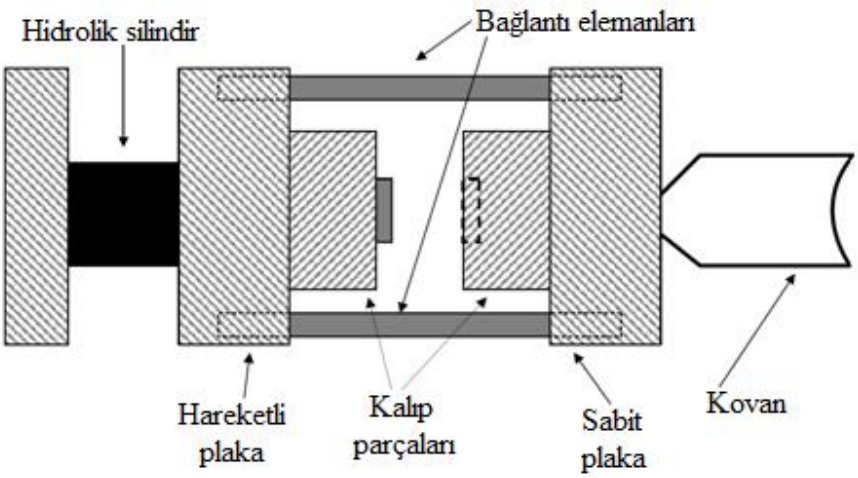
Şekil 2.25: Enjeksiyon cihazı ve kısımları [50]

Enjeksiyon cihazı; enjeksiyon ve kalıp ünitesi olmak üzere iki ana kısımdan oluşmaktadır. Enjeksiyon ünitesi, malzemelerin eriyik hale getirildiği tek vidalı ve pistonlu ekstrüder ile eriyik hale getirilen malzemelerin kalıbın içine enjekte edildiği kısımlardan oluşmaktadır [50]. Şekil 2.26'da enjeksiyon ünitesi şematik olarak gösterilmiştir.



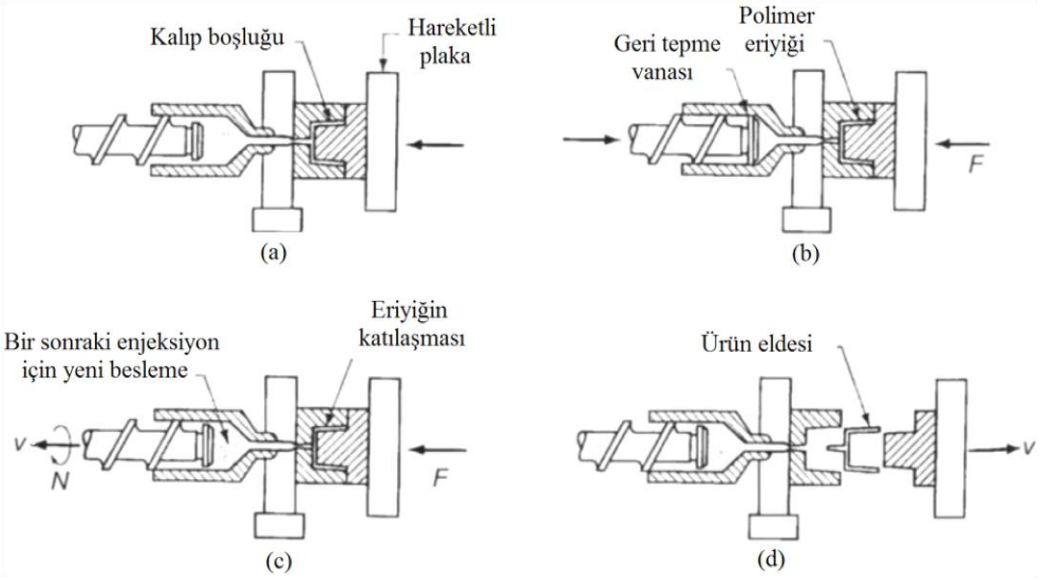
Şekil 2.26: Enjeksiyon ünitesi [50]

Kalıp ünitesi ise proses esnasında kalıbın otomatik olarak açılıp kapanmasını sağlayan ve hidrolik bir güç ile kontrol edilen kısımdır. Kalıp ünitesi genel olarak; hareketli plaka, hareketsiz plaka, bu iki plaka arasında bulunan kalıp ve hidrolik sistemden oluşmaktadır [51]. Şekil 2.27'de hidrolik kalıplama ünitesi şematik olarak gösterilmektedir.



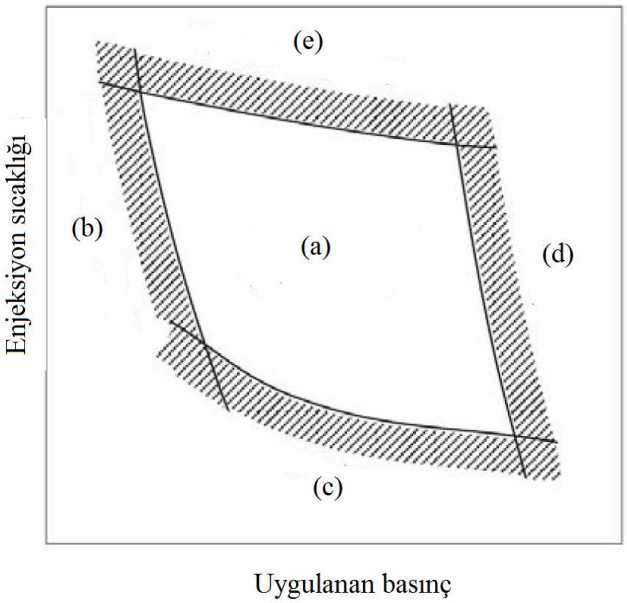
Şekil 2.27: Hidrolik kalıplama ünitesi [51]

Enjeksiyonlu kalıplama prosesi ana hatlarıyla dört basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta, beslenen malzeme eriyik haline getirilerek vida yardımıyla kalıba doğru ilerlemektedir. İkinci basamakta, eriyik haline gelen malzeme vidanın uyguladığı basınç yardımıyla kalıbı doldurmaktadır. Kalıbın dolmasının ardından, proses ayarlarına göre kalıbın içindeki eriyiğe vida tarafından basınç uygulanmaya devam edilmektedir. Ütüleme basamağı adı verilen bu basamak sayesinde elde edilecek ürün şeklinin düzgün olması sağlanmaktadır. Üçüncü basamakta, vidanın geriye doğru gitmesi ile yeni besleme gerçekleşmektedir. Dördüncü basamakta ise, kalıp açılmakta ve ürün elde edilmektedir. Enjeksiyonlu kalıplama prosesinin basamakları, birbirlerini takip eden ve aralıksız bir döngü halinde gerçekleşmektedir. Bu da prosese sürekli bir proses olma avantajını sağlamaktadır [52]. Bu durum Şekil 2.28'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.28: Enjeksiyonlu kalıplama prosesinin basamakları (a) Eriyik hale getirilen malzemenin vidada ilerlemesi, (b) Kalıbın dolması, (c) Kalıbın soğutulması ve vidanın geri giderek yeni beslemenin gerçekleşmesi, (d) Yeni beslemenin vidada eriyik hale getirilerek vidada ilerlemesi ve kalıbın açılması ile ürün eldesi [52]

Enjeksiyonlu kalıplama prosesindeki en önemli parametreler; enjeksiyon sıcaklığı, uygulanan basınç ve alıkonma süresidir. Proses esnasında karşılaşılan problemlerin çoğu, enjeksiyon sıcaklığı veya uygulanan basınç değerlerinden kaynaklanmaktadır. Sıcaklık ve basınç parametreleri üzerinde değişiklikler yapılarak birçok problem çözülebilmektedir. Optimum enjeksiyon sıcaklığı ve uygulanan basınç değerleri ile (Şekil 2.29 - (a) bölgesi) sorunsuz ürün elde edilebilmektedir. Uygulanan basınç yetersiz ise (Şekil 2.29 - (b) bölgesi) elde edilen örneğin boyutlarında daralma ya da örneğin şeklinde çekme, bükülme gibi bozukluklar meydana gelmektedir. Kalıp sıcaklığı olması gerekenden daha düşük değerlerde ise (Şekil 2.29 - (c) bölgesi) eriyik malzeme kalıbı tam olarak dolduramamaktadır (short shot). Uygulanan basınç olması gerekenden daha yüksek değerlerde ise (Şekil 2.29 - (d) bölgesi) elde edilen üründe çapaklar meydana gelmektedir (flash). Enjeksiyon sıcaklığı olması gerekenden daha yüksek değerlerde ise (Şekil 2.29 - (e) bölgesi) polimerde termal bozunma meydana gelmektedir [50].



Şekil 2.29: Enjeksiyonlu kalıplama prosesinde enjeksiyon sıcaklığı – uygulanan basınç ilişkisi [50]

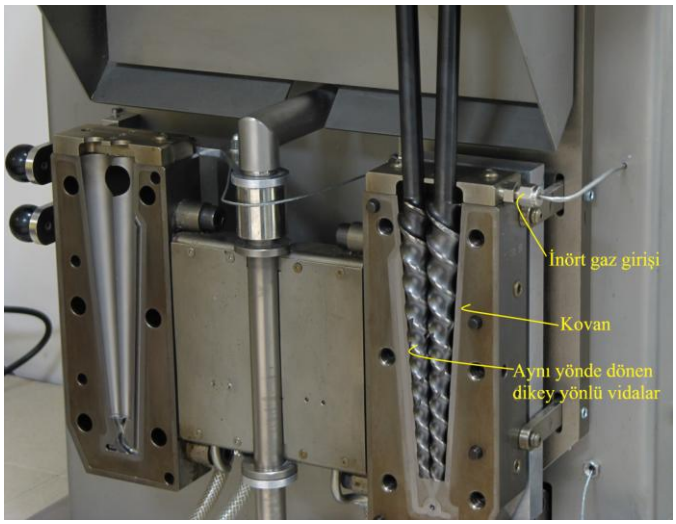
2.2.3. Laboratuar ölçekli ekstrüder ve enjeksiyonlu kalıplama cihazı

Laboratuar ölçekli karıştırıcılar, maliyet ve zamandan kazanç sağlamanın yanı sıra düşük miktarlarda malzeme ile çalışma imkanı sağlamaktadırlar. Bu çalışmada, DSM Xplore 15 ml Micro-compounder (mikro-harmanlayıcı) marka aynı yönde dönen çift vidalı dikey yönlü mini ekstrüder kullanılmıştır (Şekil 2.30).



Şekil 2.30: DSM Xplore 15 ml Micro-compounder marka aynı yönde dönen çift vidalı dikey yönlü mini ekstrüderin genel görünümü

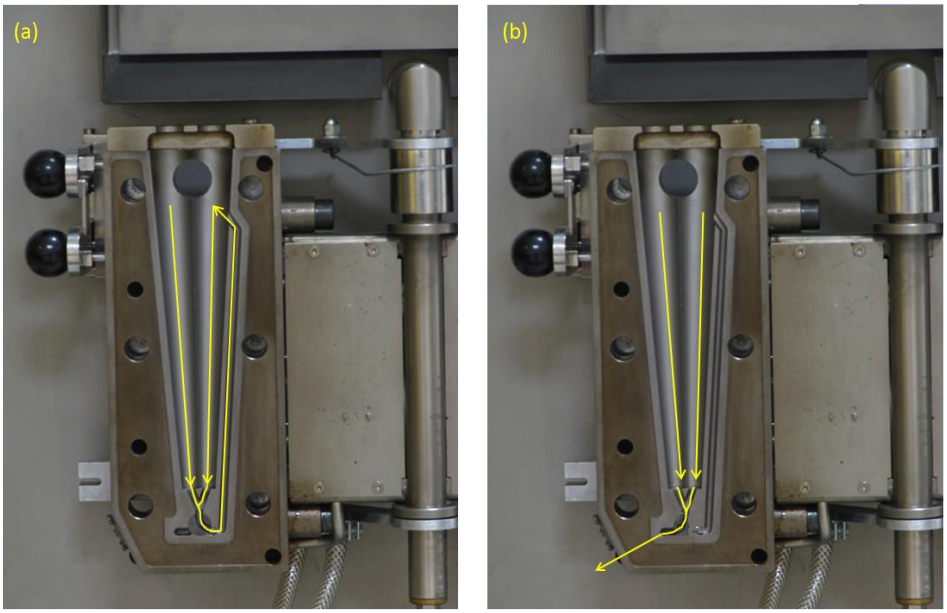
Ekstrüderde soğutma akışkanı girişinin yanı sıra, karışımların alıkonma süresi boyunca termo-oksidatif bozunmalarının en aza indirgenmesi için inört gaz girişi de bulunmaktadır (Şekil 2.31). Cihazda bulunan 7 adet ısıl çift bireysel veya toplu olarak kontrol edilebilmektedir. Kontrol paneli yardımıyla sıcaklık değerinin yanı sıra vida hızı da ayarlanabilmekte ve zamana bağlı olarak düşey kuvvet (vertical force) değeri de kayıt edilebilmektedir.



Şekil 2.31: DSM Xplore 15 ml Micro-compounder marka aynı yönde dönen çift vidalı dikey yönlü mini ekstrüderin detaylı görünümü

Düşey kuvvet değeri, eriyiğin kovan içerisinde ilerlemesi esnasında vidaların eriyiği aşağıya doğru itmek için uyguladıkları kuvvettir. Bu değer; beslenen malzeme miktarı, kovan sıcaklığı, vida hızı ve malzemenin viskozitesi ile değişmektedir. Çalışma esnasında beslenen malzeme miktarı, kovan sıcaklığı ve vida hızının sabit tutulması sonucu elde edilen düşey kuvvet değerleri, çalışılan malzemelerin viskozitelerinin karşılaştırılması için bir ön fikir vermektedir.

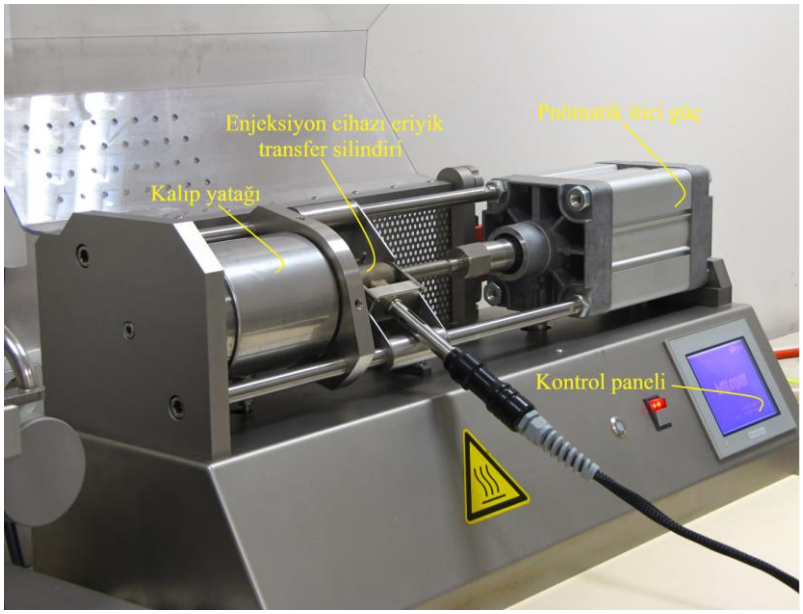
Eriyik malzemenin ekstrüder içindeki alıkonma süresi geri döngü kanalı ve bir vana yardımıyla ayarlanmaktadır. Vananın kapalı olması durumunda, eriyik malzeme vidaların arasında ilerledikten sonra geri döngü kanalına geçer ve bu şekilde sürekli olarak vidalar arasında ilerler. Yeterli alıkonma süresine ulaşıldıktan sonra vananın açılması ile eriyik malzeme kafaya (die) yönlendirilir. Vananın açık veya kapalı olması durumunda ekstrüder içinde eriyik malzemenin izlediği yol Şekil 2.32'de gösterilmiştir.



Şekil 2.32: Vananın açık veya kapalı olması durumunda ekstrüder içinde eriyik malzemenin izlediği yol

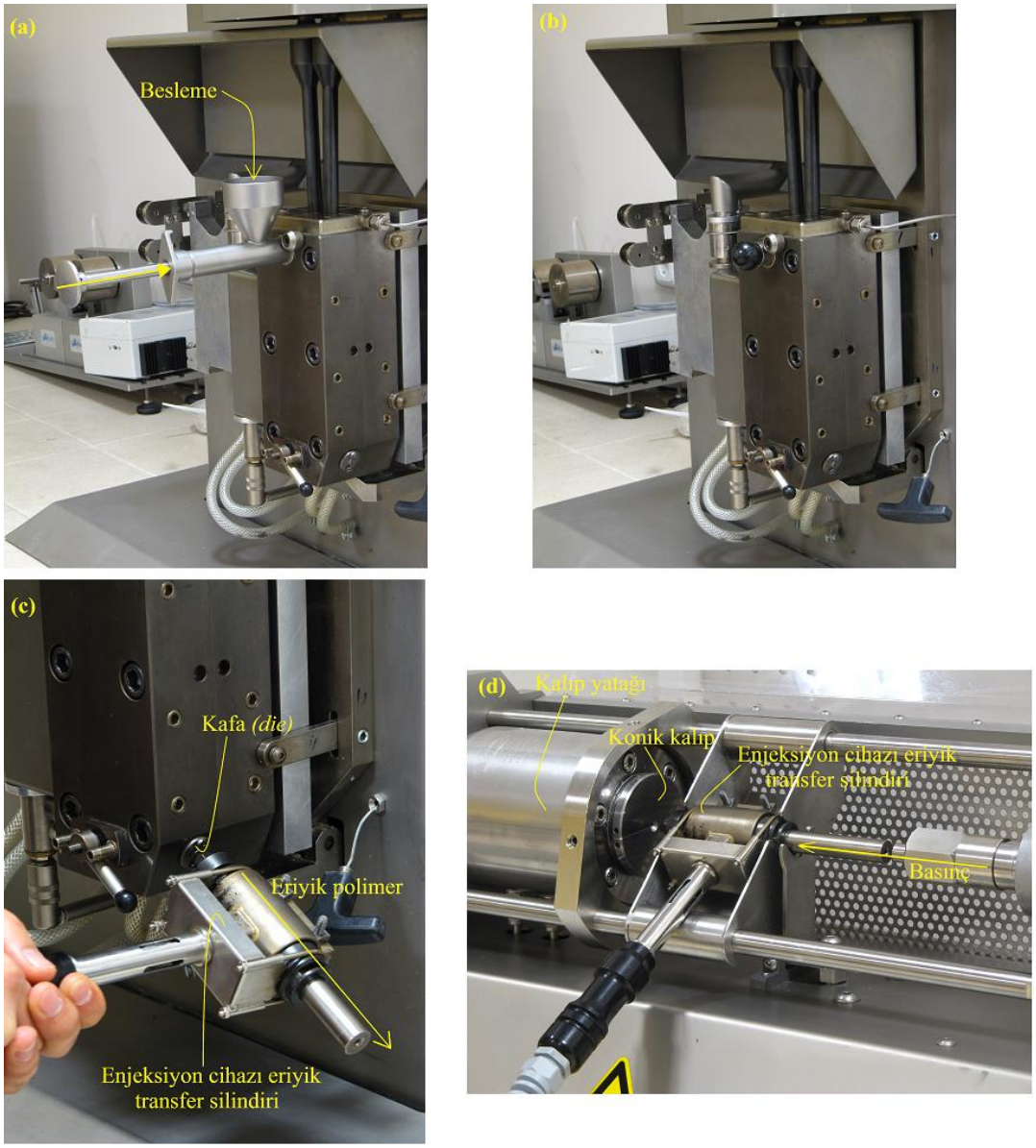
Bu çalışmada enjeksiyonlu kalıplama cihazı olarak DSM Xplore 12 ml Injection Molding cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.33). Bu cihaz ile basınç ve zaman parametreleri kontrol paneli üzerinden ayarlanarak, malzeme konik bir kalıba basılabilmektedir. Konik şekildeki kalıbın içinde bulunduğu kalıp yatağı, farklı

uygulamalar için ısıtılabilmektedir. Cihazın ihtiyaç duyduğu basınç ise, cihaza bağlanan itici gaz tüpü ile pnömatik olarak elde edilmektedir.



Şekil 2.33: DSM Xplore 12 ml Injection Molding marka laboratuar ölçekli enjeksiyonlu kalıplama cihazı

Laboratuar ölçekli DSM Xplore 15 ml Micro-compounder marka ekstrüder ve DSM Xpolre 12 ml Injection Molding marka enjeksiyonlu kalıplama cihazı, birbirleri ile uyum içinde çalışmaktadırlar. Enjeksiyonlu kalıplama cihazının eriyik transfer silindiri, ekstrüderin kafa (die) kısmı ile uyumludur ve bu sebepten dolayı ekstrüderden çıkan eriyik, pelet haline getirilmeden kalıplanabilmektedir. Malzemenin ekstrüdere beslenmesi ile başlayan ve enjeksiyonlu kalıplama cihazında kalıba basılması ile sonlanan süreç, Şekil 2.34'te gösterilmiştir.

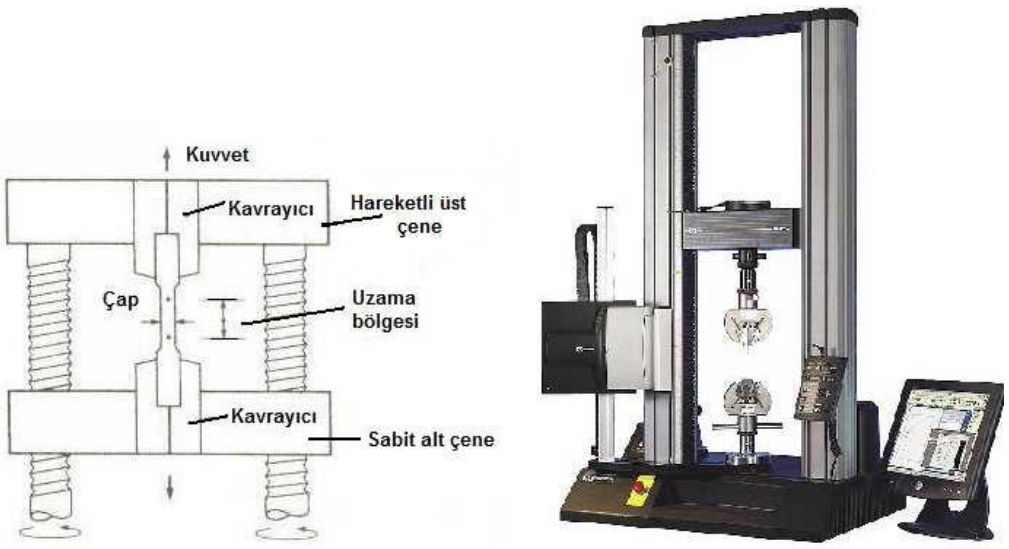


Şekil 2.34: Laboratuar ölçekli DSM Xplore 15 ml Micro-compounder marka ekstrüder ve DSM Xpolre 12 ml Injection Molding marka enjeksiyonlu kalıplama cihazının birlikte kullanım aşamaları (a) Besleme hunisi yardımıyla manuel olarak malzemenin beslenmesi ve pistonun itilmesi ile malzemenin vidalara aktarılması, (b) Malzemenin eriyik haline gelmesi ve harmanlama, (c) Ekstrüderin kafa kısmından çıkan eriyik polimerin enjeksiyon cihazı eriyik transfer silindiri ile alınması, (d) Enjeksiyon cihazı eriyik transfer silindirinin enjeksiyonlu kalıplama cihazına yerleştirilmesi ve ardından uygulanan basınç yardımıyla malzemenin kalıplanması

2.3. Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri

2.3.1. Çekme testi

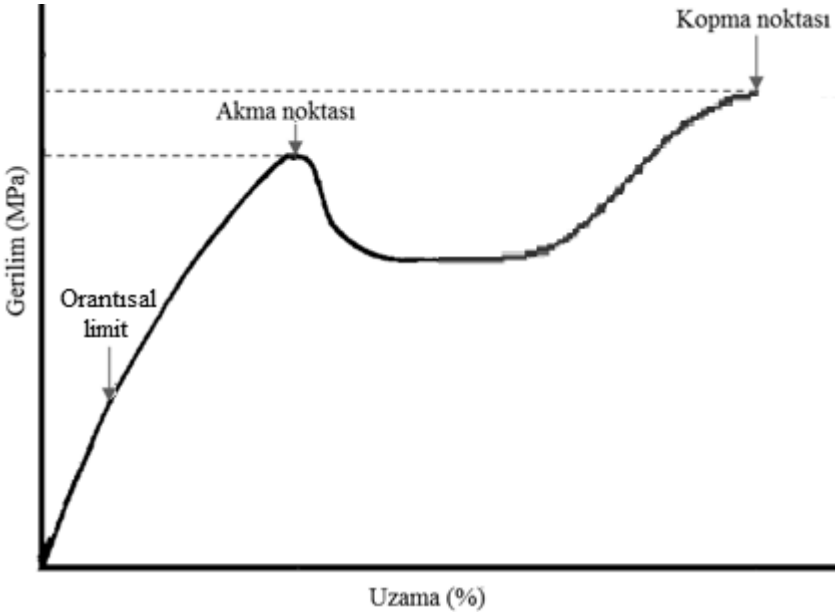
Çekme testi, malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan tekniklerden biridir. Çekme cihazları genel olarak sabit bir alt çene, hareketli bir üst çene ve uzamanın ölçüldüğü ekstensometreden oluşmaktadır. Bunun yanında, her iki çenenin hareketli olduğu test cihazları da mevcuttur [46]. Şekil 2.35'de tipik bir test cihazı ve bölümleri gösterilmektedir.



Şekil 2.35: Tipik bir çekme testi cihazı ve bölümleri [53]

Çekme testi esnasında, belirli standartlara göre hazırlanmış papyon örneklere (dog-bone) sabit hızla çekme deformasyonu uygulanmaktadır ve bu esnada malzemenin deformasyona karşı koyduğu gerilme, uzamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmektedir [54].

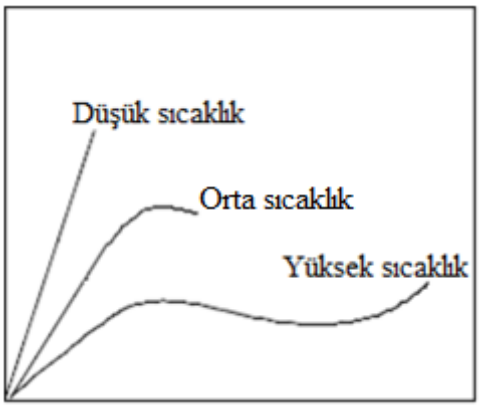
Orantısal limitin altındaki değerlerde kuvvet uygulanması durumunda, uygulanan kuvvet ortadan kaldırıldığında malzeme ilk haline geri dönmektedir. Bu olaya elastik deformasyon denmektedir. Uygulanan kuvvet orantısal limitten daha yüksek bir değere ulaştığında ise, plastik deformasyon (kalıcı deformasyon) meydana gelmektedir ve uygulanan kuvvet ortadan kaldırıldığında malzeme ilk haline geri dönememektedir [46].



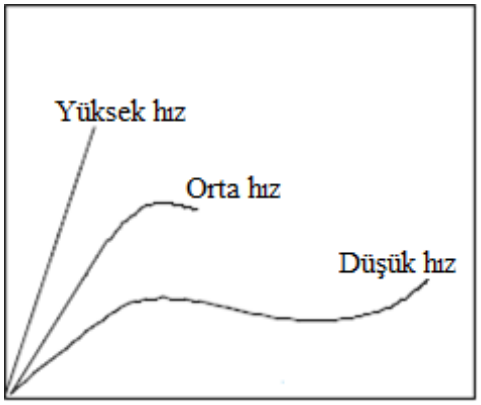
Şekil 2.36: Polimerik malzemeler için tipik bir gerilim-uzama eğrisi [46]

Şekil 2.36'da polimerik malzemeler için tipik bir gerilim-uzama eğrisi gösterilmektedir ve elde edilen bu eğrinin üzerinden bazı değerler okunmaktadır. Elastik bölgedeki eğrinin eğiminden yola çıkılarak elde edilen değere elastisite modülü (Young's modülü) denmektedir. Akma gerilmesi ise, polimer zincirleri arasında kayma hareketinin meydana geldiği ve kalıcı deformasyonun başladığı değerdir. Test sırasında ölçülen en yüksek gerilim değerine çekme dayanımı adı verilmektedir. Malzemenin koptuğu anda ölçülen gerilime kopma gerilmesi, uzama miktarına ise kopma anındaki uzama denilmektedir. Elde edilen eğrinin altında kalan alan ise malzemenin tokluğunu ifade etmektedir [55].

Çekme testinden elde edilecek sonuçları etkileyecek bazı parametreler bulunmaktadır. Bu parametreler; çekme hızı ve sıcaklıktır [56]. Şekil 2.37'de çekme testi sonuçlarına sıcaklığın etkisi, Şekil 2.38'de ise çekme hızının etkisi gösterilmiştir.



Şekil 2.37: Çekme testi sonuçlarına sıcaklığın etkisi [56]

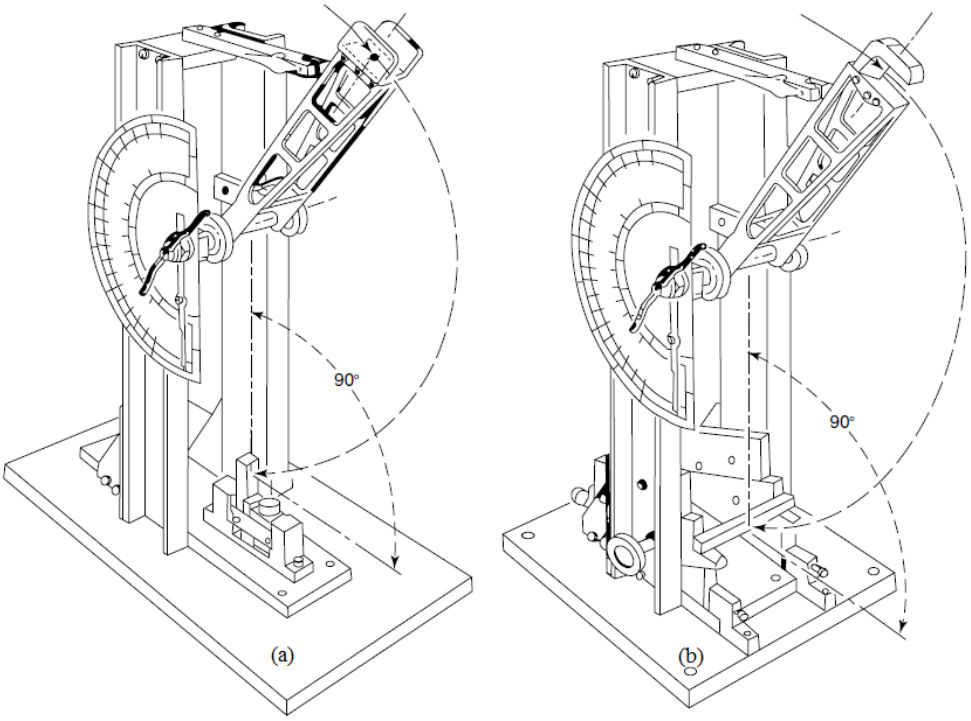


Şekil 2.38: Çekme testi sonuçlarına çekme hızının etkisi [56]

2.3.2. Darbe testi

Malzemelerin anî darbelere karşı gösterdikleri dayanımın ölçüldüğü testlere darbe testi adı verilmektedir. Darbe dayanımı ise birim boyuttaki (alan veya kalınlık) malzemenin kırılması için gerekli olan enerjidir. Darbe testi esnasında çeşitli standartlaştırılmış teknikler kullanılmakta, böylece farklı malzemelerin darbe dayanımları birbirleri ile karşılaştırılabilmektedir [57].

Polimer sektöründe yaygın olarak sarkaçlı darbe testi yöntemleri kullanılmaktadır. Sarkaçlı darbe testi yöntemleri de kendi aralarında Izod darbe testi ve Charpy darbe testi olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bu iki teknikte de test cihazının çalışma prensibi aynı olup, aralarındaki tek fark örneğin yerleştirilme şeklidir. Bununla birlikte her iki test de çentikli ve çentiksiz durumlarda yapılabilmektedir [57]. Şekil 2.39'da sarkaç tipi darbe testlerinin şematik gösterimi belirtilmiştir.



Şekil 2.39: Sarkaç tipi darbe testleri (a) Izod darbe testi, (b) Charpy darbe testi [58]

Sarkaçlı darbe testi yöntemlerinde, ucunda farklı büyüklüklerde ağırlık bulunabilen bir çekiç, standartlaştırılmış belirli bir yükseklikten serbest bırakılarak test edilecek numuneye çarptırılır ve numunenin kırılması sağlanır. Numunenin kırılması için harcanan enerji ise aşağıdaki (2.1) numaralı bağıntıya göre hesaplanmaktadır [58].

$$E_S = E_I - E_R - E_F \tag{2.1}$$

Burada;

E_S : örnek tarafından absorplanan enerjiyi,

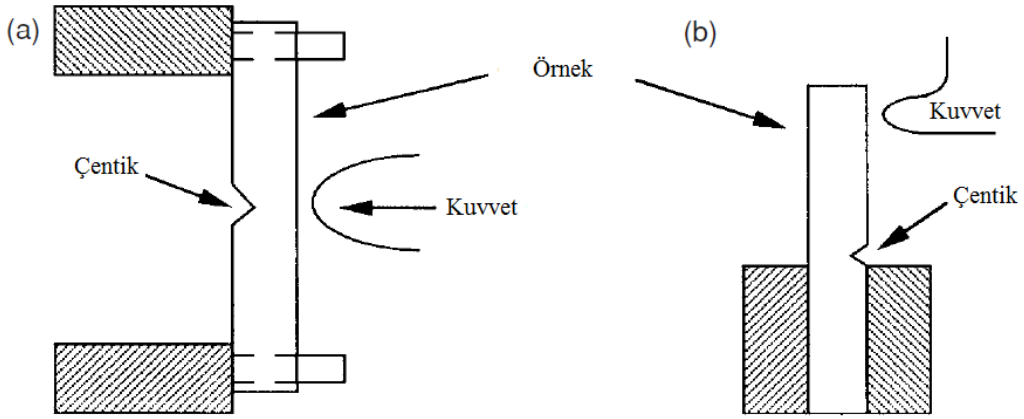
E_I : mevcut olan ilk enerjiyi,

E_R : açısal hareket sonucu oluşan enerjiyi,

E_F : sürtünmeden dolayı harcanan enerjiyi simgelenmektedir.

Charpy darbe testinde, test edilecek örnek yüzeye paralel bir şekilde yerleştirilmektedir. Izod darbe testinde ise test edilecek örnek yüzeye dik şekilde yerleştirilmektedir. Numunelere çentik açılmışsa, çentikli bölgenin bulunacağı yön de bu iki teknikte farklılık göstermektedir. Charpy darbe testinde çentikli bölge darbenin uygulandığı yöne zıt yönde bulunurken, Izod darbe testinde çentikli bölge

darbenin uygulandığı yönde bulunmaktadır [55,59]. Charpy ve Izod darbe testlerindeki numunenin konumundaki farklılıklar Şekil 2.40'ta gösterilmiştir.



Şekil 2.40: Farklı türdeki sarkaç tipi darbe testlerinde numunelerin yerleştirilme düzenleri (a) Charpy darbe testi, (b) Izod darbe testi [59]

2.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

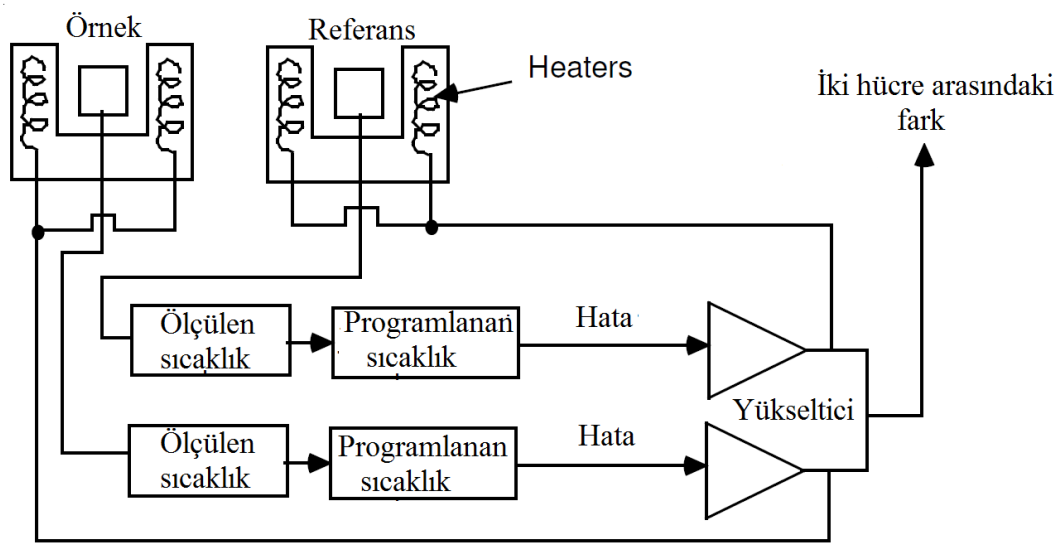
Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) termal geçişler, ısı kapasitesi, reaksiyon ve kristalizasyon kinetiği gibi önemli özelliklerin karakterize edilmesinde kullanılan bir tür kalorimetrik termal analiz tekniğidir [53]. Bu cihazın çalışma prensibi, sabit hızla ısıtma veya soğutma koşullarında örnek ve referans malzemelerin sıcaklıklarının aynı tutulması için gerekli olan enerji akısının zaman veya sıcaklığa göre kaydedilmesi esasına dayanmaktadır [56]. Şekil 2.41'de DSC cihazında referans ve numune yerleştirme haznesinin genel görünümü gösterilmektedir.



Şekil 2.41: DSC cihazında referans ve örnek yerleştirme hazneleri [56]

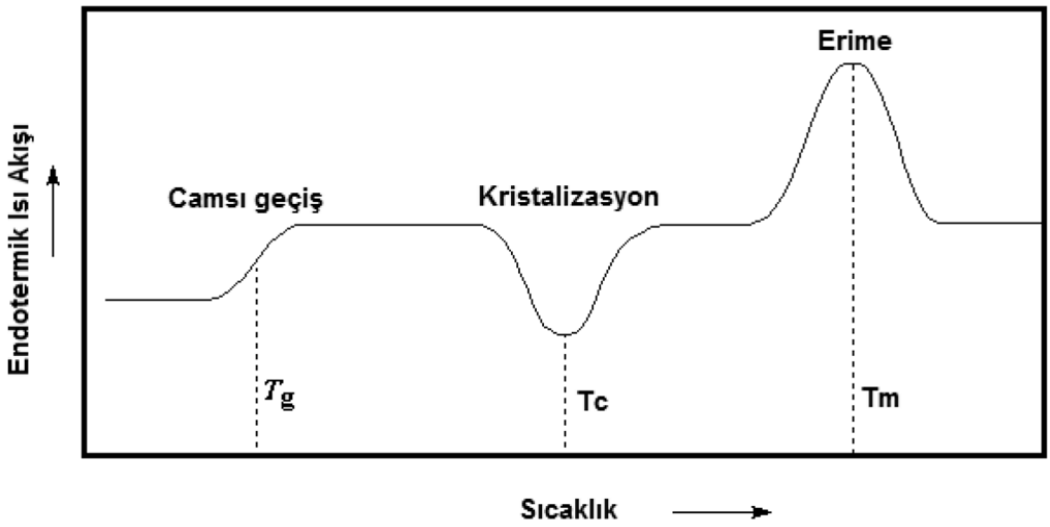
DSC'de biri örnek biri de referans için olmak üzere iki hazne bulunmaktadır. Boş örnek kabı referans haznesine yerleştirilirken, içinde polimer bulunan ikinci kap örnek haznesine yerleştirilmektedir. Polimerik malzemeler için genellikle alüminyum kaplar kullanılmaktadır. Analizin başlangıç sıcaklığının belirlenmesinin ardından iki hazne de belirlenen başlangıç sıcaklığı değerine ulaşıncaya kadar ısıtılmakta ya da soğutulmaktadır. Başlangıç sıcaklığına ulaşan hazneler, belirlenen program kapsamında belirtilmiş son sıcaklık değerine ulaşıncaya kadar belirli hızda (^{o}C/dak) ısıtılmakta ya da bir dizi ısıtma ve/veya soğutma işlemlerinden geçirilerek hedeflenen son sıcaklık değerine ulaşmaktadırlar. Örnek ile referans madde arasında bir sıcaklık farkı meydana gelmesi durumunda, sıcaklık farkının dengelenmesi amacıyla örneğe verilen enerji miktarı değiştirilmektedir. Bu sayede, faz değişimi sırasında örneğe aktarılan enerji miktarı saptanabilmektedir [56].

DSC'de referans ile örnekten gelen ya da uzaklaşan ısı farkı, sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilmektedir. Analiz sırasında ısı farkı pozitif (endotermik) ise, örnek kabının bulunduğu haznedeki ısıtıcıya enerji aktarılmaktadır. Isı farkı negatif (ekzotermik) ise, referans kabının bulunduğu haznedeki ısıtıcıya enerji aktarılmaktadır [56]. Şekil 2.42'de DSC şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.42: DSC'nin şematik gösterimi [56]

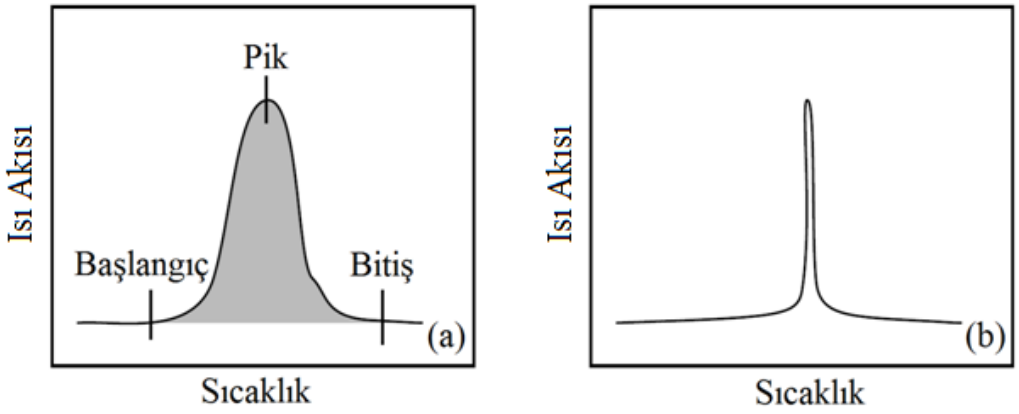
DSC yardımıyla yapılan ısıl analiz sonucunda; malzemelerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), kristallenme sıcaklığı (T_c), erime entalpisi (ΔH), yüzde kristallenme miktarı ($\%X_c$) gibi özellikleri hesaplanabilmektedir [56].



Şekil 2.43: DSC analizine ait genel bir termogram [56]

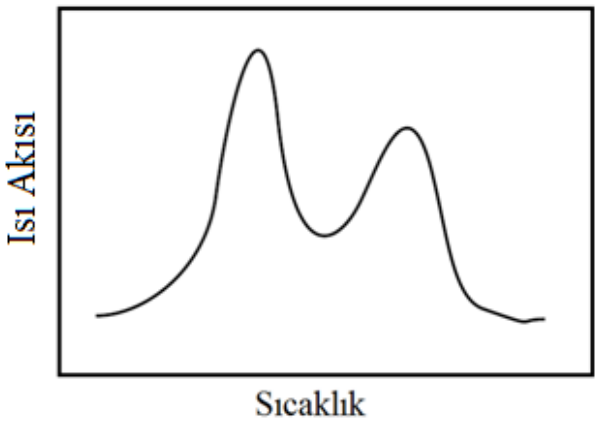
Şekil 2.43'te gösterilen termogram, yarı kristalin yapıdaki polimerlerin analizi sonucu elde edilmektedir. Tamamen amorf yapıdaki polimerlerin DSC termogramlarında, morfolojilerinde herhangi bir kristal yapı bulunmadığı için kristalizasyon veya erime eğrileri gözlenmemektedir. Amorf yapıdaki örneklerin DSC termogramlarında sadece camsı geçiş gözlenmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ikinci dereceden bir geçiş olup, örneği ısıtma hızı ile değişen bir değerdir. Isıtma hızı arttıkça camsı geçiş sıcaklığı da artmaktadır [56].

Polimerik malzemeler geniş bir molekül ağırlığı dağılımına sahiptirler. Bu yüzden DSC termogramlarındaki kristalizasyon ve erime eğrileri keskin değildir. Bununla birlikte bu eğrilerin bir başlangıç ve bitiş sıcaklığı bulunmaktadır. Moleküler ağırlık dağılımı dar olan polimerlerde ise bu eğriler dar ve keskindir [56]. Bu durum Şekil 2.44'te gösterilmiştir.



Şekil 2.44: Farklı malzemelerin DSC termogramındaki erime eğrileri (a) Molekül ağırlığı dağılımı geniş olan malzeme, (b) Molekül ağırlığı dağılımı dar olan malzeme [56]

Erime eğrisinin altında kalan alan, erime esnasında absorplanan toplam ısı miktarını belirtmektedir. Kristallenme esnasında bazı polimerler birden fazla kristal yapı oluşturmaktadırlar. İki farklı kristal yapı bulunması durumunda, bu yapıların erime sıcaklıkları da farklılık göstermektedir ve DSC termogramlarında birbirinden bağımsız iki tane erime eğrisi gözlenmektedir [56]. Bu durumda elde edilen erime eğrisi Şekil 2.45'te gösterilmiştir.

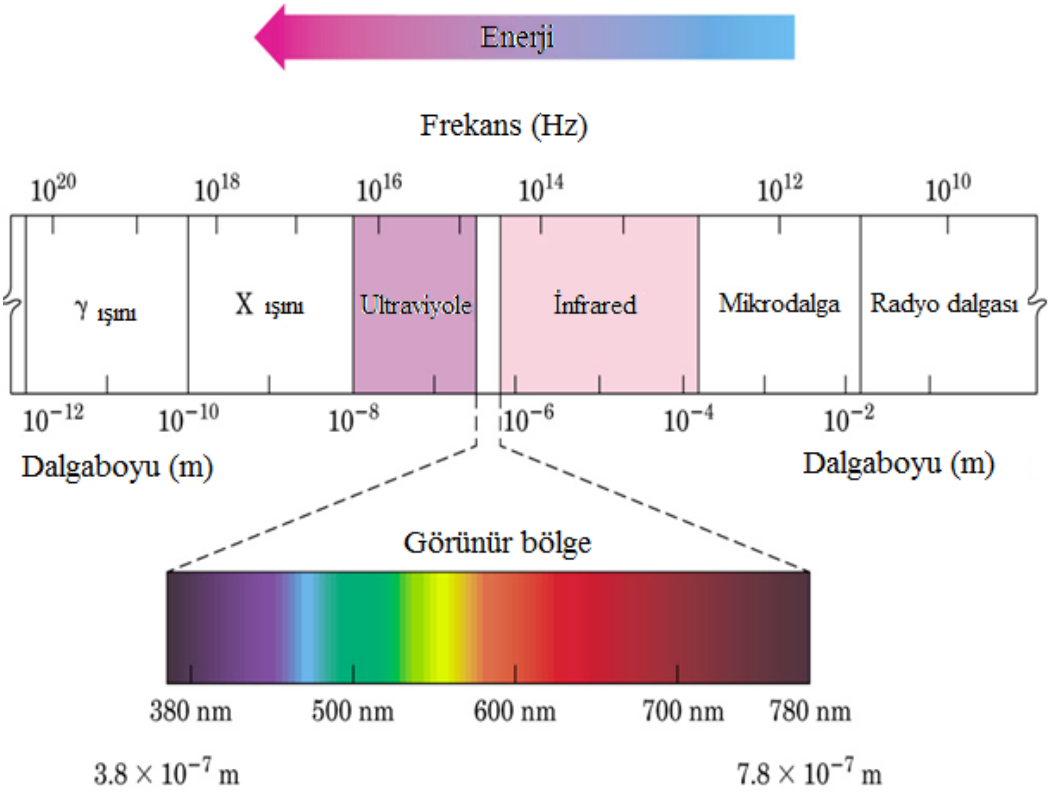


Şekil 2.45: İki farklı kristal yapıya sahip polimerik malzemenin DSC termogramındaki erime eğrisi [56]

2.3.4. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

Elektromanyetik spektrumun 0,75 μm ile 1000 μm arasında kalan bölgesine infrared bölgesi adı verilmektedir. İnfrared bölgesi de kendi arasında yakın infrared bölgesi (0,75 μm – 2,5 μm), orta infrared bölgesi (2,5 μm – 15 μm) ve uzak infrared bölgesi

(15 µm – 1000 µm) olmak üzere üçe ayrılmaktadır [60]. Şekil 2.46'da elektromanyetik spektrum şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.46: Elektromanyetik spektrum [60]

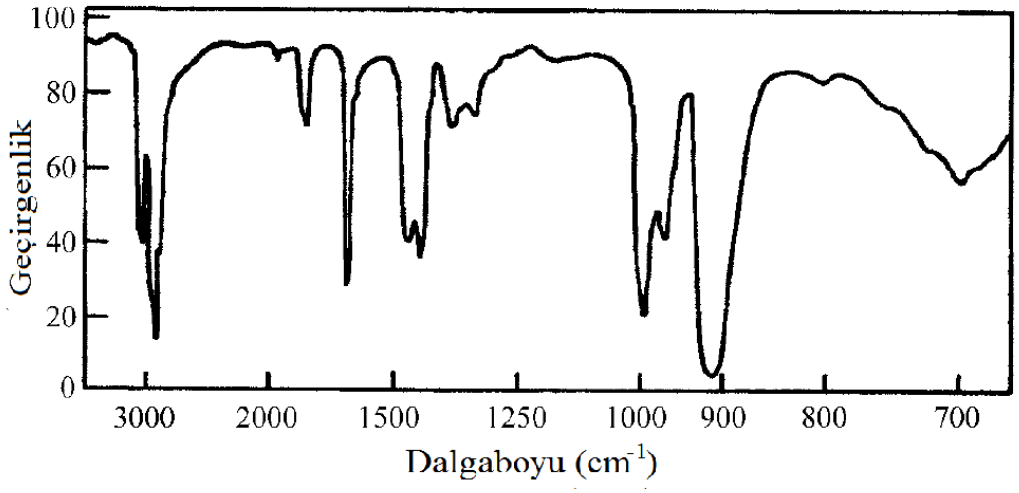
Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), malzeme içindeki fonksiyonel grup türlerinin tanımlanmasında kullanılan spektroskopik analiz yöntemidir [57]. Şekil 2.47'de FTIR cihazının görünümü gösterilmiştir.



Şekil 2.47: FTIR cihazının genel görünümü

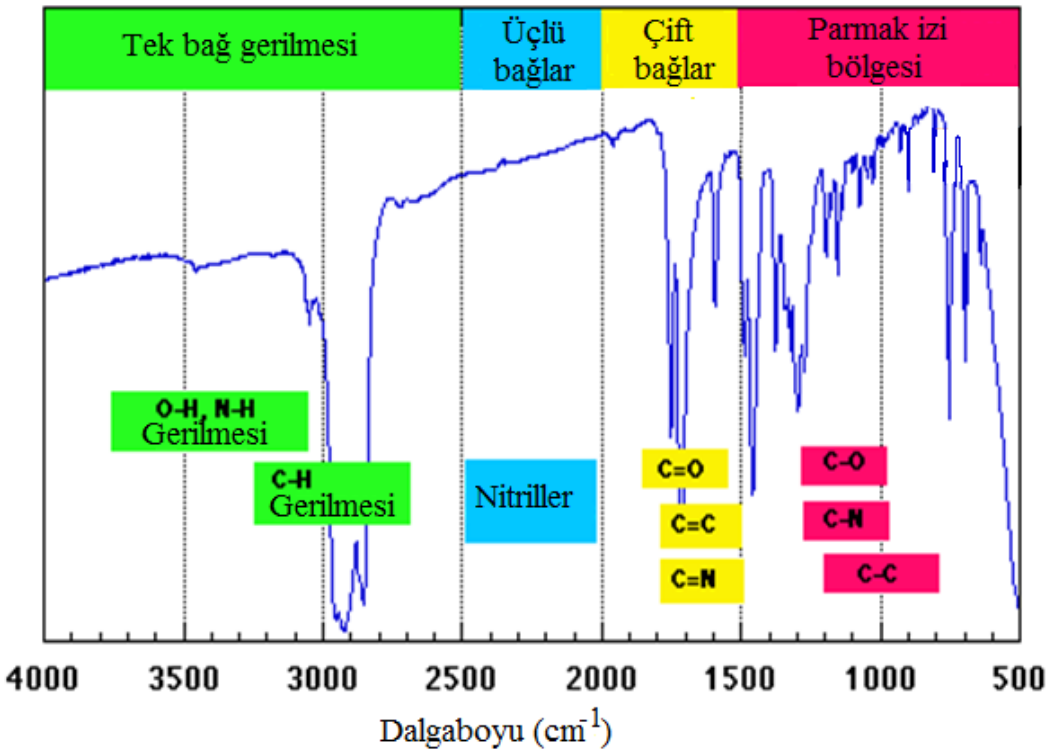
Molekülleri oluşturan atomlar sürekli hareket halinde bulunmaktadırlar. Bu hareketler neticesinde moleküllerde titreşim hareketleri oluşmaktadır. Bu titreşim hareketleri de bağlarda gerilme ve eğilme hareketlerinin oluşmasını sağlamaktadır. Bir molekülün infrared ışımasını absorplayabilmesi için dipol momentinde herhangi bir değişim olması gerekmektedir. Molekül üzerine gönderilen infrared ışımasının frekansı, ancak molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman absorpsiyon söz konusu olabilmektedir. O_2, N_2, Cl_2 gibi homonükleer moleküllerde titreşim ve dönme hareketleri sırasında net bir dipol moment değişimi olmadığı için infrared ışımasını absorplayamamaktadırlar [57].

IR spektroskopisi organik ve inorganik bileşiklerin tanınmasında kullanılmaktadır. Optik izomerler dışında hiçbir bileşiğin IR spektrumu birbirinin eşdeğeri değildir [57]. Şekil 2.48'de analiz sonucu elde edilen spektrumlara örnek bir spektrum gösterilmiştir.



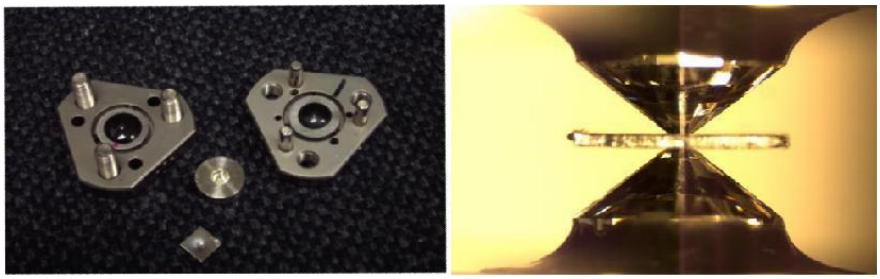
Şekil 2.48: FTIR spektrumu [57]

IR spektrumunda 3600 – 1500 cm^{-1} arasını kapsayan bölge fonksiyonel grup bölgesi, 1500 – 600 cm^{-1} arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılmaktadır. IR spektrumunun parmak izi bölgesinde gözlenen bandların tümü incelenen moleküle özgüdür [57]. Şekil 2.49'da IR spektrumunun bölümleri belirtilmiştir.



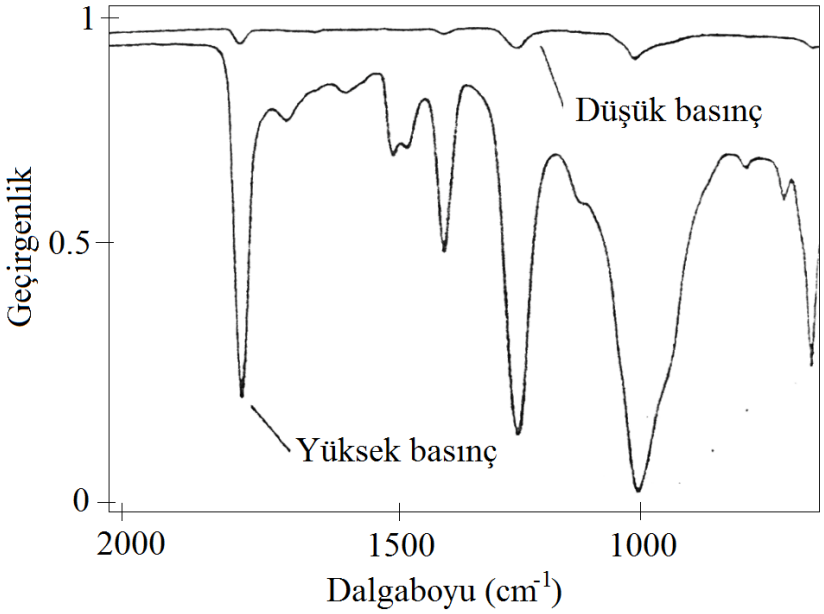
Şekil 2.49: FTIR spektrumunun bölümleri [57]

Polimerik malzemelerin analizinde ATR-FTIR (attenuated total reflectance) spektroskopisinin kullanımının daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmiştir. ATR-FTIR tekniği ile, çok daha kolay bir şekilde ve örnek kalınlığından bağımsız olarak analiz yapılabilmektedir. Polimerik malzemelerin analizinde en çok karşılaşılan sorun, numunenin sıkıştırılma derecesidir. Çünkü numunenin sıkıştırılma derecesi ile elde edilen spektrum değişmektedir. Bu yüzden analiz esnasında bütün numunelerin aynı tork değerinde sıkıştırılması gerekmektedir. Bu sorunun ortadan kaldırılması için minyatür destekli elmas hücre (miniature diamond anvil cell) adı verilen aparat kullanılmaktadır [61]. Kullanılan bu aparat şekil 2.50'de gösterilmiştir.



Şekil 2.50: ATR-FTIR cihazında numunelerin sıkıştırılmasında kullanılan minyatür elmas destekli hücre aparatı [61]

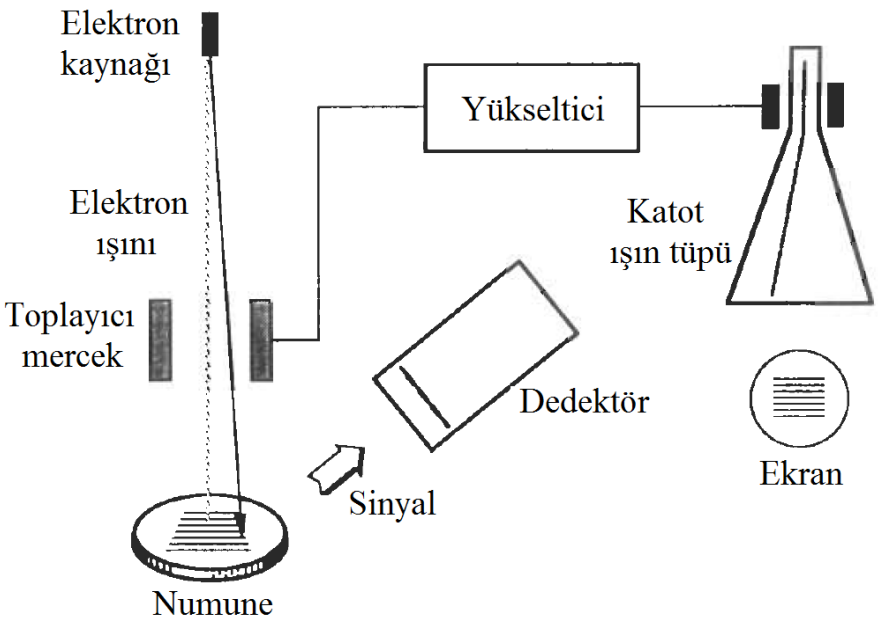
Sıkıştırma derecesi ile analiz sonucu elde edilen spektrumun ilişkisi ise şekil 2.51'de gösterilmiştir.



Şekil 2.51: Sıkıştırma derecesindeki değişim ile analiz sonucu elde dilen FTIR spektrumdaki değişiklik [61]

2.3.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), incelenecek örneğin yüzeyinin elektron ışınları ile taranması yoluyla yüksek çözünürlükte yüzey görüntülerinin elde edildiği bir tür elektron mikroskobudur. SEM cihazının başlıca kısımları; optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemidir [62]. Şekil 2.52'de SEM cihazının çalışma mekanizması şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.52: SEM cihazının çalışma mekanizması [62]

SEM cihazı ile görüntü eldesi, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetlerinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektronlar ve numunedeki atomlar arasında oluşan etkileşimlerin uygun algılayıcılar vasıtasıyla toplanması ve sinyal yükselticiden geçirilerek ekrana aktarılması yoluyla elde edilmektedir [62].

SEM cihazı ile elde edilen görüntülerin kalitesinin yüksek olması için incelenecek örneklerin elektriği iletmeleri gerekmektedir. Elektriği iletmeyen örneklerin yüzeyleri, analizden önce iletken malzemeler (altın, paladyum, vb.) ile kaplama işlemine tabii tutulmaktadır [62].

3. LİTERATÜR TARAMASI

Bu tez çalışmasının amacı, farklı oranlarda sitrik asit (CA) ile modifiye edilmiş TPS türlerinin farklı oranlarda ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının hazırlanması, karakterizasyonu ve seçilen harmanların özellikleri üzerine izosiyanat esaslı uyumlaştırıcı etkisinin incelenmesidir. Bu kapsamda literatür taraması aşamasında CA ile modifiye edilmiş TPS, PLA/TPS karışımları ve bu karışımların uyumlaştırılması çerçevesinde yapılan çalışmalar incelenmiştir.

Shi ve grubunun yaptıkları çalışmada, eriyik harmanlama yöntemi ile farklı CA oranlarına sahip TPS örnekleri hazırlanmıştır. Harmanlama işleminden önce doğal mısır nişastası herhangi bir kurutma işlemine tabii tutulmamıştır. Doğal nişastanın bünyesinde ağırlıkça %20 oranında su içerdiği belirtilmiştir. Doğal mısır nişastasının plastikleştirilmesi aşamasında gliserin miktarı (ağırlıkça %30) sabit tutulmuştur. Harmanlara ilave edilen CA'nın miktarı ağırlıkça %0-40 oranında değiştirilmiştir. TPS ile CA arasında esterleşme reaksiyonunun gerçekleştiği belirtilmiştir. CA miktarının artması ile TPS'nin moleküler ağırlığının ve viskozitesinin düştüğü, ancak CA miktarının ağırlıkça %20 oranından fazla olduğu durumlarda ise viskozite değerinde belirgin bir değişme gözlenmediğini vurgulamışlardır. Buna ek olarak CA ilavesi ile malzemenin termal kararlılığının geliştiği, kristal yapının değişip kristalinitenin düştüğü belirtilmiştir. Bu çalışma sonucunda CA içeren TPS'nin poliesterler ile harmanlanması esnasında, TPS zincirlerinin sürekli faz içine daha kolay difüze olabileceği fikri öne sürülmüştür [20].

Yu ve grubunun yaptıkları çalışmada, farklı CA miktarları kullanılarak TPS örnekleri hazırlanmıştır. Bu çalışmanın amacı, TPS örneklerine CA'nın etkisini araştırmaktır. Doğal mısır nişastasının plastikleştirilmesi aşamasında sabit miktardaki su (ağırlıkça %10) ve gliserin (ağırlıkça %30) aynı anda kullanılmıştır. Kullanılan CA miktarı ise ağırlıkça %0-3 arasında değiştirilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda sitrik asit ile nişasta arasında güçlü hidrojen bağlarının oluştuğu, bu güçlü bağlar sayesinde

nişastanın zamana bağlı olarak tekrar kristallenme hareketinin önlendiği belirtilmiştir. Sitrik asit ilavesi ile, TPS'nin viskozitesinin düştüğü, akışkanlığının arttığı ve proses edilebilme sıcaklık aralığının genişlediği vurgulanmıştır. TPS'lere sitrik asit ilavesi ile, termal kararlılık ve uzama özelliklerinde gelişmeler elde edildiği, malzemelerin suya karşı dirençlerinin arttığı, ancak çekme dayanımı özelliklerinin kötüleştiği belirtilmiştir [28].

Ma ve grubunun yaptıkları çalışmada gliserin ile plastikleştirilmiş bezelye nişastasına, CA ile modifiye edilmiş bezelye ve pirinç nişastası ilavesinin etkileri incelenmiştir. Granül yapısında bulunan CA ile modifiye edilmiş bezelye ve pirinç nişastasının TPS özellikleri üzerine etkisinin gözlenebilmesi amacıyla numunelerin morfolojileri, termal özellikleri, mekanik özellikleri ve absorpladıkları su miktarı incelenmiştir. CA ile modifiye edilmiş granül yapısında bulunan bezelye ve pirinç nişastasının takviyesi ile TPS'nin depolama modülü, camsı geçiş sıcaklığı, çekme dayanımı ve absorpladığı su miktarı değerlerinde gelişme gözlendiği belirtilmiştir. CA ile modifiye edilmiş granül yapısında bulunan bezelye ve pirinç nişastasının TPS özelliklerine etkileri karşılaştırılırsa, CA ile modifiye edilmiş pirinç nişastası ilave edilmiş TPS'nin özelliklerinin daha fazla geliştiği belirtilmiştir. Bunun sebebinin ise, bezelye nişastasının granüllerine göre daha küçük granüllere sahip olan pirinç nişastasının TPS fazı içinde daha homojen dağılmış olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. FTIR analizi sonucunda nişasta molekülleri ile CA molekülleri arasında esterifikasyon tepkimesi gerçekleştiği belirtilmiştir [63].

Literatürde PLA/nişasta karışımları ile ilgili güncel yayınlarda yer almaktadır. Wang ve grubunun yaptıkları çalışmada, PLA ile doğal buğday nişastası harmanlanarak sıcak preste kalıplanmıştır. İki bileşen arasındaki uyumu arttırmak için metilendiizosiyonat (MDI) uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Bütün numunelerdeki MDI miktarı ağırlıkça %0,5 oranında sabit tutulmuş, doğal nişasta miktarı ağırlıkça %20 – 60 oranında değiştirilmiştir. Bulgular; nişasta miktarındaki artış ile çekme özelliklerinin, mikro yapının ve su absorpsiyonu özelliklerinin değiştiğini göstermektedir. Ağırlıkça %45 oranında doğal nişasta içeren numune ile en yüksek çekme dayanımı değerinin elde edildiği belirtilmiştir. Ayrıca bu numunenin, pürüzsüz bir mikro yapıya da sahip olduğu vurgulanmıştır. Doğal nişasta miktarının

ağırlıkça %45'ten daha az veya daha çok olduğu durumlarda, çekme dayanımı değerleri düşmüş ve pürüzlü bir mikro yapı gözlenmiştir. Harman içindeki doğal nişasta miktarı arttıkça, su absorpsiyonu değerinin de arttığı belirtilmiştir [37].

Ke ve Sun'ın yaptıkları çalışmada, PLA ile doğal mısır nişastasının harmanlanması sonucu elde edilen örnekler DSC'de karakterize edilmiştir. Bu çalışmanın amacı, harmanlarındaki PLA'nın kristallenme davranışını karakterize etmektir. Harmanlama işleminden önce doğal mısır nişastaları kurutularak bünyesinde barındırdığı nem uzaklaştırılmıştır. Çalışmanın sonucunda, harmandaki doğal nişasta miktarının artması ile PLA'nın kristallenme hızının arttığı, erime noktasının düştüğü ve kristallenme derecesinin arttığı belirtilmiştir [64].

Wang ve grubunun yaptıkları çalışmada PLA ile doğal buğday nişastası harmanlanmıştır. Bu çalışmanın amacı, PLA ile doğal buğday nişastasından oluşan harmanlara MDI'nın etkisini belirlemektir. Harmanlama işleminden önce doğal buğday nişastaları kurutularak bünyesinde barındırdığı nem uzaklaştırılmıştır. Ağırlıkça %45 doğal nişasta takviyesi ile elde edilen PLA/doğal nişasta harmanlarına uyumlaştırıcı etkisinin gözlenebilmesi amacıyla ağırlıkça %0-2 aralığında MDI eklenmiştir. MDI'nın eklenmesi ile, harmanların çekme özelliklerinde gelişmeler gözlendiği belirtilmiştir. Artan MDI miktarı ile, çekme dayanımı ve Young's modülü değerlerinin önce arttığı, daha sonra azaldığı belirtilmiştir. Elde edilen örneklerin, düşük miktarda su absorbe ettiği ve harmanlama esnasında MDI'nın tepkimeye girerek üretan bağları oluşturduğu belirtilmiştir [39].

Wang ve grubunun yaptıkları çalışmada PLA/TPS harmanlarına suyun etkisi araştırılmıştır. PLA/TPS harmanlarının özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla CA ilavesi gerçekleştirilmiştir. Kurutulmuş ve kurutulmamış nişastalardan elde edilen TPS/PLA harmanları, tek basamaklı ekstrüzyon yöntemi ile üretilmiş ve proses esnasında tek vidalı ekstrüder kullanılmıştır. Tamamen kurutulmuş nişastanın, sadece gliserin kullanılması ile termoplastikleştirilmesinin zor olduğu ve bu şekilde elde edilen TPS ile PLA harmanında güçlü bir arayüzey etkileşiminin sağlanamadığı belirtilmiştir. Düşük miktarlarda CA ilavesi ile elde edilen TPS'lerin viskozitelerinin düştüğü ve akış özelliklerinin iyileştiği belirtilmiştir. Bu şekilde üretilen TPS'ler ile

PLA'dan oluşan harmanlarda daha iyi bir dağılım gözlenmiştir. Plastikleştirici olarak gliserin ile birlikte ağırlıkça %10 su kullanıldığında ise, TPS'nin plastikleşmesinin önemli derecede geliştiği belirtilmiştir. Ancak bu şekilde elde edilen TPS ile PLA'dan oluşan harmanlarda, yapıda su bulunmasından dolayı PLA'nın depolimerize olduğu gözlenmiş ve bu durum da mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilemiştir [65].

Wang ve grubunun yaptığı çalışmada PLA ile doğal buğday nişastasından oluşan harmanlar hazırlanmıştır. Çalışmanın amacı, nişastanın bünyesindeki nem miktarının PLA ile nişasta arasında oluşan arayüzeye etkisini araştırmaktır. Yapılan çalışmada nem içeriği ağırlıkça %10 ve %20 olan nişastanın yanı sıra, tamamen kurutulmuş nişasta da kullanılmıştır. PLA ile nişasta arasındaki arayüzey etkileşimini geliştirmek amacıyla bütün örneklere ağırlıkça %0,5 oranında MDI ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre nişasta bünyesindeki nemin arayüzey etkileşimini olumsuz yönde etkilediği, tamamen kurutulmuş nişasta ile hazırlanan harmanda en yüksek çekme dayanımı ve en iyi uzama değerlerinin elde edildiği belirtilmiştir [44].

Ke ve Sun'ın yaptıkları çalışmada, farklı su miktarlarına sahip doğal mısır nişastası ile PLA harmanlanmıştır. Elde edilen örneklerin özelliklerine suyun etkisinin yanı sıra farklı proseslerin kullanılmasının da etkisi araştırılmıştır. Laboratuar ölçekli çift vidalı ekstrüderde harmanlanan örnekler, test numunesi elde edilmek amacıyla hem basınçlı kalıplama cihazında hem de enjeksiyonlu kalıplama cihazında kalıplanmışlardır. Basınçlı kalıplama ile hazırlanan örneklerin kristalinite değerlerinin, enjeksiyonlu kalıplama ile hazırlanan örneklerinkine göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre nem oranının artması ile nişastanın plastikleşme oranının da arttığı, düşük nem oranına sahip nişasta ile hazırlanan harmanlarda nişasta granüllerinin dolgu maddesi gibi davrandığı ve PLA matrisi içine gömüldükleri, yüksek nem oranına sahip nişasta ile hazırlanan harmanlarda ise nişastanın plastikleşme oranının arttığı ve daha düzenli bir harman elde edildiği belirtilmiştir. Enjeksiyonlu kalıplama ile hazırlanan örneklerin çekme dayanımı ve uzama değerlerinin basınçlı kalıplama ile hazırlanan örneklerinkinden daha yüksek olduğu, buna karşılık elastik modül ve kristalinite değerlerinin ise daha düşük olduğu belirtilmiştir. Harmandaki nem oranının artmasıyla numunelerin su absorpsiyonunun

da arttığı, enjeksiyonlu kalıplama ile hazırlanan örneklerin su absorpsiyonunun basınçlı kalıplama ile hazırlanan örneklerinkinden daha düşük olduğu belirtilmiştir [66].

Wang ve arkadaşlarının yaptıkları bir diğer çalışmada, harman özelliklerine CA'nın etkisini araştırmak için PLA/TPS karışımlarına farklı oranlarda CA ilave edilmiştir. Yüksek performansa sahip PLA/TPS harmanları elde edebilmek için nişasta içinde hapsedilmiş olarak bulunan suyun tamamı uzaklaştırılmıştır. PLA/TPS miktarı ağırlıkça %50-50 oranında sabit tutulmuş, plastikleştirici olarak ağırlıkça %40 miktarında gliserin kullanılmış ve harmanlara ağırlıkça %0-4 miktarında CA ilave edilmiştir. Nişastanın plastikleştirilmesi ve PLA ile harmanlanması, tek vidalı ekstrüderde eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre harmanlara düşük miktarda CA ilave edildiğinde, PLA ve TPS'nin düşük miktarlarda depolimerize oldukları, bunun sonucunda da iki faz arasındaki dağılımın ve uyumluluğun arttığı, harmanların çekme dayanımı değerlerinin ve termal kararlılıklarının geliştiği belirtilmiştir. Bunun sebebinin ise CA varlığında PLA ve TPS'nin düşük miktarlarda depolimerizasyona uğramalarından kaynaklandığı belirtilmiştir [34].

Wang ve grubunun yaptıkları çalışmada, farklı doğal nişasta türleri ile PLA harmanlarının yaşlanma öncesi ve sonrası özellikleri incelenmiştir. Doğal nişasta türleri olarak buğday ve mısır nişastası kullanılırken, uyumlaştırıcı olarak MDI kullanılmıştır. Harmanlama işleminden önce doğal nişasta türleri kurutularak bünyelerindeki nem uzaklaştırılmıştır. Ağırlıkça %50 oranında doğal nişasta ilavesi ile hazırlanan PLA/nişasta harmanlarına uyumlaştırıcı etkisinin gözlenebilmesi için ağırlıkça %0,5 oranında MDI eklenmiştir. Numunelerin DSC analizleri sonucunda, MDI içermeyen harmanların gevşeme entalpisi değerlerinin ilk 90 gün içinde hızla azaldığı gözlenmiştir. Bu durumun, MDI içermeyen örneklerin ilk 90 günlük periyot içinde hızla yaşlandıklarının göstergesi olduğu belirtilmiştir. MDI içeren harmanların yaşlanma hızlarının, MDI içermeyen harmanlara göre daha yavaş olduğunu belirtmişlerdir. DSC analizi sonucu elde edilen bu durum, harmanların mekanik özelliklerini de etkilediği belirtilmiştir. MDI içermeyen harmanların mekanik özelliklerinin yaşlanma sonucu hızla düştüğü, MDI içeren örneklerin mekanik

özelliklerinin ise yaşlanma sonucunda daha az derecede azaldığı belirtilmiştir. Numunelerin SEM görüntülerinin incelenmesi sonucunda, MDI içermeyen harmanlarda yaşlanma sonucunda nişasta granüllerinin kendi aralarında kümeleştikleri, MDI içeren harmanlarda ise yaşlanma sonucunda morfolojide önemli bir değişiklik olmadığı belirtilmiştir. MDI içermeyen örneklerde yaşlanmanın ardından nişasta granüllerinin kendi aralarında kümeleşmeye başlamaları, mekanik özelliklerin düşmesinin en önemli sebebi olduğu belirtilmiştir. MDI içeren harmanların yaşlanma süresince daha az miktarda su absorbe ettikleri de belirtilmiştir [67].

Literatürde PLA ile nişasta fazları arasındaki uyumun geliştirilmesine yönelik farklı çalışmalar da bulunmaktadır. Bu çalışmalara; PLA/TPS harmanlarına plastikleştirici olarak trietil sitrat ve uyumlaştırıcı olarak metilendifenil diizosiyonatın bir arada eklenmesi [68], uyumlaştırıcı olarak peroksit türevlerinin ilave edilmesi [69], amiloz moleküllerine PLA moleküllerinin aşılanması [69], PLA moleküllerine maleik anhidrit aşılanması [70-72], uyumlaştırıcı olarak epoksi-stiren-akrilik kopolimeri kullanılması [72], PLA/TPS harmanına maleik anhidrit ve peroksit türevlerinin aynı anda ilave edilmesi [36] örnek olarak verilebilir.

Literatürde yer alan çalışmalarda, PLA/TPS harmanlarının özelliklerine tek başına CA veya tek başına izosiyonat esaslı uyumlaştırıcıların etkilerinin incelendiği gözlenmiştir. Bununla birlikte harmanların darbe dayanımlarının tek başına CA veya tek başına izosiyonat esaslı uyumlaştırıcıların ilavesi ile nasıl değiştiğini açıklayan herhangi bir çalışma da bulunmamaktadır. Bu çalışmada; literatürde bulunan çalışmalara paralel olarak PLA/TPS harmanlarına tek başına CA veya tek başına izosiyonat esaslı uyumlaştırıcının etkilerinin incelenmesinin yanı sıra, CA ve izosiyonat esaslı uyumlaştırıcının birlikte kullanılması sonucunda harman özelliklerinin nasıl değiştiği de incelenmiştir. Bu çalışmanın literatürde yer alan çalışmalardan bir farkı da, tek başına CA, tek başına izosiyonat esaslı uyumlaştırıcı ve CA ile izosiyonat esaslı uyumlaştırıcının birlikte kullanılması sonucunda PLA/TPS harmanlarının darbe dayanımlarının nasıl değiştiğinin incelenmiş olmasıdır. Çalışmanın bir başka orijinal yönü ise, otomotiv sektöründe yaygın olarak kullanılan petrol kökenli polimer türlerinin mekanik özelliklerinin hedeflenmiş

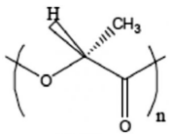
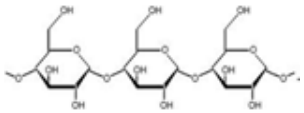
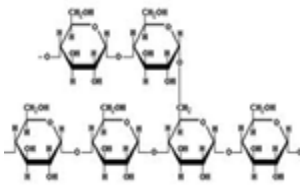
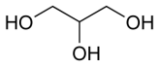
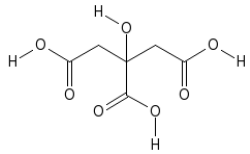
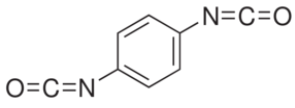
olmasıdır. Çalışmanın asıl amacı, otomotiv sektöründe yaygın olarak kullanılan petrol kökenli polimerlerin mekanik özelliklerini yakalayan ve tamamen biyobozunur olan polimer elde etmektir.

4. MALZEMELER VE YÖNTEM

4.1. Malzemeler

Çalışmada kullanılan malzemeler hakkında detaylı açıklama, 'Teorik Bilgi' başlığı altında yapılmıştır. Tablo 4.1'de ise kullanılan malzemelerin genel özellikleri, kimyasal formülleri, kimyasal yapıları ve temin edildikleri firmalar belirtilmiştir.

Tablo 4.1: Çalışma kapsamında kullanılan malzemelerin genel özellikleri, kimyasal yapıları ve temin edildikleri firmalar

Malzeme İsmi	**Temin Edilen Firma**	**Genel Özellikleri**	**Kimyasal Yapısı**	
Poli(laktik asit)	Cargill-Dow	Erime sıcaklığı = 150-155 ^{o}C Camsı geçiş sıcaklığı = ~60 ^{o}C M_A = 186000 g/mol		
Mısır nişastası	Cargill	Nem oranı = %10,5-13,5 M_A = 162,14 g/mol	Amiloz	
			Amilopektin	
Gliserin	Albar Kimya	M_A = 92,10 g/mol		
Sitrik asit	Merck Chemicals	M_A = 192,13 g/mol		
1,4-fenilen diizosiyonat	Sigma-Aldrich	M_A = 160,13 g/mol		

4.2. Yöntem

4.2.1. Numunelerin üretimi

4.2.1.1. Deneysel tasarım

Üç ana başlık altında toplanan çalışmanın ilk kısmında farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türleri elde edilmiştir. TPS eldesinde doğal mısır nişastasının plastikleştirilmesi amacıyla gliserin kullanılmıştır. Elde edilen TPS türlerinin bileşen oranları Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2: Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin bileşimleri

Numune Kodu	Doğal Nişasta Miktarı (Ağırlıkça %)	Gliserin Miktarı (Ağırlıkça %)	Sitrik Asit Miktarı (Ağırlıkça %)
TPS0	70	30	0
TPS1	70	30	1
TPS3	70	30	3
TPS5	70	30	5
TPS7	70	30	7
TPS10	70	30	10

Çalışmanın ilk kısmında, üçüncü bileşen olarak CA kullanılması durumunda ve artan CA miktarı ile TPS'nin özelliklerindeki değişim hakkında bilgi sahibi olmak amaçlanmıştır.

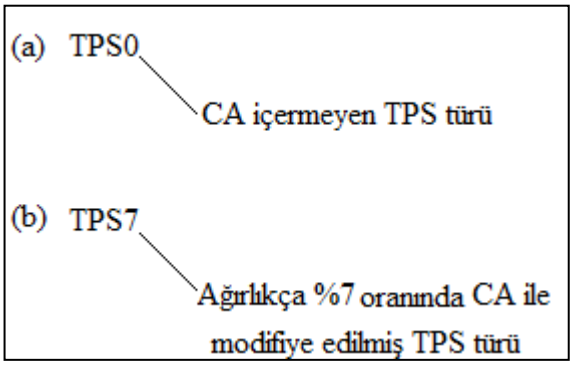
Çalışmanın ikinci kısmında, farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş her bir TPS türünün ağırlıkça %10, %20, %30, %40 ve %50 oranlarında ilavesi ile farklı PLA/TPS harmanları elde edilerek, harman özelliklerine TPS ve CA miktarı etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmanın son kısmında ise, farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş her bir TPS türünün ağırlıkça %10, %20, %30, %40 ve %50 oranlarında ilavesi ile elde edilen PLA/TPS harmanları arasından seçilen harmanlara uyumlaştırıcı olarak ağırlıkça %0,5, %1 ve %2 oranında 1,4-fenilen diizosiyonat (PDI) ilave edilmiştir.

Çalışma kapsamında PLA/TPS harmanlarında bulunan bileşenlerin harman özelliklerine etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında, PLA/TPS harman özelliklerine TPS ve CA miktarı incelenmiştir. Çalışmanın son kısmında ise, PLA/TPS harman özelliklerine tek başına CA'nın, tek başına PDI'nın ve CA ile PDI'nın birarada kullanılmasının etkileri araştırılmıştır.

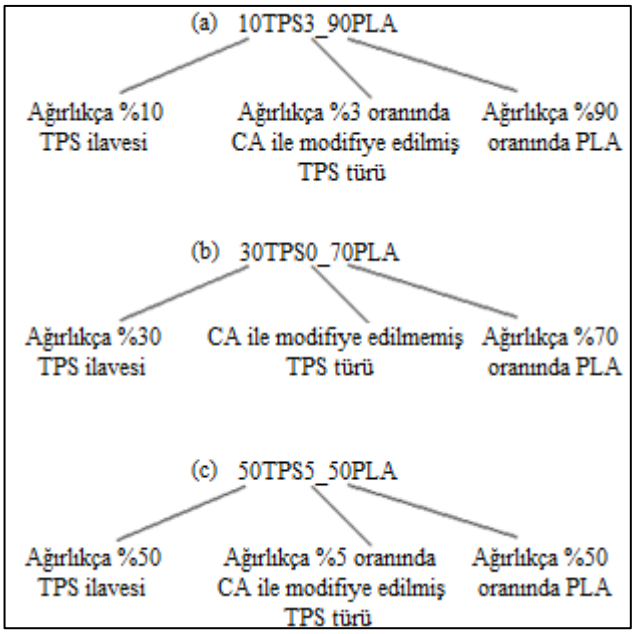
4.2.1.2. Numunelerin adlandırılması

Çalışma kapsamında elde edilen numunelerdeki bileşen oranlarının daha rahat anlaşılabilmesi amacıyla numuneler kodlandırılmıştır. Şekil 4.1'de çalışmanın ilk kısmında üretilen farklı TPS türlerinin kodlandırılmasına yönelik örnekler gösterilmiştir.



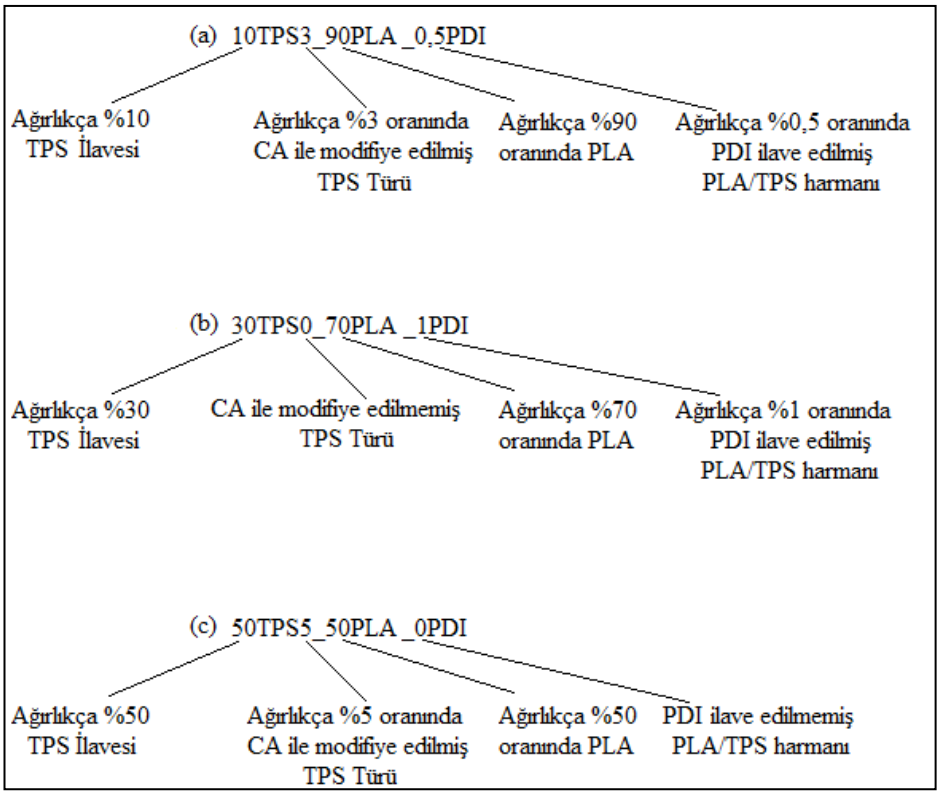
Şekil 4.1: Farklı TPS türlerinin kodlandırılmasına yönelik örnekler

Çalışmanın ikinci kısmında üretilen farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin farklı oranlarda ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının kodlandırılmasına yönelik örnekler Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: PLA/TPS harmanlarının kodlandırılmasına yönelik örnekler

Çalışmanın son kısmında üretilen uyumlaştırıcı (PDI) ilaveli PLA/TPS harmanlarının kodlandırılmasına yönelik örnekler ise Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3: Uyumlaştırıcı (PDI) takviyeli PLA/TPS harmanlarının kodlandırılmasına yönelik örnekler

4.2.1.3. Polimer harmanlama

Bu çalışmada, polimerlerin harmanlanması amacıyla DSM Xplore 15 ml Micro-compounder (mikro-harmanlayıcı) marka aynı yönde dönen çift vidalı dikey yönlü mini ekstrüder kullanılmıştır. Cihaz hakkında detaylı bilgi "Teorik Bilgi" başlığı altında sayfa 30'da verilmiştir.

Farklı TPS türlerinin hazırlanması esnasındaki proses koşulları; 100 rpm vida hızı, 150^{o}C kovan sıcaklığı ve 2 dakika alıkonma süresidir. PLA/TPS harmanlarının hazırlanması esnasındaki proses koşulları ise; 100 rpm vida hızı, 180^{o}C kovan sıcaklığı ve 3 dakika alıkonma süresidir.

4.2.1.4. Enjeksiyonlu kalıplama

Bu çalışmada enjeksiyonlu kalıplama cihazı olarak DSM Xplore 12 ml Injection Molding cihazı kullanılmıştır. Cihaz hakkında detaylı bilgi "Teorik Bilgi" başlığı altında sayfa 33'te verilmiştir. PLA/TPS harmanlarının kalıplanma esnasındaki proses koşulları; 8 bar kalıplama basıncı ve 180°C eriyik sıcaklığıdır.

4.2.2. Karakterizasyon

4.2.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Çalışma kapsamındaki diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri Mettler Toledo DSC1 Star System cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazın genel görünümü Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4: Çalışma kapsamında kullanılan Mettler Toledo DSC1 Star System Marka DSC cihazının genel görünümü

Farklı oranlarda CA ile takviye edilmiş TPS türlerinin termal analizleri esnasında 25^{o}C/dak, PLA/TPS harmanlarının termal analizleri esnasında ise 10^{o}C/dak'lık ısıtma hızları uygulanmıştır. Bütün numunelerin analizi 0 – 200 ^{o}C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Analizler esnasında sisteme 80 ml/dak hacimsel akış hızında azot ve 200 ml/dak hacimsel akış hızında kuru hava beslemesi gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerin ardından paket program yardımıyla numunelerin camsı geçiş sıcaklığı değerleri (T_g), soğuk kristallenme sıcaklığı değeleri (T_{cc}), erime sıcaklığı değerleri (T_m) ve bu geçişler esnasındaki entalpi değerleri (ΔH_m) değerleri değerlendirilmiştir.

4.2.2.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Harman bileşenleri arasında meydana gelen etkileşimlerin belirlenmesi amacıyla numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında ATR ünitesine sahip olan Perkin Elmer Spectrum 100 marka FTIR cihazı kullanılmıştır. Cihazın genel görünümü Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Analiz kapsamında her bir numunenin FTIR spektrumu, 12 tekrarın ortalaması alınarak elde edilmiştir. Ayrıca ATR aparatının sıkıştırma derecesindeki farklılıklardan kaynaklanan pik şiddetlerindeki değişimler, elde edilen spektrumların karşılaştırılması esnasında normalize edilmeleri ile ortadan kaldırılmıştır.



Şekil 4.5: Çalışma kapsamında kullanılan Perkin Elmer Spectrum 100 marka FTIR cihazının genel görünümü

4.2.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Çalışma kapsamında elde edilen TPS türlerinin artan CA miktarı ile morfolojilerindeki değişimin gözlenebilmesi ve PLA/TPS harmanlarının morfolojilerine CA ile PDI etkisinin gözlenebilmesi amacıyla, seçilen numunelerin SEM cihazı ile elde edilen görüntüleri değerlendirilmiştir. Granül halde bulunan TPS türlerinin SEM analizleri gerçekleştirilmeden önce, sıvı azot yardımıyla kırılan granüllerin kırılma yüzeyleri altın ile kaplanmıştır. PLA/TPS örneklerinin SEM analizleri ise, darbe testi için hazırlanan numunelerin kırılma yüzeylerinin altın ile kaplanması yoluyla gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan JEOL JSM-6335F marka SEM cihazının genel görünümü Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

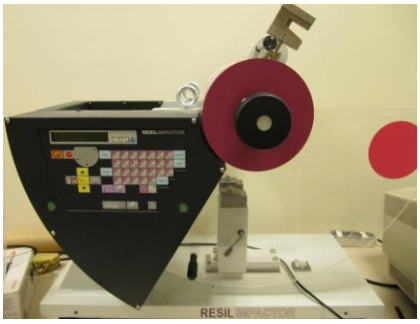


Şekil 4.6: Çalışma kapsamında kullanılan JEOL JSM-6335F marka SEM cihazının genel görünümü

4.2.2.4. Darbe testi

Numunelerin darbe dayanımı değerleri, Ceast Resil Impactor marka darbe testi cihazı ile elde edilmiştir (Şekil 4.7). Charpy düzeneğinde örnek yerleştirme bölgesine sahip

olan cihazda, 150 derecelik açı ile bırakılan 4J'luk sarkaç bulunmaktadır. Çalışma kapsamında analiz edilen bütün numunelere 45 derecelik açı ile 2 mm'lik çentik açılmıştır. Her bir harman türünden en az 5 paralel test yapılarak, ortalama değerleri raporlanmıştır.



Şekil 4.7: Çalışma kapsamında kullanılan Ceast Resil Impactor marka darbe testi cihazının genel görünümü

4.2.2.5. Çekme testi

Numunelerin çekme testi analizleri, 10 mm/dak çekme hızında, 5 kN yük hücresi ile işleyen Lloyd Instruments LRX Plus marka çekme cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.8). Oda sıcaklığında gerçekleştirilen testlerin ardından elde edilen gerilim-uzama eğrilerinden numunelerin çekme dayanımı (akma noktasındaki), kopma anındaki uzama ve Young's modülü değerleri paket program yardımıyla elde edilmiştir. Her bir harman türünden en az 5 paralel test yapılarak, ortalama değerleri raporlanmıştır.



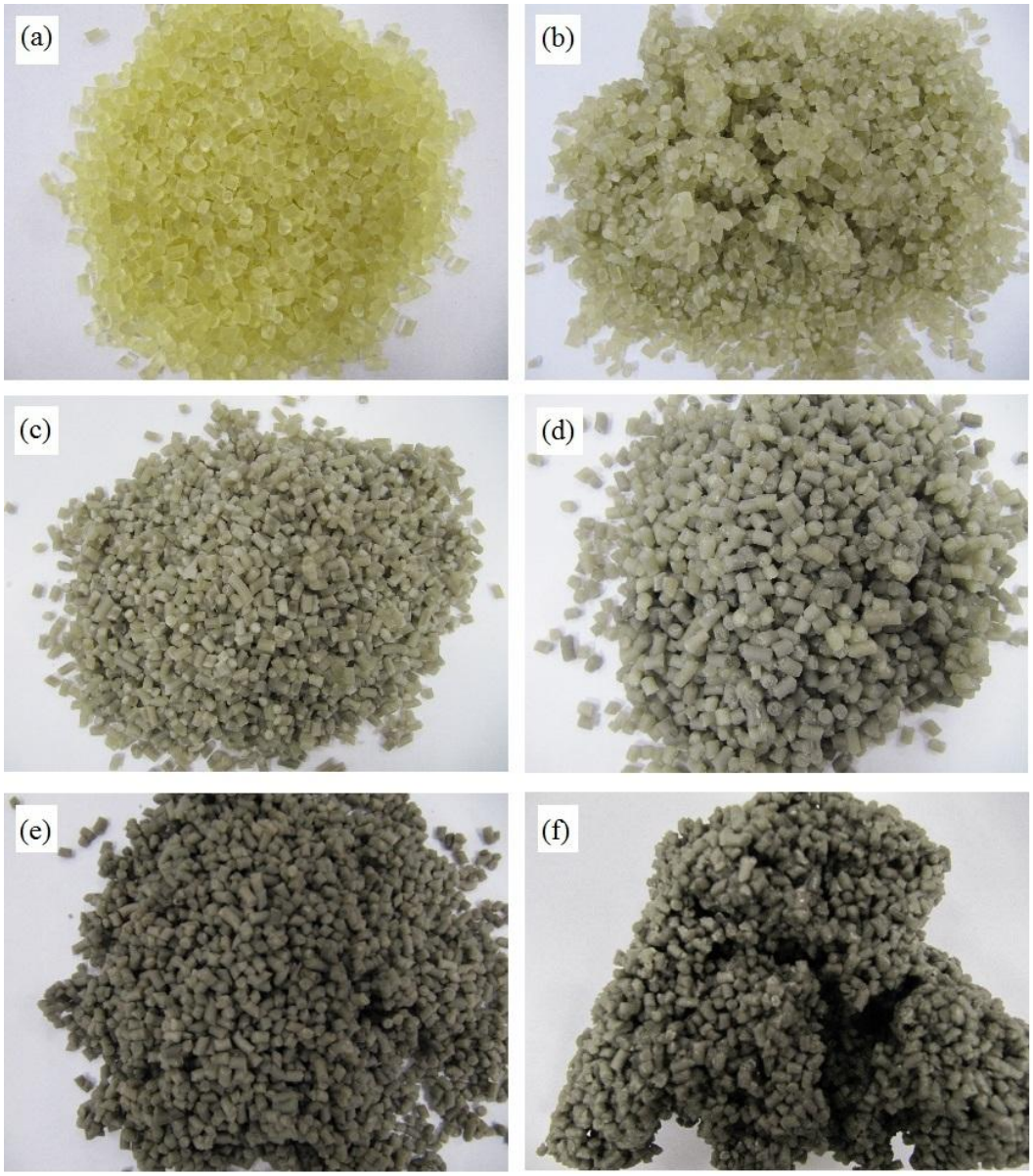
Şekil 4.8: Çalışma kapsamında kullanılan Lloyd Instruments LRX Plus marka çekme testi cihazının genel görünümü

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma kapsamında elde edilen bulgular üç ana bölümde ele alınmıştır. İlk bölümde, gliserin ile plastikleştirilmiş mısır nişastasının özellikleri üzerine farklı oranlarda ilave edilen CA'nın etkisi tartışılmıştır. İkinci bölümde, birinci bölümde tartışılan farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin PLA/TPS harmanları üzerindeki etkisi incelenmiştir. Üçüncü bölümde ise, PLA/TPS harmanlarının özellikleri üzerine uyumlaştırıcı olarak kullanılan 1,4-fenilen diizosiyonat'ın etkisi tartışılmıştır. Bu bölümde incelenen parametreler; PLA/TPS oranı, TPS içerisindeki CA miktarı ve 1,4-fenilen diizosiyonat miktarıdır

5.1. Gliserin ile Plastikleştirilmiş TPS'nin Özellikleri Üzerine Sitrik Asit (CA) Miktarının Etkisi

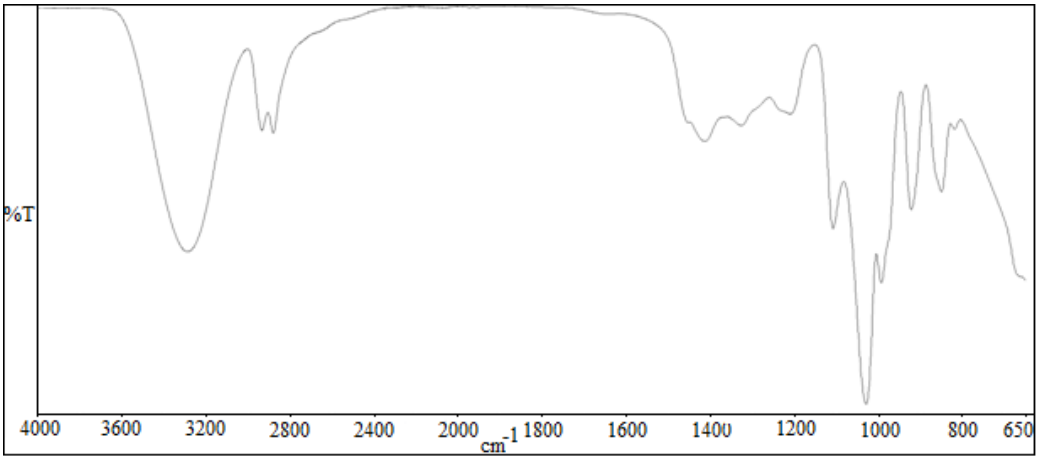
Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türleri, harmanlama işleminden sonra granül haline getirilmişlerdir. İlk göze çarpan nokta, Şekil 5.1'de de görülebileceği gibi artan CA miktarı (ağırlıkça %0-10 arası) ile TPS numunelerinin renginde koyulaşma meydana gelmesidir. Renkteki bu değişim, yapının kimyasal özelliklerinin CA miktarındaki artış ile değiştiğinin ilk göstergesidir.



Şekil 5.1: Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin görünümü (a) TPS0, (b) TPS1, (c) TPS3, (d) TPS5, (e) TPS7, (f) TPS10

Doğal mısır nişastasına plastikleştirici olarak ilave edilen gliserin ve CA'nın mısır nişastasının kimyasal yapısına etkisinin belirlenmesi için FTIR analizleri yapılmıştır.

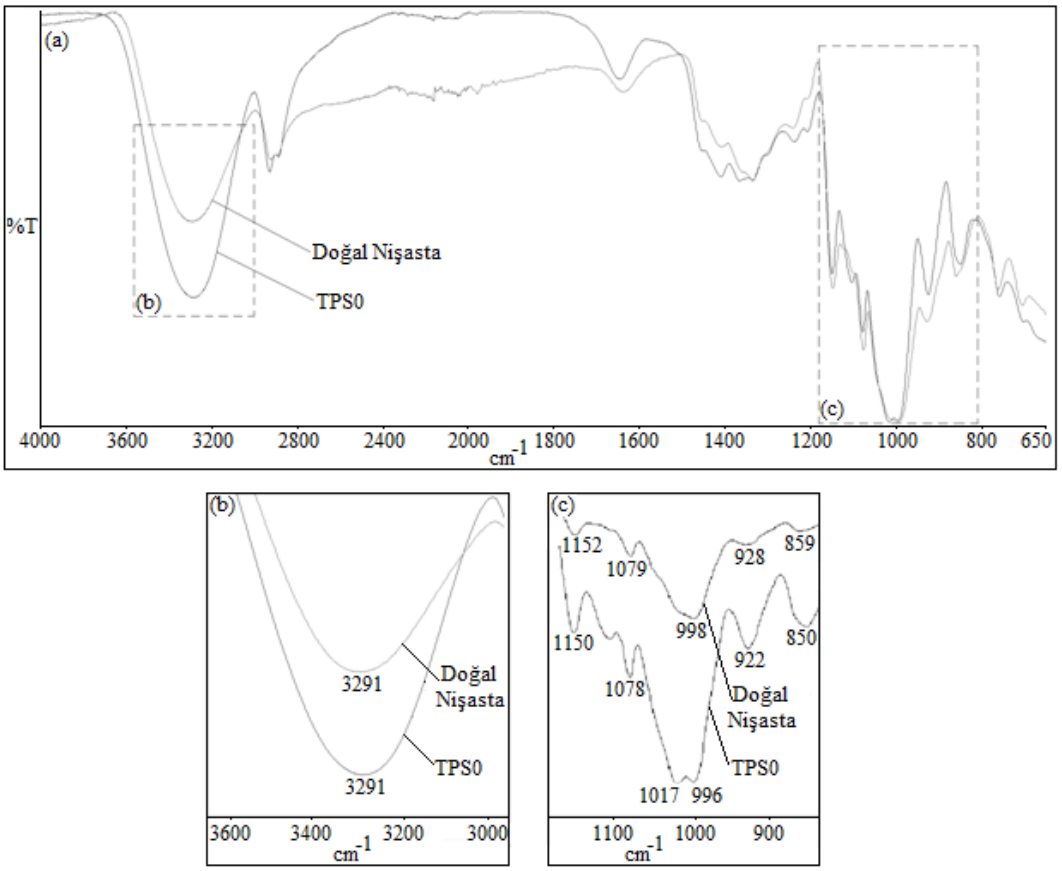
Doğal mısır nişastasının plastikleştirilmesi amacıyla kullanılan gliserinin FTIR spektrumu Şekil 5.2'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2: Gliserinin FTIR spektrumu

Doğal mısır nişastasının plastikleştirilmesi esnasında, nişasta molekülleri ile gliserin molekülleri arasında bir etkileşim meydana gelip gelmediğinin belirlenmesi amacıyla doğal mısır nişastası ve gliserin ile plastikleştirilmiş, ancak CA içermeyen TPS'nin (TPS0) FTIR spektrumları Şekil 5.3'te karşılaştırılmıştır. Karşılaştırılan spektrumlarda fark gözlenen bölgeler detaylandırılarak incelenmiştir.

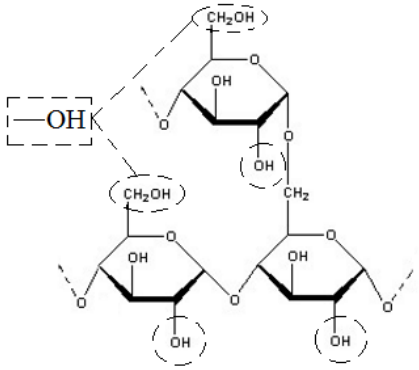
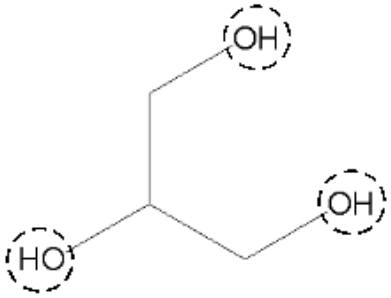
Mısır nişastasının plastikleştirilmesi amacıyla kullanılan gliserin molekülleri ile nişasta molekülleri arasında plastikleşme esnasında herhangi bir kimyasal etkileşim beklenmemektedir.



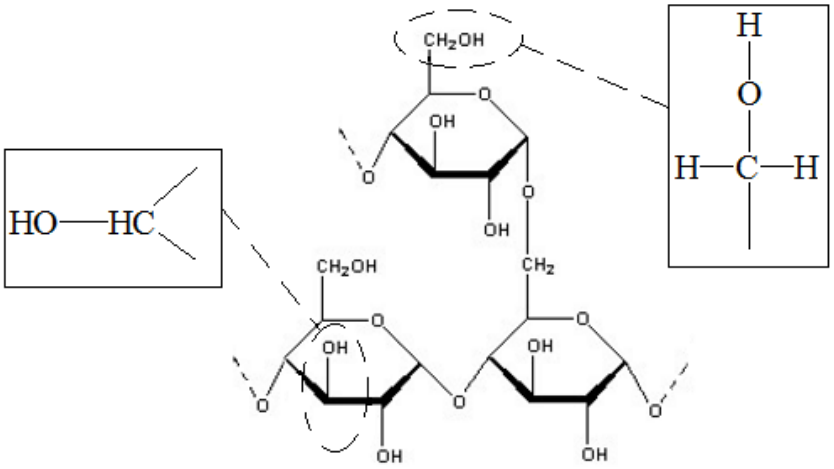
Şekil 5.3: Doğal mısır nişastası ile TPS0'ın FTIR spektrumlarının karşılaştırılması (a) Genel görünüm, (b) 3600-3000 cm^{-1} dalga boyu aralığının detaylı gösterimi, (c) 1200-850 cm^{-1} dalga boyu aralığının detaylı gösterimi

Şekil 5.3.(b)'de doğal mısır nişastası ile TPS0 numunesinin 3600-3000 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki spektrumları detaylandırılarak karşılaştırılmıştır. 3291 cm^{-1} dalga boyu değerinde gözlenen pik, –OH yapısındaki O–H bağının gerilme titreşimine aittir [73,74]. Doğal mısır nişastasının gliserin ile plastikleştirilmesinin ardından bu pikin şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Pik şiddetindeki artışın sebebi, gliserin moleküllerinde de –OH yapısının bulunmasıdır. 3291 cm^{-1} dalga boyu değerindeki pikin oluşmasına neden olan ve hem nişasta hem de gliserin moleküllerinde ortak olarak bulunan yapılar Tablo 5.1'de gösterilmiştir.

Tablo 5.1: 3291 cm^{-1} dalga boyu değerindeki pikin oluşmasına neden olan ve hem nişasta hem de gliserin moleküllerinde ortak olarak bulunan yapılar

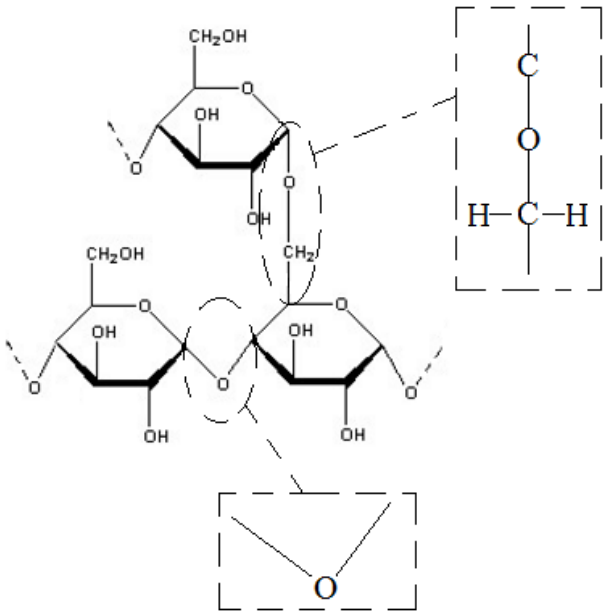
Dalga Boyu (cm^{-1})	**Pikin Oluşmasına Neden Olan Yapı**	**Pikin Türü**
3291	 Nişasta Molekülü	O – H titreşim gerilmesi
	 Gliserin Molekülü	

Şekil 5.3.(c)'de doğal mısır nişastası ile TPS0 numunesinin 1200-850 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki spektrumları karşılaştırılmıştır. 1152 ve 1079 cm^{-1} dalga boyu değerlerinde gözlenen pikler, doğal mısır nişastasının karakteristik pikleridir. Bu pikler, –C–O–H yapısındaki –C–O– bağının gerilme titreşimine aittir. Nişasta moleküllerinde bulunan ve bu dalga boyu değerlerindeki piklerin oluşmasına sebep olan yapılar Şekil 5.4'te gösterilmiştir. Doğal mısır nişastasının gliserin ile plastikleştirilmesinin ardından bu pikler daha düşük dalga boyu değerlerine kayarak 1150 ve 1078 cm^{-1} dalga boylarında gözlenmişlerdir. Wang ve grubunun yaptıkları çalışmada bu durum, doğal mısır nişastadaki –OH grupları ile gliserin moleküllerinde bulunan –OH grupları arasında meydana gelen hidrojen bağı etkileşimi ile açıklanmaktadır [75].



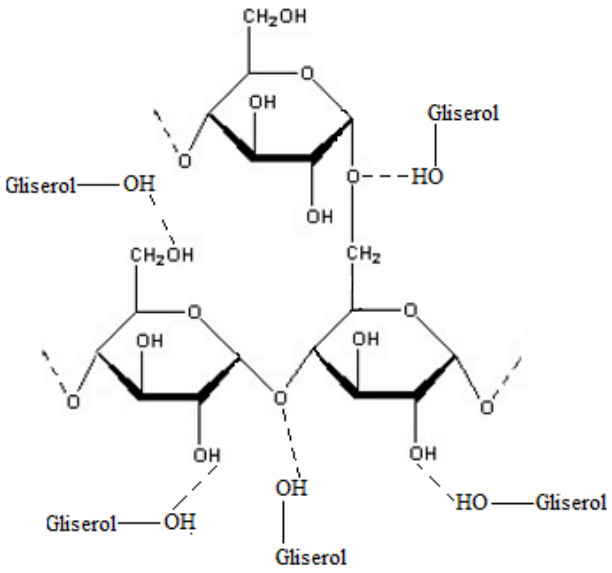
Şekil 5.4: FTIR spektrumunda 1152 ve 1079 cm^{-1} dalga boyu değerlerinde gözlenen piklerin oluşmasına sebep olan ve nişasta molekülüne özgü olan yapıların gösterimi

Şekil 5.3(c)'de 1017 ve 996 cm^{-1} dalga boyu değerlerinde gözlenen pikler ise doğal mısır nişastası moleküllerinde bulunan –C–O–C– yapısındaki –C–O– bağının gerilme titreşimine aittir. Bu piklere sebep olan yapılar ise Şekil 5.5'te gösterilmiştir. İncelenen bölgede doğal mısır nişastasına ait spektrumda 998 cm^{-1} dalga boyu değerinde omuz yapmış pikin tek bir tepe noktasının belirgin olduğu gözlenmiştir. Doğal mısır nişastasının gliserin ile plastikleştirilmesinin ardından bu bölgede omuz yapmış pikin iki tane belirgin tepe noktasına sahip olduğu ve doğal mısır nişastasında 998 cm^{-1} dalga boyu değerinde gözlenen pikin daha küçük dalga boyu değerlerine doğru kayarak 996 cm^{-1} dalga boyu değerinde pik verdiği gözlenmiştir. Wang ve grubu yaptıkları çalışmada bu durumun, gliserin moleküllerinde bulunan –OH gruplarındaki hidrojen ile doğal mısır nişastasında bulunan –C–O–C– yapılarındaki oksijen arasında hidrojen bağı etkileşimlerinin meydana geldiğinin bir göstergesi olduğunu belirtmişlerdir [75].



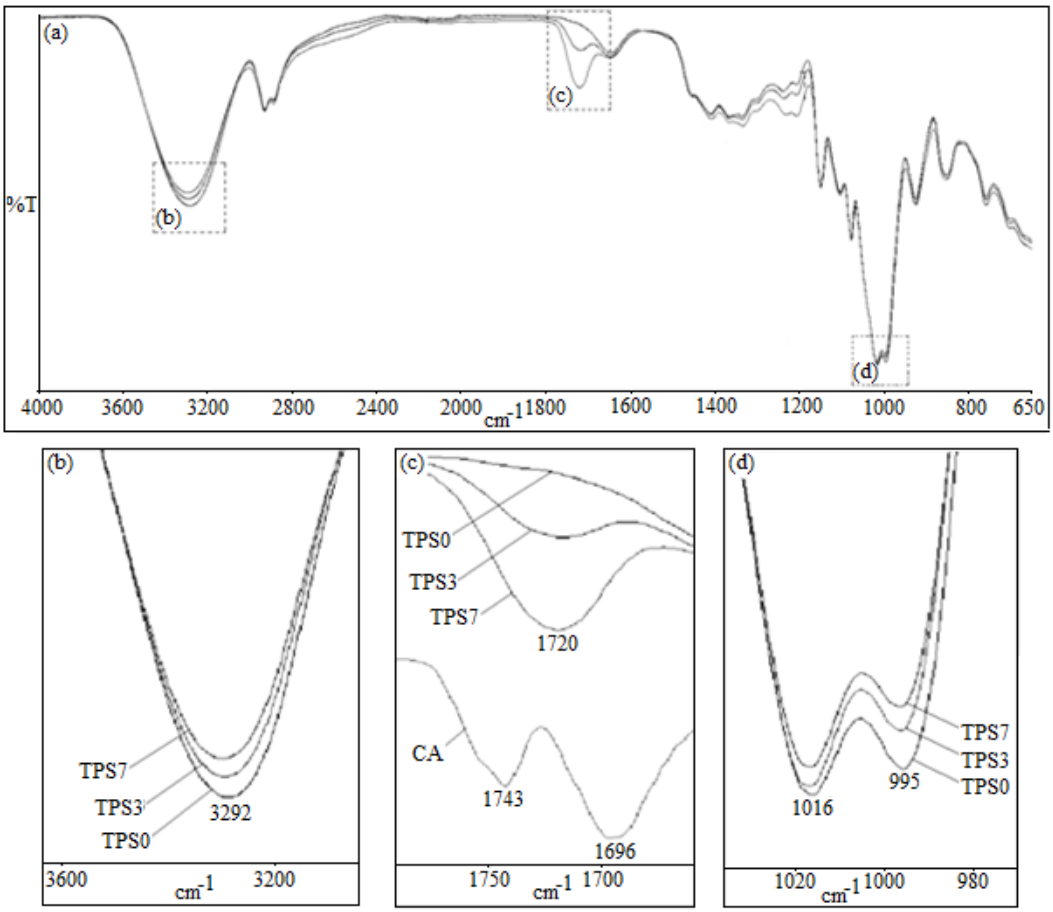
Şekil 5.5: FTIR spektrumunda 1017 ve 996 cm^{-1} dalga boyu değerlerinde gözlenen piklerin oluşmasına sebep olan ve nişasta molekülüne özgü olan yapıların gösterimi

Doğal mısır nişastası ile TPSO'ın FTIR spektrumlarının karşılaştırılması sonucunda, harmanlama esnasında gliserin moleküllerinde bulunan –OH grupları ile nişasta moleküllerinde bulunan –C–O–C– ve –C–O–H yapıları arasında hidrojen bağı etkileşiminin meydana geldiği sonucuna ulaşılmıştır. Doğal mısır nişastası ve gliserin molekülleri arasında meydana gelen hidrojen bağı etkileşimi Şekil 5.6'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.6: Nişasta molekülleri ile gliserin molekülleri arasında meydan gelen hidrojen bağı etkileşiminin şematik gösterimi

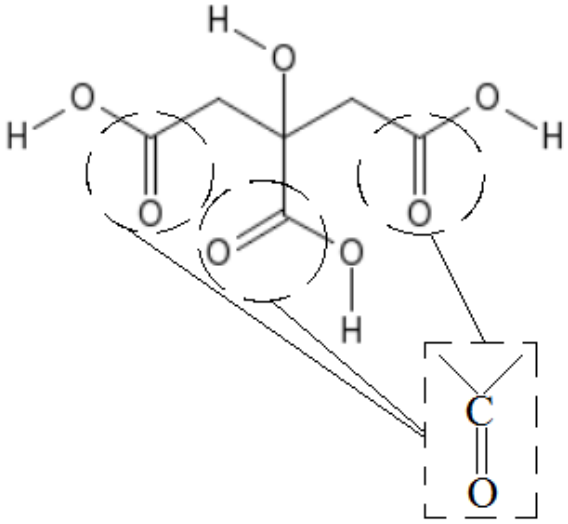
TPS türlerine ilave edilen CA'nın etkisinin incelenmesi amacıyla farklı oranlarda (ağırlıkça %0, %3 ve %7 oranlarında) CA ile modifiye edilmiş TPS numunelerinin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 5.7'de gösterilmiştir. Karşılaştırılan spektrumlarda fark gözlenen bölgeler detaylandırılarak incelenmiştir.



Şekil 5.7: Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması (a) Genel görünüm, (b) 3600-3000 cm^{-1} dalga boyu aralığının detaylı gösterimi (CA için de spektrumun ilgili bölgesi gösterilmiştir), (c) 1800-1650 cm^{-1} dalga boyu aralığının detaylı gösterimi, (d) 1040-960 cm^{-1} dalga boyu aralığının detaylı gösterimi

Şekil 5.7.(b)'de farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin 3600-3000 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki spektrumları detaylandırılarak karşılaştırılmıştır. 3292 cm^{-1} dalga boyu değerinde gözlenen pik –OH bağının gerilme titreşimine aittir [73,74]. –OH gruplarının hem doğal mısır nişastası, hem de gliserin moleküllerinde bulunmasına rağmen, artan CA miktarı ile bu pikin şiddeti azalmaktadır, diğer bir deyişle yapıdaki –OH gruplarının miktarı azalmaktadır. Bu durum, harmandaki CA miktarının artması ile nişasta veya gliserin moleküllerindeki –OH gruplarının CA ile tepkimeye girerek harcandığının göstergesidir.

Şekil 5.7.(c)'de farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin 1800-1650 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki spektrumları detaylandırılarak karşılaştırılmıştır. Saf CA'da gözlenen 1696 cm^{-1} dalga boyu değerindeki pik, karboksilik asit gruplarında bulunan C=O bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. CA molekülünde bulunan ve bu pikin oluşmasına sebep olan gruplar Şekil 5.8'de gösterilmiştir.

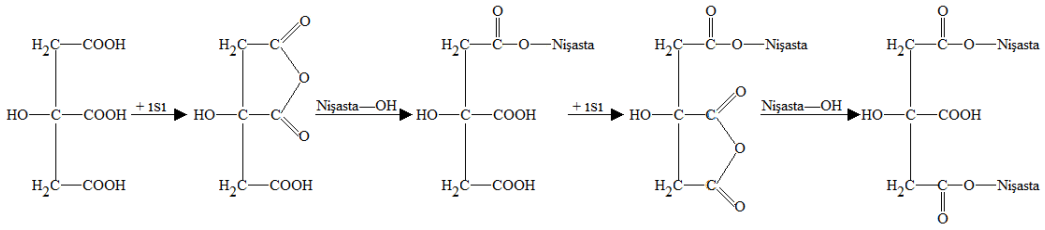


Şekil 5.8: CA'nın FTIR spektrumunda 1696 cm^{-1} dalga boyundaki pikin oluşmasına sebep olan yapıların gösterimi

1743 cm^{-1} dalga boyu değerinde gözlenen pik ise, karboksilik asit gruplarının birbirlerine çok yakın konumlanması sonucu oluşturdukları ikili asit yapıları (diacid) veya çoklu asit yapılarından (polyatomic) kaynaklanmaktadır [20]. Saf CA'da gözlenen bu pikler TPS harmanlarında gözlenmemiştir. Buradan hareketle, CA'nın harmanlarda moleküler seviyede karıştığı sonucu çıkartılabilmektedir. CA içermeyen TPS harmanında (TPS0) herhangi bir pik gözlenmezken, CA içeren TPS harmanlarında 1720 cm^{-1} dalga boyunda yeni bir pik gözlenmiştir. Artan CA miktarı ile daha da belirgin hale gelen bu pik, CA ile nişasta moleküllerinin esterleşmesi sonucu oluşan ester gruplarındaki C=O bağının titreşim gerilmesine aittir [20].

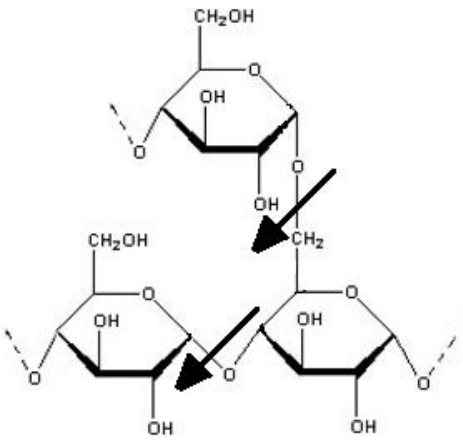
Ma ve grubu da yaptıkları çalışmada benzer sonuçları elde ederek CA ile TPS'nin esterifikasyon tepkimesi gerçekleştirdiğini belirtmişlerdir. Harmanlama esnasında sıcaklığın etkisiyle CA moleküllerinde anhidrit yapılarının meydana geldiğini, daha sonra bu anhidrit yapıları ile nişasta moleküllerinde bulunan –OH grupları arasında

reaksiyon meydana geldiği öne sürülmüştür [63]. Bu reaksiyon mekanizması Şekil 5.9'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.9: Nişasta molekülleri ile CA molekülleri arasında gerçekleşen esterifikasyon reaksiyonunun mekanizması [63]

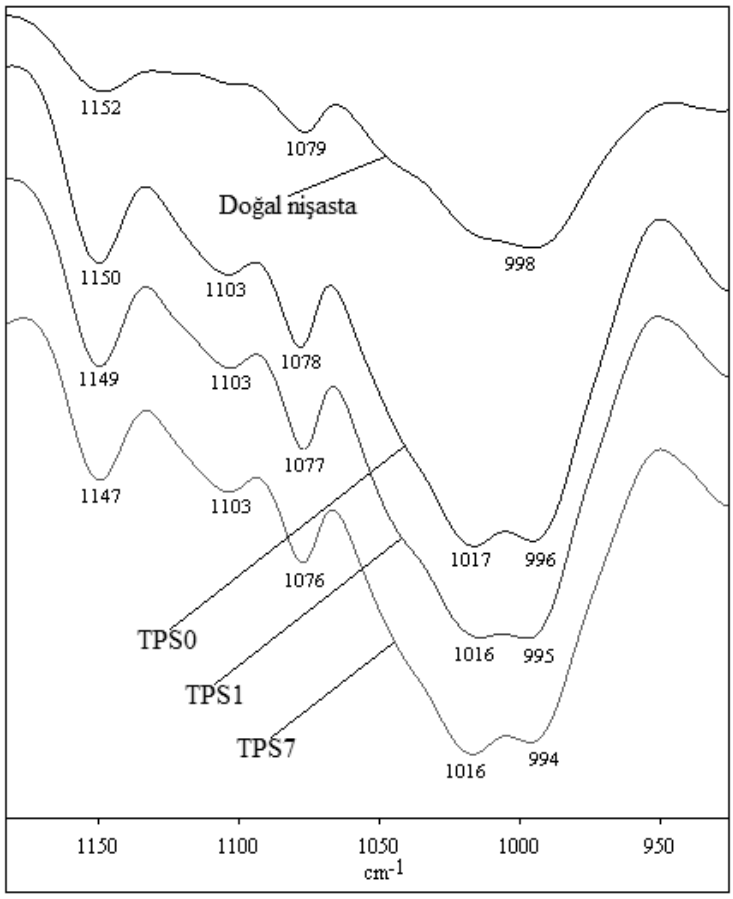
Şekil 5.7.(d)'de farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin 1040-960 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki spektrumları detaylandırılarak karşılaştırılmıştır. 1016 ve 995 cm^{-1} dalga boyu değerlerinde gözlenen pikler nişasta moleküllerinde bulunan –C–O–C– gruplarındaki –C–O– bağının gerilme titreşimine aittir. TPS harmanlarındaki CA miktarındaki artış ile bu piklerin şiddetleri azalmaktadır. Bu da, yapıdaki –C–O–C– bağ miktarının azaldığını göstermektedir. Bu durum, artan CA miktarı ile nişasta moleküllerinde bulunan –C–O–C– yapılarında meydana gelen asit hidrolizi ile açıklanmaktadır [20]. CA'nın etkisinden dolayı nişasta moleküllerinde asit hidrolizinin meydana geldiği noktalar Şekil 5.10'da gösterilmiştir.



Şekil 5.10: CA etkisinden dolayı nişasta zincirlerinde meydana gelen asit hidrolizi

Şekil 5.11'de doğal mısır nişastası ile farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin 1200-900 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki FTIR spektrumları detaylandırılarak karşılaştırılmıştır. Doğal mısır nişastasının karakteristik pikleri;

1152, 1079 ve 998 cm^{-1} dalga boyu değerlerinde gözlenen piklerdir. 1152 ve 1079 cm^{-1} dalga boylarında gözlenen pik, nişasta moleküllerinde bulunan –C–O–H yapısındaki –C–O– bağının titreşim gerilmesinden kaynaklanmaktadır [28,34]. Nişasta moleküllerinde bulunan ve 1152 ile 1079 cm^{-1} dalga boylarında pik oluşmasına neden olan yapılar Şekil 5.4'te gösterilmiştir. Doğal mısır nişastasının plastikleştirilmesi ve artan CA miktarı ile bu piklerin daha küçük dalga boyu değerlerine doğru kaydıkları gözlenmiştir. Bu durum, nişastadaki –OH gruplarının hidrojen bağı yaptıklarının ve artan CA miktarı ile bu hidrojen bağlarının daha güçlü hale geldiğinin bir göstergesidir. Literatürdeki çalışmalarda da benzer sonuçların elde edildiği belirtilmiştir [28,34].



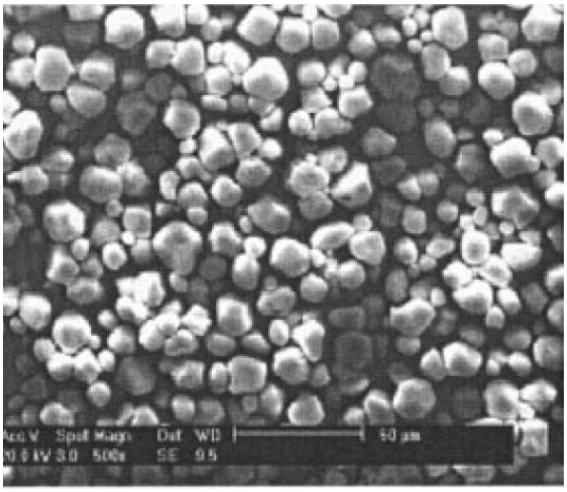
Şekil 5.11: Doğal mısır nişastası ve farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin 1200-900 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki detaylandırılmış FTIR spektrumlarının karşılaştırması

Doğal mısır nişastasında 998 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen pik ise, nişasta moleküllerinde bulunan –C–O–C– yapısındaki –C–O– bağının titreşim gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Nişasta moleküllerinde bulunan ve 998 cm^{-1} dalga

boyu değerinde pik oluşmasına neden olan yapılar Şekil 5.5'te gösterilmiştir. Bu bölgede bulunan ve omuz yaparak tek bir tepe noktası belirgin olan pik, doğal mısır nişastasının gliserin ile plastikleştirilmesinin ardından yerini iki tepe noktası da belirgin olan pike bırakmıştır. Artan CA miktarı ile de, bu pikler daha belirgin hale gelmişlerdir ve daha küçük dalga boyu değerlerine doğru kaymışlardır. Bu durum, gliserindeki –OH gruplarında bulunan hidrojen ile nişastadaki C–O–C yapılarında bulunan oksijen arasında gerçekleşen hidrojen bağı etkileşimleri ile açıklanmaktadır [28,34]. Artan CA miktarı ile piklerin daha düşük dalga boyu değerlerine doğru kayması ise, gerçekleşen bu hidrojen bağı etkileşimlerinin daha da güçlü hale geldiklerini göstermektedir [28,34].

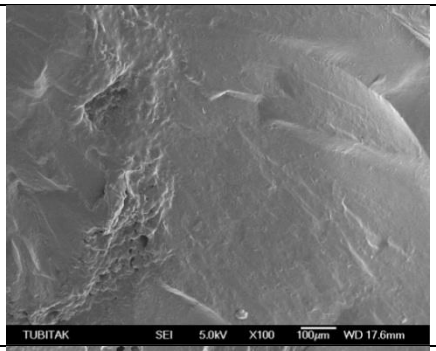
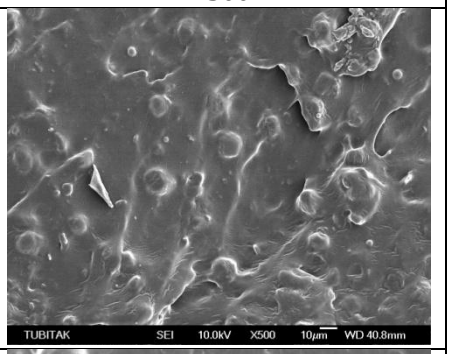
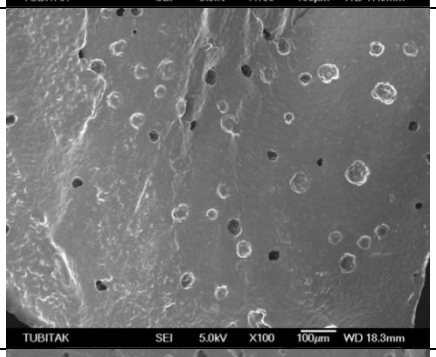
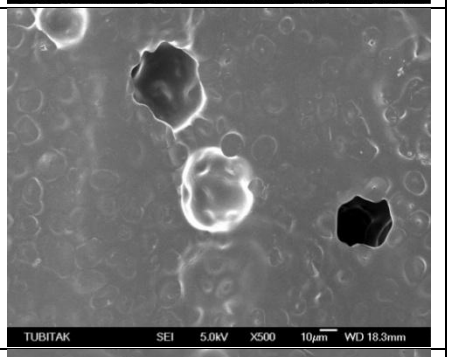
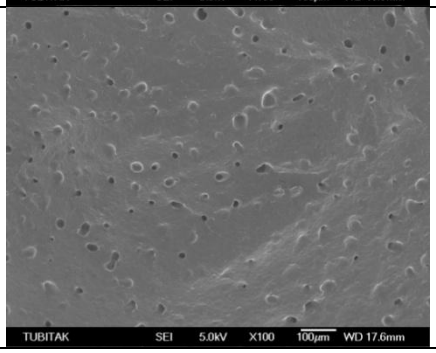
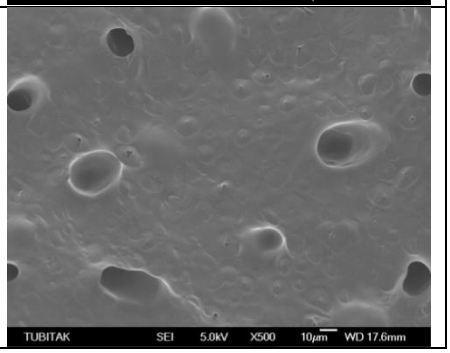
Doğal mısır nişastasının ve farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması ile; (i) nişastanın plastikleştirilmesi esnasında gliserin molekülleri ile nişasta molekülleri arasında hidrojen bağı etkileşimlerinin meydana geldiği, (ii) nişastanın plastikleştirilmesine CA'nın olumlu etkisinin olduğu, nişasta molekülleri ile CA molekülleri arasında esterifikasyon reaksiyonunun meydana geldiği, (iii) aynı anda CA'nın asidik özelliğinden dolayı nişasta zincirlerinde asit hidrolizi meydana geldiği sonuçları elde edilmiştir.

TPS türlerine ilave edilen CA'nın TPS'nin morfolojisi üzerindeki etkisinin araştırılması amacıyla, farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin kriyojenik olarak kırılarak hazırlanan kırılma yüzeyi SEM görüntüleri karşılaştırılmıştır. Şekil 5.12'de doğal mısır nişastasının literatürden alınmış SEM görüntüsü gösterilmiştir. Mısır nişastası doğal halde iken boyutları yaklaşık 2-3 mikron olan tanelerden oluşmaktadır.



Şekil 5.12: Doğal mısır nişastasının SEM görüntüsü [75]

Şekil 5.13'teki farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, doğal mısır nişastasının tanecikler halindeki yapısının plastikleştirme işleminden sonra belirgin şekilde bozularak sürekli bir yapıya dönüştüğü görülmektedir. Plastikleştirme sonucu şişen ve tanecikli yapısını kaybeden nişasta fraksiyonu matrisi oluşturmakta, plastikleştiricinin şişiremediği tanecikler ise bu matris içerisinde dağılmaktadırlar. CA miktarındaki artış ile tanecikli yapının büyük oranda bozularak, iç yapının homojen bir hal aldığı görülebilmektedir. FTIR çalışmasında da bahsedilen asit hidrolizi olayı neticesinde, CA'nın nişasta moleküllerinin moleküler ağırlık değerlerinin azalmasını sağlayarak gliserinin plastikleştirme etkinliğini arttırdığı söylenebilmektedir.

NUMUNE KODU	BÜYÜTME ORANI	
	X100	X500
TPS0		
TPS3		
TPS7		

Şekil 5.13: Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin SEM görüntüleri

Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin DSC analizleri sonucu elde edilen camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri Tablo 5.2'de gösterilmiştir. Numunelerin karşılaştırmalı DSC eğrileri ise EK.A'da gösterilmiştir.

Artan CA miktarı ile TPS türlerinin T_g değerleri azalmaktadır. CA miktarı yüksek olan örneklerin T_g değerleri oda sıcaklığına yaklaştığı için, depolama esnasında yumuşak ve esnek bir halde bulunmaktadırlar. CA'nın asidik etkisinden dolayı nişasta moleküllerinde asit hidrolizi meydana gelmekte ve nişasta zincirlerinin moleküler ağırlık değerleri azalmaktadır. Molekül ağırlığı düşük olan zincirlerin arasına plastikleştirici olarak gliserin moleküllerinin nüfuz etme derecesi artmaktadır.

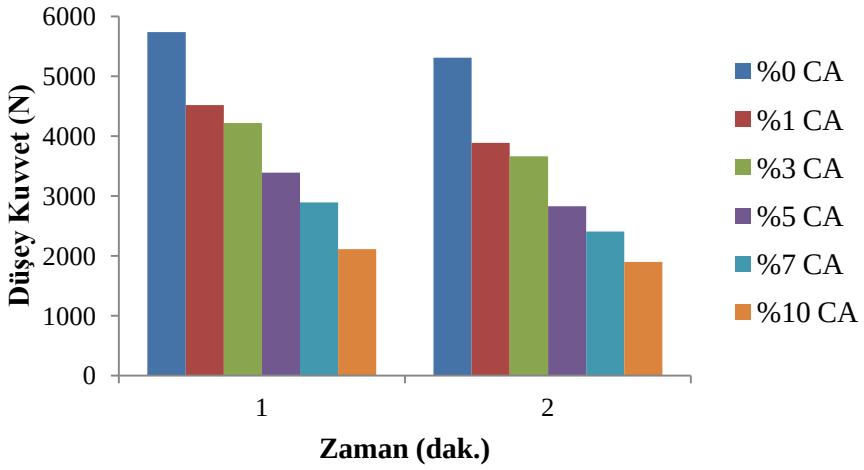
Bu sebepten dolayı da CA miktarındaki artış ile TPS numunelerinin T_g değerleri azalmaktadır.

Tablo 5.2: Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin camsı geçiş sıcaklığı değerleri

Numune Kodu	**CA Miktarı (Ağırlıkça %)**	**Camsı Geçiş Sıcaklığı (T_g) Değeri (^oC)**
TPS0	0	84,3
TPS1	1	52,8
TPS3	3	51,1
TPS5	5	49,9
TPS7	7	47,2
TPS10	10	39,8

Farklı TPS türlerinin mikro karıştırıcıda harmanlanması esnasında 1. ve 2. dakikalar sonunda anlık olarak elde edilen düşey kuvvet değerlerinin karşılaştırılması Şekil 5.14'te gösterilmektedir. Yapılan çalışma kapsamında elde edilen düşey kuvvet değerlerinin malzemenin viskozitesi ile alakalı olduğu "Teorik Bilgi" başlığı altında sayfa 32'de detaylı olarak açıklanmıştır.

TPS türlerinin düşey kuvvet değerleri, diğer bir deyişle viskoziteleri, artan CA miktarı ile azalmaktadır. Bunun sebebi, CA'nın asidik özelliğinden dolayı nişasta moleküllerinde meydana gelen asit hidrolizi sonucunda nişasta zincirlerinin moleküler ağırlık değerlerinin azalmış ve bu sayede gliserin ile plastikleşme derecelerinin artmış olmasıdır. Bunun yanı sıra 1. ve 2. dakikalar sonunda elde edilen değerler karşılaştırıldığında, gerek kayma incelmesi gerekse asit hidrolizi reaksiyonunun zamanla dönüşümünün artması sebebiyle düşey kuvvet (viskozite) değerinde düşüş de gözlenmektedir.

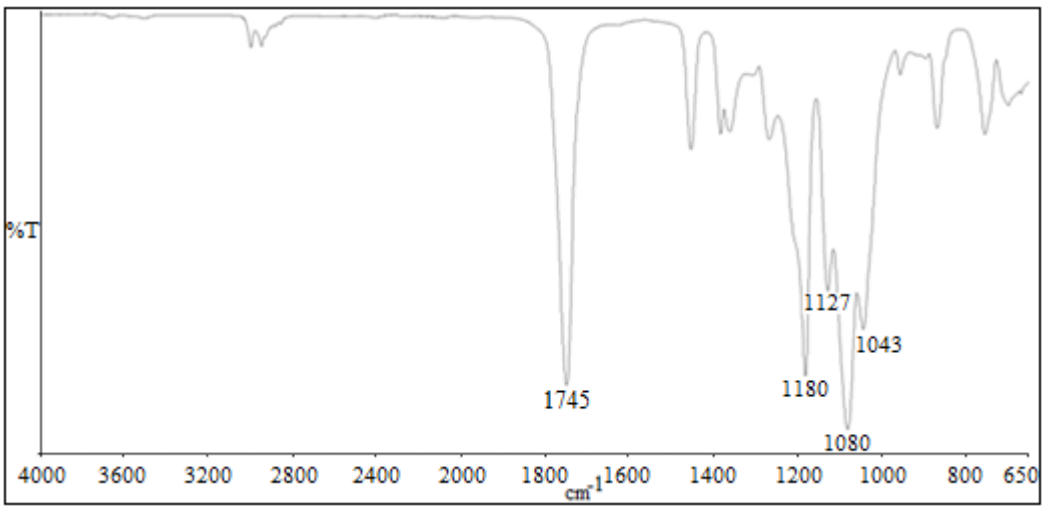


Şekil 5.14: Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin zamana bağlı düşey kuvvet değerleri

5.2. PLA/TPS Harmanlarının Özelliklerine TPS ve CA Miktarının Etkisi

Bu bölümde farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin farklı oranlarda PLA'ya ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının morfolojik, mekanik ve termal özellikleri üzerine CA ve TPS miktarının etkisi incelenmiştir.

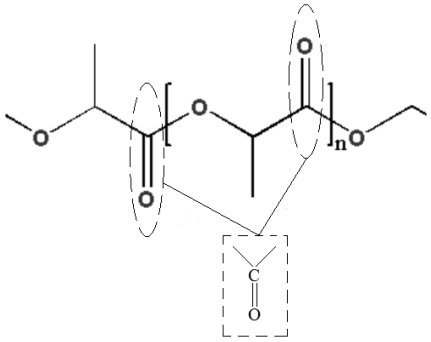
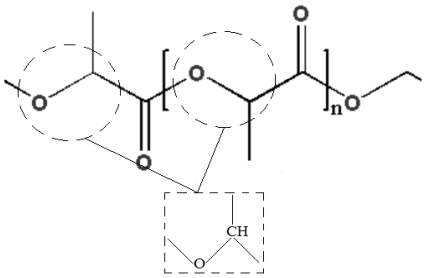
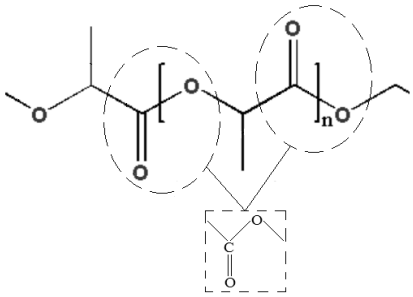
Harmanlama esnasında bileşenler arasında herhangi bir etkileşim olup olmadığının belirlenmesi için numunelerin FTIR spektrumları karşılaştırılmıştır. Saf PLA'nın FTIR spektrumu Şekil 5.15'te gösterilmiştir.



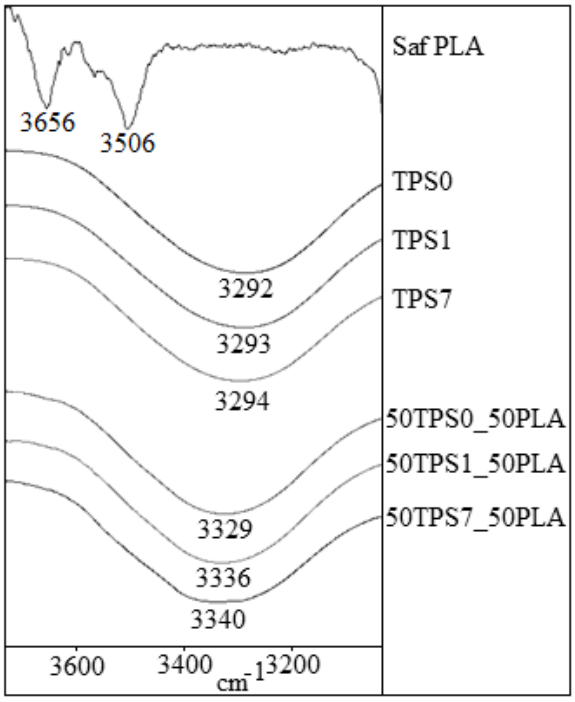
Şekil 5.15: Saf PLA'nın FTIR spektrumu

Saf PLA'nın spektrumuna ait karakteristik pik değerleri ve bu piklerin oluşmasına neden olan yapılar Tablo 5.3'te gösterilmiştir.

Tablo 5.3: Saf PLA'nın spektrumuna ait karakteristik pik değerleri ve bu piklerin oluşmasına neden olan yapılar

Dalga Boyu (cm^{-1})	**Pikin Oluşmasına Neden Olan Yapı**	**Pikin Türü**
1745		C=O titreşim gerilmesi
1180		C – O titreşim gerilmesi
1127 1080 1043		C – O titreşim gerilmesi

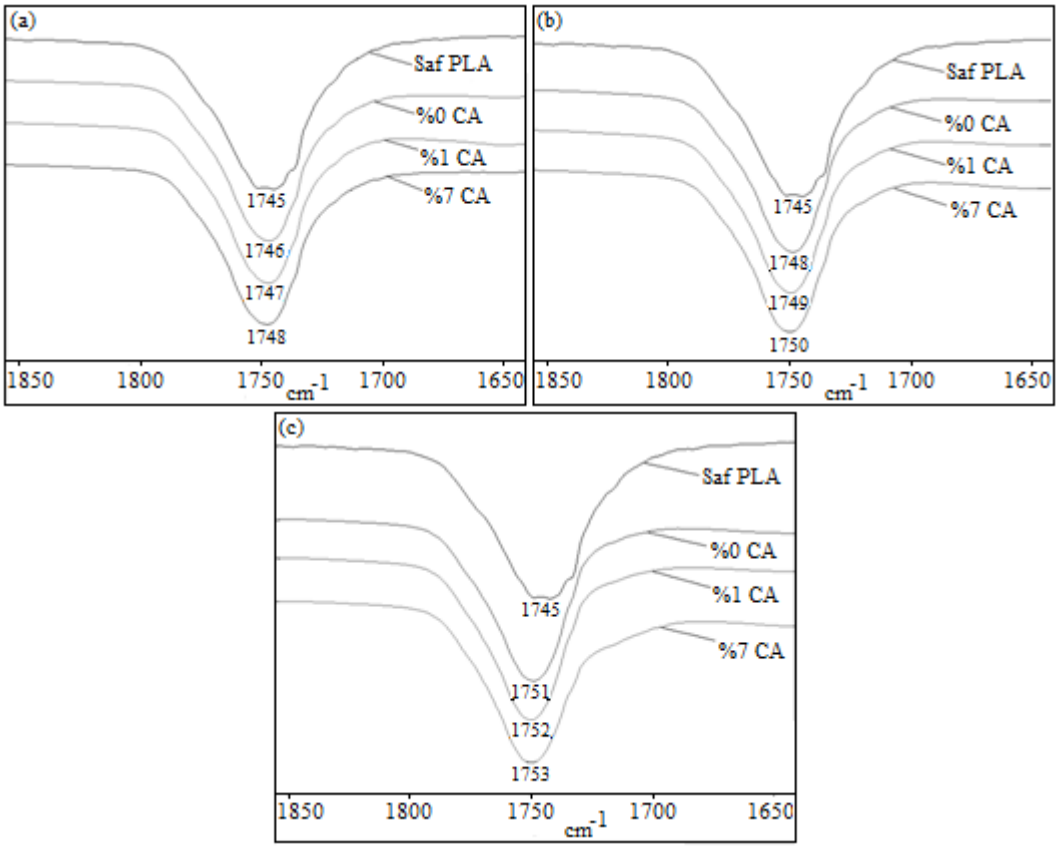
Saf PLA, farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türleri ve farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ağırlıkça %50 oranında bulunduğu PLA/TPS harmanlarının 3600-2800 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki detaylandırılmış FTIR spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 5.16'da gösterilmiştir.



Şekil 5.16: Saf PLA, farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türleri ve farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ağırlıkça %50 oranında bulunduğu PLA/TPS harmanlarının 3600-3200 cm^{-1} aralığındaki detaylandırılmış FTIR spektrumlarının karşılaştırılması

Şekil 5.16'daki detaylandırılmış FTIR spektrumunda 3600-3200 cm^{-1} dalga boyu aralığında gözlenen piklerin oluşma nedeni, –OH gruplarındaki O–H bağının gerilme titreşimidir [73,74]. Saf PLA'da bu pikler 3656 ve 3506 cm^{-1} dalga boyu değerlerinde gözlenirken, TPS türlerinde 3292 cm^{-1} dalga boyu civarında pik gözlenmiştir. Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ağırlıkça %50 oranında ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının FTIR spektrumlarında ise bu pikin belirgin bir şekilde daha büyük dalga boyu değerlerine doğru kaydığı gözlenmiştir. Pikin daha büyük dalga boylarına doğru kayma derecesi, artan CA miktarı ile daha da belirgin hale gelmiştir. Bu durum; harmanlama esnasında PLA ile TPS fazları arasında etkileşim meydana geldiğinin, bu etkileşimde nişasta moleküllerinde bulunan –OH grupların aktif rol oynadıklarının ve artan CA miktarı ile fazlar arasında gerçekleşen etkileşim derecesinin arttığının göstergesidir.

Saf PLA ve farklı oranlarda CA içeren TPS türlerinin ilavesi ile hazırlanmış PLA/TPS harmanlarının 1850-1650 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki detaylandırılmış FTIR spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 5.17'de gösterilmiştir.



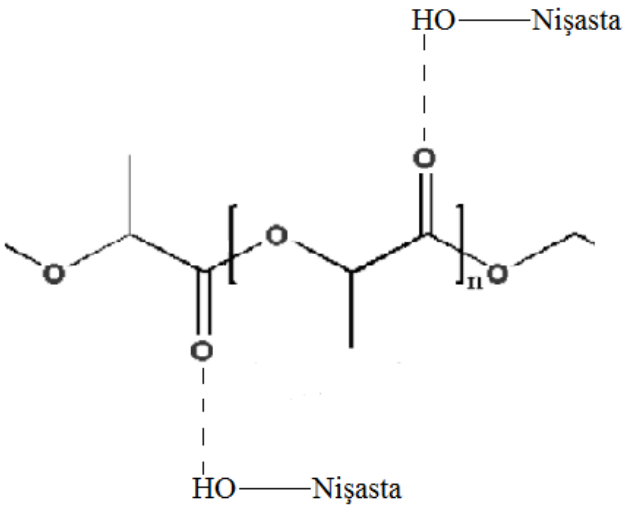
Şekil 5.17: Saf PLA ve farklı oranlarda CA içeren TPS türleri ile hazırlanmış PLA/TPS harmanlarının 1850-1650 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki detaylandırılmış FTIR spektrumlarının karşılaştırılması (a) Ağırlıkça %10 oranında TPS ilavesi ile hazırlanan, (b) Ağırlıkça %30 oranında TPS ilavesi ile hazırlanan, (c) Ağırlıkça %50 oranında TPS ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanları

Saf PLA'nın FTIR spektrumunda 1745 cm^{-1} dalga boyu değerinde gözlenen pik, yapısında bulunan karbonil gruplarındaki C=O titreşim gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ağırlıkça %10 oranında ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının FTIR spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 5.17(a)'da, farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ağırlıkça %30 oranında ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının FTIR spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 5.17(b)'de, farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ağırlıkça %50 oranında ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının FTIR spektrumlarının karşılaştırılması ise Şekil 5.17(c)'de gösterilmiştir.

Numunelerin 1850-1650 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki FTIR spektrumlarının karşılaştırılması sonucunda, artan TPS ve CA miktarı ile saf PLA'da 1745 cm^{-1} dalga

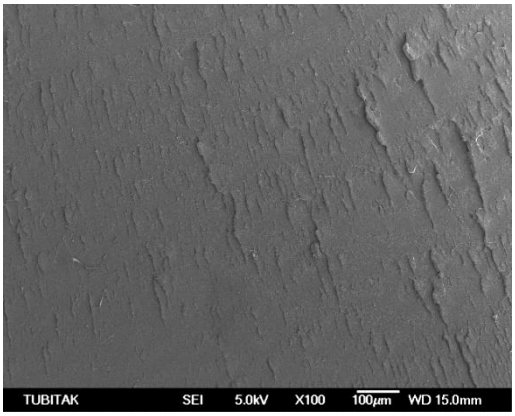
boyu değerinde gözlenen pikin daha yüksek dalga boyu değerlerine doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu durum; harmanlama esnasında PLA ile TPS fazları arasında etkileşim meydana geldiğinin, bu etkileşimde PLA moleküllerinde bulunan karbonil gruplarının aktif rol oynadıklarının ve artan CA miktarı ile fazlar arasında gerçekleşen etkileşimin derecesinin arttığının göstergesidir [34,65].

Saf PLA, farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türleri ve bu TPS türlerinin farklı oranlarda ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının FTIR spektrumlarının karşılaştırılması sonucunda, nişasta moleküllerinde bulunan –OH grupları ile PLA moleküllerinde bulunan karbonil grupları arasında etkileşim gerçekleştiği ve artan CA miktarı ile bu etkileşimin derecesinin arttığı sonucuna varılmıştır. İki faz arasında meydana gelen etkileşim Şekil 5.18'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.18: PLA ile nişasta arasında gerçekleşen etkileşim

Başta mekanik özellikler olmak üzere, polimer harmanlarının birçok özelliği morfolojik yapıları ile doğrudan ilişkilidir. Bu sebepten dolayı, darbe testi için hazırlanan test örneklerinin kırılma yüzeylerinden SEM görüntüleri elde edilmiştir. Saf PLA'nın kırılma yüzeyi morfolojisi Şekil 5.19'de gösterilmiştir. Saf PLA, darbe koşullarında gevrek kırılma davranışı sergilemektedir. Bu davranış, kırılma yüzeyindeki derin çatlaklar ile ayrılmış pürüzsüz bölgelerden de anlaşılmaktadır.



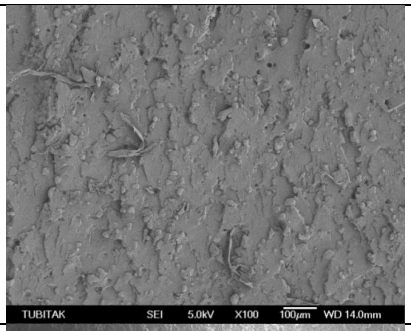
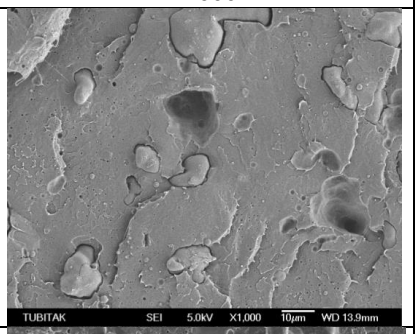
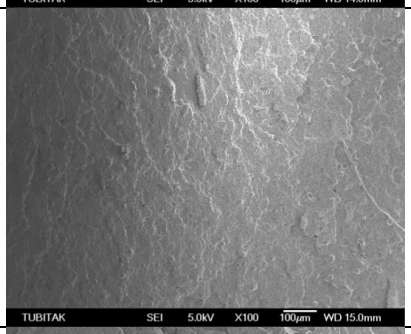
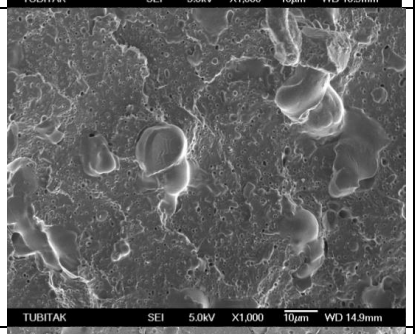
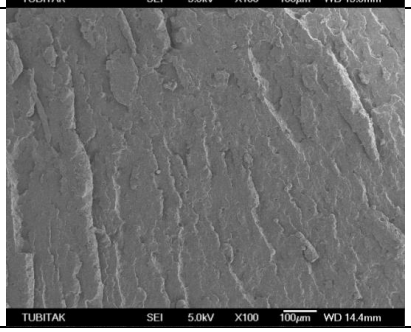
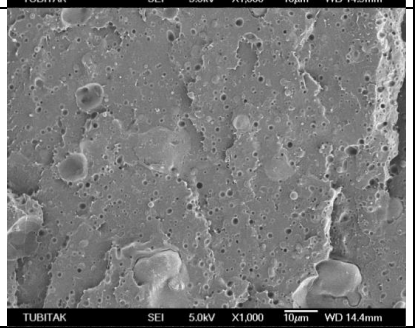
Şekil 5.19: Saf PLA'nın SEM görüntüsü

Artan CA miktarı ile PLA/TPS harmanlarının morfolojilerinin nasıl değiştiğinin gözlenebilmesi amacıyla, ağırlıkça %20 oranında TPS ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının morfolojileri Şekil 5.20'de, ağırlıkça %40 oranında TPS takviyesi ile elde edilen PLA/TPS harmanlarının morfolojileri ise Şekil 5.21'de gösterilmiştir.

CA içermeyen PLA/TPS harmanlarında nişasta granüllerinin büyük bir bölümünün kendi aralarında kümeleştikleri, PLA içinde homojen bir şekilde dağılamadıkları ve bu sebeplerden dolayı da harmanların iki fazlı bir morfolojiye sahip oldukları gözlenmiştir (Şekil 5.20 ve Şekil 5.21). Harman morfolojilerinin iki fazlı olmasının ve nişasta granülleri ile PLA arayüzeylerinin belirgin bir şekilde gözlenebilmesinin (yani arayüzey uyumsuzluğunun) ana nedeni, nişasta moleküllerinin hidrofilik özelikte iken PLA moleküllerinin hidrofobik özellikte olmalarıdır. Bileşenlerin sahip oldukları bu özelliklerden dolayı, nişasta molekülleri ile PLA molekülleri arasında arayüzey etkileşimi oldukça zayıftır. Saf PLA'nın morfolojisi ile karşılaştırıldığında, harmanların morfolojilerinin genellikle pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu, oluşan çatlakların ince ve çok yönlü olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, darbe testinde örneklerin kırılması esnasında nişasta granüllerinin bir kısmının yüzeyden koparak örnek yüzeyinde boşluklar oluşturdukları gözlenmiştir.

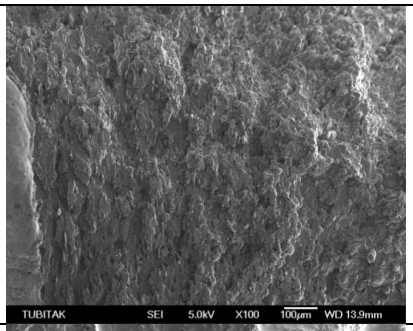
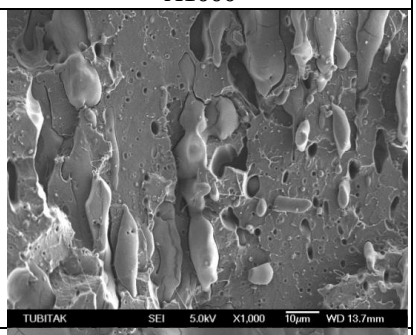
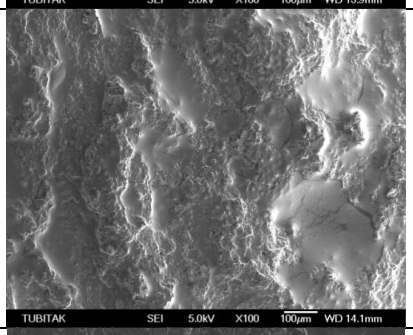
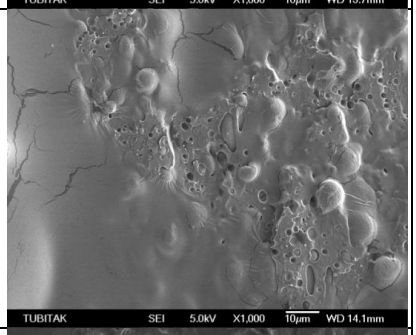
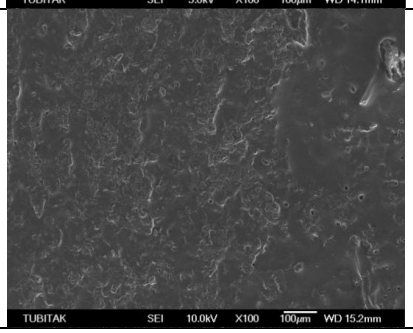
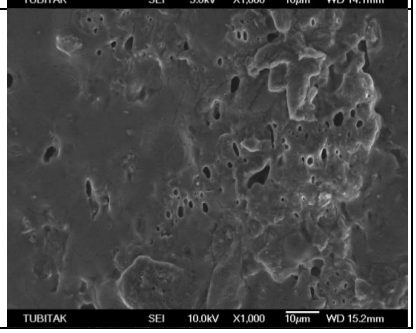
CA takviyesi ile harmanların morfolojilerinde önemli derecede değişimler gözlenmiştir. Bu değişikliklerden en önemlisi, PLA içerisinde dağılmış nişasta moleküllerinin boyutundaki değişimdir. Genel bir eğilim olarak CA ilavesi ile nişasta taneciklerinin boyutu azalmaktadır. Bu azalma, CA'nın asit hidrolizi etkisiyle nişasta

moleküllerinin kırılmasına sebep olması ve dolayısıyla eriyik viskozitenin düşmesine bağlanabilir. Eriyik viskozitesi düşük bir ikincil fazın harmanlanması esnasında, bu fazı oluşturan tanecikler daha küçük parçalara ayrılabileceklerdir. Bunun yanı sıra CA ile nişasta molekülleri arasında daha önceden de belirtilen etkileşim neticesinde oluşan karboksilik asit, hidroksil ve anhidrit gibi yapıların PLA'nın uç grupları ile etkileşerek arayüzeyi uyumlaştırması sebebiyle, nişasta tanecikleri daha küçük parçacıklar halinde PLA içerisinde dağılabilir.

NUMUNE KODU	**BÜYÜTME ORANI**	
	X100	X1000
20TPS0_80PLA		
20TPS1_80PLA		
20TPS5_80PLA		

Şekil 5.20: Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ağırlıkça %20 oranında ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının kırılma yüzeylerinin morfolojisi

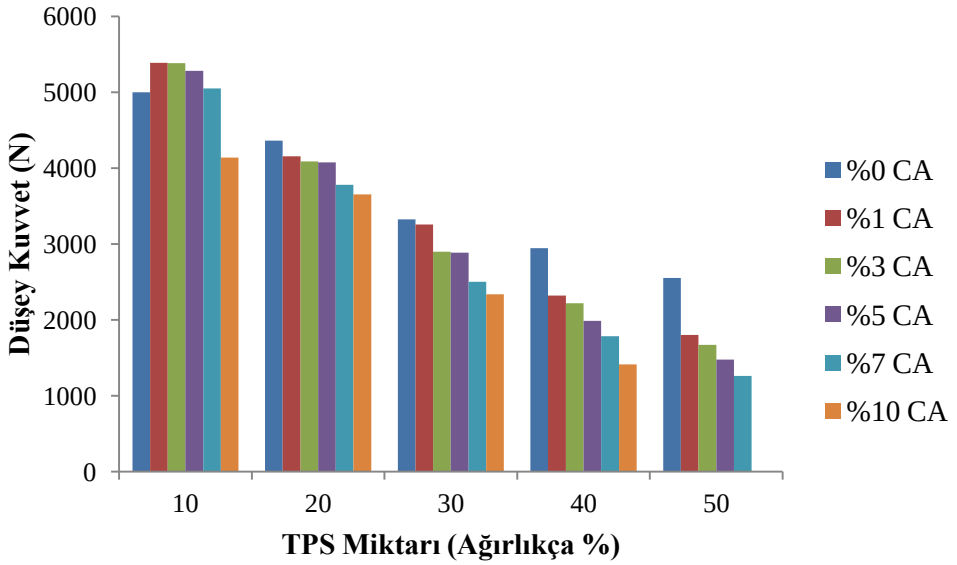
TPS oranı ağırlıkça %40'a çıkartıldığında (Şekil 5.21) ilk göze çarpan nokta, nişasta konsantrasyonu ve dolayısıyla segregasyon ihtimaliyle nişasta tane boyutunun artmasıdır. CA kullanıldığı durumlarda nişasta taneciklerinin boyutlarında azalma meydana geldiği gözlenmiştir.

NUMUNE KODU	BÜYÜTME ORANI	
	X100	X1000
40TPS0_60PLA		
40TPS1_60PLA		
40TPS5_60PLA		

Şekil 5.21: Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ağırlıkça %40 oranında ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının kırılma yüzeylerinin morfolojileri

Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS karışımlarının harmanlanması sırasında ölçülen düşey kuvvet değerlerindeki değişim Şekil 5.22'de gösterilmiştir.

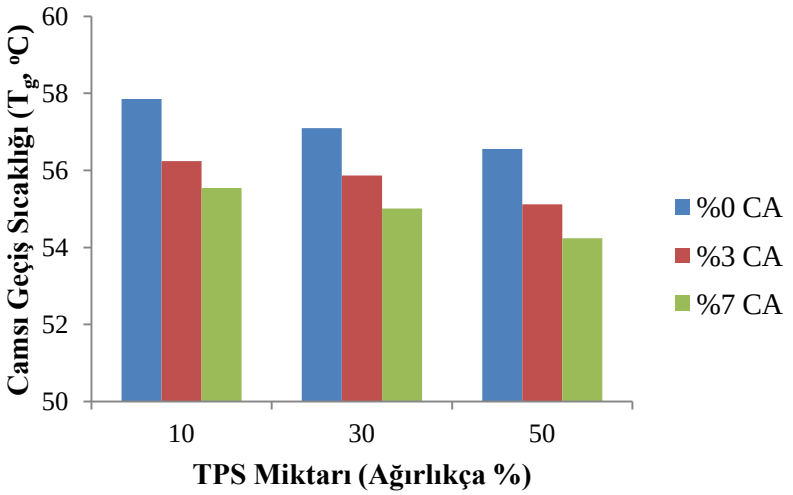
Artan TPS ve CA miktarı ile PLA/TPS harmanlarının düşey kuvvet değerlerinin, diğer bir deyişle eriyik viskozitelerinin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, asidik özelliğe sahip olan CA'nın nişasta moleküllerinde asit hidrolizi gerçekleştirdiğinin, artan CA miktarı ile gerçekleşen asit hidrolizi derecesinin arttığının ve nişasta zincirlerinin parçalanarak moleküler ağırlık değerlerinin azaldığının bir göstergesidir. Karışımlardaki bileşenlerden birinin eriyik viskozitesinin düşmesi, karışımın eriyik viskozitesinin düşmesine sebep olmaktadır.



Şekil 5.22: Farklı oranlarda CA içeren PLA/TPS harmanlarının düşey kuvvet değerlerindeki değişim

Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının DSC analizi sonucu elde edilen camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerlerindeki değişim Şekil 5.23'te gösterilmiştir.

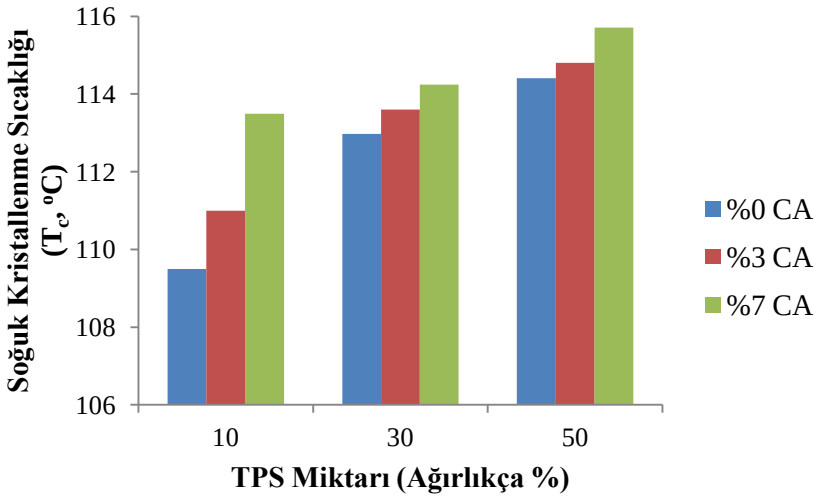
Saf PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerinin 60 ^oC olduğu göz önünde bulundurulursa, artan TPS ve CA miktarı ile harmanlardaki PLA'nın T_g değerlerinin 1-3 ^oC kadar azaldığı gözlenmiştir. Artan TPS miktarı ile harmanların T_g değerlerindeki yaklaşık 1^oC'lik düşüş, TPS içerisindeki plastikleştirici gliserinin PLA ile harmanlama esnasında çok az da olsa PLA fazına difüzlenmesine ve PLA ile TPS arasındaki zayıf arayüzey etkileşimine bağlanabilir. Burada, TPS türlerinin T_g değerlerinin PLA'nın T_g değerinin altında olduğu unutulmamalıdır. Artan CA miktarı ile harmanlardaki PLA'nın T_g değerlerindeki düşüşün sebebi ise, CA'nın asidik etkisinden dolayı nişasta zincirlerinin moleküler ağırlık değerlerinin azalması, bu sebeple gliserinin PLA fazına difüzyonunun yanında CA'nın uyumlaştırıcı etkisi sebebiyle (yukarıda bahsedilmiştir) PLA'nın T_g değerinin TPS'nin T_g değerine doğru kayması olarak açıklanabilmektedir.



Şekil 5.23: Farklı oranlarda CA içeren PLA/TPS harmanlarının camsı geçiş sıcaklığı değerlerindeki değişim

Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının DSC analizi sonucu elde edilen soğuk kristallenme sıcaklığı (T_c) değerlerindeki değişim Şekil 5.24'te gösterilmiştir.

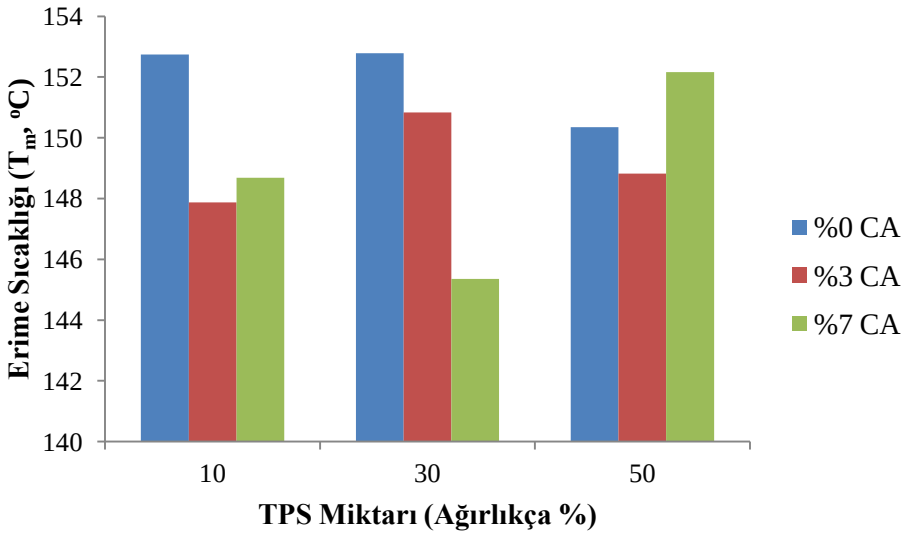
Saf PLA'nın T_c değerinin 121 ^oC olduğu göz önünde bulundurulursa, PLA'nın TPS türleri ile harmanlanmasının ardından T_c değerinde düşüş olduğu belirgindir. Genel olarak bu düşüş, nişasta fazının PLA için çekirdeklenme ajanı olarak davrandığı sonucunu çıkartır. DSC analizinde ısıtma sırasında soğuk kristallenme sıcaklığına ulaşıldığında PLA zincirleri kendi aralarında düzenlenip istiflenerek kristal yapıları oluşturmaktadırlar. Harman içindeki TPS miktarının artması ile PLA fazı seyrelmekte, zincirlerin düzenlenerek istiflenmesi güçleşmekte, zincirlerin kristallenme için gerekli kinetik enerji bariyeri yükselmektedir. Bu sebeple de soğuk kristallenme sıcaklığı ötelenmektedir. Sabit nişasta oranında CA miktarı bazında bir karşılaştırma yapılırsa, CA miktarındaki artış ile tüm harman türlerinin soğuk kristallenme sıcaklığı yüksek değerlere kaymaktadır. Bu durum daha önceden de belirtildiği gibi, CA varlığında arayüzey etkileşimlerinin daha güçlü olması sebebiyle PLA zincirlerinin hareketlerinin bir nebze kısıtlanması sebebiyle gerçekleşiyor olabilir.



Şekil 5.24: Farklı oranlarda CA içeren PLA/TPS harmanlarının soğuk kristallenme sıcaklığı değerlerindeki değişim

Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının DSC analizi sonucu elde edilen erime sıcaklığı değerlerindeki değişim Şekil 5.25'te gösterilmiştir.

PLA/TPS harmanlarının erime sıcaklığındaki değişim incelendiğinde, genel olarak artan CA miktarı ile erime sıcaklığı değerinin azaldığı gözlenmektedir. Erime noktası düşmesi olarak da bilinen bu olay, polimer karışımlarındaki arayüzey etkileşimleri sebebiyle yüksek erime noktalı bileşenin erime noktasının düşmesi şeklinde açıklanmaktadır [76]. Bu durum da, artan CA miktarı ile harmanın daha uyumlu hale geldiğinin bir diğer göstergesidir. Bununla birlikte, saf PLA'nın erime eğrisinde bir tane tepe noktası gözlenirken, tüm PLA/TPS harmanlarının erime eğrilerinde iki tane tepe noktası (bimodal-erime davranışı) gözlenmiştir (EK.B). Bu durum da, PLA'nın TPS türleri ile harmanlanmasının ardından PLA zincirlerinde kristallenme esnasında iki farklı yapıda kristal oluştuğunun göstergesidir. Düşük sıcaklıkta eriyen kristal faz, TPS ile etkileşim halindeki, arayüzeydeki TPS'ce zengin olan PLA fazı; daha yüksek sıcaklıkta eriyen kristal faz ise TPS ile etkileşimde olmayan, yığın haldeki PLA'nın oluşturduğu, nispeten daha mükemmel kristal fazını temsil etmektedir [77].



Şekil 5.25: Farklı oranlarda içeren PLA/TPS harmanlarının erime sıcaklığı değerlerindeki değişim

Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının çentikli Charpy darbe dayanımı değerleri Şekil 5.26'da gösterilmiştir.

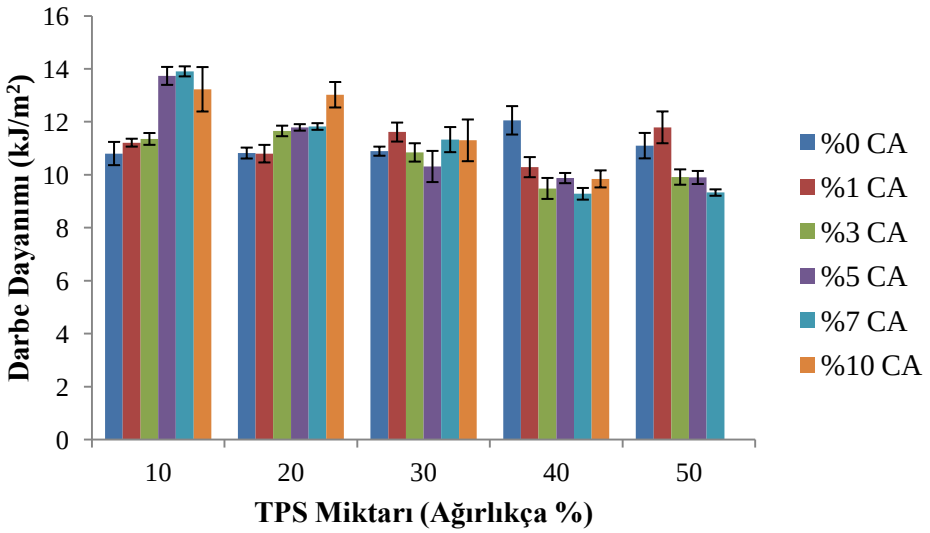
Saf PLA'nın darbe dayanımı değerinin 9,93 kJ/m^2 olarak ölçüldüğü göz önünde bulundurulursa, elde edilen bütün PLA/TPS harmanlarının darbe dayanımı değerlerinin bu değerden yüksek olduğu görülmektedir.

CA ile modifiye edilmemiş TPS türü ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının darbe dayanımı değerlerinde belirgin bir gelişme gözlenmemiştir. Bu durumun sebebinin, fazlar arasındaki düşük arayüzey etkileşimi sebebiyle nişasta granüllerinin harman içinde homojen bir şekilde dağılamamaları olduğu düşünülmektedir. Bu sebeple PLA fazı içinde kendi aralarında kümeleşen nişasta granülleri, darbe etkisiyle meydana gelen çatlağın ilerlemesini kolaylaştırmışlardır. Ayrıca CA modifikasyonu ile TPS'nin camsı geçiş sıcaklığı değerinin düştüğü belirtilmişti. CA olmadığı durumda daha rijit davranan TPS'lerin darbe emme özelliklerinin de daha düşük seviyede olacağı tahmin edilebilmektedir.

Düşük miktarlarda TPS ilavesi (ağırlıkça %10, %20 oranlarında) ile elde edilen PLA/TPS harmanlarının darbe dayanımı değerlerinde, CA miktarındaki artış ile

gelişme gözlenmiştir. Bu artış saf PLA'ya göre yaklaşık % 40 seviyesindedir. Bu artış, CA ilavesi ile fazlar arasındaki arayüzey etkileşimin gelişmesi sonucu TPS parçacıklarının PLA fazı içinde daha homojen dağılmalarına bağlanabilir. Bu durum SEM incelemesinde de gözlenmiştir. PLA ana fazı içinde homojen bir şekilde dağılan ve PLA'ya göre daha düşük camsı geçiş sıcaklığı değerlerine sahip nişasta parçacıkları, tıpkı elastomer takviye maddesi görevi görerek harmanın darbe dayanımı özelliklerinin gelişmesine neden olmuşlardır. Yüksek miktarlarda (ağırlıkça %40, %50 oranlarında) TPS ilavesi gerçekleştirildiğinde, artan CA miktarı ile darbe dayanımı değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Bu düşüşün olası sebepleri arasında TPS miktarının artışına bağlı olarak artma eğiliminde olan TPS faz boyutu ve CA'nın etkisiyle meydana gelebilecek TPS'nin eriyik vizkozitesindeki düşüş sayılabilir.

Tüm PLA/TPS harmanları karşılaştırıldığında, darbe dayanımı anlamında en iyi harmanın TPS'nin en az kullanıldığı ağırlıkça %10 yükleme oranında ve CA'nın en yüksek kullanıldığı (ağırlıkça %5-10 oranında) durumda elde edilmiştir.



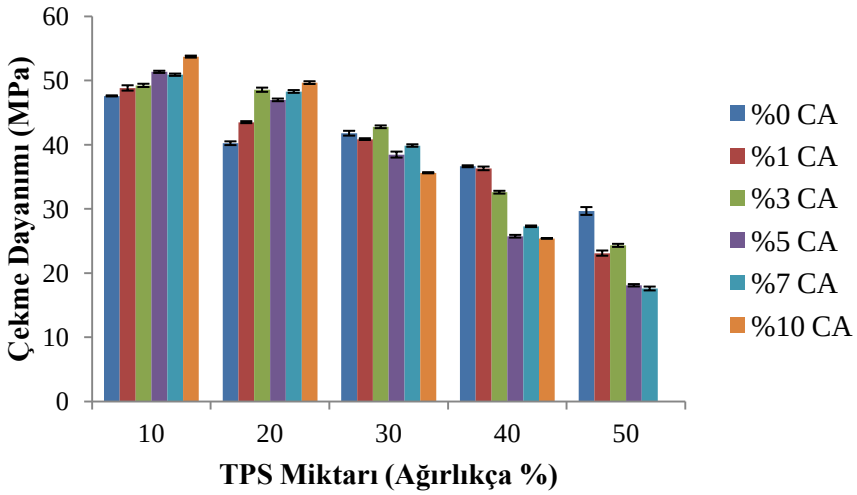
Şekil 5.26: Farklı oranlarda CA içeren PLA/TPS harmanlarının çentikli Charpy darbe dayanımı değerlerindeki değişim

Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının çekme dayanımı değerleri Şekil 5.27'de gösterilmiştir.

Saf PLA'nın çekme dayanımı değerinin 65 MPa olduğu göz önünde bulundurulursa, elde edilen bütün PLA/TPS harmanların çekme dayanımı değerlerinde saf PLA'ya göre düşüş gözlenmiştir. Bu düşüşe sebep olarak, PLA'ya eklenen TPS'nin çekme dayanımı değerinin saf PLA'dan düşük olması gösterilebilir [34,65]. Polimer karışımlarında gelişmiş bir çekme dayanımı değerinin elde edilebilmesi için sistemi oluşturan fazlar arasında yüksek bir uyumluluk olması ve böylelikle fazlar arası yük transferinin sağlanabilmesi önemlidir [78].

PLA/TPS harmanlarının çekme dayanımı değerleri kendi aralarında karşılaştırılırsa, düşük miktarlarda (ağırlıkça %10, %20 oranlarında) TPS ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının çekme dayanımı değerlerinin, artan CA miktarı ile geliştiği gözlenmektedir. CA ile modifiye edilmemiş TPS ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının çekme dayanımı değerlerinin düşük olma sebebinin, nişasta granüllerinin harman içinde homojen bir şekilde dağılamamaları ve fazlar arasındaki düşük arayüzey etkileşimi olduğu düşünülmektedir. Artan CA takviyesi ile gerek TPS dağılımı gerekse de arayüzey etkileşimleri geliştiğinden, çekme dayanımı değerleri gelişmektedir.

Yüksek miktarlarda TPS ilavesi gerçekleştirildiğinde (ağırlıkça %40, %50 oranlarında), artan CA miktarı ile çekme dayanımı değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Bu sonuç, "karışım kuralı" ile açıklanabilmektedir. Saf PLA'ya göre daha düşük çekme dayanımı değerlerine sahip olan TPS'nin harman içindeki hacimsel fraksiyonu arttıkça, harmanın çekme dayanımı değerinde düşüş meydana gelmiştir.



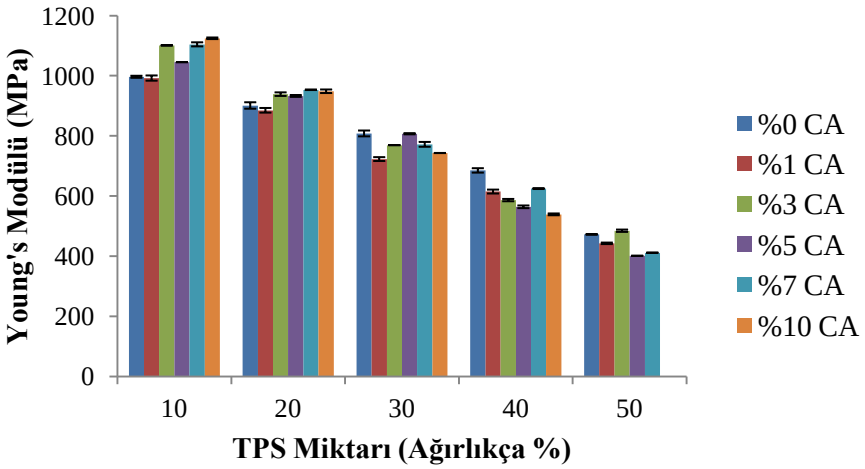
Şekil 5.27: Farklı oranlarda CA içeren PLA/TPS harmanlarının çekme dayanımı değerlerindeki değişim

Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının Young's modülü değerleri Şekil 5.28'de gösterilmiştir.

Saf PLA'nın Young's modülü değerinin 1170 MPa olarak belirlendiği göz önünde bulundurulursa, düşük miktarlarda TPS ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanları ile bu değere yaklaşılırken veya bu değer geçilirken, yüksek miktarlarda TPS ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanları ile bu değerin altında kalındığı gözlenmiştir. Genel bir eğilim olarak tüm PLA/TPS harmanlarında TPS miktarındaki artış ile modül değeri azalmaktadır. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü modül değeri "karışım kuralı" ile izah edilmektedir. Karışım kuralına göre modülü yüksek bir matrise modülü düşük bir ilave yapıldığında, oluşan harmanın modülü bileşenlerin hacimsel fraksiyonuna bağlı olarak düşmektedir. Bu harmanda TPS, PLA'ya göre düşük modüllü olduğunda, TPS miktarı ile harmanların modülü düşmektedir.

Düşük miktarlarda (ağırlıkça %10, %20 oranlarında) TPS ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının Young's modülü değerlerinin, artan CA miktarı ile geliştiği gözlenmiştir. CA ile modifiye edilmemiş TPS ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının Young's modülü değerlerinin düşük olma sebebinin, nişasta granüllerinin harman içinde homojen bir şekilde dağılamamaları ve fazlar arasındaki düşük arayüzey etkileşimi olduğu düşünülmektedir. Artan CA miktarı ile Young's modülü değerindeki artışın sebebi ise, nişasta granüllerinin kendi aralarında

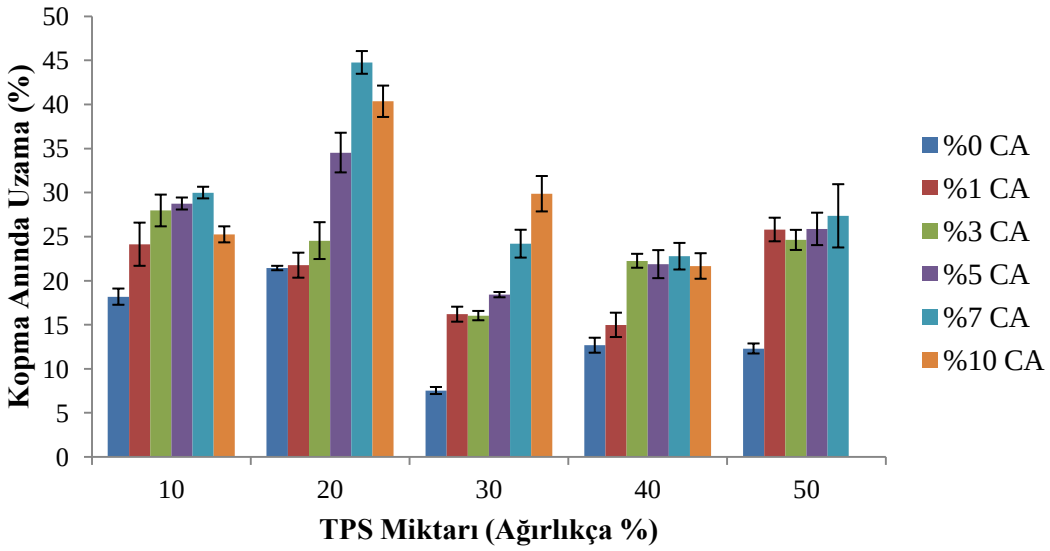
kümeleşmeyerek harman içinde daha homojen bir şekilde dağılmaları sonucunda fazlar arasındaki arayüzey etkileşiminin gelişmesi olarak düşünülmektedir. Yüksek miktarlarda (ağırlıkça %40, %50 oranlarında) TPS ilavesi gerçekleştirildiğinde, artan CA miktarı ile Young's modülü değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Bu durum da karışım kuralı ile açıklanabilmektedir.



Şekil 5.28: Farklı oranlarda CA içeren PLA/TPS harmanlarının Young's modülü değerlerindeki değişim

Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının kopma anındaki uzama değerleri Şekil 5.29'da gösterilmiştir.

Saf PLA'nın kopma anındaki uzama değeri %12'dir. İlave edilen TPS miktarı sabit tutularak CA'nın etkisi gözlendiğinde, artan CA miktarı ile PLA/TPS harmanlarının kopma anındaki uzama değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu durum, CA takviyesi ile TPS türlerinin plastikleşme derecelerinin arttığının bir göstergesidir. CA miktarı sabit tutularak TPS miktarının etkisi gözlendiğinde ise, artan TPS miktarı ile kopma anındaki uzama değerlerinde önce bir artış (ağırlıkça %20 oranında TPS ilavesi), sonra bir azalış (ağırlıkça %30 oranında TPS ilavesi), daha sonra tekrar bir artış (ağırlıkça %40 ve %50 oranlarında TPS ilavesi) gözlenmiştir.

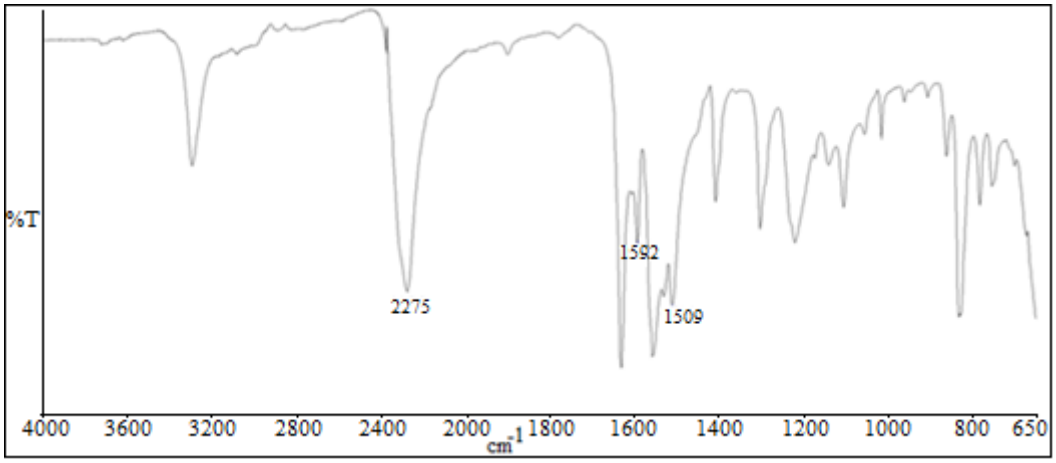


Şekil 5.29: Farklı oranlarda CA içeren PLA/TPS harmanlarının kopma anındaki uzama değerlerindeki değişim

5.3. PLA/TPS Harmanlarının Özelliklerine CA ve/veya Diizosiyonat Esaslı Uyumlaştırıcının Etkisi

Bu bölümde farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının morfolojik, mekanik ve termal özelliklerinin farklı oranlarda diizosiyonat esaslı uyumlaştırıcı kullanılması durumundaki değişimi incelenmiştir.

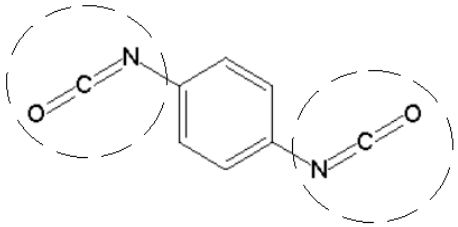
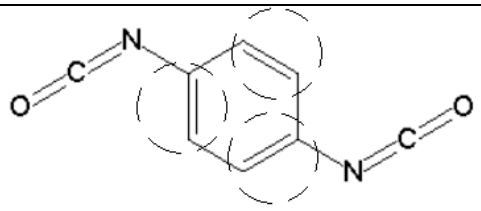
Harmanlama esnasında bileşenler arasında herhangi bir etkileşim olup olmadığının belirlenmesi için numunelerin FTIR spektrumları karşılaştırılmıştır. Saf PDI'nın FTIR spektrumu Şekil 5.30'da gösterilmiştir.



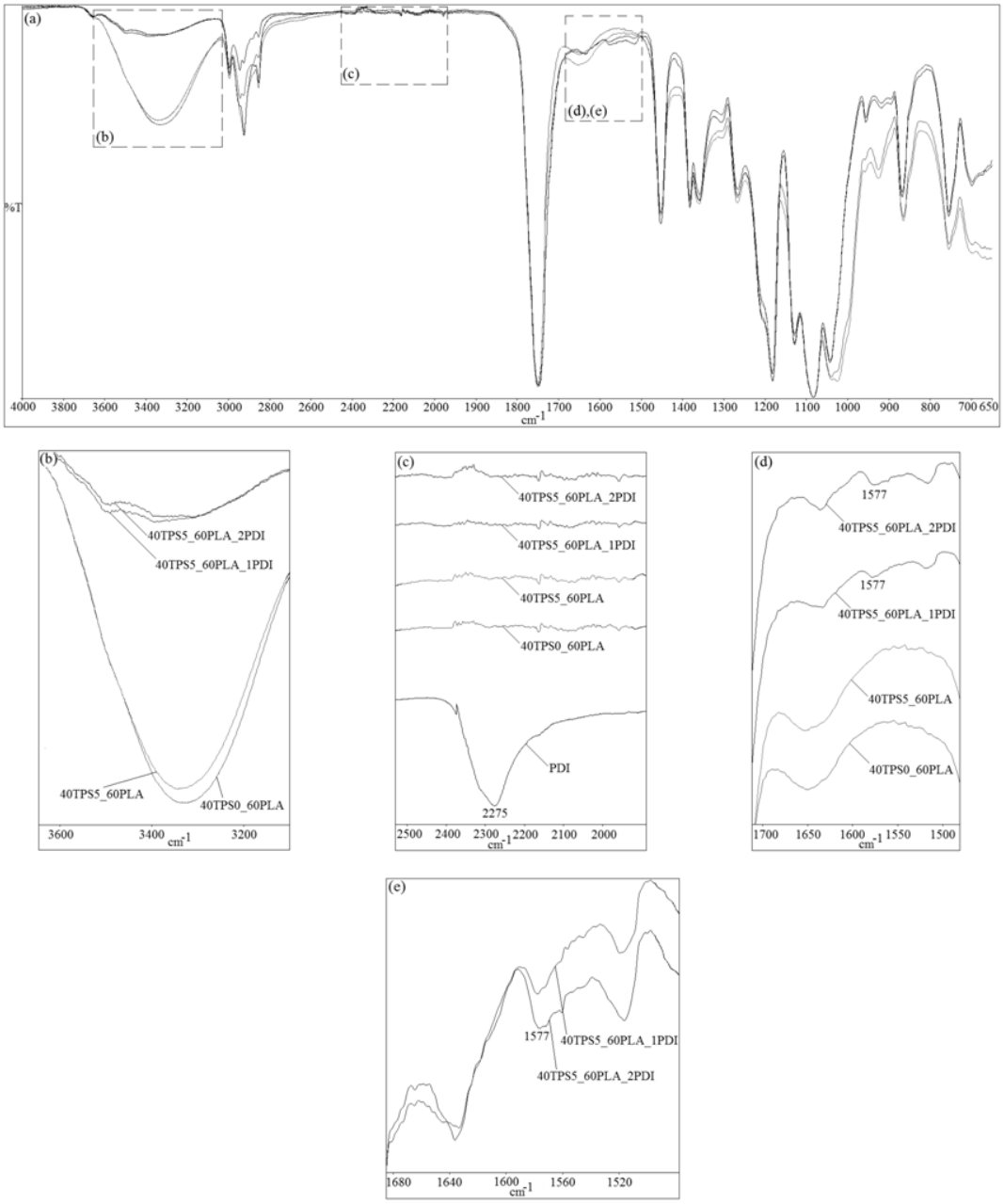
Şekil 5.30: Saf PDI'nın FTIR spektrumu

Saf PDI'nın karakteristik FTIR pikleri; 2275, 1592 ve 1509 cm^{-1} dalga boyu değerlerinde gözlenen piklerdir. Bu piklerin oluşmasına neden olan yapılar Tablo 5.4'te gösterilmiştir.

Tablo 5.4: Saf PDI'nın spektrumuna ait karakteristik pik değerleri ve bu piklerin oluşmasına neden olan yapılar

Dalga Boyu (cm^{-1})	**Pikin Oluşmasına Neden Olan Yapı**	**Pikin Türü**
2275		Asimetrik NCO titreşim gerilmesi
1592 1509		C=C titreşim gerilmesi

PDI ile diğer harman bileşenleri arasında herhangi bir etkileşim gerçekleşip gerçekleşmediğinin belirlenmesi amacıyla 40TPS0_60PLA, 40TPS5_60PLA, 40TPS5_60PLA_1PDI ve 40TPS5_60PLA_2PDI kodlu numunelerin FTIR spektrumları karşılaştırılmıştır. CA ile modifiye edilmemiş, ağırlıkça %5 oranında CA içeren TPS'nin ağırlıkça %40 oranında ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanları ile bu harmanlara ağırlıkça %1 ve %2 PDI ilavesi sonucunda elde edilen harmanların karşılaştırmalı FTIR spektrumları Şekil 5.31'de gösterilmiştir.



Şekil 5.31: Farklı oranlarda CA ve PDI içeren PLA/TPS harmanlarının karşılaştırmalı FTIR spektrumları (a) Genel görünüm, (b) 3600-3000 cm^{-1} dalga boyu aralığının detaylı gösterimi, (c) 2500-1800 cm^{-1} dalga boyu aralığının detaylı gösterimi (PDI için de spektrumun ilgili bölgesi gösterilmiştir), (d) 1700-1500 cm^{-1} dalga boyu aralığının detaylı gösterimi, (e) 1600-1500 cm^{-1} dalga boyu aralığının detaylı gösterimi

Şekil 5.31.(b)'de farklı PLA/TPS harmanlarının 3600-3000 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki spektrumları detaylandırılarak karşılaştırılmıştır. Bu bölgede gözlenen piklerin oluşma sebebi, nişasta zincirlerinde bulunan –OH gruplarındaki O–H titreşim gerilmesidir [73,74] . Artan CA miktarı ile –OH gruplarının etkileşime girerek azaldıkları ve bu sebepten dolayı da pik şiddetinde azalma meydana geldiği "Bölüm 5.2"de belirtilmişti. PLA/TPS harmanına uyumlaştırıcı olarak PDI

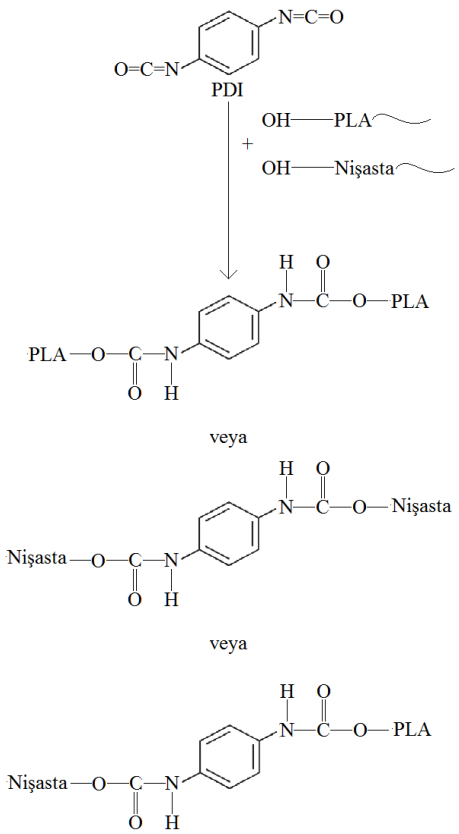
eklenmesi durumunda, –OH gruplarını temsil eden pik şiddetinin gözle görülebilir bir şekilde azaldığı, artan PDI miktarı ile de azalma oranının arttığı gözlenmiştir. Bu durum; harman bileşenlerinde bulunan –OH gruplarının PDI ile etkileşime girerek harcandıklarının göstergesidir.

Şekil 5.31.(c)'de farklı PLA/TPS harmanlarının 2500-2000 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki spektrumları detaylandırılarak karşılaştırılmıştır. Saf PDI'da 2275 cm^{-1} dalga boyu değerinde gözlenen pikin sebebi, –N=C=O yapısının asimetrik titreşim gerilmesidir [79] . 2275 cm^{-1} dalga boyu değerinde gözlenen pikin oluşmasına neden olan yapılar Tablo 5.4'de gösterilmiştir. Saf PDI'da 2275 cm^{-1} dalga boyu değerinde gözlenen pik, PDI ilavesi ile elde edilen PLA/TPS harmanlarında gözlenmemiştir. Bu durum, bileşenler arasında meydana gelen etkileşim sonucunda PDI'nın –N=C=O yapısında değişiklikler meydana geldiğinin göstergesidir.

Şekil 5.31.(d) ve (e)'de farklı PLA/TPS harmanlarının 2500-2000 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki spektrumları detaylandırılarak karşılaştırılmıştır. Şekil 5.31.(d)'de görülebileceği gibi PDI içeren harmanlarda 1577 cm^{-1} dalga boyu değerinde pik gözlenirken, PDI içermeyen harmanlarda bu pik gözlenememiştir. CA ve PDI'yı bir arada içeren harmanlarda gözlenen bu pikin şiddetinin, artan PDI miktarı ile arttığı Şekil 5.31.(e)'de gösterilmiştir. 1577 cm^{-1} dalga boyu değerinde gözlenen pikin sebebi, PDI ile gerçekleşen reaksiyon sebebiyle oluşan üretan bağlarındaki –N–H– bağının titreşim gerilmesidir [79]. Gözlenen pik şiddetinin düşük olmasının sebebi ise, PDI'nın çok düşük miktarlarda (ağırlıkça %1 ve %2 oranlarında) ilave edilmiş olmasıdır.

Farklı PLA/TPS harmanlarının FTIR spektrumlarının incelenmesi sonucunda, CA ile PDI'yı bir arada içeren harmanlarda etkileşime girerek harcanan –OH gruplarının sayısının arttığı, PDI'nın yapısında bulunan –N=C=O yapısının etkileşim sonucunda değiştiği ve –NH yapılarının oluştuğu gözlenmiştir. Bu durum, PDI'da bulunan –N=C=O yapısı ile nişasta ve PLA'da bulunan –OH gruplarının etkileşime girerek üretan bağı oluşturduklarının göstergesidir. [80].

PDI molekülleri ile nişasta ve/veya PLA zincirleri arasında meydana gelmesi muhtemel tepkimeler Şekil 5.32'de gösterilmiştir. PDI molekülü, üretan bağları ile nişasta veya PLA zincirlerini birbirlerine bağlayarak zincir genişletici (chain extender) görevi görebilir. Buna ilave olarak harmanlama esnasında üç farklı şekilde üretan bağı oluşabilme olasılığı vardır. PDI molekülü, üretan bağları kurarak PLA veya nişasta moleküllerini kendi aralarında ya da PLA ile nişasta moleküllerini birbirlerine bağlayabilir. Bunun sonucunda da, harmanı oluşturan iki faz arasındaki arayüzey etkileşimi artacaktır.



Şekil 5.32: PDI molekülleri ile nişasta ve PLA zincirleri arasında meydana gelen üretan bağları

Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ağırlıkça %40 oranında ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının morfolojilerine uyumlaştırıcı olarak ağırlıkça %1 oranında eklenen 1,4-fenilen diizosiyonat (PDI)'ın etkisi Şekil 5.33'te gösterilmiştir.

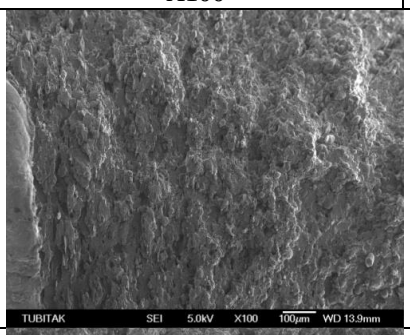
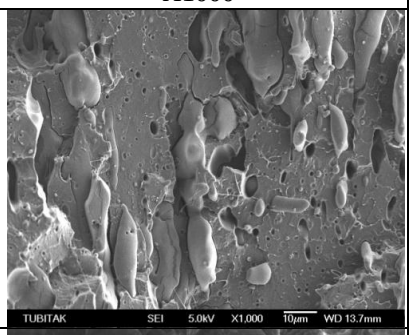
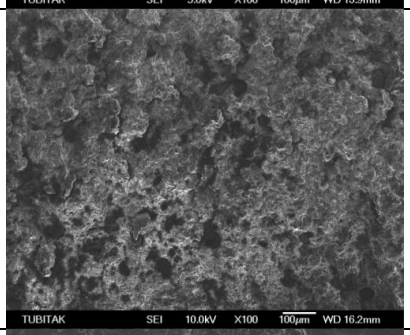
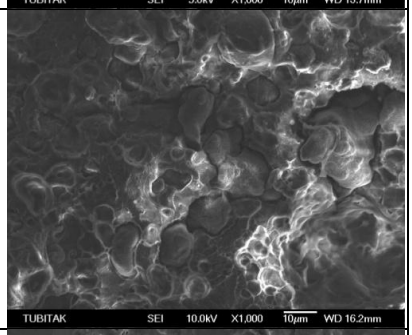
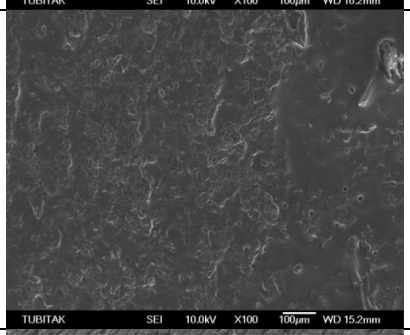
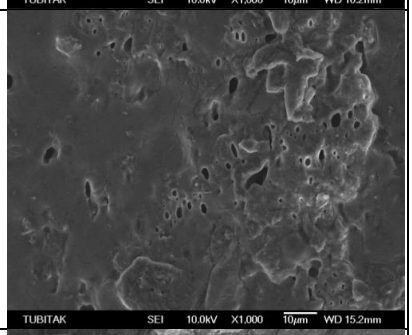
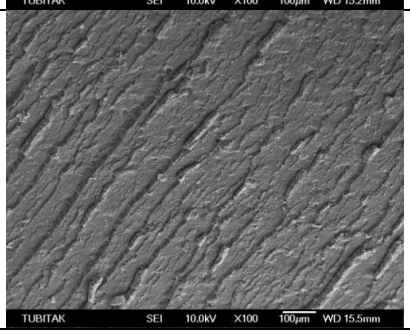
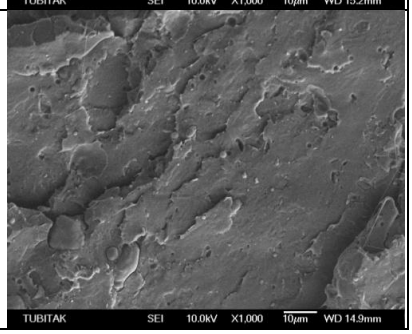
CA içermeyen TPS'nin ağırlıkça %40 ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanının (40TPS0_60PLA) morfolojisi detaylı olarak yukarıda (Bölüm 5.2'de) verilmiştir.

Genel olarak bu harmanda PLA fazı içerisinde TPS kaba bir şekilde dağılmıştır. Bunun sebebi olarak, PLA ile TPS arasındaki polarite farkı ve dolayısıyla uyumsuzluk gösterilmiştir. Saf PLA'nın morfolojisi (Şekil 5.15) ile karşılaştırıldığında, harmanların morfolojilerinin engebeli ve pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu, kırılmanın gevrek karakterde olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, zayıf arayüzey etkileşiminin bir sonucu olarak darbe testinde nişasta granüllerinin bir kısmının PLA matrisinden koparak örnek yüzeyinde boşluklar oluşturdukları gözlenmiştir.

CA içermeyen TPS'nin ağırlıkça %40 oranında ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanına %1 PDI eklenmesinin (40TPS0_60PLA_1PDI) morfoloji üzerine etkisi Şekil 5.33'te gösterilmektedir. Harmanda iki fazlı yapı gözlenmektedir. PDI içermeyen harmandan farklı olarak nişasta tanelerinin daha küresel oldukları dikkati çekmektedir. PDI kullanılmadığı duruma benzer olarak PLA/TPS arayüzey etkileşiminin iyi olmadığı, TPS parçacıkları etrafından kırılma esnasında oluşan ayrılmalardan hareketle söylenebilir.

Ağırlıkça %5 CA ile modifiye edilmiş TPS'nin ağırlıkça %40 oranında ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanının (40TPS5_60PLA) kırılma yüzeyinde CA yokken gözlenen granüler yapı yerini daha homojen bir yapıya bırakmıştır. PLA/TPS arayüzeyi belirgin değildir. Ancak TPS tane boyutunun belirgin bir şekilde değiştiği bu aşamada söylenememektedir.

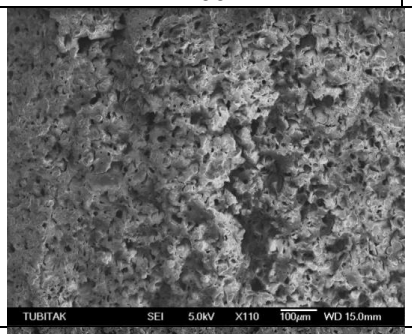
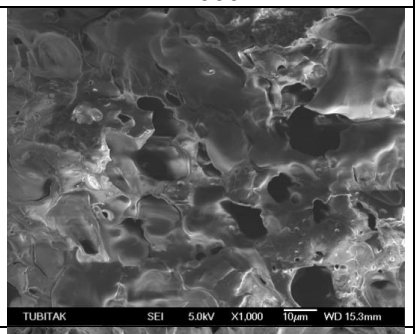
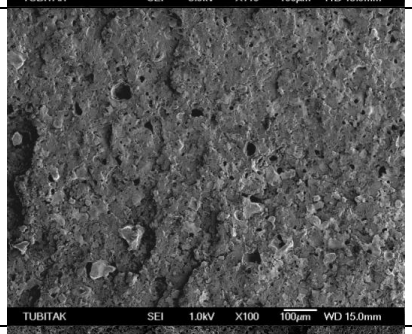
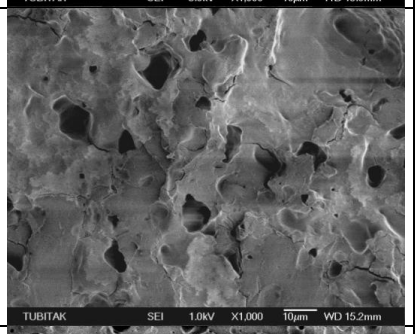
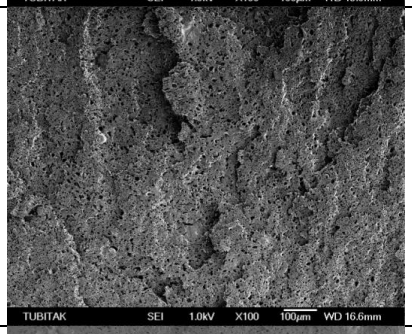
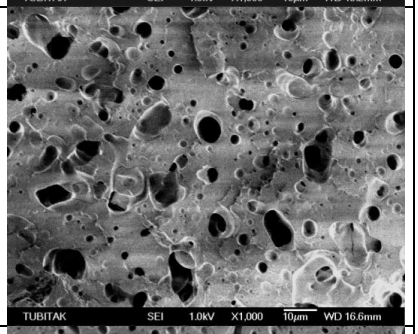
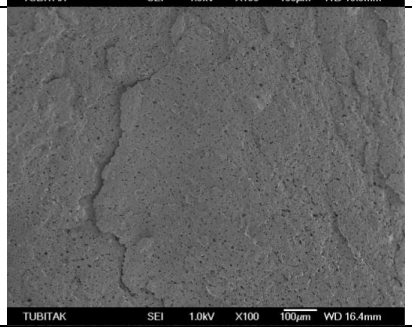
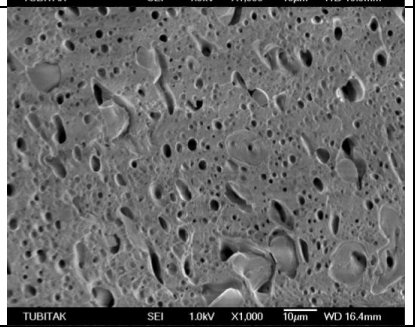
Ağırlıkça %5 CA ile modifiye edilmiş TPS'nin ağırlıkça %40 oranında ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanına %1 PDI eklenmesi durumunda (40TPS5_60PLA_1PDI) elde edilen kırılma morfolojisi Şekil 5.33'te görülmektedir. Bu kez TPS parça boyutunun azaldığı net olarak gözlenebilmektedir. Bu durum, arayüzey geriliminin arayüzey etkileşimleri sebebiyle düştüğünün bir göstergesidir. CA'nın asidik özelliğinden dolayı nişasta zincirlerinde meydana gelen asit hidrolizi ve CA ile nişasta arasında meydana gelebilecek kondensazyon reaksiyonları neticesinde oluşan –OH grupları, PDI yardımıyla PLA'nın uç gruplarına bağlanabilme potansiyeline sahiptir. Bu sebeple, iki faz arasındaki uyumun artma eğiliminde olması beklenebilir.

NUMUNE KODU	BÜYÜTME ORANI	
	X100	X1000
40TPS0_60PLA		
40TPS0_60PLA_ 1PDI		
40TPS5_60PLA		
40TPS5_60PLA_ 1PDI		

Şekil 5.33: PLA/TPS harman morfolojilerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi

Nişasta granüllerinin harman içindeki dağılımlarının ve boyutlarının daha net görülebilmesi amacıyla seçici çözünürlük prensibinden hareketle nişasta granülleri, PLA içerisinden çözülerek alınmıştır. Bu durumda elde edilen SEM görüntülerinde nişastanın çözülmesi sonucu oluşan yerler boş kalacağından kontrast yaratacak ve iki faz birbirinden net olarak ayrılabilecektir. Seçici çözme işlemi için 1 M'lık HCl çözeltisi hazırlanmış ve harmanlar bu çözeltide 1 saat bekletildikten sonra

kurutulmuşlardır. Nişasta fazının çözülmesiyle elde edilen SEM görüntüleri Şekil 5.34'te gösterilmiştir.

NUMUNE KODU	**BÜYÜTME ORANI**	
	X100	X1000
40TPS0_60PLA		
40TPS0_60PLA_ 1PDI		
40TPS5_60PLA		
40TPS5_60PLA_ 1PDI		

Şekil 5.34: Nişasta fazının çözülmesiyle elde edilen SEM görüntüleri

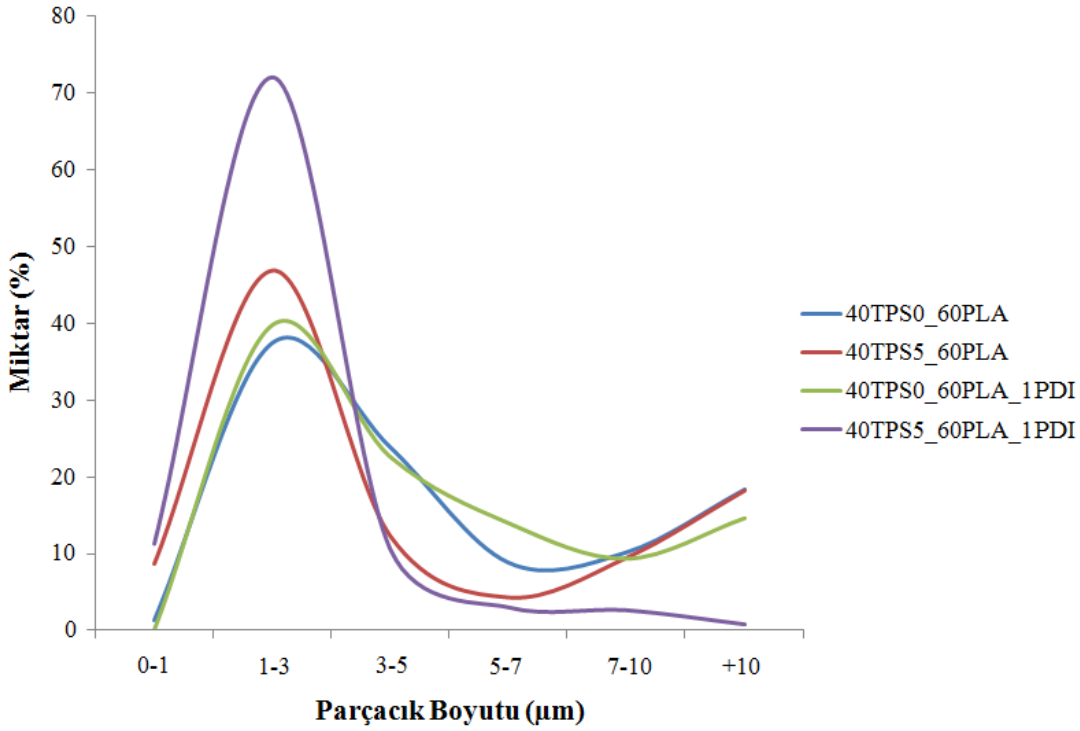
Şekil 5.34'ten de görülebileceği gibi CA modifikasyonu ve PDI ilavesi gerçekleştirilmeyen PLA/TPS harmanında nişasta granülleri PLA fazı içinde homojen bir şekilde dağılmayarak kendi aralarında kümelenmişlerdir. Tek başına CA modifikasyonu veya tek başına PDI ilavesi gerçekleştirilen PLA/TPS harmanlarında,

nişasta granüllerinin daha homojen dağıldıkları ve kendi aralarında kümeleşme derecelerinin azaldığı gözlenmiştir. CA modifikasyonunun ve PDI ilavesinin aynı anda gerçekleştirilmesi ile elde edilen PLA/TPS harmanında ise nişasta granüllerinin çok daha homojen bir şekilde dağıldıkları ve kendi aralarında kümeleşme derecelerinin en aza indirgendiği gözlenmiştir.

Şekil 5.34'de gösterilen SEM görüntüleri üzerinden nişasta granüllerinin parçacık boyut dağılımları elde edilmiştir. Bu amaçla "Image J" programından yararlanılmış, yaklaşık 300 parçacığın boyutları belirlenmiştir. PLA/TPS harmanlarındaki nişasta granüllerinin parçacık boyut dağılımları Şekil 5.35'te gösterilmiştir.

Şekil 5.35'ten de gözlenebileceği gibi elde edilen histogramlardan hareketle, sayıca ortalama TPS tane boyutunun CA ve/veya PDI ilavesi ile pek fazla değişmediği, ancak boyut dağılımının etkinliği gözlenmektedir. Tek başına PDI ilavesi gerçekleştirilen PLA/TPS harmanında nişasta granülleri geniş bir dağılıma sahiptirler. Tek başına CA modifikasyonu gerçekleştirilen PLA/TPS harmanında, nişasta granüllerinin büyük bir kısmının boyutu 1-5 μm aralığında olmasına rağmen, harman içinde 10 μm'den daha fazla boyuta sahip nişasta granüllerinin bulunduğu gözlenmiştir. CA modifikasyonu ve PDI ilavesinin bir arada gerçekleştirilmesi ile elde edilen PLA/TPS harmanında ise, nişasta granüllerinin %70'inin boyutunun 1-3 μm boyut aralığında olduğu, 5 μm'den daha büyük boyuta sahip nişasta granüllerinin miktarının çok az olduğu ve 10 μm'den daha büyük boyuta sahip nişasta granüllerinin bulunmadığı gözlenmiştir.

PLA/TPS harmanlarındaki nişasta fazının çözünmesinin ardından yapılan parçacık boyut analizi ile de, CA modifikasyonu ile PDI ilavesinin bir arada gerçekleştirilmesi ile fazlar arasındaki uyumun arttığı, nişasta granüllerinin anafaz içinde çok daha homojen bir şekilde dağıldıkları ve kendi aralarında kümeleşme derecelerinin en aza indirgendiği gözlenmiştir.

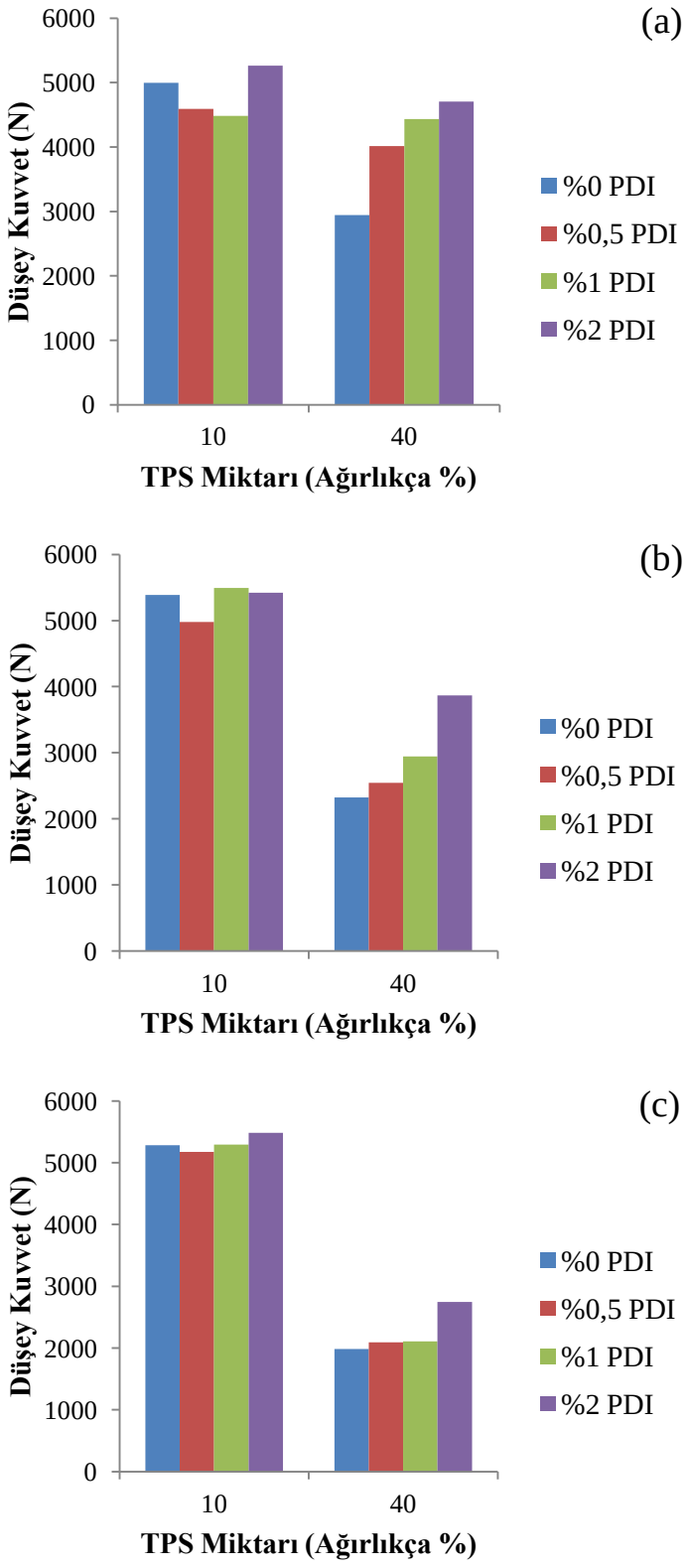


Şekil 5.35: PLA/TPS harmanlarındaki nişasta granüllerinin parçacık boyut dağılımlarının CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi

PLA/TPS harmanlarının düşey kuvvet değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi Şekil 5.36'da gösterilmiştir.

PLA/TPS harmanlarının düşey kuvvet değerleri incelendiğinde, düşük miktarda (ağırlıkça %10 oranında) TPS ilave edilen PLA/TPS harmanlarının düşey kuvvet değerlerinde artan PDI miktarı ile belirgin bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Yüksek miktarda (ağırlıkça %40 oranında) TPS ilave edildiğinde ise düşey kuvvet değerlerinde artan PDI miktarı ile artış gözlenmiştir. Bu durum, zincir genişletici özelliğe sahip olan PDI'nın nişasta moleküllerindeki –OH grupları ile etkileşime girdiğinin bir göstergesidir. PLA zincirlerindeki –OH gruplarının miktarına göre (ki PLA'da sadece zincir sonlarında –OH bulunabilir) nişasta zincirlerinde bulunan –OH gruplarının sayısı çok daha fazladır. Ağırlıkça %40 TPS ilavesi ile hazırlanan harmanların düşey kuvvet değerlerinin artan PDI miktarı ile artması, PDI moleküllerinin zincir genişletici görevi görerek PLA-PLA, nişasta-nişasta ve PLA-nişasta moleküllerini birbirlerine bağladığının, bu sebeple hem dallanmalar, hem de çapraz bağlanmalar ile moleküler ağırlık değerlerinin artmasına ve bu yüzden de eriyik viskozite değerinin yükselmesine bağlanabilir (Şekil 5.32). Esasen bu

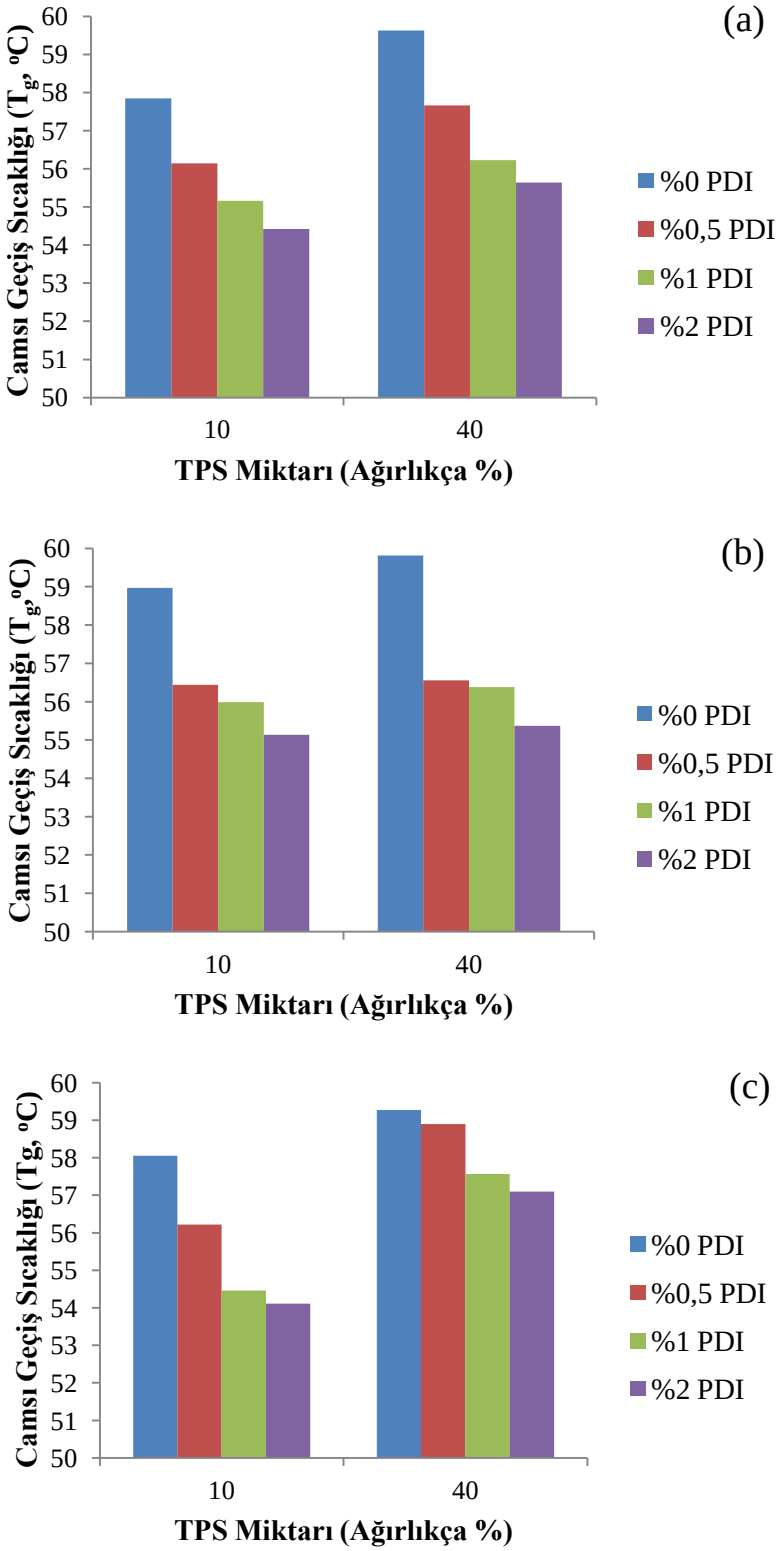
reaksiyonlar ağırlıkça %10 oranında TPS ilave edildiğinde de gerçekleşen reaksiyonlardır, ancak bu karışımlarda nişasta miktarının düşük olması sebebiyle değişim net olarak gözlenememiştir. CA'nın etkisi ile yine aynı sebepten, düşük TPS yükleme oranlarında düşey kuvvet değerindeki değişim belirgin değildir. Ağırlıkça %40 oranında TPS içeren harmanlarda ise CA miktarının artışı eriyik viskozitesinin PDI miktarıyla değişim eğilimini etkilemezken, eriyik viskozitesini PDI oranından bağımsız olarak tüm CA yükleme oranlarında düşürmektedir. Bu düşüş CA'nın asit hidrolizi etkisiyle TPS'nin moleküler ağırlık değerinin azalmasına bağlanabilir.



Şekil 5.36: PLA/TPS harmanlarının düşey kuvvet değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi (a) CA içermeyen, (b) %1 oranında CA içeren, (c) %5 oranında CA içeren PLA/TPS harmanları

PLA/TPS harmanlarının DSC analizleri sonucu elde edilen PLA fazının camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi Şekil 5.37'de gösterilmiştir.

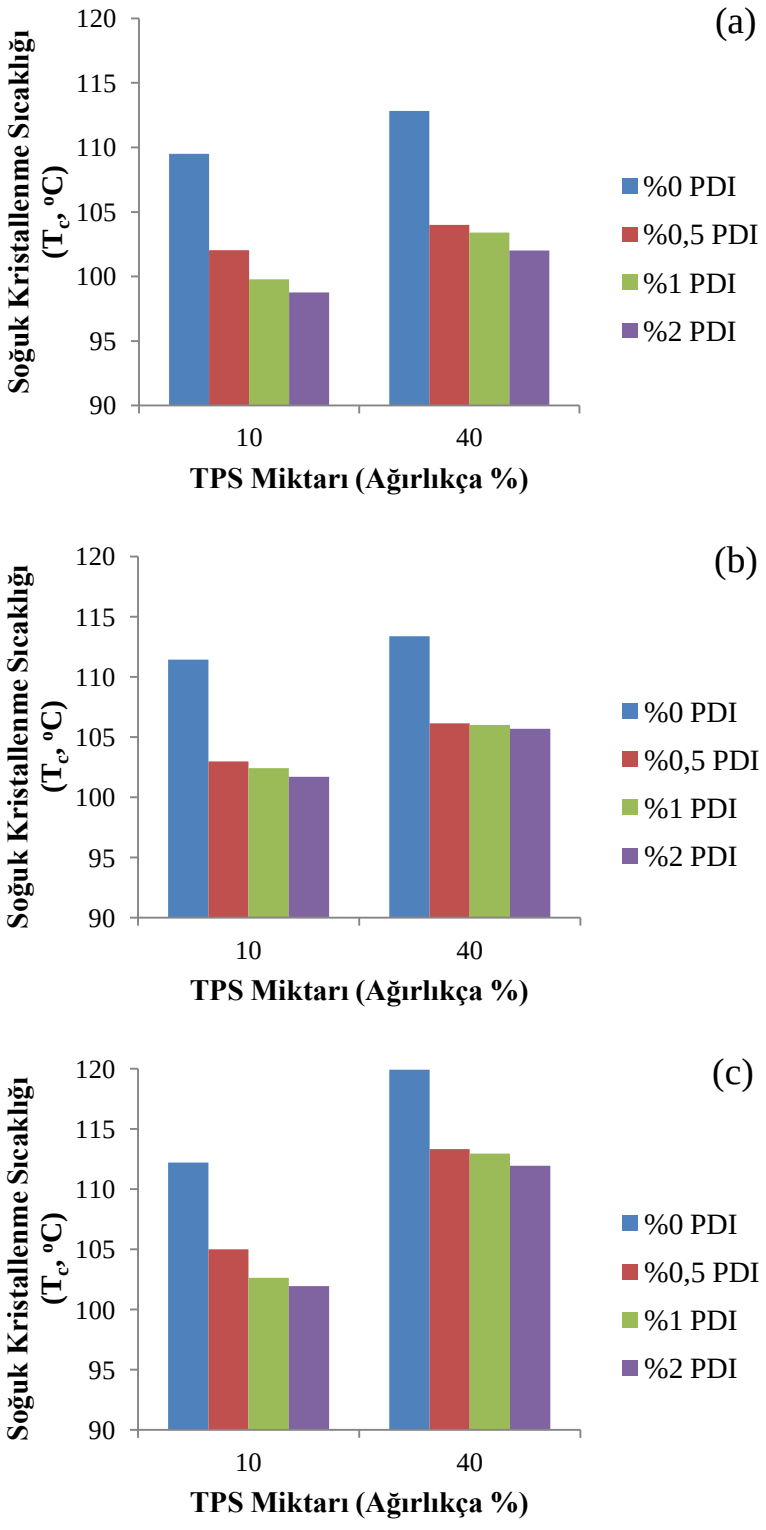
Saf PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerinin 60 ^oC olduğu göz önünde bulundurulursa, genel bir eğilim olarak CA ve TPS miktarından bağımsız olarak artan PDI miktarı ile harmanların T_g değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. TPS'nin T_g değerinin PLA'dan düşük olduğu göz önünde bulundurulursa, bu durum harmanlardaki PLA fazının T_g değerinin PDI ilavesi sonucunda TPS türlerinin T_g değerlerine yaklaştığı, bunun da iki faz arasındaki etkileşim sonucu oluştuğu sonucuna varılabilir. Yine genel bir eğilim olarak CA miktarındaki artış ile, farklı PDI yüklemeleri için ağırlıkça %10 oranında TPS ilave edildiğinde elde edilen T_g değerleri, ağırlıkça %40 oranında TPS ilave edilmesi ile hazırlanan harmanların T_g değerlerine kıyasla daha düşüktür. Bu gözlemden hareketle, PDI'nın yoğunlukla nişasta moleküllerinin arasında harcandığı yorumu yapılabilir. Çünkü CA etkisiyle hidroliz olan nişasta zincirlerinde PDI ile etkileşebilecek çok sayıda –OH grubu oluşacaktır. Bunun sonucunda da PDI, PLA-nişasta reaksiyonunda harcanma oranına kıyasla nişasta-nişasta reaksiyonunda daha çok harcanacaktır. Bu sebeple, nişasta-g-PLA polimeri (ki bu yapı sebebiyle T_g düşmektedir) oluşma oranı azalacaktır.



Şekil 5.37: PLA/TPS harmanlarının camsı geçiş sıcaklığı değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi (a) CA içermeyen, (b) %1 oranında CA içeren, (c) %5 oranında CA içeren PLA/TPS harmanları

PLA/TPS harmanlarının DSC analizleri sonucu elde edilen soğuk kristallenme sıcaklığı (T_c) değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi Şekil 5.38'de gösterilmiştir.

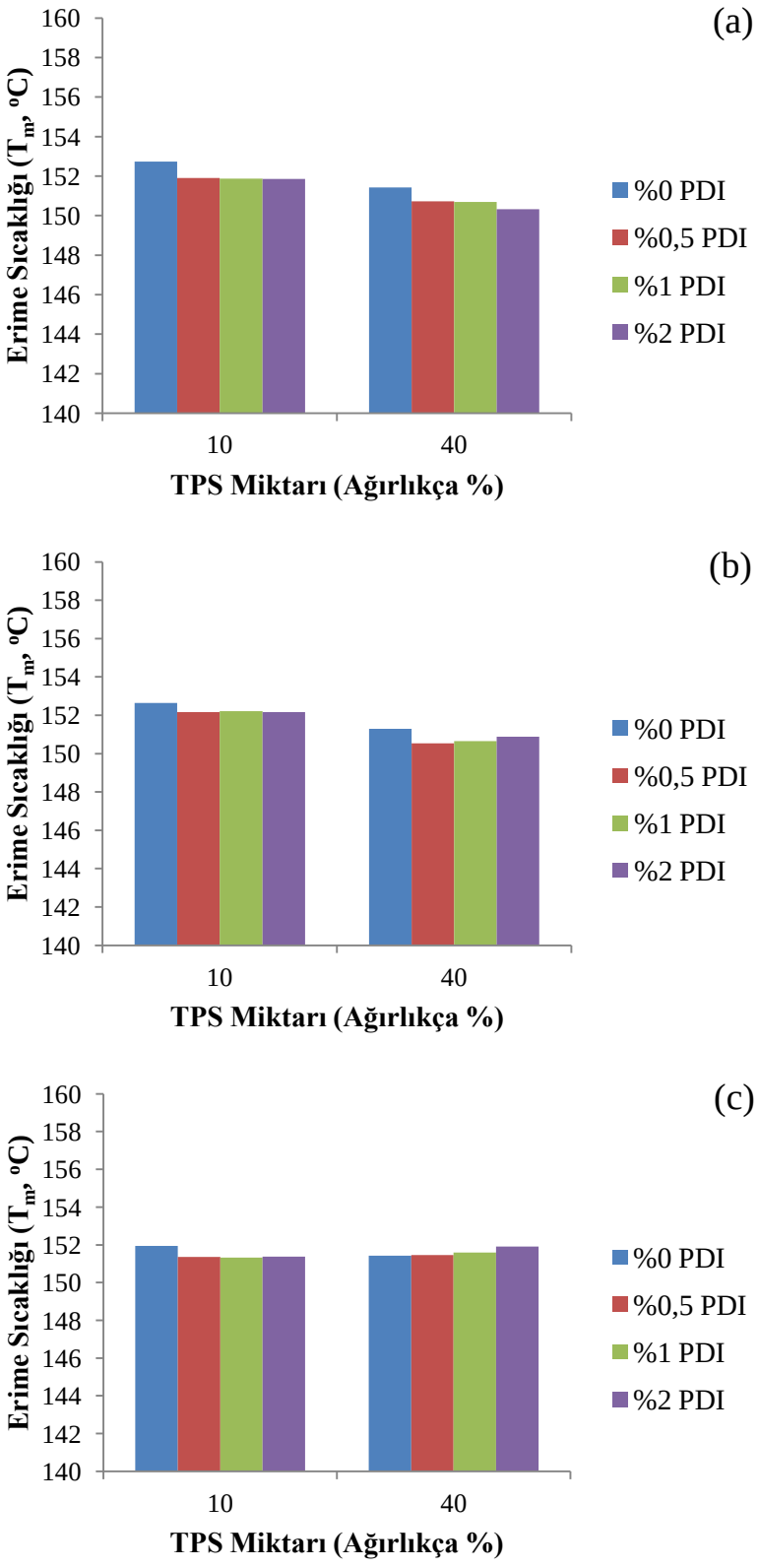
Saf PLA'nın T_c değerinin 121 ^oC olduğu göz önünde bulundurulursa, artan PDI miktarı ile harmanların T_c değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Bununla birlikte, artan PDI miktarı ile zincirlerin kristal yapılar oluşturmaya başladıkları sıcaklık değeri da azalmaktadır. Bu durum; PDI ilavesi sonucunda fazlar arasındaki uyumun arttığı, böylelikle küçük nişasta granüllerinin çekirdeklenme etkinliğinin geliştiği ve bu sebeple de PLA zincirlerinin küçük nişasta granülleri etrafında daha kolay kristal yapılar oluşturdukları ile açıklanmaktadır. TPS ilavesinin ağırlıkça %40 olduğu durumda kristalizasyon sıcaklığının yükselmesi ile, PLA zincirlerinin seyrelmesine bağlanmaktadır.



Şekil 5.38: PLA/TPS harmanlarının soğuk kristallenme sıcaklığı değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi (a) CA içermeyen, (b) %1 oranında CA içeren, (c) %5 oranında CA içeren PLA/TPS harmanları

PLA/TPS harmanlarının DSC analizleri sonucu elde edilen erime sıcaklığı (T_m) değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi Şekil 5.39'de gösterilmiştir.

Saf PLA'nın erime noktası 152 ^oC'dir. Bu bilgi ışığında, PLA/TPS harmanlarındaki PLA fazının erime sıcaklığındaki değişim incelendiğinde, genel olarak artan PDI miktarı ile erime sıcaklığı değerinin 1-2 derece azaldığı gözlenmektedir. Bu durum erime noktası düşmesi prensibinden hareketle [76], artan PDI miktarı ile harmanın daha uyumlu hale geldiğinin göstergesidir. Bununla birlikte, saf PLA'nın erime eğrisinde tek bir tepe noktası gözlenirken, bütün PLA/TPS harmanlarının erime eğrilerinde iki tane tepe noktası gözlenmiştir (EK.C). Bu durum da, PLA'nın TPS türleri ile harmanlanmasının ardından PLA zincirlerinde kristallenme esnasında iki farklı kristal yapı oluştuğunun göstergesidir. Bu yapılar TPS ile etkileşim halinde olan, TPS'ce zengin PLA'nın oluşturduğu düşük erime noktalı kristal yapı ve TPS ile etkileşim halinde olmayan PLA fazının oluşturduğu yüksek erime noktalı yapılardır.

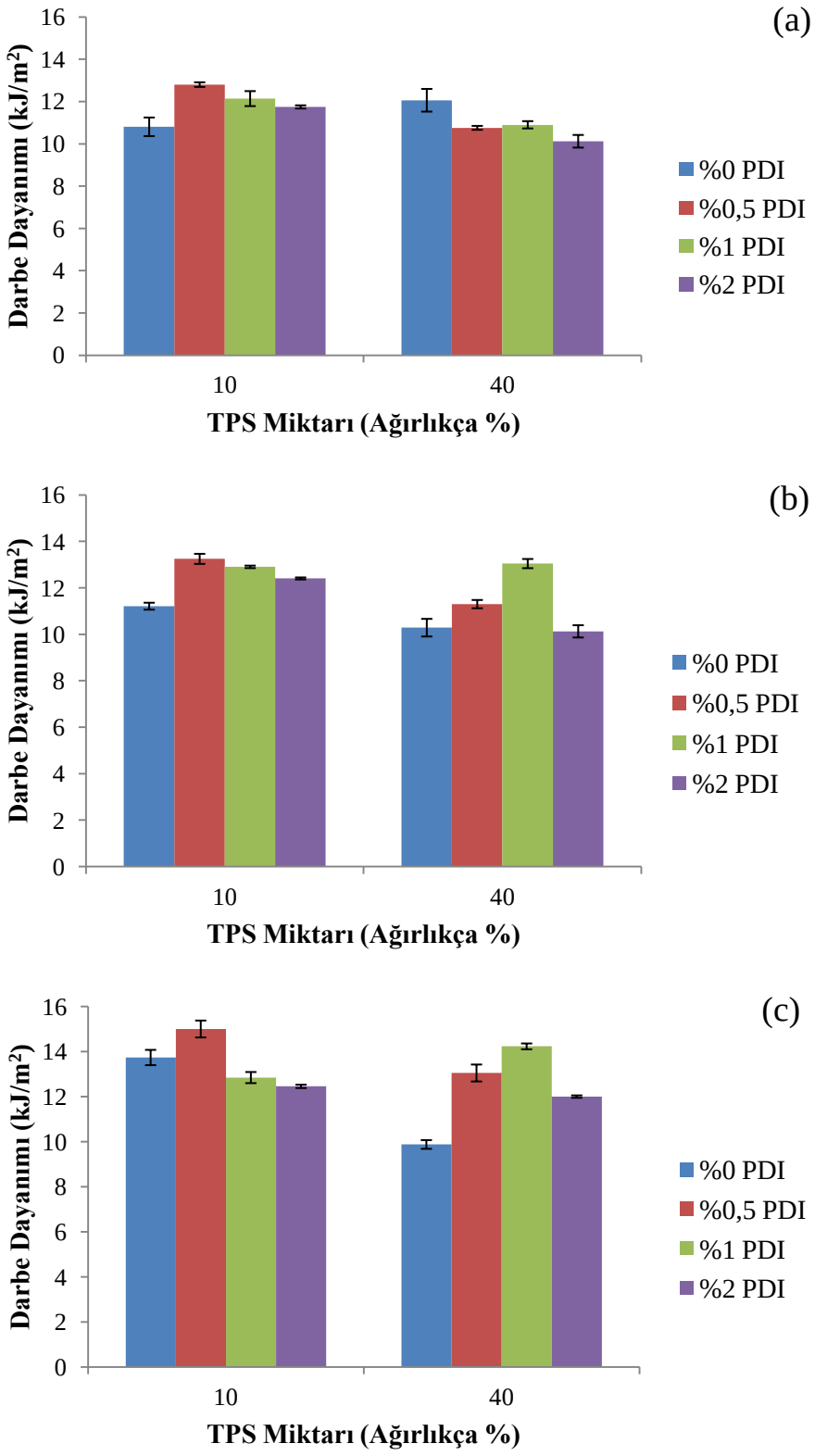


Şekil 5.39: PLA/TPS harmanlarının erime sıcaklığı değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi: (a) CA içermeyen, (b) %1 oranında CA içeren, (c) %5 oranında CA içeren PLA/TPS harmanları

PLA/TPS harmanlarının Charpy darbe dayanımı değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi Şekil 5.40'ta gösterilmiştir.

Düşük miktarda (ağırlıkça %10 oranında) TPS ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının darbe dayanımı değerlerinin ağırlıkça %0,5 PDI ilavesi ile geliştiği, artan PDI miktarı ile azaldığı gözlenmiştir. CA miktarındaki artışla darbe dayanımı değerlerinde gelişme gözlenmekte, ancak eğilim değişmemekte, yine ağırlıkça %0,5 oranında PDI içeren bileşimlerin darbe dayanımı değerleri en yüksek değeri sergilemektedir. CA varlığında darbe dayanımı değerlerinin yükselmesi, CA varlığında TPS fazının camsı geçiş sıcaklığının düşmesine, dolayısıyla test sıcaklığında darbe sönümleme kabiliyetinin artmasına ve ayrıca gelişen PLA/TPS arayüzey etkileşimine bağlanabilir [81].

Yüksek miktarda (ağırlıkça %40 oranında) TPS ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarında ise özellikle CA varlığında ağırlıkça %1 oranında PDI kullanıldığı durumda, en yüksek darbe dayanımı değeri elde edilmiştir. Esasen nişasta içeriğinin artmasıyla, gerekli uyumlaştırıcı miktarının artış eğiliminde olması beklenen bir sonuçtur. CA miktarının artması ile darbe dayanımı değerleri tüm PDI içeriklerinde artmıştır. Bu artış CA'nın nişastanın camsı geçiş sıcaklığını ve dolayısıyla da darbe absorplama kabiliyetini arttırmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanı sıra özellikle ağırlıkça %40 oranında TPS içeren harmanlar için SEM görüntüleri üzerinden yapılan analiz, CA ve PDI'nın bir arada kullanılması ile TPS tane dağılımının daha küçük ve homojen olduğu gözlenmiştir. Küçük tane boyutu ve homojen dağılım sayesinde, elastomer ile toklaştırılmış mühendislik termoplastiklerinin darbe dayanımı değerlerinin pozitif yönde geliştiği birçok araştırmacı tarafından da gösterilmiştir [81,82].



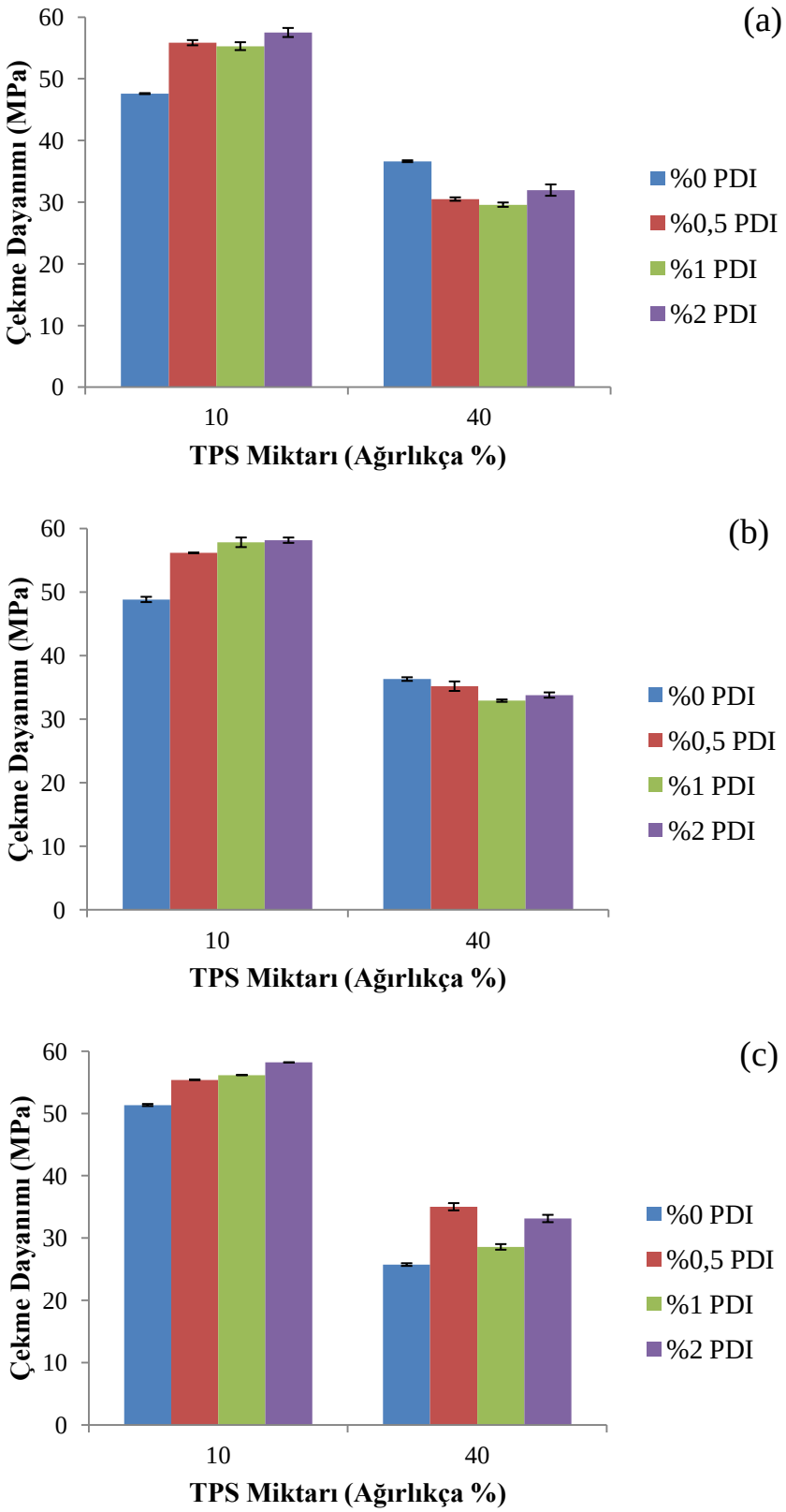
Şekil 5.40: PLA/TPS harmanlarının Charpy darbe dayanımı değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi (a) CA içermeyen, (b) %1 oranında CA içeren, (c) %5 oranında CA içeren PLA/TPS harmanları

PLA/TPS harmanlarının çekme dayanımı değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi Şekil 5.41'de gösterilmiştir.

Saf PLA'nın çekme dayanımı değerinin 65 MPa olduğu göz önünde bulundurulursa, elde edilen bütün PLA/TPS harmanların çekme dayanımı değerlerinde saf PLA'ya göre düşüş gözlenmiştir. Sabit CA ve PDI miktarında, artan TPS miktarı ile harmanların çekme dayanımı değerlerindeki düşüş devam etmektedir. Bu düşüşe sebep olarak, PLA'ya eklenen TPS'nin çekme dayanımı değerinin saf PLA'dan düşük olması gösterilebilir [34,65]. Polimer karışımlarında gelişmiş bir çekme dayanımı değerinin elde edilebilmesi için sistemi oluşturan fazlar arasında yüksek bir uyumluluk olması ve böylelikle fazlar arası yük transferinin sağlanabilmesi önemlidir [78].

Düşük miktarda (ağırlıkça %10 oranında) TPS ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının çekme dayanımı değerlerinin ağırlıkça %0,5 PDI ilavesi ile geliştiği, artan PDI miktarı ile düşük seviyelerde de olsa gelişmeye devam ettiği gözlenmiştir. CA miktarındaki artışla çekme dayanımı değerlerinde gelişme gözlenmekte, ancak eğilim değişmemekte, yine ağırlıkça %0,5 oranında PDI içeren bileşimlerin çekme dayanımı değerleri gelişmekte ve artan PDI miktarı ile düşük seviyelerde de olsa gelişmeye devam ettiği gözlenmiştir.

Yüksek miktarda (ağırlıkça %40 oranında) TPS ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarında genel olarak artan PDI miktarı ile çekme dayanımı değerlerinde azalma gözlenmiştir. Ancak ağırlıkça %5 CA içeren harmanlar bu genellemenin dışında kalmaktadır. Bu harman türünde genel olarak artan PDI miktarı ile çekme dayanımı değerinde gelişme gözlenmiştir. Bu durum; yüksek CA oranında nişasta zincirlerinin parçalanarak moleküler ağırlık değerlerinin düşmesine, harmanlama esnasında da nişasta zincirlerinde sayıları artan –OH gruplarından PDI moleküllerinin bağlanmasına ve bunun sonucunda da harman bileşenleri arasındaki uyumun artmasına bağlanabilir.



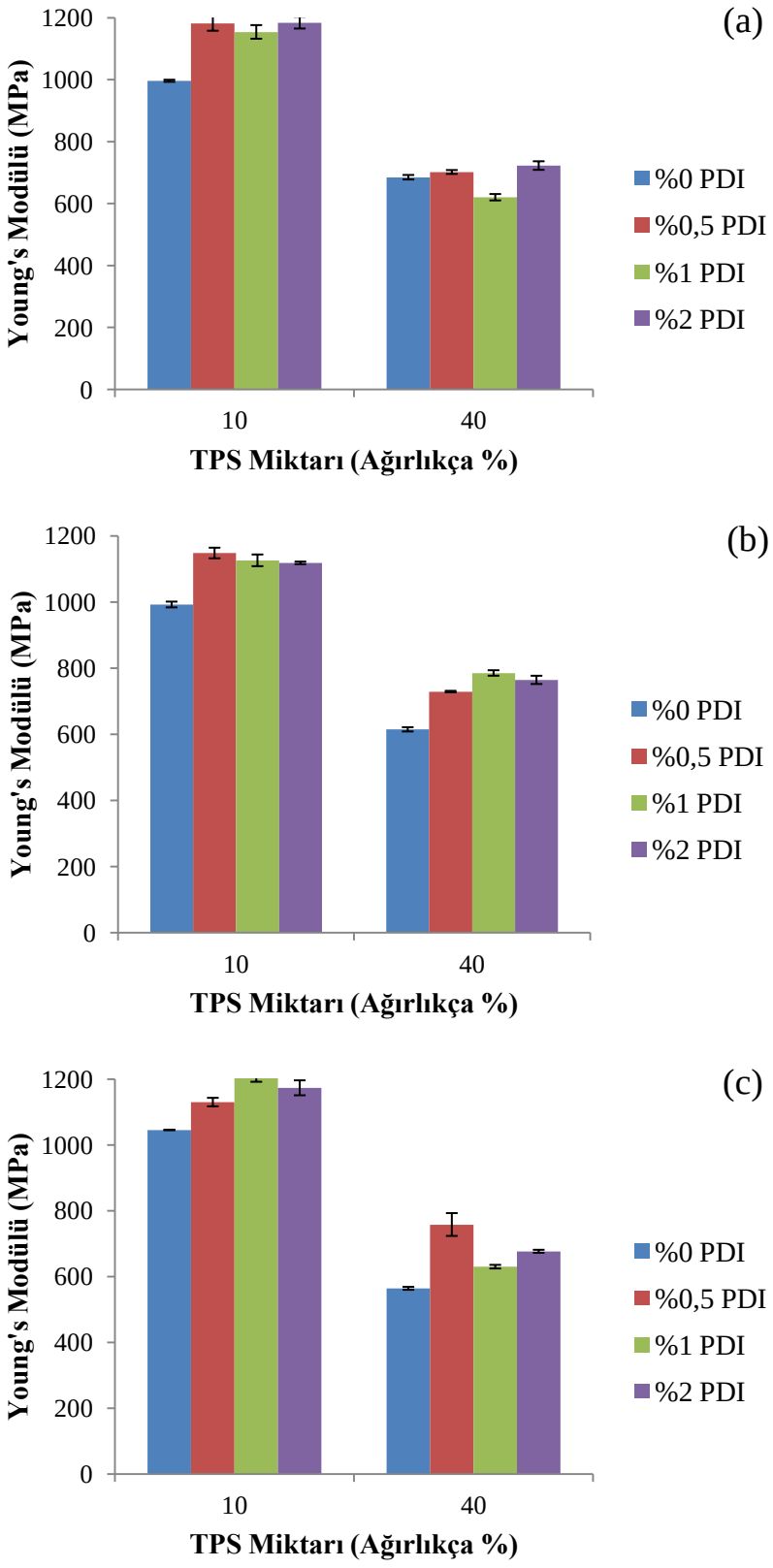
Şekil 5.41: PLA/TPS harmanlarının çekme dayanımı değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi (a) CA içermeyen, (b) %1 oranında CA içeren, (c) %5 oranında CA içeren PLA/TPS harmanları

PLA/TPS harmanlarının Young's modülü değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi Şekil 5.42'de gösterilmiştir.

Saf PLA'nın Young's modülü değerinin 1170 MPa olarak belirlendiği göz önünde bulundurulursa, düşük miktarlarda TPS ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanları ile bu değere yaklaşılırken veya bu değer geçilirken, yüksek miktarlarda ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanları ile bu değerin altında kalındığı gözlenmiştir. Genel bir eğilim olarak tüm PLA/TPS harmanlarında TPS miktarındaki artış ile modül değeri azalmaktadır. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü modül değeri "karışım kuralı" ile izah edilmektedir. Karışım kuralına göre modülü yüksek bir matrise modülü düşük bir ilave yapıldığında oluşan harmanın modülü bileşenlerin hacimsel fraksiyonuna bağlı olarak düşer. Bu harmanda TPS PLA'ya göre düşük modüllü olduğunda, TPS miktarı ile harmanların modülü düşmektedir.

Düşük miktarlarda (ağırlıkça %10 oranında) TPS ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının Young's modülü değerlerinde artan PDI miktarı artış gözlenmiştir. CA içermeyen ve ağırlıkça %1 oranında CA içeren PLA/TPS harmanlarında en yüksek Young's modülü değerine ağırlıkça %0,5 PDI ilavesi ile ulaşılırken, ağırlıkça %5 oranında CA içeren PLA/TPS harmanında en yüksek Young's modülü değerine ağırlıkça %1 PDI ilavesi ile ulaşılmıştır.

Yüksek miktarda (ağırlıkça %40 oranında) TPS ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının Young's modülü değerlerinde genel olarak artan PDI miktarı ile artış gözlenmiştir. Ağırlıkça %1 oranında CA içeren PLA/TPS harmanında en yüksek Young's modülü değerlerine ağırlıkça %1 PDI ilavesi ile ulaşılırken, ağırlıkça %5 oranında CA içeren PLA/TPS harmanında en yüksek Young's modülü değerine ağırlıkça %0,5 PDI ilavesi ile ulaşılmıştır.

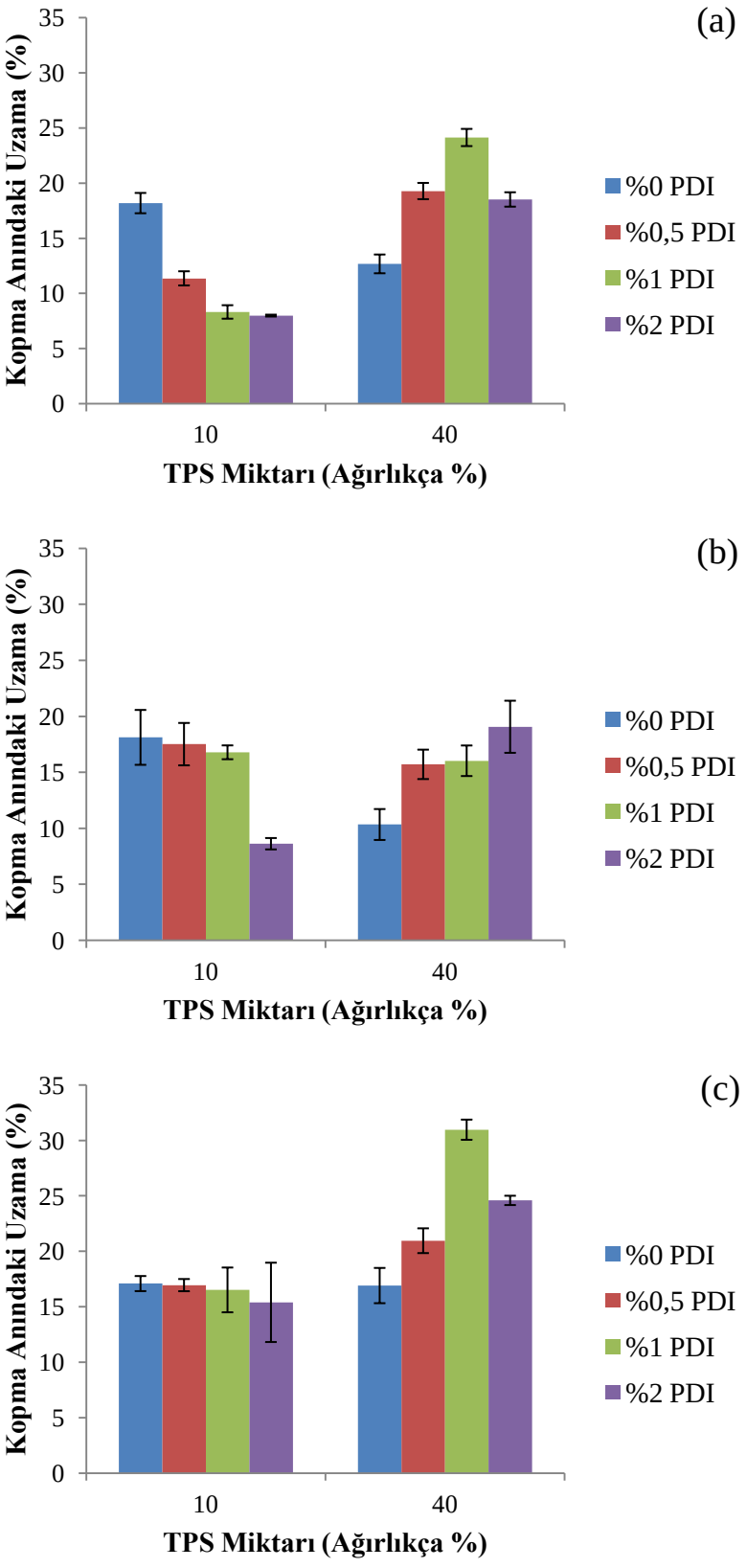


Şekil 5.42: PLA/TPS harmanlarının Young's modülü değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi (a) CA içermeyen, (b) %1 oranında CA içeren, (c) %5 oranında CA içeren PLA/TPS harmanları

PLA/TPS harmanlarının kopma anında uzama değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi Şekil 5.43'te gösterilmiştir.

Düşük miktarda (ağırlıkça %10 oranında) TPS ilavesi ile elde edilen PLA/TPS harmanlarının kopma anındaki uzama değerlerinde artan PDI miktarı ile düşüş gözlenmiştir. Bu durum, PDI'nın zincir genişletici etkisi sayesinde elastomerik özellikler sergileyen nişasta zincirlerinin PLA zincirlerine bağlanmaları ve bu sebepten dolayı da harmanların elastomerik özelliklerinin azalması ile açıklanabilmektedir.

Yüksek miktarda (ağırlıkça %40 oranında) TPS ilavesi ile elde edilen PLA/TPS harmanlarının kopma anındaki uzama değerlerinde artan PDI miktarı ile artış gözlenmiştir. Harman bileşimindeki TPS miktarının daha fazla olması sebebiyle, PDI'nin zincir genişletici etkisi ile nişasta zincirlerinin birbirleri ile bağlanmaları da gerçekleşerek elastomerik özellikler sergileyen daha uzun nişasta zincirleri oluşmuştur. Bunun sonucunda da, harmanların kopma anındaki uzama değerlerinde artış meydana gelmiştir.



Şekil 5.43: PLA/TPS harmanlarının kopma anında uzama değerlerinin CA ve/veya PDI ilavesi ile değişimi (a) CA içermeyen, (b) %1 oranında CA içeren, (c) %5 oranında CA içeren PLA/TPS harmanları

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, ilk aşamada farklı oranlarda CA ile modifiye edilerek elastomerik özellikler kazandırılan gliserin ile plastikleştirilmiş termoplastik nişasta (TPS) türlerinin poli(laktik asit) içerisine farklı oranlarda ilave edilmesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının mekanik, termal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Bu aşamada PLA'nın gevrek yapısının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında seçilen bileşimlerde, PLA ile TPS fazları arasındaki uyumun arttırılması amacıyla uyumlaştırıcı olarak farklı oranlarda 1,4-fenilen diizosiyonat (PDI) ilave edilmiş ve harman özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

Çalışma kapsamında ulaşılan sonuçlar ve bu sonuçlar ışığında getirilen öneriler şöyledir:

1. Doğal mısır nişastası gliserin ile çift vidalı bir ekstrüder sisteminde ısı ve kayma gerilmesi yardımıyla başarılı bir şekilde plastikleştirilebilmiştir. Bu işlem esnasında, bileşenler arasında herhangi bir kimyasal etkileşim gerçekleşmemiş, nişasta ve gliserin molekülleri arasında fiziksel etkileşimler (hidrojen bağı etkileşimleri) meydana gelmiştir.

2. TPS'ye sitrik asit (CA) ilave edildiğinde TPS'nin fiziksel özelliklerinde önemli değişimler meydana gelmiştir. Özellikle CA'nın asit hidrolizi etkisi sebebiyle moleküler ağırlığı azalan nişasta molekülleri, gliserin ile daha etkin bir şekilde plastikleşebilmiştir. Bu sebeple de artan CA miktarı ile TPS türlerinin camsı geçiş sıcaklığı değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Bunun yanı sıra nişasta molekülleri ile CA molekülleri arasında gerçekleşen esterifikasyon reaksiyonu sebebiyle TPS'nin yapısında oluşan yeni fonksiyonel gruplar, PLA/TPS harmanlarının uyumluluğuna önemli katkılar sağlamıştır.

3. Artan CA miktarı ile fazlar arasındaki uyumun artması sonucunda PLA/TPS harmanlarının mekanik özellikleri gelişmiştir. Özellikle düşük miktarlarda TPS ilavesi (ağırlıkça %10, %20 oranlarında) ile elde edilen PLA/TPS harmanlarının mekanik özellikleri, CA miktarındaki artış ile artmaktadır. Bu noktada CA, gerek kolay temin edilebilirliği, gerek çevre dostu oluşu, gerekse de ekonomik oluşu sebebiyle PLA/TPS harmanlarının endüstriyel olarak uyumlaştırılmasında kullanılma potansiyeline sahiptir.

4. PLA/TPS harmanlarına uyumlaştırıcı olarak PDI eklenmesi durumuna, fazlar arasında üretan bağları oluşarak kimyasal etkileşim meydana gelmiştir. PDI zincir genişletici (chain extender) görevi görerek fazlar arasındaki arayüzey etkileşiminin artmasına ve nişasta granüllerinin PLA ana fazı içinde daha homojen bir şekilde dağılmalarına neden olmuştur. CA ile modifiye edilmiş PLA/TPS harmanlarında PDI'nın kullanılması ile fazlar arasındaki arayüzey etkileşimi daha da gelişmiş ve nişasta granülleri PLA ana fazı içinde çok daha homojen bir şekilde dağılmışlardır.

5. PDI'nın uyumlaştırıcı etkisinden dolayı PLA/TPS harmanlarının mekanik özelliklerinde de gelişme gözlenmiştir. Tek başına PDI ilavesi ile harmanların mekanik özellikleri düşük seviyelerde gelişirken, CA ile PDI'nın bir arada kullanılması durumunda harmanların mekanik özellikleri belirgin bir şekilde gelişmiştir.

Otomotiv sektöründe büyük firmalar günümüzde kullanılan plastiklerin, biyobozunur polimer veya biyobozunur lifler ile takviye edilmiş polimer kompozitler ile değiştirmek yolunda önemli adımlar atmaktadırlar. Örneğin Ford'un "Going Green" sloganıyla başladığı bir projede 2010 yılında piyasaya sürülen Ford Flex modellerinde biyobozunur elyaf takviyeli PP kompozitler kullanılmıştır. Yine Toyota'nın US2010/0305275 A1 numaralı patentinde otomotiv iç döşemesi olarak kullanılmak üzere, PVC'ye alternatif oluşturacak, doğal yağlar ile plastikleştirilerek tokluğu artırılmış PLA karışımların hazırlanışı anlatılmaktadır. Bu patentte saf PLA'nın tokluğunun otomotivde birçok uygulama için yetersiz olduğuna vurgu yapılmaktadır. Toyota'nın bir başka çalışmasının sonucunda ise SUV sınıfı bir

aracında stepne lastik kapağının PLA esaslı bir malzemeden imal edildiği bilinmektedir. Bunlara ilave olarak ünlü Japon firmaları Mazda Motor Corp. ve Mitsubishi Motor Corp. otomobil içi uygulamalar için PLA esaslı tekstil ve enjeksiyonlu kalıplama ürünlerini kullanmaya başlamışlardır.

Ülkemizde ise henüz biyobozunur malzemelerin kullanımı ile ilgili resmi bir düzenleme olmamakla birlikte Avrupa Birliği uyum süreci kapsamında başta ambalaj ve otomotiv plastik sanayi olmak üzere plastik sanayinin birçok alanında yeni düzenlemeler yapılması beklenmektedir. Bu bakımdan ülkemiz açısından oldukça yeni olan biyobozunur plastik harmanlarının hazırlanması ve özelliklerinin belirlenmesi alanındaki bu çalışmanın çıktıları söz konusu düzenlemeler neticesinde yerli sanayicilerimize yol gösterici nitelikte olabilir, bu sebeple de önemlidir.

Kullanım alanı olarak bu çalışmada üretilen tamamen biyobozunur bileşenlerden oluşan PLA/TPS harmanlarının sentetik esaslı plastiklerden biri olan polipropilen'e bazı özellikleri bakımından alternatif olabileceği düşünülmektedir.

Çalışma kapsamında üretilen bazı PLA/TPS harmanları ile PP'nin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması Tablo 6.1'de gösterilmiştir.

Tablo 6.1: Çalışma kapsamında üretilen bazı PLA/TPS harmanları ile PP'nin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması

NUMUNE KODU	**ÖZELLİKLER**			
	Darbe Dayanımı (çentikli, kJ/m^2)	Çekme Dayanımı (MPa)	Young's Modülü (MPa)	Kopma Anındaki Uzama (%)
PLA	9,93	65,10	1170,09	12,27
PP	18,72	37,89	502,65	735,06
10TPS1_90PLA_0,5PDI	13,25	56,15	1147,70	17,51
40TPS1_60PLA_1PDI	13,04	32,90	784,91	16,03
10TPS5_90PLA_0,5PDI	15,00	55,38	1129,73	27,23
40TPS5_60PLA_1PDI	14,22	28,56	629,63	30,96

Özellikler bakımından PP'ye alternatif olabilecek bu harmanlar fiyat bakımından ise PP'den yüksektirler. PP ortalama 2 USD/kg iken bu çalışmada kullanılan harmanların hammadde fiyatları üzerinde hesaplanan maliyetleri 3,3 USD/kg ile 4,8 USD/kg mertebesinde değişmektedir (bileşenlerin fiyatları çeşitli üreticilerin

fiyatlarının ortalamaları alınarak hesaplanmıştır). Bu çalışmada üretilen harmanlarda en pahalı bileşen 5 USD/kg 'lık fiyatıyla PLA'dir. Hazırlanan harmanlar alternatifi olabilecek PP'ye göre fiyat olarak yüksek olsa da otomotiv sektöründe özellikle ekolojik olarak lanse edilen hibrit veya elektrikli araç gruplarına algısal olarak uygun olacağı düşünülmektedir.

İleriye dönük olarak bu çalışmanın sonucunda PP'ye alternatif olabilecek potansiyelde olan PLA/TPS harmanlarının otomotiv uygulamalarında istenen tribolojik özellikler, optik özellikler, UV dayanımı, kimyasal direnç vb. çeşitli gereksinimleri ne ölçüde sağlayabileceğinin incelenmesi önerilmektedir. Ayrıca üretilen harmanların işlenebilirlik özelliklerinin anlaşlabilmesi amacıyla reolojik özelliklerinin de çalışılması önemli bir gereklililiktir.

KAYNAKLAR

[1] Bastioli, C., "Handbook of Biodegradable Polymers", First edition, ***Rapra Technology Limited***, 1-12, 183-209, (2005).

[2] Palmisano, A., C. and Pettigrew C., A., "Biodegradability of Plastics", ***BioScience***, 42, 9, 680-685, (1992).

[3] Platt, D., K., "Biodegradable Polymers-Market Report", First edition, ***Rapra Technology Limited***, 11-16, (2006).

[4] Janssen, L., P., B., M. and Moscicki, L., "Thermoplastic Starch-A Green Material for Various Industries", First edition, ***Wiley-VCH***, 1-29, 55-102, (2009).

[5] Satyanarayana, K., G., Arizaga, G., G., C. and Wypych, F., "Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview", ***Progress in Polymer Science***, 34, 982-1021, (2009).

[6] Auras, R., Lim, L., Selke, S., E., M. and Tsuji, H., "Poly(lactic acid)-Synthesis, structures, properties, processing and application", First edition, ***John Wiley & Sons, Inc.***, 1-43, 191-227, (2010).

[7] Yu, L., "Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources", First edition, ***John Wiley & Sons, Inc.***, 165-185, (2009).

[8] Bogaert, J. and Coszach, P., "Poly(lactic acids): A potential solution to plastic waste dilemma", ***Macromol. Symp.***, 153, 287-303, (2000).

[9] Auras, R., Harte, B. and Selke, S., "An Overview of Polylactides and Packaging Materials", ***Macromol. Biosci.***, 4, 835-864, (2004).

[10] Kaplan, D., L., "Biopolymers from Renewable Resources", First edition, ***Springer-Verlag***, 367-411, (1998).

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

[12] Garlotta, D., "A Literature Review of Poly(Lactic Acid)", ***Journal of Polymers and the Environment***, 9, 2, 63-84, (2002).

[13] Urayama, H., Moon, S. and Kimura, Y., "Microstructure and Thermal Properties of Polylactides with Different L- and D- Unit Sequences: Importance of the Helical Nature of the L- Sequenced Segments", ***Macromol. Mater. Eng.***, 288, 137-143, (2003).

[14] Gupta, A., P. and Kumar, V., "New emerging trends in synthetic biodegradable polymers-Polylactide: A critique", ***European Polymer Journal***, 43, 4053-4074, (2007).

[15] Pan, P. and Inoue, Y., "Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters", ***Progress in Polymer Science***, 34, 7, 605-640, (2009).

[16] Arnoult, M., Dargent, E. and Mano, J., F., "Mobile amorphous phase fragility in semi-crystalline polymers: Comparison of PET and PLLA", ***Polymer***, 48, 4, 1012-1019, (2007).

[17] Alavi, S., "Starch research over the years", ***Food Research International***, 36, 307-381, (2003).

[18] Bogracheva, T., Y., Wang, Y., L., Wang, T., L. and Hedley, C., L., "Structural studies of starches with different water contents", ***Biopolymers***, 64, 5, 268-281, (2002).

[19] Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L. and Li, L., "Thermal processing of starch-based polymers", ***Progress in Polymer Science***, 34, 12, 1348-1368, (2009).

[20] Shi, R., Zhang, Z., Liu, Q., Han, Y., Zhang, L., Chen, D. and Tian, W., "Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending", ***Carbonhydrate Polymers***, 69, 748-755, (2007).

[21] Shogren, R., L., Fanta, G., F. and Doane, W., M., "Development of Starch Based Plastics-A Reexamination of Selected Polymer Systems in Historical Perspective", ***Starch***, 45, 8, 276-280, (1993).

[22] Aichholzer, W. and Fritz, H., "Rheological Characterization of Thermoplastic Starch Materials", ***Starch***, 50, 77-83, (1998).

[23] Nashed, G., Rutgers, R., P., G. and Sopade, P., A., "The Plasticisation Effect of Glycerol and Water on the Gelatinisation of Wheat Starch", ***Starch***, 55, 131-137, (2003).

[24] Van Soest, J., J., G., Benzemer, R., C., de Wit, D. and Vliegenthart, J., F., G., "Influence of glycerol on the melting of potato starch", ***Industrial Crops and Products***, 5, 1, 1-9, (1996).

[25] Van Soest, J., J., G. and Vliegenthart, J., F., G., "Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties", ***Trends in Biotechnology***, 15, 6, 208-213, (1997).

[26] Van Soest, J., J., G. and Knooren, N., "Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets during aging", ***Journal of Applied Polymer Science***, 64, 7, 1411-1422, (1997).

[27] Garcia, M., Martino, M., N. and Zaritzky, N., E., "Microstructural Characterization of Plasticized Starch-Based Films", ***Starch***, 52, 4, 118-124, (2000).

[28] Yu, J., Wang, N. and Ma, X., "The Effects of Citric Acid on the Properties of Thermoplastic Starch Plasticized by Glycerol", ***Starch***, 57, 494-504, (2005).

[29] Ma, X. and Yu, J., "The Effects of Plasticizers Containing Amide Groups on the Properties of Thermoplastic Starch", ***Starch***, 56, 11, 545-551, (2004).

[30] Ma, X. and Yu, J., "Formamide as the plasticizer for thermoplastic starch", ***Journal of Applied Polymer Science***, 93, 4, 1769-1773, (2004).

[31] Ma, X., Yu, J. and Feng, J., "Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic starch", ***Polymer International***, 53, 11, 1780-1785, (2004).

[32] Yang, J., Webb, A., R. and Ameer, G., A., "Novel Citric Acid-Based Biodegradable Elastomers for Tissue Engineering", ***Advenced Materials***, 16, 6, 511-516, (2004).

[33] Seow, C., C. and Thevamalar, K., "Internal Plasticization of Granular Rice Starch by Hydroxypropylation: Effects on Phase Transitions Associated with Gelatinization", ***Starch***, 45, 3, 85-88, (1993).

[34] Wang, N., Yu, J., Chang, P., R. and Ma, X., "Influence of Citric Acid on the Properties of Glycerol-plasticized dry Starch (DTPS) and DTPS/Poly(lactic acid) Blends", ***Starch***, 59, 409-417, (2007).

[35] Ke, T. and Sun, X., "Effects of moisture content and heat treatment on the physical properties of starch and poly(lactic acid) blends", ***Journal of Applied Polymer Science***, 81, 12, 3069-3082, (2001).

[36] Wang, N., Yu, J. and Ma, X., "Preparation and characterization of thermoplastic starch/PLA blends by one-step reactive extrusion", ***Polymer International***, 56, 1440-1447, (2007).

[37] Wang, H., Sun, X. and Seib, P., "Mechanical Properties of Poly(lactic acid) and Wheat Starch Blends with Methylenediphenyl Diisocyanate", ***Journal of Applied Polymer Science***, 84, 6, 1257-1262, (2002).

[38] Sinclair, R., G., "The Case for Polylactic Acid as a Commodity Packaging Plastic", ***Journal of Macromolecular Science, Part A***, 33, 5, 585-597, (1996).

[39] Wang, H., Sun, X. and Seib, P., "Strengthening blends of poly(lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate", ***Journal of Applied Polymer Science***, 82, 7, 1761-1767, (2001).

[40] Ishida, H. and Scherbakoff, N., "Interphase compatibilization of composites with immiscible blends as matrix: Glass beads filled nylon 6 / polypropylene blend-composite", ***Macromolecular Symposia***, 50, 1, 157-170, (1991).

[41] Han, C., D., van den Weghe, T., Shete, P. and Haw, J., R., "Effects of coupling agents on the rheological properties, processability, and mechanical properties of filled polypropylene", ***Polymer Engineering and Science***, 24, 4, 196-204, (1981).

[42] Hiltunen, K., Seppala, J., V. and Harkonen, M., "Lactic acid based poly(ester-urethanes): Use of hydroxyl terminated prepolymer in urethane synthesis", ***Journal of Applied Polymer Science***, 63, 8, 1091-1100, (1997).

[43] Alfani, R., Iannace, S. and Nicolais, L., "Synthesis and characterization of starch-based polyurethane foams", ***Journal of Applied Polymer Science***, 68, 5, 739-745, (1998).

[44] Wang, H., Sun, X. and Seib, P., "Effects of Starch Moisture on Properties of Wheat Starch/Poly(Lactic Acid) Blend Containing Methylenediphenyl Diisocyanate", ***Journal of Polymers and the Environment***, 10, 4, 133-138, (2002).

[45] Mark, H., F., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology-Vol.2", ***John Wiley & Sons, Inc.***, 497-508, (2004).

[46] Baird, D., G., "Encyclopedia of Physical Science and Technology", Third Edition, ***Elsevier Science Ltd.***, 621-640, 702-708, (2001).

[47] Vegt, A., K., "From Polymers to Plastics", ***Delft University Press***, 205-213, (2002).

[48] Rauwendaal, C., "Polymer Extrusion", ***Hanser Gardner Publications, Inc.***, 4th Edition, 11-33, (2001).

[49] Giles, H., F., Wagner, J., R. and Mount, E., M., "Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook", ***William Andrew, Inc.***, 1-26, 47-51, 95-112, (2005).

[50] Osswald, T., A. and Hernandez-Ortiz, J., P., "Polymer Processing-Modeling and Simulation", ***Carl Hanser Verlag***, 140-149, (2006).

[51] Harper, C., A., "Handbook of Plastic Processes", ***John Wiley & Sons, Inc.***, 36-36, (2006).

[52] Campbell, F., C., "Manufacturing Processes for Advenced Composites", ***Elsevier Advenced Technology***, 420-430, (2004).

[53] Kemaloğlu, Ş., "Termal Ara Yüzey Malzemesi Olarak Kullanılabilecek Polimer/Bor Nitrür Mikro ve Nano Kompozitlerinin Üretim Teknolojilerinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Kocaeli, 13-15, (2009).

[54] Hosford, W., F., "Mechanical Behaviou of Materials", Second Edition, ***Cambridge University Press***, 36-47, (2010).

[55] Carraher, C., E. "Polymer Chemistry", Seventh Edition, ***CRC Press***, 465-476, (2008).

[56] Nairn, J., A., "Polymer Characterization", ***Materials Science and Engineering 5473***, 127-149, (2003).

[57] Bower, D., I., "An Introduction to Polymer Physics", ***Cambridge University Press***, 38-46, 243-246, (2002).

[58] Mark, H., F., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology-Vol.6", ***John Wiley & Sons, Inc.***, 528-536, (2004).

[59] Hodgkinson, J., M., "Mechanical testing of advanced fibre composites", ***CRC Press***, 211-218, (2000).

[60] Cheremisinoff, N., P., "Polymer Characterization-Laboratory Techniques and Analysis", ***Noyes Publications***, 64-79, (1996).

[61] Crompton, T., R., "Practical Polymer Analysis", ***Plenum Publishing Corporation***, 71-101, (1993).

[62] Brundle, C., R., Evans, C., A. and Wilson, S., "Encyclopedia of Materials Characterization", ***Reed Publishing***, 70-83, (1992).

[63] Ma, X., Chang, P., R., Yu, J. and Stumborg, M., "Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites", ***Carbohydrate Polymers***, 75, 1-8, (2009).

[64] Ke, T. and Sun, X., "Melting Behavior and Crystallization Kinetics of Starch and Poly(lactic acid) Composites", ***Journal of Applied Polymer Science***, 89, 5, 1203-1210, (2003).

[65] Wang, N., Zhang, X., Han, N. and Fang J., "Effects of Water on the Properties of Thermoplastic Starch Poly(lactic acid) Blend Containing Citric Acid", ***Journal of Thermoplastic Composite Materials***, 23, 19-34, (2010).

[66] Ke, T. and Sun, X., "Effects of Moisture Content and Heat Treatment on the Physical Properties of Starch and Poly(lactic acid) Blends", ***Journal of Applied Polymer Science***, 81, 12, 3069-3082, (2001).

[67] Wang, H., Sun, X. and Seib, P., "Properties of Poly(lactic acid) Blends with Various Starches as Affected by Physical Aging", ***Journal of Applied Polymer Science***, 90, 13, 3683-3689, (2003).

[68] Ke, T. and Sun, X., S., "Thermal and Mechanical Properties of Poly(lactic acid) / Starch / Methylenediphenyl Diisocyanate Blending with Triethyl Citrate", ***Journal of Applied Polymer Science***, 88, 13, 2947-2955, (2003).

[69] Schwach, E., Six, J. and Averous, L., "Biodegradable Blends Based on Starch and Poly(lactic acid): Comparison of Different Stratagies and Estimate of Compatibilization", ***Journal of Polymers and the Environment***, 16, 4, 286-297, (2008).

[70] Dubois, P. and Narayan, R., "Biodegradable Compositions by Reactive Processing of Aliphatic Polyester / Polysaccharide Blends", ***Macromolecular Symposia***, 198, 1, 233-244, (2003).

[71] Li, H. and Huneault, M.A., "Comparison of Sorbitol and Glycerol as Plasticizers for Thermoplastic Starch in TPS/PLA Blends", ***Journal of Applied Polymer Science***, 119, 4, 2439-2448, (2011).

[72] Li, H. and Huneault, M., A., "Effect of Chain Extension on the Properties of PLA/TPS Blends", ***Journal of Applied Polymer Science***, 122, 1, 134-141, (2011).

[73] Ardakani, K., M., Navarchian, A., H. and Sadeghi, F., "Optimization of mechanical properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites", ***Carbohydrate Polymers***, 79, 3, 547-554, (2010).

[74] Orozco, V., H., Brostow, W., Chonkaew, W. and Lopez, B., L., "Preparation and Characterization of Poly(Lactic Acid)-g-Maleic Anhydride + Starch Blends", ***Macromolecular Symposia,*** 277, 1, 69-80, (2009).

[75] Wang, N., Yu, L., Ma, X. and Han, C., "High performance modified thermoplastic starch /linear-low-density polyethylene blends in one-step extrusion", ***Polymer Composites***, 28, 1, 89-97, (2007).

[76] Ozkoc, G., Bayram, G. and Bayramli, E., "Effects of olefin-based compatibilizers on the morphology, thermal and mechanical properties of ABS/polyamide-6 blends", ***Journal of Applied Polymer Science***, 104, 2, 926-935. (2007).

[77] Zhang, J., Jiang, L. and Zhu, L., "Morphology and Properties of Soy Protein and Polylactide Blends", ***Biomacromolecules***, 7, 5, 1551-1561, (2006).

[78] Paul, D., R. and Bucknall, C., B., "Polymer Blends – Volume 2: Performance", ***John Wiley & Sons, Inc.***, 119-137, (1999).

[79] Oaten, M. and Choudhury, N., R., "Silsesquioxane-Urethane Hybrid for Thin Film Applications", ***Macromolecules***, 38, 15, 6392-6401, (2005).

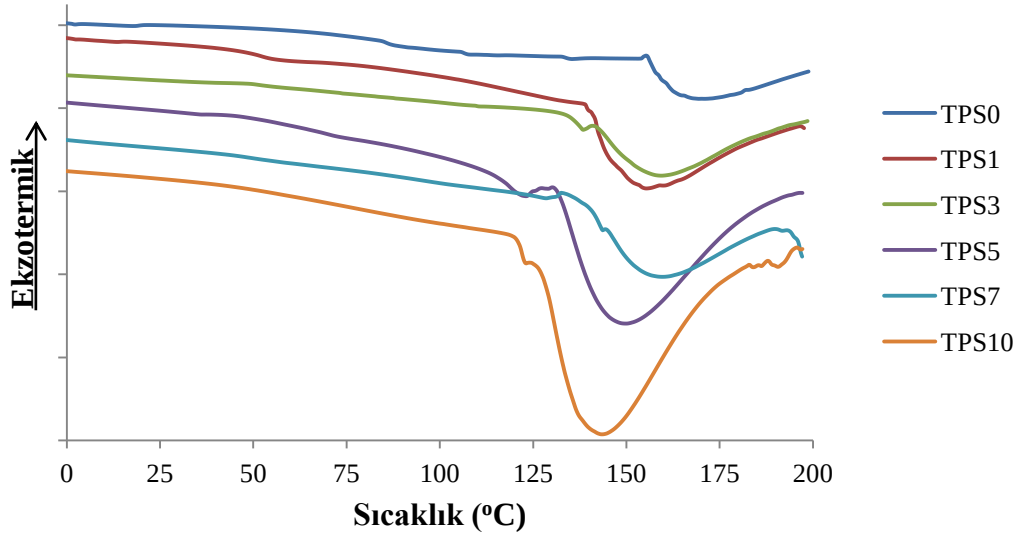
[80] Ohkita, T. and Lee, S., H., "Effect of aliphatic isocyanates (HDI and LDI) as coupling agents on the properties of eco-composites from biodegradable polymers and corn starch", ***Journal of Adhesion Science and Technology***, 18, 8, 905-924, (2004).

[81] Borggreve, R., J., M., Gaymans, R., J., Schuijer, J. and Housz, J., F., I., "Brittle-tough transition in nylon-rubber blends: effect of rubber concentration and particle size", ***Polymer***, 28, 9, 1489-1496, (1987).

[82] Laura, D., M., Keskkula, H., Barlow, J., W. and Paul, D., R., "Effect of rubber particle size and rubber type on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6", ***Polymer***, 44, 3347-3361, (2003).

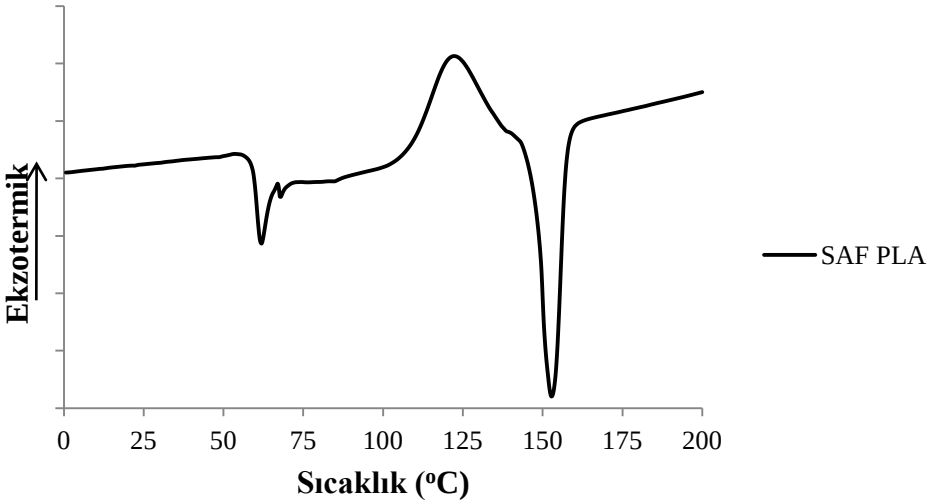
EKLER

EK.A: Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin DSC eğrileri

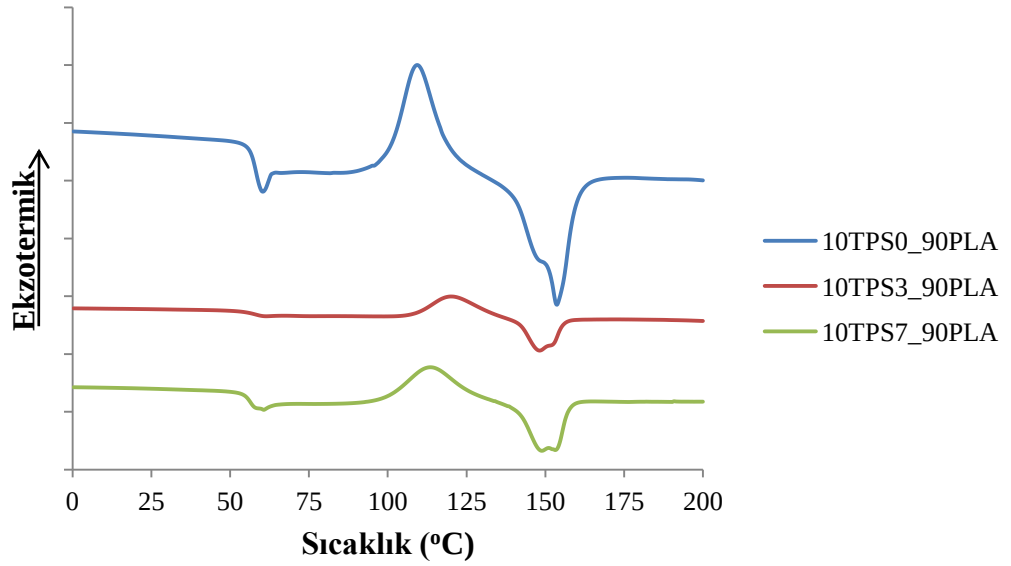


Şekil EK.A.1: Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin DSC eğrileri

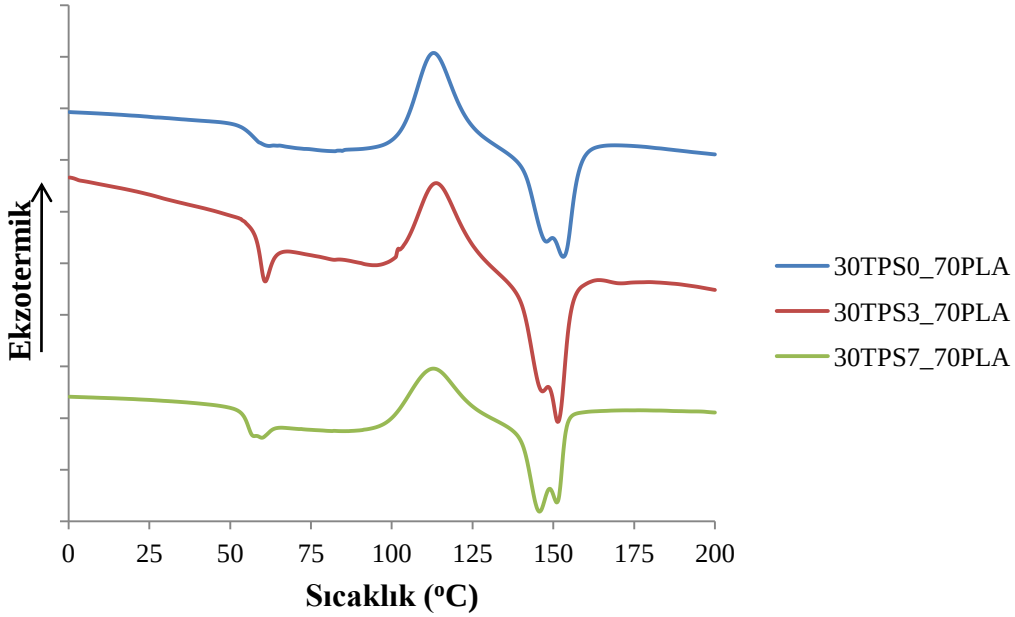
EK.B: Saf PLA ve PDI içermeyen PLA/TPS harmanlarının DSC eğrileri



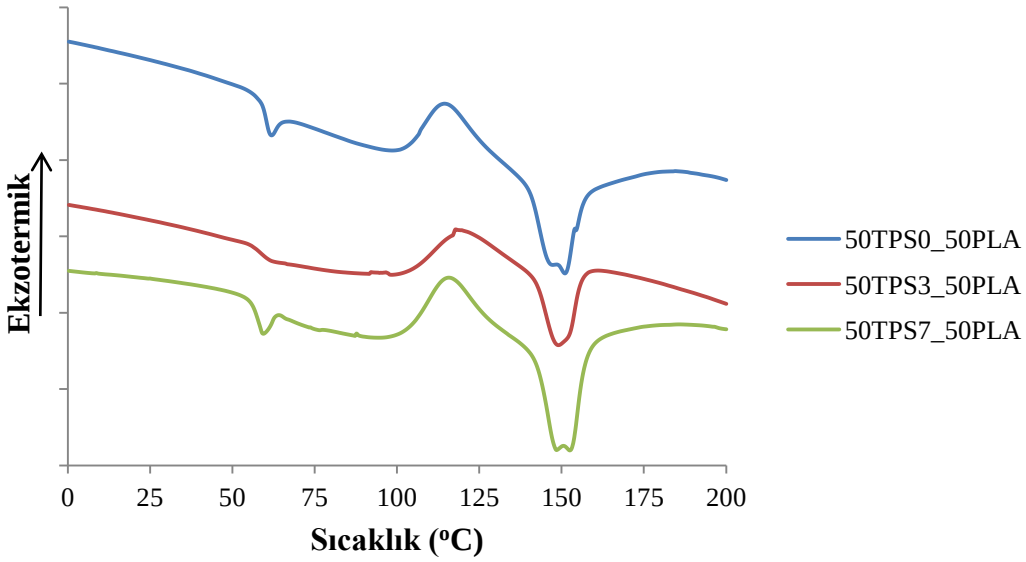
Şekil EK.B.1: Saf PLA'nın DSC eğrisi



Şekil EK.B.2: Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ağırlıkça %10 oranında ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının DSC eğrileri

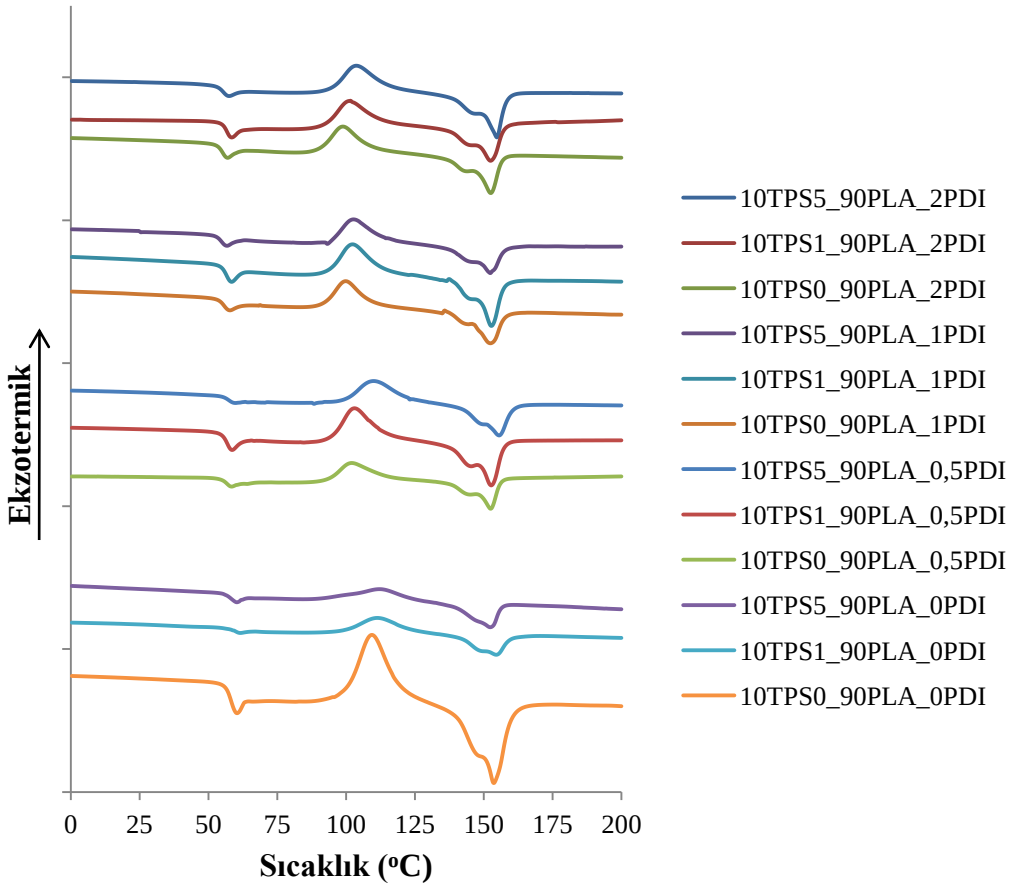


Şekil EK.B.3: Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ağırlıkça %30 oranında ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının DSC eğrileri

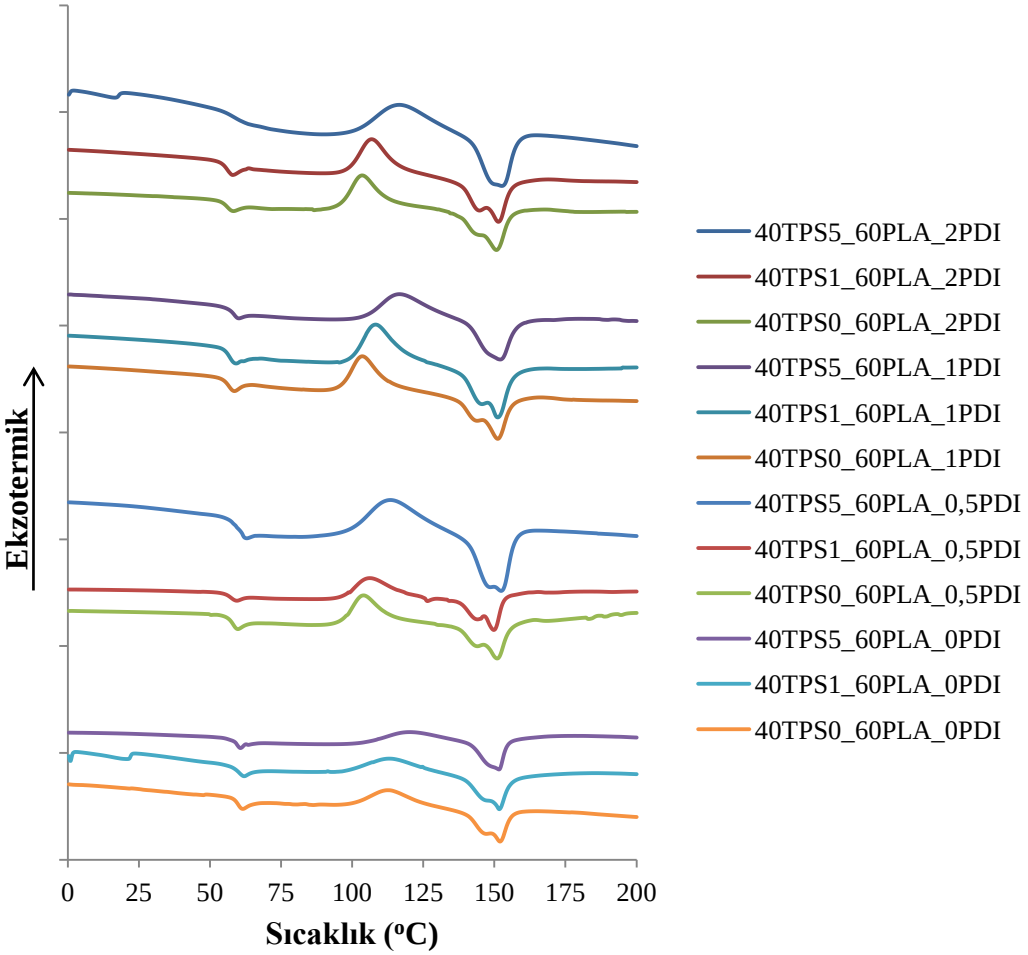


Şekil EK.B.4: Farklı oranlarda CA ile modifiye edilmiş TPS türlerinin ağırlıkça %50 oranında ilavesi ile hazırlanan PLA/TPS harmanlarının DSC eğrileri

EK.C: PDI içeren PLA/TPS harmanlarının DSC eğrileri



Şekil EK.C.1: Farklı oranlarda CA ve/veya PDI ilave edilmesi durumunda ağırlıkça %10 oranında TPS içeren PLA/TPS harmanlarının DSC eğrileri



Şekil EK.C.2: Farklı oranlarda CA ve/veya PDI ilave edilmesi durumunda ağırlıkça %40 oranında TPS içeren PLA/TPS harmanlarının DSC eğrileri

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan poster bildirileri

Karagöz, S. ve Özkoç, G., "Otomotiv Uygulamalarına Özel Olarak Geliştirilmiş Biyobozunur Polimer Karışımı Geliştirilmesi", ***Kimyevi Maddeler ve Mamülleri Sektöründe 1. Ar-Ge Proje Pazarı***, İstanbul, 2011.

ÖZGEÇMİŞ

Serkan KARAGÖZ, 1988 yılında İzmit'te doğdu. Lise öğrenimini Cahit Elginkan Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra, 2010 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde başladığı yüksek lisans eğitimine halen devam etmektedir.