KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ PLA'NIN ÖZELLİKLERİNİN REAKTİF HARMANLAMA İLE ZİNCİR UZATICILAR KULLANILARAK GELİŞTİRİLMESİ

BAŞAK TUNA

KOCAELİ 2013

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ PLA'NIN ÖZELLİKLERİNİN REAKTİF HARMANLAMA İLE ZİNCİR UZATICILAR KULLANILARAK GELİŞTİRİLMESİ

BAŞAK TUNA

Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ
Danışman, Kocaeli Üniv. .....

Prof.Dr. Nurseli UYANIK
Jüri Üyesi, İTÜ .....

Yrd.Doç.Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 26.03.2013

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Akademik çalışma alanımı seçmemde etkili olan, kararlı ve kendi ayakları üzerinde durabilen bir akademisyen olarak yetişmemi sağlayan değerli danışmanım Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ'a tez çalışmamda ve bugünümün temeli olan lisans yıllarımda verdiği tavsiyeler ve destekler için teşekkür ederim.

Plastik ve Kauçuk Teknolojisi Araştırma Grubu'ndaki değerli hocalarıma bilgi paylaşımları ve destekleri için teşekkürlerimi sunarım. Aynı laboratuarı paylaştığım tüm grup arkadaşlarıma bilgi dağarcığıma kattıkları, yardımları ve dostlukları için teşekkür ederim.

Kısa zamanda bir aile gibi olduğumuz, ileriye yönelik hayallerimi ve heyecanımı her zaman taze tutan İzmir'deki dostlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmamda kullandığım Joncryl ticari isimli zincir uzatıcıyı ücretsiz olarak sağlayan BASF (Türkiye) firmasına teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans yıllarımda hedefime ulaşmam için maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, kilometrelerce uzakta olsalar bile güvenleri ve sevgilerini hep hissettiğim ve bundan sonra da hissedeceğim, yaşadığım her başarının gizli mimarları olan, tüm sevgi sözcüklerimin yetersiz kalacağı başta annem, babam ve kardeşim olmak üzere aileme şükranlarımı sunarım.

Mart - 2013 Başak Tuna

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR viii
ÖZET ix
ABSTRACT x
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 6
1.1. Poli (laktik asit) 6
1.1.1. Poli(laktik asit)'in kullanım alanları 13
1.1.2. Ticari bir polimer olarak poli(laktik asit)'in avantaj ve dezavantajları 13
1.1.2.1. Avantajları 14
1.1.2.2. Dezavantajları 14
1.1.3. Poli(laktik asit)'in bozunması 15
1.2. Zincir Uzatıcılar 17
1.2.1. Piromellitik dianhidrit 19
1.2.2. Fenilen bisokzazolin 19
1.2.3. Karbonil bis(1-kaprolaktam) 20
1.2.4. İzosiyanatlar 20
1.2.5. Epoksi esaslı zincir uzatıcılar 20
1.3. Kullanılan Üretim Teknikleri 21
1.3.1. Ekstrüzyon 21
1.3.1.1. Çift vidalı ekstrüder 23
1.3.2. Enjeksiyonlu kalıplama 23
1.4. Tez Çalışmasında Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri 25
1.4.1. Moleküler ağırlık tayin yöntemleri 25
1.4.2. Mekanik testler 27
1.4.2.1. Çekme testi 27
1.4.2.2. Dinamik mekanik analiz (Dynamic mechanical analysis,DMA) 28
1.4.3. Reolojik testler 28
1.4.4. Diferansiyel taramalı kalorimetri (Differential scanning calorimetry, DSC) 29
1.4.5. Taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscopy, SEM) 30
2. MALZEMELER ve YÖNTEM 32
2.1. Malzemeler 32
2.2. Yöntem 33
2.2.1. Örneklerin hazırlanması 33
2.2.1.1. Deneysel tasarım ve parametreler 33
2.2.1.2. Reaktif harmanlama 33

2.2.1.3. Enjeksiyonlu kalıplama 34
2.2.2. Karakterizasyon 35
2.2.2.1. Moleküler ağırlık tayin yöntemleri 35
2.2.2.2. Mekanik testler 36
2.2.2.3. Reolojik testler 37
2.2.2.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (Differential scanning calorimetry, DSC) 38
2.2.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscopy, SEM) 38
3. BULGULAR ve TARTIŞMA 39
3.1. Zincir Uzatıcılar ve PLA Arasındaki Olası Etkileşimler 39
3.2. Harmanlama Sırasında Ölçülen Dikey Kuvvet Değişiminin Değerlendirilmesi 40
3.3. İntrinsik (İçsel) Viskozite (IV) 44
3.4. Mekanik Testler 45
3.4.1. Çekme testi 45
3.4.2. Dinamik mekanik analiz (Dynamic mechanical analysis, DMA) 49
3.5. Reolojik Özellikler 54
3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 57
3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM) 60
4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 64
KAYNAKLAR 66
KİŞİSEL YAYINLAR ve ESERLER 72
ÖZGEÇMİŞ 73

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Poli(laktik asit) kimyasal yapısı 6
Şekil 1.2. Poli(laktik asit) için polimerizasyon mekanizmaları 7
Şekil 1.3. Prepolimer ve laktitle PLA sentezinin gösterimi 8
Şekil 1.4. Poli(laktik asit) hazırlamak için çözücüsüz proses 9
Şekil 1.5. Laktit'in kalay oktat eşliğinde PLA'e dönüşme mekanizması 9
Şekil 1.6. Poli(laktik asit)'in yapı taşı olan laktik asitin izomerleri 10
Şekil 1.7. PLA'in hidrolitik bozunması 16
Şekil 1.8. PLA'in termal bozunması 16
Şekil 1.9. Piromellitik dianhidrit (PMDA) ile poliester son gruplarının reaksiyonu 19
Şekil 1.10. 1,4-fenilen bisokzazolin (1,4-PBO) ile poliester son gruplarının reaksiyonu 19
Şekil 1.11. CBC ile poliester son gruplarının (hidroksil grupları) reaksiyonu 20
Şekil 1.12. Çift vidalı ekstrüder ve kısımları 21
Şekil 1.13. Ekstrüder vidası ve bölümleri 22
Şekil 1.14. Ekstrüder vidası boyunca basıncın değişimi 22
Şekil 1.15. Enjeksiyon cihazı ve kısımları 24
Şekil 1.16. Enjeksiyonlu kalıplama işleminin basamakları 25
Şekil 1.17. Gerilim-gerinim eğrisi 28
Şekil 1.18. Dinamik rotasyonel reometre (paralel plaka) 29
Şekil 1.19. DSC termogramından elde edilen termal geçişler 30
Şekil 1.20. SEM cihazının çalışma mekanizması 30
Şekil 2.1. Laboratuar ölçekli aynı yönde dönen dikey yönlü çift vidalı mini ekstrüder 34
Şekil 2.2. DSM Xplore 12 cc Injection Molding marka enjeksiyonlu kalıplama cihazı 35
Şekil 2.3. Lloyd Instruments LRX Plus marka çekme testi cihazının genel görünümü 36
Şekil 2.4. MetraVIB marka dinamik mekanik analiz cihazı 37
Şekil 2.5. TA Instruments ARES Rheometer marka reometre 37
Şekil 2.6. Mettler Toledo DSC1 Star System marka DSC cihazının genel görünümü 38
Şekil 3.1. PLA ve di-izosiyanat arasında gerçekleşen reaksiyon mekanizması 39
Şekil 3.2. PLA ve Joncryl arasında gerçekleşen reaksiyon mekanizması 40
Şekil 3.3. Dikey kuvvet değerinin ölçülmesi 40
Şekil 3.4. Ağ % 1 PDI veya ÇFE içeren örneklerin geri dönüşüm ve reaktif harmanlama süreçleri boyunca dikey kuvvet değişimleri: (a) 1 dk reaktif harmanlama, (b) 2 dk reaktif harmanlama, (c) 4 dk reaktif harmanlama 42

Şekil 3.5. Ağ % 3 PDI veya ÇFE içeren örneklerin geri dönüşüm ve reaktif harmanlama süreçleri boyunca dikey kuvvet değişimleri: : (a) 1 dk reaktif harmanlama, (b) 2 dk reaktif harmanlama, (c) 4 dk reaktif harmanlama 43
Şekil 3.6. PDI zincir uzatıcısı kullanılan örneklerin intrinsik viskoziteleri 44
Şekil 3.7. ÇFE zincir uzatıcısı kullanılan örneklerin intrinsik viskoziteleri 44
Şekil 3.8. PLA ve %3 oranında zincir uzatıcısı içeren örneklerin gerilme-gerinim eğrileri 46
Şekil 3.9. PDI kullanılan örneklerin çekme dayanımı değerlerinin içerik ve reaksiyon süresiyle değişimi 47
Şekil 3.10. ÇFE kullanılan örneklerin çekme dayanımı değerlerinin içerik ve reaksiyon süresiyle değişimi 47
Şekil 3.11. PDI kullanılan örneklerin kopma anında uzama (%) değerleri 48
Şekil 3.12. ÇFE kullanılan örneklerin kopma anında uzama (%) değerleri 48
Şekil 3.13. PDI zincir uzatıcısı kullanılan örneklerde depo modülün sıcaklıkla değişimi 49
Şekil 3.14. ÇFE zincir uzatıcısı kullanılan örneklerde depo modülün sıcaklıkla değişimi 50
Şekil 3.15. PDI zincir uzatıcısı kullanılan örneklerde kayıp modülün sıcaklıkla değişimi 50
Şekil 3.16. ÇFE zincir uzatıcısı kullanılan örneklerde kayıp modülün sıcaklıkla değişimi 51
Şekil 3.17. PDI zincir uzatıcısı kullanılan örneklerin oda sıcaklığındaki kompleks modül değerleri 52
Şekil 3.18. ÇFE zincir uzatıcısı kullanılan örneklerin oda sıcaklığındaki kompleks modül değerleri 52
Şekil 3.19. PDI zincir uzatıcısı kullanılan örneklerin tan delta değerinin sıcaklıkla değişimi 53
Şekil 3.20. ÇFE zincir uzatıcısı kullanılan örneklerin tan delta değerinin sıcaklıkla değişimi 54
Şekil 3.21. %3 içeriğinde PDI zincir uzatıcısı kullanılan örneklerin frekans taramasında depo modül değişimleri 55
Şekil 3.22. %3 içeriğinde Joncryl zincir uzatıcısı kullanılan örneklerin frekans taramasında depo modül değişimleri 55
Şekil 3.23. %3 PDI içeren örneklerde kompleks viskozitenin frekansla değişimi 57
Şekil 3.24. %3 ÇFE içeren örneklerde kompleks viskozitenin frekansla değişimi 57
Şekil 3.25. PDI içeren örneklerin DSC termogramı 58
Şekil 3.26. ÇFE içeren örneklerin DSC termogramı 58
Şekil 3.27. İşlenmemiş PLA'in kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri 60
Şekil 3.28. Geri dönüştürülmüş PLA örneğin (rPLA) kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri 61

Şekil 3.29. %3 içeriğinde ÇFE (Joncryl) zincir uzatıcısı içeren örneğin kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri 62
Şekil 3.30. %3 içeriğinde PDI zincir uzatıcısı içeren örneğin kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri 63

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. PLA üreticileri 7
Tablo 1.2. Farklı içerikteki PLA kopolimerlerinin birincil geçiş sıcaklıkları.....11
Tablo 1.3. PLA'in çeşitli çözücülerdeki Mark-Houwink sabitleri 12
Tablo 1.4. PLA ve bazı ticari polimerlerin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması 13
Tablo 1.5. Günümüzde yaygın olarak kullanılan zincir uzatıcılardan bazıları.....18
Tablo 1.6. Çift vidalı ekstrüderlerin sınıflandırılması 23
Tablo 2.1. Çalışma kapsamında kullanılan malzemelerin genel özellikleri, kimyasal yapıları ve temin edildikleri firmalar 32
Tablo 3.1. Zincir uzatıcı türü, miktarı ve reaksiyon süresinin PLA'in termal özelliklerine etkileri.....59

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

τ	: Kayma gerilimi
γ	: Kayma oranı
$[\eta]$	: İçsel viskozite
E’	: Depo modülü
E”	: Kayıp modül
F_z	: Dikey kuvvet
h	: Örnek kalınlığı
M	: Tork
MA	: Moleküler ağırlık (g/mol)
M_v	: Deneysel ortalama molekül ağırlık (g/mol)
R	: Plaka yarıçapı
T_c	: Kristallenme sıcaklığı (^oC)
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı (^oC)
T_m	: Erime sıcaklığı (^oC)
X_c	: Kristallenme miktarı
ΔH_c	: Kristallenme entalpisi
ΔH_m	: Erime entalpisi
η_r	: Bağıl viskozite
η_{red}	: İndirgenmiş viskozite
η_{sp}	: Spesifik viskozite

Kısaltmalar

ÇFE	: Çok fonksiyonlu epoksi
DMA	: Dinamik mekanik analiz
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
HMDI	: Hekzametilen di-izosiyanat
PCDI	: Polikarbodiimit
PCL	: Poli (Ɛ-kaprolakton)
PDI	: 1,4-fenilen di-izosiyanat
PET	: Poli(etilen tereftalat)
PLA	: Poli(laktik asit)
PMDA	: Piromellitik dianhidrit
TNNP	: Trinonil fenil fosfit

GERİ DÖNÜŞTÜRÜLMÜŞ PLA'NIN ÖZELLİKLERİNİN REAKTİF HARMANLAMA İLE ZİNCİR UZATICILAR KULLANILARAK GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Poli(laktik asit) (PLA), gerek endüstriyel olarak elde edilmesi gerekse de petrokimyasal polimerlere yakın özellikleri sebebiyle en sık kullanılan biyobozunur alifatik poliesterlerden bir tanesidir. PLA; büyük oranda mısır, şeker kamışı gibi yenilenebilir tarım ürünlerinden üretilmektedir. PLA, geri kazanılmadığında hammaddesi olan besin kaynaklarının sınırlanmasına neden olacağı için geri dönüşümü sosyo-ekonomik bir gerekliliktir. PLA'in mekanik olarak geri dönüşümü sırasında yapısındaki bozunmalar; moleküler ağırlığında düşmelere, özelliklerinde kayıplara ve geri dönüşümden verim alınamamasına sebep olmaktadır. Zincir uzatıcılar kullanılarak gerçekleşen reaktif ekstrüzyon yöntemi, geri dönüştürülmüş PLA'in moleküler ağırlığının arttırılması ve özelliklerinin iyileştirilmesi için oldukça uygun bir yöntemdir. Bu çalışmanın amacı, farklı konsantrasyonlardaki zincir uzatıcıların ve farklı reaksiyon sürelerinin geri dönüştürülmüş PLA'in moleküler ağırlığı, zincir yapısı ve fiziko-mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini karşılaştırmaktır. Çalışmada 1,4-fenilen di-izosiyanat (PDI) ve ticari olarak temin edilebilen, çok fonksiyonlu polimerik bir zincir uzatıcı (Joncryl, BASF) kullanılmıştır. Reolojik, mekanik, ısıl ve yapısal özellikler araştırılmıştır. Reolojik ve mekanik özellikler, zincir uzatıcıların moleküler ağırlıklarının tekrar arttırılmasında etkili olduğunu göstermiştir. Çalışma sonucunda, her iki zincir uzatıcı türü için de yüksek konsantrasyonların (%3) daha verimli olduğu saptanmıştır. Buna ek olarak, PDI için en kısa reaksiyon süresi (1 dakika) etkili olurken, Joncryl için en uzun reaksiyon süresi (4 dakika) etkindir.

Anahtar Kelimeler: Geri Dönüşüm, Mekanik Özellikler, Poli(laktik asit), Reaktif Harmanlama, Reolojik Özellikler, Zincir Uzatıcılar.

IMPROVING THE PROPERTIES OF RECYCLED PLA BY USING DIFFERENT CHAIN EXTENDERS VIA REACTIVE EXTRUSION

ABSTRACT

Poly (lactic acid) (PLA), is one of the most widely used biodegradable aliphatic polyesters owing to its production in industry and similar properties to petrochemical polymers. PLA is synthesized from annually renewable agricultural products such as corn and sugar cane. Recycling of PLA is a socio-economic necessity because of causing restriction of food resources. PLA degradation during mechanical recycling process leads to decrease molecular weight, property losses and low capability of recycling. Reactive extrusion using chain extenders is an efficient method to increase molecular weight and improve the properties of recycled PLA. The aim of this study is to compare the effects of chain extenders at different concentration and reaction time on the molecular weight, chain structure and physico-mechanical properties of recycled PLA. 1,4-phenylene diisocynate (PDI) and commercial, multi functional polymeric chain extender (Joncryl, BASF) were used in the study. The rheological, mechanical, thermal and morphological properties were investigated. The rheological and mechanical results revealed that the addition of chain extenders had a profound effect on the degradation and increased the molecular weight. It was found that the higher loading (%3) for both chain extenders was the most efficient. Furthermore, it was observed that the longest reaction time (4 minutes) for Joncryl was the most efficient, while the most efficient reaction time for PDI was the shortest reaction time (1 minute).

Keywords: Recycling, Mechanical Properties, Poly(lactic acid), Reactive Extrusion, Rheological Properties, Chain Extenders.

GİRİŞ

Günümüzde geniş bir kullanım alanı olan plastikler, özellikle sanayideki hızlı büyümenin sonucu olarak katı atık sorununu da beraberinde getirmiştir [1]. Çevre bilincinin önem kazanmasıyla biyobozunur polimerlere olan ilgi de artmıştır [2].

Diğer biyobozunur polimerlere göre poli(laktik asit) (PLA) sürdürülebilir kaynaklardan elde edilebilmesi, performans özelliklerinin nispeten üstün oluşu, ekonomik olarak üretilmesi ekstrüzyon ve enjeksiyon gibi termal proseslere uygunluğu gibi nedenlerle endüstriyel öneme sahiptir [3, 4]. Kullanım alanının genişlemesiyle birlikte PLA tüketimi de artış göstermektedir. Büyük oranda mısır, şeker kamışı gibi nişasta kaynağı olan tarım ürünlerinden başlanarak üretilen PLA, geri kazanılmadığında besin kaynaklarının sınırlanmasına neden olacağı için geri dönüşümü ve yeniden işlenmesi sosyo-ekonomik bir gerekliliktir. PLA'in geri dönüşümü ile, yapısında meydana gelen bozunmalara bağlı olarak özelliklerinde önemli düşüşler meydana gelmektedir. Bu da fiziksel geri dönüşümden verim alınamamasına sebep olmaktadır.

PLA'in termal bozunması, termal işlenmesi sırasında meydana gelen rastgele zincir kopması ve fermuar tipi polimerizasyonu içerir [5]. Hidroliz, oksidatif bozunma, molekül içi ve moleküller arası transesterifikasyon diğer bozunma reaksiyonlarındandır. Proses koşullarına bağlı olarak bozunma reaksiyonları da değişkenlik gösterir [6-8]. Örneğin; PLA'in 200 ^{o}C ve üzerindeki sıcaklıklarda işlenmesi sırasında transesterleşme reaksiyonu meydana gelerek halkalı oligomerlerin oluşmasına neden olmaktadır [9]. Bunun yanı sıra 180 ^{o}C ve üzeri sıcaklıklarda zincir kopmaları meydana gelerek termal bozunmanın gerçekleştiği yapılan çalışmalarda belirtilmiştir [10]. Zincir uzatıcılar, daha uzun ve dallanmış zincir yapısı oluşturmak PLA'in termal bozunmasını önlemektedirler.

Yapılan çalışmalarda zincir uzatıcı olarak genellikle; çift ve çok fonksiyonel epoksiler, di-izosiyanat bileşikleri, dianhidritler, bis-okzazolinler, trinonil fenil fosfit (TNNP) ve polikarbodiimit (PCDI) kullanılmıştır [12-14].

Literatürde zincir uzatıcılar kullanılarak geri dönüştürülmüş poli(etilen tereftalat)'ın (PET) özelliklerinin geliştirilmesine yönelik birçok çalışma bulunmaktadır.

Incarnato ve diğ. endüstriyel kaynaklı PET atıklarının molekül ağırlığının arttırmak için reaktif harmanlama işleminde piromellitik dianhidrit (PMDA) zincir uzatıcısını kullanmıştır. Jel geçirgenlik kromatografisi, reolojik ve termal sonuçlar 0,50-0,75 % PMDA içeriğinde PET'ın; molekül ağırlığında önemli artış olduğu, zincirlerde dallanmalar meydana gelerek film şişirme prosesi için uygun hale geldiği anlaşılmıştır [15].

Bikiaris ve diğ. geri dönüştürülen PET'te intrinsik viskoziteyi arttırmak için harmanlama işleminde zincir uzatıcı olarak diimid-epoksileri kullanılmıştır. Başta 0,60 dl/g intrinsik viskozite değerine ve 42 eq/10^6 g içeriğine sahip PET'ın diimid-epoksi ile reaksiyonundan sonra intrinsik viskozite ve karboksil içeriğinin 1,19 dl/g ve 5 eq/10^6 g değerlerini aldığı gözlemlenmiştir [16].

Daver ve diğ. endüstriyel kaynaklı PET atıklarının eriyik kuvveti ve viskozitesini arttırmak için reaktif harmanlama işleminde PMDA zincir uzatıcısını kullanmıştır. PET'ın reaktif harmanlama sonrası gerçekleşen reolojik ölçümlerde viskozite ve modülde zincir uzatıcı miktarının artmasına paralel olarak artış olduğu gözlemlenmiştir. Ağırlıkça 0,25 % ve üzeri zincir uzatıcı konsantrasyonlarında dallanmaların oluştuğu anlaşılmıştır [17].

Karayannidis ve diğ. yaptıkları çalışmada harmanlama sırasında iki farklı zincir uzatıcı (1,4-fenilen bisokzazolin, ftalik anhidrit) kullanarak geri kazanılan PET'ın intrinsik vizkozitesinin artmasını amaçlamışlardır. Ftalik anhidrit eklenerek PET'ın uç hidroksil gruplarıyla reaksiyon gerçekleşmesi sağlanmış, karboksil grupları da daha sonra 1,4-fenilen bisokzazolin zincir uzatıcısı kullanılıp reaksiyona girerek intrinsik viskozitenin artması sağlanmıştır [18].

Awaja ve diğ. geri kazanılan PET'ta PMDA kullanarak zincir uzatıcı konsantrasyonu ve alıkonma süresinin reaktif harmanlama üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. PMDA içeriği ve alıkonma süresinin artmasıyla hidroksil ve karboksil uç gruplarının içeriği azalarak, intrinsik (içsel) viskozite artmıştır [19]. Yüksek zincir uzatıcı konsantrasyonları ve alıkonma sürelerinde sistemin kimyasal, termal ve

hidrodinamik kararsızlıklar gösterdiğinden dolayı 0,15 % zincir uzatıcı içeriği ve 45 saniye alıkonma süresi en uygun koşullar olarak belirlenmiştir [19].

Literatür incelendiğinde işlem görmemiş PLA'in veya nanokompozitlerinin zincir uzatıcılar kullanılarak reaktif harmanlama yöntemi ile termal dayanımının arttırılmasına yönelik sınırlı sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Geri dönüştürülmüş veya işlenmiş PLA'in bu yöntem ile özelliklerinin geliştirilmesine yönelik çalışma literatürde yer almamaktadır.

Najafi ve diğ. çalışmalarında PLA-kil nanokompozitlerinin termal dayanımlarını reometre ve termogravimetrik analiz yöntemlerini kullanarak incelemişlerdir. Reoloji ve termogravimetrik analiz sonuçları organo-kil varlığında termal bozunmanın hızlandığını göstermiştir. Nanokompozitlere uygun konsantrasyonlarda zincir uzatıcı ilave edilmesiyle termal bozunmanın engellenmesinin yanında molekül ağırlığının da arttığı gözlemlenmiştir. Reolojik ve spektroskopik çalışmalar termal dayanımın zincir uzama reaksiyonlarıyla gerçekleştiğini desteklemektedir. Polikarbodiimid (PCDI) ve trinonil fenil fosfit (TNNP) zincir uzatıcıları lineer zincir uzaması sağlarken, Joncryl kullanılan nanokompozitlerde ise zincirlerde dallanmalar meydana gelmiştir. Zincir uzatıcılar içerisinde Joncryl içeren nanokompozitlerin diğerlerine göre termal dayanımın geliştirilmesinde daha etkili olduğu belirlenmiştir [20].

Meng ve diğ. çalışmalarında PLA ve PLA/organokil nanokompozitlerinde harmanlama işlemi sırasında gerçekleşen termal bozunmanın önlenmesini amaçlamışlardır. Çalışmada zincir uzatıcılar PLA'in azalan molekül ağırlığını arttırmak için uygun ve ekonomik bir yöntem olmasından dolayı tercih edilmiştir. Zincir uzatıcı olarak hekzametilen di-izosiyanat (HMDI), PMDA ve Joncryl zincir uzatıcılarından yararlanılmıştır. Bunun yanı sıra Joncryl miktarı ve işlenme sıcaklığının PLA-organokil nanokompozitleri üzerindeki etkileri de araştırılmıştır. PMDA düşük harmanlama sıcaklığından dolayı reaksiyon verememiş, buna karşılık Joncryl ve HMDI kullanılan reaktif harmanlama işleminde zincir uzama reaksiyonu gerçekleşmiştir. Zincir uzatıcılar arasında termal dayanımın artmasında en etkili Joncryl'in olduğu saptanmıştır [21]. Nanokompozitlerde işlenme sıcaklığı ve Joncryl içeriğinin artmasıyla reolojik özellikler de artmıştır. Çalışmada 215 ^{o}C proses sıcaklığı ve 0,5 ağ% Joncryl içeriği optimum koşullar olarak belirlenmiştir [21].

Najafi ve diğ. Joncryl zincir uzatıcısının ve farklı karıştırma yöntemlerinin PLA-organokil nanokompozitlerinin özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Joncryl içeren nanokompozitlerde killerin matris içerisinde daha iyi dağıldığı gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra nanokompozitlerin üstün bariyer özelliklere sahip olduğu, modül ve toklukta belirgin biçimde artış olduğu belirlenmiştir [22].

Corre ve diğ. işlenmemiş PLA'in epoksi esaslı zincir uzatıcı kullanarak reaktif harmanlama yöntemi ile zincir uzaması üzerinde çalışma yapmışlardır. PLA'in yapısında meydana gelen bu modifikasyonla viskozitesi artarak işlenebilirliği ve kullanım alanının genişlemesi amaçlanmıştır. Zincir uzatma reaksiyonu sonrasında jel geçirgenlik kromatografisinden elde edilen verilen molekül ağırlığının arttığını göstermiştir. Zincir uzatıcı miktarının artmasıyla PLA'in termal dayanımı artmış ve reolojik özellikleri gelişmiştir [23].

Bu çalışmada, geri dönüşüm esnasında PLA'in özelliklerinin iyileştirilmesi için zincir uzatıcıların kullanılması hedeflenmiştir. Bu amaçla izosiyanat ve epoksi esaslı zincir uzatıcılar reaktif harmanlama tekniğinden yararlanılarak PLA ile reaksiyona sokulup geri kazanılan PLA'in özelliklerinin iyileştirilmesi için bir model çalışma yürütülmüştür. Elde edilen ürünlerin mekanik, termal ve reolojik özellikleri incelenmiş, zincir uzatıcı türü, yükleme oranı ve süreç değişkenlerinin özellikler üzerindeki etkileri irdelenmiştir.

Çalışmada literatürden farklı olarak ilk kez zincir uzatıcılar reaktif harmanlama yöntemi ile geri dönüştürülmüş PLA'in özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılmıştır. Tablo 1.1' de işlenmemiş PLA'in reaktif harmanlama işleminde kullanılan zincir uzatıcılar liste halinde verilmiştir. Tablo incelendiğinde, bu tez çalışmasında kullanılan Joncryl zincir uzatıcısının literatürde de sıklıkla kullanıldığı görülmektedir. Bu çalışmanın getirdiği bir diğer yenilik ise 1,4-fenilen diizosiyanat (PDI) bileşiğinin PLA için zincir uzatıcı olarak ilk kez bir çalışmada kullanılmasıdır.

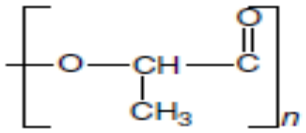
Bunlara ek olarak özellikle büyük ölçekli üretimler için enerji ve maliyet yönünden önemli bir parametre olan karıştırma süresinin reaktif harmanlama işlemindeki etkinliğinin incelenmesi de çalışmanın bir diğer özgün yönüdür.

Bu tezin birinci bölümünde "Genel Bilgiler" başlığı altında çalışma kapsamında kullanılan malzemeler, üretim ve karakterizasyon teknikleri ile ilgili teorik bilgiler verilmiştir. Bölüm 2'de çalışmada kullanılan malzemeler hakkında bilgi verilmiş, üretim ve karakterizasyon sırasında kullanılacak deneysel yöntemlerden bahsedilmiştir. Bölüm 3'te deneysel bulgular verilerek tartışılmıştır. Son bölümde ise sonuçlar ve öneriler sunulmuştur.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Poli(laktik asit)

Poli(laktik asit) (PLA); mısır nişastası ve şeker pancarı gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyobozunur, termoplastik ve alifatik bir poliesterdir [24, 25]. Şekil 1.1'de poli(laktik asit)'in kimyasal yapısı verilmiştir.



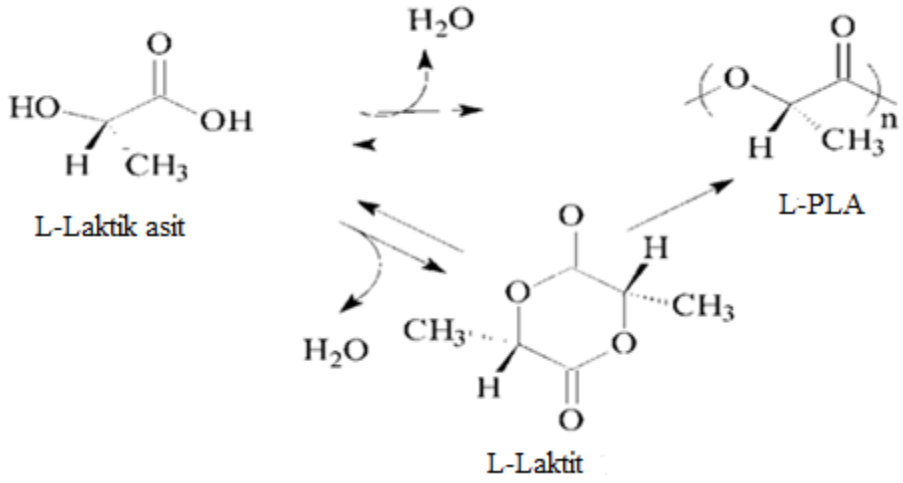
Şekil 1.1. Poli(laktik asit) kimyasal yapısı [26]

1997 yılında PLA'in üretim maliyetini azaltmak ve yaygın kullanılan bir plastik haline getirmek amacıyla, PLA üretimi ve pazarlamasına odaklanan iki farklı firmanın birleşimiyle Cargill Dow LLC adlı yeni bir firma kurulmuştur [27]. Tablo 1.1'de günümüzde PLA üretmekte olan firmalar verilmiştir.

PLA; hem laktik asitin direkt kondenzasyonu hem de halkalı laktit dimerin, halka açılım polimerizasyonuyla hazırlanmaktadır. Direkt kondenzasyon yöntemi bir denge reaksiyonu olduğu için polimerizasyonun son kademelerindeki eser miktardaki suyu uzaklaştırma zorluğundan dolayı en son ulaşılabilinen molekül ağırlığı bu yöntemde kısıtlıdır. Genelde çalışmalar halka açılım polimerizasyonuna odaklanmıştır fakat Mitsui Toatsu Chemicals direkt esterifikasyon sürecindeki suyu, yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü yardımıyla alarak yüksek molekül ağırlığına sahip PLA üretimini sağlayan bir azeotropik distilasyon prosesi patenti almıştır [28, 29]. Şekil 1.2'de poli(laktik asit) için polimerizasyon mekanizmaları verilmiştir.

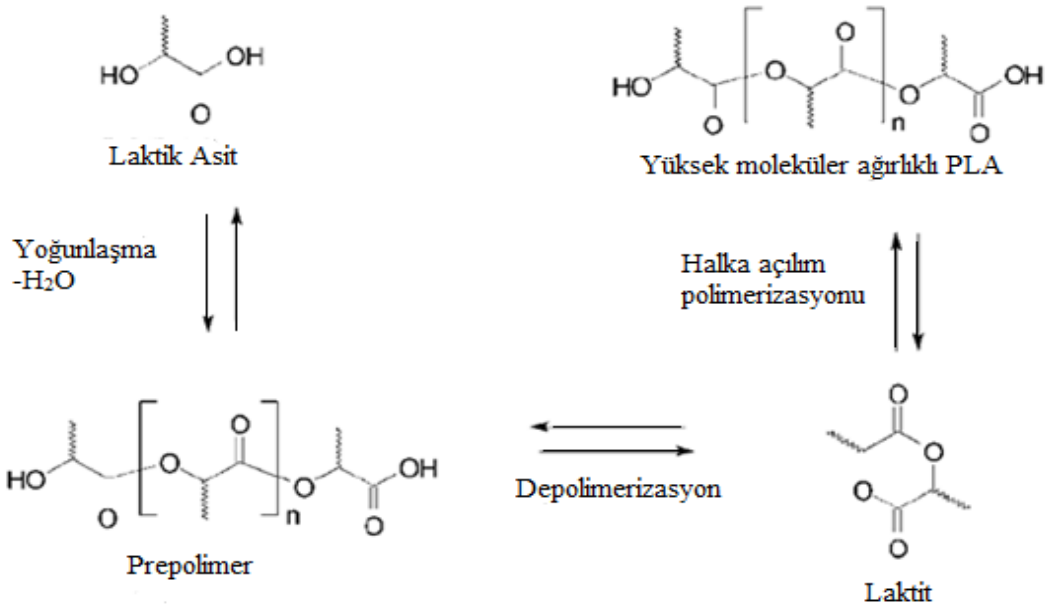
Tablo 1.1. PLA üreticileri [1]

Firma	Ülke
Apack AG	Almanya
BASF Aktiengesellschaft	Almanya
Bio Invigor	Tayvan
Birmingham Polymers	A.B.D.
Boeringer Ingelheim	Almanya
Dow Cargill	A.B.D.
Hycail B.V.	Hollanda
Mitsui Chemicals	Japonya
Phusis	Fransa
Polysciences Inc.	A.B.D.
Purac Biochem	Hollanda
Shimadzu Corporation	Japonya



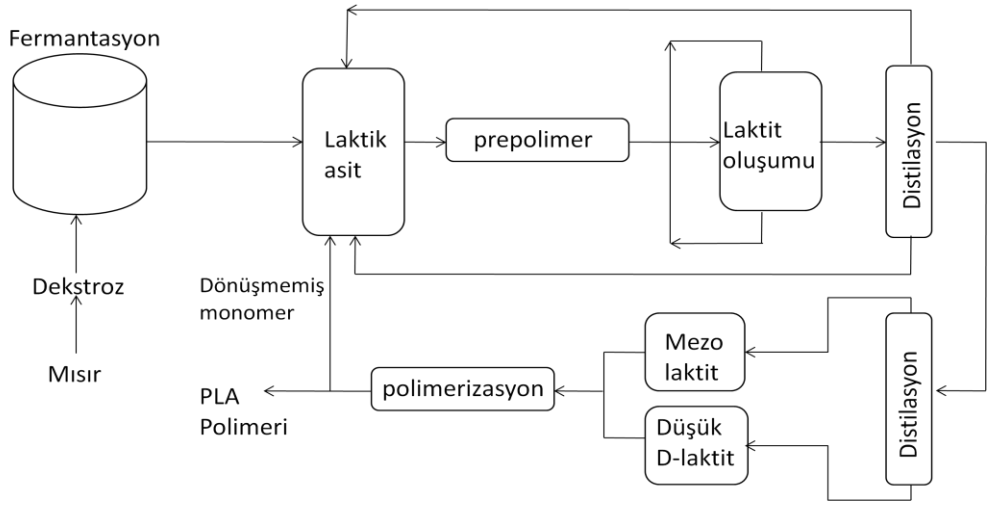
Şekil 1.2. Poli(laktik asit) için polimerizasyon mekanizmaları [29]

Cargill Dow LLC; laktik asit bazlı polimer üretimi için düşük maliyetli, sürekli bir proses patenti geliştirmiştir. Proses hem çevresel hem de ekonomik kazanç sağlayarak laktit ve PLA'i çözelti yerine eriyik içinde sentezlemektedir. Ayrıca ilk defa yenilenebilir kaynaklardan elde edilmiş biyobozunur bir polimer kullanılarak ticari ürün üretilmiştir [29].



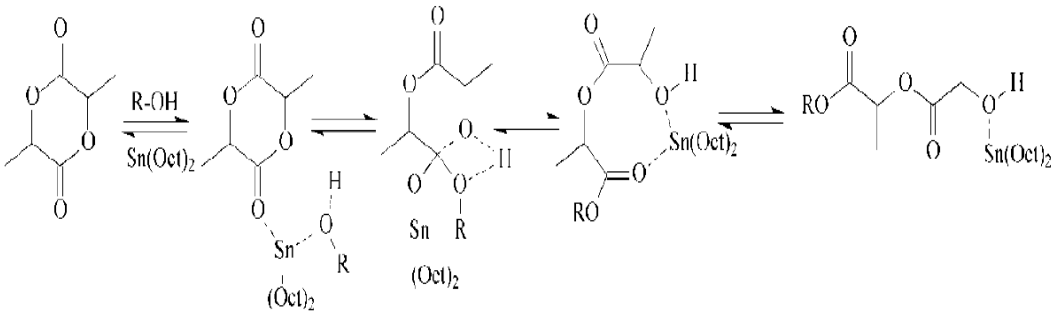
Şekil 1.3. Prepolimer ve laktitle PLA sentezinin gösterimi [29]

Şekil 1.3'de prepolimer ve laktitle PLA sentezi verilmiştir. Proses düşük molekül ağırlıklı PLA (prepolimer) üretmek için sudaki laktik asitin sürekli yoğunlaşma reaksiyonuyla başlar. Daha sonra kalay katalizör kullanılarak prepolimer, laktit stereroizomer karışımına dönüştürülür. Bu sayede molekül içi zincir reaksiyonunun hızı ve seçiciliği artmaktadır. Eriyik laktit karışımı vakum distilasyon yöntemiyle saflaştırılmaktadır. Son olarak pahalı ve çevreye zararlı çözücüler kullanılmadan eriyik içinde, kalayla katalize edilmiş halka açılım polimerizasyonu gerçekleşir ve yüksek molekül ağırlıklı polimer üretilir. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra kalan monomerler vakumla alınır ve prosesin başlangıcına geri kazandırılır [28]. Şekil 1.4' de poli(laktik asit)'in çözücüsüz proses ile üretimi gösterilmiştir.



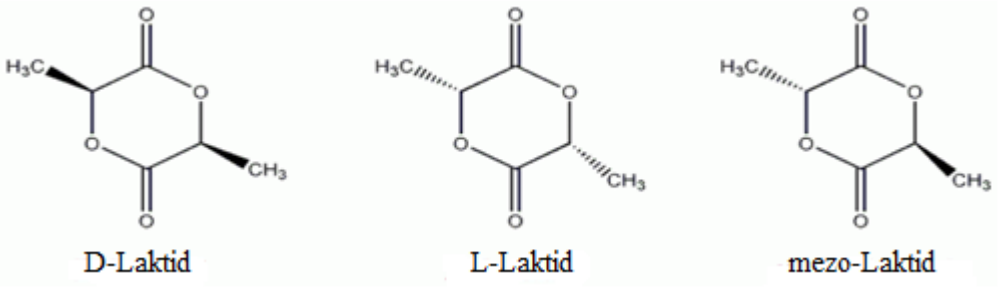
Şekil 1.4. Poli(laktik asit) hazırlamak için çözücüsüz proses [28]

Laktitin polimerizasyonu için alüminyum, çinko, kalay ve lantanit komplekslerini içeren birçok kataliz sistemi geliştirilmiştir. Metal alkoksit gibi güçlü bazlar bile başarıyla kullanılmıştır. Eriyik laktitte çözünmesi, yüksek katalitik etki gibi özellikleri sayesinde kalay karışımları, özellikle kalay oktat, laktitin yığın polimerizasyonunda tercih edilir. % 90'dan fazla dönüşüm oranı sayesinde polimer, yüksek moleküler ağırlığa sahip olur. Kalay oktat kullanılarak yapılan laktit polimerizasyonu genellikle laktitin halka açılımıyla gelişen polimer zinciri sonuna iki laktik asit eklenmesiyle oluşur. Laktitin kalay oktatla katalize edilmesiyle gerçekleşen polimerleşmesinde yüksek moleküler ağırlık ve iyi reaksiyon hızı gözlenir. Polimerizasyonda, 180-210 °C, 100-1000 ppm kalay oktat derişimiyle 2-5 saat sonunda % 95 dönüşüme ulaşılabilinir. Polimerizasyon hem katalizörde hem de laktitte birinci mertebedir. Reaksiyonu hızlandırmak ve molekül ağırlığını kontrol etmek için sıklıkla 1-oktanol gibi hidroksil grubu içeren başlatıcılar kullanılır [29]. Şekil 1.5'de laktit'in kalay oktat eşliğinde PLA'e dönüşme mekanizması verilmiştir.



Şekil 1.5. Laktit'in kalay oktat eşliğinde PLA'e dönüşme mekanizması [29]

Poli(laktik asit)'in yenilenen birimi olan laktik asit; kiral yapısı sayesinde D-enantiyomer, L-enantiyomer, ve mezo-izomeri (Şekil 1.6) olarak üç farklı formda bulunmaktadır. Mezo-laktid izomeri monomerin üretildiği çözeltiden kolayca çıkarılabilir ve geriye sadece D- ve L-izomerleri kalır. Ancak mezo-izomeri PLA'in proses edilişini kolaylaştırdığından dolayı ticari PLA'in omurgasında genellikle bulunur. Polimer zincirinin omurgasındaki D- ve L-enantiyomerlerinin oranı, PLA polimerine farklı özellikler veren önemli bir etmendir. Bu özelliği sayesinde PLA'i farklı fiziksel özelliklerde üretmek ve istenilen performans değerini elde etmek mümkündür. [28, 29].



Şekil 1.6. Poli(laktik asit)'in yapı taşı olan laktik asitin izomerleri [30]

Ticari olarak kullanılan PLA, L-laktit ve D,L-laktitlerden meydana gelen poli(L-laktik asit) (PLLA) ve poli(D,L-laktik asit) (PDLLA)'in kopolimerleridir. Optikçe aktif L ve D,L enantiyomerlerin bileşimine göre PLA üç şekilde (α, β ve γ) kristalleşebilir. α yapısı daha kararlı ve erime sıcaklığı (T_m) 185 °C iken, β yapısının erime sıcaklığı 175 °C'dir.

PLA'in optik saflığının polimerin; yapısal, termal, bariyer ve mekanik özellikleri üzerinde çok önemli etkileri vardır. %90'dan daha fazla L-laktik içeren PLA kristalin özellik göstermeye yatkınken, optik saflık azaldıkça polimer amorf yapıya sahip olur. Ayrıca L-izomer içeriği azaldıkça erime sıcaklığı (T_m), camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristallenme derecesi düşer. PLA işlenirken bu özelliklerin göz önüne alınması önemlidir [31, 32]. Birçok termoplastik polimer gibi yarı kristalin PLA'de de T_g ve T_m gözlenir.

Tablo 1.2. Farklı içerikteki PLA kopolimerlerinin birincil geçiş sıcaklıkları [29]

Kopolimer Oranı	Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)	Erime Sıcaklığı (°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

PLA'in erime sıcaklığı optik saflığının bir fonksiyonudur. Stereokimyasal olarak saf olan bir PLA için (L veya D olabilir) ulaşılabilinen maksimum erime sıcaklığı 180 °C olup, entalpisi 40-50 J/g'dır [31].

PLA'in yapısındaki mezo-yapılar polimerin içindeki D-laktit miktarına bağlı olarak erime sıcaklığını 50 °C'e kadar düşürebilir. PLA için erime sıcaklığı değerleri genelde 130-160 °C arasındadır [29, 32]. Tablo 1.2'de farklı içerikteki PLA kopolimerlerinin birincil geçiş sıcaklıkları verilmiştir.

PLA'in kristalliği genelde diferansiyel taramalı kalorimetresiyle saptanmaktadır. Erime ısısı (ΔH_m) ve kristalleşme ısısı (ΔH_c) ölçülerek kristalinite Denklem (1.1)'deki gibi;

$$\%\text{Kristalinite} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{93.1} \times 100 \qquad (1.1)$$

hesaplanabilir [29]. Denklem (1.1)'deki 93,1 J/g değeri %100 kristalin PLLA veya PDLA homopolimerleri için ΔH_m'dir [29, 32].

PLA'in reolojik özellikleri incelendiğinde; yüksek moleküler ağırlıklı PLA eriyiği pseudo-plastik ve Newtonian olmayan akışkan gibi davranırken, düşük molekül ağırlıklı PLA (~40000 Da) Newtonian akışkan benzeri özellik gösterir. Aynı işleme koşullarında yarı kristalin PLA amorf polimere göre daha yüksek viskoziteye sahiptir. Ancak sıcaklık arttıkça, viskozite hem amorf hem de yarı kristalin PLA için düşecektir. Zincir yapısı da PLA'in reolojisini etkileyen diğer bir etmendir. Zincirdeki dallanma miktarı arttıkça polimerin hem esnekliği hem de viskozitesi artmaktadır [29]. Çözelti halindeki PLA'in viskozitesi moleküler ağırlığı tespit

etmede kullanılabilinir. Viskozite ve moleküler ağırlık arasındaki ilişki genelde Mark-Houwink eşitliğiyle;

$$[\eta]=KM_v^{\alpha} \tag{1.2}$$

şeklinde modellenir [29].

Eşitlikte [η] içsel viskoziteyi, K ve α sabitleri ve M_v deneysel ortalama molekül ağırlığını gösterir. Bu eşitlik PLA türüne, kullanılan çözücüye ve çözelti sıcaklığına bağlıdır. Tablo 1.3'de PLA'in çeşitli çözücülerdeki Mark-Houwink sabitleri verilmiştir [29].

Tablo 1.3. PLA'in çeşitli çözücülerdeki Mark-Houwink sabitleri [29]

Polimer Çeşitleri	Eşitlikler	Koşullar
PLLA	$[\eta] = 5{,}45 \times 10^{-4} M_v^{0.73}$	25 °C kloroform içinde
PDLLA	$[\eta] = 1{,}29 \times 10^{-5} M_v^{0.82}$	25 °C kloroform içinde
PDLLA	$[\eta] = 2{,}21 \times 10^{-4} M_v^{0.77}$	25 °C kloroform içinde
Lineer PLLA	$[\eta] = 4{,}41 \times 10^{-4} M_v^{0.72}$	25 °C kloroform içinde
PDLLA	$[\eta] = 2{,}59 \times 10^{-4} M_v^{0.689}$	35 °C THF içinde
PDLLA	$[\eta] = 5{,}50 \times 10^{-4} M_v^{0.639}$	31.15 °C THF içinde
PLLA (amorf)	$[\eta] = 6{,}40 \times 10^{-4} M_v^{0.68}$	30 °C THF içinde
PLLA (amorf/yarı kristalin)	$[\eta] = 8{,}50 \times 10^{-4} M_v^{0.66}$	30 °C THF içinde
PLLA	$[\eta] = 1{,}00 \times 10^{-3} M_v^{0.65}$	30 °C THF içinde

PLA'in fiziksel ve mekanik özellikleri büyük oranda L/D oranlarına, moleküler ağırlığına, kristalleşmesine, yönlenmesine ve hazırlanma metotlarına bağlıdır. PLA'in en büyük sorunu mukavemetine bağlı olarak düşük esnekliğidir. PLA kırılgan ve camsı geçiş sıcaklığını geçen sıcaklıklarda deforme olmaya uygundur. PLA'in mekanik özelliklerini geliştirmek için uygulanan yöntemlerden biri L/D oranını kontrol etmek veya PLA polimerizasyonunu belirli katalizörler eşliğinde gerçekleştirmektir. Yığın polimerizasyonu ile erime sıcaklığından düşük sıcaklıkta az miktarda elde edilmiş az miktarda dolaşık zincir yapısı (entangled) ve çapraz

bağlanmış PLA 805 MPa'a kadar oldukça güçlü bir çekme mukavemeti gösterebilir [29, 33].

1.1.1. Poli(laktik asit)'in kullanım alanları

Petrokimya endüstrisinde üretilen termoplastiklere benzer özellikleriyle PLA ve kopolimerleri biyouyumlu olup medikal, hijyen ve ilaç sektöründeki uygulamalarda kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde de kıyafetler için dokunmuş kumaş ve dokunmamış ürünlerde kullanılabilir.

PLA için tercih edilen bir başka uygulama ise ambalaj sektörüdür. Filmler, içecekler için havayla kalıplanmış şişeler, yiyecek veya başka alanlar için enjeksiyonla kalıplanmış ürünler bu kategoriye girmektedir [34, 35].

1.1.2. Ticari bir polimer olarak poli(laktik asit)'in avantaj ve dezavantajları

PLA'in diğer biyobozunur polimerlere kıyasla fiziksel özellikleri ticari polimerler ile kıyaslanabilir mertebededir. Tablo 1.4'de PLA ve bazı ticari polimerlerin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması verilmiştir. Termal özellikleri ve darbe dayanımın geliştirilmesi PLA'in günümüzdeki ticari polimerlerin yerini alarak geniş bir kullanım alanına sahip olmasını sağlayacaktır.

Tablo 1.4. PLA ve bazı ticari polimerlerin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması [36]

Özellik	Poli(laktik asit)	Polistiren	Polipropilen	Poli(etilen teraftalat)
Çekme gerilimi (MPa)	48-72	34-46	21-37	47
Modül (GPa)	2,1-2,5	2,9-3,5	1,1-1,5	3,1
Uzama (%)	1-10	3-4	20-800	50-300
Çentikli Izod darbe dayanımı (J/m)	13-33	40-80	72	79
Camsı geçiş sıcaklığı (^{o}C)	60	95	0	75
Erime sıcaklığı (^{o}C)	153	240	163	250

1.1.2.1. Avantajları

Çevre dostu: PLA yenilenebilir tarımsal ürünlerden (mısır, buğday) sentezlenir. PLA kullanımının önemli amaçlarından biri polimer üretimi için gerekli karbon döngüsünü azaltmaktır. Natureworks tarafından sunulan yeni nesil PLA, besin olarak tüketilmeyen tarımsal kalıntılardan (şeker kamışı küspesi, mısır koçanı, buğday sapları) sentezlenmektedir. Bu şekilde hem fosil enerji tüketimi, hem de besin olarak faydalanılan tarım ürünlerinin kullanımını azaltma amaçlanmaktadır.

Biyouyumluluk: Biyomedikal uygulamalarda kullanılacak ürünün toksik olmaması, biyolojik olarak bozunması veya emilmesi istenmektedir.

PLA ilk olarak laktik asit oligomerleri ve laktik asite, ardından karbondioksit ve su gibi insan vücudu için tehlike oluşturmayan birimlere parçalanma gösterir. Ancak PLA'in sentezi sırasında kullanılan bazı katalizörlerin toksik etkilerinden dolayı uygulama öncesi PLA'in yüksek saflığa getirilmesi gerekmektedir.

İşlenebilirlik: PLA; poli(kaprolakton) (PCL) gibi biyopoliesterler ile karşılaştırıldığında termal dayanımı, ekstrüzyon ve enjeksiyonla kalıplama gibi yöntemlere uygunluğu açısından oldukça üstün niteliklere sahiptir.

Enerji kazanımı: PLA petrol türevli polimerlere kıyasla üretimi için % 25-55 daha az enerji gerektirir [37].

1.1.2.2. Dezavantajları

Eriyik özellikleri: Termal bozunmaya yatkınlığı PLA'in eriyik işlenmesinde göz önünde bulundurulması gereken bir faktördür. PLA'in, 160 ^{o}C ile 200 ^{o}C arasındaki oldukça sınırlı işlem aralığı köpük ve film şişirme gibi uygulamalarda istenen sonucun alınamamasına neden olmaktadır.

Mekanik özellikleri: PLA, düşük kopma uzaması (< 10 %) ve yüksek çekme modülü (> 3,5 GPa) gibi mekanik özelliklere sahiptir. PLA'in kırılgan yapısı esneklik gerektiren birçok uygulamada kullanılmasını kısıtlamaktadır. Bu sorunu aşabilmek adına PLA plastikleştiriciler veya düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip biyopolimerler.ile karıştırılmaktadır. Fakat bu yaklaşımlar, maliyetin artmasına ve

modülün düşerek mekanik özelliklerin stabil olmayan hale gelmesine neden olmaktadır.

Termomekanik özellikleri: PLA'in Vicat yumuşama noktası camsı geçiş sıcaklığının civarında yaklaşık 60 ^{o}C' dir. Biyomedikal uygulamalar için olmasa da özellikle sıcak ortamda kullanılan elektronik eşyalar veya gıda ambalajlanması gibi uygulamalarda düşük Vicat sıcaklığı sorun yapmaktadır.

PLA'in geniş çaplı kullanımı kısıtlayan en önemli faktörlerden biri kuşkusuz maliyetidir. Biyomedikal uygulamalarda ortaya çıkan çok özel ürünler ile PLA'in maliyeti dengelense de, özellikle PLA'in bir ticari polimer olarak büyük ölçekli ekonomik üretimi üzerindeki çalışmalar hala devam etmektedir [37].

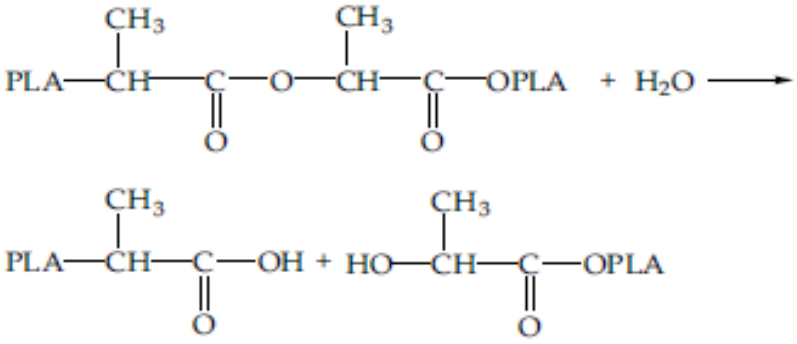
1.1.3. Poli(laktik asit)'in bozunması

PLA'in hidrolitik bozunması, karboksilik asit son gruplarının hidrolizi sonucu oluşur. Şekil 1.7'de PLA'in hidrolitik bozunması gösterilmiştir. Reaksiyon ester bağlarını arasında olup, otokatalitiktir. Hidroliz hızı, asit veya bazlarla arttırılabilineceği gibi nem miktarı ve sıcaklığa da bağlıdır. [28, 38].

Eriyik haldeki PLA'in işlenmesindeki başlıca güçlüklerden biri termal bozunmaya uğrama eğilimidir. Bu da hem proses sıcaklığına hem de ekstrüderde kalma zamanına bağlıdır. Genellikle PLA'in termal bozunması;

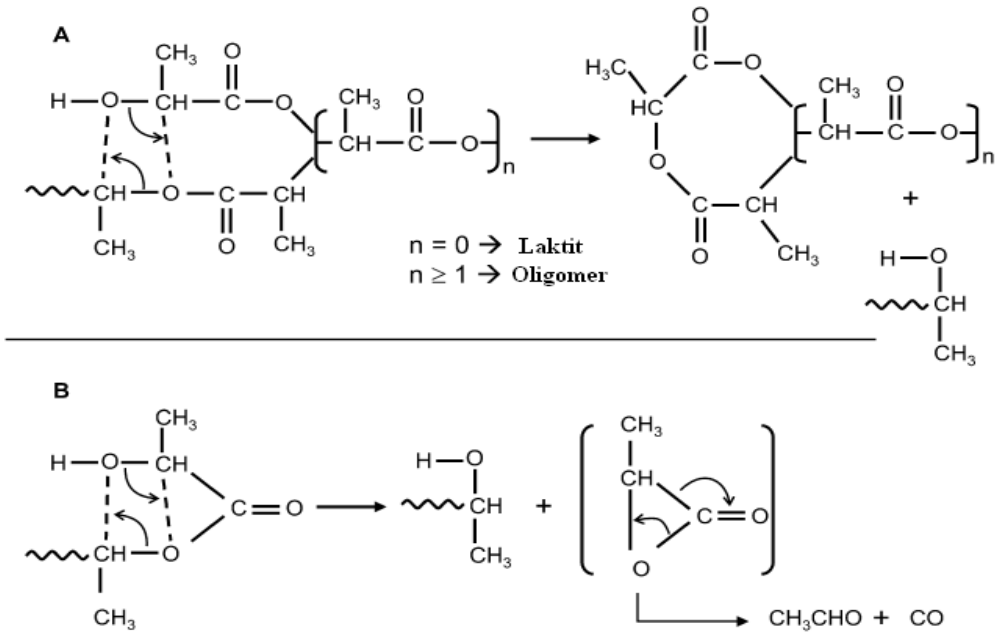
- Eser miktarda su varlığında hidroliz,
- Fermuar tipi depolimerizasyon (unzipping),
- Oksidatif ve gelişigüzel ana zincir ayrılması,
- Monomer ve oligomerik esterlerde moleküller arası transesterifikasyon,
- Monomer ve düşük moleküler ağırlıklı oligomer oluşumuna sebep olan molekül içi transesterifikasyon

şeklinde gerçekleşir [29, 39].



Şekil 1.7. PLA'in hidrolitik bozunması [28]

Yapılan araştırmalar PLA'in, 200 °C üstünde moleküler içi ve arası ester değişimine, radikalik ve radikalik olmayan reaksiyonlara sebep olacak şekilde bozunduğunu, bu bozunmaların da CO, CO_2, asetaldehit ve metilketon oluşumuna yol açtığını göstermiştir. Reaksiyonun oluştuğu noktaya bağlı olarak ürün laktit molekülü, oligomerik halka veya asetaldehit ile karbon monoksit olabilir. 270 °C'i geçen sıcaklıklarda da polimer omurgasında homoliz oluşabilir. Artan proses sıcaklığıyla bozunma reaksiyonları hızıyla orantılı bir şekilde asetaldehit oluşumu da artacaktır. Asetaldehit zehirli olmaması ve çoğu yiyecekte bulunmasına rağmen PLA'in eriyik işleme sürecindeki oluşumu özellikle gıda ambalajlama sektöründe minimize edilmelidir. Asetaldehitin gıdaya geçmesi tatta bozulmalara neden olmaktadır [29, 40]. Şekil 1.8'de PLA'in termal bozunması gösterilmiştir.



Şekil 1.8. PLA'in termal bozunması [29]

Termal bozunmayı azaltmak için yapı tasarımı ve polimerizasyon teknolojisi kullanılmaktadır. Örneğin PLA'in işlenebilirliğini arttırmak için en çok kullanılan yöntem L-laktite küçük bir miktar D-laktit gibi komonomer eklenerek PDLLA elde etmektir. PLLA dar bir işlenebilme aralığına sahiptir (12 °C) fakat L-D kopolimerin 40 °C'lik çok daha geniş bir işlenme aralığı vardır.

İşlenme sıcaklığındaki PDLLA bozunmasında rastgele zincir ayrılması mekanizması söz konusudur. Bu mekanizmada iki ya da üç kademe vardır. İlk kademe karboksilik asit ve hidroksil gruplar içeren oligomerlerin baskınlığında olur. Bu kısımda oksijen ve azotun bozunma üzerindeki etkisi azdır. Oligomerler harcandığında ya da buharlaştığında ikinci kademe başlar.

Bu kademede oksijen, termo-oksidasyon üzerinde etkilidir. Üçüncü kademe ise PDLLA azot altında ve 200 °C işlenirse, karboksilik asitler varlığıyla bozunma gözlenir [41].

PLLA'in termal bozunmasıyla ilgili bir çalışmada 40,000 g/mol moleküler ağırlığa sahip polimer 210 °C'de çift vidalı bir ekstrüdere 120 ve 20 rpm hızlarında beslendiğinde molekül ağırlığı sırasıyla 33,600 ve 30,200 g/mol'e düşmüştür. Aynı 120 ve 20 rpm vida hızları kullanılıp sıcaklık 240 °C'ye yükseldiğinde ise moleküler ağırlık 25,600 ve 13,600 g/mol'e düşmüştür. Bu sonuçlar PLA'in harmanlaması sırasında geçen süreyi ve proses sıcaklığını minimize etmenin önemini vurgulamaktadır [29].

1.2. Zincir Uzatıcılar

Zincir uzatıcılar; poliesterlerin hidrolizi sonucu zincirlerin kırılmasına bağlı olarak molekül ağırlığındaki azalmayı engellerler ve polimerin reolojisini değiştirerek eriyik gücün artmasına neden olurlar [42-44]. En az iki fonksiyonel gruba sahip olmalarından dolayı poliesterlerdeki hidroksil (-OH) veya karboksil (-COOH) gruplarıyla reaksiyona girebilirler [45]. Teorik olarak olarak her bifonksiyonel veya daha yüksek fonksiyonelliğe sahip kimyasalın; zincir uzatıcı olarak kullanımı uygun gözükse de, uygulamada karşılaşılan yan reaksiyonlar veya istenmeyen ürünler yaygın olarak kullanımlarını kısıtlamaktadır [46]. Geçmişte poliesterlerin molekül ağırlığını arttırmak için kullanılan yaygın yöntem katı hal polimerizasyon tekniğidir.

Ancak zincir uzatıcıların uygulamadaki basitliği, düşük maliyeti, hızlı reaksiyon süresi gibi avantajları günümüzde katı hal polimerizasyon yönteminden vazgeçilmesine neden olmuştur Tablo 1.5'de günümüzde sıklıkla kullanılan zincir uzatıcılar verilmiştir [48, 49].

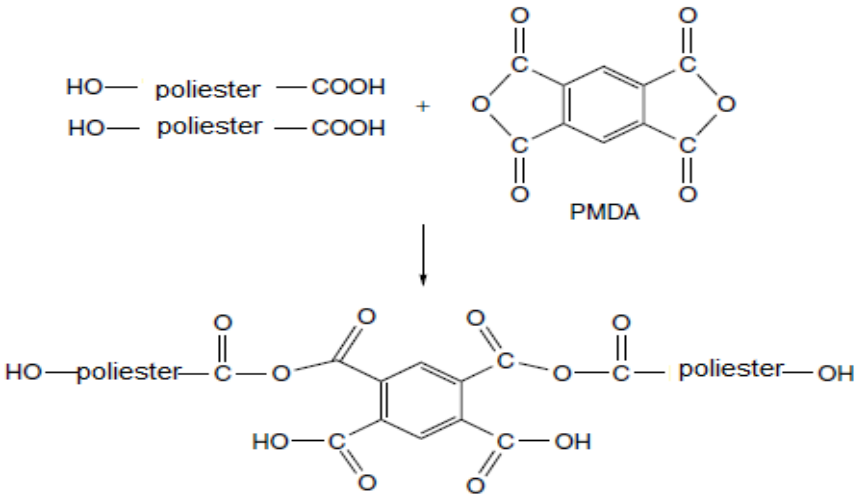
Tablo 1.5. Günümüzde yaygın olarak kullanılan zincir uzatıcılardan bazıları [46]

Bileşik	Ticari adı	Üretici	Eklenme miktarı (ağ%)
Piromellitik dianhidrit	PMDA	Nippon Shokubai	0,05-2 %
		Allco Chemical	0,15-0,25%
Fenilen bisokzazolin	1,3-PBO	Mikuni	0,4-1,5 %
			0,4-0,6 %
Karbonil bis(1-kaprolaktam)	Allinco CBC	DSM	
Diepoksit bisfenol A-diglisidil eter	Epon 1009[b]	Shell	0,6
Diepoksit bisfenol A-diglisidil eter	Epon 828[b]	Shell	0,6
Tetraepoksit tetraglisidil diaminodifenilmetan (TGDDM)	MY721	Ciba SC	0,4-0,6
Trifenilfosfit	TPP	Çok çeşitli üreticiler	0,2-0,8

-OH veya –COOH gruplarıyla ayrı ayrı veya her ikisiyle birlikte reaksiyona girebilen dianhidritler, bisokzazolinler, diepoksiler yaygın olarak kullanılan zincir uzatıcılardır. Difonksiyonel zincir uzatıcılar lineer zincir uzamasını arttırırken tri- veya tetra-fonksiyonel olanlar ise zincirlerin dallanmasını da sağlarlar. Poliesterlerin zincir uzatıcılarla prosesi sırasında reaktif harmanlama ve reaktif zincir bağlanması gibi terimler sıklıkla kullanılır [46-48].

1.2.1. Piromellitik dianhidrit

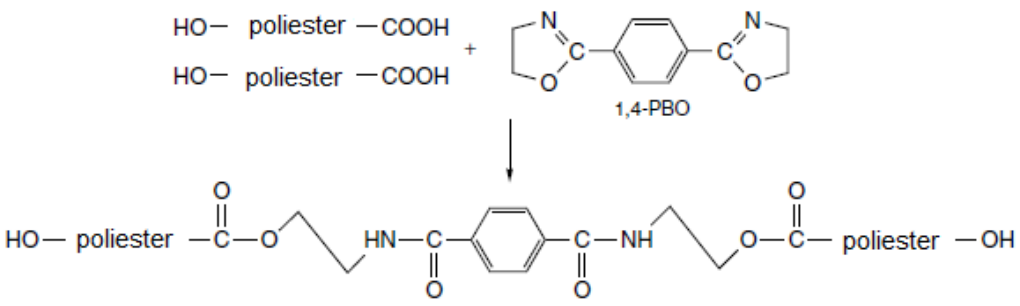
Aromatik karboksilik dianhidrit zincir uzatıcılar (PMDA) geri dönüşüme uğramış poliesterlerin viskozitelerini arttırarak birçok uygulamada kullanılmalarını sağlarlar. PMDA, poli(etilen teraftalat) (PET) ve poli(bütilen teraftalat) (PBT) gibi poliesterler için oldukça etkili zincir uzatıcılardan biridir [46]. Şekil 1.9'da piromellitik dianhidrit (PMDA) ile poliester son gruplarının reaksiyonu verilmektedir



Şekil 1.9. Piromellitik dianhidrit (PMDA) ile poliester son gruplarının reaksiyonu [46]

1.2.2. Fenilen bisokzazolin

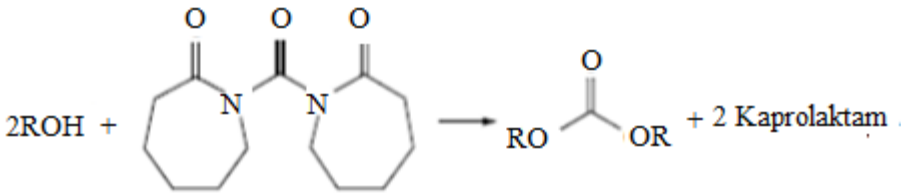
1,3-fenilen bisokzazolin (1,3-PBO) ve 1,4-fenilen bisokzazolin (1,4-PBO) zincir uzatıcıları, poliesterlerdeki karboksilik asit uç gruplarının birbirine bağlanmasında oldukça etkidirler [46]. Şekil 1.10'da 1,4-fenilen bisokzazolin (1,4-PBO) ile poliester son gruplarının reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 1.10. 1,4-fenilen bisokzazolin (1,4-PBO) ile poliester son gruplarının reaksiyonu [46]

1.2.3. Karbonil bis(1-kaprolaktam)

Poliesterler için kullanılan zincir uzatıcıların biri de karbonil bis(1-kaprolaktam)'dır (CBC). Erime noktası yaklaşık 115 ^{o}C olup beyaz toz haldedir. CBC, poliester zincirlerindeki uç hidroksil gruplarıyla reaksiyona girer. Reaksiyon sırasında bir miktar kaprolaktam açığa çıkar [46]. Şekil 1.11'de CBC ile poliester son gruplarının (hidroksil grupları) reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 1.11. CBC ile poliester son gruplarının (hidroksil grupları) reaksiyonu [46]

1.2.4. İzosiyanatlar

İzosiyanatlar, 1849 yılında Wurtz tarafından sentezlenmişlerdir. İzosiyanatların üretiminde en uygun yöntem, uygun aminlerin veya onların hidro klorürlerinin fosgen ile birlikte, bir çözücü fazı içerisinde reaksiyona sokulmasıdır. Bu amaçla toluen ve o-diklorobenzen gibi çözücüler sıklıkla kullanılmaktadır.

İzosiyanatlar, yüksek miktarda doymamış –N=C=O grubu içeren ve birçok bileşikle reaksiyona girecek kadar reaktif bileşiklerdir. Bunun yanında kendileri ile de reaksiyona girebilirler. İzosiyanatlar ile reaksiyona giren en önemli gruplar amino, hidroksil ve karboksil gruplarıdır [50].

1.2.5. Epoksi esaslı zincir uzatıcılar

Literatürdeki çalışmalarda epoksi grupların poliesterlerdeki karboksil ve hidroksil grupları ile reaksiyona girdikleri ve karboksil grupları ile daha reaktif özellik gösterdikleri belirtilmiştir. Yapısında glisidil metakrilat fonksiyonel grupları bulunan ve ticari adı Joncryl (BASF, Almanya) olan ürün, oldukça etkili epoksi esaslı zincir uzatıcılardandır [52, 53].

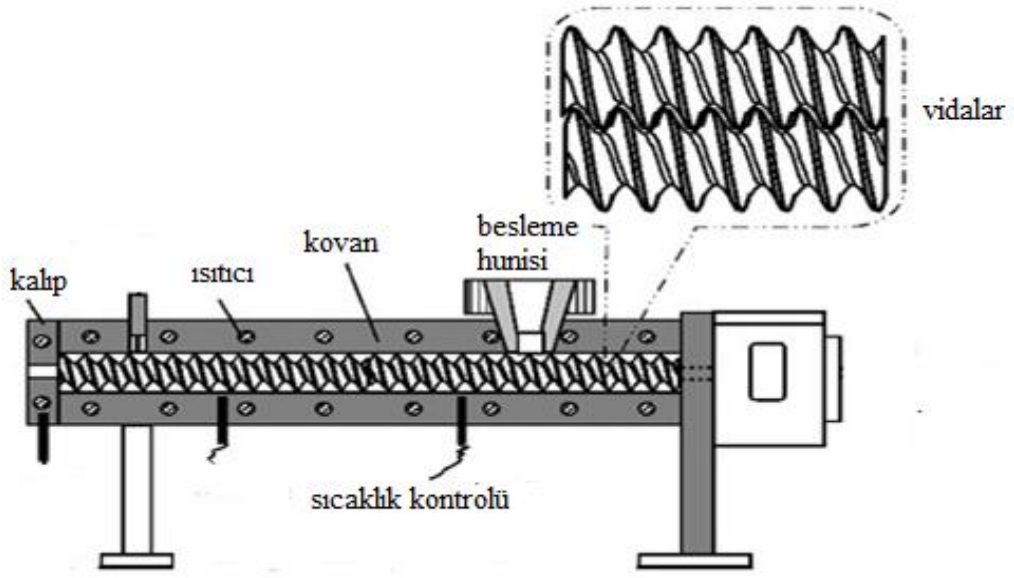
1.3. Kullanılan Üretim Teknikleri

Bu bölümde tez çalışmasında kullanılan üretim teknikleri hakkında teorik bilgiler verilmektedir.

1.3.1. 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 [55].

Bir ekstrüder; besleme hunisi, vida, kovan ve uç kısımdaki kalıp olmak üzere dört ana kısımdan oluşur. Şekil 1.12'de çift vidalı ekstrüder ve kısımları gösterilmektedir.

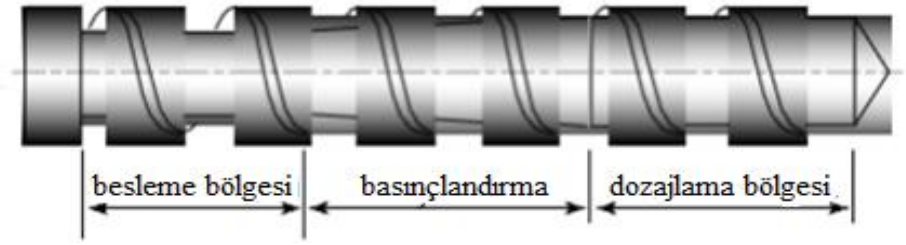


Şekil 1.12. Çift vidalı ekstrüder ve kısımları [55]

Polimer besleme hunisine genelde granül veya toz halinde konur. Besleme hunisinden kovan girişine geçen polimer, sonsuz vida yardımıyla kovan boyunca taşınarak kalıba doğru hareket ettirilir. Bu sırada kovan etrafındaki elektrikli ısıtıcılar, polimerin erimesini sağlarlar ve şekillendirilebilir hale getirirler. Ayrıca polimerin viskoz akış sırasında aldığı enerji de polimerin ısınmasına katkıda bulunur. Erimiş polimer ekstrüder kalıbına vidanın itmesi nedeniyle belli bir basınç altında gelir ve kalıp geometrisinde dışarı çıkar. Kovan içerisinde bulunan sonsuz vida,

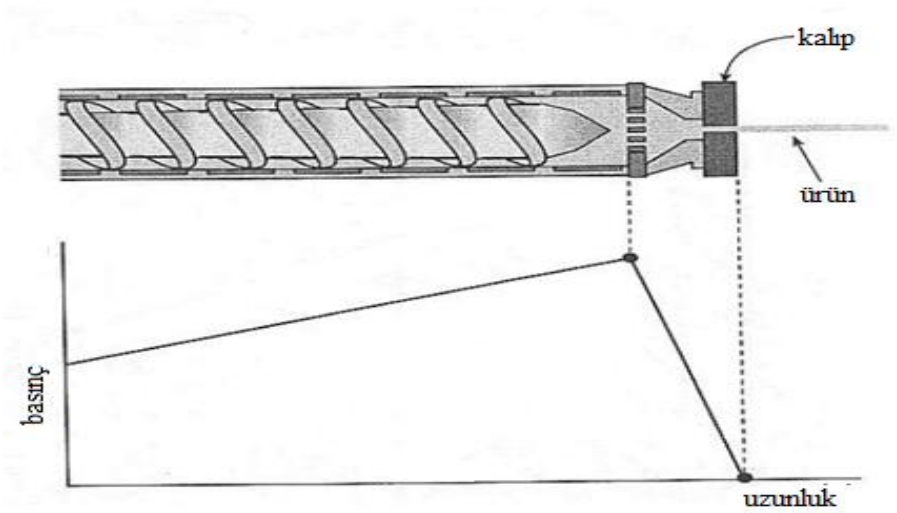
polimeri kovan girişinden kalıba doğru taşıyan elemandır. Normal ekstrüder vidalarında genelde besleme bölgesi, basınçlandırma ve dozajlama bölgesi olmak üzere üç bölge bulunur ve polimer vidanın her bölgesinde farklı işlemlerle karşılaşır.

Şekil 1.13'de ekstrüder vidasının bölümleri gösterilmiştir. Besleme bölgesi, granüllerin ön ısıtıldığı ve taşındığı kısımdır. Bu bölgede vidanın diş yüksekliği en büyüktür ve polimer besleme bölgesi boyunca granül ya da toz halini korur. Polimerin erimesi basınçlandırma bölgesi yakınlığında başlar. Basınçlandırma bölgesi boyunca diş yüksekliği dereceli artar ve daha sonra diş yüksekliğinin en küçük, basıncın en yüksek olduğu dozajlama bölgesine geçilir. Erimiş polimer bu bölgeden sonra basınç altında kalıba basılır [55, 56].



Şekil 1.13. Ekstrüder vidası ve bölümleri [55]

Şekil 1.14'de ekstrüder vidası boyunca basınç değişimi görülmektedir. Polimer beslemesi yapıldıktan sonra sürekli artan basınç, kalıp bölgesinde hızla azalarak ürünün ekstrüderden ayrıldığı noktada sıfıra iner [56].



Şekil 1.14. Ekstrüder vidası boyunca basıncın değişimi [56]

1.3.1.1. Çift vidalı ekstrüder

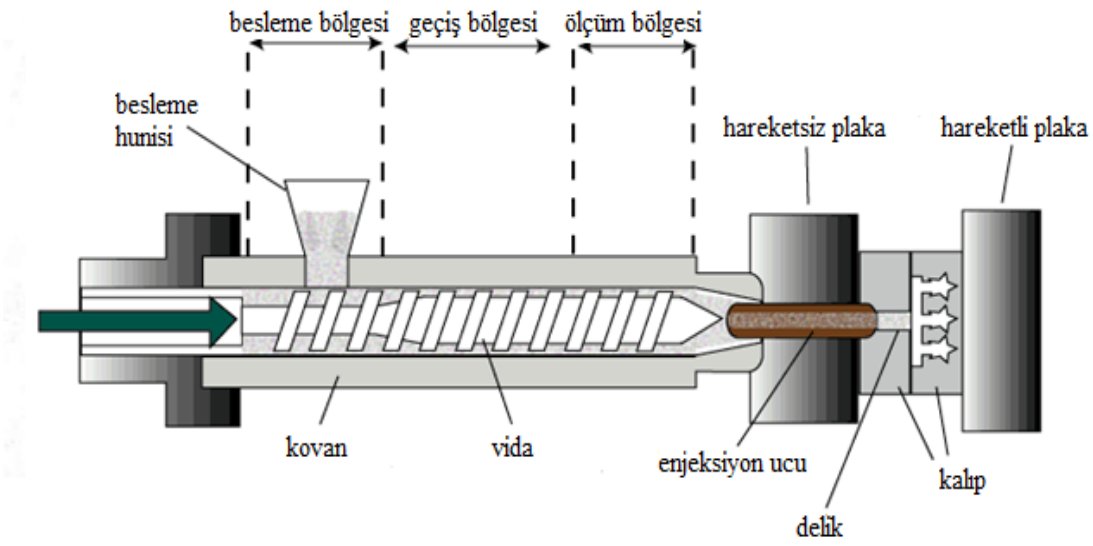
Çift vidalı ekstrüderler, istenilen özelliklerde karışım elde etmek için tek vidalı ekstrüderlere kıyasla daha fazla tercih edilmektedirler. Çift vidalı ekstrüderlerin vida tasarımlarında vidaların dönme yönü (eş veya zıt yönlü), vidaların iç içe geçmiş ya da geçmemiş olması gibi tasarım parametreleri bulunmaktadır [57]. Tablo 1.6'da çift vidalı ekstrüderlerin detaylı olarak sınıflandırılması verilmektedir.

Tablo 1.6. Çift vidalı ekstrüderlerin sınıflandırılması [57]

İç içe geçen vida	Aynı yönlü	Profil çekmek için düşük hızlı ekstrüder Karıştırma için yüksek hızlı ekstrüder
	Ters yönlü	Profil çekmek için konik ekstrüder Profil çekmek için paralel ekstrüder Karıştırmak için yüksek hızlı ekstrüder
İç içe geçmeyen vida	Aynı yönlü	Eş vida uzunluğu Eş olmayan vida uzunluğu
	Ters yönlü	Pratikte kullanılmaz

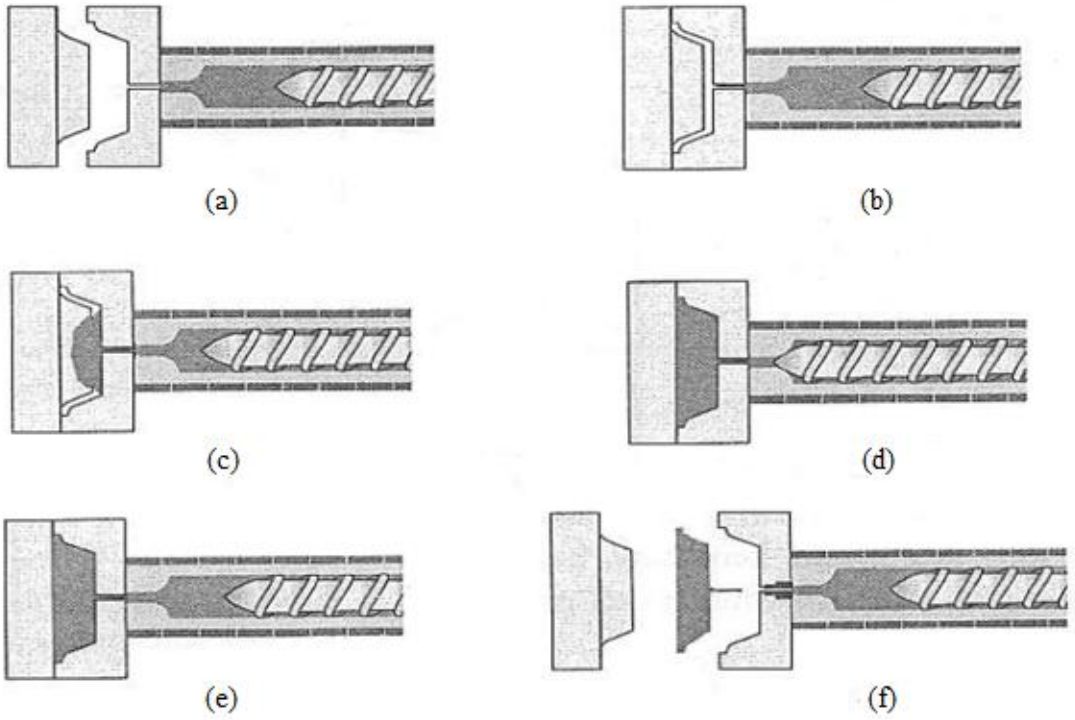
1.3.2. Enjeksiyonlu kalıplama

Enjeksiyon yönteminde, akışkan haldeki polimer basınç altında kapak bir kalıp içerisine doldurulur ve soğutna işleminden sonra kalıp açılarak ürün alınır. Bu adımlar sürekli yinelenerek karmaşık geometrilerdeki parçalar üretilebilir [58].



Şekil 1.15. Enjeksiyon cihazı ve kısımları [58]

Şekil 1.15'de enjeksiyon cihazı ve kısımları gösterilmektedir. Besleme hunisinden kovan girişine alınan polimer, vida yardımıyla kovan boyunca kalıbın bulunduğu yöne doğru taşınır. Bu sırada kovan etrafındaki ısıtıcılar ve viskoz akış nedeniyle polimer ısınır ve erir, ayrıca karışım homojenleşir. Ekstrüzyon makinelerinden farklı olarak, enjeksiyon makinelerinin kovanlarının sonunda erimiş malzemenin toplanabileceği bir boşluk vardır. Vida hareketiyle getirilen erimiş polimer bu kısmı doldurur ve vidayı geri itmeye başlar. Bu aşama, kalıplama için yeterli erimiş polimerin toplandığı andır (Şekil 1.16 – (b) basamağı). Önceden makine üzerinde yapılan ayarlamaya bağlı olarak kalıp ve kovan arasında bulunan vana açılır ve vida ileri doğru hareket ederek erimiş polimeri kalıba basmaya başlar (Şekil 1.16 – (c) basamağı). Kalıp içerisi polimer dolduktan sonra (Şekil 1.16 – (d) basamağı), vida, polimerin kalıbın içerisini tam doldurması amacıyla bir süre basınç uygulamaya devam eder. Daha sonra vida geri çekilir ve dönme hareketiyle yeni enjeksiyon için erimiş malzemeyi biriktirmeye başlar, aynı anda kalıba soğutma işlemi uygulanır (Şekil 1.16 – (e) basamağı). Soğutulan kalıp açılarak ürün dışarı alınır (Şekil 1.16 – (f) basamağı) ve kalıp kapatılarak diğer baskıya hazır hale getirilir (Şekil 1.16 – (a) basamağı) [59].



Şekil 1.16. Enjeksiyonlu kalıplama işleminin basamakları [59]

1.4. Tez Çalışmasında Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri

Bu bölümde tez çalışmasında kullanılan karakterizasyon teknikleri hakkında teorik bilgiler verilmektedir

1.4.1. Moleküler ağırlık tayin yöntemleri

Tez çalışmasında örneklerin moleküler ağırlıkları karşılaştırılmasında intrinsik (içsel) viskozite (IV) tayininden yararlanılmıştır.

Polimer çözeltilerinin viskozitesi çözünen polimerin molekül şeklinden ve kütlesinden geniş ölçüde etkilenir. Bir polimerin mol kütlesinin artmasıyla o polimer çözeltisinin içsel viskozite değeri de artar. Çözücü moleküllerine göre makro moleküllerin yaptıkları öteleme hareketleri rastgele, doğrusal veya merkezkaç alanındaki hareket olabilir.

Laminar akışta belli bir kesme hızında, makro moleküllerin farklı kısımları hızlı akış veya nispeten yavaş akış bölgesinde olup olmamasına bağlı olarak, farklı hızlarda hareket ederler [60].

Sonuç olarak, moleküller akış sırasında onları döndüren iki kuvvetin etkisi altındadırlar. Moleküllerin dönme ve öteleme hareketi onların segmentleri ve çözücü molekülleri arasında bir sürtünmeye neden olur. Bu sürtünmenin sonucunda saf çözücünün viskozitesine göre çözeltinin viskozitesinde bir artış meydana gelir. Moleküllerin ayrı ayrı dönmesinden ileri gelen viskozitedeki bu artış içsel viskozite olarak tanımlanır [60, 61].

Polimer çözeltisinin viskozitesinin çözücü viskozitesine oranı relatif viskozite (η_r) olarak tanımlanmaktadır. Relatif viskozitenin bir eksiği spesifik viskozite (η_{sp}), spesifik viskozitenin çözelti konsantrasyonuna (c) oranı ise indirgenmiş viskozite (η_{red}) olarak tanımlanır. İntrinsik viskozite [η] ise çözelti konsantrasyonu sıfıra giderken indirgenmiş viskozitenin ekstrapolasyonu ile elde edilir. Denklem (1.3 ve 1.6)'da bu bağıntılar;

$$\eta_r = \eta / \eta_o \tag{1.3}$$

$$\eta_{sp} = (\eta / \eta_0) - 1 \tag{1.4}$$

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c \tag{1.5}$$

$$[\eta] = \lim(\eta_{sp} / c)_{c \to 0} \tag{1.6}$$

şeklinde gösterilir.

Viskozite ölçümlerinde kullanılan en yaygın viskometre, Ubbelohde viskometresidir. Bu viskometre kullanımının tercih edilmesi sebebi rezervuar borusundaki sıvının hacmine bağımlı olmaksızın akış zamanının ölçülebilir olmasıdır. Bu alet kullanılarak yapılan ölçümlerde var olan ilişki Denklem (1.7)'de,

$$\eta / \eta_o = \rho t / \rho_o t_o = \eta_r \tag{1.7}$$

olarak gösterilmektedir.

Bu denklemde "t" ve "t_o" sırasıyla polimer çözeltisi ve çözücünün akış zamanını, "ρ" ve "ρ_o" ise polimer çözeltisi ve çözücünün yoğunluklarını ifade eder [60, 62].

1.4.2. Mekanik testler

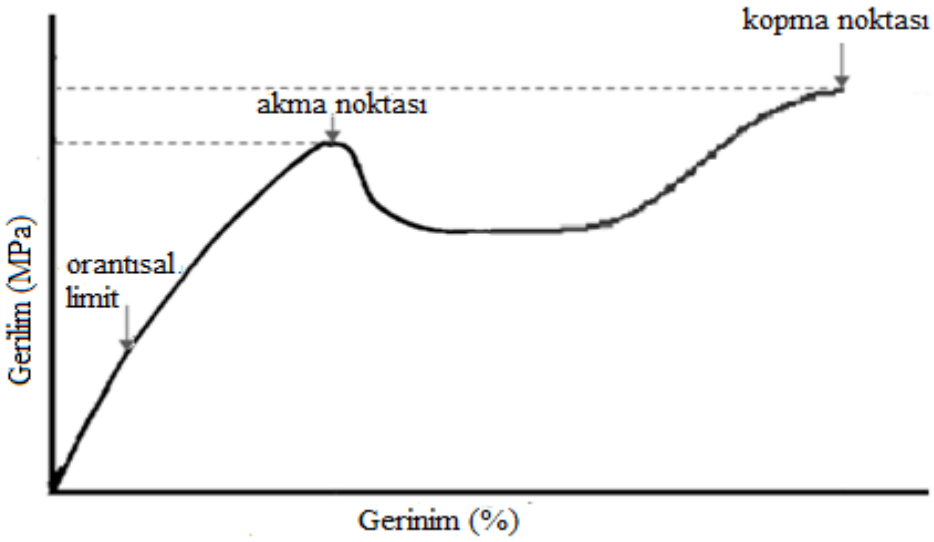
Tez çalışmasında örneklerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde çekme testi ve dinamik mekanik analizden faydalanılmıştır.

1.4.2.1. 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 ekstansometreden oluşmaktadır. Bunun yanında, her iki çenenin hareketli olduğu test cihazları da mevcuttur [63, 64].

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

Şekil 1.17'de polimerik malzemeler için tipik bir gerilim-uzama eğrisi gösterilmektedir. 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 [63, 64].



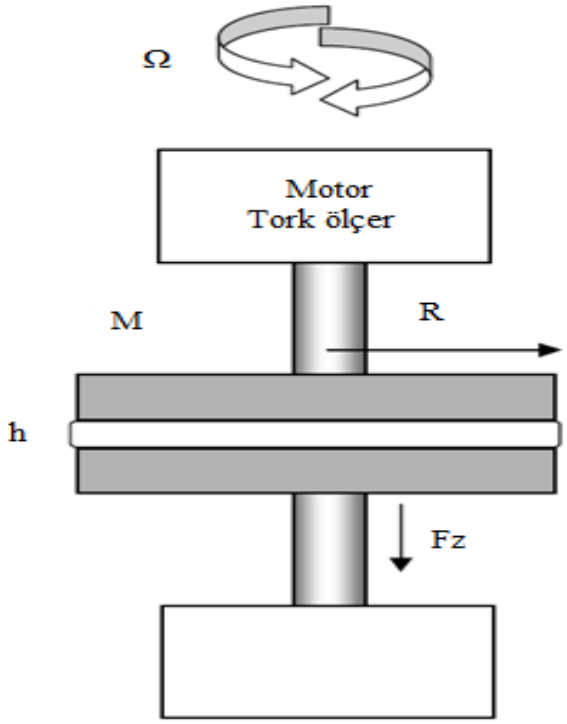
Şekil 1.17. Gerilim-gerinim eğrisi [64]

1.4.2.2. Dinamik mekanik analiz (Dynamic mechanical analysis, DMA)

Polimerler, hem elastik hem de viskoz davranış gösterirler ve viskoelastik malzemeler olarak adlandırılırlar Viskoelastik davranışı ölçmek için kullanılan yöntemlerden biri olan dinamik mekanik analiz yöntemi tekniği, belirlenmiş bir geometriye sahip numuneye sinüsoidal deformasyon uygulanarak çalışır. Numune gerilim kontrollü teste ya da gerinim kontrollü teste tutulur. Örneğin, bilinen bir gerilim altında, numune belirli bir ölçüde deformasyon gösterir. DMA yönteminde bu sinusoidal bir şekilde uygulanır ve numunenin ne kadar deformasyon göstereceği malzemeye göre değişkenlik gösterir [65, 66].

1.4.3. Reolojik testler

Örneklerin reolojik davranışları döner/rotasyonel reometre kullanılarak test edilmiştir. Şekil 1.18'de dinamik rotasyonel reometre şematik olarak gösterilmiştir. Cihaz tork ölçer sayesinde uygulanan uzamaya karşı, oluşan torku (M) ölçerek tanımlanan geometri için gerilimi hesaplar. [67, 68].



Şekil 1.18. Dinamik rotasyonel reometre (Ω: rotasyon, M: tork, R: plaka yarıçapı, h: örnek kalınlığı, F_z: dikey kuvvet) [67]

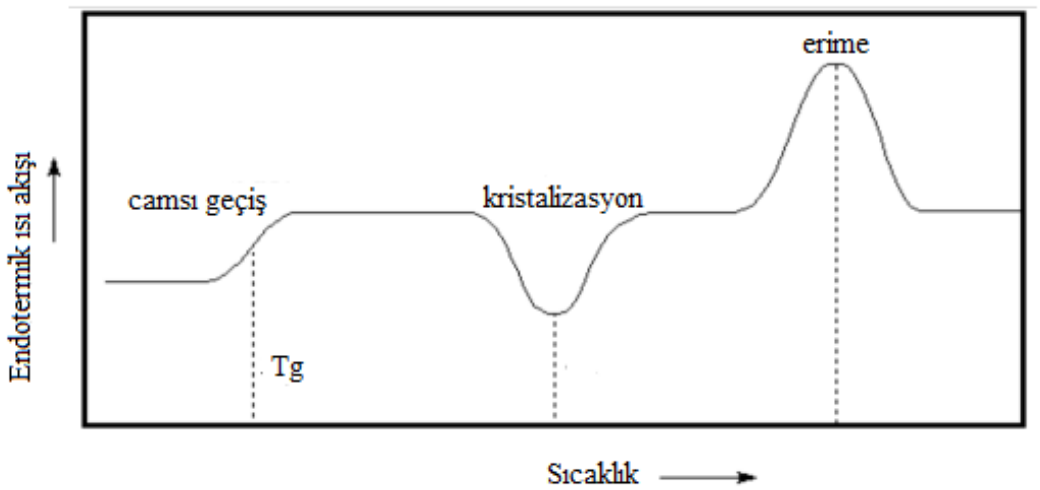
1.4.4. Diferansiyel taramalı kalorimetri (Differential scanning calorimetry, DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri, numune ve referansa ısı akısı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntemdir.

DSC'de referans ve örnek olmak üzere iki hazne vardır. Referans haznesine boş kap, örnek haznesine ise örneğin içine yerleştirildiği örnek kabı yerleştirilir. Ardından iki hazne de istenilen sıcaklığa ısıtılır veya soğutulur.

Örnek ve referans madde arasında ortaya çıkan sıcaklık farkı, örneğin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla elektrik akımı (ısı) uygulanarak giderilmeye çalışılır [69, 70].

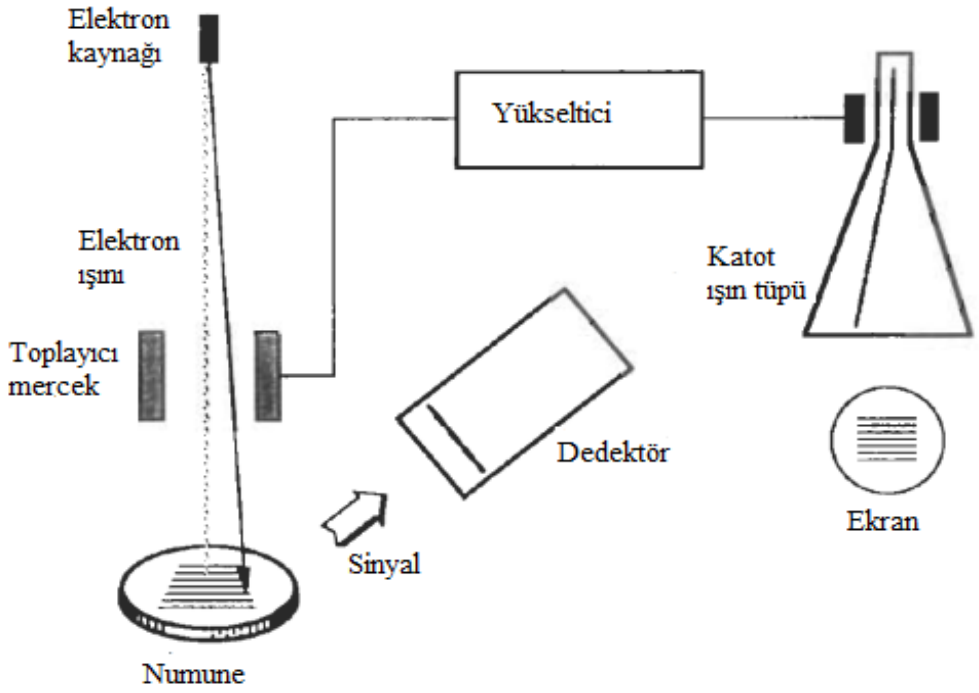
DSC yardımıyla yapılan ısıl analiz sonucunda; malzemelerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), kristallenme sıcaklığı (T_c), erime entalpisi (ΔH), yüzde kristallenme miktarı ($\%X_c$) gibi özellikleri hesaplanabilmektedir. Şekil 1.19'da DSC termogramından elde edilen termal geçişler verilmiştir [70, 71].



Şekil 1.19. DSC termogramından elde edilen termal geçişler [70]

1.4.5. Taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscope, SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, 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. Şekil 1.20'de SEM cihazının çalışma mekanizması şematik olarak gösterilmektedir [72].



Şekil 1.20. SEM cihazının çalışma mekanizması [72]

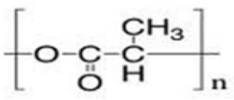
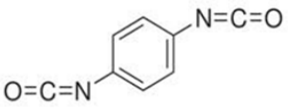
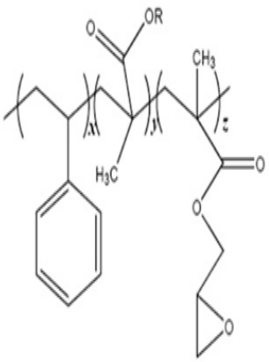
SEM cihazı ile görüntü eldesi, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetlerinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektronlar ve numunedeki atomlar arasında oluşan etkileşimlerin uygun algılayıcılar vasıtasıyla toplanması ve sinyal yükselticiden geçirilerek ekrana aktarılması yoluyla elde edilmektedir. 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 [72].

2. MALZEMELER ve YÖNTEM

2.1. Malzemeler

Tablo 2.1'de çalışmada kullanılan malzemelerin genel özellikleri, kimyasal yapıları ve temin edildikleri firmalar belirtilmiştir.

Tablo 2.1. Çalışma kapsamında kullanılan malzemelerin genel özellikleri, kimyasal yapıları ve temin edildikleri firmalar

Malzeme ismi	**Temin edildiği firma**	**Genel özellikleri**	**Kimyasal yapısı**
Poli(laktik asit)	Natureplast (Fransa)	MFI: 5-7 g/10 dk @190 ^{o}C Yoğunluk: 1.24 g/cm^3	
1, 4-fenilen di-izosiyanat	Sigma-Aldrich (İsviçre)	Molekül ağırlığı:160 g/mol Erime sıcaklığı: 96-99 ^{o}C Kaynama sıcaklığı: 260 ^{o}C	
Joncryl	BASF (Almanya)	Yoğunluk: 1.08 g/cm^3 T_g: 56 ^{o}C Epoksi eşdeğer ağırlığı: 285 g/mol	

2.2. Yöntem

Bu çalışmada uygulanan yöntemler, örnek hazırlama ve karakterizasyon olmak üzere iki başlık altında verilmiştir.

2.2.1. Örneklerin hazırlanması

Çalışmadaki örneklerin hazırlanma aşaması deneysel tasarım, reaktif harmanlama ve enjeksiyonla kalıplama başlıkları altında toplanmıştır.

2.2.1.1. Deneysel tasarım ve parametreler

Çalışmanın ilk aşamasında poli(laktik asit)'in geri dönüşümü işlemi, PLA'in laboratuar ekstrüderinde sıcaklığa ve mekanik kuvvetlere maruz bırakılmasıyla taklit edilmiştir. Geri dönüşüm için ektrüderde işlenme süresi 4 dakika olarak belirlenmiştir. Bu aşamada termal bozunmaya bağlı olarak kimyasal yapının değişmesi ve moleküler ağırlığın azalması beklenmektedir.

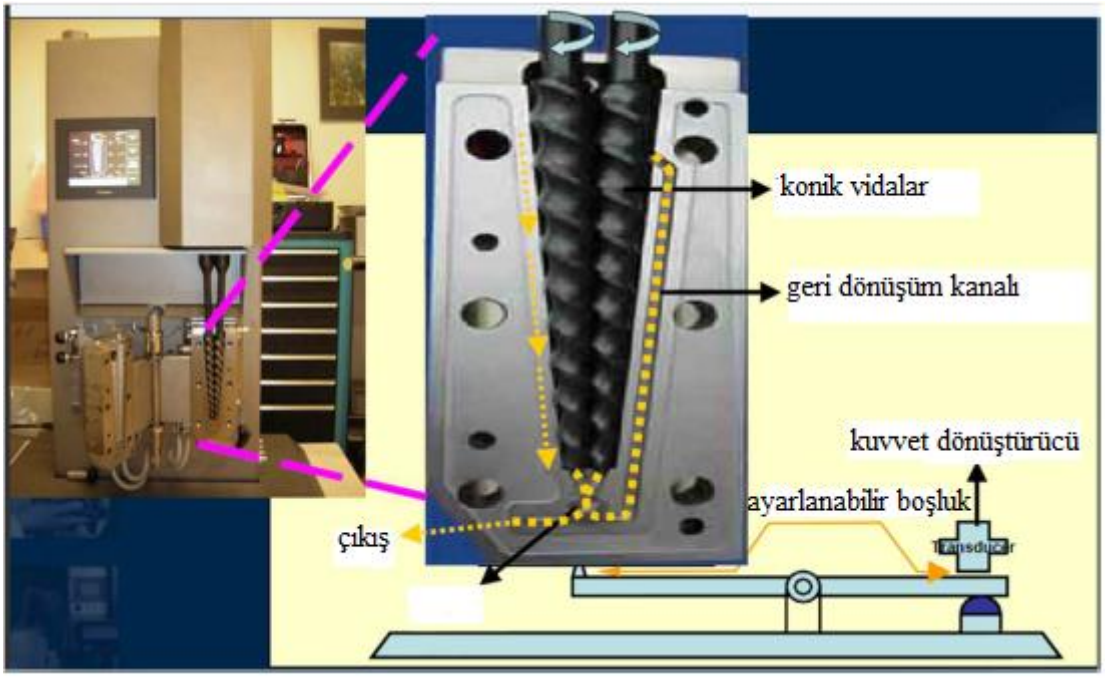
Geri dönüşüm süresi sonunda, işlenmiş poli(laktik asit)'e ektrüderden alınmayıp, zincir uzatıcı eklenmiş ve belirlenen sürelerde reaktif harmanlama işlemi devam ettirilmiştir. Reaktif ekstrüzyon aşamasında; difonksiyonel zincir uzatıcı olarak 1,4-fenilen di-izosiyanat ve çok fonksiyonlu zincir uzatıcı olarak Joncryl ticari ürünü kullanılmıştır. Zincir uzatıcılar ağırlıkça %1 ve %3 oranında eklenmiş, reaktif harmanlama işlemi ise 1, 2 ve 4 dakika süresince yapılmıştır. Grafiklerde geri dönüştürülmüş PLA (rPLA), 1,4 fenilen di-izosiyanat (PDI) ve çok fonksiyonlu epoksi (ÇFE) için yanlarında belirtilen kısaltmalar kullanılmıştır.

2.2.1.2. Reaktif harmanlama

Çalışmada, DSM Xplore 15 ml Micro-compounder (Hollanda) marka aynı yöne dönen çift vidalı dikey yönlü mini ekstrüder kullanılmıştır (Şekil 2.1). Cihaz hem kesikli, hem de sürekli olarak işletilebilir. Kesikli işletildiğinde kovan içindeki eriyik bir geri döngü kanalıyla sürekli olarak vidalar üzerine devrettirilir. Polimer eriyiği istenilen süre sonunda bir vana yardımıyla kafaya (die) yönlendirilir. Ekstrüderde soğutma havası girişi ve inört gaz girişi olmak üzere iki hat bulunur. Bu hatların yanı sıra üstten besleme hunisi için ikişer adet ve soğutma ceketi için ise birer adet su giriş

çıkış hattı mevcuttur. Cihazda bulunan 7 adet ısıl çift bireysel ve toplu olarak kontrol edilebilir.

Kontrol paneli yardımıyla sıcaklık değerinin yanı sıra vida hızı da ayarlanabilmekte ve zamana bağlı olarak düşey kuvvet (vertical force) değeri de kayıt edilebilmektedir. 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. Bu çalışmada örneklerin süreç boyunca moleküler ağırlıklarının zamanla değişiminin göreceli olarak incelenmesinde dikey kuvvet verilerden yararlanılmıştır.

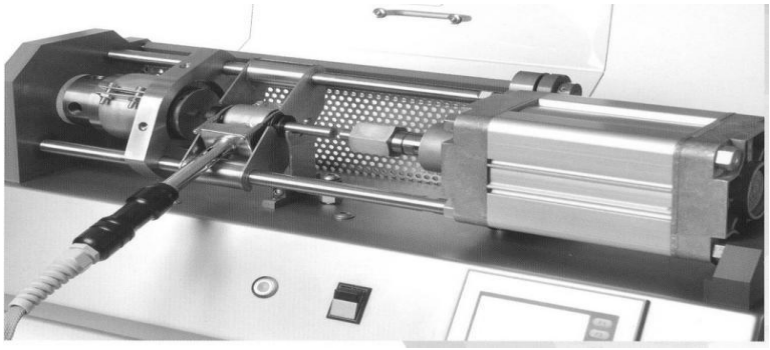


Şekil 2.1. Laboratuar ölçekli aynı yönde dönen dikey yönlü çift vidalı mini ekstrüder

2.2.1.3. Enjeksiyonlu kalıplama

Enjeksiyonlu kalıplama işlemi için DSM Xplore 12 cc Injection Molding cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.2.). Bu cihaz ile enjeksiyon basıncı ve zamanı kontrol edilerek malzeme konik bir kalıba basılmaktadır. Cihaz pnömatik sistem, ısıtılabilen enjeksiyon ünitesi ile sıcaklığı kontrol edilebilen kalıp tutucudan oluşur.

Eriyik halde harmanlama cihazından alınan polimer önceden belirlenmiş basınç profiline uygun olarak kalıplanır. Çalışmalar sırasında kalıplama basıncı 9 bar ve eriyik sıcaklığı olarak 200 °C kullanılmıştır.



Şekil 2.2. DSM Xplore 12 cc Injection Molding marka enjeksiyonlu kalıplama cihazı

2.2.2. Karakterizasyon

Elde edilen örneklerin karakterizasyonunda moleküler ağırlık yöntemleri, mekanik, reolojik, termal ve morfolojik testlerden yararlanılmıştır

2.2.2.1. Moleküler ağırlık tayin yöntemleri

Örneklerin intrinsik viskozitelerinin belirlenmesi amacıyla Ubbelohde viskozimetresi kullanılmıştır. Her bir örnekten 0,5 g/dl'lik çözeltiler hazırlanarak üç kollu Ubbelohde viskozimetresine ilave edildikten sonra 30 °C'deki su banyosuna daldırılmış ve sabit sıcaklığa gelmesi için beklenmiştir. Viskozimetrenin sağ kolu kapatılarak, orta kola takılan puarla sıvı, toplanma balonundaki işaretin üzerine kadar çekilmiştir. Sıvı serbest akışa bırakıldığında iki çizgi arasındaki geçiş zamanı ölçülmüş ve bu işlem dört kez tekrarlanmıştır.

Daha sonra viskozimetredeki çözelti üzerine sol koldan 2. derişime geçmeye yetecek kadar çözücü (kloroform) ilave edilmiştir. Viskozimetrenin sağ kolu kapatıldıktan sonra orta koldan takılan puar ile hava basılarak eklenen çözücünün çözelti ile karışması sağlanmıştır. İkinci derişim için akış süreleri ölçüldükten sonra 3, 4 ve 5. derişimler için işlemler tekrarlanmıştır. Benzer şekilde saf çözücü için de ölçüm süreleri ölçülmüştür. Ortalamaları alınan sürelerden Denklem 1.7 kullanılarak bağıl viskoziteleri, bağıl viskozitelerinin bir eksiği olarak da spesifik viskoziteler

bulunmuştur. Konsantrasyon değeri c olmak üzere η_{sp}/c ile c arasındaki grafikten doğrunun y kaymasından viskozite değeri elde edilmiştir.

2.2.2.2. Mekanik testler

Numunelerin çekme testi analizleri, 50 mm/dak çekme hızında, 5 kN yük hücresi ile işleyen Lloyd Instruments LRX Plus marka çekme cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.3). Oda sıcaklığında gerçekleştirilen testlerin ardından elde edilen gerilim uzama eğrilerinden numunelerin çekme dayanımı (akma noktasındaki) ve kopma anındaki uzama değerleri paket program yardımıyla elde edilmiştir. Her bir örnek türünden en az 5 paralel test yapılarak, ortalama değerleri raporlanmıştır.



Şekil 2.3. Lloyd Instruments LRX Plus marka çekme testi cihazının genel görünümü

Örneklerin sıcaklıkla reolojik özelliklerinde meydana gelen değişimlerin incelenmesi MetraVIB 01 dB (Fransa) marka dinamik mekanik analiz cihazıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.4). Analizler; 1 Hz frekansta, 30-120 ^{o}C sıcaklık aralığında 1 ^{o}C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Testlerin ardından depo modül (E′) ve kayıp modül (E″) değerleri paket program yardımıyla elde edilmiştir



Şekil 2.4. MetraVIB marka dinamik mekanik analiz cihazı

2.2.2.3. Reolojik testler

Örneklerin frekansa değişimine bağlı olarak reolojilerinde meydana gelen farklılıkların incelenmesi, paralel plaka geometrisinde TA Instruments ARES Rheometer (A.B.D.) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.5). Analizler; plakalar arası mesafe 1 mm olacak şekilde, 25 mm çaplı numunelere uygulanmıştır.



Şekil 2.5. TA Instruments ARES Rheometer marka reometre

Örneklerin frekans testinde, eriyik haldeki numuneye 0,01 rad/s - 100 rad/s frekans aralığında açısal deformasyon uygulanmıştır. Malzemenin torka gösterdiği tepki ölçülmüş, buna bağlı olarak depo modül (G′), kayıp modul (G″) ve dinamik viskozite değerleri elde edilmiştir.

2.2.2.4. Diferansiyel taramalı kalorimetri (Differential scanning calorimetry DSC)

Çalışma kapsamındaki diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri Mettler Toledo DSC1 Star System cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazın genel görünümü Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Mettler Toledo DSC1 Star System marka DSC cihazının genel görünümü

Bütün numunelerin analizi 25 – 180 ^{o}C sıcaklık aralığında iki ısıtma basamaklı olarak gerçekleştirilmiştir. Analizler sırasında 10 ^{o}C/dakika ısıtma hızı ve 5 ^{o}C/dakika soğutma hızı uygulanmıştır.

Yapılan analizlerin ardından paket program yardımıyla numunelerin camsı geçiş sıcaklığı değerleri (T_g), soğuk kristallenme sıcaklığı değerleri (T_c), erime sıcaklığı değerleri (T_m) ve bu geçişler esnasındaki entalpi değerleri (ΔH_m) değerleri değerlendirilmiştir.

2.2.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscope, SEM)

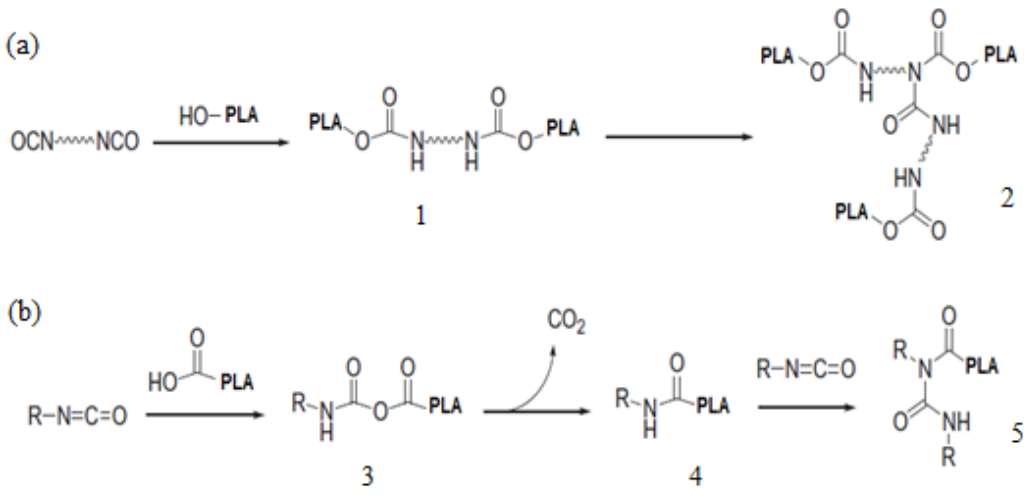
Çalışma kapsamında seçilen örneklerin morfolojilerindeki değişimlerin incelenmesi amacıyla JEOL 6060 marka taramalı elektron mikroskobuyla çekme testinden elde edilen örneklerin kırılma yüzeyleri incelenmiştir. İnceleme öncesi ark oluşumunu engellemek için örnekler altın ile kaplanmıştır.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada geri dönüştürülmüş PLA'in özelliklerini iyileştirmek amacıyla di izosiyanat ve çok fonksiyonlu, epoksi esaslı polimerik bir zincir uzatıcının (Joncryl) etkinlikleri incelenmiştir. Zincir uzatıcı türünün yanısıra, zincir uzatıcı konsatrasyonu ve reaksiyon süresi parametre olarak ele alınmıştır.

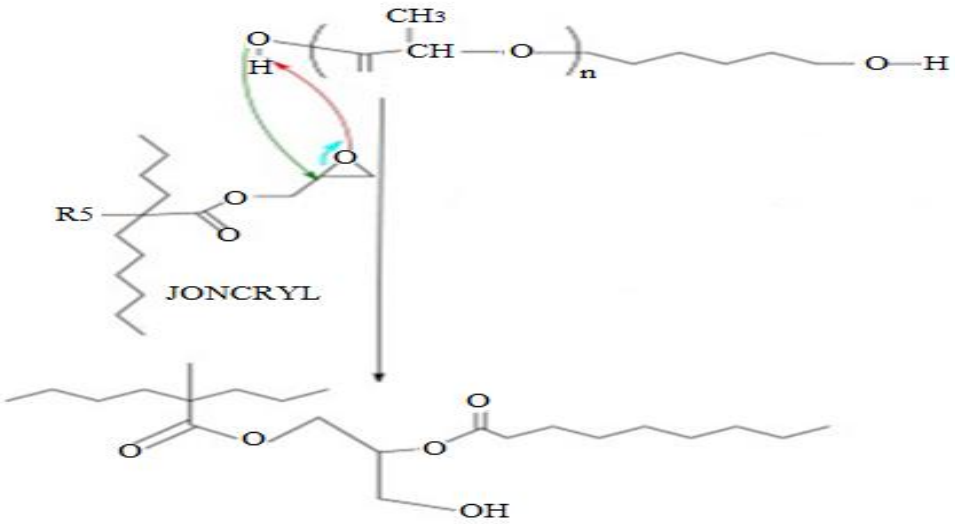
3.1. Zincir Uzatıcılar ve PLA Arasındaki Olası Etkileşimler

Şekil 3.1'de PLA ve di-izosiyanat arasındaki mekanizması gösterilmiştir. Reaksiyonda (Şekil 3.1 – (a) basamağı); PLA'deki uç hidroksil grupları daha hızlı reaksiyona girerek kararlı karbamat (1) oluşmaktadır. Karboksil uç gruplarının reaksiyonunda (Şekil 3.1 – (b) basamağı) ise, kararsız O-açilkarbamat (3) meydana gelmekte, yapıdaki bozunma ve CO_2'in açığa çıkmasıyla amid (4) oluşmaktadır. Yüksek izosiyanat konsantrasyonlarında, amid ve üretan gruplarının izosiyanat ile reaksiyonu sonucu dallanmış zincir yapısındaki alofon (2) ve üre (5) oluşur [51].



Şekil 3.1. PLA ve di-izosiyanat arasında gerçekleşen reaksiyon mekanizması [51]

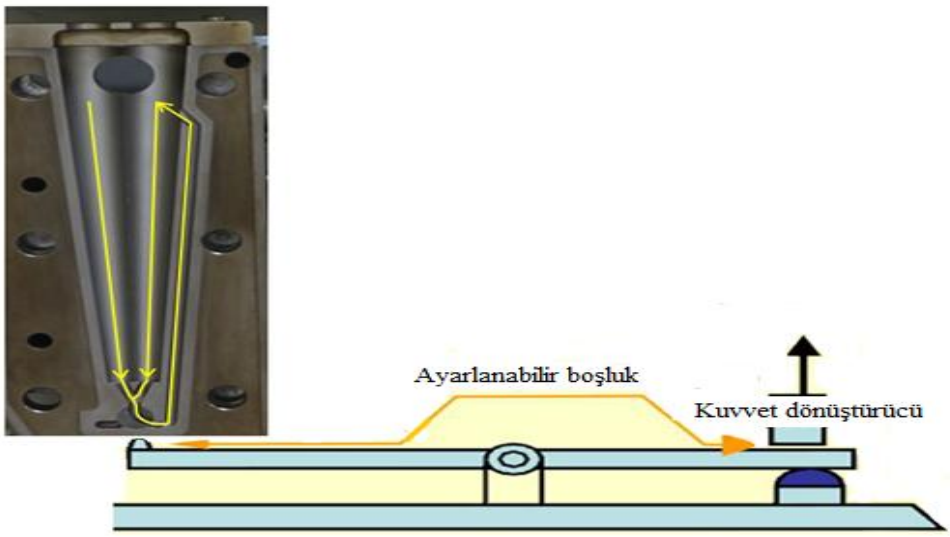
Şekil 3.2'de Joncryl ve PLA arasındaki reaksiyon mekanizması gösterilmiştir. Joncryl'in yapısında bulunan epoksi halkaları açılarak PLA'deki hidroksil gruplarıyla reaksiyona girerek zincir uzamasını gerçekleştirmiş olurlar [54].



Şekil 3.2. PLA ve Joncryl arasında gerçekleşen reaksiyon mekanizması [54]

3.2. Harmanlama Sırasında Ölçülen Dikey Kuvvet Değişiminin Değerlendirilmesi

Geri dönüşüm ve reaktif harmanlama sürecinde eriyik reolojisinin anlık incelenmesini sağlamak amacıyla dikey yönlü mini harmanlayıcıda ölçülen dikey kuvvet verilerinden yararlanılmıştır (dikey kuvvet ölçümü ile ilgili detaylı açıklama Bölüm 2'de verilmiştir).



Şekil 3.3. Dikey kuvvet değerinin ölçülmesi

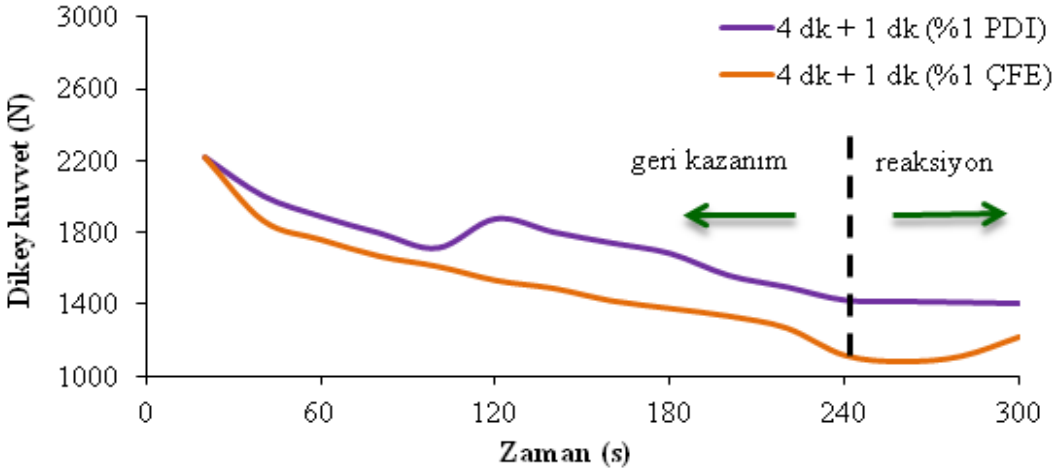
Dikey kuvvet değeri, eriyik polimerin kovan içerisinde ilerlemesi esnasında vidaların eriyiği aşağıya doğru itmek için uyguladıkları kuvvettir. Bu kuvvet harmanlayıcıda bulunan yük hücresi yardımıyla ölçülebilmekte ve dikey kuvvet değeri şeklinde veri alınabilmektedir (Şekil 3.3). Bu değer; beslenen 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 gösterge niteliğindedir.

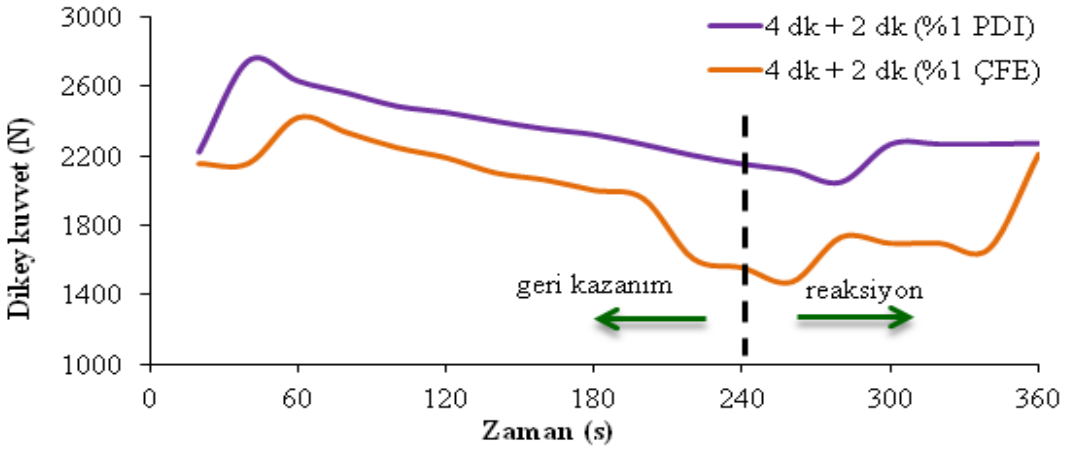
Şekil 3.4 ve 3.5'de örneklerin geri dönüşüm ve reaktif harmanlama süresince ölçülen dikey kuvvetlerin zamanla değişimi gösterilmektedir. Geri dönüşüm sürecini taklit etmek amacıyla tüm örnekler öncelikle 240 s (4 dk) boyunca harmanlayıcıda termomekanik etkiye maruz bırakılmıştır. Bu süreçte tüm denemelerde geri dönüşüm süresince dikey kuvvette düşüş gözlenmiştir. Bu düşüş, polimer eriyikte gözlenen kayma incelmesinin yanı sıra, termomekanik etkiler sebebiyle PLA'de zincir kesilmelerine ve depolimerizasyona bağlı olarak moleküler ağırlık ve dolayısıyla viskozite meydana gelen azalmayla da ilişkilendirilebilir [6, 9].

Tüm denemelerde 240. saniyenin sonunda zincir uzatıcılar eklenmiş ve dikey kuvvetteki değişimler kaydedilmiştir. Şekil 3.4'de %1 oranında zincir uzatıcı içeren harmanlarda zincir uzatıcı eklenmesinin ardından dikey kuvvetteki değişim görülmektedir. Zincir uzatıcıların eklenmesini takiben geçen sürede dikey kuvvet bir süre daha düşmeye devam etmekte anca belli bir sürenin sonunda artmaya başlamaktadır.

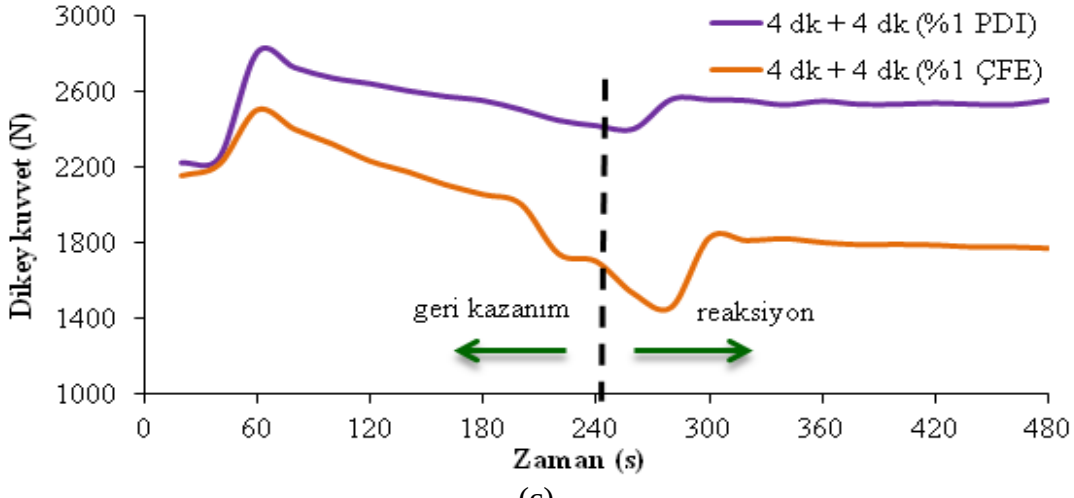
Zincir uzatıcıların eklenmesi ile dikey kuvvetin artış rejimine girmesi arasında geçen süre tetiklenme süresi (induction time) olarak değerlendirilebilir. Bu geçen sürede katı zincir uzatıcı PLA matris ile karışırken önce ısınır, erir, sonra reaksiyona girer. Bu süre zincir uzatıcı türüne göre farklılık göstermektedir. Reaksiyonun başlayıp molekül ağırlığının belirli bir seviyeye gelmesinin ardından dikey kuvvet artmaya başlamış ve ardından bir plato değerine ulaşmıştır. Benzer bir eğilim %3 oranında zincir uzatıcı eklenmesiyle de gözlenmiştir.



(a)

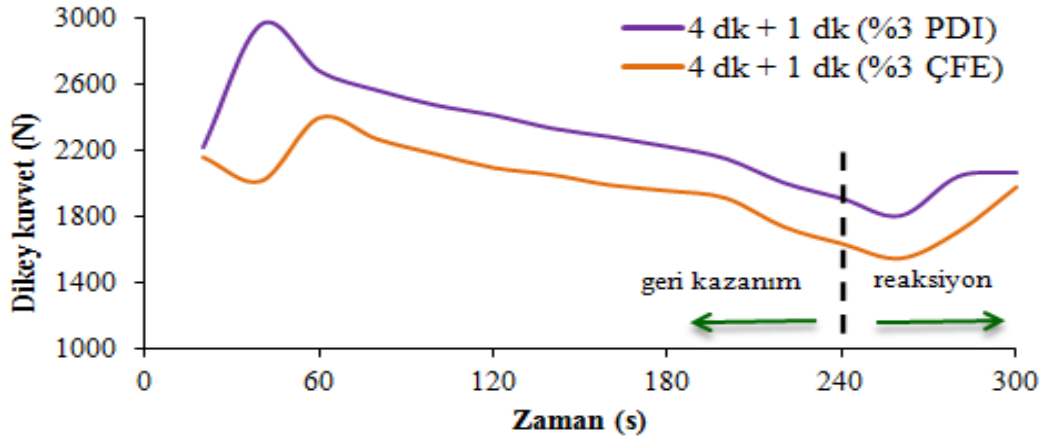


(b)

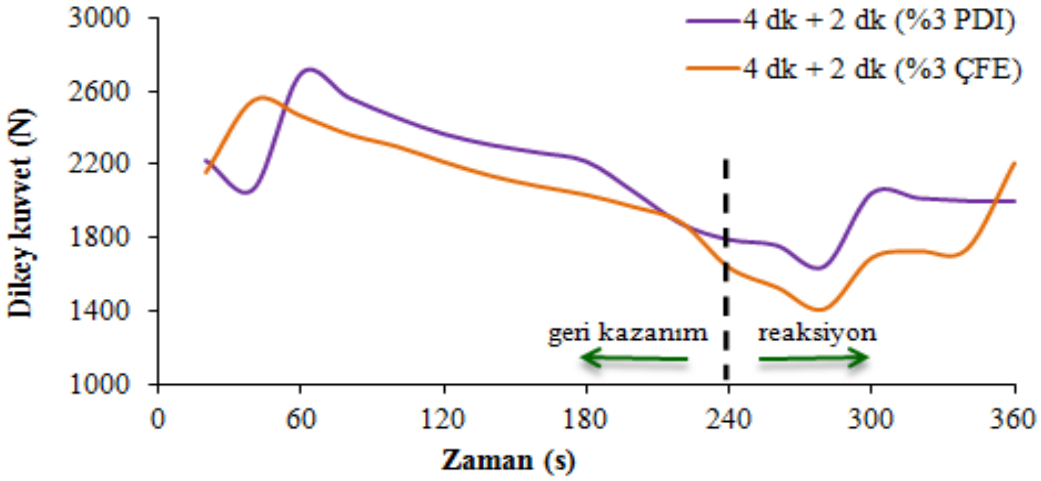


(c)

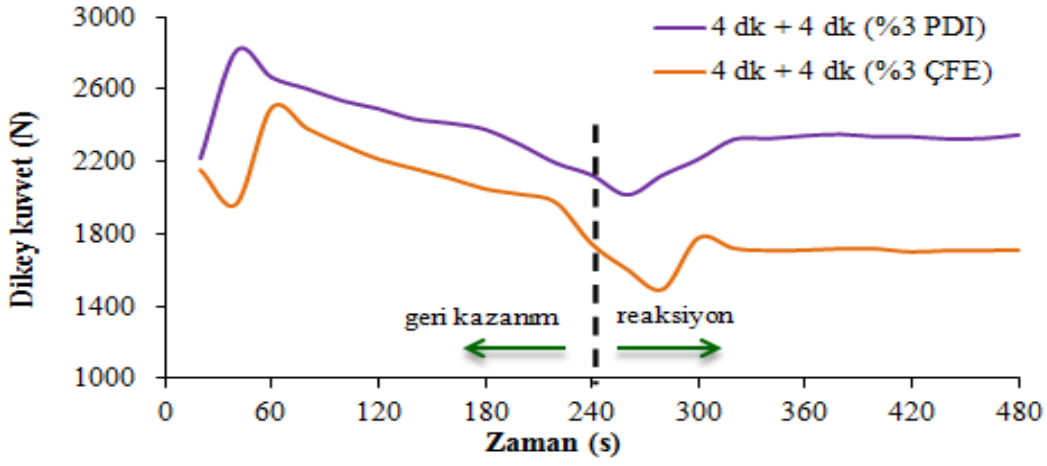
Şekil 3.4. Ağ % 1 PDI veya ÇFE içeren örneklerin geri dönüşüm ve reaktif harmanlama süreçleri boyunca dikey kuvvet değişimleri: (a) 1 dk reaktif harmanlama, (b) 2 dk reaktif harmanlama, (c) 4 dk reaktif harmanlama



(a)



(b)

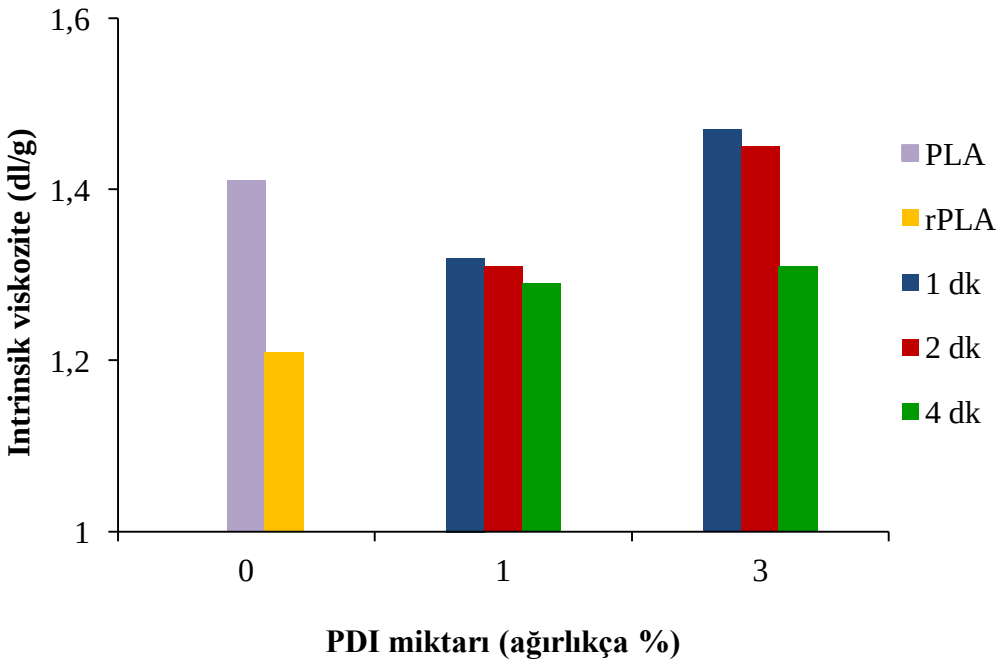


(c)

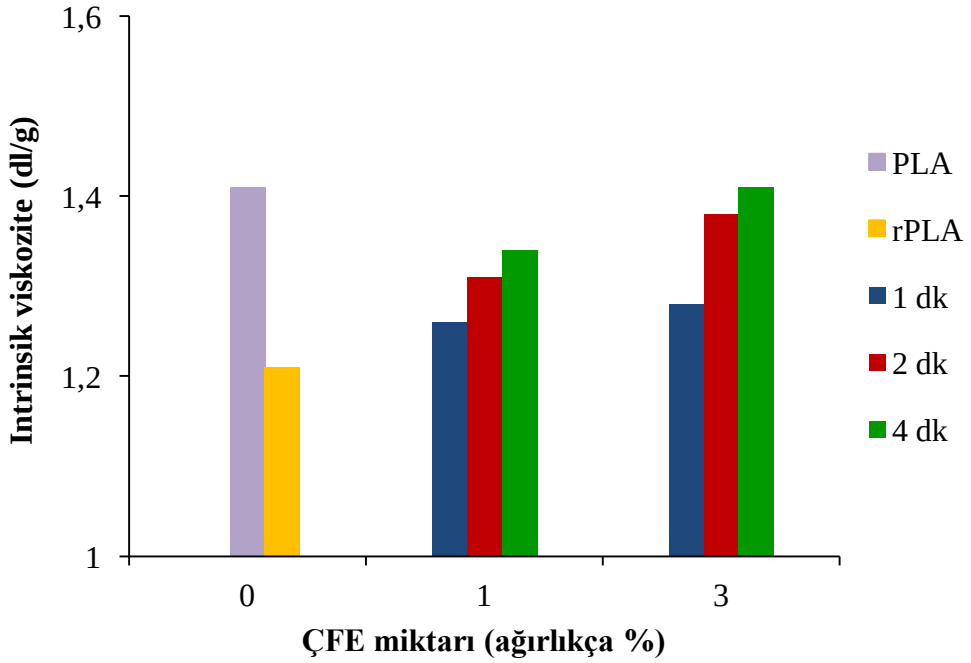
Şekil 3.5. Ağ % 3 PDI veya ÇFE içeren örneklerin geri dönüşüm ve reaktif harmanlama süreçleri boyunca dikey kuvvet değişimleri: : (a) 1 dk reaktif harmanlama, (b) 2 dk reaktif harmanlama, (c) 4 dk reaktif harmanlama

3.3. İntrinsik (İçsel) Viskozite (IV)

Şekil 3.6 ve 3.7'de PLA ve geri dönüştürülmüş PLA'in (rPLA) intrinsik (içsel) viskozitelerinin (IV) zincir uzatıcı türü, oranı ve reaksiyon süresiyle değişimi gösterilmektedir.



Şekil 3.6. PDI zincir uzatıcısı kullanılan örneklerin intrinsik viskoziteleri



Şekil 3.7. ÇFE zincir uzatıcısı kullanılan örneklerin intrinsik viskoziteleri

Şekil 3.6 ve 3.7 incelendiğinde, geri dönüşüm işlemine maruz kalmamış PLA'in IV değerinin geri dönüşüm işlemi (bu süreçte eriyik 4 dk boyuca termomekanik etkiye maruz kalmıştır) ardından %15 azaldığı gözlenmektedir. Bu düşüş gerek transesterleşme reaksiyonları gerekse de zincir kesilmeleri ve hidroliz reaksiyonları sebebiyle, geri dönüşüm sırasında moleküler ağırlığın azaldığının bir göstergesidir [7, 9].

4 dakikalık geri dönüşüm süresinin sonunda zincir uzatıcıların eklenmesi ile zincir uzatıcı türü, konsantrasyonu ve süresinden bağımsız olarak bütün örneklerde geri kazanılmamış PLA'e göre IV değerinin arttığı gözlenmektedir. Zincir uzatıcı olarak PDI kullanıldığı durumda (Şekil 3.6), reaksiyon süresiyle hem %1 hem de %3 oranında PDI kullanıldığı durumda IV değerlerinde bir düşüş gözlenmektedir. Bu düşüş, özellikle %3 PDI kullanıldığı durumda, reaksiyon süresinin 4 dakikaya çıkarılmasıyla çok belirginleşmektedir. Bu düşüş, PDI'ın ilave edilmesinin hemen ardından hızla reaksiyona girerek moleküler ağırlığı arttırdığını, ancak harmanlamanın devamında, hızla harcandığı için ortamda moleküler ağırlığı düşüşünü engelleyecek oranda kalamadığı şeklinde yorumlanabilir. Bir diğer önemli bulgu ise, PDI kullanılarak zincir uzaması gerçekleştirilmiş örneklerin bazılarının, geri dönüşüm işlemi uygulanmamış örneklerden daha yüksek IV değerlerine ulaşmasıdır.

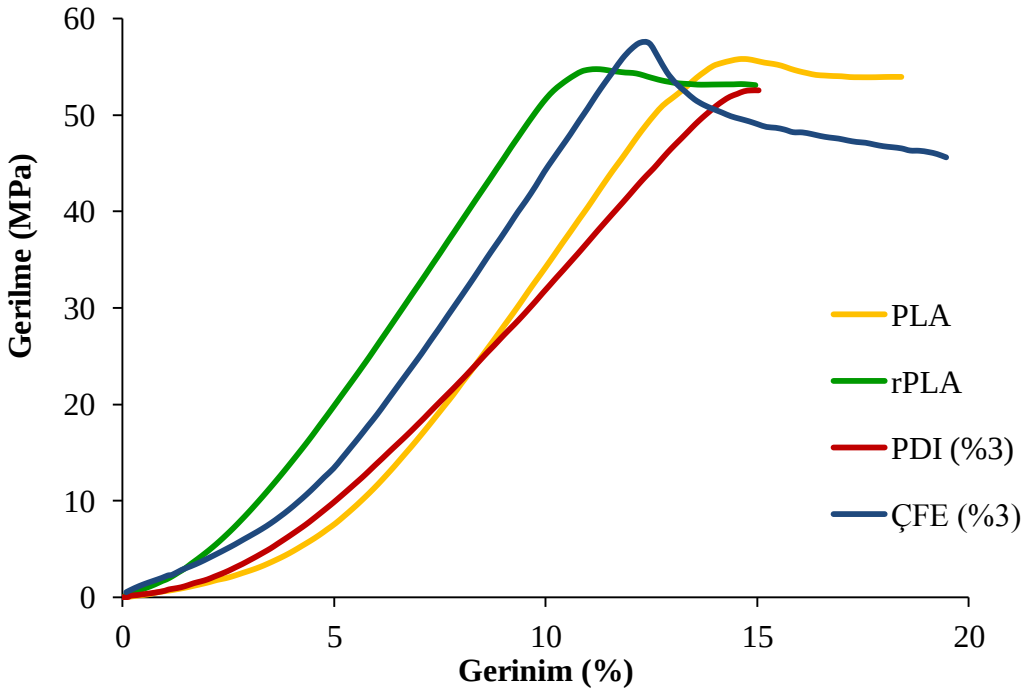
Zincir uzatıcı olarak ÇFE (çok fonksiyonlu epoksi esaslı zincir uzatıcı) kullanıldığında ise (Şekil 3.7) zincir uzatıcı oranından bağımsız olarak reaksiyon zamanındaki artış ile IV değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu bulgudan hareketle, ÇFE'nin çok fonksiyonlu kimyasal yapısı sebebiyle reaksiyon ortamında PDI'a göre daha uzun süre harcanmadan kalabildiği söylenebilir.

3.4. Mekanik Testler

3.4.1. Çekme testi

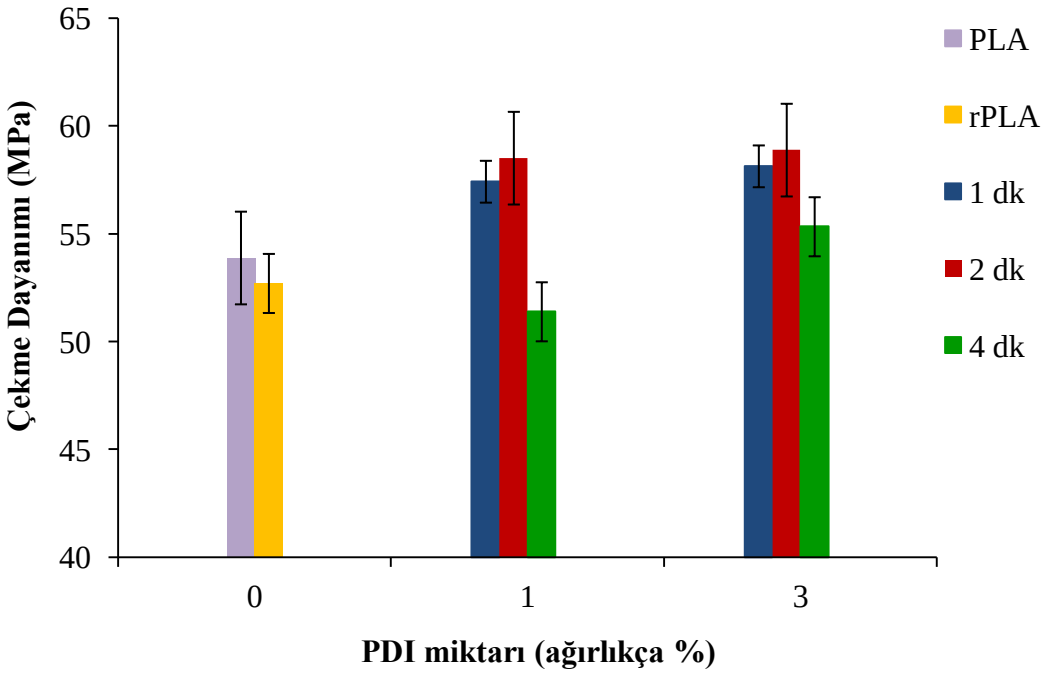
Şekil 3.8'de PLA, rPLA ve %3 zincir uzatıcı içeren örneklerin gerilme-gerinim eğrileri görülmektedir. PDI zincir uzatıcısı kullanılan örnekler dışındaki bütün eğrilerde akma davranışı gözlemlenmiştir. PDI'daki rijit gruplar PLA'in akmasını engellemiş, akma olayının gerçekleşmemesine neden olmuştur. Buna karşılık ÇFE

kullanılan örneklerde meydana gelen zincir dallanmaları elastikliği arttırarak, örneklere akma özelliği kazandırmasının yanında uzama değerinin geri dönüşüm gerçekleşmemiş PLA'den de yüksek değerler almasını sağlamıştır

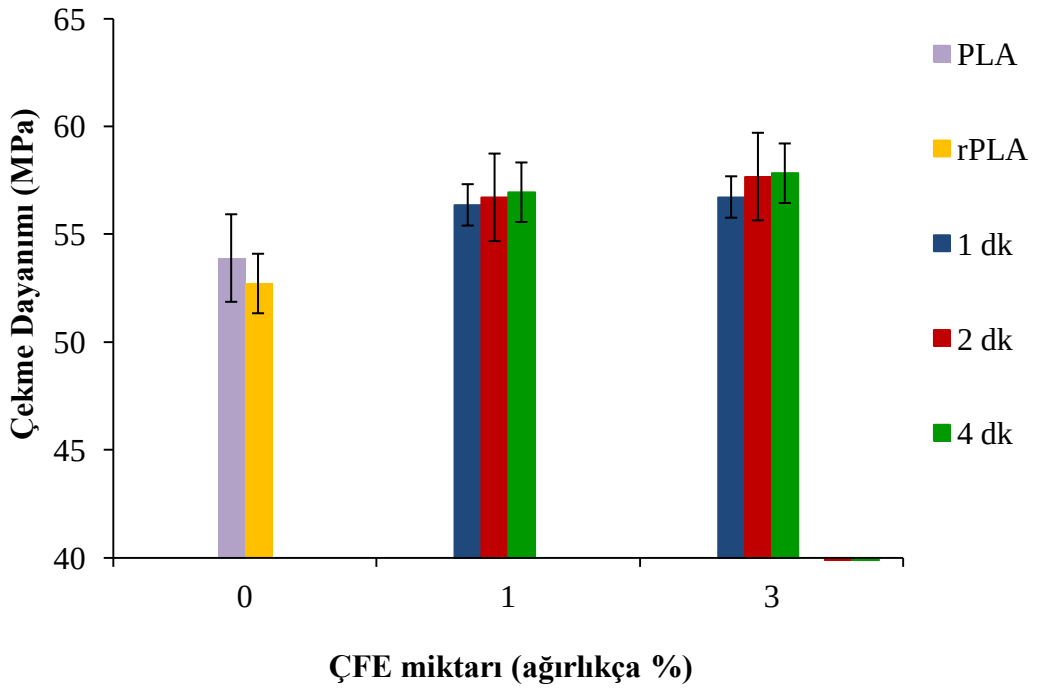


Şekil 3.8. PLA ve %3 oranında zincir uzatıcısı içeren örneklerin gerilme-gerinim eğrileri

Şekil 3.9 ve 3.10'da sırasıyla PDI veya ÇFE kullanılan örneklerin çekme dayanımı değerlerinin zincir uzatıcı yüzdesi ve reaksiyon süresiyle değişimi gösterilmektedir. Geri dönüştürülmüş PLA'in çekme dayanımı, geri dönüşüm işlemi sonucunda yaklaşık 4 MPa kadar azalmaktadır. Bu azalma, zincir uzatıcılar kullanılarak geri kazanılabilmekte ve hatta işlenmemiş PLA'in çekme dayanımı değerinin bile üzerine çıkılabilmektedir. Reaktif harmanlama süresinin artmasıyla PDI kullanıldığında çekme dayanımı değeri azalma gösterirken (Şekil 3.9); ÇFE için ise artış gözlenmektedir (Şekil 3.10). En yüksek ortalama çekme dayanımı değeri 59 MPa olarak %3 PDI kullanılarak, 2 dakika reaksiyon süresi sonunda elde edilebilmiştir.



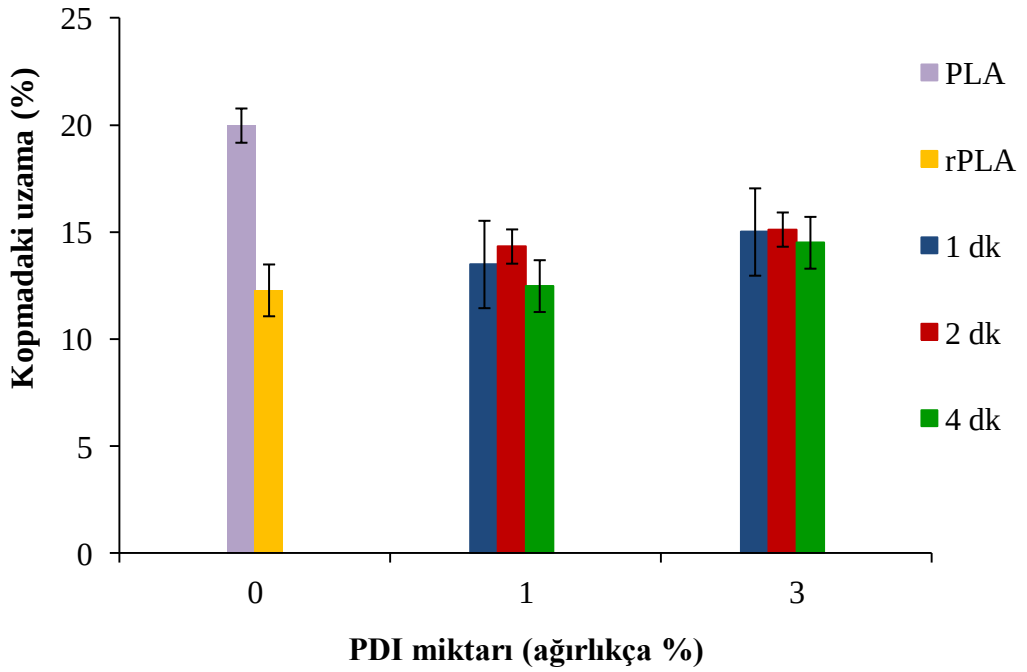
Şekil 3.9. PDI kullanılan örneklerin çekme dayanımı değerlerinin içerik ve reaksiyon süresiyle değişimi



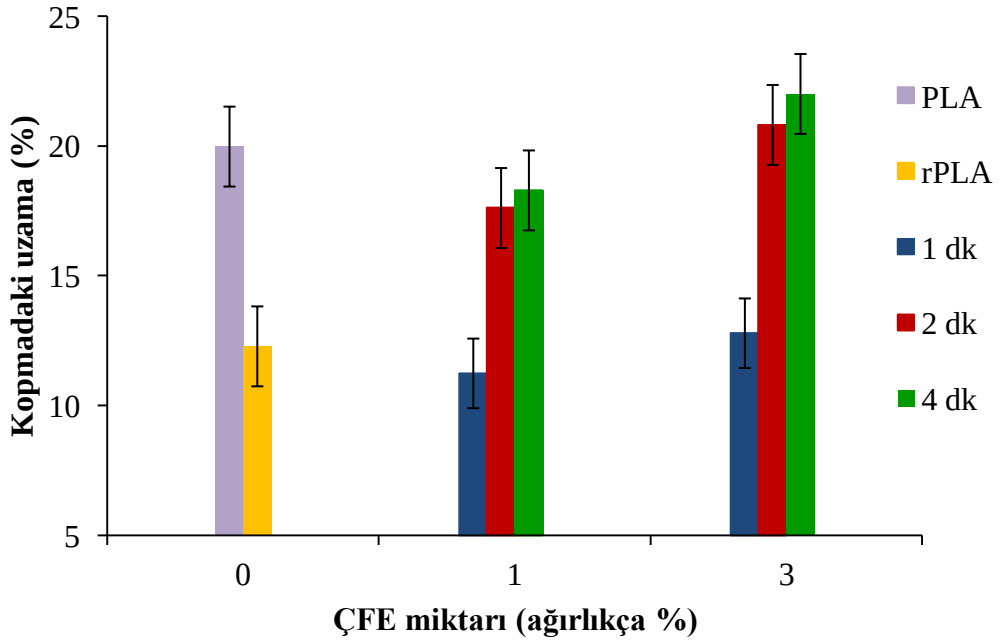
Şekil 3.10. ÇFE kullanılan örneklerin çekme dayanımı değerlerinin içerik ve reaksiyon süresiyle değişimi

Şekil 3.11 ve 3.12'de sırasıyla PDI veya ÇFE kullanılan örneklerin kopma anında uzama değerlerinin zincir uzatıcı yüzdesi ve reaksiyon süresiyle değişimi

gösterilmektedir. Şekiller bir arada değerlendirildiğinde geri dönüşüm işleminden sonra PLA'de meydana gelen zincir kopmalarına bağlı olarak kopma anındaki uzama yüzdeleri azalmıştır. ÇFE zincir uzatıcısının örneklerin uzama yüzdelerinin artmasında daha etkili olduğu görülmektedir.



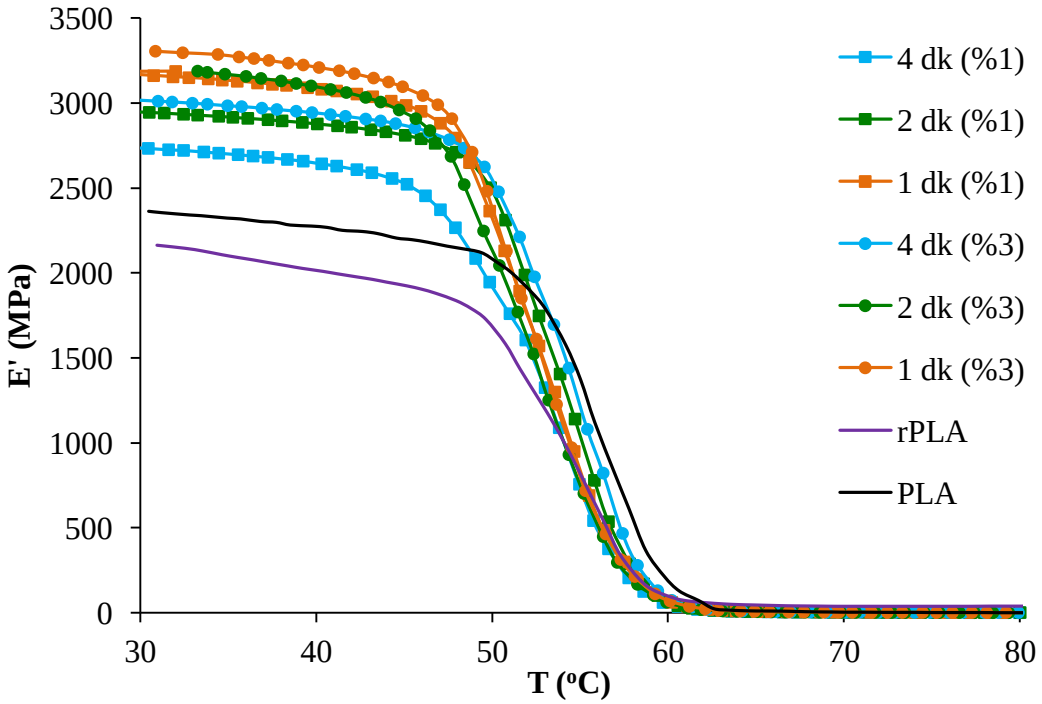
Şekil 3.11. PDI kullanılan örneklerin kopma anında uzama (%) değerleri



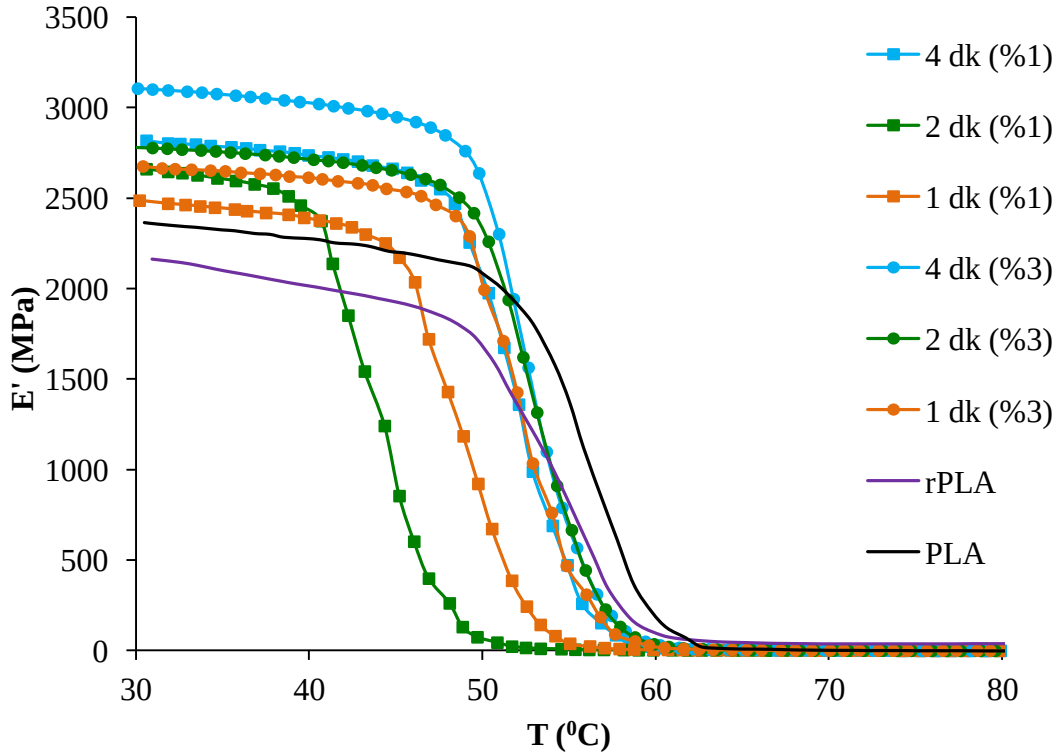
Şekil 3.12. ÇFE kullanılan örneklerin kopma anında uzama (%) değerleri

3.4.2. Dinamik mekanik analiz (Dynamic mechanical analysis, DMA)

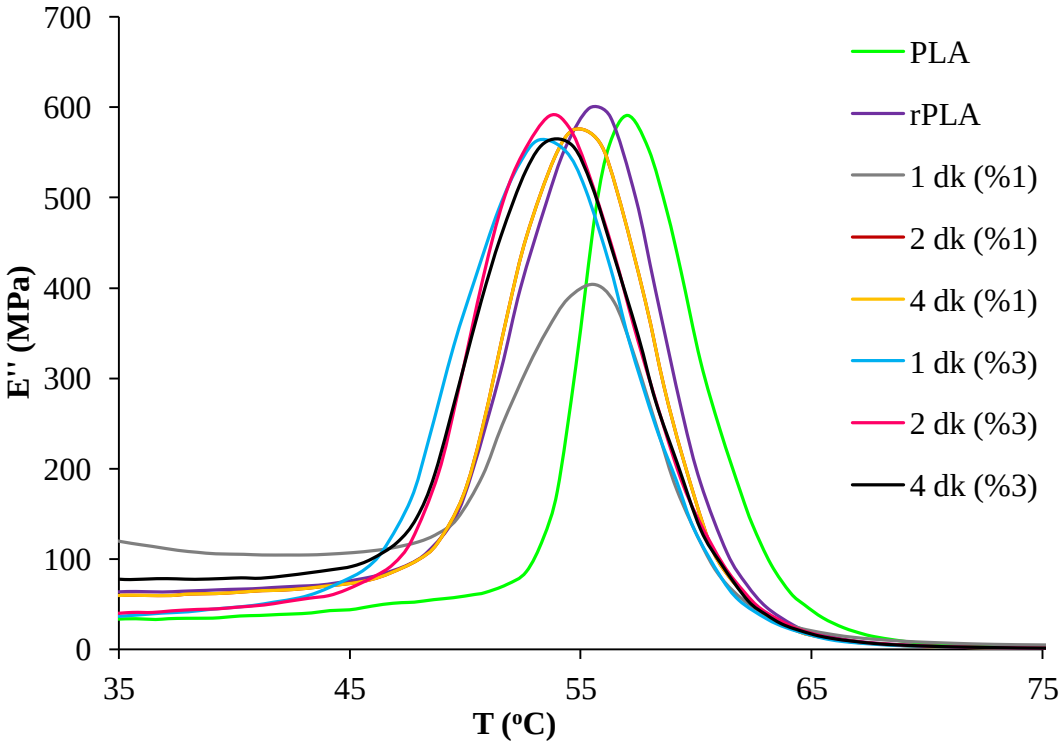
Polimerlerin DMA sıcaklık taramasında, sıcaklık yükseldikçe artan akışkanlığa bağlı olarak polimerin viskoz özellikleri artarken elastik özellikleri azalır [68, 69]. Bu bakış açısıyla Şekil 3.13 ve 3.14 incelendiğinde elastik özelliklerin bir göstergesi olan depo modül artan sıcaklığın etkisiyle azalış eğilimi sergilemektedir. Her iki zincir uzatıcı türü için de zincir uzatıcı içeriğinin artması depo modülün artmasını sağlarken reaktif harmanlama süresinin artmasıyla PDI kullanıldığında depo modül değeri azalma gösterirken ÇFE için ise artış gözlenmektedir.



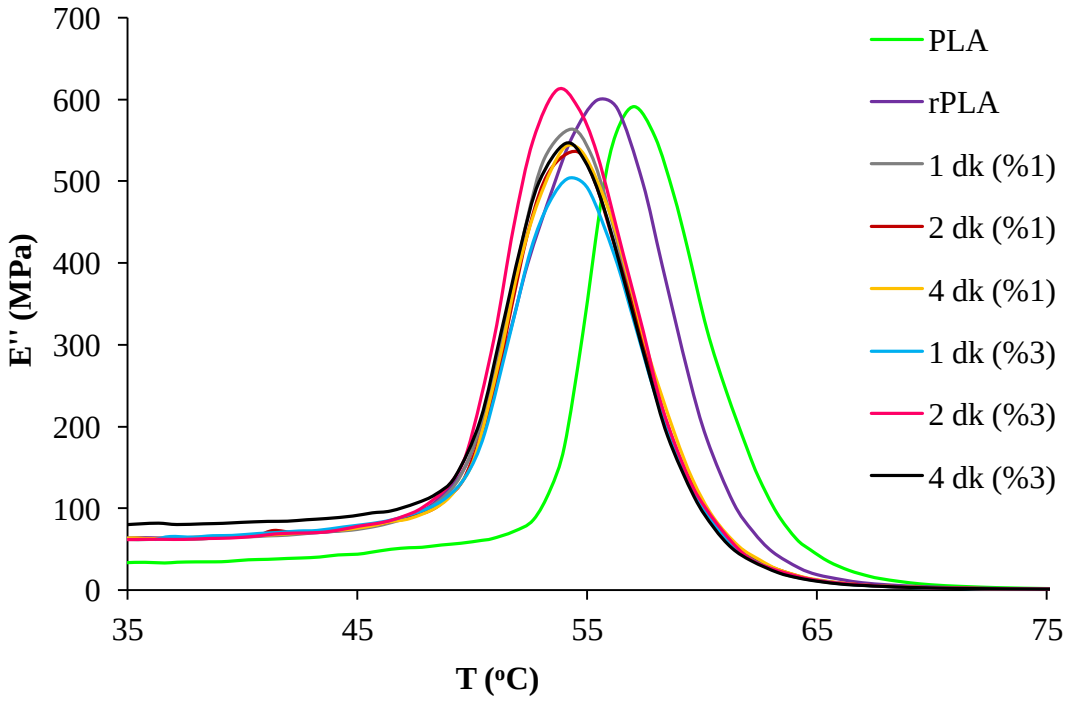
Şekil 3.13. PDI zincir uzatıcısı kullanılan örneklerde depo modülün sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.14. ÇFE zincir uzatıcısı kullanılan örneklerde depo modülün sıcaklıkla değişimi



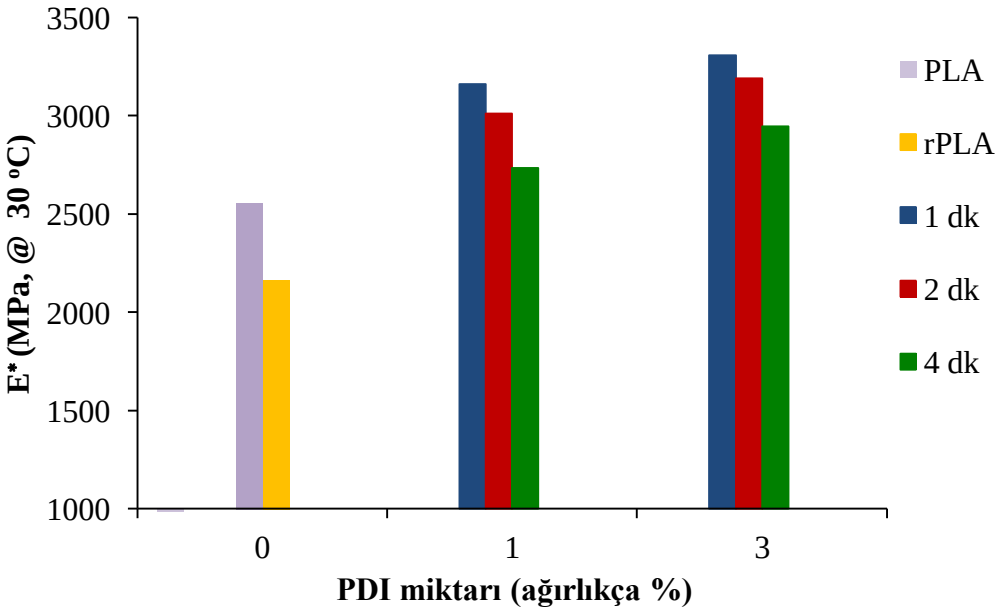
Şekil 3.15. PDI zincir uzatıcısı kullanılan örneklerde kayıp modülün sıcaklıkla değişimi



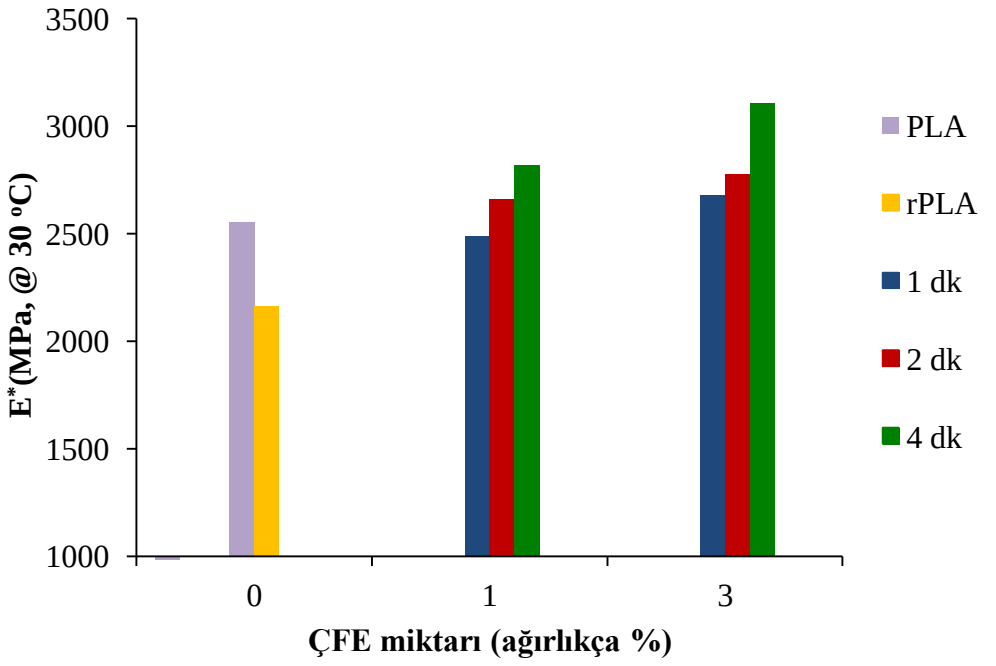
Şekil 3.16. ÇFE zincir uzatıcısı kullanılan örneklerde kayıp modülün sıcaklıkla değişimi

Şekil 3.15 ve 3.16'da PDI ve ÇFE zincir uzatıcısı kullanılan örneklerin kayıp modül değerlerinin sıcaklıkla değişimi verilmektedir. Kayıp modül malzemenin viskoz özellikleri ile ilişkili olduğundan belirli bir sıcaklık değerine kadar artış göstermiştir. Her iki şekilden elde edilen verilerde örneklerin kayıp modül değerleri arasında anlamlı bir ilişki kurulamamıştır.

Şekil 3.17 ve 3.18'de sırasıyla PDI veya ÇFE kullanılan örneklerin 30 ^{o}C'de ölçülen kompleks modül değerlerinin değişimi verilmektedir. Zincir uzaması gerçekleşen örneklerin tamamı geri dönüştürülmüş PLA'e göre daha yüksek depo modül değerleri göstermiştir. Ayrıca PDI kullanılan örneklerin reaktif harmanlama süresi arttıkça depo modül değerleri azalmış ÇFE kullanılan örneklerin ise artmıştır. Reaktif harmanlama süresinin artmasıyla PDI içeren örneklerin modül değerlerinde azalış; ÇFE kullanılan örneklerde ise artış görülmesi daha önce elde edilen bulguları destekler nitelikte olup, molekül ağırlığının zamanla değişimiyle ilişkilendirilebilir. Moleküler ağırlığın artışı, dolaşık zincir yoğunluğunun artmasına neden olarak modülün yükselmesine neden olur [73, 74].



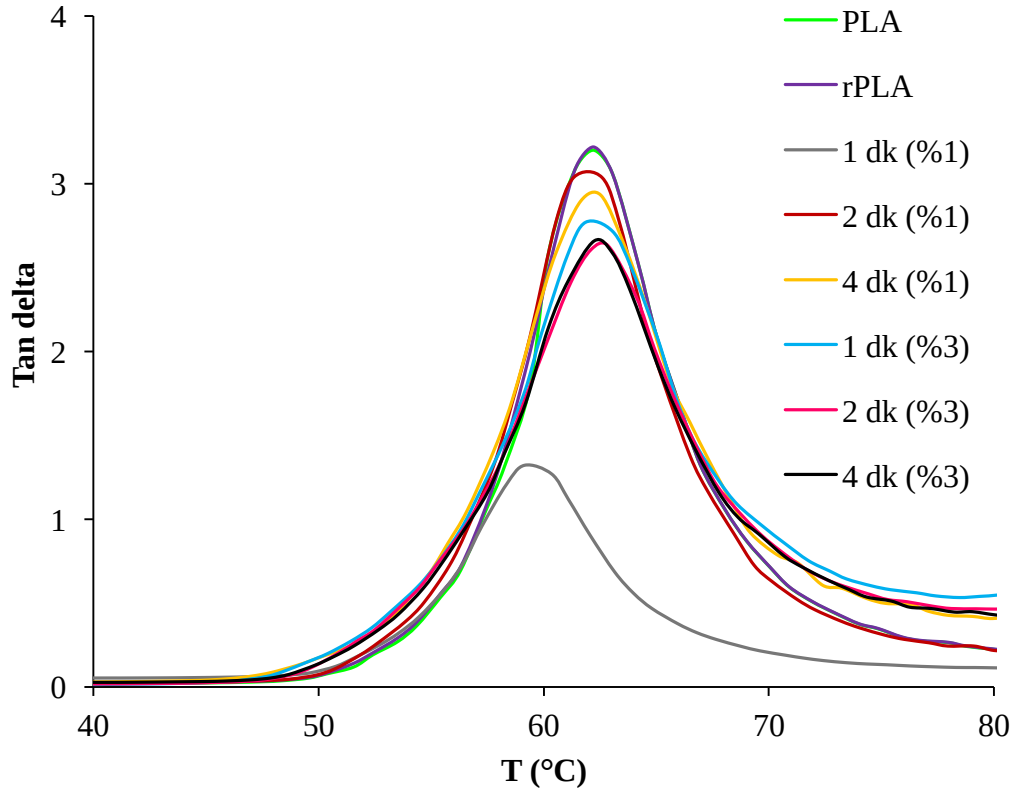
Şekil 3.17. PDI zincir uzatıcısı kullanılan örneklerin oda sıcaklığındaki kompleks modül değerleri



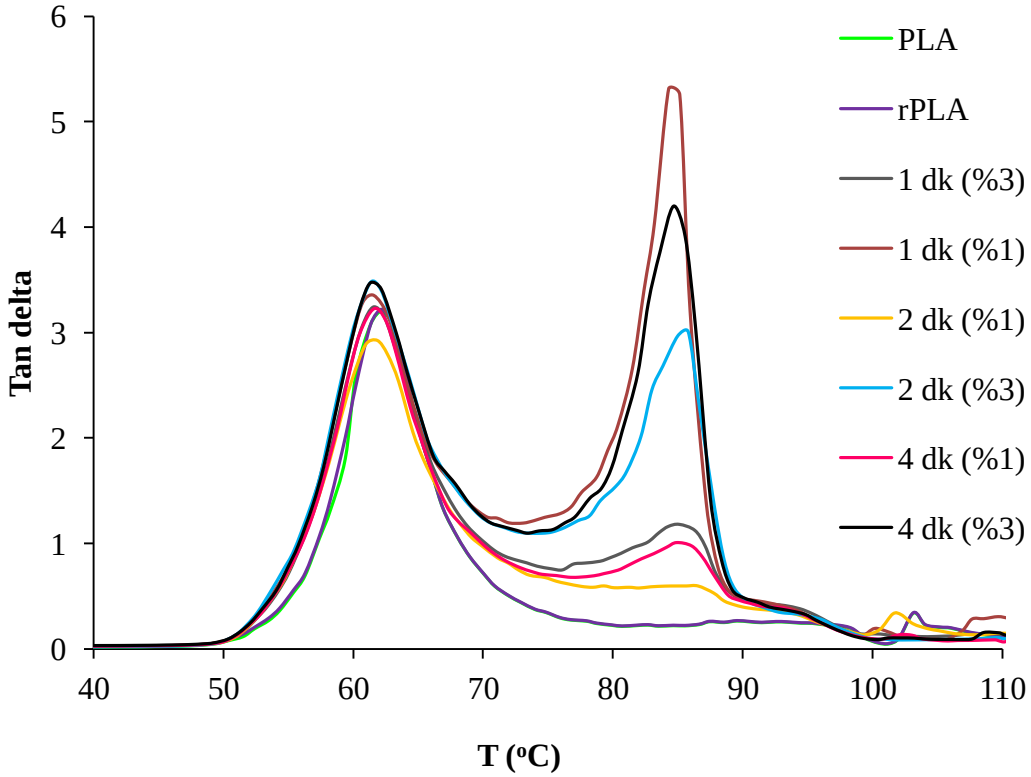
Şekil 3.18. ÇFE zincir uzatıcısı kullanılan örneklerin oda sıcaklığındaki kompleks modül değerleri

Kayıp modülün depo modülüne oranı sönümü, yani tan deltayı verir. Tan delta, malzemenin enerji harcamasının ölçümüdür. Şekil 3.19 ve 3.20'de örneklerin tan delta değerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Grafiklerdeki piklerin tepe noktaları, örneklerin camsı geçiş sıcaklığı hakkında bilgi

vermektedir. Şekil 3.19'da örneklerin genel olarak camsı geçiş sıcaklıklarında belirgin değişimlerin olmadığı görülür. %1 PDI içeren, 1 dakika reaktif harmanlama süresi sonunda elde edilen örneğin camsı geçiş sıcaklığının diğer örneklerden daha düşük sıcaklıktadır. Şekil 3.20'de ÇFE içeren örneklerin çift tepe noktasına sahip olduğu görülür. Bu örneklerin iki camsı sıcaklık değerine sahip olması zincir uzatıcının polimerik yapıda olmasından kaynaklanır. İlk pike sahip tepe noktası PLA'in camsı geçiş sıcaklığını verirken ikinci pikteki tepe noktası ise zincir uzatıcının camsı geçiş sıcaklığını vermektedir.



Şekil 3.19. PDI zincir uzatıcısı kullanılan örneklerin tan delta değerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.20. ÇFE zincir uzatıcısı kullanılan örneklerin tan delta değerinin sıcaklıkla değişimi

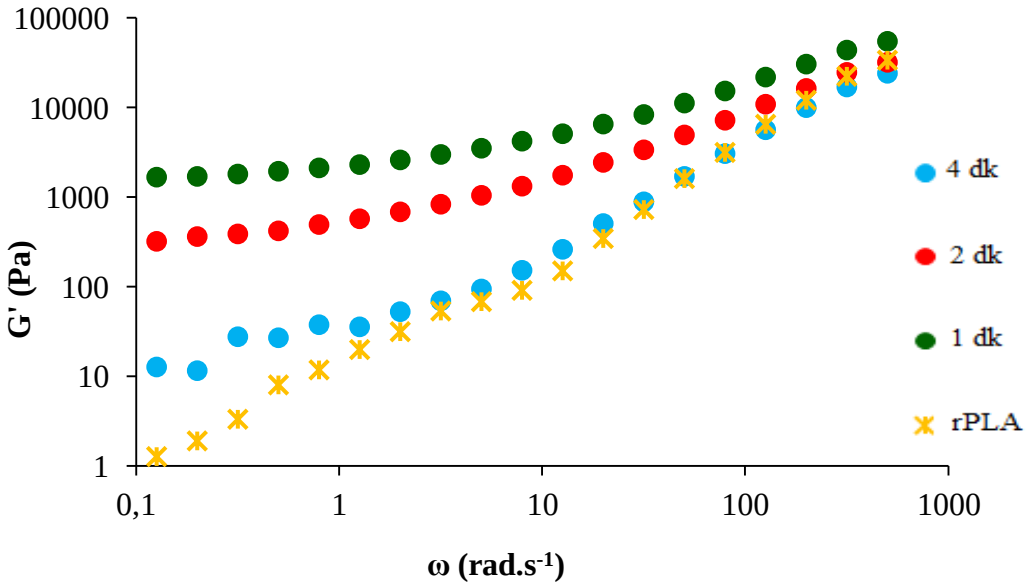
3.5. Reolojik Özellikler

Örneklerin reaktif harmanlama sonrasında reolojilerinde meydana gelen farklılıkların tespit edilmesi amacıyla depo modül ve kompleks viskozitelerinin frekans ile değişimleri incelenmiştir

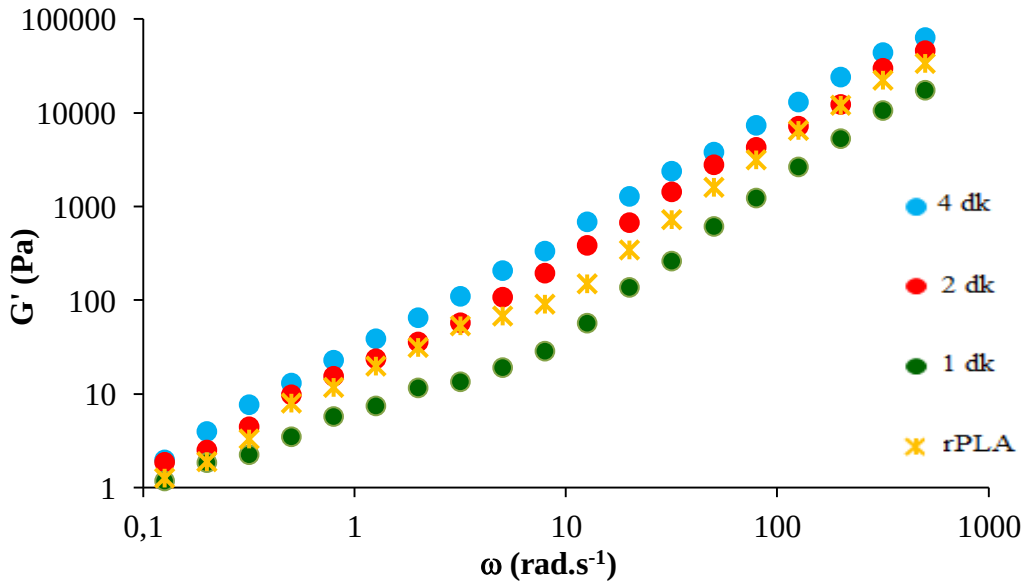
Frekans taramasında polimerlerin davranışları tipik değişimler göstermektedir. Düşük frekanslar; polimerin salınma ve yanıt vermesine süre tanıyarak viskoz özelliklerin, yüksek frekanslar ise; elastik özelliklerin baskın hale gelmesine neden olurlar [67, 68].

Şekil 3.21 ve 3.22'de %3 içeriğinde PDI ve ÇFE zincir uzatıcıları kullanılan örneklerin frekans taramasındaki depo modül değişimleri verilmiştir. Depo modulü elastik özelliklerin bir göstergesi olarak düşünüldüğünde, frekans arttıkça elastik özelliklerin baskın hale gelmesiyle depo modüllerde de artış eğilimi gözlemlenmiştir. Her iki zincir uzatıcı türünün ağırlıkça %3 içeriklerindeki örneklerinin reaktif harmanlama süreleri depo modül üzerinde farklı etkiler göstermiştir. PDI

kullanılarak gerçekleşen zincir uzatma reaksiyonlarında reaktif harmanlama süresi artıkça depo modül azalma gösterirken ÇFE kullanımında ise reaktif harmanlama süresinin artmasıyla depo modül de artış göstermiştir. ÇFE zincir uzatıcısı kullanılan örnekler grafiklerde lineer bir yönelim göstermektedir. Najafi ve diğ. yaptıkları çalışmada ÇFE (Joncryl) zincir uzatıcısının dallanmış yapıda zincir yapısı oluşturmasına bağlı olarak kompleks viskozite ve modülde lineer viskoelastik tepki gösterdiğini belirlemişlerdir [20].



Şekil 3.21. %3 içeriğinde PDI zincir uzatıcısı kullanılan örneklerin frekans taramasında depo modül değişimleri



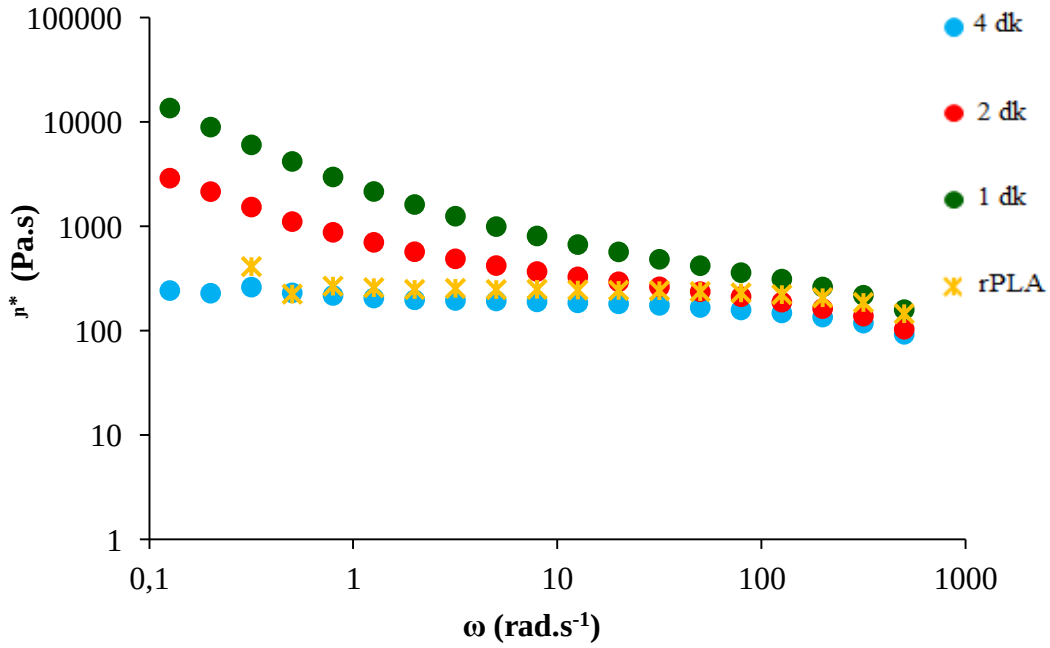
Şekil 3.22. %3 içeriğinde ÇFE zincir uzatıcısı kullanılan örneklerin frekans taramasında depo modül değişimleri

Şekil 3.23 ve 3.24'de örneklerin frekansa karşı kompleks viskozitelerindeki değişimler verilmiştir. Örneklerin frekans arttıkça kompleks viskozitelerinde azalış yönelimi göstermeleri kayma incelmesi davranışı ile açıklanabilir. Bu davranış; yüksek moleküler ağırlığa sahip polimerlerin, karmaşık (entangled) zincir yapısından belirli bir kayma hızının etkisiyle yönlenmiş (oriented) zincir yapısına dönüşmeleri ile gerçekleşmektedir. Çok dallanmış polimerlerde yönlenme daha az gerçekleştiği için kayma incelmesi davranışı gözlenememektedir [66-68].

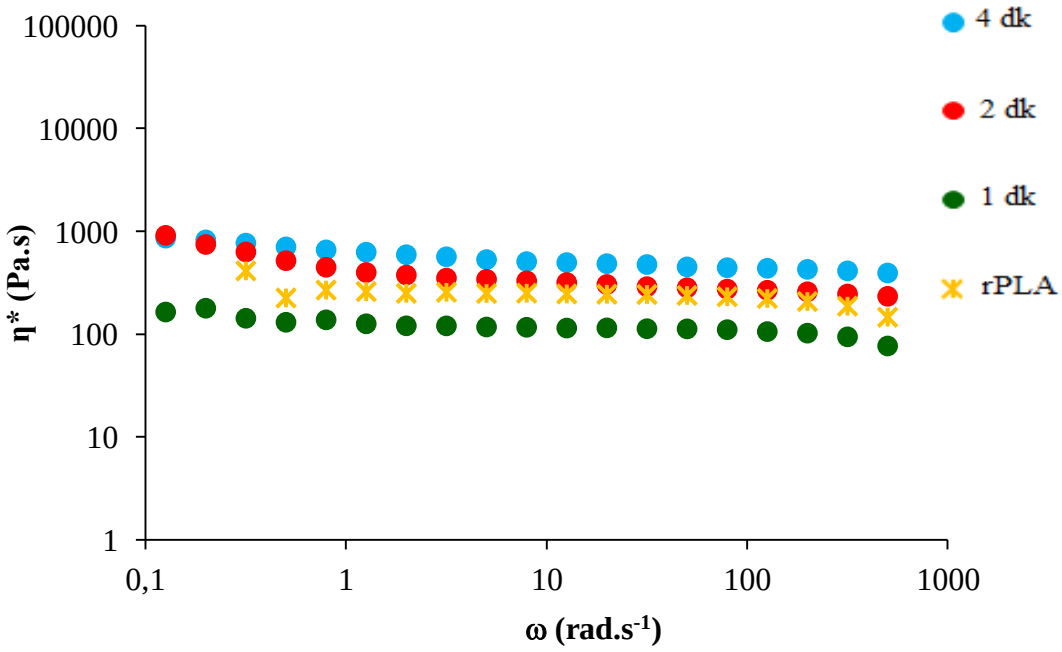
PDI zincir uzatıcısının bulunduğu örneklerde kayma incelmesi davranış gözlemlenirken geri dönüştürülmüş PLA ve ÇFE zincir uzatıcısı kullanılan örneklerde bu etki görülmemektedir. Şekillerde de görüleceği üzere, PDI zincir uzatıcısına sahip örneklerin daha yüksek kompleks viskozite değerlerine bir diğer deyişle yüksek moleküler ağırlığına sahip olması kayma incelmesi etkisinin oluşmasını destekleyen sonuçlardandır.

Bueche teorisine göre, dallanmış zincir yapısına sahip polimerler lineer zincir yapısına sahip olanlara göre yapılarında daha az karmaşık (entangled) zincir içeriği bulundurur. Bu da aynı moleküler ağırlıktaki aynı polimerlerin viskozitesinin birbirinden farklı olmasına neden olur [75]. Buna göre; dallanmış zincir yapısına sahip polimerler, lineer olanlara göre daha düşük viskozite değerine sahiptir. Şekil 3.23 ve 3.24 karşılaştırıldığında; lineer zincir uzaması sağlayan PDI, zincirlerde dallanma gerçekleştiren ÇFE'ye göre örneklerin kompleks viskozite değerlerinin daha yüksek değerler almasını sağlayarak teoriyi desteklemektedir.

Her iki zincir uzatıcı türünün ağ %3 içeriklerindeki örneklerinin reaktif harmanlama sürelerinin kompleks viskozite üzerindeki etkileri farklılık göstermiştir. PDI kullanılarak gerçekleşen zincir uzatma reaksiyonlarında reaktif harmanlama süresi artıkça kompleks viskozite azalma görülürken, ÇFE kullanımında ise reaktif harmanlama süresinin artmasıyla kompleks viskozitede de artış göstermiştir.



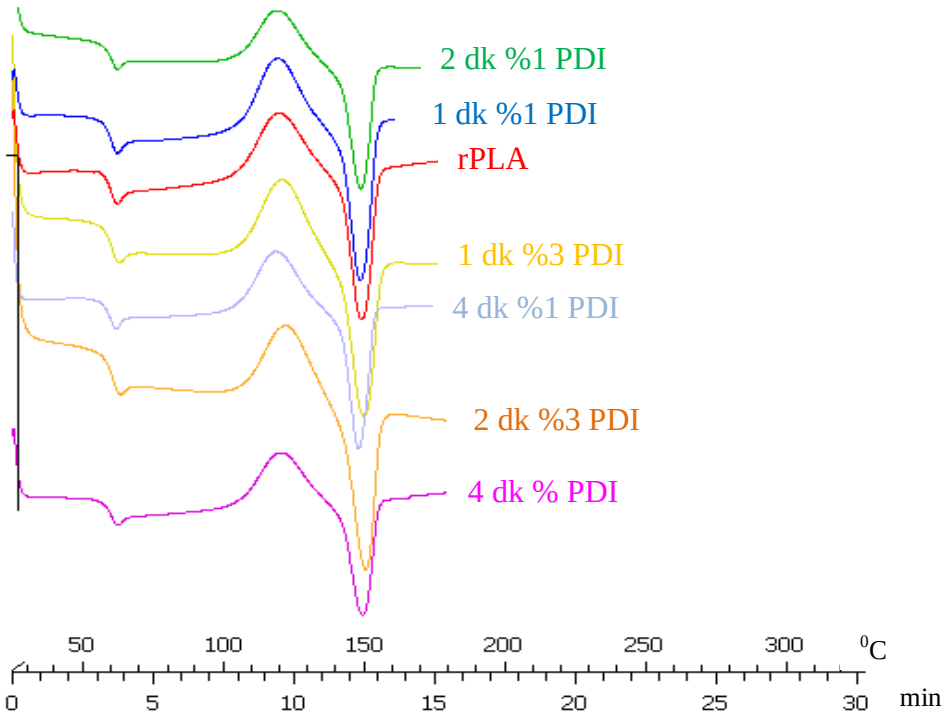
Şekil 3.23. %3 PDI içeren örneklerde kompleks viskozitenin frekansla değişimi



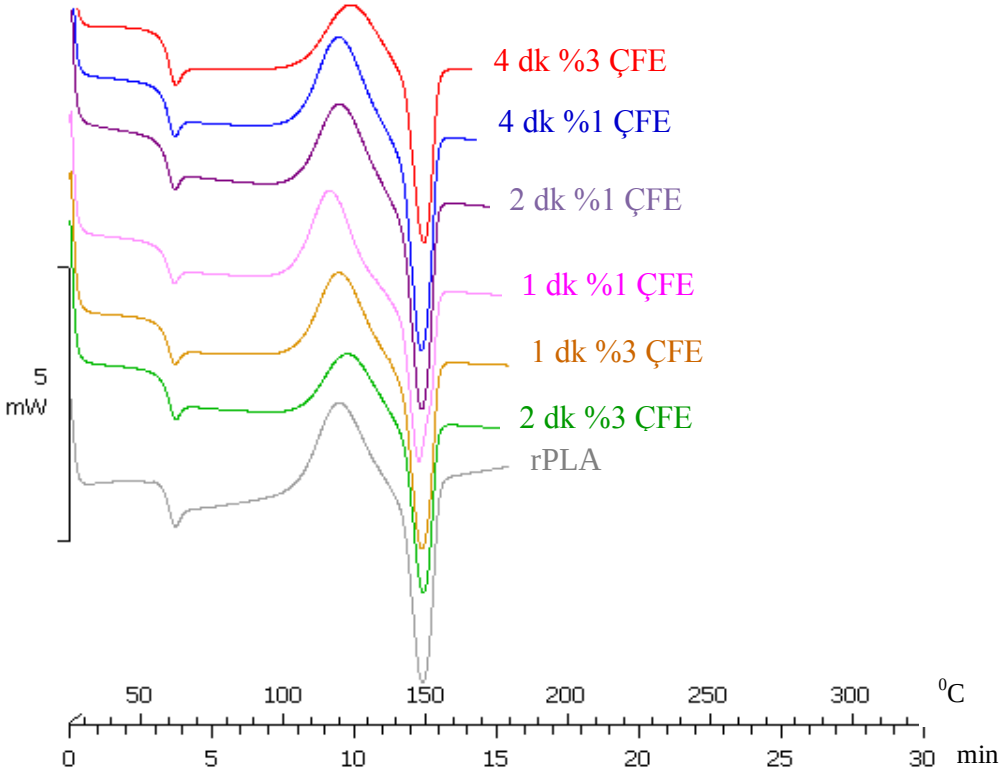
Şekil 3.24. %3 ÇFE içeren örneklerde kompleks viskozitenin frekansla değişimi

3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

Tablo 3.1'de zincir uzatıcı türü, miktarı ve reaksiyon süresinin PLA'in termal özelliklerine etkileri gösterilmektedir. İncelenen tüm örneklerin camsı geçiş ve erime sıcaklıklarında Şekil 3.25 ve 3.26'daki DSC termogramlarından da gözlemleneceği üzere değişim olmamıştır.



Şekil 3.25. PDI içeren örneklerin DSC termogramı



Şekil 3.26. ÇFE içeren örneklerin DSC termogramı

Soğuk kristallenme sıcaklıkları (T_c) incelendiğinde ise geri dönüştürülmüş PLA'e (rPLA) kıyasla, zincir uzatıcılar ile muamele edilmiş örneklerin nispeten daha yüksek

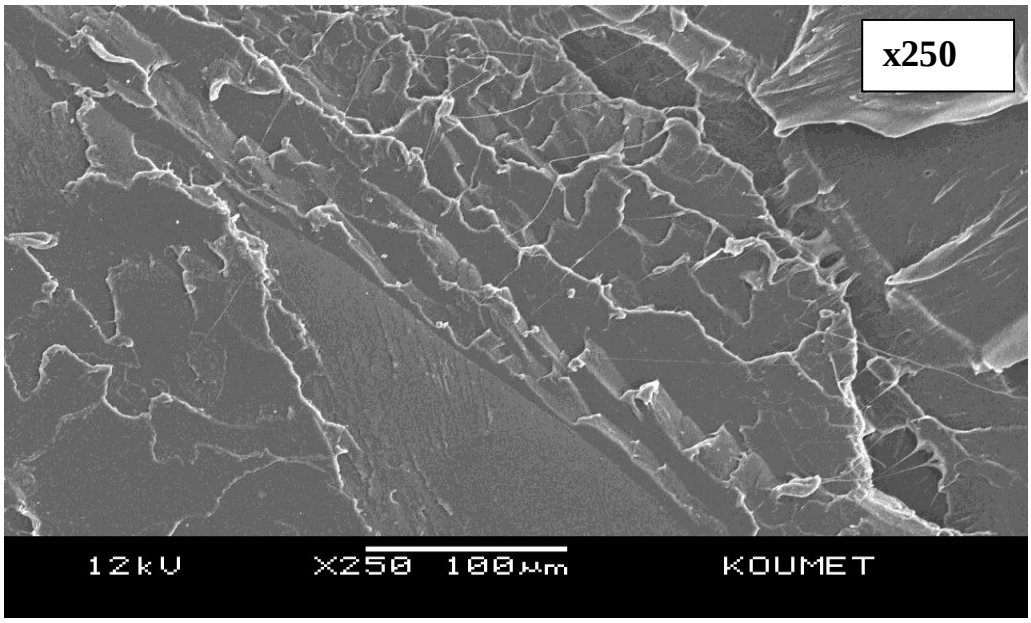
T_c değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu yükseliş yönündeki değişim, zincir uzatıcılar sebebiyle yükselen moleküler ağırlık sebebiyle PLA zincirlerinin kristalizasyon için daha fazla kinetik enerjiye gereksinim duymaları ve dolayısıyla daha yüksek sıcaklıklarda kristallenebilmelerine bağlanabilir. ÇFE zincir uzatıcısı içeren örneklerin PDI içeren örneklerle karşılaştırıldığında daha yüksek kristallenme sıcaklıklarına sahip oldukları gözlemlenir. Bu farklılık ÇFE'nin çok fonksiyonlu yapısından dolayı meydan gelen dallanmış PLA moleküllerinin daha zor kristallenebilmelerine bağlanabilir. Meng ve diğ. çalışmalarında ÇFE (Joncryl) zincir uzatıcısı kullanılan PLA esaslı örneklerin yüksek soğuk kristallenme sıcaklıklarına sahip olduğunu gözlemlemişlerdir [21].

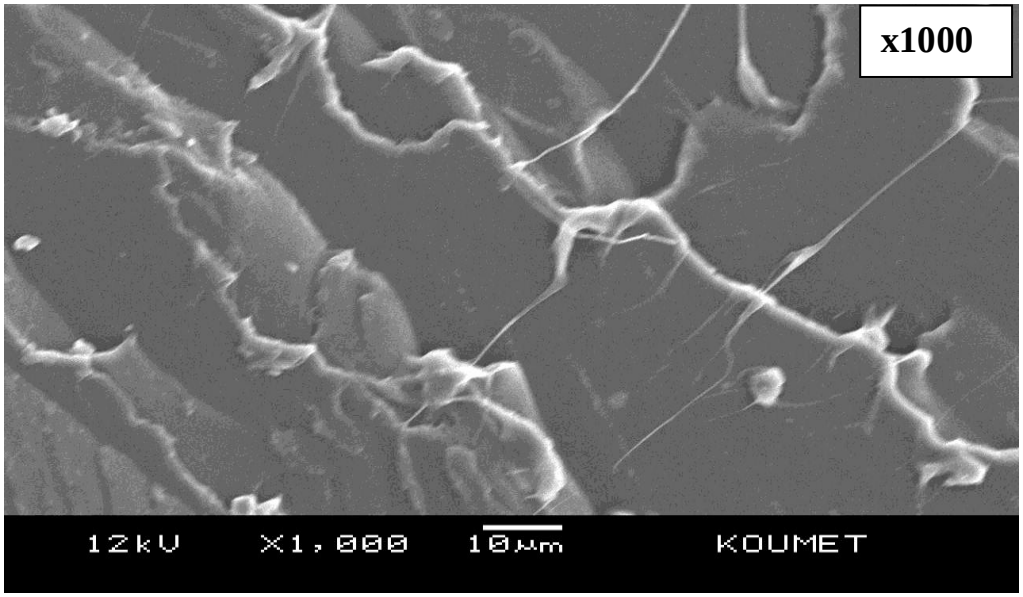
Tablo 3.1. Zincir uzatıcı türü, miktarı ve reaksiyon süresinin PLA'in termal özelliklerine etkileri

Örnek	T_g	T_c	T_m
rPLA	59,7	117,8	148,6
4 dk (%1 PDI)	59,5	118,3	147,4
2 dk (%1 PDI)	59,7	118,9	148,2
1 dk (%1 PDI)	58,5	119,0	148,3
4 dk (%3 PDI)	59,4	120,1	149,0
2 dk (%3 PDI)	60,2	121,3	149,8
1 dk (%3 PDI)	60,0	120,4	149,3
4 dk (%1 ÇFE)	59,5	119,4	148,1
2 dk (%1 ÇFE)	59,6	119,7	148,3
1 dk (%1 ÇFE)	59,3	118,5	148,4
4 dk (%3 ÇFE)	59,7	123,7	149,0
2 dk (%3 ÇFE)	59,7	122,4	148,9
1 dk (%3 ÇFE)	59,4	121,5	147,6

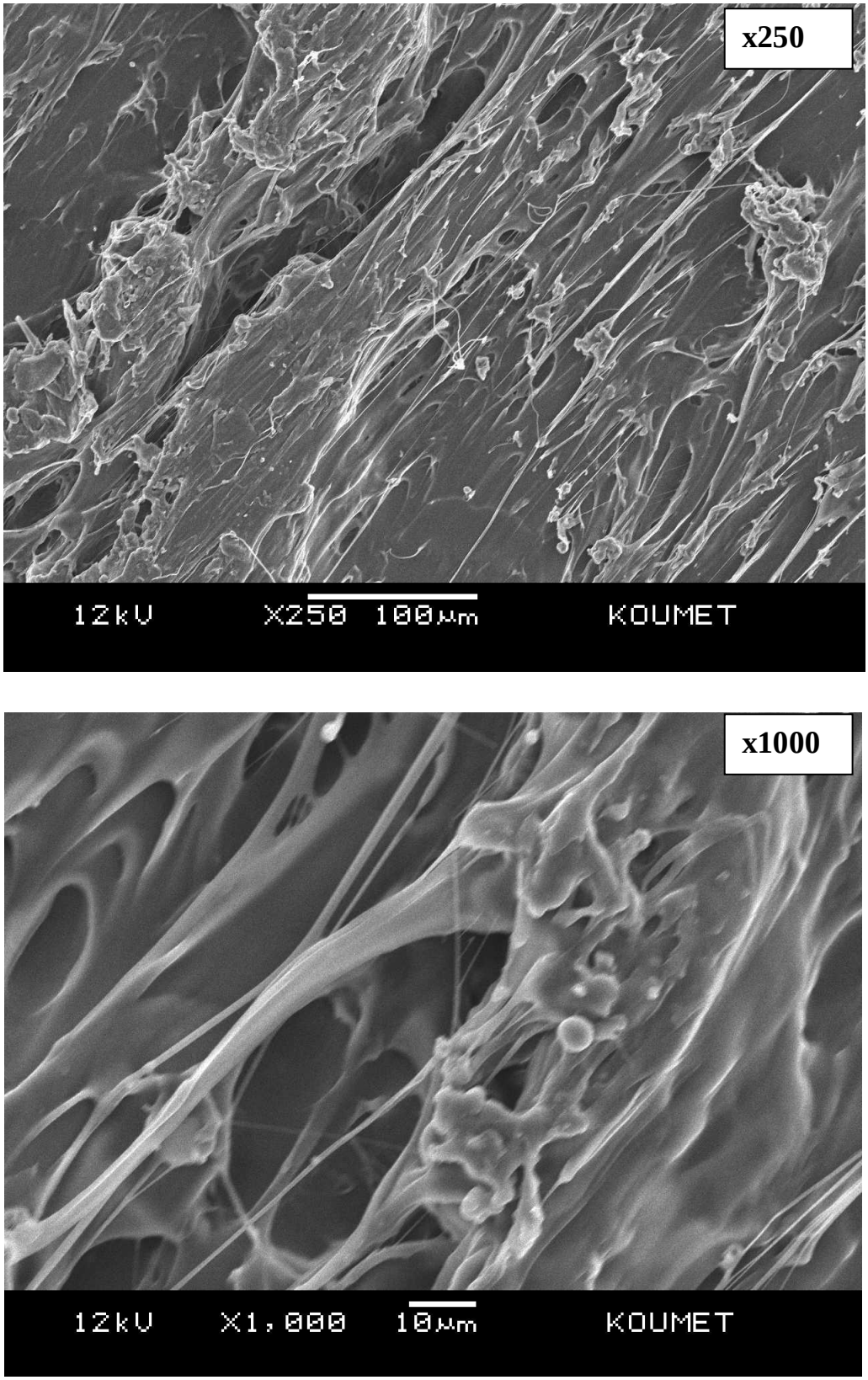
3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM)

PLA'in geri dönüşüm ve reaktif harmanlama işlemleri sonrasında morfolojisini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobundan (SEM) yararlanılmıştır. Şekil 3.27 ve 3.28 incelendiğinde geri dönüşümden sonra termal bozunmaya bağlı olarak polimer yüzeyinde kırılmalar meydana gelmiştir. Şekil 3.29 ve 3.30'da herhangi bir faz ayrımı gözlenmemiştir. PDI ve ÇFE kullanılan örneklerin kırılma yüzeylerinde fibrillerin oluştuğu gözlenmiştir. Örneklerdeki fibril oluşumu reaktif harmanlama sırasında plastik deformasyona uğramalarıdır.

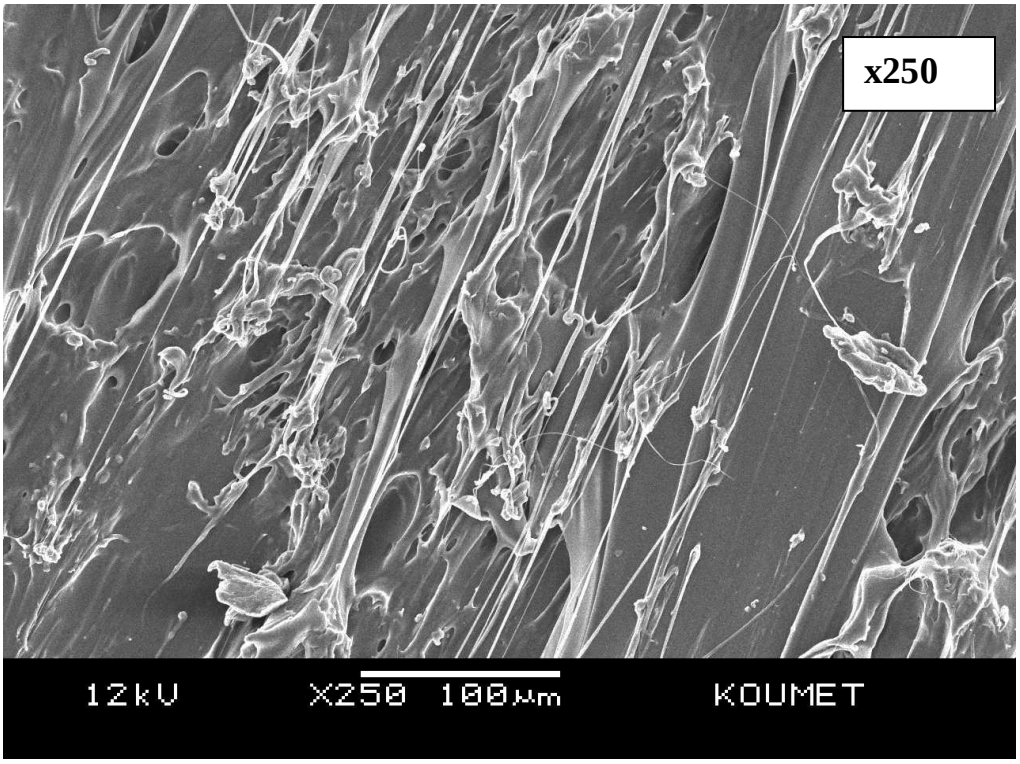


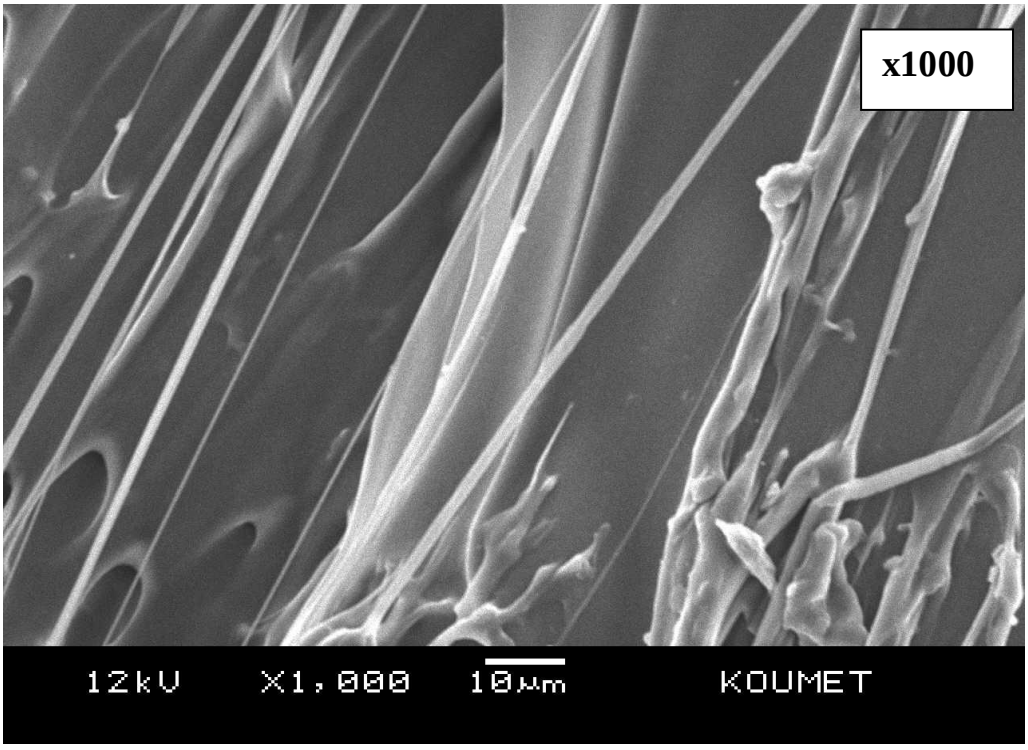


Şekil 3.27. İşlenmemiş PLA örneğin kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri

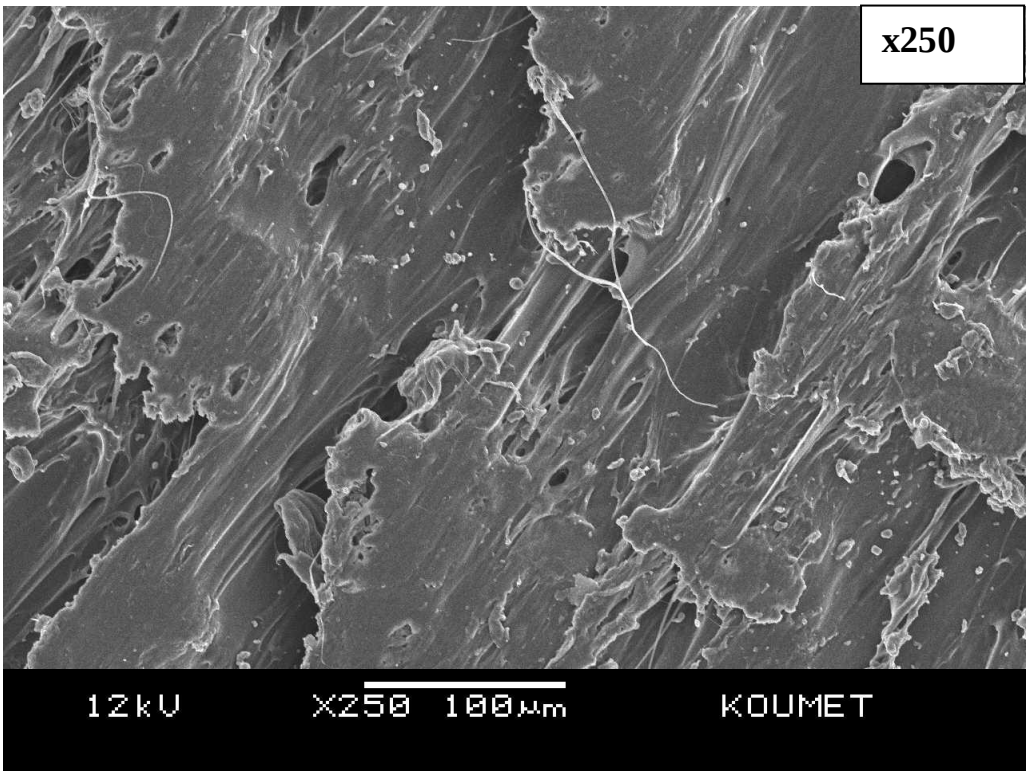


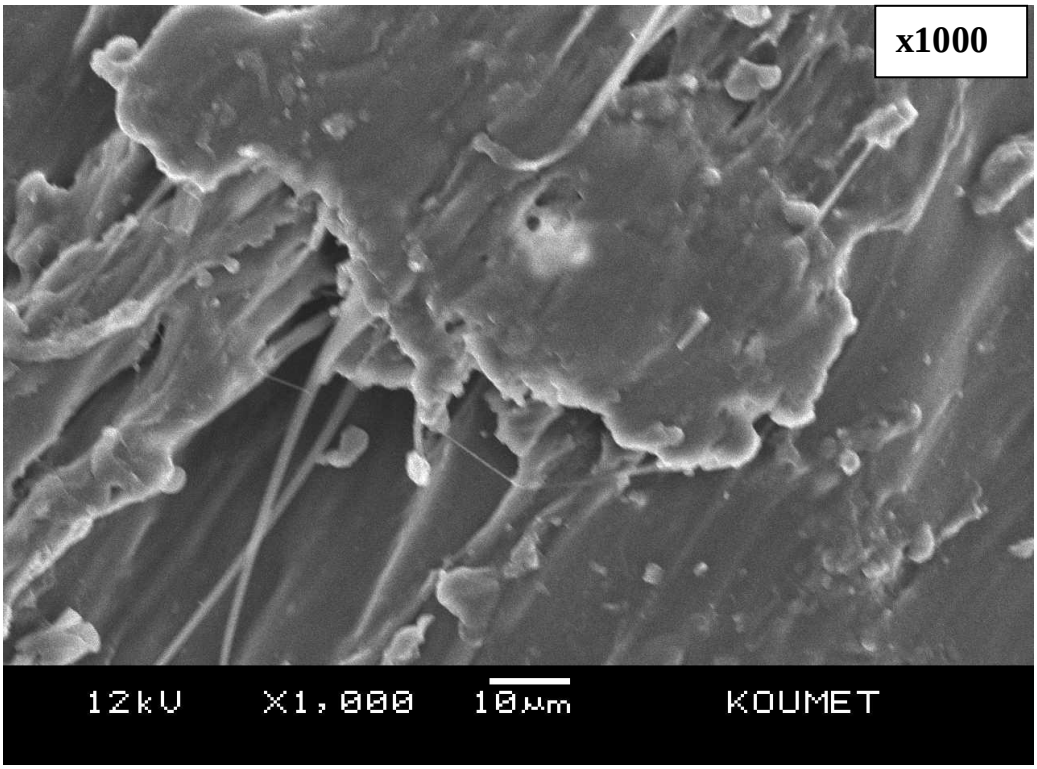
Şekil 3.28. Geri dönüştürülmüş PLA örneğin (rPLA) kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri





Şekil 3.29. %3 içeriğinde ÇFE (Joncryl) zincir uzatıcısı içeren örneğin kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri





Şekil 3.30. %3 içeriğinde PDI zincir uzatıcısı içeren örneğin kırılma yüzeyinin SEM görüntüleri

4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada geri dönüştürülmüş PLA'in özelliklerinin iyileştirmesi amacıyla izosiyanat esaslı bir diifonksiyonel zincir uzatıcı ile epoksi esaslı endüstriyel çok fonksiyonlu bir zincir uzatıcı kullanılarak reaktif harmanlama teknolojisi geliştirilmeye çalışılmıştır. Zincir uzatıcı türü ve oranın yanı sıra reaksiyon süresinin de ürün özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Çalışmada kullanılan laboratuar harmanlayıcısındaki dikey kuvvet değişiminden yararlanarak eriyik vizkozitesi ve dolayısıyla moleküler ağırlığın göreceli değişimi anlık olarak izlenebilmektedir. Dikey kuvvet değerleri; geri dönüşüm sürecinde azalma, zincir uzatıcıların eklenmesinden sonra ise artma trendi göstermiştir. PLA geri dönüşüm aşamasında, harmanlayıcıda termomekanik etkiler sebebiyle bozunmaya uğramıştır. Bu da zincirlerin koparak moleküler ağırlığın azalmasına ve özelliklerde düşüşe neden olmuştur. Zincir uzatıcıların ilave edilmesiyle gerçekleşen reaktif harmanlamada zincir uzamaları meydana gelerek moleküler ağırlığın buna bağlı olarak da vizkozite ve dolayısıyla dikey kuvvet değerlerinin artmasına neden olmuştur. Reolojik ve mekanik testlerden elde edilen sonuçlar da reaktif harmanlama yönteminin moleküler ağırlığının artmasında başarı sağladığını göstermiştir.

Dikey kuvvet değerlerinin anlık olarak izlenmesi sonucunda PDI içeren örneklerin daha erken plato bölgesine geldiği ve PDI'ın daha reaktif olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara paralel olarak reaktif harmanlama süresinin artmasıyla PDI için reolojik ve mekanik özelliklerde düşüşler gözlenirken, ÇFE için ise aynı değerlerde artışlar gözlenmiştir.

Büyük ölçekli üretimler için enerji ve maliyet yönünden oldukça önemli olan karıştırma süresi reaktif harmanlama işleminde de göz önünde bulundurulması gereken önemli bir parametredir. PDI ve ÇFE'nin reaktif harmanlama verimlilikleri karşılaştırıldığında; kısa karıştırma sürelerinde PDI'ın, uzun karıştırma sürelerinde ise ÇFE'nin daha etkin olduğu gözlenmiştir.

Dünyada kullanım alanının genişlemesine paralel olarak PLA tüketimi artış göstermektedir. Büyük oranda mısır, şeker kamışı gibi nişasta kaynağı olan tarım ürünlerinden üretilen PLA, geri kazanılmadığında besin kaynaklarının sınırlanmasına neden olacağı için geri dönüşümü ve yeniden işlenmesi sosyo-ekonomik bir gereklilik haline gelmiştir. Günümüzde birçok PLA üreticisi firma bu sorunu çözebilmek için çeşitli çözüm yolları aramaktadır.

Bir özel firma tarafından piyasaya sunulan yeni nesil PLA, besin olarak tüketilmeyen tarımsal kalıntılardan (şeker kamışı küspesi, mısır koçanı, buğday sapları) sentezlenmektedir. Yine aynı özel firma tarafından geliştirilen BioCor adı verilen PLA'in kimyasal geri dönüşümü yöntemiyle 2010 yılında 104 ton PLA'in laktik asite dönüşümü sağlanmıştır. Danone firması PLA esaslı Activia yoğurt kaplarının geri dönüşümü için Natureworks ile ticari ortaklık yürütmektedir. Şu anda %35 civarında olan PLA geri dönüşüm oranının ileriki yıllarda artış göstermesi beklenmektedir [37]. Bu aşamada geri dönüştürülmüş PLA'in özelliklerinin geliştirilmesi ve yeniden kullanımının sağlanması önem kazanacaktır.

Günümüzde, gıdalar ile temas eden plastiklerdeki katkı maddelerinin belli oranlarda kullanımı sağlık açısından zorunlu kılınmaktadır. Amerikan İlaç ve Gıda Dairesi'nin (FDA) raporuna göre çalışmada kullanılan zincir uzatıcılardan ÇFE'nin (Joncryl) gıda uygulamaları için kullanımı uygun görülürken; 1,4-fenilen di-izosiyanat'ın (PDI) bu alanda kullanımı ise 1 mg/kg ile sınırlandırılmaktadır [76]. Bu çalışmanın devamı olarak PDI'a alternatif biyouyumlu zincir uzatıcıların kullanılması önerilmektedir. Ayrıca zincir uzatma reaksiyonunu daha etkin ve verimli kılmak amacıyla zincir uzatıcılarla birlikte uygun katalizörlerden de yararlanılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Gupta A. M., Kumar V., New emerging trends in synthetic biodegradable polymers: Polylactide: A critique, *European Polymer Journal*, 2007, **43**, 4053-4074.

[2] Auras R., Lim L. T. , Selke E. M., Tsuji H., *Poly(lactic acid): Synthesis, structures, properties, processing and application*, 1st ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2010.

[3] Signori F., Coltelli M. B., Bronco S., Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, **94**, 74-82.

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

[5] Gupta M. C., Deshmukh V. G., Thermal oxidative degradation of poly(lactic acid), *Colloid and Polymer Science*, 1982, **260**, 514–517.

[6] Kopinke F. D., Remmler M., Mackenzie K., Moder M., Wachsen O., Thermal decomposition of biodegradable polyesters, *Polymer Degradation and Stability*, 1996, **53**, 329–342.

[7] Taubner V., Shishoo R., Influence of processing parameters on the degradation of poly(L-lactide) during extrusion, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, **79**, 2128–2135.

[8] Hyon S. H., Jamshidi K., Ikada Y., Effects of residual monomer on the degradation of DL-lactide polymer, *Polymer International*, 1998, **46**, 196–202.

[9] Wachsen O., Platkowski K., Reichert K. H., Thermal degradation of poly-l-lactide studies on kinetics, modelling and melt stabilization, *Polymer Degradation and Stability*, 1997, **57**, 87–94.

[10] Sodergard A., Nasman J., Stabilization of poly (L-lactide) in the melt, *Polymer Degradation and Stability*, 1994, **46**, 25–30.

[11] Mantia F., *Handbook of plastic recycling*, 1st ed., Rapra Technology, Limited Shropshire, 2002.

[12] Villalobos M., Awojulu A., Greeley T., Turco G., Deeter G., Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics, *Energy*, 2006**, 31**, 3227-3234.

[13] Li B. H., Yang M. C., Improvement of thermal and mechanical properties of poly(l-lactic acid) with 4,4-methylene diphenyl diisocyanate, *Polymers for Advanced Technologies*, 2006, **17**, 439-443.

[14] Lehermeier H. J, Dorgan J. R., Melt rheology of poly(lactic acid): Consequences of blending chain architectures, *Polymer Engineering and Science*, 2001, **41**, 2172- 2184.

[15] Incarnato L., Scarfato P., Di Maio L., Acierno D., Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion, *Polymer*, 2000, **41**, 6825-6831.

[16] Bikiaris D. N., Karayannidis G. P., Chain extension of polyesters PET and PBT with two new diimidodiepoxides, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1996, **34**, 1337-1342.

[17] Daver F., Gupta R. A., Kosior E. N., Rheological characterisation of recycled poly(ethylene terephthalate) modified by reactive extrusion, *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, **204**, 397-402.

[18] Karayannidis G. P., Psalida E. A., Chain extension of recycled poly(ethylene terephthalate) with 2,2(1,4-phenylene)bis(2-oxazoline), *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, **77**, 2206-2211.

[19] Awaja F., Daver F., Kosior E. N., Recycled poly(ethylene terephthalate) chain extension by a reactive extrusion process, *Polymer Engineering and Science*, 2004, **44**, 1579-1587.

[20] Najafi N., Heuzey M. C., Carreau P. J., Adams P. M., Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders, *Polymer Degradation and Stability*, 2012, **97**, 554-565.

[21] Meng Q., Heuzey M. C., Carreau P. J., Control of thermal degradation of polylactide-clay nanocomposites during melt processing by chain extension reaction, *Polymer Degradation and Stability*, 2012, **97**, 2010-2020.

[22] Najafi N., Heuzey M. C., Carreau P. J., Polylactide (PLA)-clay nanocomposites prepared by melt compounding in the presence of a chain extender, *Composites Science and Technology*, 2012, **72**, 608-615.

[23] Corre Y. M., Duchet J. M., Reignier J., Maazouz A., Melt strengthening of poly(lactic acid) through reactive extrusion with epoxy-functionalized chains, *Rheologica Acta*, 2011, **50**, 613-629.

[24] Ren J., *Biodegradable Poly (Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 2010.

[25] Chiellini E., Solaro R., *Biodegradable Polymers and Plastics*, 1st ed., Plenum Publishing, New York, 2003.

[26] Andrady A. L., *Plastics and the Enviroment*, 1st ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2003.

[27] Shalaby W. S., Burg K. J. L., *Absorbable and Biodegradable Polymers*, 1st ed., CRC Press, Florida, 2004.

[28] Mohanty A. K., Misra M. S., Drzal L. T., *Natural fibers, biopolymers and biocomposites*, 1st ed., *Taylor&Francis*, New York, 2005.

[29] Lim L. T., Auras R., Rubino M., Processing Technologies for Poly(lactic acid), *Progress in Polymer Science*, 2008, **33**, 820-852.

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

[31] Fan Y., Nishida H., Shirai Y., Tokiwa Y., Endo T., Thermal degradation behaviour of poly(lactic acid) stereocomplex, *Polymer Degradation and Stability*, 2004, **86**, 197-208.

[32] Jamshidi K., Hyon S. H., Ikada Y., Thermal characterization of polylactides, *Polymer*, 1988, **29**, 2229-2234.

[33] Smith R., *Biodegradable polymers for industrial application*, 1st ed., Woodhead Publishing, Cambridge, 2005.

[34] Bogaert J. C., Coszach P. S., Poly(lactic acid): A potential solution to plastic waste dilemma, *Macromolecular Symposia*, 2000, **153**, 287-303.

[35] Platt D. K., *Biodegradable Polymers Market Report*, 1st ed., Rapra Technology, Shropshire, 2006.

[36] Carrosco F., Pagès P., Pèrez J., Santana O. O., Maspoch M. L., Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties, *Polymer Degradation and Stability*, 2010, **95**, 116-125.

[37] Corre Y. M., Poly(lactic acid) foaming assisted by supercritical CO_2, Doktora Tezi, Université de Lyon, Lyon, 2010.

[38] Zhang X., Espiritu M., Bilyk A., Kurniawan L., Morphological behaviour of poly(lactic acid) during hydrolytic degradation, *Polymer Degradation and Stability*, 2008, **93**, 1964-1970.

[39] Bastioli C., *Handbook of Biodegradable Polymers*, 1st ed., Rapra Technology, Shropshire, 2005.

[40] Fan Y., Nishida H., Shirai Y., Endo T., Thermal stability of poly (-lactide): influence of end protection by acetyl group, *Polymer Degradation and Stability*, 2004, **84**, 143-149

[41] Liu X., Zou Y., Li W., Cao G., Chen W., Kinetics of thermo-oxidative and thermal degradation of poly(d, l-lactide) (PDLLA) at processing temperature, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**, 3259-3265.

[42] Goodship V., *Introduction to plastics recycling*, 2nd ed., Rapra Technology, Shropshire, 2008.

[43] Scheirs J., *Polymer recycling: Science, technology and applications*, 1st ed., John Wiley & Sons, Sussex, 1998.

[44] Li H., Huneault M. A., Effect of chain extension on the properties of PLA/TPS Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **122**, 134-141.

[45] Gu S. Y., Yang M., Yu T., Ren T. B., Ren J., Synthesis and characterization of biodegradable lactic acid-based polymers by chain extension, *Polymer International*, 2008, **57**, 982-986.

[46] Scheirs J., Long T. E., *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, 1st ed., John Wiley & Sons, Sussex, 2003.

[47] Frenz V., Scherzer D., Villalobos M., Awojulu A. A., Edison M., Meer R. Multifunctional Polymers as Chain Extenders and Compatibilizers for Polycondensates and Biopolymers, *66th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers*, Wisconsin, U.S.A., 4-8 May 2008.

[48] Cavalcanti F. N., Teofilo E. T., Rabello M. S., Silva S. M. L., Chain Extension and Degradation During Reactive Processing of PET in the Presence of Triphenyl Phosphite, *Polymer Engineering and Science*, 2007, **47**, 2155-2163.

[49] Awaja F., Pavel D., Recycling of PET, *European Polymer Journal*, 2005, **41**, 1453-1477.

[50] Mark H. F., McKetta J. J., Othmer D. F., Encylopedia of chemical techonolgy, 2nd ed., John Wiley and Sons, London, 1957.

[51] Wicks Z. W., Jones F. L., Pappas S. P., Organic coatings science and technology technology, 1st ed., John Wiley and Sons, New York, 1992.

[52] Japon S., Luciani A., Nguyen Q. T., Leterrier Y. E., Manson J. A, Molecular characterization and rheological properties of modified poly(ethylene terephthalate) obtained by reactive extrusion, *Polymer Engineering and Science*, 2001, **41**, 1299-1309.

[53] Lamnawar K., Maazouz A., Rheology and morphology of multilayer reactive polymers: effect of interfacial area in interdiffusion/reaction phenomena, *Rheology Acta*, 2008, **47**, 383-397.

[54] Al-Itry R., Lamnawar K. S., Maazouz A., Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy, *Polymer Degradation and Stability*, 2012, **97**, 1898-1914.

[55] Levy S., Carley J., *Plastics Extrusion Technology Handbook*, 2nd ed., Industrial Press, New York, 1989.

[56] Chung C. L., *Extrusion of Polymers: Theory and Practice*, 1st ed., Carl Hanser Verlag, Munich, 2010.

[57] White J. L., Kim E. K., *Twin screw extrusion: Technology and principles*, 2nd ed., Carl Hanser Verlag, Munich, 2010.

[58] Osswald T., Turng L. S., Gramann P., *Injection Molding Handbook*, 2nd ed., Carl Hanser Verlag, Munich, 2008.

[59] Saçak M., *Polimer Teknolojisi*, 1. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara, 2005.

[60] Sperling L. H., *Introduction to physical polymer science*, 4th ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2006.

[61] Carraher C. E., *Polymer chemistry*, 7th ed., CRC Press, New York, 2008.

[62] Krevelen D., Nijenhus K., *Properties of polymers*, 4th ed., Elsevier, Amsterdam, 2009.

[63] Nielsen L. E., Landel R. F., *Mechanical properties of polymers and composites*, 1st ed., Marcel Dekker, New York, 1994.

[64] Ward I. M., Hadley D. W., *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Sussex, 2004.

[65] Meyers R. A., *Encyclopedia of physical science and technology:Polymers*, 3rd ed., Academic Press, New York, 2002.

[66] Lin Y., *Polymer viscoelasticity basics, molecular theories and experiments*, 1st ed., World Scientific, London, 2003.

[67] Han C. D., *Rheology and Processing of Polymeric Materials Volume 1: Polymer rheology*, 2nd ed., Oxford University Press, New York, 2007.

[68] Macosko C. W., *Rheology: Principles, measurements and applications*, 1st ed., Wiley-VCH, New York, 1994.

[69] Brown M. E., *Introduction thermal analysis: Techniques and applications*, 1st ed., Chapman and Hall, London, 1988.

[70] Wunderlich B., *Thermal analysis of polymeric materials*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 2005.

[71] Hatakeyama T., Hatakeyama H. L., *Thermal properties of green polymers and biocomposites*, 1st ed., Springer, Dordrecht, 2004.

[72] Brundle C., Evans C., Wilson S., *Encyclopedia of materials characterization*, 1st ed., Elsevier, Oxford, 1992.

[73] Liu J., Lou L., Yua W., Liao R., Li R., Long chain branching polylactide: Structures and properties, *Polymer*, 2010, **51**, 5186-5197.

[74] Grosvenor M. P., Staniforth J. N., The effect of molecular weight on the rheological and tensile properties of poly(Ɛ-caprolactone), *International Journal of Pharmaceutics*, 1996, **135**, 103-109.

[75] Bueche F. L., Viscosity of molten branched polymers and their concentrated solutions, *Journal of Chemical Physics*, 1964, **40**, 484-488.

[76] Siracusa V., Rocculi P., Romani S., Dalla R., Biodegradable polymers for food packaging: a review, *Trends in Food Science and Technology*, 2009, **12**, 634-643.

KİŞİSEL YAYIN ve ESERLER

[1] **Tuna B.**, Yeşil S., Özkoç G., Poli(etilen-co-vinil asetat)-karbon nanotüp nanokompozitlerinin hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi, *1. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi*, Çorum, 12-14 Mayıs 2011

[2] **Tuna B.**, Yeşil S., Özkoç G., Geri kazanılmış poli(laktik asit)'in özelliklerinin iyileştirilmesi", *1. Kimya ARGE Proje Pazarı*, İstanbul, 24-25 Aralık 2011

[3] **Tuna B.**, Özkoç G., Geri kazanılmış PLA'in özelliklerinin reaktif ekstrüzyon yöntemi ile iyileştirilmesi, *4. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi*, Çanakkale, 5-8 Eylül 2012

[4] Yeniova C. E., **Tuna B.**, Özkoç G., Yılmazer Ü., Preparation and Characterization of Poly(lactic acid) / Halloysite Nanocomposites, *3rd International Polymeric Composites Symposium and Exhibition*, İzmir, 9-11 November 2012

ÖZGEÇMİŞ

Başak TUNA, 1989 yılında Çanakkale'de doğdu. Lise öğrenimini Aydın Adnan Menderes Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra, 2011 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde başladığı yüksek lisans öğrenimine halen devam etmektedir. 2012 yılından bu yana Ahi Evran Üniversitesi Kimya ve Proses Mühendisliği bölümü adına Milli Eğitim Bakanlığı Yurtdışı Lisans Üstü bursiyeri olarak görev yapmaktadır.