KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİ(BÜTİLEN ADİPAT-KO-TERAFTALAT)/TERMOPLASTİK NİŞASTA KARIŞIMLARINDA OKSİDE TERMOPLASTİK NİŞASTA VE UYUMLAŞTIRICI ETKİSİNİN İNCELENMESİ

BUSE NUR CAN

KOCAELİ 2017

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİ(BÜTİLEN ADİPAT-KO-TERAFTALAT) / TERMOPLASTİK NİŞASTA KARIŞIMLARINDA OKSİDE TERMOPLASTİK NİŞASTA VE UYUMLAŞTIRICI ETKİSİNİN İNCELENMESİ

BUSE NUR CAN

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

Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Yrd. Doç. Dr. İkrime ORKAN UÇAR
Jüri Üyesi, Düzce Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 04.12.2017

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamda okside nişastalı harmanlar hazırlanarak termoplastik nişasta/poli(bütilen adipat-ko-teraftalat) harmanlarındaki etkileri gözlemlenmiş ve uyumlaştırıcı ilavesinin harmanlardaki etkilerine bakılmıştır.

Çalışmalarım süresince kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, aynı zamanda kendimi daha da geliştirmeme katkı sağlayan değerli danışman hocam Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Yardımlarını bir an olsun esirgemeyen ve bilgisini her zaman paylaşan, varlığı sayesinde moral bulduğum ve laboratuvarda geçirdiğim zamanı keyifli kılan Mehmet Kodal'a, Nilay Tüccar KILIÇ'a ve Burak Kılıç arkadaşıma gösterdikleri büyük sabır, fedakârlık ve yakın dostluk için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Özellikle tezimin en sıkıntılı döneminde yardımlarını benden esirgemeyerek, büyük bir sabır ve özenle bana destek veren Seda ÇETİNTAŞ ve Mehmet Onur ARICAN'a sonsuz teşekkür ediyorum.

Çalışmam için sağladıkları hammaddeler ve ürünler ile ilgili bilgi paylaşımları için Sunar Mısır Grup Ar-Ge ekibine ve SaSa Polyester Firmasına da katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Beni her zaman her konuda destekleyen ve cesaretlendiren sevgili babam İrfan CAN'a ve annem Sevil CAN'a büyük fedakârlıkları için sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Desteğini esirgemeyen, büyük sabır göstererek daima yanımda olduklarını hissettiren canım kardeşim Gizem Cansu CAN'a ve hayatımın değerlisi Gary BIDDLE'a çok teşekkür ederim.

Ekim-2017 Buse Nur CAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ i
TABLOLAR DİZİNİ ii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ iii
ÖZET iv
ABSTRACT v
GİRİŞ 1
1. TEORİK BİLGİLER 3
1.1. Kullanılan Malzemeler 3
1.1.1. Poli (bütilen-adipat-ko-teraftalat) 3
1.1.2. Nişasta 5
1.1.3. Termoplastik nişasta 6
1.1.4. Uyumlaştırma 7
1.1.5. Okside termoplastik nişasta 9
1.2. Kullanılan Üretim Yöntemleri ve Cihazların Çalışma Prensipleri 10
1.2.1. Üretim yöntemleri 10
1.2.1.1. Ekstrüzyon 10
1.2.1.2. Enjeksiyonlu kalıplama 11
1.2.2. Kullanılan karakterizasyon yöntemleri ve cihazların çalışma prensipleri 12
1.2.1.3. Eriyik harmanlama sırasında düşey kuvvet ölçümü 12
1.2.1.4. Su temas açısı ölçümü 13
1.2.1.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 15
1.2.1.6. Reoloji 15
1.2.1.7. Çekme testi 17
1.2.1.8. Darbe testi 19
1.2.1.9. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 21
1.2.1.10. Termal gravimetrik analiz (TGA) 22
2. LİTERATÜR TARAMASI 24
3. MALZEMELER VE YÖNTEM 29
3.1. Malzemeler 29
3.2. Yöntem 29
3.2.1. Deney tasarımı 29
3.2.2. Numune üretimi 31
1.2.1.11. Harmanlama ve enjeksiyonlu kalıplama ile numunelerin hazırlanması 31
3.3. Karakterizasyon 32
3.3.1. Dikey kuvvet ölçümleri 32
3.3.2. Temas açısı ölçümü 33
3.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 33
3.3.4. Reolojik analiz 33
3.3.5. Çekme testi 33

3.3.6. Darbe testi 33
3.3.7. Diferansiyel taramalı kalorimetri analizi (DSC) 34
3.3.8. Termogravimetrik analiz (TGA) 34
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR 35
4.1. OTPS ve Uyumlaştırıcı İlavesinin TPS/PBAT Karışımlarının Özelliklerine Etkisi 35
4.1.1. OTPS ve TPS arasındaki farkların görülebilmesi amacıyla düşey kuvvet değişiminin ve su temas açısı ölçümlerinin incelenmesi: 36
4.1.2. Joncryl'in OTPS ve PBAT ile etkileşimi 38
4.1.3. OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının morfolojik özellikleri 39
4.1.4. OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının reolojik özellikleri 43
4.1.5. OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının mekanik özellikleri 47
4.1.6. OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının termal özellikleri 51
4.2. Uyumlaştırıcı Miktarının %50 OTPS içeren OTPS/PBAT Karışımlarına Etkisi ve Bu Karışımların Özelliklerinin TPS/PBAT Karışımlarının Özellikleri ile Kıyaslanması 55
4.2.1. Seçilen OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarının morfolojik özellikleri 56
4.2.2. Seçilen OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarının reolojik özellikleri 57
4.2.3. 50% OTPS/PBAT ve 50% TPS/PBAT Karışımlarının mekanik özellikleri 60
4.2.4. Seçilen OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarının termal özellikleri 65
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 70
KAYNAKLAR 73
EKLER 79
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 89
ÖZGEÇMİŞ 91

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. PBAT'nin kimyasal yapısı 3
Şekil 1.2. PBAT'nin kullanım alanlarına örnekler (a) mulch film uygulamaları (b) ambalaj ürünleri 4
Şekil 1.3. Nişasta polisakkarit birimlerinin kimyasal yapısı (a) Amiloz birimlerinin kimyasal yapısı (b) Amilopektin birimlerinin kimyasal yapısı 5
Şekil 1.4. TPS ve PBAT arasındaki hidrofiliklik farkının arayüzey yapışmasına etkisinin gösterimi 8
Şekil 1.5. PBAT ve TPS karışımlarında uyumlaştırıcı kullanımı ile oluşan arayüzey etkileşiminin gösterimi 8
Şekil 1.6. Okside nişasta oluşumuna ait reaksiyon 9
Şekil 1.7. Eş ve zıt yönlü dönen vidalar 11
Şekil 1.8. Enjeksiyonlu kalıplama cihazı ve kısımları 12
Şekil 1.9. Dikey kuvvet değerlerinin ölçülmesi 13
Şekil 1.10. Katı ve sıvı yüzeyi arasında oluşan temas açısı 14
Şekil 1.11. Süperhidrofobik, hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerde temas açısı 14
Şekil 1.12. SEM cihazının çalışma mekanizması 15
Şekil 1.13. Elastik bir katı, viskoz bir sıvı veya viskoelastik bir malzeme için salınımlı gerilim deformasyonuna karşı gerilme cevabının şematik gösterimleri 16
Şekil 1.14. Paralel plaka arasına yerleştirilmiş numunenin reometre cihazındaki görünüşü 17
Şekil 1.15. Çekme Test cihazı şematik gösterimi 18
Şekil 1.16. Çekme testi sonrası elde edilen gerilim-gerinim eğrisi 18
Şekil 1.17. Darbe test cihazlarının şematik çizimi: a) Hareketli sarkaç; örnek pozisyonu, b) Charpy testi, c) Izod testi 20
Şekil 1.18. DSC cihazında örnek ve referans numunenin yerleştirme hazneleri 21
Şekil 1.19. DSC Termogramı 22
Şekil 1.20. TGA cihazı şematik gösterimi 23
Şekil 3.1. Deneysel tasarım öncesi nişasta ve okside nişastanın plastikleştirilmesi 30
Şekil 3.2. OTPS/PBAT karışımları için oluşturulan deneysel tasarım 30
Şekil 3.3. Farklı uyumlaştırıcı oranlarının seçilen OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarına olan etkisi için hazırlanan deney tasarımı 31
Şekil 3.4. Tez kapsamında kullanılan a) mikro- karıştırıcı, b) mikro kalıplama cihazı 32
Şekil 4.1. OTPS, TPS ve PBAT polimerlerine ait düşey kuvvet grafiği 36
Şekil 4.2. OTPS, TPS ve PBAT'nin su temas açısı değerleri ve damla görüntüleri 37
Şekil 4.3. Joncry ile OTPS arasındaki uyumlaşma reaksiyonu 38
Şekil 4.4. Joncryl ile PBAT arasındaki uyumlaşma reaksiyonu 39
Şekil 4.5. Saf PBAT ve OTPS polimerlerinin kırılma yüzey morfolojileri (büyütme x250) 40

Şekil 4.6. OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının 5000 büyütmedeki yüzey morfolojileri 41
Şekil 4.7. %75 OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının x5000 büyütmedeki kırılma yüzey morfolojileri 43
Şekil 4.8. Uyumlaştırıcı içermeyen OTPS/PBAT karışımlarına ait kompleks viskozite değerlerinin açısal frekans ile değişimi 44
Şekil 4.9. Uyumlaştırıcı içeren OTPS/PBAT karışımlarına ait kompleks viskozite değerlerinin açısal hız ile değişimi 45
Şekil 4.10. Depo modülü değerlerinin açısal hız ile değişimi a) OTPS/PBAT, b) OTPS/PBAT/Joncryl 46
Şekil 4.11. Farklı oranlardaki OTPS/PBAT ve %1 oranında uyumlaştırıcı içeren OTPS/PBAT karışımlarının çekme dayanımı değerlerindeki değişim 47
Şekil 4.12. Farklı oranlardaki OTPS/PBAT ve %1 oranında uyumlaştırıcı içeren OTPS/PBAT karışımlarının kopmada uzama değerlerindeki değişim 48
Şekil 4.13. Farklı oranlardaki OTPS/PBAT ve %1 oranında uyumlaştırıcı içeren OTPS/PBAT karışımlarının darbe dayanım değerlerindeki değişim 50
Şekil 4.14. Uyumlaştırıcı içermeyen OTPS/PBAT karışımlarına ait TGA eğrileri 53
Şekil 4.15. %1 oranında uyumlaştırıcı ilave edilen OTPS/PBAT karışımlarına ait TGA eğrileri 53
Şekil 4.16. Kütlece %3 oranında uyumlaştırıcı içeren %50 OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarının yüzey morfolojileri 56
Şekil 4.17. OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının a) Kompleks Viskozite değerlerinin açısal hız ile değişimi, b) Depo modülü değerlerinin açısal hız ile değişimi 58
Şekil 4.18. TPS/PBAT/Joncryl karışımlarına ait (a) Kompleks viskozite değerlerinin (b) Depo modülü değerlerinin açısal hız ile değişimi 59
Şekil 4.19. OTPS/PBAT/Joncryl ve TPS/PBAT/Joncryl karışımlarına ait akma dayanımı değerleri 61
Şekil 4.20. OTPS/PBAT/Joncryl ve TPS/PBAT/Joncryl karışımlarına ait kopma uzaması değerleri 62
Şekil 4.21. OTPS/PBAT/Joncryl ve TPS/PBAT/Joncryl karışımlarına ait darbe dayanımı değerleri 63
Şekil 4.22. TPS/PBAT/Joncryl ve TPS/PBAT/Joncryl karışımlarına ait DSC diagramı 65
Şekil 4.23. Farklı oranda uyumlaştırıcı içeren a) OTPS/PBAT/Joncryl ve b) TPS/PBAT/Joncryl karışımlarına ait TGA eğrileri 67

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. PBAT (Encloflex) 'nin fiziksel özellikleri 4
Tablo 3.1. Çalışma kapsamında kullanılan malzemelerin genel özellikleri ve temin edildikleri firmalar. 29
Tablo 4.1. SEM görüntülerinden elde edilen dağılan parçacık boyutu 42
Tablo 4.2. Uyumlaştırılmış veya uyumlaştırılmamış OTPS/PBAT karışımlarının DSC analizi sonuçları 51
Tablo 4.3. OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının TGA analiz sonuçları 54
Tablo 4.4. TPS/PBAT/Joncryl ve TPS/PBAT/Joncryl karışımlarına ait DSC analiz verileri 66
Tablo 4.5. Uyumlaştırıcı ilaveli ve ilavesi hazırlanan OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarının TGA analiz sonuçları 68

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

T_g : Camsı geçiş sıcaklığı, (°C)
T_m : Erime sıcaklığı, (°C)
T_{10} : Yüzde 10 kütle kaybındaki sıcaklık, (°C)
T_{90} : Yüzde 90 kütle kaybındaki sıcaklık, (°C)
T_{max} : Maksimum kütle kaybındaki sıcaklık, (°C)
G' : Depo modülü, (MPa)

Kısaltmalar

DSC : Differantial Scanning calorimetry (Diferansiyel Taramalı Calorimetri)
FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
Jonc : Joncryl
OTPS : Oxidized Theromoplastic Starch (Okside Termoplastik Nişasta)
PBAT : Poly (butylene adipate-co-terephthalate) (Poli(bütilen-adipat-ko-teraftalat))
SEM : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TPS : Thermoplastic Starch (Termoplastik Nişasta)
TGA : Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)

POLİ(BÜTİLEN ADİPAT-KO-TERAFTALAT)/ TERMOPLASTİK NİŞASTA KARIŞIMLARINDA OKSİDE TERMOPLASTİK NİŞASTA VE UYUMLAŞTIRICI ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu tezin amacı, okside termoplastik nişasta (OTPS) ilavesinin TPS/PBAT karışımlarının fiziksel özellikleri üzerindeki etkisini incelemektir. Çalışma iki ana kısımdan oluşmak olup, ilk kısımda kütlece % 25, 50, 75 oranında OTPS içeren OTPS/PBAT karışımları hazırlanarak karışımların mekanik, termal ve morfolojik özellikleri ele alınmıştır. TPS ve PBAT arasında oluşan düşük ara yüzey yapışmasını arttırmak amacı ile de karışımlara kütlece % 1 oranında epokside edilmiş sitren-akrilik uyumlaştırıcısı ilave edilerek etkisi incelenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında ise uyumlaştırıcı miktarının OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarında gösterdiği etkiler karşılaştırılmıştır. Öncelikle, sırasıyla %50 oranında OTPS ve TPS içeren OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımları hazırlanmıştır. Daha sonra karışımlara, kütlece %2, 3, 5 oranında eklenen uyumlaştırıcının etkisi incelenmiştir. Çalışmalarda, karışımlar eriyik harmanlama yöntemi ile çift vidalı bir laboratuvar ekstrüderinde harmanlandıktan sonra enjeksiyonla kalıplama cihazı ile kalıplanmıştır. Su ile yapılan temas açısı ölçümleri, oksidasyonun nişastanın hidrofilikliğini azaltarak PBAT ile yakın seviyeye çektiğini göstermiştir. Harmanlama sırasında ölçülen tork değerleri ise PBAT ile OTPS'in eriyik vizkozitelerinin yakın olduğunu göstermiştir. Sonuçlar incelendiğinde, uyumlaştırıcı ilave edilen ve okside nişasta kullanılan TPS/PBAT karışımlarının mekanik özelliklerinin arttırdığı gözlemlenmiş ve SEM analizleri ile desteklenmiştir. Karışımların özelliklerinin uyumlaştırıcı ve OTPS oranına bağlı olarak değişkenlik gösterdiği görülmüştür. Buna rağmen okside termoplastik nişastanın TPS yerine kullanılabilecek bir aday olduğu veya TPS karışımlarında birlikte kullanılabileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Biyobozunur Polimerler, Harmanlama, Poli(bütilen adipat-ko-teraftalat), Termoplastik Nişasta, Uyumlaştırma.

ADDITION OF THE EFFECT OF OXIDIZED THERMOPLASTIC STARCH AND COMPATIBILIZER IN POLY(BUTYLENE ADIPATE-CO-TEREPHATALATE)/THERMOPLASTIC STARCH BLENDS

ABSTRACT

The aim of this thesis is to examine the effect of the addition of oxyde thermoplastic starch (OTPS) on the physical properties of TPS / PBAT blends. The study consisted of two main parts. In the first part, OTPS / PBAT blends containing 25, 50, 75% OTPS were prepared and the mechanical, thermal and morphological properties of the blends were discussed. In order to increase the low interfacial adhesion between TPS and PBAT, the effect was investigated by adding 1% epoxidized citric-acrylic compatibilizer to the mixtures. In the second part of the study, the effects of compatibilizer amount on OTPS / PBAT and TPS / PBAT blends were compared. First, blends of OTPS / PBAT and TPS / PBAT containing 50% OTPS and TPS, respectively, were prepared. The effect of the compatibilizer added to the blends at a rate of 2, 3, 5% by mass was then investigated. In the runs, the blends were molded with an injection molding apparatus after they were blended in a twin screw laboratory extruder by melt blending. Measurements of water contact angle have shown that oxidation reduces the hydrophilicity of starch to near level with PBAT. The torque values measured during the blending showed that the melt viscosities of the PBAT and OTPS were close. When the results were examined, it was observed that the mechanical properties of the TPS / PBAT blends with the compatibilizer added and using the starch of the oxidized were increased and supported by SEM analyzes. It was observed that the properties of the blends varied depending on the compatibilizer and OTPS ratio. Nevertheless, it has been shown that oxidized starch may be used as a candidate for thermoplastic starch instead of TPS or in combination with TPS blends.

Keywords: Biodegredable Polymers**,** Blending, Compatibilization, Starch, Poly(butylene adipate-co-terephatalate), Thermoplastic Starch.

GİRİŞ

Son yıllarda, plastikler ucuzluk, dayanıklılık, hafif oluşları ve kolay işlenebilir olma gibi birçok avantaja sahip olmaları nedeni oldukça popüler hale gelmiştir. Polimer alanındaki gelişmelerde plastik kullanımının günlük hayatın hemen her alanında oldukça artmasına sebep olmuştur. Ancak plastik kullanımdaki bu artış çevreye zararlı katı atık oluşumu ve beraberinde çevre kirliliğinin artması gibi problemlere neden olmaktadır. Oluşan çevresel problemlerin daha fazla büyümesini engellemek ve karbondioksit emisyonunu azaltmada etkin rol sağlamaları nedeni ile doğal kaynaklardan elde edilen ve biyolojik olarak bozunabilen malzemeler üzerine olan çalışmalar yoğunlaşmış ve biyobozunur polimerler üzerine olan araştırmalar artmıştır. [1-3].

Bakteriler, mantarlar veya algler gibi biyolojik ajanların etkisi ile daha küçük molekül ağırlıklı maddelere parçalanarak karbondioksit, metan, su ve inorganik bileşiklere ya da biokütlelere dönüşebilen malzemelere biyobozunur polimerler adı verilir. Bu biyobozunmanın gerçekleşebilmesi için ise nem, oksijen ve sıcaklık açısından uygun çevresel koşulların gerçekleşmesi gerekmektedir.

Biyobozunur polimerler hammaddelerine göre yenilenebilir ve petrol esaslı olarak ikiye ayrılmaktadır [4].

Petrol esaslı kaynakların, yüksek maliyetli olmaları ve bazı uygulamalarda gösterdikleri düşük performans etkileri kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Bu sebeple biyobozunur petrol esaslı polimerlerin, düşük fiyatlı yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerler ile harmanlanması, çeşitli engellerin çözümü için alternatif bir yaklaşım oluşturmaktadır. Son zamanlarda, biyobozunur harmanların nişasta, doğal lif gibi yenilenebilir kaynaklar ile güçlendirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır [6,7].

Bilindiği gibi polimerler elde edilişlerine göre de, doğal polimerler ve sentetik polimerler olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Sentetik polimerler, petrol esaslı

kaynaklardan elde edilen, kolay işlenip şekillendirilebilme nedeni ile hemen hemen her alanda kullanılan polimer türleridir. Uygulama alanlarında gösterdikleri üstün özellikleri ile sentetik polimerler, son yıllarda da oldukça tercih edilmektedir. Doğal polimerler ise doğal olarak üretilen ve benzersiz işlev özelliklerine sahip polimerlerdir. Bu işlevsellik özellikleri sayesinde ise birçok farklı alanda kullanımları söz konusudur.

Sentetik polimerlere örnek olarak, petrol esaslı bir biyobozunur polimer olan poli (bütilen-adipat-co-teraftalat) (PBAT) verilebilir. PBAT kolay proses edilebilme, esnek oluşu ve dayanıklılığı, ayrıca biyobozunur özelliğe sahip olması ile ambalaj sektöründe yaygın kullanıma sahiptir. Termoplastik nişasta (TPS) ise tamamen doğal kaynaklı bir polimerler olarak örneklendirilebilir. Son zamanlarda PBAT ve TPS polimerlerinin birlikte kullanımı artmıştır. Sebebi sentetik bir polimer olan PBAT'nin, proseste tek olarak kullanımının oldukça maliyetli oluşudur. Kullanımda ortaya çıkan maliyeti azaltmak ve ucuzlatmak amacı ile de TPS gibi doğal kaynaklı polimerler kullanılmaktadır [7,8, 24].

Bu çalışmada da, ülkemizin önemli firmalarından biri olan Sunar Mısır şirketinin, ambalaj sektöründe kullanılmak üzere biyobozunur özelliğe sahip polimerik malzeme geliştirmek üzere yaptığı çalışmaları desteklemektedir. Çalışmada petrol esaslı bir polimer olan PBAT ve doğal kaynaklı TPS kullanılarak, PBAT/TPS harmanları hazırlanmış ve katkı malzemesi ile özelliklerinin arttırılması üzerine çalışılmıştır. Tezde literatürde bir ilk olarak, PBAT/TPS karışımlarında okside edilmiş termoplastik nişasta kullanılmış ve harmanlara olan etkisi incelenmiştir. Tezin ikinci bölümü olan "Teorik Bilgi" başlığı altında çalışmada kullanılan malzemeler, üretim ve karakterizasyon yöntemleri anlatılmıştır. Literatür Taraması başlıklı üçüncü bölümde daha önce yapılan bilimsel çalışmalara yer verilerek, bu tezin literatürde daha önce çalışılmadığı vurgulanmıştır. Dördüncü ve beşinci bölümlerde ise sırasıyla tez kapsamında kullanılan deneysel tasarım, numune hazırlama, yapılan analizler ve elde edilen bulgular sebep-sonuç ilişkisi kapsamında tartışılmış ve son bölümde sonuçlar özetlenmiştir.

1. TEORİK BİLGİLER

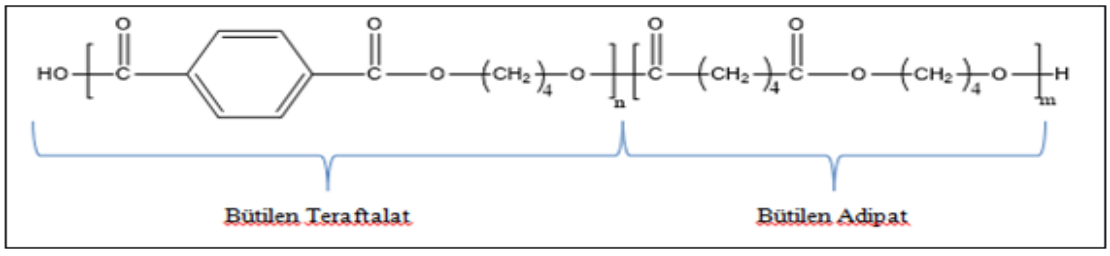
Bu bölümde çalışma kapsamında kullanılan malzemeler, karışımların oluşumu sırasında kullanılan üretim yöntemleri ve karışımların karakterizasyonunda kullanılan yöntemler ile ilgili teorik bilgiler verilmektedir.

1.1. Kullanılan Malzemeler

1.1.1. Poli (bütilen-adipat-ko-teraftalat)

Poli (bütilen-adipat-co-teraftalat) petrokimya kaynaklı tipik bir biyobozunur polimerdir. PBAT kolaylıkla proses edilebilmesi, esnek ve dayanaklı olması aynı zamanda çevreye hiçbir zararı olmayan nontoksit yapısı ile ambalaj ve tarımsal uygulamalarda çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Tamamen biyobozunur özelliğe sahip olması ve doğal olarak oluşan enzimler yardımıyla birkaç hafta içerisinde bozunması, PBAT'nin kullanım alanı oldukça genişletmiştir [8,9,10].

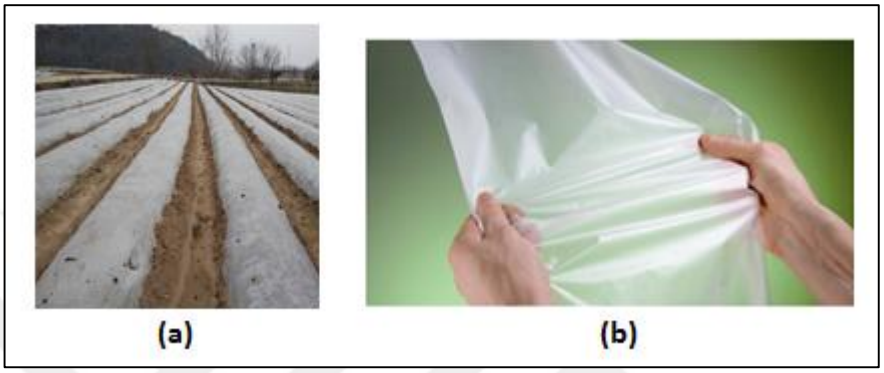
PBAT alifatik ester grupları olan bütilen adipat ve aromatik ester grupları olan bütilen teraftalat birimlerinden oluşan alifatik/aromatik bir polyesterdir. Şekil 1.1'de PBAT'nin kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.1. PBAT'nin kimyasal yapısı

Mekanik ve termal özellikler açısından alifatik polyesterler biyouyumlu olmalarına rağmen yeterli özellikleri sağlayamaz ve bu durum alifatik polyesterlerin işlenebilirliklerini ve kullanım alanlarını sınırlar. Aromatik polyesterle ise mekanik ve termal özellikleri oldukça iyidir ancak biyobozunur değillerdir. Bu duruma

alternatif olarak yapısındaki alifatik ester grupları ile biyobozunur, aromatik ester grupları ile de mekanik ve termal özellikleri iyi olan alifatik-aromatik kopolyesterler geliştirilmiştir. Bu iki özelliği sağlamaları ile alifatik-aromatik kopolyesterler birçok uygulama alanlarında homopolyesterlere göre daha fazla avantaj sağlamaktadır. PBAT'de geliştirilen alifatik-aromatik kopolyester arasında en iyi biyobozunurluk davranışına sahip olan kopolimerdir [11,12].



Şekil 1.2. PBAT'nin kullanım alanlarına örnekler (a) mulch film uygulamaları (b) ambalaj ürünleri [72,73]

Tablo 1.1'de BASF firması tarafından geliştilen ve ticari adı Encoflex olan PBAT'nin bazı fiziksel özellikleri verilmektedir.

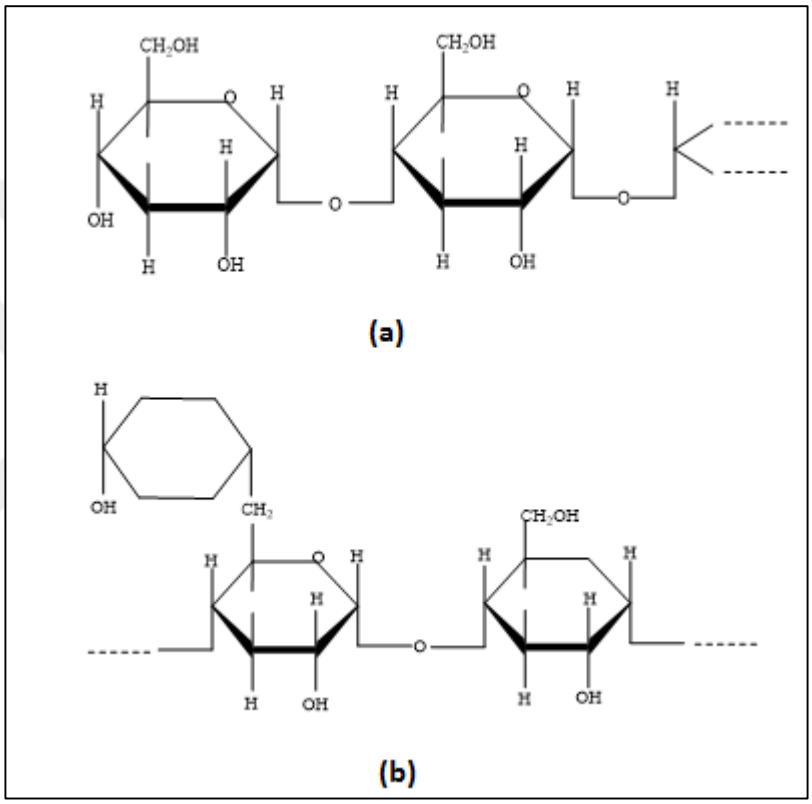
Tablo 1.1. PBAT (Encloflex) 'nin fiziksel özellikleri [13]

Molekül Ağırlığı (gr/mol)	40,000
Yoğunluğu (gr/cm^3)	1,25-1,27
Camsı geçiş sıcaklığı (C°)	-29
Erime sıcaklığı (C°)	110-120
Kristalinitesi (%)	~ 20

PBAT sahip olduğu düşük yoğunluğu ve iyi mekanik özellikleri nedeni ile polietilene benzetilmektedir. Ancak kopolimer olması, alifatik esterlere göre daha esnek ve bükülebilir özellik sağladığından daha avantajlıdır. Aynı zamanda PBAT, yapısında bulunan –CO grupları sebebi ile hidrofobik özelliğe sahip bir polimerdir [14].

1.1.2. Nişasta

Nişasta, kaynağına göre değişik oranlarda amiloz ve amilopektin içeren iki farklı polisakkarit birimlerinden meydana gelmektedir. Amilopektin birimleri daha büyük ve dallanmış yapıya sahipken, amiloz birimleri lineer (doğrusal) bir yapı sergilemektedir. Şekil 1.3'de amiloz ve amilopektin birimlerinin kimyasal yapıları gösterilmektedir [15].



Şekil 1.3. Nişasta polisakkarit birimlerinin kimyasal yapısı (a) Amiloz birimlerinin kimyasal yapısı (b) Amilopektin birimlerinin kimyasal yapısı

Nişasta biyolojik olarak parçalanabilir olmasının yanı sıra düşük maliyeti, yenilenebilirliği, doğal bolluğu ve termoplastik özelliği nedeniyle biyobozunur polimer harmanları için cazip bir dolgu maddesidir. Ayrıca granüllü yapıya sahip olması birçok polimer endüstrisinde iyi bir dolgu maddesi olarak kullanılabilme fikrini vermiştir. Ancak nişastanın özellikleri patates, mısır gibi elde edildiği kaynağa ve içerdiği amiloz ve amilopektin miktarına göre farklılık göstermektedir.

Ayrıca nişasta molekülleri arasında, granüllerin yüzeyinde bulunan hidrojen grupları nedeni ile kuvvetli hidrojen bağları bulunmakta ve bu bağlar nişasta molekülleri

arasında kuvvetli moleküller arası bağları oluşturmaktadır. Amiloz ve amilopektin birimlerinin çok düzenli olması ve oluşan kuvvetli moleküller arası bağlar, nişasta moleküllerinin hareketliliğini kısıtlamaktadır. Moleküllerin hareketliliğinin kısıtlanması ise nişastanın taşınabilirliğini ve işlenebilme kabiliyetini sınırlamaktadır. Moleküllerin daha düzensiz bir yapıya geçerek, işlenebilirlik özelliğini arttırmak için nişastanın su, gliserol, sorbitol veya bitkisel yağlar gibi bazı plastikleştiricilerin varlığında plastikleştirilmesi gerekmektedir [7, 16,17,18].

1.1.3. Termoplastik nişasta

Nişastanın sahip olduğu kuvvetli hidrojen bağları nişasta moleküllerinin hareketliliğini sınırlayan bir özelliktir. Moleküllerin hareketliliğinin sınırlanması ise nişastanın işlenebilirlik kabiliyetini düşürmektedir. Çeşitli plastikleştiriciler yardımıyla güçlü hidrojen bağlarının kırılarak, moleküllerin hareket kabiliyetinin artmasının sağlanması ile termoplastik nişasta elde edilmektedir [7, 18].

Yarı kristalin yapıdaki nişasta granülleri termal ve mekanik yöntemler ile dağıtılarak termoplastik nişasta elde edilmektedir. Plastikleştiriciler sıcaklığın da etkisi ile nişasta granülleri arasına yerleşerek, bulunan kristal yapıların dağılmasını ve morfolojik olarak amorf yapının oluşmasını sağlamaktadır [19,20]. Ancak bir süre sonra nişastadaki polisakkarit birimleri yeniden kristallenmeye başlamaktadır. Tekrardan kristallenmenin oluşumu; nişastanın elde edildiği kaynağa, nişasta içerisindeki amiloz birimlerinin miktarına, nişastanın işleme koşullarına ve depolama süresine bağlı olarak değişmektedir. Aynı zamanda plastikleştirici miktarı ve türüde kristallenme hızını etkileyen bir diğer faktörlerdendir. Plastikleştirici miktarının artması ile zincirlerin hareketliliği artış göstermekte ve kristalizasyon hızını arttırmaktadır. Seçilen plastikleştirici türünün nişasta zincirleri ile daha fazla etkileşime girmesi, nişasta moleküllerinin hareketliliğini kısıtlayarak yeniden kristallin yapı oluşumu tamamen engellemektedir. Bu sebeple nişastanın plastikleştirilmesi için plastikleştirici olarak genellikle gliserol tercih edilmektedir [19, 21,22,].

Plastikleştirici varlığında termoplastik özelliğe sahip ve biyobozunur olan nişasta, sentetik polimerlerin harmanlanmasında kullanılabilecek bir polimer olarak düşünülmektedir. Ayrıca termoplastik nişastanın ucuz oluşu, yüksek maliyetli olan

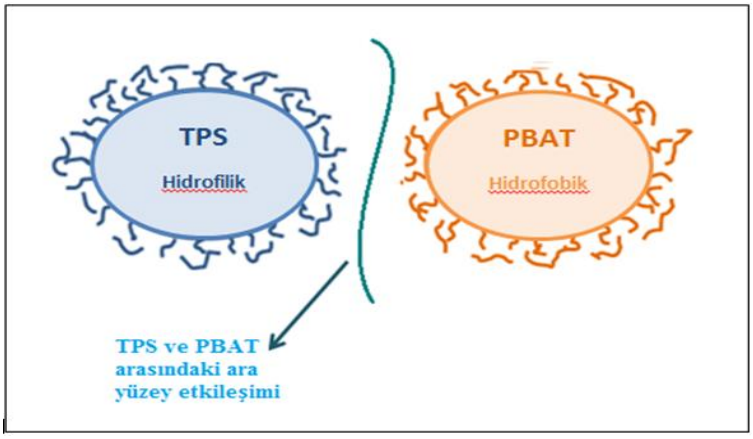
sentetik polimer karışımlarının maliyetini düşürmede çok tercih edilmektedir. Buna rağmen, termoplastik nişastanın hidrofilik yapıya sahip olması sentetik polimer harmanları ile uyumsuz özellik göstermesine ve yapılan karışımların düşük mekanik özellikler sergilemesine neden olmaktadır [24,25].

1.1.4. Uyumlaştırma

Polimer harmanlama, farklı ihtiyaçlara karşılık verebilecek yeni bir malzeme elde etmek için kullanılan önemli bir yöntemdir. Son yıllarda biyobozunur özellikli sentetik polimerlerin maliyetli olması, farklı polimerler ile harmanlanmaları üzerine yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur.

PBAT tamamen biyobozunur olması, iyi fiziksel ve mekanik özellik sergilemesi nedeni ile oldukça tercih edilen bir sentetik polimerdir. Ancak yüksek maliyeti PBAT'nin kullanımını sınırlayıcı bir etkendir. Bu yüksek maliyeti ortadan kaldırmak için düşük maliyetli ve kolay işlenebilme özelliğine sahip TPS ile PBAT/TPS harmanları üzerine oldukça yoğunlaşılmıştır [24, 26].

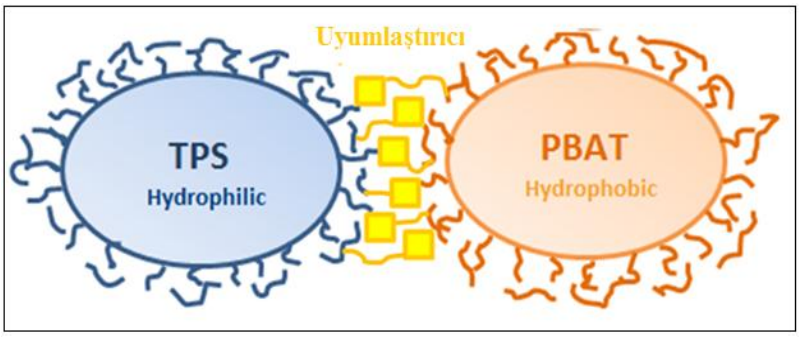
Aynı zamanda TPS'in biyobozunurluğu hızlandırıcı etkisinden dolayı PBAT/TPS harmanlarının biyobozunurluğu arttırdığı gözlemlenmiştir. Buna rağmen PBAT/TPS arasındaki büyük bir uyumsuzluk problemi vardır. Bu sorun, TPS'in hidroksil gruplarından kaynaklı hidrofilik, PBAT'nin ise hidrofobik bir yapıya sahip olması ve aynı zamanda aralarındaki yüksek viskozite farkından kaynaklanmaktadır. Bu durum PBAT ve TPS polimerleri arasında kötü arayüzey yapışmasına ve buna bağlı olarak PBAT/TPS karışımlarının düşük mekanik özellik sergilemesine neden olmaktadır [1,2]. Şekil 1.4'de TPS ve PBAT arasındaki kötü arayüzey yapışması gösterilmiştir.



Şekil 1.4. TPS ve PBAT arasındaki hidrofiliklik farkının arayüzey yapışmasına etkisinin gösterimi

Polimer harmanlarının iyi mekanik özellikler sergilemeleri için ana matris ve dağılan faz polimerlerinin arasındaki arayüzey etkileşiminin iyi olması gerekmektedir. Bu ana matris ve dolgu maddesi arasında oluşan zayıf arayüzey etkileşimini iyileştirme, bağlayıcı ajanlar kullanılarak uyumlaştırma yöntemi ile gerçekleştirilmektedir.

Uyumlaştırma, uyumlaştırıcı adı da verilen bağlayıcı ajanların polimer harmanlarındaki iki polimerle de etkileşime girerek arayüzey yapışmasını arttırmasıdır. Uyumlaştırmanın gerçekleşebilmesi için uyumlaştırıcının doğru seçilmesi gerekmektedir. Çünkü iyi bir uyumlaştırıcının hem matris hem de dolgu maddesi ile etkileşime giren fonksiyonel gruplara sahip olması gerekmektedir [27-29].



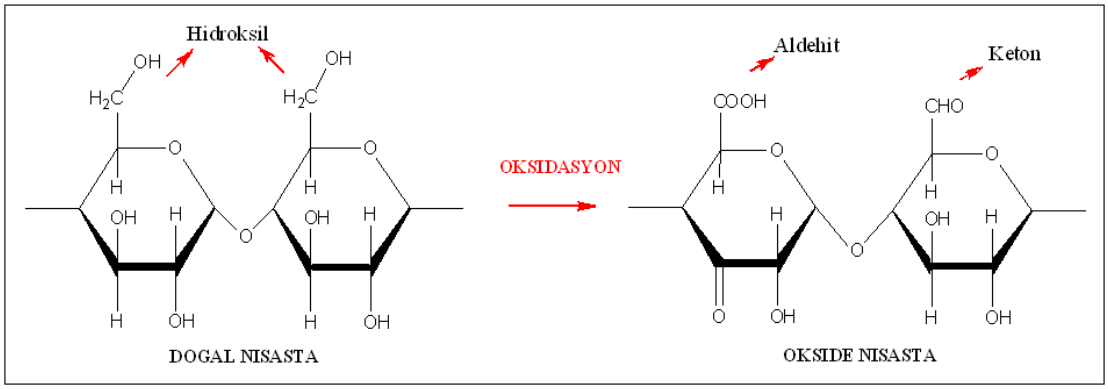
Şekil 1.5. PBAT ve TPS karışımlarında uyumlaştırıcı kullanımı ile oluşan arayüzey etkileşiminin gösterimi

PBAT/TPS karışımlarında, fonksiyonel grup içeren ve hem nişasta hem de PBAT üzerindeki hidroksil grupları ile etkileşime girerek arayüzey enerjisini düşüren uyumlaştırıcılar kullanılmaktadır [24,25].

1.1.5. Okside termoplastik nişasta

Doğal nişasta, sentetik polimer harmanlarında özellikle maliyeti düşürmek olmak üzere birçok avantaja sahip olması nedeni ile tercih edilen bir dolgu maddesidir. Prosesin işlenebilirliği için plastikleştirilerek kullanılan nişasta, polimer karışımlarında birçok avantaj sağlamasına rağmen, sentetik polimerler ile arasında hidrofiliklik ve viskozite farkı gibi karışımların özelliğine etki edecek problemler bulunmaktadır. Bu sebeple son zamanlarda modifiye edilmiş nişasta üzerine çalışmalar yapılmaktadır [1,2, 30].

Okside nişasta, doğal nişastanın kontrollü sıcaklık ve pH altında, peroksit veya hipoklorit gibi okside edici ajanlar varlığında reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Ana reaksiyon sırasında, nişasta yapısında bulunan hidroksil ve karboksil gruplarının, aldehit ve keton gruplarına, ayrıca nişasta moleküllerinin bozunmasına yol açan birçok reaksiyonda meydana gelmektedir. Dolayısıyla oksitlenmiş nişasta, depolimerizasyona bağlı olarak düşük viskozite ve fonksiyonel grupların varlığında daha iyi bir nişasta dağılım stabilitesi sergilemektedir [23, 31, 32]. Şekil 1.6'da Okside nişastanın reaksiyonu gösterilmektedir.



Şekil 1.6. Okside nişasta oluşumuna ait reaksiyon

Okside nişasta doğal nişastaya kıyasla birçok avantajı vardır. Okside nişasta, amorf bölgelerde meydana gelerek daha düşük viskozite ve daha düşük hidrofilikliğe sahiptir. Düşük viskozite ve hidrofiliklik özelliği, sentetik/nişasta polimer harmanlarının özelliklerinin daha iyi olmasına fayda sağlayabilir [23, 32,33].

Okside nişastanın başlıca kullanım alanı, iyi yapışma özelliği sayesinde kağıt endüstrisi olmak üzere, gösterdiği yüksek kararlılık, düşük viskozite, iyi akışkanlık ve film oluşumu gibi özellikleri ile de gıda kaplamaları ve deterjan endüstrisi gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır [23, 32,33].

1.2. Kullanılan Üretim Yöntemleri ve Cihazların Çalışma Prensipleri

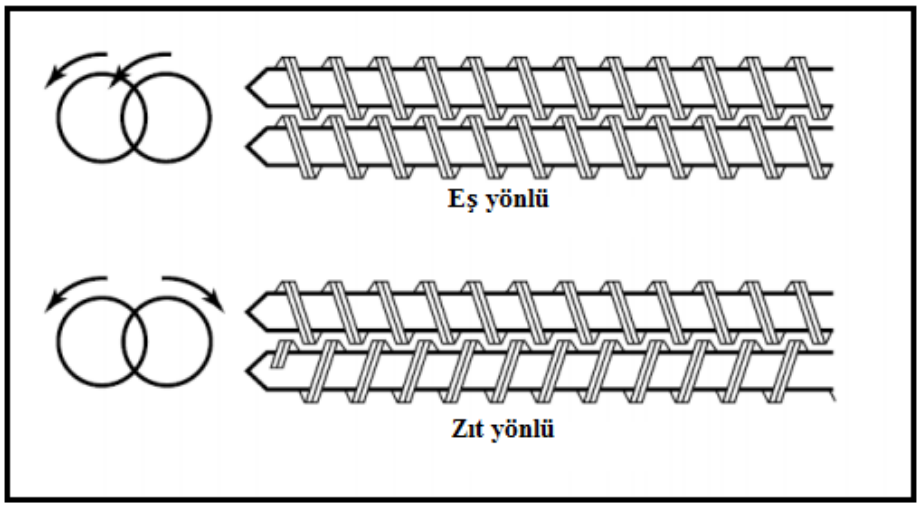
Bu kısımda yüksek lisans tez çalışması kapmasında kullanılan üretim yöntemleri ve elde edilen test örneklerine uygulanan test yöntemleri hakkında temel bilgiler yer almaktadır.

1.2.1. Üretim yöntemleri

1.2.1.1. Ekstrüzyon

Katı bir malzemeyi eriyik viskoz bir akışkana, sonrasında ise kullanışlı esnek bir katı ya da filme dönüştürme işlemine ekstrüzyon denir. Ekstrüzyon birçok plastik ürün üretimine uygun sürekli bir proses işlemidir. Katı malzemenin eriyik hale gelmesi, ekstrüderin kovan kısmında dönen vidaların kayma kuvveti ve ısıtıcılardan sağlanan ısı yardımı ile gerçekleşir.

Vida ekstrüzyonu, plastik ekstrüzyon yöntemleri arasında en çok tercih edilenidir. Bu yöntem kovan içinde dönen sarmal bir besleme vidasından oluşur ve bu vida sarmal hareket edebilen bir mil görevi taşır. Karıştırmanın daha fazla gerekli olduğu proseslerde vida sayısı ikiye çıkarılır. Bu tür ekstrüderlere çift vidalı ekstrüderler adı verilir ve ekstrüzyon proseslerinin yaklaşık %10'unu oluşturur. Çift vidalı ekstrüderlerde vidalar aynı veya zıt yönde dönebilirler (Şekil 1.7) [34,35].

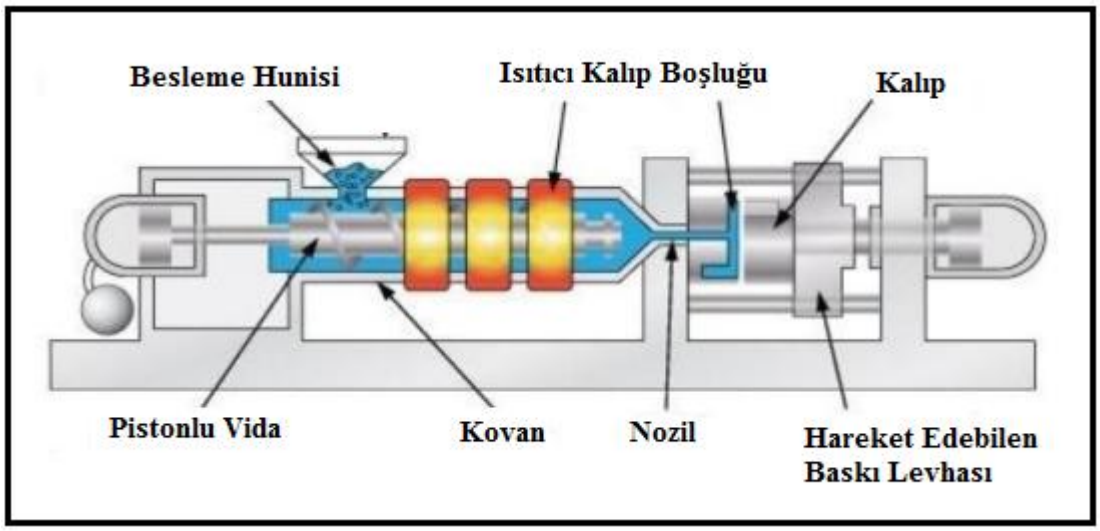


Şekil 1.7. Eş ve zıt yönlü dönen vidalar [36]

Ekstrüzyonda malzeme, vidalar yardımı ile kovan kısmına sürüklenir ve erime sıcaklığının üstüne ısıtılır. Oluşan eriyik malzeme basınç altında tutularak kafa kısmına yönlendirilir. Daha sonra kafa kısmından numune eriyik halde elde edilir. Ekstrüzyon işlemi ile boru, boru sistemleri, çeşitli profiller, yassı ürünler (ince filmden ağır levhaya kadar), kağıt veya başka alt tabakalar için kaplamalar, kablo yalıtımı ve kablo mantolama üretilebilir [36].

1.2.1.2. Enjeksiyonlu kalıplama

Plastik sanayinde çok yaygın olarak kullanılan proseslerden biri de enjeksiyonlu kalıplama prosesidir. Temelde eritilen bir termoplastiğin yüksek bir basınç altında kalıplanması işlemidir. Enjeksiyonlu kalıplama yöntemi ile istenilen her şekilde ürün üretimi mümkündür. Şekil 1.8'de enjeksiyon cihazı ve ekipmanları gösterilmektedir.



Şekil 1.8. Enjeksiyonlu kalıplama cihazı ve kısımları [36]

Enjeksiyon ekipmanı, prosese uygun bir ekstrüder ve ucuna değiştirilebilen kalıp takılabilen mengeneli bir presten oluşur. Silindirin bir ucunda bulunan huniden şekil verilmek istenen malzeme beslenir. Genellikle ileri-geri çalışan pistonlu vida, gövde kısmında dönerek besleme hunisinden gelen ve eriyik hale geçen plastiği ön taraf doğru besler. Eriyen plastik vidanın önünde birikir, bu esnada vida, erime basıncıyla ekstrüder gövdesi içinde geriye doğru itilir. Vida önünde biriken erimiş plastik, bu kez piston görevi gören ve hızla ileri doğru hareket eden vida yardımı ile yüksek basınç altında kalıba enjekte edilir. Kalıp dolduktan sonra soğutulur ve mengene açılarak kalıplanmış ürün çıkarılır. Daha sonra vida başlangıç konumuna getirilerek bir sonraki işlem için hazırlanır [36,37].

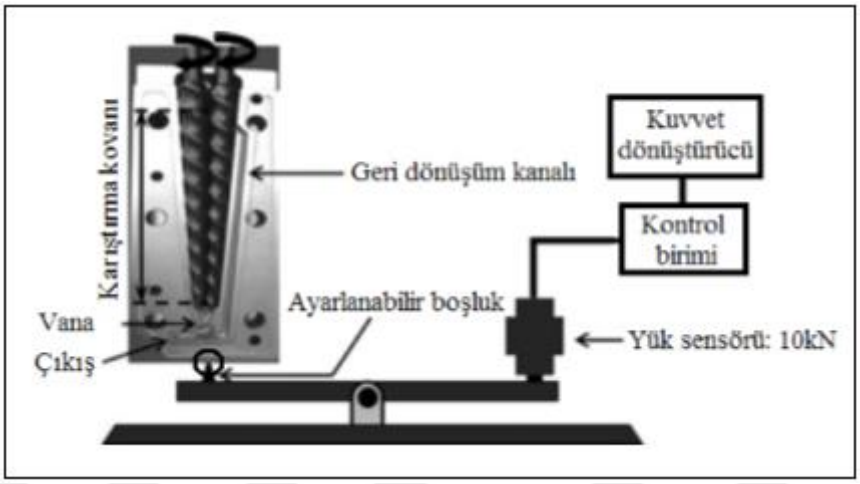
Bu çalışmada laboratuvar tipi, pistonlu bir enjeksiyon makinesi kullanılmıştır. Makinenin çalışma prensibi, eriyik halde laboratuvar ekstrüderinden gelen polimeri bir piston vasıtasıyla önceden tanımlanmış basınç profiline uygun olarak kalıba enjekte etmektir.

1.2.2. Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri ve Cihazların Çalışma Prensipleri

1.2.1.3. Eriyik harmanlama sırasında düşey kuvvet ölçümü

Eriyik harmanların reolojik özelliklerinin incelenmesi için eriyik harmanlama sürecinde, düşey yönlü mini karıştırıcıda düşey kuvvet verilerinden yararlanılmıştır.

Eriyik polimerin kovan içerisindeki ilerleyişi sırasında, karıştırıcı vidalarının eriyik harmanı aşağıya doğru itmek için kullandığı kuvvete düşey kuvvet adı verilmektedir. Düşey kuvvet değeri harmanlayıcıda bulunan yük hücresi yardımı ile ölçülmektedir. Malzemenin miktarı, vida hızı, kovanın sıcaklığı ve malzeme viskozite ile düşey kuvvet değeri değişiklik göstermektedir. Harmanlama sırasında malzeme miktarının, kovan sıcaklığının ve karıştırma hızının sabit tutulması ile elde edilen düşey kuvvet değerleri, bize malzemenin eriyik viskozitesi hakkında bilgi vermektedir.

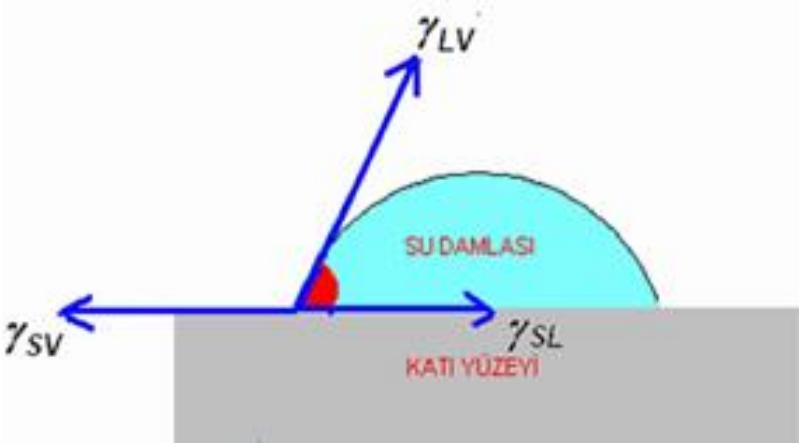


Şekil 1.9. Dikey kuvvet değerlerinin ölçülmesi [38]

1.2.1.4. Su temas açısı ölçümü

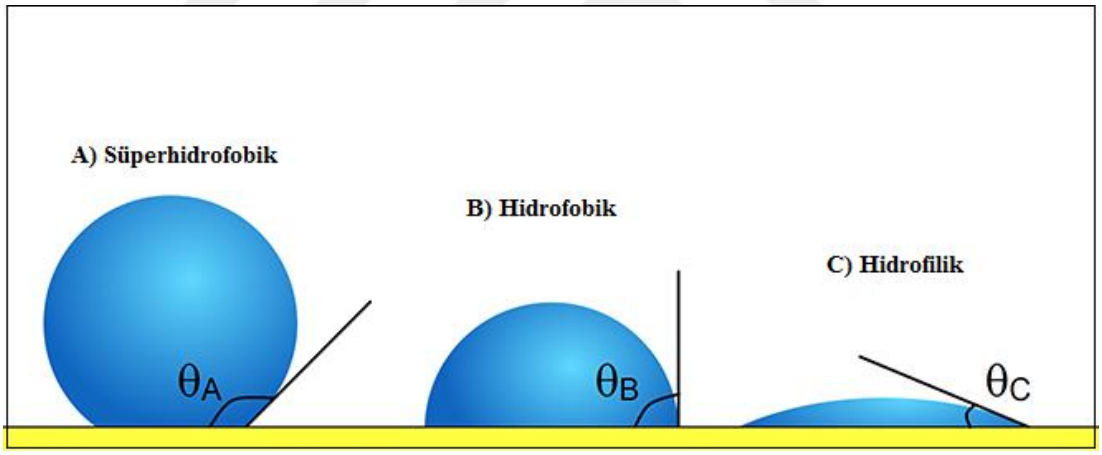
Temas açısı, katı yüzeylerin bir sıvı yardımı ile hidrofilikliğinin ölçülmesi için kullanılan bir yöntemdir. Katı ve sıvı yüzeylerin birbiri ile teması sırasında iki yüzey arasında bir açı oluşmaktadır. İki yüzey arasında meydana gelen bu açıya ise temas açısı adı verilir (Şekil 1.10). Temas açısı, üç farklı yüzeydeki (katı, sıvı ve gaz) yüzey gerilimi kuvvetlerinin denge durumunda olması ile oluşur. Bu açı aynı zamanda Young Temas Açısı (θ) olarak bilinir ve Eşitlik 1.1'deki gibi ifade edilir;

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}\cos\theta \qquad (1.1)$$



Şekil 1.40. Katı ve sıvı yüzeyi arasında oluşan temas açısı [39]

Sıvı moleküllerinin içindeki çekim kuvvetini tanımlayan kohezyon ve katı ile sıvı yüzeyler arasındaki çekim kuvvetlerini tanımlayan adezyon kuvvetleri arasındaki fark bu açının büyüklüğünü belirlemektedir. Yani temas açısının büyüklüğü sıvının katı yüzeyde dağılımına bağlı olarak değişmektedir [39,40].

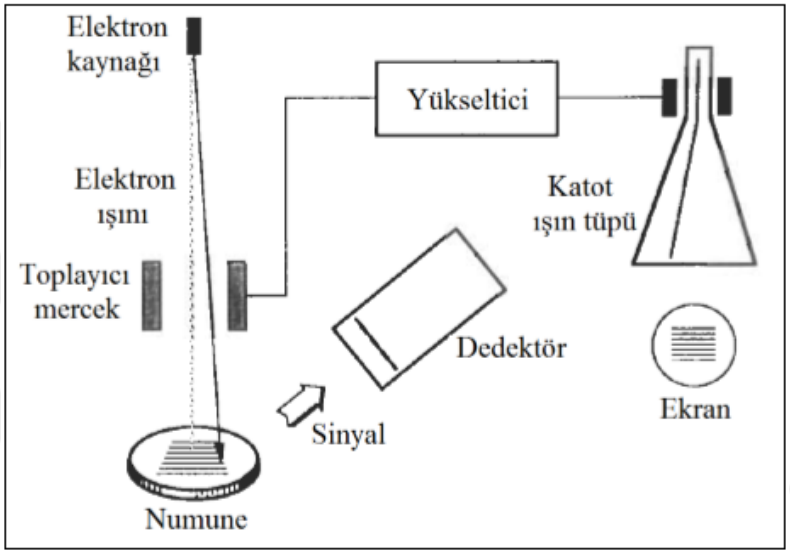


Şekil 1.51. Süperhidrofobik, hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerde temas açısı [39]

Sıvının katı yüzeyi ıslattığı ve temas açısı değerinin $0 \leq \theta \leq 90°$ olduğu durumlarda yüzey hidrofilik özellik gösterirken, temas açısı değerinin $90° \leq \theta \leq 150°$ arasında olması yüzeyin hidrofobik özellik sergilediğini göstermektedir. Temas açısı değeri $150° \leq \theta \leq 180°$ arasında olduğunda ise sıvı katı yüzeyini ıslatamaz ve katı üzerinde bir küre şeklinde durur [40,41].

1.2.1.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), örnek yüzeylerinin elektron ışınları yardımı ile taranması sonucu yüzey görüntülerinin yüksek çözünürlükte elde edilmesini sağlayan bir elektron mikroskobudur. SEM cihazında yüksek kalitede görüntü elde edebilmek için kullanılan örneğin elektriği iletmesi önemli bir noktadır. Eğer analizi yapılacak numune elektriği iletmiyorsa, numunelere altın veya paladyum gibi iletken malzemeler ile kaplama yapıldıktan sonra analizleri gerçekleştirilir.



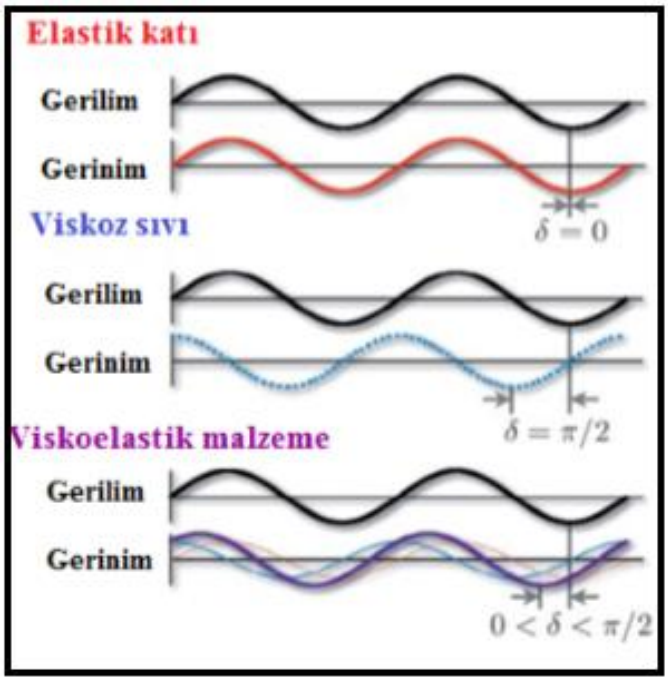
Şekil 1.62. SEM cihazının çalışma mekanizması [17]

SEM cihazı optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sisteminin bulunduğu üç ana kısımdan oluşmaktadır. Elektron kaynağından çıkan, yüksek voltajlı ve hızlandırılmış elektronlar örnek üzerine düşürülerek numune yüzeyinde taratılır. Tarama sırasında elektron ve örneğin atomları arasında meydana gelen etkileşimler sensörler yardımı ile toplanarak sinyal yükselticiye aktarılır. Yükselticiden geçen veriler daha sonra ekrana aktarılarak SEM cihazından görüntü elde edilir [42].

1.2.1.6. Reoloji

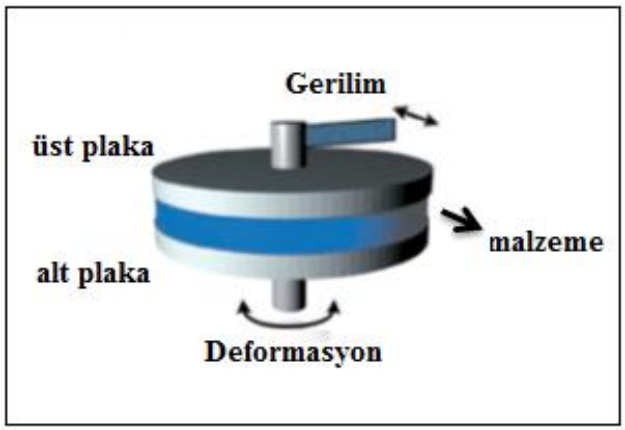
Reoloji, malzemelerin deformasyon ve akış davranışlarını tanımlamak için kullanılır. Eriyik harmanlama sırasında, malzemelerin akış özelliklerinin incelenmesi ve karışım oluşturmasında reolojinin büyük önemi vardır. Reoloji ölçümleri sırasında, malzeme en yüksek gerilim değerinde ve belirli frekans aralığında devamlı olarak

artıp azalan gerinime maruz kalır. Bu gerinim altında malzemenin elastik, viskoz ve viskoelastik davranışlardan hangisi sergilediği belirlenir [43].



Şekil 1.73. Elastik bir katı, viskoz bir sıvı veya viskoelastik bir malzeme için salınımlı gerilim deformasyonuna karşı gerilme cevabının şematik gösterimleri [38]

Gerilmenin gerinim ile doğru orantılı olduğu ideal elastik bir malzemede, gerilme ve gerinim sinyalleri aynı fazdadır. İdeal viskoz bir malzemede ise gerilme ve gerinim hızı doğru orantılı olup aralarında 90 derecelik faz farkı bulunmaktadır. Viskoelastik malzemeler, gerilme ve gerinim arasındaki faz farkının, elastik davranış (0°) ve viskoz davranış (90°) arasında değer aldığı malzemelerdir.

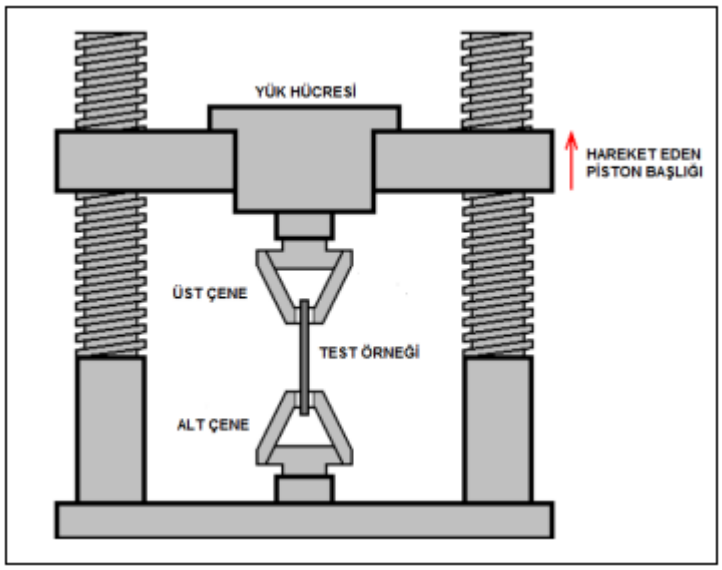


Şekil 1.84. Paralel plaka arasına yerleştirilmiş numunenin reometre cihazındaki görünüşü [43]

Reolojik analizler temeli viskozimetreye dayanan reometre adı verilen cihazlar ile gerçekleştirilir. Reolojik analiz ile malzemenin viskozitesi hakkında bilgi sağlanabildiği gibi malzemenin depo modülü (E'), kayıp modülü (E'') ve kompleks modülü (E*) verileri de elde edilebilmektedir [38, 43].

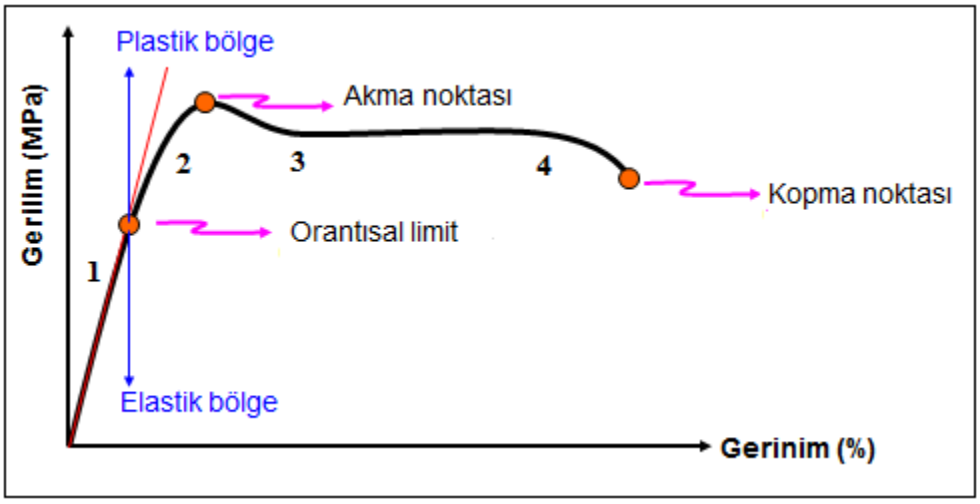
1.2.1.7. Çekme testi

Çekme testi, malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Sabit çekme deformasyonu altında, malzemenin gösterdiği direncin uygulanan deformasyon miktarına karşı olan değişiminin belirlenmesinde kullanılır ve malzemenin dayanıklılığı hakkında bilgi verir. Çekme testi, sabit bir alt çene ve hareketli bir üst çeneden oluşan universal test cihazı adı verilen cihazlar ile gerçekleştirilir. Şekil 1.15'de örnek bir çekme cihazı gösterilmektedir [38, 44].



Şekil 1.95. Çekme Test cihazı şematik gösterimi [44]

Çekme testi sonucu elde edilen gerilme-gerinim eğrilerinden yararlanarak, malzemenin çekme dayanımı, akma dayanımı, elastik modülü ve kopma uzaması değerleri elde edilir.



Şekil 1.106. Çekme testi sonrası elde edilen gerilim-gerinim eğrisi [36]

Doğrusal olan 1. Bölgede polimerik malzemelerde oluşan elastik deformasyon davranışı belirlenir. Bu doğrunun eğiminden, malzemenin sertliğini ifade eden elastisite modülü (E) elde edilir. Doğrunun altında kalan alandan ise malzemenin kalıcı deformasyona uğramadan absorplayabileceği enerji miktarı hesaplanır.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\text{Gerilme}}{\text{Gerinim}} \qquad (1.2)$$

Bölge 2'de viskoelastik deformasyon görülür. Burada az da olsa kalıcı deformasyon oluşur. Akma noktasının gerilim eğrisinde denk geldiği nokta, malzemenin önemli kalıcı deformasyona uğramadan taşıyabileceği yük miktarını, gerinim eğrisinde denk geldiği nokta ise kalıcı deformasyon olmadan uzayabileceği değeri verir. Bu noktaya akma noktasında uzama adı verilir.

3 numaralı bölge, gerinimde bir değişiklik olmadan malzemenin önemli oranda uzama gösterdiği bölgedir. Birçok plastik malzemede görülen bu bölge soğuk akma olarak adlandırılır. Bu bölgede, iç içe girmiş halde bulunan polimer zincirleri (amorf bölge) birbirinden ayrılır ve birbiri üzerinden kaymaya ve akmaya başlar. Bu akma bölgesi sadece plastik malzemelerde görülmektedir.

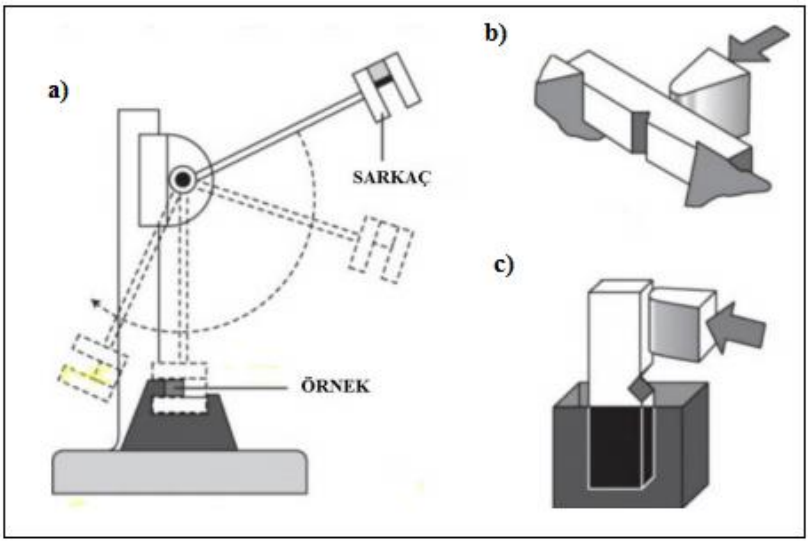
Akma noktası civarında bir tepe noktası ile kendini belli eden olay ise boyun oluşumudur. Boyun oluşumu yarı kristal yapıdaki polimerlerde camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üzerinde ve amorf yapıdaki polimerlerde ise T_g'nin altında yapılan çekme deneylerinde plastik akma başlamadan önce meydana gelmektedir.

Malzemenin uzadığı bölge olan 4. Bölgeden sonra kopma noktası oluşur ve bu nokta malzemenin daha fazla uzayamadığı ve koptuğu noktadır. Kopma noktasının gerilim eğrisinde denk geldiği nokta malzemenin ne kadar dayanıklı olduğunu, gerinim eğrisine karşılık geldiği nokta ise malzemenin kopmada uzama değerini verir. Kopmada uzama değeri, polimerik malzemenin kopmadan taşıyabileceği maksimum yükü gösterir. Gerilim-gerinim eğrisinin altında kalan alan ne kadar küçük ise malzeme o kadar kırılgandır [45].

1.2.1.8. Darbe testi

Bir malzemenin ani bir darbe ile karşılaştığında darbeye karşı gösterdiği direnç darbe testi ile ölçülmektedir. Darbe dayanımı malzemenin performansını ve servis ömrünü etkilediği için oldukça önemli bir özelliktir.

Darbe dayanımı, testin hızı, örneğin geometrisi ve test sıcaklığı gibi parametrelere bağlıdır. Kırılma mekaniğinin temeli çatlak ucuna uygulanan kuvvetin ölçülmesine dayanır ve uygulanan kuvvet belirli bir değeri aştığında, çatlak büyümesi meydana gelir [46,47].



Şekil 1.117. Darbe test cihazlarının şematik çizimi: a) Hareketli sarkaç; örnek pozisyonu, b) Charpy testi, c) Izod testi [36]

Şekil 1.17'de, bir darbe test cihazının şematik çizimi görülmektedir. En çok kullanılan darbe test yöntemleri Charpy ve Izod testidir. Her iki yöntemde de prensip, hareketli ağır bir sarkacın bir polimer test örneğine çarpmasına dayanmaktadır. Charpy testinde test örneği her iki ucundan sıkıştırılmış bir şekilde yatay olarak konumlandırılır (Şekil 1.18b). Izod darbe testinde ise örneğin bir ucu sıkıştırılır diğer ucu ise boşta olacak şekilde dikey olarak konumlandırılır (Şekil 1.18c). Her iki yöntem de çentikli ve çentiksiz olarak darbe testi gerçekleştirilebilmektedir. Charpy testi ile kıyaslandığında Izod testinde örneğin bir ucu boşta olduğu için örnek daha kırılgan bir yapı sergilemektedir.

Test esnasında sarkacın hızı yaklaşık olarak 3 ms^{-1}'dir. Absorbe edilen enerjiden (E_{ab}) elde edilen toplam kırılma enerjisi sarkacın test öncesi ve sonrasındaki yükseklik farkından hesaplanır.

Charpy testinde darbe dayanımı, R_{CH} (kjm^{-2}) Denklem (1.3) kullanılarak hesaplanır;

$$R_{CH} = \frac{Eab}{w(B-a)} \tag{1.3}$$

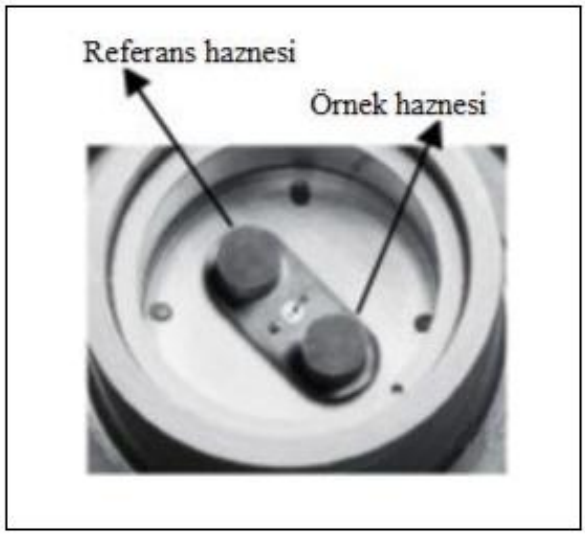
Burada w örnek genişliğini, B kalınlığını ve a ise çentik derinliğini göstermektedir. Izod testinde ise darbe dayanımı, R_{IZ} (Jm^{-1}) Denklem (1.4) kullanılarak hesaplanır;

$$R_{IZ}=\frac{Eab}{w(B-a)} \quad (1.4)$$

Burada w örnek genişliğini, B kalınlığını ve a ise çentik derinliğini göstermektedir [48].

1.2.1.9. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

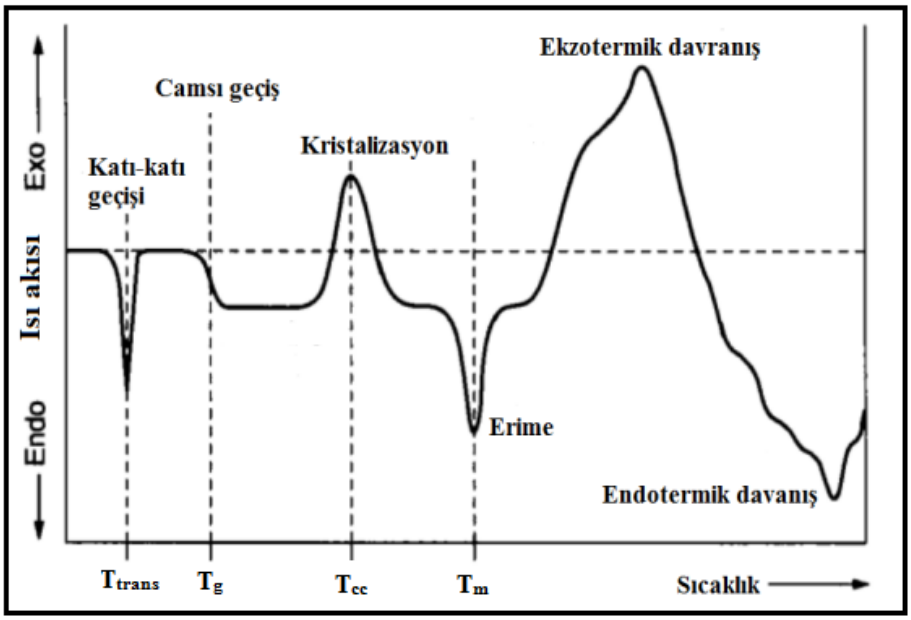
Malzemenin ısı kapasitesinin sıcaklık ile değişimi inceleyen ısıl analiz tekniğine diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) adı verilir. Isıtma veya soğutma işlemleri sırasında kütlesi bilenen örneğin, ısı akışı değişikliğine bağlı olarak ısı kapasitesinde meydana gelen değişiklikler bu yöntem ile tespit edilir. Buradaki ısıl geçişler esnasında malzemenin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristalizasyon sıcaklığı (T_{cc}), erime sıcaklığı (T_m) ve termal geçişler sırasındaki entalpi değişimi (ΔH) belirlenir.



Şekil 1.128. DSC cihazında örnek ve referans numunenin yerleştirme hazneleri [50]

DSC cihazının çalışma prensibi, sabit hızla ısıtma veya soğutma koşullarında örnek ve referans malzemelerin sıcaklıklarının aynı tutulması için gerekli olan enerji akısının zaman veya sıcaklığa göre kaydedilmesi esasına dayanmaktadır [49,50]. Şekil 1.18'de DSC cihazında referans ve numune yerleştirme haznesinin görünümü gösterilmektedir.

DSC analizi gerçekleştirilecek örnek öncelikle tartılarak kütlesi belirlenir ve ardından alüminyumdan yapılmış olan DSC pan'lerin içine yerleştirilir. Referans kısmına ise boş bir pan yerleştirilir. Daha sonra referans ve örnek aynı sıcaklığa ısıtılarak veya soğutularak örnek ve referans arasındaki sıcaklık farkı belirlenir. DSC analizi sonrası Şekil 1.19'da gösterildiği gibi DSC termogramları elde edilir. Bu termogramdan test edilen malzemeye ait bütün ısıl geçişler belirlenebilmektedir [51].

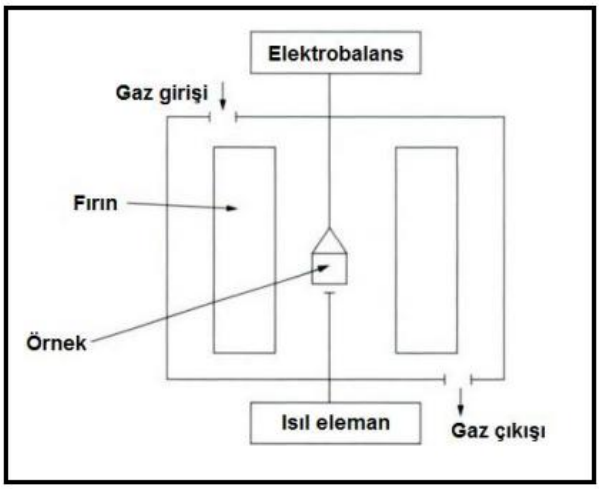


Şekil 1.1913. DSC Termogramı [36]

1.2.1.10. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Termal gravimetrik analiz (TGA) genellikle azot atmosferi altında, sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak bir malzemenin ağırlığında meydana gelen değişim hızını ölçmek için kullanılan bir termal analiz yöntemidir. TGA analizi ile malzemenin bileşimi, ısıl kararlılığı, bozunma sıcaklığı, tahmini kullanım süresi, nem ve uçucu madde içeriği gibi parametleri belirlenmektedir.

TGA analizinde örnek numune, öncelikle cihazın fırın kısmında bulunan hassas terazi içerisine yerleştirilir. Daha sonrasında ise fırın kapatılarak istenilen sıcaklıkta numune analize tabi tutulur. Burada ısıtma işlemi esnasında örnek kütlesinde meydana gelen değişimler kaydedilir. Şekil 1.20'de TGA cihaz düzeneği gösterilmektedir.



Şekil 1.140. TGA cihazı şematik gösterimi [36]

Analiz sonrası TGA eğrileri, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnekte meydana gelen kütle kaybını gösterecek şekilde veya zamanla örneğin kütle değişimine karşılık gelecek şekilde diferansiyel formda çizdirilebilir [36, 51].

2. LİTERATÜR TARAMASI

Bu tez çalışmasının amacı TPS/PBAT harmanlarında okside nişasta ve uyumlaştırıcı kullanımının özellikler üzerindeki etkisinin incelenmesidir. Bu sebeple literatür taraması kısmında TPS ve sentetik polimer harmanları üzerine olan çalışmalar ele alınmıştır.

Shi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, farklı sitrik asit oranlarına sahip TPS numuneleri eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu çalışmada nişastaya herhangi bir kurutma işlemi uygulanmamıştır. Ağırlıkça % 30 gliserol ile nişastanın plastikleştilme işlemi gerçekleştirilmiştir. Harmanların hazırlanmasında ise ağırlıkça % 0 ile % 40 arasında sitrik asit kullanılmıştır. Sitrik asit miktarının ağırlıkça % 20 oranına kadar ilave edilmesi, TPS'in viskozitesini ve molekül ağırlığını düşürdüğü belirtilmiştir. % 20 oranından fazla sitrik asit ilavesinde ise belirgin bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda sitrik asit varlığında malzemelerin termal dayanımının arttığı ve kristal yapının değişmesi ile kristalinitenin düştüğü belirtilmiştir. Çalışmanın sonunda TPS'in poliesterler ile harmanlanmasında, sitrik asit kullanımının TPS zincirlerinin faz içerisinde daha kolay difüze olabileceği vurgulanmıştır [18].

Nayak ve Mohanty'nin yaptığı çalışmada, nişasta bazlı biyobozunur PBAT ve modifiye edilmiş organik nanokil kompozitleri hazırlanmıştır. Kompozitlerin içerisinde %1, 3, 5 oranında modifiye edilmiş iki farklı nanokil (C20A ve C30B) kullanılmıştır. PBAT ile uyumluluğu arttırmak için öncelikle nişasta plastikleştirme ile TPS haline getirilmiş ve daha sonrasında %10, 20, 30, 40 oranında TPS içeren PBAT/TPS karışımları ve PBAT/TPS organik kil karışımları solvent dökme methodu ile hazırlanmıştır. Aynı zamanda biyobozunur polimer matrisi ve nanokil ara yüzey bölgesi, iki aşamalı reaktif ekstrüzyon prosesi boyunca eriyik karıştırma esnasında maleik anhidrit (MA) aşılı PBAT zincirleri ile modifiye edilmiştir. Sonrasında karışımların mekanik, termal ve morfolojik özellikleri ve biyobozunurluk davranışları incelenmiştir. Mekanik testler sonucunda % 30 oranında TPS içeren

C30B nanokil katkılı karışımların PBAT ile kıyaslandığında Young's modülünü ve kopmada uzamayı ciddi bir şekilde arttırdığı söylenmiştir. Bu artışın daha çok % 3 oranında nanokil kulanılması ile olduğu ve nedeninin ise TPS ve C30B nanokilleri arasındaki etkileşim ve yüzey polarlıklarının benzerlikleri olduğu belirtilmiştir. Morfolojik sonuçlarda da % 30 TPS içeren PBAT/TPS karışımlarının C30B nanokil varlığında, TPS'in matrisdeki dağılımının arttığı belirtilmiştir. Diğer test sonuçları ve biyobozunurluk davranışlarının da incelenmesi ile kullanılan C30B nanokilinin PBAT/TPS harmanlarının özelliklerini geliştirdiği bulunmuştur [61].

Stagner ve grubunun yaptığı çalışmada, ekstrude eilmiş film üretmek amacı ile farklı yüzdelerde hazırlanmış maleik anhidrit modifiyeli termoplastik nişastanın MTPS/PBAT karışımlarındaki etkisi incelenmiştir. Çalışma kapsamında öncelikle hidrofobik yapıdaki PBAT ve hidrofilik yapıdaki TPS arasında meydana gelen uyumsuzluklara değinilmiş ve TPS'e göre daha düşük molekül ağırlığına sahip olan ve matris içerisinde daha iyi dağılım göstereceği düşünülen MTPS'in neden seçildiği açıklanmıştır. Malzemelerin karakterizasyonu için ise mekanik testleri, bariyer özellikleri (oksijen ve karbondioksit geçirgenlikleri) ve morfolojik testleri gerçekleştirilmiştir. Test sonuçları incelendiğinde, MTPS miktarının artması ile karışımların çekme dayanımlarının yaklaşık 7 MPa kadar düşüş gösterildiği buna karşın kopma uzamalarında bir değişim görülmediği belirtilmiştir. Yine artan MTPS miktarı ile oksijen ($1{,}68\times10^{-17}$'den $6{,}0\times10^{-18}$ $kg.m.m^{-2}s^{-1}$ Pa^{-1}'e) ve karbondioksit ($3{,}0\times10^{-16}$'dan $1{,}1\times10^{-16}$ $kg\ m\ m^{-2}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$'e) geçirgenliği artarken, su geçirgenliğinin düşüş gösterdiği belirtilmiştir. Su geçirgenliğindeki bu düşüş ise nişastanın higroskopik yapısından kaynaklı olması ile açıklanmıştır. Morfolojik özellikler için yapılan TEM analiz sonucunda ise dağılan fazın MTPS ve sürekli fazın PBAT olduğu, aynı zamanda artan MTPS miktarı ile dağılan fazın daha ince ve düzenli hale geldiği belirtilmiştir [9].

Literatürde nişasta ile farklı sentetik polimerlerin de harmanlandığı çalışmalar mevcuttur. Wang ve grubunun yaptıkları çalışmada suyun PLA/TPS harmanlarına olan etkisi incelenmiş ve harmanların özelliklerini iyileştirmek amacı ile sitrik asit kullanılmıştır. Karışımlar ayrı ayrı kurutulmuş ve kurutulmamış nişasta kullanılarak ekstrüzyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Kurutulmamış nişastanın plastikleştirilmesinin zorluğu ve hazırlanan PLA/TPS harmanlarının ara yüzey yapışmasının kötü olduğu

belirtilmiştir. Plastikleştirici olarak gliserinin yanında ağırlıkça % 10 su ilavesi ile elde edilen TPS'de plastikleştirmenin daha iyi olduğu görülmüştür. Buna rağmen yapısında su bulunan TPS/PLA karışımlarında, suyun etkisi ile PLA'da depolimerizasyon meydana geldiği görülmüş ve bu durumun mekanik özellikleri düşürdüğü gözlemlenmiştir. Aynı zamanda düşük sitrik asit ilavesinin TPS'in viskozitesini düşürerek, akış özelliğini arttırdığı görülmüştür. Bu durumun etkisiyle PLA/TPS harmanlarında dağılımın daha iyi olduğu belirtilmiştir [69].

Wang ve grubunun yaptıkları bir diğer çalışmada ise metilendiizosiyonat uyumlaştırıcısının PLA ile doğal nişasta karışımlarına olan etkisi incelenmiştir. Doğal nişasta karışımların hazırlanmasından önce kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Karışımların hazırlanmasında % 45 oranında doğal nişasta ve uyumlaştırma için % 0-2 aralığında metilendiizosiyonat kullanılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde metilendiizosiyonat ilavesi ile karışımların çekme özelliklerinin geliştiği belirtilmiştir. Uyumlaştırıcı oranının artması ile de çekme dayanımı ve young modülü değerlerinin önce arttıp daha sonra azaldığı belirtilmiştir. Aynı zamanda karışım sırasında su absorbe eden malzemelerin ve metilendiizosiyonat'ın tepkimeye girip üretan bağı oluşturduğu gözlemlenmiştir [27].

Zhang ve grubunun yaptıkları bir çalışmada, polimerik zincir uzatıcının plastikleştirilmiş PLA (p-PLA) ve TPS ile oluşturulmuş filmlerin özelliklerine etkisi incelenmiştir. Polimerik zincir uzatıcı olarak BASF'in ticari bir ürünü olan epoksi fonksiyonel grupları içeren Joncryl (ADR 4370S) kullanılmıştır. Aynı yönde dönen çift vidalı ekstrüzyon yöntemi ile % 1 oranında Joncryl içeren kütlece % 30 ve % 70 TPS içeren p-PLA/TPS filmler hazırlanmıştır. Elde edilen filmlerin çekme özellikleri, yüzey enerjileri, nem miktarları, hidrofiliklikleri ve termomekanik özellikleri incelenmiştir. Yapılan testler sonucunda, 70/30 oranında hazırlanan TPS/p-PLA filmlerinin, Joncryl ilavesi ile çekme dayanımlarının arttığı gözlemlenmiştir. Filmlerinin toplam yüzey enerjilerinin ise Joncryl varlığında bir değişim sergilemediği belirtilmiştir. Çalışmada aynı zamanda, p-PLA ile karıştırılan TPS'in filmlerin hidrofilik yapıdan hidrofobik yapıya geçmesine sebep olduğu söylenmiştir. Joncryl'in TPS/p-PLA filmlerine ait nem oranı, su çözünürlüğü, camsı geçiş sıcaklığı gibi özellikleri üzerine sınırlı bir etkisi olduğu belirtilmiştir [25].

Wang ve grubunun yaptıkları çalışmada PLA ile doğal buğday nişastası harmanları hazırlanarak, sıcak pres ile kalıplama işlemi yapılmıştır. PLA ve nişasta arasındaki uyumu arttırmak için ise metilendiizosiyonat (MDI) uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Karışımlar % 20-60 aralığında nişasta ilavesi ile hazırlanmıştır. Uyumlaştırıcı miktarı ise % 0,5 oranında sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlarda, % 45 oranında nişasta içeren karışımların en yüksek çekme dayanımına sahip olduğu görülmüş ve en pürüzsüz mikro yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Nişasta miktarının % 45 oranından küçük ya da yüksek olduğu karışımlarda çekme dayanımı değerleri düşmüş ve pürüzlü bir mikro yapı gözlenmiştir [62].

Wei ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ise PBAT/TPS harmanlarının uyumlaştırılması üzerine yoğunlaşmışlardır. Bu çalışmada PBAT/TPS harmanlarının mekanik özelliklerini iyileştirmek amacı ile iki yaklaşım denenmiştir. İlkinde sentezlenmiş reaktif bir uyumlaştırıcı olan sitren-maleyik anhidrid-glisidil metakralat (SMG) terpolimeri kullanılmıştır. İkinci yaklaşımda ise ticari bir uyumlaştırıcı olan Joncry (ADR 4368) denenmiş ve bu yaklaşım için PBAT/TPS harmanlarında modifiye edilmiş PBAT (M-PBAT) kullanılmıştır. Reaktif ekstrüzyon sırasında, uyumlaştırıcı varlığında M-PBAT'nin yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu bulunmuştur. SEM analizlerinde M-PBAT'nin etkisiyle, TPS'in PBAT matrisi içerisinde daha iyi dağıldığı bu sebeple de daha iyi çekme dayanımına ve kopmada uzamaya sahip olduğu görülmüştür. Ancak uyumlaştırıcı varlığında kopmada uzama değerinin düşüş gösterdiği, çekme dayanımının ise değişmediği belirtilmiştir. Sonuçta ise ağırlıkça % 40 TPS içeren PBAT/M-PBAT/TPS karışımlarının sahip olduğu çekme dayanım ve kopmada uzama değeri ile birçok uygulamada kullanımda daha iyi olduğu söylenmiştir [24].

Raquez ve arkadaşlarının gerçekleştiği çalışmada modifiye edilmiş termoplastik nişasta (MTPS) ve PBAT karışımları incelenmiştir. Biri hidrofilik yapıda diğeri ise organofilik yapıda olan iki kil türü karışımlar içerisinde kullanılmıştır. Öncelikle MTPS, gliserol varlığında plastikleştirilmiş kil ve maleyik anhidritin esterifikasyon ajanı olarak kullanılması ile hazırlanmıştır. Daha sonrasında MTPS eriyik harmanlama prosesi ile PBAT ile karışım haline getirilmiştir. Karışımların çekme ve bariyer özellikleri incelenmiş olup, yüksek çekme dayanımı ve kopmada uzama değeri organofilik kil varlığında hazırlanan PBAT-g-MTPS karışımlarında elde

edilmiştir. Oksijen geçirgenliği ve TEM analizlerinde de organofilik kil katkılı PBAT-g-MTPS karışımlarının daha iyi özellik sergilediği belirtilmiştir [70].

Literatürde okside nişastanın kullanıldığı çok fazla çalışma olmayıp, yapılan çalışmalarda daha çok okside nişasta elde etme yöntemleri ve okside nişasta özelliklerini doğal nişasta özellikleri üzerine etkisi çalışılmıştır. Sloan ve arkadaşlarının çalışmasında sodyum metaperiodat ile oluşturulmuş okside nişastanın farklı nişasta türleri üzerindeki özellikleri ve periodatlar ve hipoklorite ile oluşturulan okside nişasta özellikleri incelenmiştir. Çalışma kapsamında yapılan her analizde okside nişastanın normal nişastaya göre daha avantajlı olduğu belirtilmiş [31]. Ye ve grubunun yaptığı bir çalışmada ise sodyum hidroksit ile oksidasyon kullanılarak gerçekleştirilen oksidasyon mekanizması incelenmiştir. Özelliklerin incelenmesi için SEM, FTIR ve NMR analizleri gerçekleştirilmiştir [33].

Zhang ve grubunun yaptığı çalışmada okside nişastanın, doğal nişastanın özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Okside nişasta ilavesi ve gliserol ile termoplastik nişasta numuneleri hazırlanmış ve numunelerin özellikleri gözlemlenmiştir. Okside nişastanın ilavesinin, termoplastik nişastanın reolojik özelliklerini ve dayanıklılığını arttırdığı belirtilmiştir. % 30 oranında kullanılan okside nişastanın kopmada uzamayı % 5 oranında kullanılan okside nişastaya oranla arttırdığı görülmüştür. Matris ile okside nişasta arasında termoplastik nişastanın iyi uyum sergilediği yapılan SEM analizleri ile görülmüştür. % 10 oranında okside nişasta ilavesinin, termoplastik nişastanın depo modülü ve camsı geçiş sıcaklığı değerlerini de düşürdüğü belirtilmiştir. Termoplastik nişastanın termal dayanımının ise % 5 okside nişasta ilavesi ile artış sergilediği bulunmuştur [30].

Literatürde yer alan çalışmalarda, TPS ile sentetik polimer harmanlarının özellikleri, karışımlara uyumlaştırmanın etkisinin çalışıldığı görülmektedir. Okside nişastanın ise sadece mekanizması ve nişasta üzerine etkileri incelenmiştir. Bu tez çalışmasında ise literatürden farklı olarak okside nişastanın TPS/PBAT harmanları üzerine etkisi çalışılmıştır. Aynı zamanda TPS ve PBAT arasındaki ara yüzey etkileşimi arttırmak amacı ile uyumlaştırma yapılarak uyumlaştırıcının karışımların özelliklerine etkisi incelenmiştir. Çalışmanın bir kısmında ise farklı oranlarda uyumlaştırıcı ilavesinin hem OTPS/PBAT hem de TPS/PBAT karışımlarına olan etkisi karşılaştırılmıştır.

3. MALZEMELER VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Bu tez kapsamında kullanılan malzemeler hakkında detaylı açıklama, ‘’Teorik Bilgi‟‟ başlığı altında yapılmıştır. Tablo3.1’de ise kullanılan malzemelerin genel özellikleri ve temin edildikleri firmalar belirtilmiştir. Malzemelerin kimyasal yapıları ise detaylı olarak EK-A kısmında verilmiştir.

Tablo 3.1. Çalışma kapsamında kullanılan malzemelerin genel özellikleri ve temin edildikleri firmalar.

Malzemeler	**Temin Edilen Firma**	**Özellikler**
Nişasta	Sunar Mısır A.Ş. (Adana,Türkiye)	Toz Form Amiloz: 28% Amilopektin: 72%
Okside Nişasta	Sunar Mısır Ent. Tes. San. Tic. A.Ş. (Adana,Türkiye)	Toz Form μ= 50-80cp
Gliserol	Merck	Sıvı Form Saflık: 87%
Poli(bütilen adipat-ko-teraftalat)	SASA Polyester Sanayi A.Ş. (Adana,Türkiye)	Granül T_g ~ -30 °C T_m ~ 120°C Mw= 25.6kg/mol 190°C/2.16kg
Uyumlaştırıcı (stiren akrilik çok fonksiyonlu oligomerik yapı)	BASF (ADR-4368-Joncryl) (Almanya)	Granül T_g ~ 54 °C f = 9 EEW= 285 g/mol

3.2. Yöntem

3.2.1. Deney tasarımı

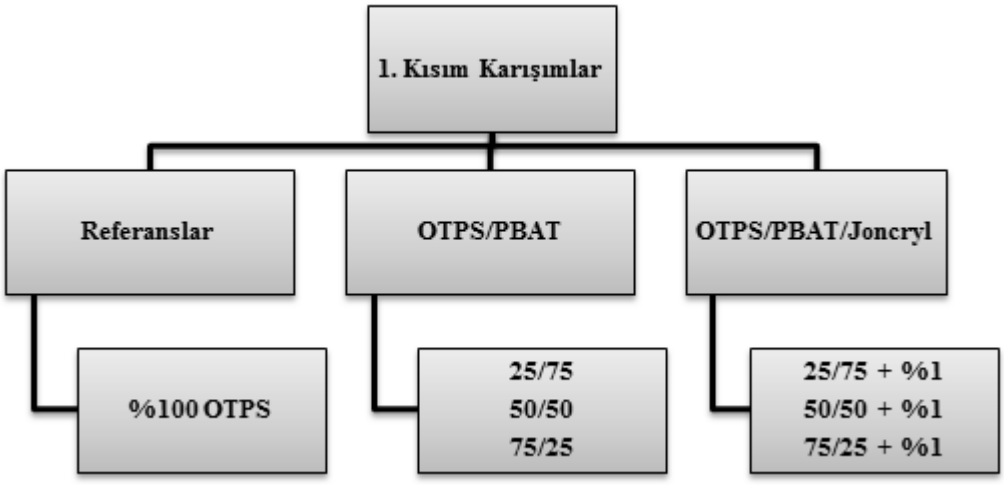
Çalışma kapsamında öncelikle toz halde bulunan nişasta ve okside nişasta gliserol yardımı ile plastikleştirilerek işlenebilir forma gerilmiştir. Bunun için kütlece % 70 nişasta/okside nişasta ve % 30 gliserol kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Deneysel tasarım öncesi nişasta ve okside nişastanın plastikleştirilmesi

Nişasta türlerinin gliserol ile işlenebilir hale getirilmesinden sonra, çalışma üç ana kısma ayrılarak deneysel tasarımlar gerçekleştirilmiştir.

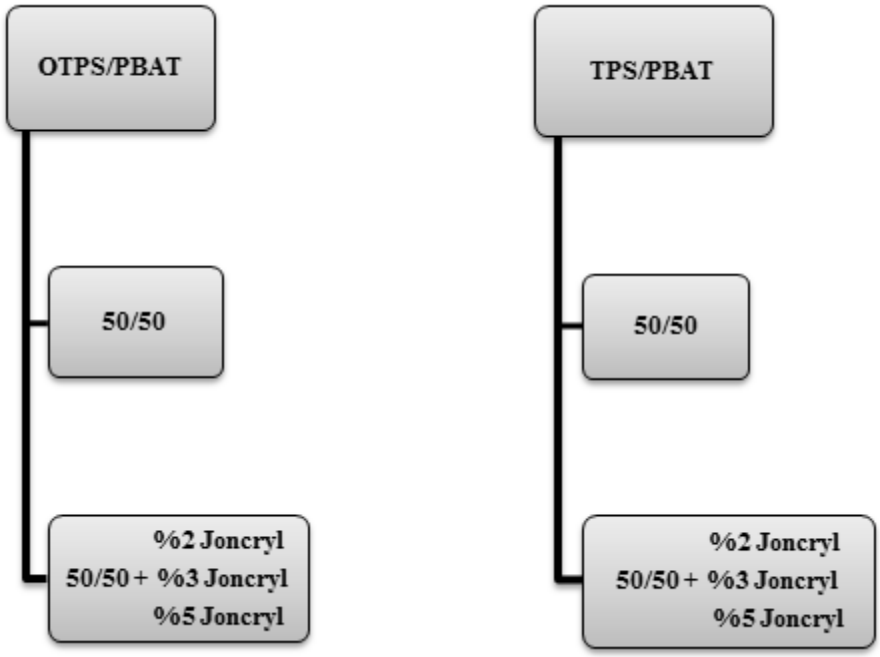
Çalışmanın ilk kısmında düşük hidrofilikliğe sahip okside nişastanın TPS/PBAT karışımlarına etkisinin incelenmesi amacıyla kütlece % 25, 50, 75 okside termoplastik nişasta (OTPS)/PBAT karışımları hazırlanmıştır. Çalışmanın devamında ise OTPS/PBAT karışımlarında uyumlaştırıcının etkisi incelenmiş ve karışımlara kütlece %1 oranında uyumlaştırıcı ilave edilmiştir. Şekil 3.2'de deneysel tasarımın şematik hali gösterilmektedir.



Şekil 3.2. OTPS/PBAT karışımları için oluşturulan deneysel tasarım

Çalışmanın ikinci kısmında ise uyumlaştırıcının, oluşturulan iki farklı karışım sistemlerindeki etkisi üzerine yoğunlaşılmıştır. Seçilen %50 OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarına, kütlece %2, 3 ve 5 uyumlaştırıcı ilave edilerek

karışımların özellikleri incelenmiştir. Şekil 3.3'de üçüncü kısımda oluşturulan deneysel tasarımın şematik hali gösterilmiştir.



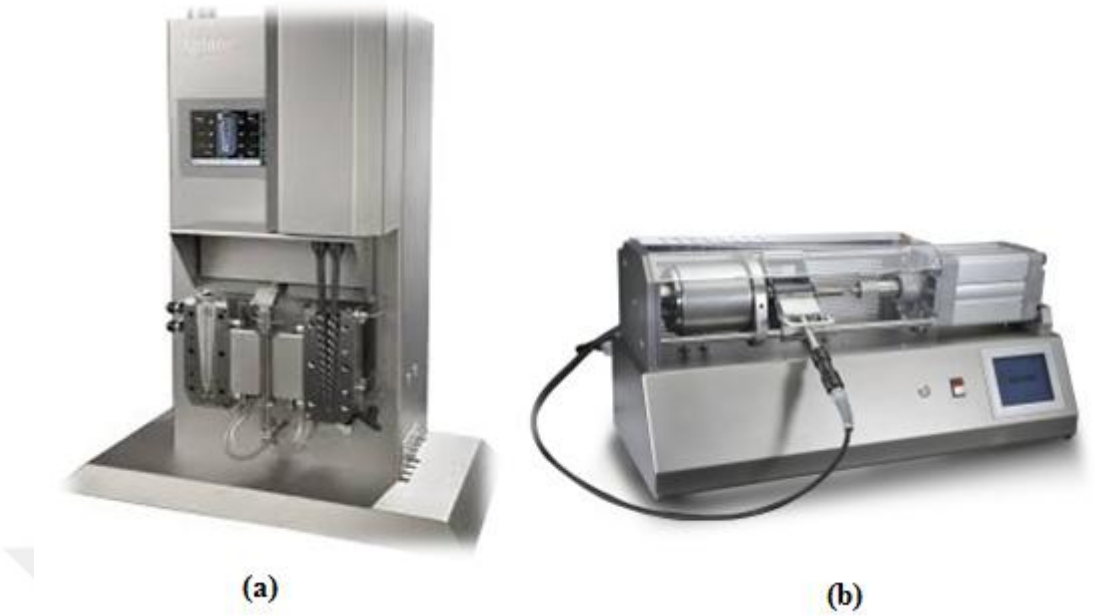
Şekil 3.3. Farklı uyumlaştırıcı oranlarının seçilen OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarına olan etkisi için hazırlanan deney tasarımı

3.2.2. Numune üretimi

Bu kısımda, çalışma kapsamında OTPS/PBAT, TPS/PBAT ve uyumlaştırılmış harmanların hangi yöntemler ile hazırlandığı hakkında bilgi verilmektedir.

1.2.1.11. Harmanlama ve enjeksiyonlu kalıplama ile numunelerin hazırlanması

Bu çalışmadaki karışımların hazırlanmasında 15 ml hacimli ve çift vidalı Xplore marka mikro harmanlayıcı kullanılmıştır. Harmanlama işleminden hemen sonra ise 12 ml hacimli Xplore marka mikro kalıplama cihazı kullanılarak standart test örnekleri elde edilmiştir. Şekil 3.4'de tez çalışmasında kullanılan mikro-harmanlama ve mikro-kalıplama cihazları gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Tez kapsamında kullanılan a) mikro- karıştırıcı, b) mikro kalıplama cihazı

Harmanlama işlemi öncesi PBAT ve okside nişasta sırası ile 80°C ve 100°C'de etüvde 12 saat boyunca vakum altında kurutulmuşlardır. Daha sonra kütlece % 30 gliserol ve % 70 okside nişasta içeren termoplastik nişasta hazırlanarak belirlenen karışım oranlarındaki OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl karışımları harmanlayıcı cihaza beslenerek harmanlanmıştır. Ekstrüzyon prosesi süresince karışımlar 160°C'de, vida hızı 100 rpm ve alıkonma süresi 2 dakika olacak şekilde harmanlanmışlardır. Mikro harmanlama işleminden hemen sonra ise karışımlar mikro kalıplama cihazının transfer silindiri yardımı ile alınarak kalıplama cihazına transfer edilmiş ve ISO standartlarına uygun olarak kalıplanmıştır. Çalışmanın ikinci kısımlarında aynı işleyiş % 50 TPS/PBAT karışımları içinde gerçekleştirilmiştir.

3.3. Karakterizasyon

3.3.1. Dikey kuvvet ölçümleri

Bu çalışmada dikey kuvvet ölçümleri, karışımları oluşturan polimerlerin eriyik viskozitelerini karşılaştırmak amacı ile gerçekleştirilmiştir. Mikro-harmanlama cihazına besleme yapıldıktan sonraki her otuz saniyede bir dikey kuvvet verileri kaydedilmiştir. Bu ölçümlerin detaylı bilgileri ‘’Teorik Bilgiler’’ başlığı altında paylaşılmıştır.

3.3.2. Temas açısı ölçümü

Bu çalışmada temas açısı ölçümleri, hidrofiliklik özelliklerinin kıyaslanması için TPS, OTPS ve PBAT polimerleri için gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde Attension Theta Lite model bir temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Prob sıvısı olarak distile su kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

OTPS/PBAT, OTPS/PBAT/Joncryl ve TPS/PBAT, TPS/PBAT/Joncryl karışımlarının morfolojileri taramalı elektron mikroskobu kullanılarak analiz edilmiştir. Karışımların darbe testi ile elde edilen kırılma yüzeyleri analiz öncesi altın ile kaplanmış ve Quanta 400F Field Emission marka SEM cihazı ile incelenmiştir.

3.3.4. Reolojik analiz

25 mm çap ve yaklaşık 2 mm kalınlıkta enjeksiyonlu kalıplama ile basılan örnekler stres kontrollü döner reometre (Anton Paar MCR 102) ile paralel plaka geometrisi kullanılarak 160°C'de incelenmiştir. Deney sırasında ısıtma kompartmanı azot ile süpürülmüştür. Dinamik Frekans taraması testleri 0,1-650 rad/s frekansta gerçekleştirilmiştir.

3.3.5. Çekme testi

OTPS/PBAT, OTPS/PBAT/Joncryl ve TPS/PBAT, TPS/PBAT/Joncryl karışımlarının çekme testleri ISO 527 standardına uygun olarak 10mm/dak çekme hızında ve oda sıcaklığında yapılmıştır. Çekme testleri, enjeksiyonlu kalıplama sonrası elde edilen papyon (dog-bone) numunelere uygulanmış ve Instron marka çekme cihazı kullanılmıştır. Çekme testi sonrasında her bir karışımın için elde edilen gerilme-gerinim grafiğinden test örneklerine ait çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri belirlenmiştir.

3.3.6. Darbe testi

Çentikli Izod darbe testleri ISO 180 standardına uygun olarak, oda sıcaklığında Instron/Ceast 9050 marka darbe test cihazında yapılmıştır. Testleri gerçekleşecek olan her bir numunenin genişliği ve kalınlığı ölçülerek, test öncesi 2 mm'lik V-şekilli

çentik açılmıştır. Çentikli numuneler darbe cihazının alt kısmında bulunan numune aparatına sıkıştırıldıktan sonra üst kısımda bulunan sarkaç belirli bir yükseklikten ilk hızsız olarak serbest bırakılmıştır. Numunelerin kırılma işlemi tamamlandıktan sonra, sarkacın çıktığı yükseklik değeri ölçülerek, numuneyi kırmak için gerekli enerji miktarı hesaplanmıştır.

3.3.7. Diferansiyel taramalı kalorimetri analizi (DSC)

OTPS/PBAT, OTPS/PBAT/Joncryl ve TPS/PBAT, TPS/PBAT/Joncryl karışımlarının ısıl özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (Mettler Toledo, DSC 1 Star) ile incelenmiştir. Analizler, azot gazı altında 10°C/dak hızla karışım numunelerinin -60°C'den 200°C'ye kadar ısıtılması ile gerçekleşmiştir. DSC analizleri sonucu elde edilen termogramlardan ise karışımların camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve erime sıcaklıkları (T_m) belirlenmiştir.

3.3.8. Termogravimetrik analiz (TGA)

Karışımların, azot gazı altında termal stabilitesini belirlemek için Mettler Toledo TGA1 cihazı kullanılarak termogravimetrik analizleri gerçekleştirilmiştir. Test numuneleri 20°C/dak ısıtma hızında oda sıcaklığından (25°C) 800°C'ye kadar ısıtılmışlardır. TGA analizleri sonrasında elde edilen termogramlar kullanılarak karışımların sırasıyla maksimum bozunma sıcaklıkları ile % 10 ve % 90 kütle kaybındaki bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Tez kapsamında literatürden farklı olarak çalışmalarından farklı olarak, düşük hidrofilik ve viskozite özelliğinin polimer harmanlarındaki etkisini incelemek amacı ile okside termoplastik nişasta (OTPS) kullanılmıştır.

Çalışma boyunca elde edilen sonuçlar iki başlık altında toplanmıştır. İlk kısımda okside nişastanın TPS/PBAT karışımlarına olan etkisini gözlemlemek amacı ile öncelikle %25, 50, 75 oranlarında hazırlanan OTPS/PBAT karışımlarının morfolojik, mekanik, termal ve reolojik özellikleri incelenmiştir. Daha sonra OTPS ve PBAT arasında oluşan zayıf ara yüzey etkileşiminin arttırılması için OTPS/PBAT karışımlarına, kütlece % 1 oranında eklenen sitren-akrilik multi-epoksi fonksiyonel uyumlaştırıcı olan Joncryl ilave edilmiş ve karışımların özelliklerine olan etkisi gözlenmiştir. İkinci kısımda ise uyumlaştırıcı miktarının OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarındaki etkisi incelenmiştir. Bu kısımda % 50 oranında seçilen OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarına kütlece %2, 3, 5 oranında Joncryl ilave edilmiş ve karışımların özelliklerine olan etkisi gözlenmiştir.

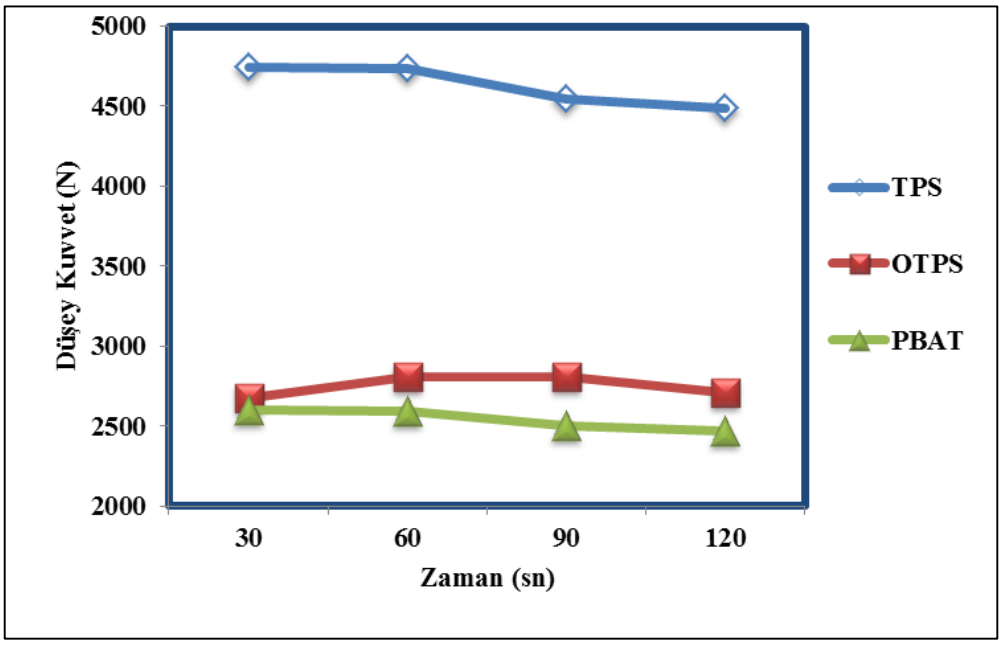
4.1. OTPS ve uyumlaştırıcı ilavesinin TPS/PBAT karışımlarının özelliklerine etkisi

Çeşitli plastikleştiriciler yardımı ile termoplastik hale getirilen ve birçok avantaja sahip olan nişastanın farklı sentetik polimerler ile harmanlanma çalışmalarından ‘’Literatür Taraması’’ kısmında bahsedilmiştir. Ancak TPS’in hidrofilik ve PBAT’nin hidrofobik özellikte olması TPS/PBAT karışımlarının özelliklerini negatif yönde etkilemektedir.

Bilindiği gibi polimer karışımlarından iyi performans elde edebilmek için kullanılan polimerlerin birbiri içinde homojen bir dağılım sergilemeleri gerekmektedir. Karışımların homojenitesi ise benzer hidrofilik özelliğe ve viskozite oranına bağlıdır [38, 53]. Çalışma kapsamında okside nişastanın tercih edilme sebebi, doğal nişastaya oranla daha amorf bir yapıya sahip olması, hidrofilik özelliğinin ve viskozitesinin daha düşük olmasıdır. Bu bağlamda çalışmada öncelikle ön deney olarak OTPS ve TPS'in hidrofilikliği ve eriyik viskoziteleri incelenmiştir.

4.1.1. OTPS ve TPS arasındaki farkların görülebilmesi amacıyla düşey kuvvet değişiminin ve su temas açısı ölçümlerinin incelenmesi:

Harmanlama sırasında kaydedilen düşey kuvvet değerleri, polimerlerin eriyik viskozitelerindeki değişim ile ilişkilendirilmiştir. Bu sebeple saf OTPS, TPS ve PBAT polimerlerinin viskozitelerinden emin olmak için harmanlama süresince her oluşan düşey kuvvet verileri her 30 saniyede bir olmak üzere kaydedilmiştir. Düşey kuvvet ölçüm prensibi bölüm 1.2.1.1'de detaylıca anlatılmıştır. Şekil 4.1'de harmanlama boyunca kaydedilen düşey kuvvet değerlerinin zamana karşı değişimleri gösterilmektedir.

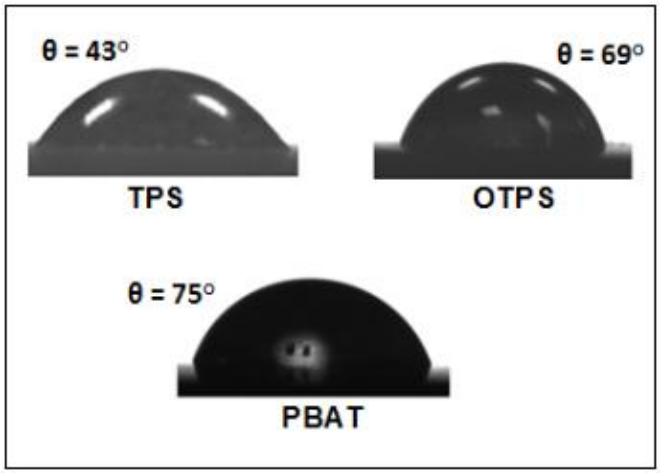


Şekil 4.1. OTPS, TPS ve PBAT polimerlerine ait düşey kuvvet grafiği

Şekil 4.1'den görüldüğü üzere harmanlama boyunca kaydedilen düşey kuvvet değerleri, TPS için 4500-5000 N, OTPS için 2500-3000 N arasında ve PBAT için 2500 N civarında kaydedilmiştir. Verilere bakıldığında OTPS'in düşey kuvvet verilerinin TPS'e göre oldukça düşük olduğu görülmektedir. Böylelikle OTPS'in TPS'e kıyasla daha düşük viskoziteye sahip olduğu düşey kuvvet ölçümleri ile ispatlanmıştır.

Aynı zamanda düşey kuvvet grafiği incelendiğinde OTPS düşey kuvvet değerlerinin PBAT değerlerine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Buda OTPS ve PBAT viskozitelerinin birbirine daha yakın olduğunu göstermektedir. Bilindiği üzere polimer harmanlarında bulunan polimerlerin viskozitelerinin birbirine yakın olması damlacık-parçalama (droplet-break up) sürecinin daha verimli olmasını ve homojen bir karışım elde edilmesini sağlamaktadır. Bu durum ile polimer harmanlarında daha iyi dağılmış bir morfoloji elde edilebilmektedir [54]. Böylelikle TPS/PBAT karışımlarına oranla OTPS/PBAT karışımlarının, yakın viskozite farklarından dolayı birbiri içinde daha homojen bir dağılım sergileyeceği söylenebilmektedir.

OTPS'in daha düşük eriyik viskoziteye sahip olduğu düşey kuvvet ölçümleri ile görüldükten sonra, hidrofiliklik özelliğinin belirlenmesi için su temas açısı analizi gerçekleştirilmiştir. OTPS, TPS ve PBAT yüzeylerinin su severlik özellikleri su temas ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Şekil 4.2'de yapılan temas açısı ölçümleri sonucu elde edilen damla görüntüleri ve su temas açısı değerleri gösterilmiştir.

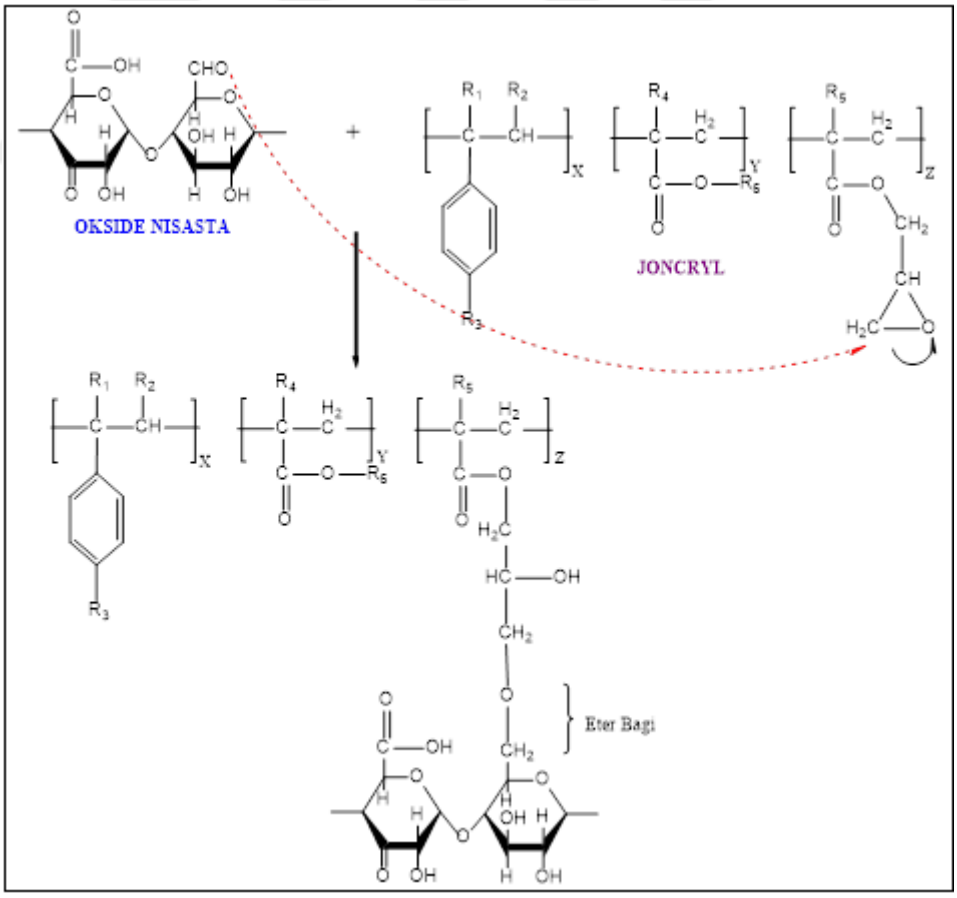


Şekil 4.2. OTPS, TPS ve PBAT'nin su temas açısı değerleri ve damla görüntüleri

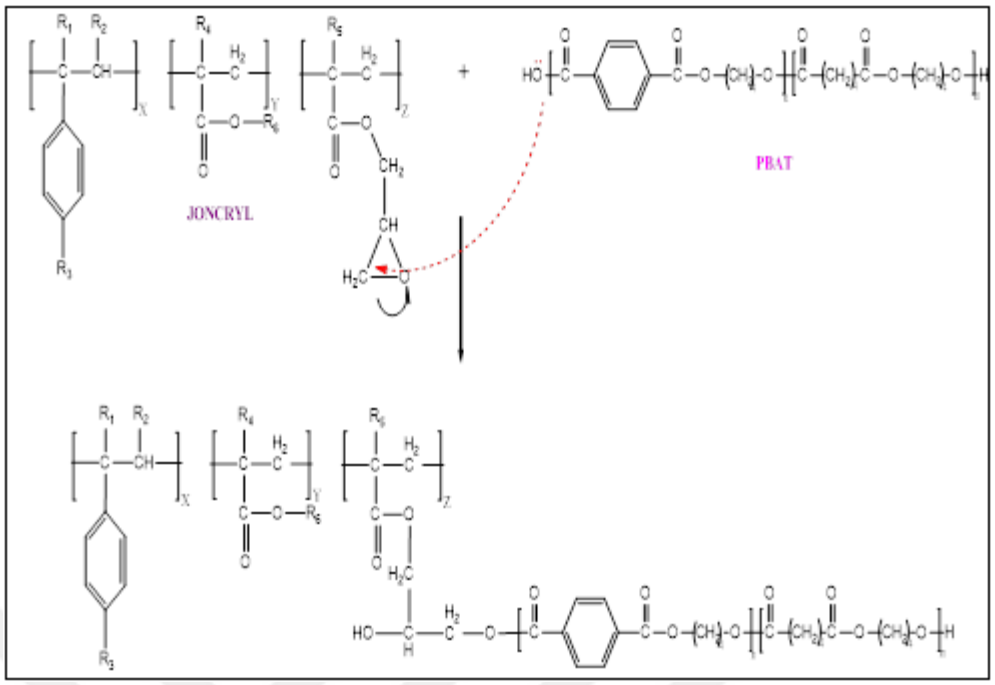
TPS/PBAT karışımlarındaki en büyük problem aralarındaki hidrofiliklik farkından kaynaklı ara yüzey yapışmalarının zayıf olmasıdır. Şekil 4.2'de de görüldüğü gibi PBAT ile TPS arasında ~30°'lik hidrofiliklik farkı bulunmaktadır. Buna rağmen OTPS verisine bakıldığında bu fark yaklaşık 6°'ye kadar düşmektedir ki Bölüm 1.1.6'da da belirtildiği gibi OTPS'in hidrofilikliğinin TPS'e kıyasla oldukça düşük olduğu görülmüştür. Aynı zamanda OTPS'in temas açısı değeri PBAT temas açısı değerine oldukça da yakındır. Bundan dolayı harmanların homojenitesinde etkin parametre olan hidrofiliklik özelliğinin etkisi ile OTPS/PBAT harmanlarının TPS/PBAT harmanlarına kıyasla daha uyumlu olacağı düşünülmektedir.

Yapılan ön deneyler incelendiğinde OTPS, daha düşük viskozite ve hidrofilikliğe sahip olması ve sentetik polimerler harmanlarında TPS'e göre daha iyi sonuçlar verebileceği düşünüldüğünden bu tez kapsamında seçilmiş ve çalışılmıştır.

4.1.2. Joncryl'in OTPS ve PBAT ile etkileşimi



Şekil 4.3. Joncryl ile OTPS arasındaki uyumlaşma reaksiyonu

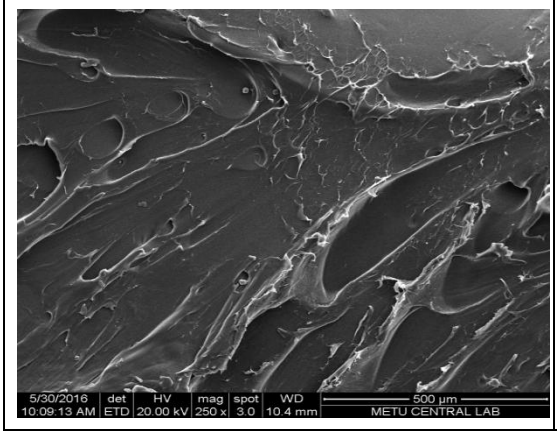
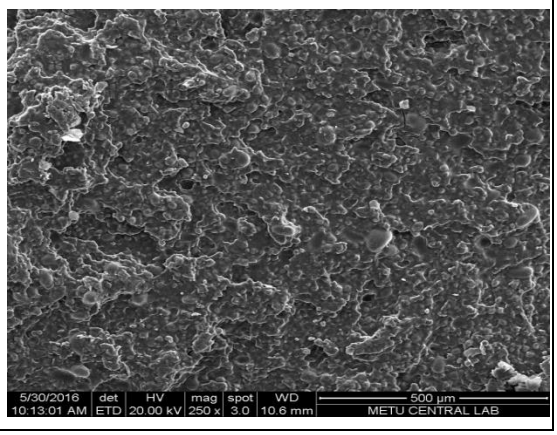


Şekil 4.4. Joncryl ile PBAT arasındaki uyumlaşma reaksiyonu

Şekil 4.3 ve şekil 4.4.'de görüldüğü gibi uyumlaştırıcı olarak ilave edilen Joncryl'in epoksi grupları hem OTPS hem de PBAT'nin –OH grupları ile reaksiyona girmektedir. Böylelikle uyumlaşma reaksiyonlarının da epoki-OH grupları arasında gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum yapılan FTIR analizleri (EK-B kısmında) ile de görülmektedir. Çünkü Joncryl'in FTIR analizinde, 900'lü frekanslarda görülen epoksi halkalarının oluşturulan karışımlarda kaybolduğu saptanmıştır.

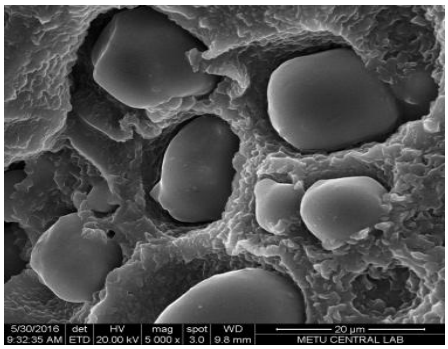
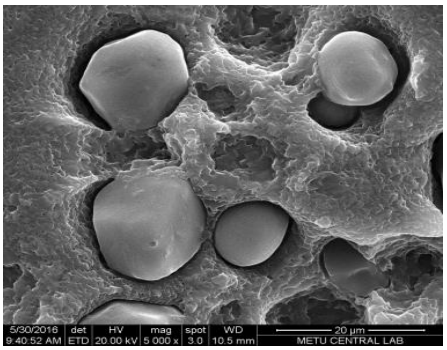
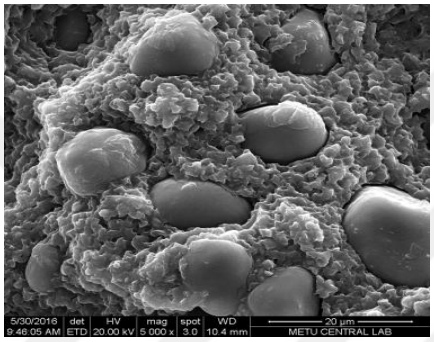
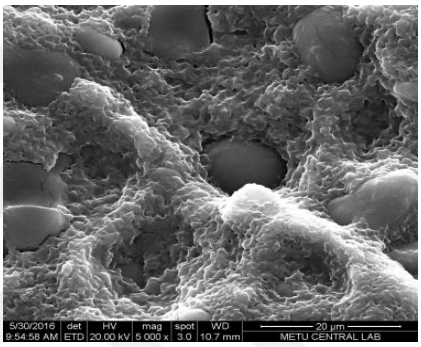
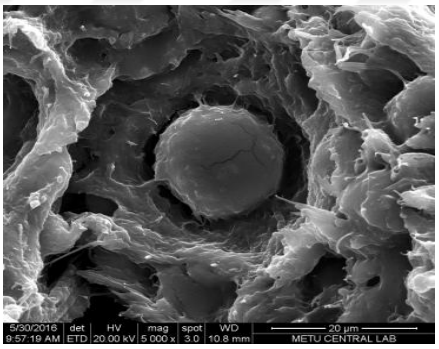
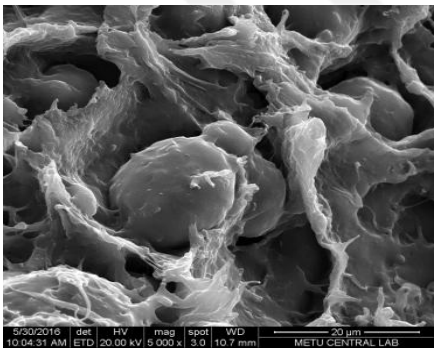
4.1.3. OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının morfolojik özellikleri

Saf PBAT ve OTPS'in darbe testi ile elde edilen kırılma yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz sonuçları Şekil 4.5'de gösterilmektedir.

PBAT	OTPS
	

Şekil 4.5. Saf PBAT ve OTPS polimerlerinin kırılma yüzey morfolojileri (büyütme x250)

Şekil 4.5'de görüldüğü gibi saf PBAT sünek bir polimer olması sebebi ile kırılma yüzeyinde plastik deformasyona bağlı kayma bantları görülmektedir. Ayrıca kırılma yüzeyi oldukça pürüzlüdür [55,56]. Saf OTPS'e ait kırılma yüzey morfolojisi incelendiğinde ise nişasta granüllerinin bir kısmının plastikleşerek sürekli bir faz oluşturduğu, ancak bazı granüllerin halen granüler yapıyı muhafaza ettiği görülebilmektedir. OTPS'de kırılma yüzeyi kırılgandır. % 1 oranında uyumlaştırıcı içeren OTPS/PBAT/Joncryl harmanlarının kırılma yüzey morfolojileri Şekil 4.6'de toplu halde gösterilmektedir. Farklı büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri ise EK-C kısmında verilmiştir.

KARIŞIMLAR	
%25 OTPS	**%25 OTPS + %1 Joncryl**
	
%50 OTPS	**%50 OTPS + %1 Joncryl**
	
%75 OTPS	**%75 OTPS + %1 Joncryl**
	

Şekil 4.6. OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının 5000 büyütmedeki yüzey morfolojileri

Şekil 4.6'da öncelikli olarak % 25 OTPS/PBAT SEM görüntüsü incelendiğinde OTPS parçacıklarının PBAT matrisi içerisinde dağıldığı görülmektedir. Kırılma şekli gevrektir. Artan büyütme oranlarına bakıldığında ise OTPS granüllerinin oldukça büyük olduğu ve PBAT matrisinden tamamen ayrılmış halde oldukları görülmektedir. Bu durum % 25 OTPS/PBAT karışımlarında, OTPS ve PBAT ara yüzey yapışmasının iyi olmadığını göstermektedir. % 25 OTPS/PBAT karışımlarına % 1 oranında uyumlaştırıcı ilavesi sonucu elde edilen görüntülere bakıldığında ise

OTPS parçacık boyutlarında az da olsa azalma olduğu görülebilmektedir. Aynı zamanda x5000 büyütmedeki görüntüler incelendiğinde OTPS/PBAT karışımlarında görülen OTPS granülleri ile PBAT matrisi arasındaki ayrılmış kısımların azaldığı görülmektedir. Buna rağmen % 1 uyumlaştırıcı ilavesi, % 25 OTPS/PBAT karışımlarının ara yüzey yapışmasının arttırılmasında etkili olmamıştır. Bu durum çalışmada ilerde gösterilecek olan mekanik özellikler ile de desteklenmektedir.

% 50 OTPS/PBAT karışımlarının SEM görüntüleri incelendiğinde, PBAT matrisi içerisinde bulunan OTPS granüllerinin daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum karışım içerisinde artan OTPS miktarından kaynaklanmaktadır. Matris ile OTPS parçacıkları arasındaki etkileşime bakıldığında, % 25 OTPS/PBAT karışımlarının ara yüzeylerinde görülen belirgin boşlukların çok az da olsa % 50 OTPS/PBAT karışımlarında azaldığı görülmektedir. Bu durum % 1 oranında uyumlaştırıcı ilavesinde daha net görülse de, mekanik özelliklerle beraber incelendiğinde ara yüzey yapışmasının % 50 OTPS/PBAT karışımlarında, % 25 OTPS/PBAT karışımlarına kıyasla daha zayıf olduğunu görülmüştür.

% 75 OTPS/PBAT karışımlarında ise faz dönüşümü olduğu düşünülmektedir. Bu yeni durumda PBAT tanecikleri OTPS matris içinde dağılmaktadır. Buna bağlı olarak kırılma sekli gevrekten süneğe geçmiştir. PBAT taneciklerinin OTPS matrise tutundukları arayüzeyde oluşan kayma bantlarından anlaşılabilmektedir. %1 oranında uyumlaştırıcı ilavesi ile PBAT'ni matrise daha iyi bağlandığı anlaşılmaktadır.

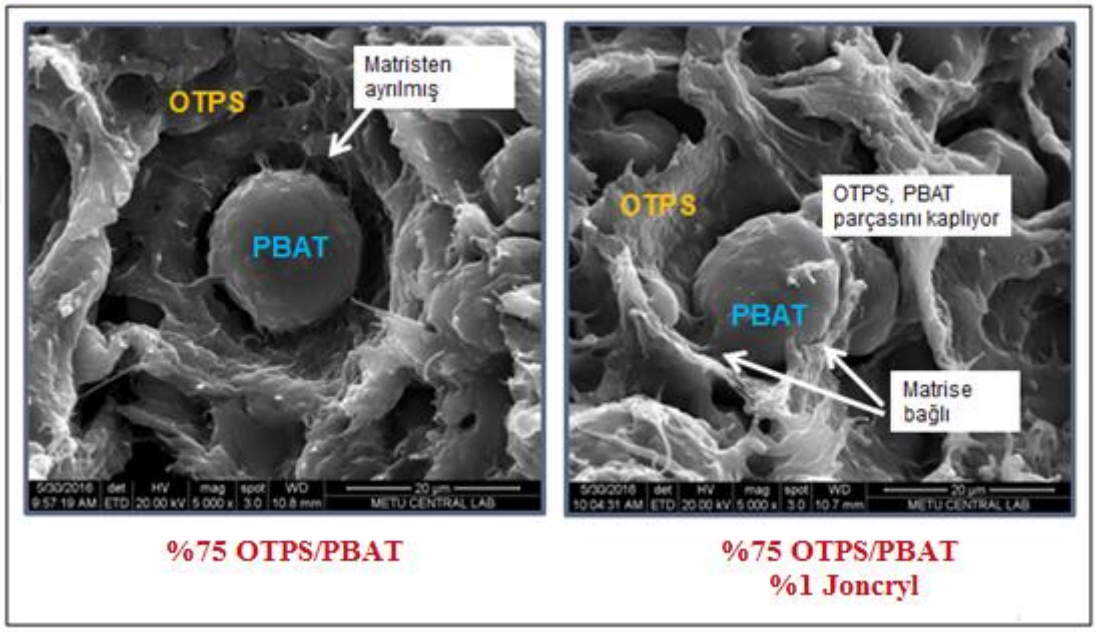
Burada artan OTPS miktarının OTPS/PBAT karışımlarına olan etkisini daha net anlayabilmek için dağılmış faz tane boyutları hesaplanmıştır (Tablo 4.1).

Tablo 4.1. SEM görüntülerinden elde edilen dağılan parçacık boyutu

Karışımlar	**Ortalama Parçacık Boyutu (D_{avg}) (µm)**	**Dağılan Faz**
%25 OTPS/PBAT	18,6±7,1	OTPS
%25 OTPS/PBAT+ %1 Joncryl	12,9±5,7	OTPS
%50 OTPS/PBAT	26,3±10,0	OTPS
%50 OTPS/PBAT+ %1 Joncryl	24,7±8,6	OTPS
%75 OTPS/PBAT	14,0±4,3	PBAT
%75 OTPS/PBAT+ %1 Joncryl	13,4±7,1	PBAT

SEM görüntüleri ve Tablo 4.1'deki veriler ele alındığında, % 25 OTPS içeren karışımlarda uyumlaştırıcı ilavesinin dağılan tanecik boyutunu azalttığı görülebilmektedir. Ayrıca hem % 50 hem de % 75 OTPS içeren karışımlarda ortalama tanecik boyutunda hafif bir düşme de gözlenmektedir.

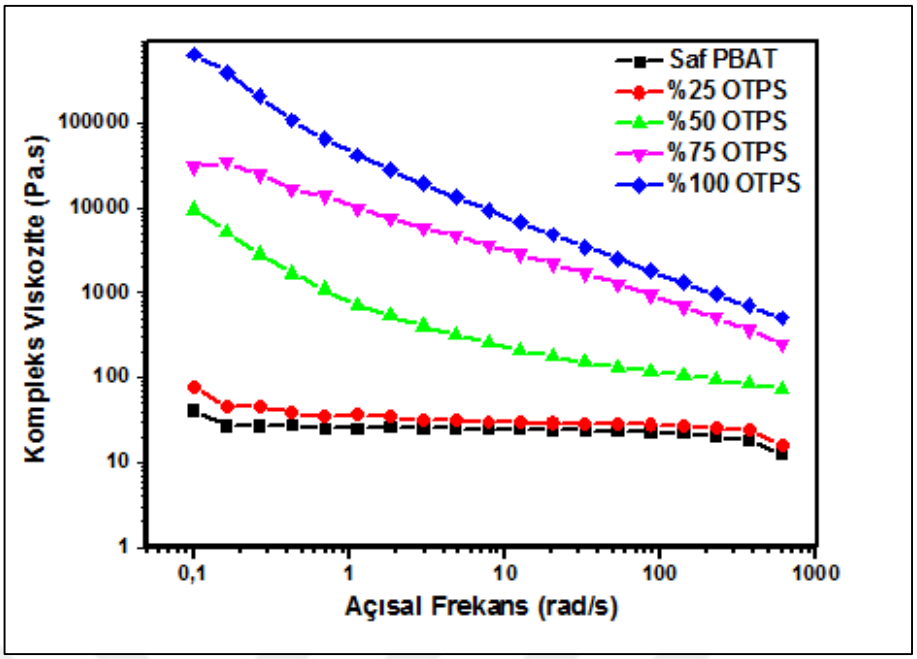
% 75 OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarına ait x5000 büyütmedeki SEM görüntülerinin detaylı incelemesi Şekil 4.7'de görülmektedir.



Şekil 4.7. %75 OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının x5000 büyütmedeki kırılma yüzey morfolojileri

4.1.4. OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının reolojik özellikleri

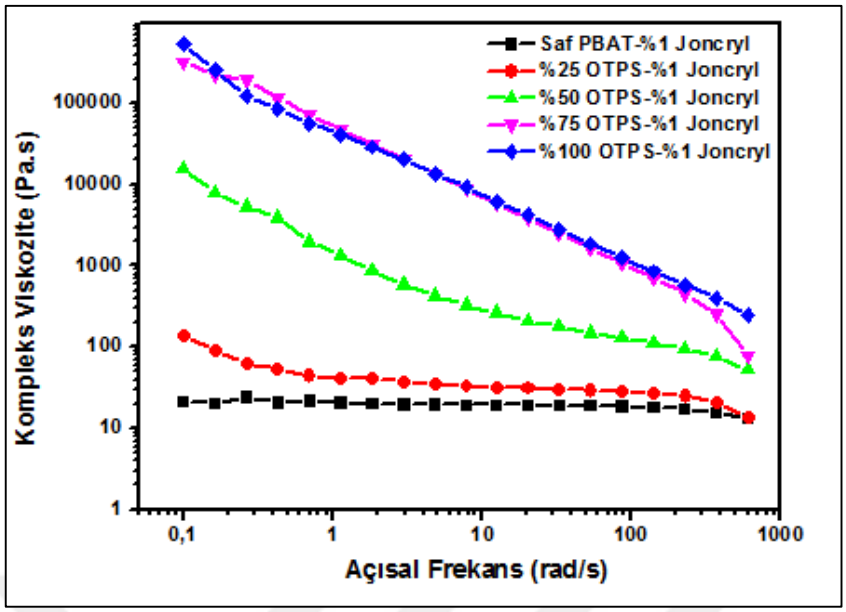
Reolojik analizler sonucu elde edilen OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının kompleks viskozite değerlerinin açısal frekans ile değişimi Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Uyumlaştırıcı içermeyen OTPS/PBAT karışımlarına ait kompleks viskozite değerlerinin açısal frekans ile değişimi

Bölüm 4.1.1'de düşey kuvvet ölçümleri eriyik viskozite değerleri ile ilişkilendirilmiş ve düşük viskoziteye sahip olan PBAT'nin reoloji analizleri ile de en düşük viskozite değerine sahip olduğu görülmüştür. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi uyumlaştırıcı içermeyen OTPS/PBAT karışımlarının viskozite değerlerinin saf PBAT ve saf OTPS arasında olduğu saptanmıştır. OTPS miktarının artması ile kompleks viskozite değerlerinin arttığı görülmüştür. Aynı zamanda saf OTPS ve % 50, % 75 OTPS/PBAT karışımlarının eriyik viskozitelerinde kayma incelmesinden dolayı bir düşüş görülmektedir [59].

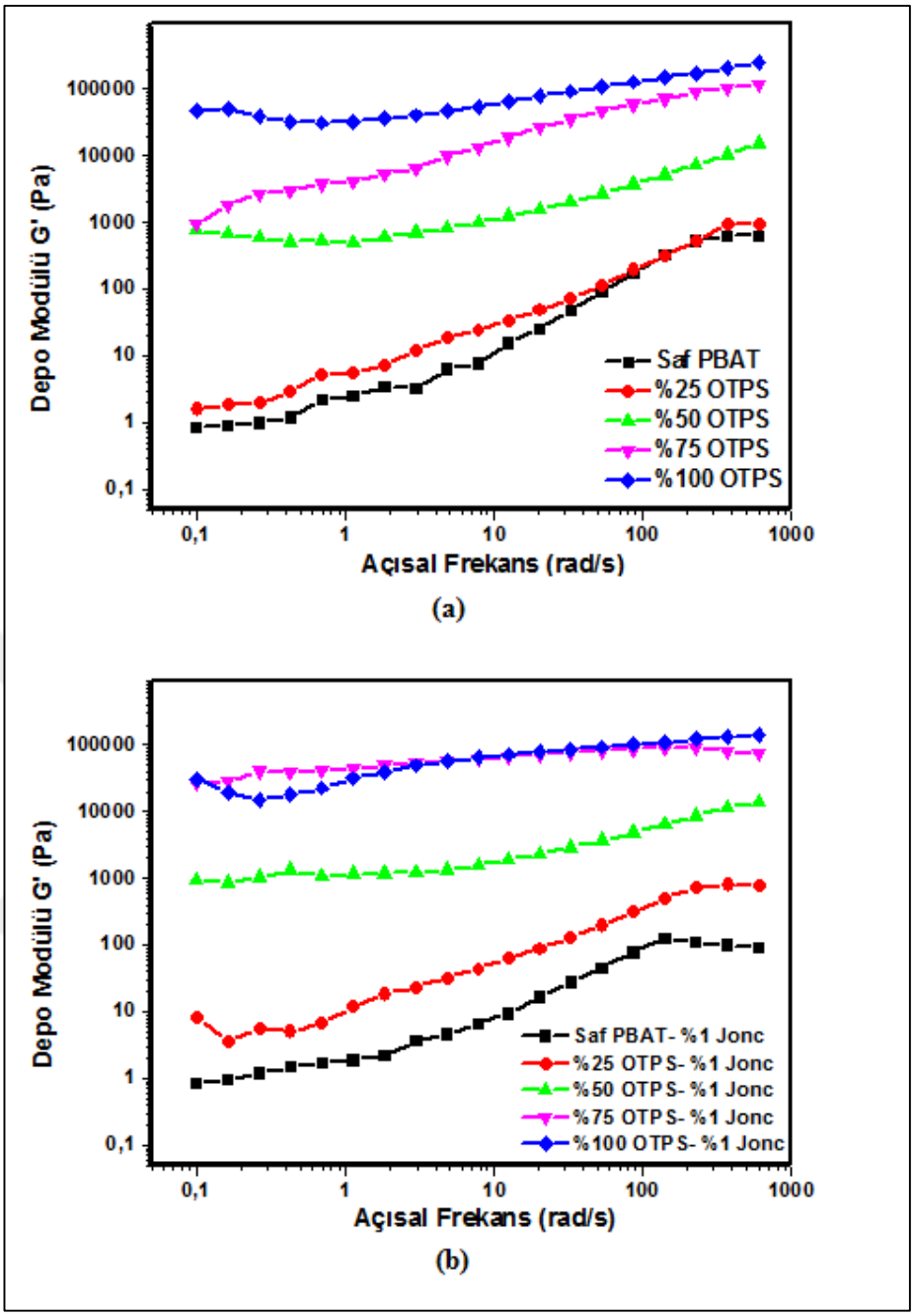
OTPS/PBAT karışımlarına ait kompleks viskozite eğrileri incelendiğinde, % 25 OTPS/PBAT karışımının saf PBAT eğrisine oldukça yakın olup benzer karakterde bir eğriye sahip olduğu görülmektedir. % 50 OTPS/PBAT eğrisi ise iki saf polimerin kompleks viskozite değerlerinin tam ortasında yer alırken % 75 OTPS/PBAT karışımlarına ait eğrinin saf OTPS eğrisine daha yakın ve benzer bir karakter sergilediği görülmektedir. Kısaca OTPS miktarının artması ile eğri karakterlerinin PBAT'den OTPS'ye doğru değiştiği gözlemlenmektedir. Bu durum artan OTPS miktarı ile PBAT'nin dağılan faz duruma geldiğini, bir diğer değişle faz dönüşümünün gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Ayrıca, bu bulgu Bölüm 4.1.2'de morfolojik özelliklerde belirtilen faz değişiminin bir kanıtı niteliğindedir.



Şekil 4.9. Uyumlaştırıcı içeren OTPS/PBAT karışımlarına ait kompleks viskozite değerlerinin açısal hız ile değişimi

Şekil 4.9'da % 1 oranında uyumlaştırıcı ilaveli karışımların kompleks viskozite değerlerinin açısal frekans ile değişimi gösterilmiştir. OTPS/PBAT karışımlarına benzer olarak OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının eriyik viskozite değerleri saf polimerler viskozitelerinin arasında yer almaktadır. Yine %50-%75 aralığında faz değişimi oluştuğu eğri karakterlerine bağlı olarak net bir şekilde görülmektedir. Ancak burada belirtilmesi gereken en önemli nokta uyumlaştırıcı ilavesi ile her bir karışımın viskozitesinin artış göstermiş olmasıdır. Maksimum artışlar ise düşük frekans değerlerinde görülmektedir. Uyumlaştırıcı varlığında viskozitede meydana gelen bu artış, iki polimer arasında uyumlaşmanın olması ve buna bağlı molekül ağırlığında oluşan artış ile açıklanabilir [60].

Şekil 4.10'da reolojik analizler sonucu elde edilen OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarına ait depo modülü grafikleri gösterilmektedir.



Şekil 4.10. Depo modülü değerlerinin açısal hız ile değişimi a) OTPS/PBAT, b) OTPS/PBAT/Joncryl

Karışımların depo modülü değerlerine bakıldığında, beklenildiği gibi artan frekans değerleri ile artış gösterdiği saptanmıştır. Kompleks viskozite değerlerinde görüldüğü gibi artan OTPS miktarı ile depo modülü değerleri de artış göstererek, OTPS/PBAT karışımlarının reolojik karakteri OTPS'e doğru kaymıştır. Uyumlaştırıcı ilavesi de kompleks viskozite verileri ile doğru orantılı olarak karışımların, uyumlaştırıcı olmayan karışımlara kıyasla daha yüksek depo modülü değerleri sergilediği

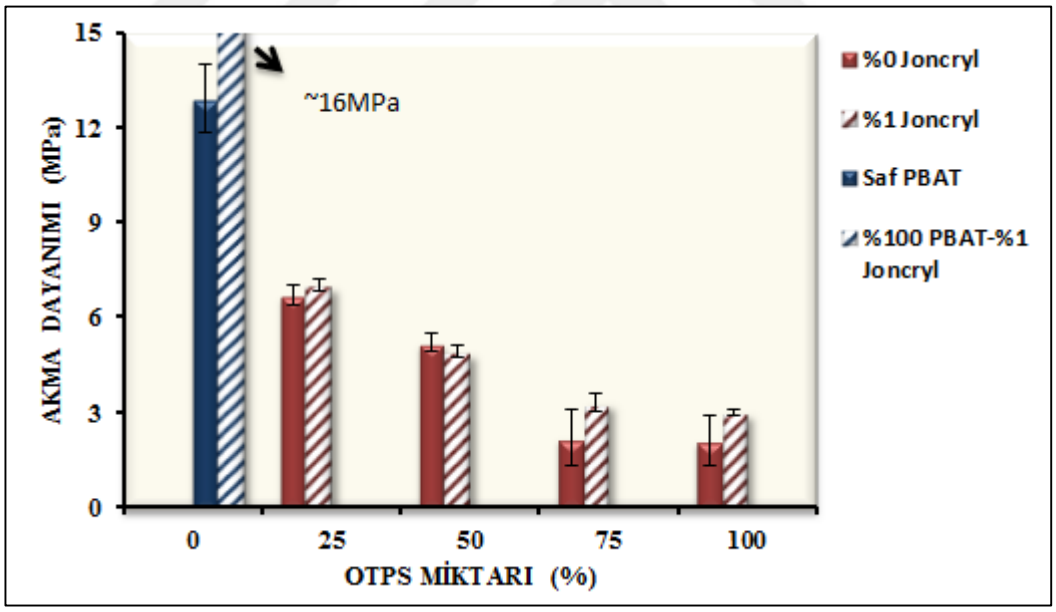
görülmüştür. Bu durum uyumlaştırıcı varlığında ara yüzey viskozitesinin artması ile açıklanabilir [60].

Tüm reolojik sonuçlar değerlendirildiğinde, morfolojik özelliklerde olduğu gibi %25, 50, 75 OTPS/PBAT karışımları içerisinde en yüksek viskozite artışı % 75 OTPS/PBAT karışımlarında görülmüştür. Aynı zamanda uyumlaştırıcı ilavesinin % 75 OTPS/PBAT karışımlarında daha etkili olduğu saptanmıştır.

4.1.5. OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının mekanik özellikleri

Çalışma kapsamında hazırlanan OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının mekanik özellikleri çekme ve darbe testleri ile belirlenmiştir.

Şekil 4.11'de karışımların çekme testleri sonucu elde edilen akma dayanımı değerleri gösterilmiştir.



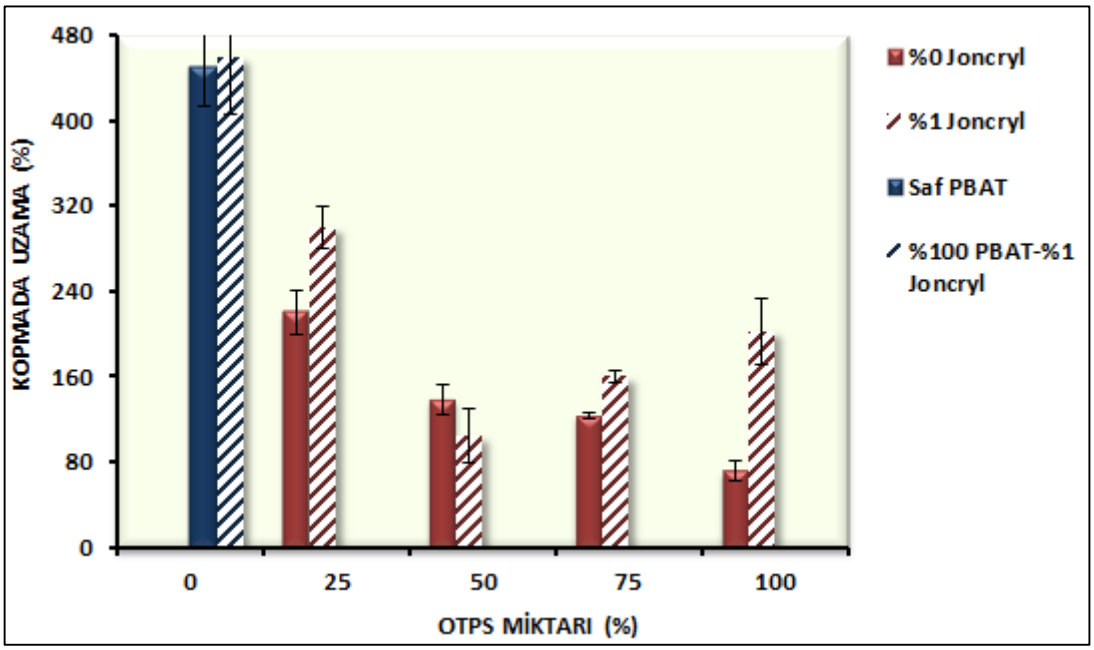
Şekil 4.11. Farklı oranlardaki OTPS/PBAT ve %1 oranında uyumlaştırıcı içeren OTPS/PBAT karışımlarının çekme dayanımı değerlerindeki değişim

Saf PBAT'nin akma dayanımı yaklaşık 12 MPa değerinde iken, saf OTPS'in ise daha kırılgan yapıya sahip olması nedeniyle çekme dayanımının oldukça düşük ve ~2 MPa civarındadır. Bundan dolayı tahmin edilebileceği gibi artan OTPS miktarı ile OTPS/PBAT karışımlarının akma dayanımlarının düştüğü saptanmıştır. Bu durum

aynı zamanda, hidrofilik termoplastik nişasta hidrofobik poli(bütilen adipat-ko-teraftalat) arasındaki zayıf ara yüzey etkileşimden de kaynaklanmaktadır [62].

Buna karşın OTPS/PBAT karışımlarına % 1 oranında uyumlaştırıcı ilavesi ile akma dayanımı değerlerinde artış görülmektedir. Bu artış % 25 OTPS/PBAT karışımında oldukça az olup, % 75 OTPS/PBAT karışımlarında uyumlaştırıcının etkisi net olarak görülmektedir. % 50 OTPS/PBAT karışımlarında ise belirgin bir değişim gözlenmemektedir. Bu durum morfolojik analiz sonuçlarında da görüldüğü gibi % 25 OTPS/PBAT karışımlarında uyumlaştırıcının ara yüzey etkileşimini sınırlı derecede etkilemesi ve % 50 OTPS/PBAT karışımlarında meydana gelen faz değişimi sebebi ile uyumlaşmanın etkili olmaması ile açıklanabilir. Aynı zamanda % 75 OTPS/PBAT karışımlarında, uyumlaştırıcı varlığında dağılan faz parça boyutunun küçük olması ve ara yüzey yapışmasının daha iyi olması sebebi ile akma dayanımı değerlerinin gelişmesine neden olduğu da sonuçların açıklanmasını sağlamaktadır [63].

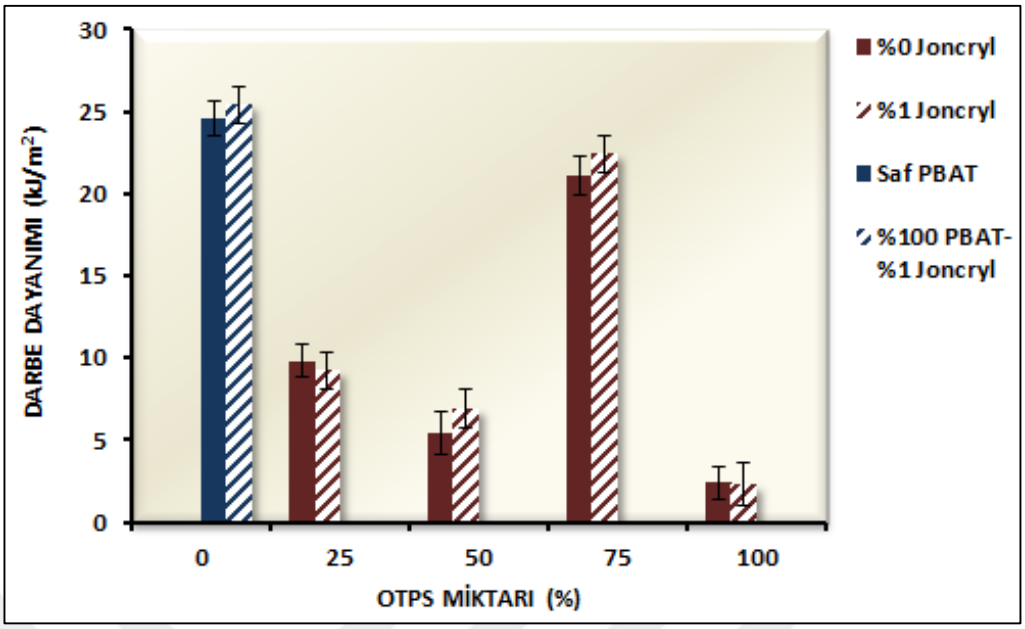
Akma dayanımlarındaki benzer durum, karışımların kopmada uzama değerlerinde de görülmektedir. Şekil 4.12'de karışımların çekme testi sonucu elde edilen kopmada uzama değerleri gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Farklı oranlardaki OTPS/PBAT ve %1 oranında uyumlaştırıcı içeren OTPS/PBAT karışımlarının kopmada uzama değerlerindeki değişim

Şekil 4.12'de görüldüğü üzere saf PBAT'nin kopmada uzama değeri yaklaşık % 450 iken saf OTPS'in kopmada uzama değeri % 80 civarındadır. Aynı zamanda OTPS miktarının artması ile OTPS/PBAT karışımlarının kopmada uzama değerleri dramatik olarak azalmaktadır. Bu durum yine esnek yapıdaki PBAT matrisi içerisine daha kırılgan yapıda OTPS ilavesinden kaynaklanmaktadır. SEM analizleri sonuçlarında da tartışıldığı üzere, OTPS/PBAT karışımlarında ara yüzey yapışmasının zayıf olması sebebi ile karışımlara ait düşük kopmada uzama değerleri elde edilmiştir. Uyumlaştırıcı ilavesinin ise OTPS/PBAT karışımlarının kopmada uzama değerlerinde kayda değer artışlara sebep olduğu görülmüştür. Bu artış, çekme dayanımında olduğu gibi küçük partikül boyutuna sahip olan % 25 ve % 75 OTPS/PBAT karışımlarında görülmektedir. Çekme dayanımına kıyasla % 25 OTPS/PBAT karışımlarının kopmada uzama değerleri uyumlaştırıcı varlığında oldukça artmıştır. Bu durum Joncryl varlığında dağılan fazın parçacık boyutunun azalması ve iki polimer arasındaki yüzey gerilimini düşürmesinden kaynaklanmaktadır. % 75 OTPS/PBAT karışımlarında ise ara yüzey yapışmasının daha iyi olması ile kopmada uzama değeri uyumlaştırıcı ilavesi ile artmıştır. Çünkü bilindiği üzere kopmada uzama değeri iyi ara yüzey yapışmaları ile artış göstermektedir. Bu durum SEM analizi tartışmaları ile de desteklenmektedir. Ancak bu iki karışımdaki artışa karşın % 50 OTPS/PBAT karışımlarının kopmada uzama değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Bu durum % 50 OTPS/PBAT karışımlarındaki büyük parçacık boyutlarının, iki faz arasındaki ara yüzey gerilimini arttırarak daha zayıf mekanik özelliklere neden olmasından dolayı gerçekleşmiştir. Zira SEM görüntülerinde, Joncryl varlığında iki faz arasındaki tutunmanın iyi olduğu görünse de büyük granül yapıları karışımlara zayıf özellikler kazandırmaktadır. Ayrıca bu durum OTPS miktarı olmak üzere birçok parametrenin etkisi ile de ilişkilendirilebilir [62, 65].

Karışımların, çentikli Izod darbe testi sonucu elde edilen darbe dayanımları değerleri Şekil 4.13'de gösterilmiştir.



Şekil 4.13. Farklı oranlardaki OTPS/PBAT ve %1 oranında uyumlaştırıcı içeren OTPS/PBAT karışımlarının darbe dayanım değerlerindeki değişim

Şekil 4.13 incelendiğinde OTPS ve PBAT'nin fiziksel özelliklerinden kaynaklı olarak darbe dayanım değerleri arasında oldukça fazla fark bulunmaktadır. PBAT'nin darbe dayanımı 24,6 kJ/m^2 iken OTPS darbe dayanımı 2,4 kJ/m^2'dir. % 25 ve % 50 OTPS/PBAT karışımlarına bakıldığında sırasıyla 9,8 kJ/ m^2 ve 5,4 kJ/ m^2 gibi kötü darbe sonuçlarına sahip oldukları görülmektedir. Bu nedenle karışımların darbe mukavemetinin OTPS içeriği arttıkça azaldığı saptanmıştır. Meydana gelen azalmanın olası nedeni OTPS'in artan miktarına bağlı olarak OTPS parçacık boyutunun artması ve OTPS'in eriyik viskozitesindeki düşüş gösterilebilir. % 25 ve % 50 OTPS/PBAT karışımlarında oluşan durumun aksine, OTPS oranı kütlece % 75'e kadar yükseldiğinde harmanların darbe mukavemeti oldukça artmıştır. Yapılan bazı araştırmalarda karışımların darbe mukavemetinin iyi olmasının, küçük partikül boyutu ve homojen dağılımın etkili olduğu söylenmektedir [17]. Bu durum da SEM analizlerinde de görüldüğü gibi parçacık dağılımının % 75 OTPS/PBAT karışımlarında daha küçük ve homojen olması % 75 oranındaki OTPS/PBAT harmanlarının darbe mukavemetinin artmasına sebep olmuştur.

Joncryl ile uyumlaştırılan harmanlarda, uyumlaştırıcı ilavesi % 25 OTPS/PBAT karışımlarının darbe dayanım değerlerinde belirgin bir etki göstermemiştir. % 50 ve % 75 OTPS/PBAT karışımlarında ise Joncryl varlığında, darbe dayanım değerlerinde artış olduğu saptanmıştır. Bu durum boyut dağılımının, OTPS/PBAT karışımlarında

uyumlaştırıcı ilavesi ile daha homojen olduğu anlamına gelmektedir ki SEM görüntülerinde (Şekil 4.4) % 50 ve % 75 OTPS/PBAT harmanlarının parçacık boyutunun, matris içerisinde homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Buda, harmanların darbe mukavemetine pozitif etki sağlayan, OTPS ve PBAT arasında iyi bir ara yüzey etkileşimi olduğunu gösterir.

4.1.6. OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının termal özellikleri

Çalışma kapsamında hazırlanan OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

Karışımların DSC analizleri sonucunda elde edilen camsı geçiş ve erime sıcaklıkları Tablo 4.2'de gösterilmiştir. DSC analizi ile elde edilen eğriler ise EK-D'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Uyumlaştırılmış veya uyumlaştırılmamış OTPS/PBAT karışımlarının DSC analizi sonuçları

Karışımlar	Uyumlaştırıcı Oranı (%)	$T_{g\ (yumusak)}$ (°C)	$T_{g\ (sert)}$ (°C)	$T_{m(PBAT)}$ (°C)
%100 PBAT	0	-32,9	32,2	117,7
%25 OTPS/PBAT		-31,5	39,1	114,9
%50 OTPS/PBAT		-25,7	39,0	113,7
%75 OTPS/PBAT		-21,1	23,2	-
%100 OTPS		-	-	-
%100 PBAT	1	-36,9	38,8	122,2
%25 OTPS/PBAT		-32,1	40,6	115,4
%50 OTPS/PBAT		-34,9	34,7	114,7
%75 OTPS/PBAT		-26,5	34,6	-
%100 OTPS		-	-	-

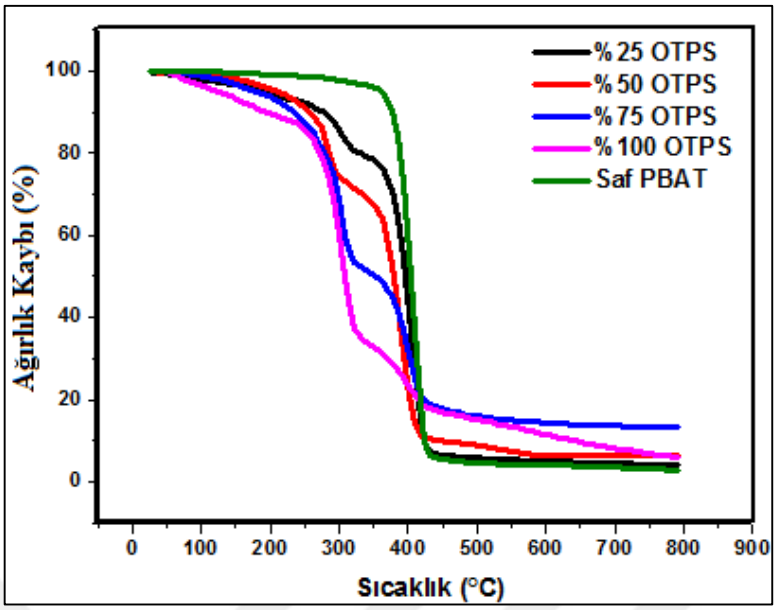
Tablo 4.2'de OTPS/PBAT harmanlarının DSC analizleri sonucu elde PBAT'nin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) incelendiğinde, PBAT'nin sert ve yumuşak segmentelerinden kaynaklı olarak iki farklı T_g değerine sahip olduğu görülmektedir. Saf PBAT'nin adipat kısmının oluşturduğu yumuşak segmentin T_g değeri eksi değerlerde olup yaklaşık -33°C ve bütilen teraftalat kısmının oluşturduğu sert

segmentin T_g değeri ise ~32°C'dir. PBAT'nin erime sıcaklığı ise 118°C olarak kaydedilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere çalışılan ısıtma hızında OTPS'e ait T_g değeri ölçülememiştir. Aynı zamanda OTPS'in plastikleştirici varlığında amorf yapısının daha da artmasından dolayı bir erime sıcaklığı kaydedilememiştir. OTPS/PBAT harmanlarının T_g değerlerine bakıldığında, OTPS miktarının % 25 ve % 50 oranlarında eklenmesi karışımların T_g değerini arttırmıştır. Bu durum OTPS granüllerinin büyük olması ve OTPS yüzeyi ile PBAT matrisi arasındaki etkileşimin sınırlı olması ve aynı zamanda nişasta moleküllerinin PBAT zincirlerinin hareketliliğini önlemesi sebebi ile T_g değerini arttırıcı etki göstermesi ile açıklanabilir [61]. OTPS miktarı % 75'e çıktığında ise PBAT'nin hard segmentine ait T_g değerinin bir anda düştüğü görülmektedir. Bu düşüş OTPS'in PBAT'nin hard segmenti ile daha uyumlu olması ve % 75 oranında azalan parçacık boyutu ile iki faz arasındaki etkileşiminin artması şeklinde yorumlanabilir.

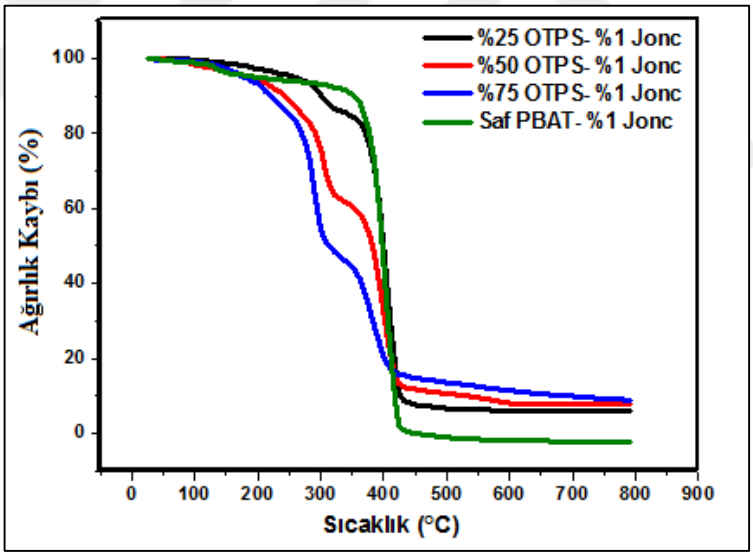
Karışımlara uyumlaştırıcı ilavesinde ise, T_g değerinin % 25 ve % 50 OTPS/PBAT karışımlarında arttığı görülmektedir. Bu durum uyumlaştırıcının bu iki karışımda ara yüzey etkileşimine çok fazla etkisinin olmadığı ve Joncryl'in fonksiyonel gruplarının PBAT'nin -OH grupları ile kuvvetli bağ yapması ile açıklanabilir. % 75 OTPS/PBAT karışımlarındaysa T_g değerinde yeniden düşüş meydana geldiği saptanmıştır. Dolayısıyla OTPS ve PBAT arasındaki etkileşimin % 75 OTPS/PBAT karışımlarında, uyumlaştırıcının da etkisi ile daha da arttığı söylenebilir [17].

DSC analizinde elde edilen erime sıcaklıklarına (T_m) bakıldığında ise, hem OTPS miktarındaki artış hem de Joncryl ilavesinin karışımların T_m değerlerinde bariz bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Karışımların TGA analizleri sonucunda elde edilen bozunma eğrilerine ait grafik Şekil 4.14 ve 4.15'de gösterilmiştir.



Şekil 4.14. Uyumlaştırıcı içermeyen OTPS/PBAT karışımlarına ait TGA eğrileri



Şekil 4.15. %1 oranında uyumlaştırıcı ilave edilen OTPS/PBAT karışımlarına ait TGA eğrileri

Hem uyumlaştırıcı içermeyen OTPS/PBAT karışımlarının hem de uyumlaştırıcı içeren OTPS/PBAT karışımlarının TGA eğrilerine bakıldığında, PBAT'nin tek basamaklı bir bozunma sergileyerek, 400°C'de bozunma gösterdiği görülmektedir. Bunun yanında saf OTPS ve OTPS/PBAT karışımlarının bozunmasının 3 basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Yaklaşık 130°C'lerde gerçekleşen ilk basamak su kaybına karşılık gelirken, 280-300°C arasında oluşan ikinci bozunma basamağı

gliserol ve nişasta moleküllerinin bozunma sıcaklıklarını temsil etmektedir [61]. Son basamak ise kısmen bozunmuş nişasta oksidasyonuyla PBAT matrisinin bozunma sıcaklığına karşılık gelmekte olup, ~400°C'lerde gerçekleşmektedir.

Saf OTPS gibi OTPS/PBAT karışımlarının da benzer olarak 3 aşamada bozunma profili göstermesine rağmen farklı oranlardaki karışımlarda bu sıcaklıkların değişkenlik gösterdiği saptanmıştır. Bu durum su kaybını temsil eden ilk bozunma sıcaklığı için, karışımlar içerisindeki hidrofilik özellikteki nişasta moleküllerinin su varlığında sergilediği kuvvetli hidrojen bağları, buna karşın karışımlardaki hidrofobik yapıdaki PBAT'nin su ile etkileşiminin zayıf olması ile açıklanabilir. Aynı zamanda PBAT'nin aksine karışımlarda görülen iki farklı bozunma aşaması, diğer bileşenlerin PBAT matrise ilavesinin PBAT'nin bozunma mekanizmasını etkilemesinden kaynaklı olduğu söylenebilir [68].

TGA analizi sonucu test edilen örneklerin sonuçlarının daha iyi değerlendirilmesi için karışımların sırasıyla % 10 ve % 90 kütle kaybındaki bozunma sıcaklıkları ve makzimum bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ise Tablo 4.3'de gösterilmiştir.

Tablo 4.3. OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının TGA analiz sonuçları

Karışımlar	Uyumlaştırıcı Oranı (%)	T_{10} (°C)	T_{max} (°C)	T_{90} (°C)	Kül Miktarı (%)
%100 PBAT		376,1	402,3	423,5	2,9
%25 OTPS/PBAT		276,7	402,3	429,1	4,1
%50 OTPS/PBAT	**0**	256,9	389,8	443,6	6,5
%75 OTPS/PBAT		234,2	293,7	-	13,2
%100 OTPS		195,3	286,2	641,9	5,9
%100 PBAT		352,8	398,3	418,1	1,0
%25 OTPS/PBAT		300,8	402,2	428,2	7,0
%50 OTPS/PBAT	**1**	243,5	382,7	533,9	5,1
%75 OTPS/PBAT		222,3	385,7	684,2	8,8
%100 OTPS		-	-	-	-

Tablo 4.3 incelendiğinde ilk olarak PBAT'nin maksimum bozunma sıcaklığı 400°'lerde iken OTPS'in bozunma sıcaklığının yaklaşık 390°C civarında olduğu görülmektedir. Bozunma sıcaklıkları arasındaki bu fark, karışımların termal

dayanımının artan OTPS miktarı ile azalmasına neden olmaktadır [61]. Ancak % 90 kütle kaybındaki sıcaklıklara bakıldığında artan OTPS miktarı ile bozunma sıcaklıklarının oldukça arttığı görülmektedir. Bu durum yüksek sıcaklık proseslerinde okside nişastanın harmanlarda kullanımının termal dayanımı arttırdığını gösterir.

OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının TGA sonuçlarına bakıldığında ise öncelikle % 100 OTPS'e uyumlaştırıcı ilavesi ile TGA analizinin gerçekleştirilemediği görülmektedir. Bu durumun yüksek sıcaklıklarda okside nişasta ve Joncryl arasında meydana gelen kimyasal etkileşimlerden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Joncryl'in % 100 PBAT'nin maksimum bozunma sıcaklığını yaklaşık 2°C kadar düşürdüğü görülürken, % 25 ve % 50 OTPS/PBAT karışımlarının maksimum bozunma sıcaklıklarına bir etki etmediği görülmektedir. Bu durumda uyumlaştırıcı ilavesinin %50 oranında kullanılan OTPS miktarına kadar, karışımların termal kararlılığına bir etkisi olmadığı söylenebilir. Ancak yine % 90 kütle kaybındaki bozunma sıcaklıklarının hem OTPS miktarı hem de uyumlaştırıcı ilavesi ile oldukça arttığı gözlerden kaçmamıştır. Tüm bunların yanı sıra % 75 OTPS/PBAT/Joncryl karışımı incelendiğinde, uyumlaştırıcı ilavesinin karışımın maksimum bozunma sıcaklığını ~100°C kadar arttırdığı görülmektedir. Yani % 75 OTPS/PBAT karışımlarının termal kararlılığı uyumlaştırıcı ilavesi ile oldukça artmıştır. Bu durum morfolojik, reolojik ve mekanik özellikler ile elde edilen sonucu destekleyici niteliktedir. Çünkü ara yüzey yapışmasında meydana gelen iyileşme % 75 oranındaki karışımların tüm özelliklerinde iyileşmeye sebep olmaktadır. Sonuçlarda artan kül miktarlarına bakılacak olursa; hem uyumlaştırıcı ilavesiz hem de uyumlaştırıcı ilaveli karışımlarda OTPS miktarının artması ile kül miktarı oranının giderek arttığı görülmektedir. Bu durum ise karbonhidrat olan nişastanın daha yüksek kül miktarına sebep olması ile açıklanabilir [30, 61, 68].

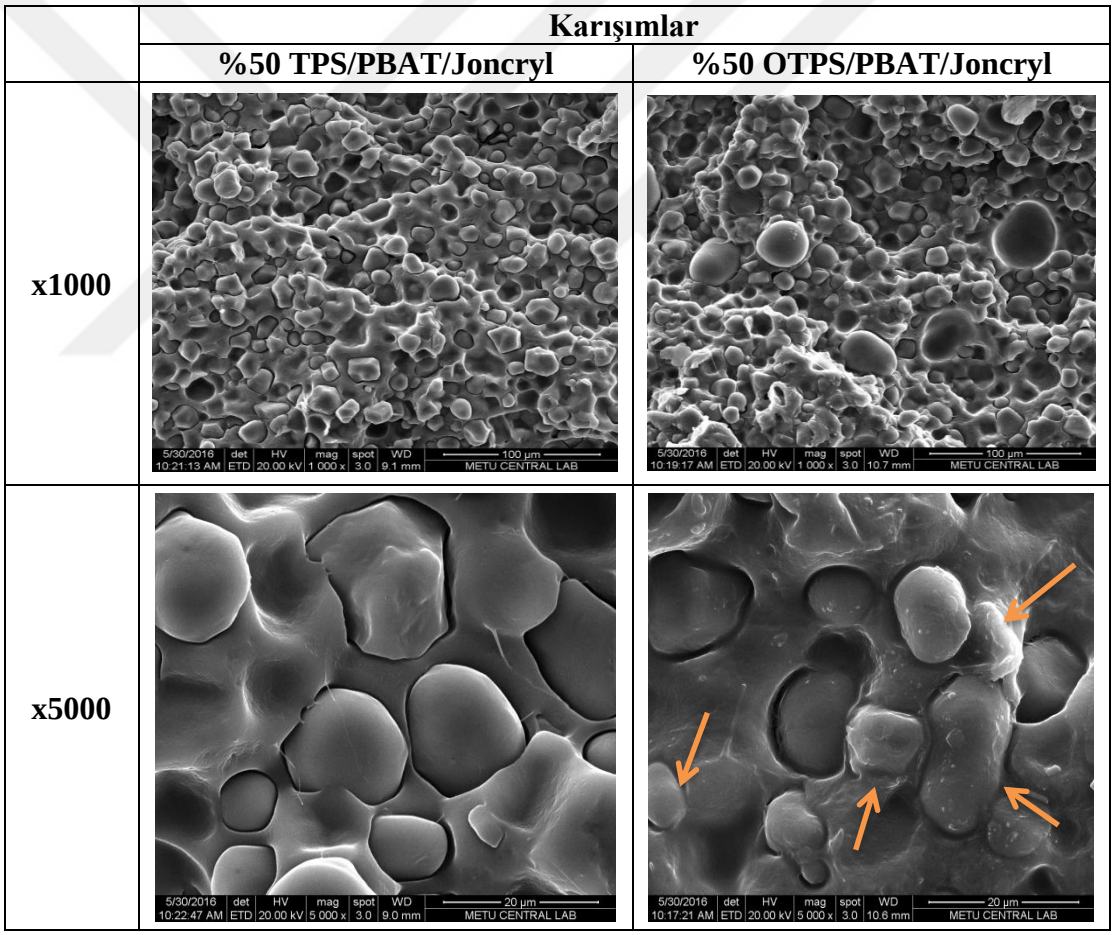
4.2. Uyumlaştırıcı Miktarının %50 OTPS İçeren OTPS/PBAT Karışımlarına Etkisi ve Bu Karışımların Özelliklerinin TPS/PBAT Karışımlarının Özellikleri ile Kıyaslanması

Çalışmanın bu kısmında uyumlaştırıcı olarak seçilen Joncryl miktarının OTPS/PBAT karışımlarının özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Kütlece %2, 3, 5 oranlarında uyumlaştırıcı seçilen % 50 OTPS/PBAT karışımlarına eklenmiştir. Aynı zamanda

seçilen % 50 TPS/PBAT karışımlarına da aynı oranlarda uyumlaştırıcı ilave edilmiş ve OTPS/PBAT karışımları ile özellikleri kıyaslanmıştır.

4.2.1. Seçilen OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarının morfolojik özellikleri

% 50 oranlarında hazırlanan OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarına, kütlece % 3 oranında uyumlaştırıcı ilavesi ile hazırlanan OTPS/PBAT/Joncryl ve TPS/PBAT/Joncryl karışımlarının çentikli Izod darbe testi sonucu elde edilen kırılmış yüzeylerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz sonuçları Şekil 4.16'de gösterilmektedir.



Şekil 4.16. Kütlece %3 oranında uyumlaştırıcı içeren %50 OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarının yüzey morfolojileri

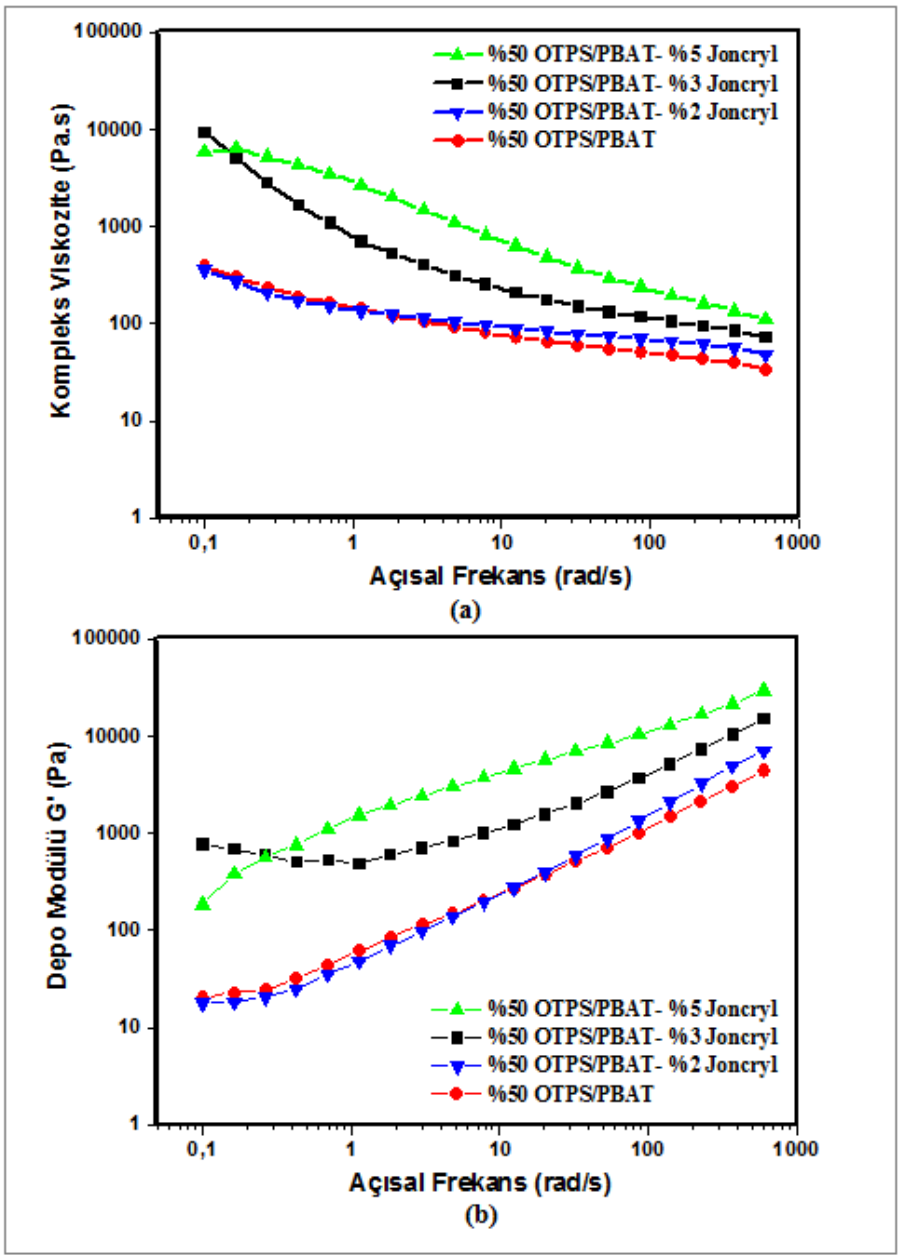
Şekil 4.16'da görüldüğü üzere, % 50 OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarının kıyaslanması için kütlece % 3 uyumlaştırıcı ilaveli karışımların SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Öncelikle TPS/PBAT/Joncryl karışımları incelendiğinde, TPS

granüllerinin darbe altında kolaylıkla PBAT fazından ayrıldığı görülmektedir. Her iki faz arasında görülen siyah halkalar (boşluklar) zayıf arayüzeyin bir sonucudur. Hidrofilik yapıdaki TPS fazı hidrofobik yapıdaki PBAT fazından tamamen ayrılmış ve uyumlaştırıcı ilavesi TPS/PBAT karışımlarında fazlar arası ayrımı iyileştirmede aktif rol oynayamamıştır. Bu durumda TPS ile PBAT arasındaki ara yüzey etkileşiminin, uyumlaştırıcı varlığında dahi zayıf olduğu söylenebilir. OTPS/PBAT karışımlarına bakıldığında TPS/PBAT karışımlarının aksine OTPS granüllerinin matris ile çevrelendiği görülmektedir. Bu durum ise Şekil 4.16'da OTPS/PBAT/Joncryl SEM görüntüsünde ok ile belirtilerek gösterilmiştir. Böylece daha düşük hidrofilik yapıya sahip OTPS ile hazırlanan OTPS/PBAT karışımlarında, uyumlaştırıcı varlığında faz dağılımının ve ara yüzey yapışmasının nispeten daha iyi olduğu saptanmıştır [70,71]. SEM analizleri sonucu elde OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımları arasında görülen ara yüzey etkileşim farklılıkları, çalışmanın ileriki kısımlarında incelenen reolojik ve termal özellikler ile de desteklenmektedir.

4.2.2. Seçilen OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarının reolojik özellikleri

Reolojik analizler sonucu elde edilen, kütlece %2, 3, 5 uyumlaştırıcı içeren % 50 OTPS/PBAT karışımlarının kompleks viskozite ve depo modülü değerlerinin frekans ile değişimi Şekil 4.17'de gösterilmiştir.

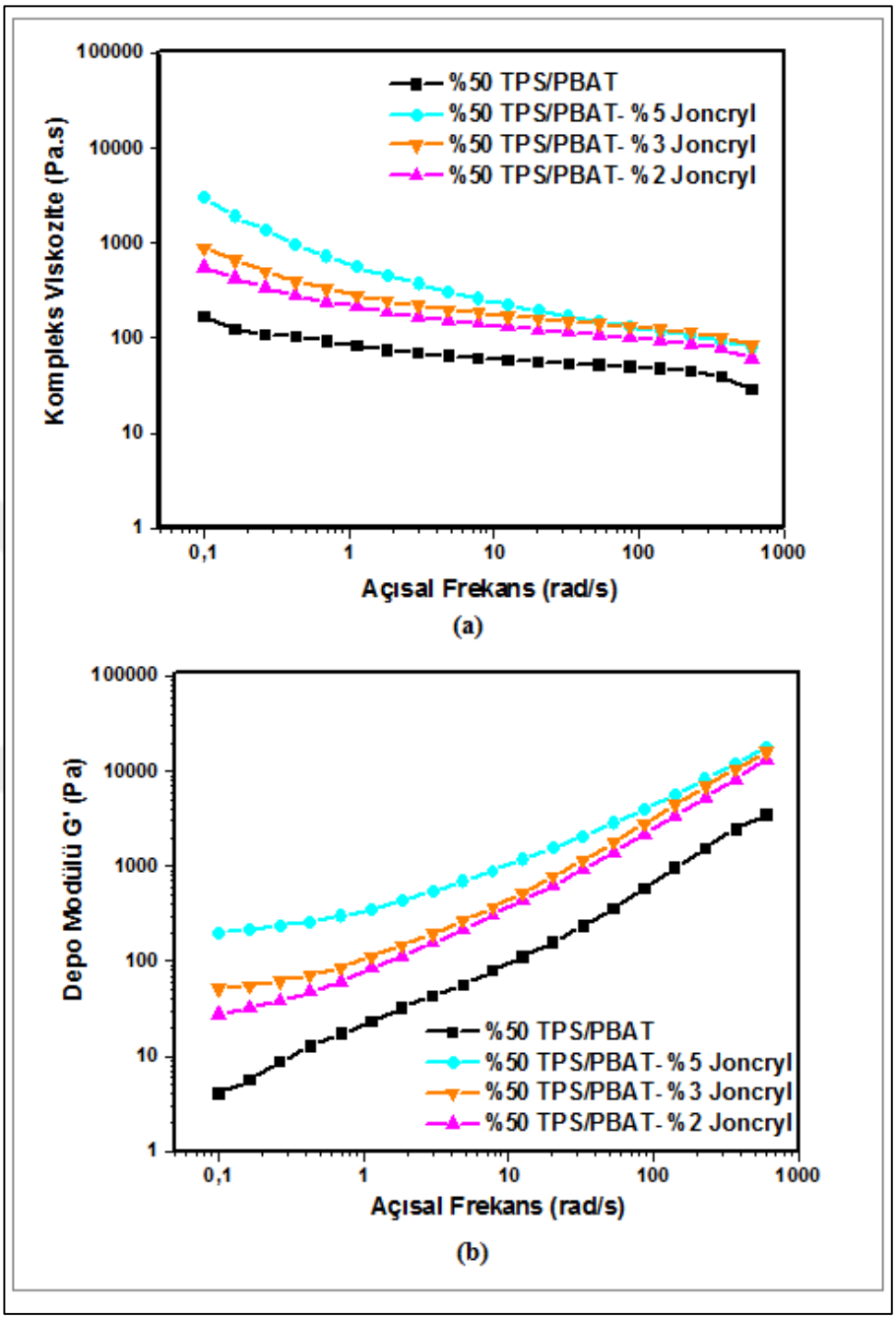
Şekil 4.17 incelendiğinde, uyumlaştırıcı miktarının OTPS/PBAT karışımlarında ciddi farklılıklara neden olduğu görülmektedir. Şekil 4.17 (a)'da gösterilen kompleks viskozite grafiğine bakıldığında uyumlaştırıcı miktarının kütlece % 2 oranından % 5 oranına kadar arttırılması OTPS/PBAT karışımlarının viskozite değerlerini arttırmaktadır. Ancak düşük oranda uyumlaştırıcı ilavesi, viskozite düşüşüne neden olmaktadır. Viskozitede meydana gelen bu düşüş, kullanılan uyumlaştırıcı ilavesinin karışımların uyumlaşmasında etkin bir yol oynamamasına neden olması ve molekül ağırlığını düşürmesi ile yorumlanabilir. Buna karşın % 5 oranında uyumlaştırıcı ilavesinin % 50 OTPS/PBAT karışımının kompleks viskozite değerini oldukça arttırdığı ve en yüksek artışın düşük frekanslarda olduğu görülmektedir. Böylece uyumlaştırıcının %5 oranında kullanımı Şekil 4.16'de de görüldüğü gibi iki polimer arasındaki uyumlaşmayı arttırdığını ve buna bağlı olarak da molekül ağırlığı artışından kaynaklı vizkozite artışına neden olduğunu gösterir.



Şekil 4.17. OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının a) Kompleks Viskozite değerlerinin açısal hız ile değişimi, b) Depo modülü değerlerinin açısal hız ile değişimi

Uyumlaştırıcı ilavesinin etkisinin kompleks viskozite verileri ile doğru orantılı olarak Şekil 4.17(a)'da gösterilen depo modülü değerlerinde de benzer durum sergilediği görülmüştür. % 2 ve % 3 oranında kullanılan Joncryl, karışımların depo modülü değerini düşürürken, % 5 oranında ilave edilen uyumlaştırıcının depo modülü değerini arttırdığı görülmektedir. Bu durum kütlece % 5 oranında uyumlaştırıcı varlığında ara yüzey viskozitesinin artması ile açıklanabilir [60].

% 50 oranlarında hazırlanan TPS/PBAT/Joncryl karışımlarına ait kompleks viskozite ve depo modülü değerleri Şekil 4.18'de gösterilmektedir.



Şekil 4.18. TPS/PBAT/Joncryl karışımlarına ait (a) Kompleks viskozite değerlerinin (b) Depo modülü değerlerinin açısal hız ile değişimi

Şekil 4.18 incelendiğinde % 50 oranlarında hazırlanan TPS/PBAT karışımlarının %2, 3, 5 oranlarında uyumlaştırıcı ilavesi ile OTPS/PBAT karışımlarına benzer sonuçlar sergilediği görülmektedir. TPS/PBAT karışımlarının kompleks viskozite değeri

uyumlaştırıcı oranı arttıkça artmaktadır. Bu durumda OTPS kullanımının TPS/PBAT karışımlarında olduğu gibi reolojik olarak aynı etkiyi sergilediği görülmüştür. Yani hem TPS/PBAT hem de OTPS/PBAT karışımlarında uyumlaştırıcı oranının arttırılması karışımların viskozitesini arttırarak, ara yüzey yapışmasının arttığını göstermektedir.

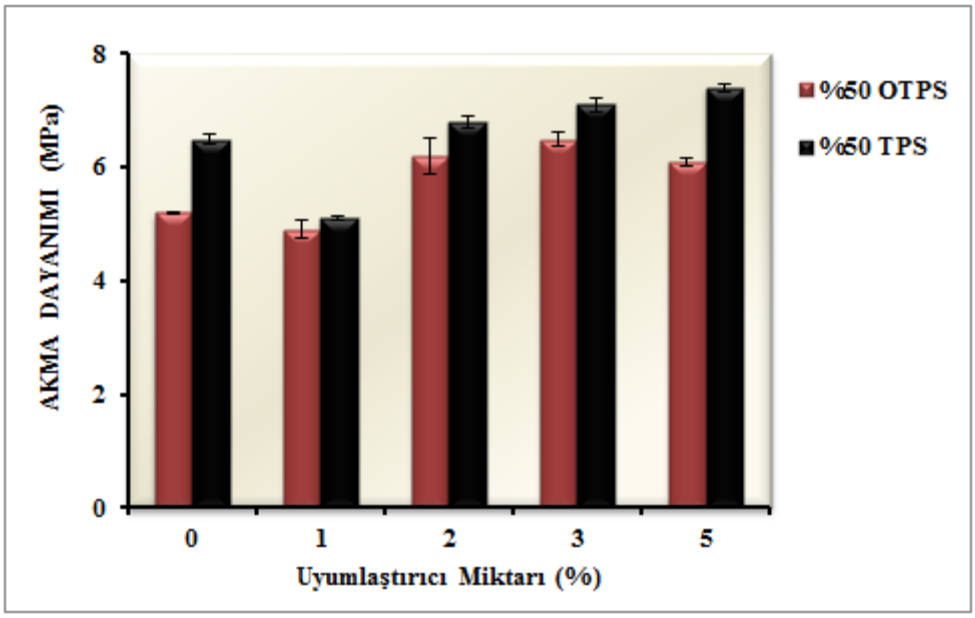
Benzer durum Şekil 4.18(b)'de gösterilen TPS/PBAT/Joncryl karışımlarına ait depo modülü grafiğinde de görülmektedir.

4.2.3. 50% OTPS/PBAT ve 50% TPS/PBAT karışımlarının mekanik özellikleri

Çalışma kapsamında hazırlanan OTPS/PBAT/Joncryl ve TPS/PBAT/Joncryl karışımlarının mekanik özellikleri çekme ve darbe testleri ile belirlenmiştir.

Karışımların çekme testi sonucu elde edilen akma dayanımı değerlerindeki değişim Şekil 4.19'da gösterilmektedir.

Şekil 4.19 incelendiğinde, uyumlaştırıcı ilavesi olmayan OTPS/PBAT karışımının akma dayanımı değerinin yaklaşık 5 MPa değerinde olduğu ve uyumlaştırıcı ilavesi ile karışımın akma dayanımı değerinin arttığı görülmektedir. Kütlece % 2 ve % 5 uyumlaştırıcı ilavesi ile OTPS/PBAT karışımının akma dayanımı değeri sırasıyla 6,2 ve 6,1 MPa ölçülürken, en yüksek akma dayanımı değeri % 3 yükleme oranında ve 6,5 MPa'da değerinde elde edilmiştir. Bilindiği üzere mekanik özelliklerin kontrolünde ara yüzey yapışması etkin bir rol oynamaktadır. Bu durumda % 50 OTPS/PBAT karışımlarının uyumlaştırıcı varlığında ara yüzey yapışmasının iyileştiği ve OTPS ile PBAT arasında meydana gelen ara yüzey etkileşiminin uyumlaştırıcı miktarı ile değişkenlik gösterdiği söylenebilir [63, 72].



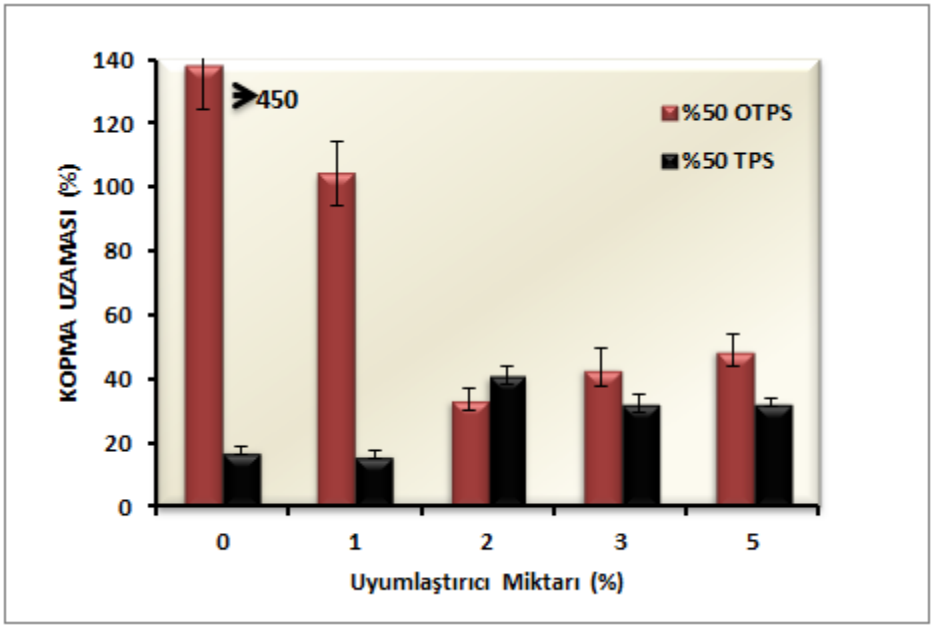
Şekil 4.19. OTPS/PBAT/Joncryl ve TPS/PBAT/Joncryl karışımlarına ait akma dayanımı değerleri

Şekil 4.19'a bakıldığında öncelikli olarak, % 50 TPS/PBAT karışımlarının akma dayanımı değerlerinin de uyumlaştırıcı ilavesinin artması ile artış gösterdiği görülmektedir. OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımları kıyaslandığında, seçilen % 50 oranında, termoplastik nişasta ile hazırlanan karışımların okside nişasta ile hazırlanan karışımlara oranla daha yüksek akma dayanımı değerlerine sahip olduğu görülmektedir. % 50 OTPS/PBAT akma dayanımı değeri ~5MPa iken % 50 TPS/PBAT karışımına ait bu değer 6,5 MPa olarak ölçülmüştür. Ancak iki karışım arasında görülen akma dayanımı değerindeki bu fark, uyumlaştırıcının % 2 ve % 3 oranlarında ilavesi ile azalmaktadır. Uyumlaştırıcı miktarının kütlece % 5 çıkarılması ile ise OTPS/PBAT karışımlarının akma dayanımı değeri yeniden düşüş gösterirken, TPS/PBAT karışımlarına ait akma dayanımı artış göstermektedir. Bu durum uyumlaştırıcı miktarının aynı oranda hazırlanan OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarının özelliklerinde farklı etkiler yarattığını göstermektedir.

Uyumlaştırıcı ilaveli ve ilavesiz olarak hazırlanan OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarının çekme testi sonucu elde edilen kopma uzaması değerleri Şekil 4.20'de gösterilmektedir.

Şekil 4.20'ye bakıldığında, uyumlaştırıcı ilavesin % 50 OTPS/PBAT karışımının kopma uzaması değerinin yaklaşık % 140 olduğu, uyumlaştırıcı ilavesi ile bu değerin önce düştüğü daha sonra yeniden artmaya başladığı görülmektedir. Bu durum

PBAT'nin OTPS/PBAT fazında uyumlaştırıcı yokken sürekli faz olmasından ve uzamasının daha rahat olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca kopmada uzama değerinin iki faz arasındaki ara yüzey etkileşimi ile bağlantılı olduğu düşünülürse, öncelikle % 50 OTPS/PBAT karışımlarındaki büyük parçacık boyutlarının, iki faz arasındaki ara yüzey gerilimini arttırarak daha zayıf mekanik özelliklere neden olduğu söylenebilir. Aynı zamanda uyumlaştırıcı ilavesi ile PBAT-g-OTPS yapıları meydana gelmekte ve OTPS'in az uzama etkisi PBAT'nin de uzamasını etkileyerek kopmada uzama değerini düşürmektedir. Bu sebeple de uyumlaştırıcı ilavesi ile uzamalarda düşmeler görülmektedir [62, 65]. Bu karışımlarda meydana gelen faz değişimi durumu Bölüm 4.1'de detaylı olarak anlatılmıştır.

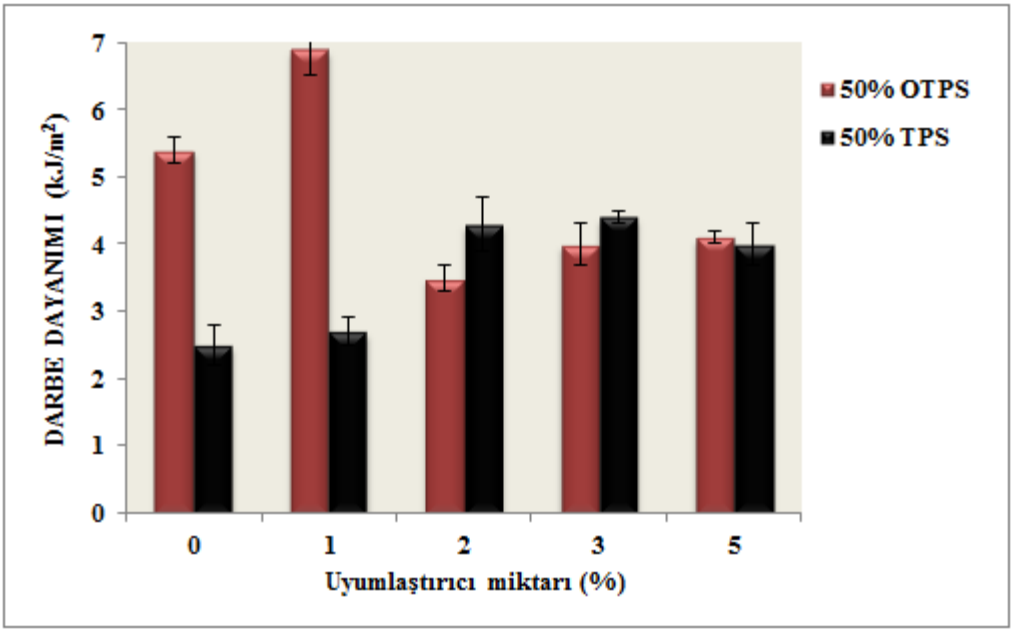


Şekil 4.20. OTPS/PBAT/Joncryl ve TPS/PBAT/Joncryl karışımlarına ait kopma uzaması değerleri

Şekil 4.20'de gösterilen OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarının kopma uzaması değerleri karşılaştırıldığında, akma dayanımlarında görülen sonuçlardan çok farklı etkiler olduğu görülmektedir. İlk olarak % 50 TPS/PBAT karışımlarına bakıldığında, uyumlaştırıcı ilavesinin karışımın kopmada uzama değerini önce arttırdığı daha sonra yeniden düşürdüğü saptanmıştır. Bu durum uyumlaştırıcı miktarının TPS ve PBAT fazları arasındaki ara yüzey etkileşimini arttırıcı özellikler sergilemediği ile açıklanabilir. Ayrıca TPS/PBAT karışımlarında TPS sürekli fazken PBAT'nin dağılan faz olması da kopmada uzama değerlerinin düşmesine neden olmuştur [17].

Okside nişasta ile hazırlanan harmanların, normal nişasta ile hazırlanan harmanlar ile karşılaştırılmasında ise öncelikle uyumlaştırıcı ilavesi olmayan kütlece % 50 oranında hazırlanan OTPS/PBAT karışımının kopmada uzama değerinin TPS/PBAT karışımı değerinden % 130 daha fazla olduğu görülmektedir. Böylece OTPS fazı ile PBAT fazı arasındaki ara yüzey etkileşiminin TPS'e oranla daha iyi olduğu söylenebilir. Aynı zaman OTPS/PBAT karışımlarında PBAT'nin sürekli faz olması kopmada uzama değerlerinin de daha iyi olmasına sebep olmuştur. Bu nedenle de uyumlaştırıcı varlığında hazırlanan karışımlarda da yine OTPS/PBAT karışımlarının artan uyumlaştırıcı miktarı ile TPS'e göre daha iyi kopmada uzama değeri sergilediği görülmektedir. Bu durum ayrıca uyumlaştırıcının, TPS/PBAT karışımlarına oranla OTPS/PBAT karışımlarında ara yüzey gerilimine olan etkisinin daha fazla olduğu söylenebilir [65]. Termoplastik nişasta/PBAT harmanlarının ambalaj sektöründe tercih edildiği düşünülürse ve kopmada uzama değerleri göz önünde bulundurulduğunda, okside nişasta kullanımının daha iyi olduğu savunulabilir.

Uyumlaştırıcı ilaveli ve ilavesiz olarak hazırlanan OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarının çentikli Izod darbe testi sonucu elde edilen darbe dayanımları değerlerine olan etkisi Şekil 4.21'de gösterilmiştir.



Şekil 4.21. OTPS/PBAT/Joncryl ve TPS/PBAT/Joncryl karışımlarına ait darbe dayanımı değerleri

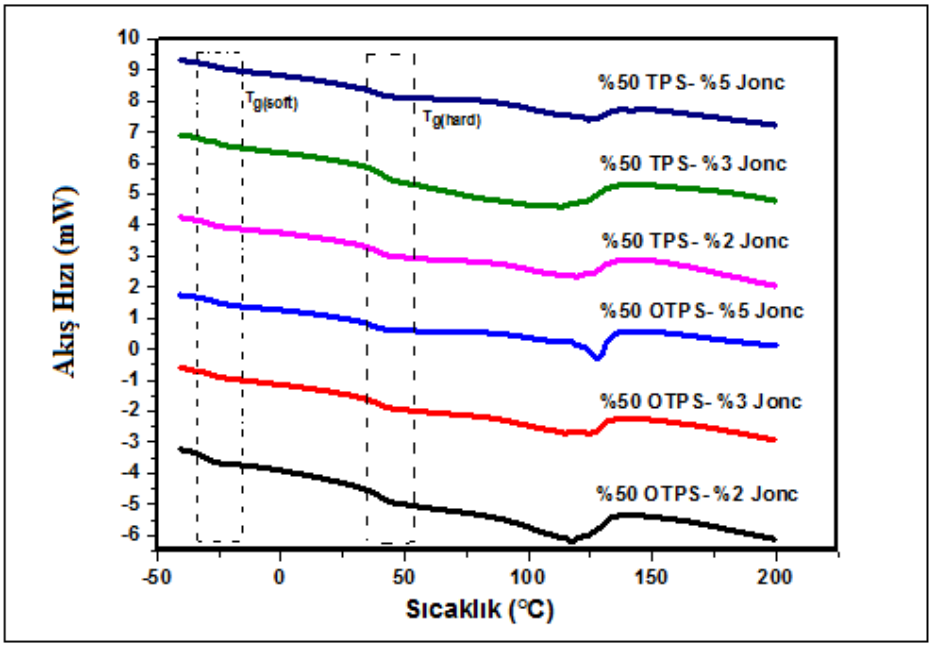
Şekil 4.21 incelendiğinde, uyumlaştırıcı ilavesi olmayan OTPS/PBAT karışımının darbe dayanımı değerinin yaklaşık 5,5 MPa olduğu göz önünde bulundurularak, uyumlaştırıcı ilavesi ile % 50 OTPS/PBAT karışımlarının darbe dayanımı değerlerinin düştüğü görülmektedir. Uyumlaştırıcının % 2 yükleme oranında darbe dayanımını yaklaşık 3,7 MPa değerine düşürdüğü buna karşın uyumlaştırıcı oranının arttırılması ile darbe dayanımı değerinin yeniden artış gösterdiği saptanmıştır. Bu durumun sebebinin, iki polimer fazı ara yüzeyindeki etkileşimin düşük miktarda uyumlaştırıcı ilavesi ile gelişme göstermediği ancak uyumlaştırıcı oranındaki artışın ara yüzey gerilimini yeniden olumlu etkilediği şeklinde yorumlanabilir. Aynı zamanda, nişasta granüllerinin karışım içerisinde homojen dağılım sergilememesi ve PBAT'nin darbe sönümleme etkisine nazaran büyük kümeler halinde bulunan nişasta granüllerinin, darbe sırasında meydana gelen çatlağın ilerlemesini kolaylaştırması da bu durumun bir nedeni olarak söylenebilir. Özellikle kütlece % 2 Joncryl ilavesi ile darbe dayanımında meydana gelen düşüş, yüksek OTPS faz boyutu ve OTPS'in eriyik vizkozitesindeki düşüş ile ilişkilendirilebilir [17, 69]. Eriyik viskozitesindeki düşüş Şekil 4.15'deki reolojik sonuçlar ile de desteklenmektedir.

% 50 TPS/PBAT darbe dayanımı değerinin, uyumlaştırıcı ilavesi ile 2,4 MPa'dan yaklaşık 4,2 MPa değerlerine kadar çıktığı görülmektedir. Bu durumda TPS/PBAT karışımlarında, uyumlaştırıcı miktarı artışının darbe dayanımında olumlu etkiler sergilediği söylenebilir. Ancak uyumlaştırıcı miktarının kütlece % 5 oranına çıkması darbe dayanımını yeniden düşürmeye başlamaktadır. Bu düşüş artan uyumlaştırıcının fazlardan yalnızca biri ile etkileşime girerek ara yüzey yapışmasında rol oynamadığı ve buna bağlı olarak darbe dayanımını olumsuz etkilediği şeklinde yorumlanabilir. Kopmada uzama değerlerinde olduğu gibi uyumlaştırıcı ilavesiz OTPS/PBAT karışımının darbe dayanımının TPS/PBAT karışımlarına oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Burada da okside nişasta ile PBAT arasındaki ara yüzey etkileşiminin termoplastik nişastaya göre daha iyi olduğu gözlemlenmektedir. Ancak uyumlaştırıcı ilavesinde OTPS/PBAT darbe dayanımı değerleri TPS/PBAT'ye göre daha düşüktür. Bu durumda % 50 TPS/PBAT karışımı içerisinde dağılan TPS faz boyutunun, OTPS karışımlarına göre daha ufak ve belki de homojen olduğu söylenebilir. Böylelikle uyumlaştırıcının ara yüzey gerilimine olan etkisinin TPS/PBAT karışımlarında daha aktif olduğu görülmektedir [69].

4.2.4. Seçilen OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarının termal özellikleri

Çalışma kapsamında hazırlanan % 50 OTPS/PBAT/Joncryl ve TPS/PBAT/Joncryl karışımlarının termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

Karışımların termal analiz sonucu elde edilen DSC eğrilerine ait grafik Şekil 4.22'de gösterilmiştir.



Şekil 4.22. TPS/PBAT/Joncryl ve TPS/PBAT/Joncryl karışımlarına ait DSC diagramı

Şekil 4.22'ye bakıldığında % 50 OTPS/PBAT/Joncryl ve TPS/PBAT/Joncryl karışımlarının iki T_g değeri gösterdiği, bunlardan eksi derecelerde elde edilen değerin PBAT'nin soft segmentine, yaklaşık 35°C'ler elde edilen ikinci değerin ise PBAT'nin hard segmentine ait olduğu saptanmıştır. Ayrıca tüm karışımların yalnız bir erime sıcaklığı değerine sahip olduğu ve eğri karakterlerinin benzer olduğu görülmüştür.

Karışımların DSC analizleri sonucunda elde edilen camsı geçiş ve erime sıcaklıklarına ait değerler Tablo 4.4'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

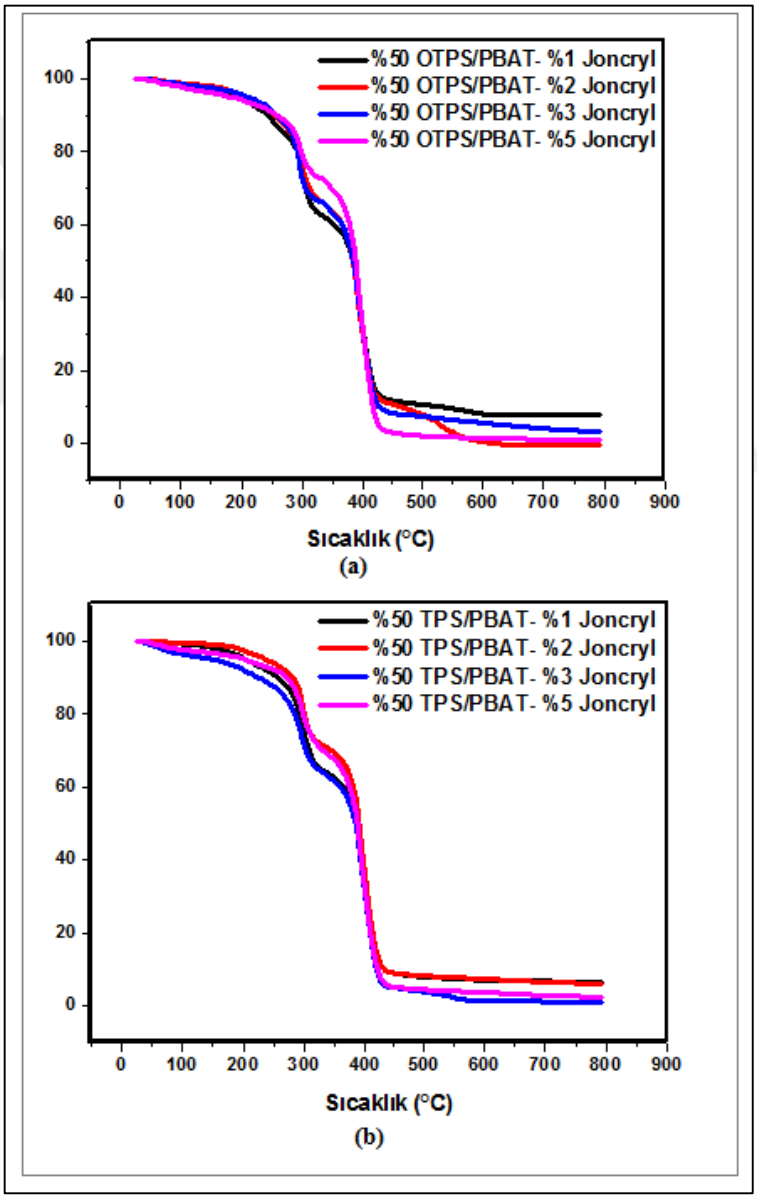
Tablo 4.4. TPS/PBAT/Joncryl ve TPS/PBAT/Joncryl karışımlarına ait DSC analiz verileri

Karışımlar	Uyumlaştırıcı Oranı (%)	$T_{g\ (yumuşak)}$ (°C)	$T_{g\ (sert)}$ (°C)	$T_{m(PBAT)}$ (°C)
50/50 OTPS/PBAT	0	-25,7	39,1	113,7
	2	-39,0	39,0	117,6
	3	-34,1	39,0	114,3
	5	-26,9	35,2	118,3
50/50 TPS/PBAT	0	-21,5	39,1	126,4
	2	-34,1	39,4	120,0
	3	-31,9	39,9	112,5
	5	-26,5	25,0	124,3

DSC analizine ait tablo incelendiğinde, % 50 OTPS/PBAT karışımlarında uyumlaştırıcı ilavesinin $T_{g(yumuşak)}$ değerini düşürdüğü buna karşın $T_{g(sert)}$'da hiçbir etkiye sebep olmadığı görülmektedir. $T_{g(yumuşak)}$ değerindeki artış ise Joncryl miktarına göre farklılık göstermektedir. Bu durum genel şekilde, uyumlaştırıcının yalnızca PBAT'nin soft segmenti ile etkileşime girmesi ile yorumlanabilir. Benzer durum % 50 oranında hazırlanan TPS/PBAT/Joncryl karışımlarında da belirgin şekilde görülmektedir. Kütlece % 2 oranında eklenen uyumlaştırıcı $T_{g(yumuşak)}$ değerinin düşüşünde oldukça etkili iken, ilave edilen uyumlaştırıcının arttırılması $T_{g(yumuşak)}$ değerinin yeniden yükselmeye başlamasına sebep olmuştur. Böylece % 2 oranında kullanılan Joncry'in iki polimerin uyumluluğunu arttırmada etkili olduğu söylenebilir. Aynı zamanda yüksek oranda uyumlaştırıcı kullanımının T_g değerini yeniden düşürmesi, hem OTPS hem de TPS granüllerinin % 50 oranındaki karışımlarda büyük olması dolayısıyla OTPS/TPS yüzeyi ile PBAT matrisi arasındaki etkileşimin sınırlı kalması açıklanabilir. Yani nişasta moleküllerinin kümeleşerek, uyumlaştırıcının matris içerinde homojen dağılmasını engellemesi ve PBAT zincirlerinin hareketliliğini önlemesi sebebi ile T_g değerini arttırıcı etki göstermesi ile açıklanabilir [61]. Karışımların erime sıcaklıklarına bakıldığında ise, erime sıcaklıklarının OTPS/PBAT harmanları için yaklaşık 116°C'lerde ölçüldüğü, TPS/PBAT harmanlarında ise bu değerin ~120°C olduğu görülmektedir. Uyumlaştırıcı ilavesinin ise hem OTP hem de TPS karışımlarının T_m değerlerinde bir etkiye sebep olmadığı görülmektedir.

Karışımların termal bozunmalarını incelemek amacıyla termogravimetrik analizleri gerçekleştirilmiştir.

Karışımların TGA analizleri sonucunda elde edilen bozunma eğrilerine ait grafik Şekil 4.23'de gösterilmiştir. Hem OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının hem de TPS/PBAT/Joncryl karışımlarının TGA eğrilerine bakıldığında bozunmanın 3 basamakta gerçekleştiği görülmektedir. 130°C'lerde gerçekleşen ilk bozunma basamağı su kaybını temsil ederken, 280-300°C arasında oluşan ikinci bozunma basamağı gliserol ve nişasta moleküllerinin bozunma sıcaklıklarını temsil etmektedir. Üçüncü basamakta ise kısmen bozunmuş nişasta oksidasyonu ile PBAT matrisinin bozunması yaklaşık 400°C'lerde gerçekleşmektedir [61].



Şekil 4.23. Farklı oranda uyumlaştırıcı içeren a) OTPS/PBAT/Joncryl ve b) TPS/PBAT/Joncryl karışımlarına ait TGA eğrileri

TGA eğrilerine ilk bakıldığında, OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının uyumlaştırı miktarının artışına bağlı olarak düşük sıcaklıklarda bozunma sıcaklıklarının arttığı görülebilmektedir. Buna karşın TPS/PBAT/Joncryl karışımlarının düşük sıcaklıklardaki bozunma sıcaklığı uyumlaştırıcı miktarının artışı ile azalma sergilemektedir. Bu durumda uyumlaştırıcı varlığında OTPS/PBAT karışımlarının düşük sıcaklıklarda TPS/PBAT karışımlarına göre daha iyi bir termal dayanıma sahip olduğu söylenebilir. Yüksek sıcaklıklarda değerlerinde de benzer durum eğriler incelendiğinde görülebilmektedir. Ancak TGA analizi sonucu test edilen örneklerin sonuçlarının daha iyi değerlendirilmesi için karışımların sırasıyla % 10 ve % 90 kütle kaybındaki bozunma sıcaklıkları ve maksimum bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ise Tablo 4.5'de gösterilmiştir.

Tablo 4.5. Uyumlaştırıcı ilaveli ve ilavesi hazırlanan OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarının TGA analiz sonuçları

Karışımlar	**Uyumlaştırıcı Oranı (%)**	**T_{10} (°C)**	**T_{max} (°C)**	**T_{90} (°C)**
50/50 OTPS/PBAT	0	256,9	389,8	443,6
	1	243,5	382,7	533,9
	2	255,4	394,3	468,2
	3	396,5	396,5	424,5
	5	397,2	397,2	417,9
50/50 TPS/PBAT	0	243,2	401,8	420,8
	1	258,1	402,8	432,1
	2	280,6	399,0	431,7
	3	223,8	399,3	422,1
	5	270,5	398,3	423,0

Tablo 4.5 incelendiğinde, öncelikli olarak % 50 oranında hazırlanan OTPS/PBAT karışımın maksimum bozunma sıcaklığının 389,8°C olduğu ve uyumlaştırıcı ilavesinin artması ile bu değerin 397,2°C'ye kadar çıktığı görülmektedir. Bu durumda uyumlaştırıcı ilavesinin OTPS/PBAT karışımlarının bozunma sıcaklığını arttırarak termal özelliklerini pozitif yönde etkilediği söylenebilir. Yani uyumlaştırıcı varlığında OTPS/PBAT karışımlarının termal dayanımlarının artış göstermektedir. Aynı zamanda düşük sıcaklık kullanımlarında da uyumlaştırıcı ilavesi OTPS ile oluşturulan karışımların bozunma sıcaklıklarını arttırarak termal özelliklerini olumlu yönde etkilemiştir. % 50 TPS/PBAT karışımları incelendiğinde, uyumlaştırıcı içermeyen TPS/PBAT karışımının maksimum bozunma sıcaklığının 401,8°C'de kaydedildiği ancak uyumlaştırıcı eklenmesi ile bu bozunma sıcaklığının giderek

azaldığı görülmektedir. Bu durum uyumlaştırıcının, TPS ile hazırlanan karışımların termal dayanımlarına negatif yönde bir etkiye sebep olduğu şeklinde açıklanabilir.

OTPS ile TPS harmanları karşılaştırıldığında ise uyumlaştırıcı ilavesi olmayan karışımlarda TPS/PBAT karışımlarının termal dayanımlarının daha iyi olduğu görülmektedir. Ancak karışımı oluşturan iki polimer olan TPS/OTPS ve PBAT'nin uyumlaştırılması gerektiği düşünülerek, uyumlaştırıcı ilavesinin etkisi karşılaştırıldığında, OTPS karışımlarının termal özelliklerinin TPS'e göre çok daha iyi olduğu elde edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tezde literatürden farklı olarak, TPS/PBAT karışımlarında okside nişastanın etkisi çalışılmıştır. Okside nişastanın, biyozunurluk özelliği ve daha ucuz olması sebebi ile bu çalışmada seçilmiştir. Öncelikle PBAT ile harmanlar hazırlanmıştır. Bu kapsamda çalışmanın ilk kısmında, düşük hidrofilik özelliğinin termoplastik nişasta karışımlarındaki etkisini gözlemlemek amacı ile okside nişasta ile TPS/PBAT harmanları hazırlanmıştır. Kütlece % 25, 50, 75 oranlarında hazırlanan OTPS/PBAT karışımları ile okside nişastanın TPS/PBAT karışımlarında gösterdiği etkiler incelenmiştir. Ayrıca PBAT ve TPS'in kısmen uyumlu olması ve daha iyi özelliklerin elde edilebilmesi için karışımlara kütlece % 1 oranında sitren-akrilik multi-epoksi fonksiyonel uyumlaştırıcı olan Joncryl ilave edilerek, uyumlaştırmanın karışımlardaki etkisi gözlemlenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında ise seçilen % 50 oranında OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarında, kütlece % 2, 3, 5 oranında eklenen uyumlaştırıcının etkisi incelenmiştir.

Çalışmada elde edilen sonuçlar;

Okside nişasta, gliserol yardımı ile plastikleştirilmiş ve karışımların hazırlanması için işlenebilir hale getirilmiştir. Daha sonrasında okside nişasta kullanımı ile başarılı bir şekilde TPS elde edilmiştir.

OTPS/PBAT harmanları çift vidalı micro harmanlayıcı ile başarılı bir şekilde karışım haline getirilmiş ve testleri gerçekleştirilmek üzere kalıplanmıştır.

Harmanlama sırasında elde edilen düşey kuvvet verileri ile saf OTPS'in viskozitesinin, TPS'e göre daha düşük ve PBAT'nin viskozitesine daha yakın olduğu görülmüştür. Bu sayede homojen polimer karışımı oluşturmada okside nişasta kullanımının avantaj sağlayabileceği belirlenmiştir.

Harmanlama sonrası elde edilen saf OTPS, TPS ve PBAT polimerlerinin su temas açısı ölçümleri gerçekleştirilerek, OTPS'in TPS'e oranla daha düşük hidrofilikliğe sahip olduğu bulunmuştur. Böylelikle TPS ve PBAT ile oluşturulan karışımlarda

polarite farkından dolayı meydana gelen düşük ara yüzey etkileşiminin okside nişasta kullanımı ile iyileştirildiği görülmüştür.

İki polimer arasında hidrofiliklik farkından dolayı oluşan uyumsuzluk ve harmanların özelliklerine olan olumsuz etkisi sebebi stiren-akrilik çok fonksiyonlu oligomerik uyumlaştırıcı olan Joncry kullanılmıştır. Bu sayede OTPS/PBAT karışımları, Joncryl varlığında başarılı bir şekilde uyumlaştırılmıştır.

OTPS/PBAT karışım özelliklerinin, karışım kompozisyonlarına bağlı olarak değişiklik gösterdiği görülmüştür.

Uyumlaştırıcı ilavesinin, faz boyutlarının küçülerek homojen dağılmasını sağlamış ve OTPS ile PBAT arasındaki ara yüzey gerilimini arttırdığı görülmüştür. İki faz arasında meydana gelen ara yüzey etkileşiminin iyileşmesi karışımların morfolojik özellikleri ile tespit edilmiştir.

TPS/PBAT karışımlarında Okside nişasta kullanımının, eriyik viskoziteyi düşürerek, harmanların reolojik olarak daha iyi özellik sergilediği görülmüştür.

Uyumlaştırıcı varlığında OTPS/PBAT karışımlarının mekanik özelliklerinin iyileştiği bulunmuştur.

Okside nişasta kullanımının TPS/PBAT karışımlarında kullanılması, karışımların termal dayanımında olumlu etki sağladığı görülmüştür.

Çalışmada OTPS özelliklerinin TPS karışımları ile kıyaslanması ve okside nişastanın TPS/PBAT karışımlarındaki etkisinin daha iyi görülebilmesi için kütlece % 50 oranında hem OTPS/PBAT hem de TPS/PBAT karışımları hazırlanmıştır.

% 50 oranında hazırlanan OTPS/PBAT ve TPS/PBAT harmanları farklı yükleme oranlarında (%2, 3, 5) uyumlaştırıcı ilavesi ile uyumlaştırılmış ve uyumlaştırıcı miktarının hem OTPS hem de TPS içeren karışımlarda gösterdiği etkiler incelenmiştir.

% 3 oranında uyumlaştırıcı miktarının % 50 OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarının morfolojik özellikleri incelenmiş ve uyumlaştırıcı ilavesinin OTPS/PBAT karışımlarının ara yüzey yapışmasının iyileşmesinde daha etkili olduğu görülmüştür.

Uyumlaştırıcı miktarının hem OTPS/PBAT hem de TPS/PBAT karışımlarının mekanik özelliklerinde farklı etkiler gösterdiği ancak kopmada uzama değerlerinde OTPS'in daha iyi olduğu saptanmıştır.

% 50 OTPS/PBAT ve TPS/PBAT karışımlarının termal özellikleri incelendiğinde okside nişasta kullanımının karışımların termal dayanımını oldukça arttırdığı görülmüştür.

Genel bir değerlendirme yapıldığında, endüstriyel olarak PBAT'ye göre daha ucuz olan OTPS'in polimer harmanlarında TPS yerine kullanılabileceği, hatta bazı uygulamalarda TPS ile beraber kullanılabilir olduğu bu tez çalışması kapsamında öngörülmektedir.

Daha sonra yapılacak çalışmalarda ise;

OTPS/PBAT karışımlarında, OTPS oranı % 50 ile % 75 arasında belirlenecek değerler ile çalışılabilir.

OTPS/PBAT karışımlarında epoksi bazlı olmayan, farklı uyumlaştırıcılar kullanılabilir.

Bu çalışmada yapılan one-shot proses yerine, nişasta ve gliserol karışımları hazırlanarak makarna örnekleri oluşturulabilir. Daha sonrasında PBAT ilavesi ile harmanlama gerçekleştirilebilir.

PBAT'nin ambalaj sektöründeki kullanımı göz önüne alındığında, PBAT için biyobozunurluk ve bariyer özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

[1] Rahmat A. R., Rahman W. A. W. A., Sin L. T., Yussuf A. A., Approaches to Improve Compatibility of Starch Filled Polymer System: A Review, *Materials Science and Engineering C*, 2009, **29**, 2370-2377.

[2] Karagoz S., Ozkoc G., Effects of Diisocyanate Compatibilizer on the Properties of Citric Acid Modified Thermoplastic Starch/Poly(lactic acid) Blends, *Polymer Engineering and Science*, DOI: 10.1002/pen.23478.

[3] Imre B., Pukanszky V., Compatibilization in Bio-based and Biodegradable Polymer, *European Polymer Journal*, 2013, **49**, 1215-1233.

[4] Narayan R., Schaaf K., Plastics Subcommittee Establishing New Criteria for Materials Degradability News, ASTM Standardization News, 1992, 23-26.

[5] John Wiley and Sons, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1st Edition, New York, 10.1002, 2015.

[6] Lai S. M., Huang C. K., Shen H. F., Preparation and Properties of Biodegradable Poly(butylene succinate)/Starch Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, **97**, 257-264.

[7] Nayak S. K., Biodegradable PBAT/Starch Nanocomposites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2010, **49**, 1406-1418.

[8] Stagner J. A., Alves V. D., Narayan R., Application and Performance of Maleated Thermoplastic Strach-Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends for Films", *Journel of Applied Polymer Science*, 2012, **126**, E135-E142.

[9] Siegenthaler K. O., Künkel A., Skupin G., Yamamoto M., Ecoflex and Ecovio: Biodegradable, Performance-Enabling Plastics, *Advanced Polymer Science*, 2012, **245**, 91-136.

[10] Jiang L., Wolcott M. P., Zhang J., Study of Biodegradable Polylactide/Poly(butylene adipate-co-teraphthalate) Blends, *Biomacromolecules*, 2006, **7**, 199-207.

[11] Müller R. J., Kleeberg I., Deckwer W. D., Biodegradation of Polyesters Containing Aromatic Constituents, *Journal of Biotechnology*, 2011, **86**, 87-95.

[12] Müller R. J., Witt U., Deckwer W.-D., Architecture of Biodegradable Copolyesters Containing Aromatic Constituents, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, **59**, 203-208.

[13] https://www.basf.com/tr (Ziyaret Tarihi: 15 Haziran 2017).

[14] Bastarrachea L., Dhawan S., Sablani S.S., Mah J. H., Kang D. H., Zhang J., Tang J., Biodegradable Poly(butyleneadipate-co-terephthalate) Films Incorporated with Nisin: Characterization and Effectiveness Against Listeria Innocua, *Journal of Food Science*, 2010, **75**, 215-224.

[15] Liu H., Xie F., Yu L., Chen L. and Li L., Thermal Processing of Starch- Based Polymers, *Progress in Polymer Science*, 2009, **34**, 1348-1368.

[16] Lu D. R., Xiao C. M., Xu S. J., Starch-Based Completely Biodegradable Polymer Materials, *Express Polymer Letters*, 2009, **3**, 366-375.

[17] Karagöz S., Poli(laktik asit)/Modifiye Termoplastik Nişasta Karışımları, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 301647.

[18] Shi R., Zhang Z., Liu Q., Han Y., Zhang L., Chen D., Tian W., Characterization of Citric Acid/Glycerol Co-Plasticized Thermoplastic Starch Prepared by Melt Blending, *Carbohydrate Polymers*, 2007, **69**, 748-755.

[19] Janssen L. P. B. M., Moscicki L., *Thermoplastic Starch-A Green Material for Various Industries*, 1st Edition, *Wiley-VCH*, 1-29, 55-102, 2009.

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

[21] Van Soest J. J. G., Vliegenthart J. F. G., Crystallinity in Starch Plastics: Consequences for Material Properties, *Trends in Biotechnology*, 1997, **15**, 208-213.

[22] Van Soest J. J., Knooren N., Influence of Glycerol and Water Content on the Structure and Properties of Extruded Starch Plastic Sheets During Aging, Journal of Applied Polymer Science, 1997, **65**, 1411-1422.

[23] Kuakpetoon D., Wang Y. J., Characterization of Different Starches Oxidized by Hypochlorite, *Strach/Stake*, 2001, **53**, 153-157.

[24] Wei D., Wang H., Xiao, Zheng A., Yang Y., Morphology and Mechanical Properties of Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/Potato Starch Blends in the presence of Synthesized Reactive Compatibilizer or Modified Poly(butylene adipate-co-terephthalate, *Carbohydrate Polymers*, 2015, **123**, 275-282.

[25] Zhang Y., Yuan X., Liu Q., Hrymak A., The Effect of Polymeric Chain Extenders on Physical Properties of Thermoplastic Starch and Polylactic Acid blends, *Journal Polymer Environment*, 2012, **20**, 315-325.

[26] Ren J., Fu H., Ren T., Yuan W., Preparation, Characterizatiom and Properties of Binary and Ternary Blends with Thermoplastic Starch, Poly(lactic acid) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate), *Carbohydrate Polymers*, 2009, **77**, 576-582.

[27] Wang H., Sun X., Seib, P., Strengthening Blends of Poly(lactic acid) and Starch with Methylenediphenyl Diisocyanate, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, **82**, 1761-1767.

[28] Han C. D., Van Den Weghe T., Shete P., Haw J. R., Effects of Coupling Agents on The Rheological Properties, Processability, and Mechanical Properties of Filled Polypropylene, *Polymer Engineering and Science*, 1981, **24**, 196-204.

[29] Ishida H., Scherbakoff N., Interphase Compatibilization of Composites with Immiscible Blends as Matrix: Glass Beads Filled Nylon 6 / Polypropylene Blend- Composite, *Macromolecular Symposia*, 1991, **50**, 157-170.

[30] Zhang Y. R., Wang X. L., Zhao G. M., Wang Y. Z., Influence of Oxidized Starch on The Properties of Thermoplastic Starch, *Carbohydrate Polymers*, 2013, **96**, 358-364.

[31] Sloan J. W., Hofreiter B. T., Mellies R. L., Wolff I. A., Properties of Periodate Oxidized Starch, *Engineering, Design and Process Development*, 1956, **48**, 1165-1172.

[32] Schmorak J., Mejzler D., Lewin M., A Kinetic Study of Mild Oxidation of Weat Starch with Sodium Hypochlorite, *Journal of Polymer Science*, 1961, **49**, 203-216.

[33] Sheng Y., Wang Q. H., Xu X. C., Jiang W. Y., Gan S. C., Zou H. F., Oxidation of Cornstarch Using Oxygen as Oxidant without Catalyst, *LWT-Food Science and Technology*, 2011, **44**, 139-144.

[34] Goffreda F., Griff A., Livinghouse T., Walsh T., Scuralli J., *Tool and Manufacturing Engineers Handbook: Plastic part manufacturing*, 5th ed., Society of Manufacturing Engineers, New York, 1998.

[35] Rauwendaal C., *Polymer Extrusion*, 4th ed., Hanser Gardner Publications, Munchen, 2011.

[36] Kodal M., Plastikleştirilmiş Poli(laktik asit) Temelli Nanokompozitlerinin Fiziksel Özellikleri ve Kristalizasyon Davranışının İncelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 379726.

[37] Zeng R., Tanner R. I., Fan X. J., *Injection molding-interaction theory and modelling methods*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 2011.

[38] Doğan Ş., Biyomalzeme Olarak Kullanılabilecek Poli(laktik asit)/Poliüretan Polimer Karışımları, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 360869.

[39] Özdemir G., Sıvıların Islatma Yetenekleri ve Temas Açısı, İnovatif Kimya Dergisi, http://www.inovatifkimyadergisi.com (Ziyaret Tarihi: 10 Haziran 2017).

[40] Bağçeci B. İ., Nanopartikül Yüzey Kaplama, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010, 269938.

[41] Nosonovsky M., Bhusha B., Hierarchical Rougness Optimization for Biomimetric Superhydrophobic Surfaces, *Ultramicroccopy*, 2007, **107**, 969-979.

[42] Brundle C. R., Evans C. A., Wilson S., *Encyclopedia of Materials Characterization*, 1st ed, Reed Publishing, Boston, 1992.

[43] Dealy J. M., Wissbrun K. F., *Melt rheology and its role in plastics processing:Theory and applications*, 2nd. ed., Chapman&Hall, London, 1995.

[44] http://www.engineeringarchives.com, (Ziyaret tarihi: 22 Haziran 2017).

[45] Pişkin E., *Polimer Teknolojisine Giriş*, 2. Baskı, İnkilap Kitabevi, Ankara, 1987.

[46] Campo E. A., *Selection of Polymeric Materials*, 1st ed., William Andrew Inc., Norwich, 2008.

[47] Scheirs J., Compositional and Failure Analysis of Polymers-A Practical Approach, 2nd ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2000.

[48] Halary J. L., Laupretre F., Monnerie L., *Polymer Materials: Macroscopic properties and molecular interpretations*, John Wiley and Sons Inc., New York, 2008.

[49] Höhne G. W. H., Hemminger W. F., Flammersheim H. J., *Diffrential Scanning Calorimetry*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 2003.

[50] Nairn J., A., Polymer Characterization, *Materials Science and Engineering*, 2003, **5473**, 127-149.

[51] Stuart B. H., *Polymer Analysis*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2003.

[52] Boudenne A., Ibos L., Candau Y., Thomas S., *Handbook of Multiphase Polymer Systems*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2011.

[53] Liang J. Z., Li R. K. Y., Rubber Toughening in Polypropylene: A Review, *Journel of Applied Polymer Science*, 2000, **77**, 409–417.

[54] Paul D. R., Bucknall C. B., *Polymer Blends*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 1999.

[55] Chiu H. T., Huang S. Y., Chen Y.F., Kuo M. T., Chiang T. Y., Chang C. Y., Wang Y. H., Heat Treatment Effects on the Mechanical Properties and Morphologies of Poly (Lactic Acid)/Poly (Butylene Adipate-co-terephthalate) Blends, *International Journal of Polymer Science*, 2013, **951696**, 1-11

[56] Kumar M., Mohanty S., Nayak S.K., Parvaiz R. M., Effect of Glycidyl Methacrylate (GMA) on The Thermal, Mechanical and Morphological Property of Biodegradable PLA/PBAT Blend and Its Nanocomposites, *Bioresource Technology*, 2010, **21**, 8406-8415.

[57] Arruda L. C., Magaton M., Bretas R. E. S., Ueki M. M., Influence of Chain Extender on Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Blown Films of PLA/PBAT Blends, *Polymer Testing*, 2015, **43**, 27-37.

[58] Deme F., Disdier E. P., Vergness B., Rheology and Morphology of Polyester/Thermoplastic Flour Blends, *Jounal of Applied Polymer Science*, 2014, **40222**, 1-11.

[59] Nichetti D., Manas-Zloczower I., Viscosity Model for Polydisperse Polymer Melts, *Journal of Rheology*, 1998, **42**, 951-970.

[60] Harada M., Ohya T., Lida K., Hayashi H., Hirano K., Fukuda H., Increased Impact Strength of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(butylene succinate) Blend Composites by Using Isocyanate as a Reactive Processing Agent, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **106**, 1813-1820.

[61] Mohanty S., Nayak S. K., Starch Based Biodegradable PBAT Nanocomposites: Effect of Starch Modification on Mechanical, Thermal, Morphological and Biodegradability Behavior, *Int J Plastic Technology*, 2009, **2**, 163-185.

[62] Wang N., Yu J., Ma X., Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch/PLA Blends by One-Step Reactive Extrusion, *Polymer International*, 2007, **56**, 1440-1447.

[63] Wang Y., Hillmyer M. A., Polyethylene-poly(L-lactide) Diblock Copolymers: Synthesis and Compatibilization of Poly(L-Lactide)/Polyethylene Blends, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 2001, **39**, 2755-2766.

[64] Li H., Hunecult M. A., Effect of Chaşn Extension on The Properties of PLA/TPS Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **122**, 134-141.

[65] Huneault M. A., Li H., Morphology and Properties of Compatibilized Polylactide/Thermoplastic Starch Blends, *ScienceDirect*, 2007, **48**, 270-280.

[66] Borggreve R. J. M., Gaymans R. J., Schuijer J., Housz J. F. I., Brittle-tough Transition in Nylon-Rubber Blends: Effect of Rubber Concentration and Particle Size, *Polymer*, 1987, **28**, 1489-1496.

[67] Laura D. M., Keskkula H., Barlow J. W., Paul D. R., Effect of Rubber Particle Size and Rubber Type on The Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced, Rubber-Toughened Nylon 6, *Polymer*, 2003, **44**, 3347-3361.

[68] Cai J., Xiong Z., Zhou M., Tan J., Zang F., Ma M., Lin S., Xiong H., Thermal Properties and Crystallization Bhaviour of Thermoplastic Starch/Poly(Є-capropactone) Composites, *Carbohydrate Polymers*, 2014, **12**, 746-754.

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

[70] Majid R. A., Ismail H., Taib R. M., Effect of Polyethylene-g-maleic Anhydride on Properties of Low Density Polyethylene/Thermo Sago Starch Reinforced Kenaf Fiber Composites, *Iranian Polymer Journal*, 2010, **19**, 501-510.

[71] Prachayaworakorn J., Sangnitidej P., Boonpatish P., Properties of Thermoplastic Rice Starch Composites Reinforced by Cotton Fiber or Low-Density Polyethylene, *Carbohydrate Polymers*, 2010, **81**, 425-433.

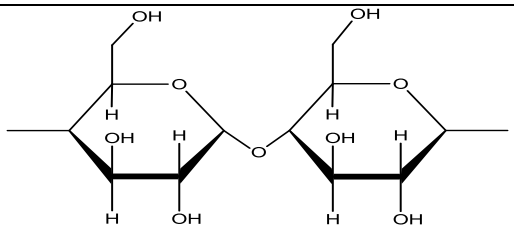
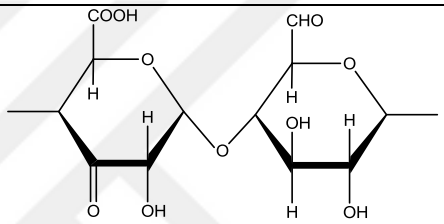
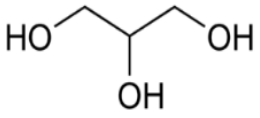
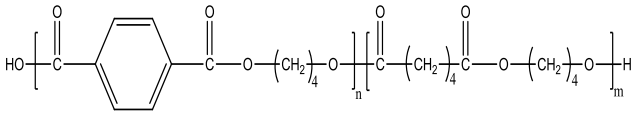
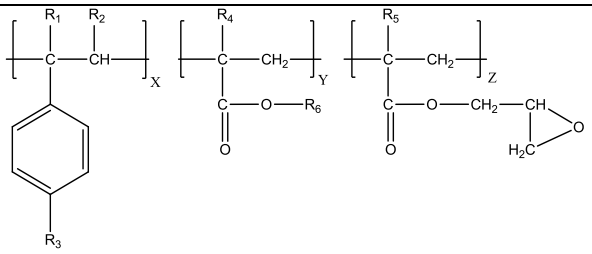
[72] Guzman De D., BASF Expands Compostable Plastic in The US, http://www.greenchemicalsblog.com (Ziyaret Tarihi: 12 Mayıs 2017).

[73] http://www.irispolymers.com/mulch-films.php (Ziyaret Tarihi: 12 Şubat 2017)

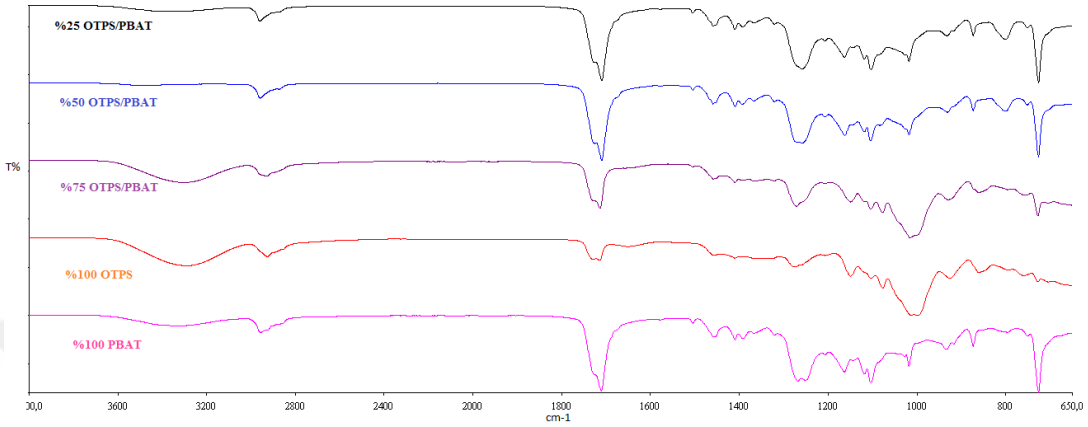
EKLER

EK-A Tez kapsamında kullanılan malzemelerin kimyasal yapıları

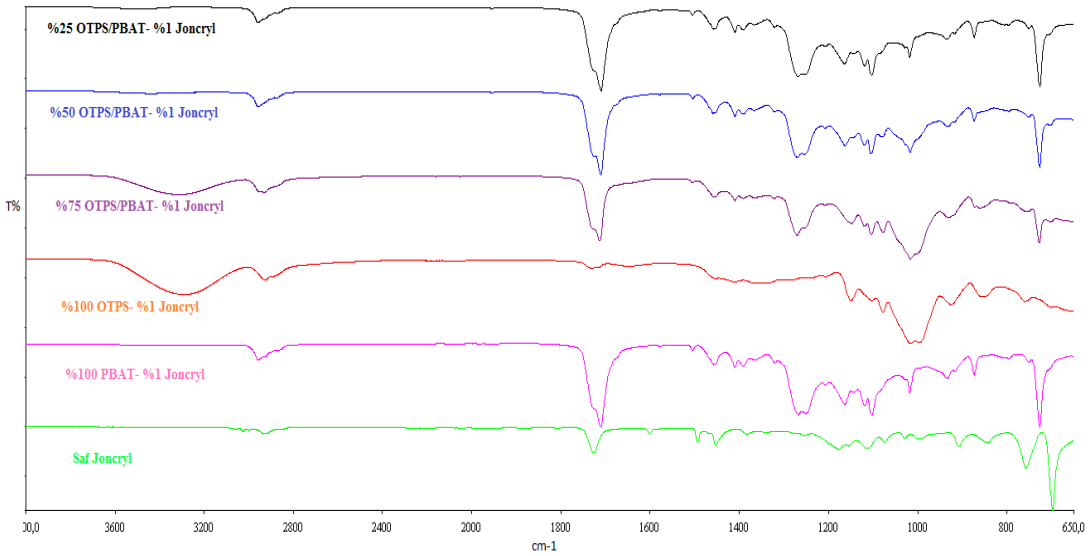
Tablo A.1. Tez kapsamında kullanılan malzemelerin kimyasal yapıları

Malzemeler	**Kimyasal Yapıları**
Nişasta	
Okside Nişasta	
Gliserol	
Poly (bütilen adipat-ko-teraftalat)	
Uyumlaştırıcı (stiren akrilik çok fonksiyonlu oligomerik yapı)	

EK-B OTPS/PBAT ve OTPS/PBAT/Joncryl Karışımlarına ait FTIR Sonuçları



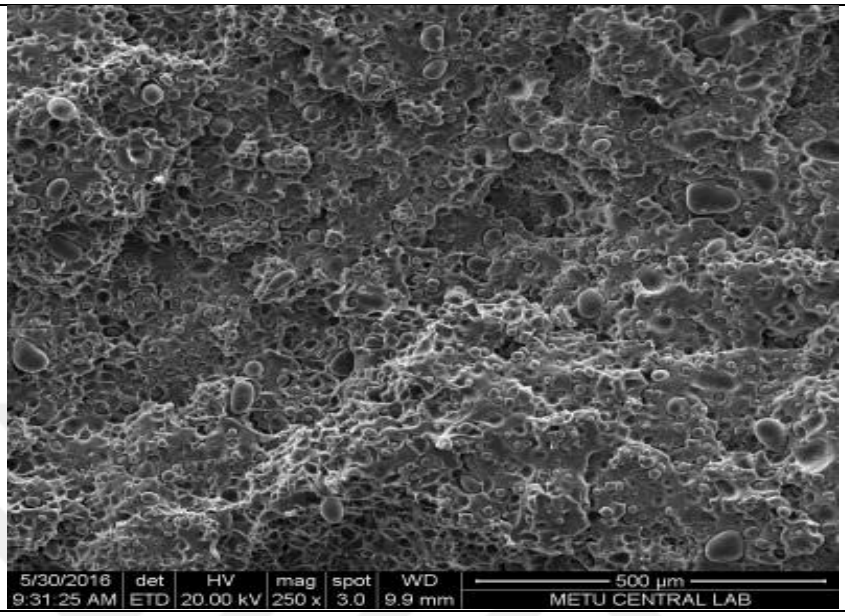
Şekil B.1. OTPS/PBAT karışımlarına ait FTIR analiz sonuçları



Şekil B.2. OTPS/PBAT/Joncryl karışımlarının FTIR analiz sonuıçları

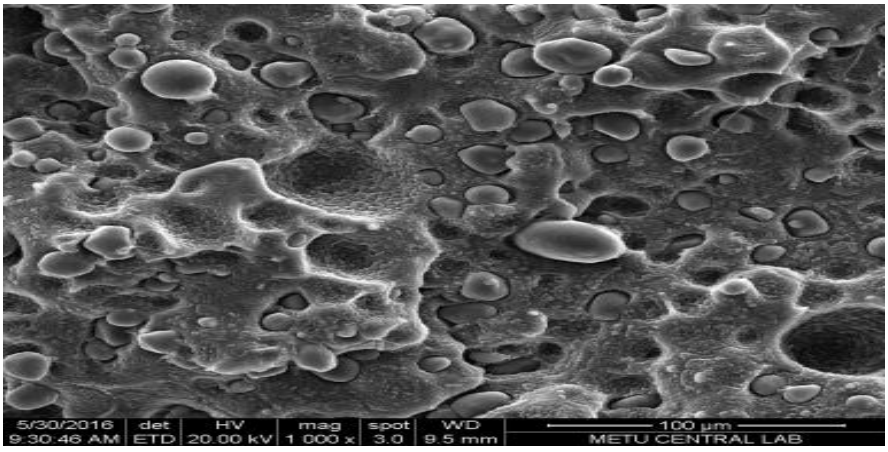
EK-C OTPS/PBAT Karışımlarına ait SEM Görüntüleri

%25 OTPS/PBAT



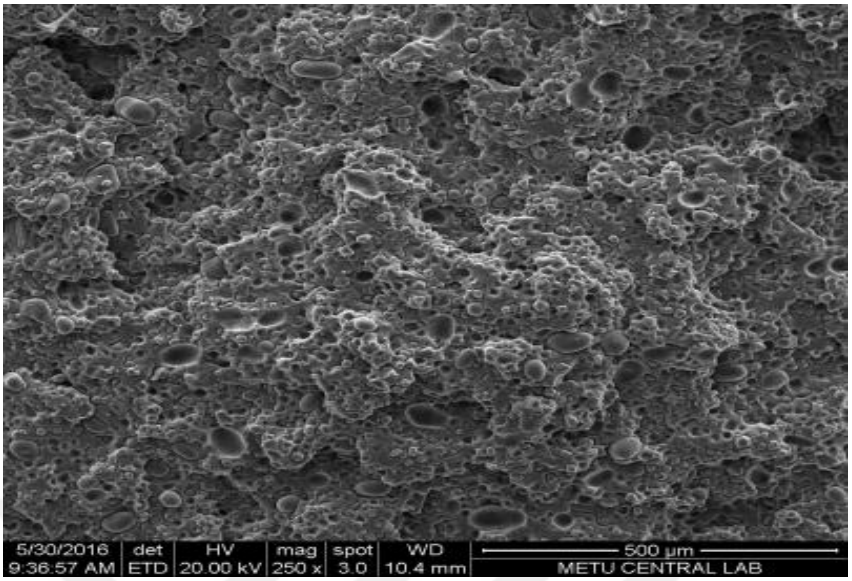
Şekil C.1. %25 OTPS/PBAT karışımının x250 büyütmedeki SEM görüntüsü

%25 OTPS/PBAT



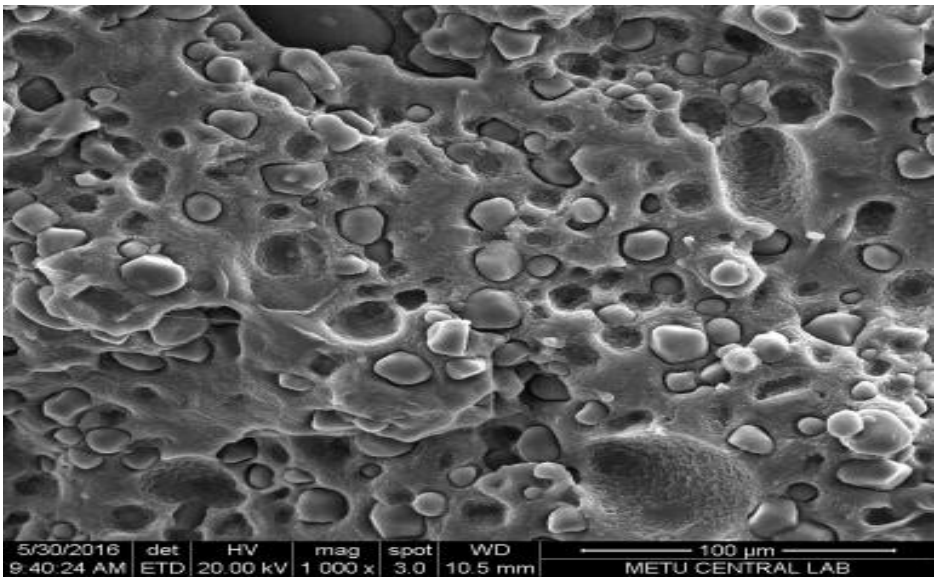
Şekil C.2. %25 OTPS/PBAT karışımının x1000 büyütmedeki SEM görüntüsü

%25 OTPS/PBAT + %1 Joncryl



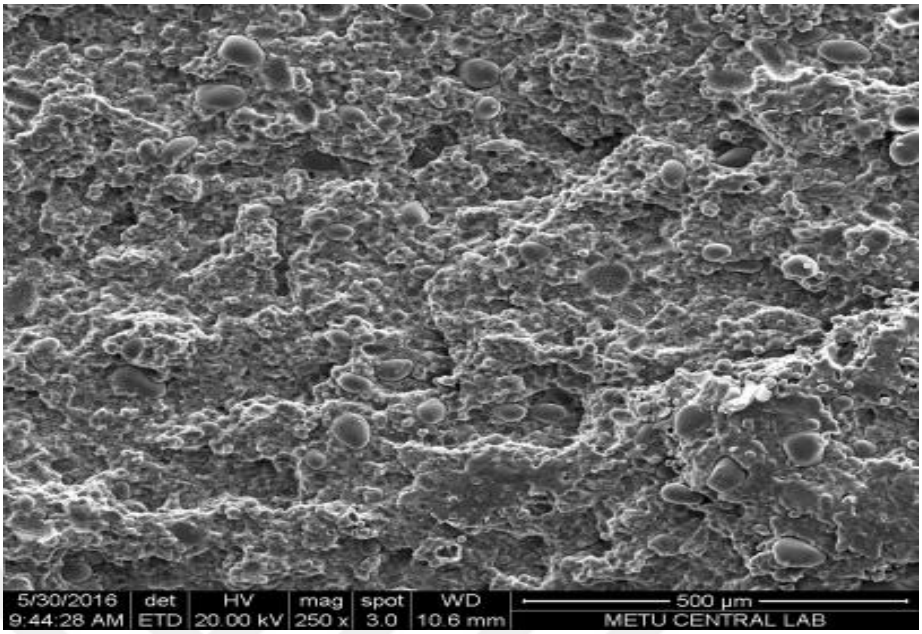
Şekil C.3. %25 OTPS/PBAT + %1 Joncryl karışımının x250 büyütmedeki SEM görüntüsü

%25 OTPS/PBAT + %1 Joncryl



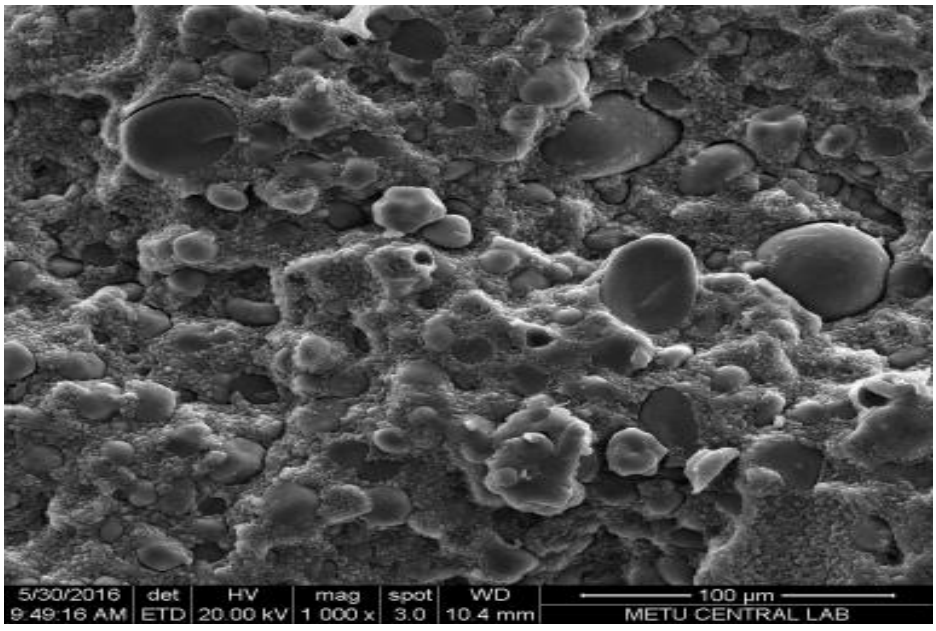
Şekil C.4. %25 OTPS/PBAT + %1 Joncryl karışımının x1000 büyütmedeki SEM görüntüsü

%50 OTPS/PBAT



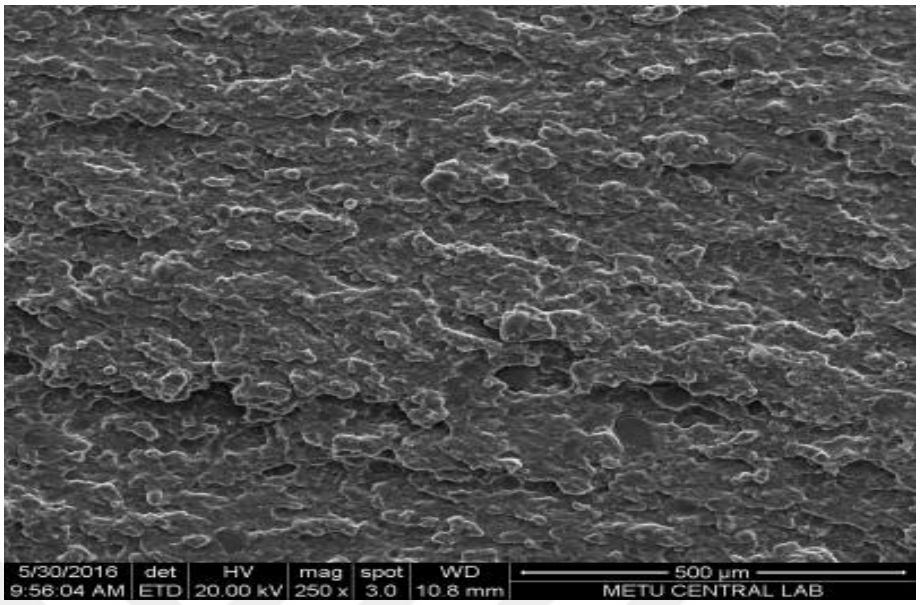
Şekil C.5. %50 OTPS/PBAT karışımının x250 büyütmedeki SEM görüntüsü

%50 OTPS/PBAT



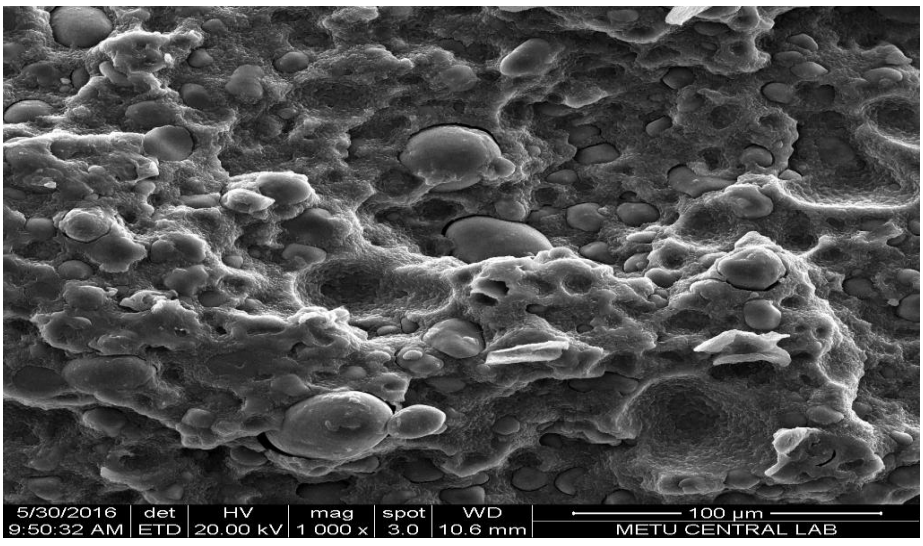
Şekil C.6. %50 OTPS/PBAT karışımının x1000 büyütmedeki SEM görüntüsü

%50 OTPS/PBAT + %1 Joncryl



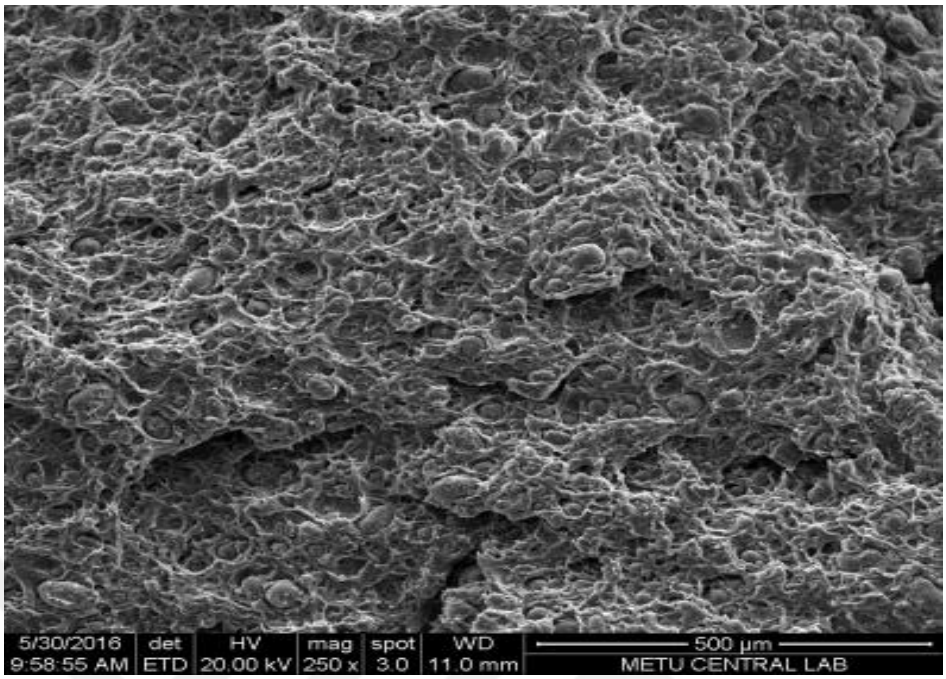
Şekil C.7. %50 OTPS/PBAT + %1 Joncryl karışımının x250 büyütmedeki SEM görüntüsü

%50 OTPS/PBAT + %1 Joncryl



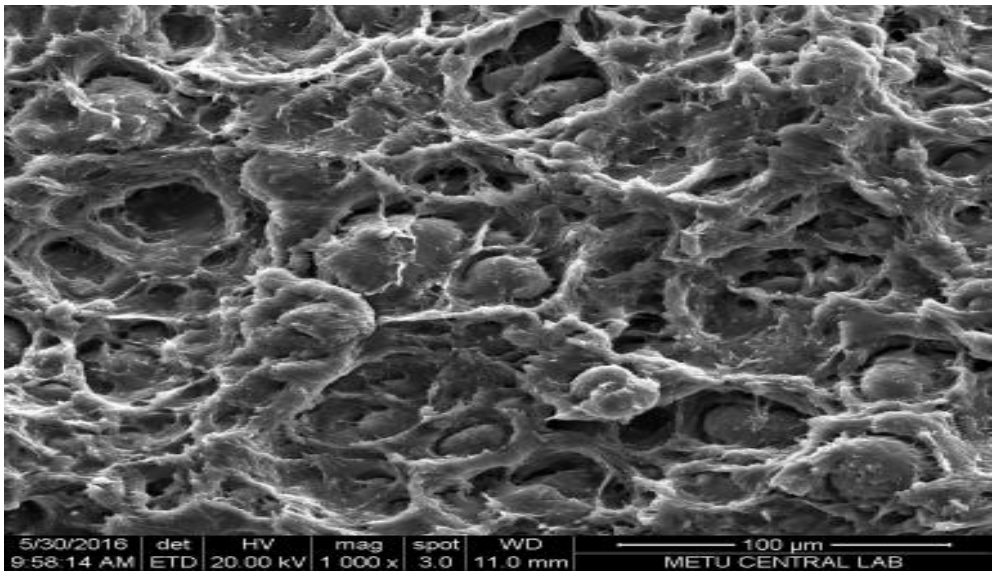
Şekil C.8. %50 OTPS/PBAT + %1 Joncryl karışımının x1000 büyütmedeki SEM görüntüsü

%75 OTPS/PBAT



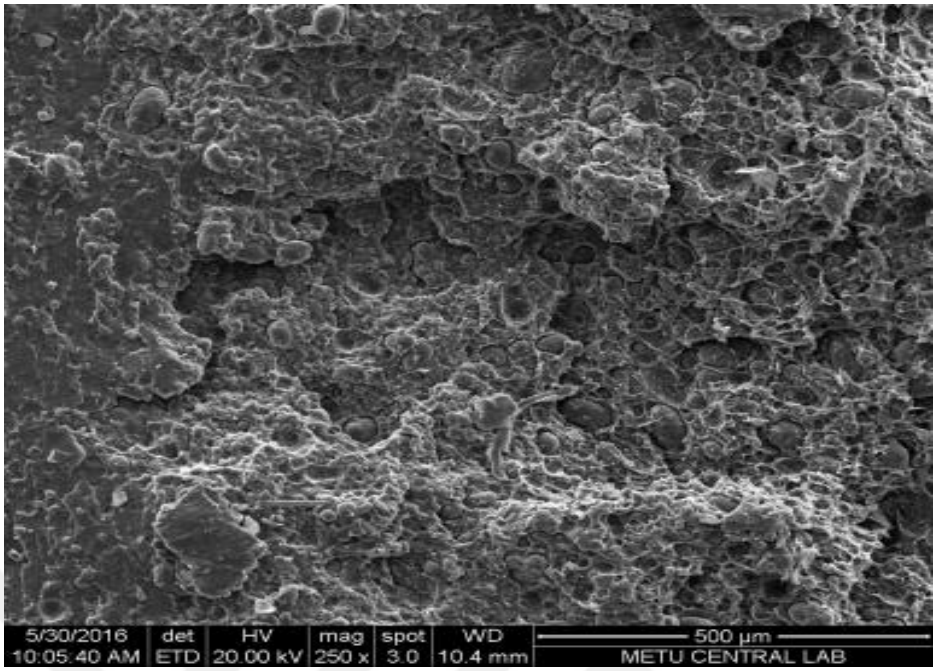
Şekil C.9. %75 OTPS/PBAT karışımının x250 büyütmedeki SEM görüntüsü

%75 OTPS/PBAT



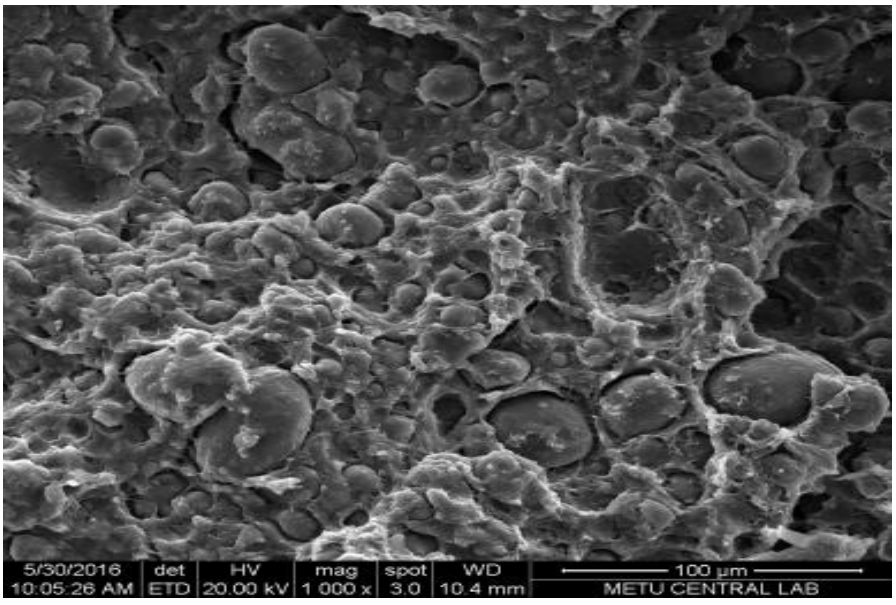
Şekil C.10. %75 OTPS/PBAT karışımının x1000 büyütmedeki SEM görüntüsü

%75 OTPS/PBAT + %1 Joncryl



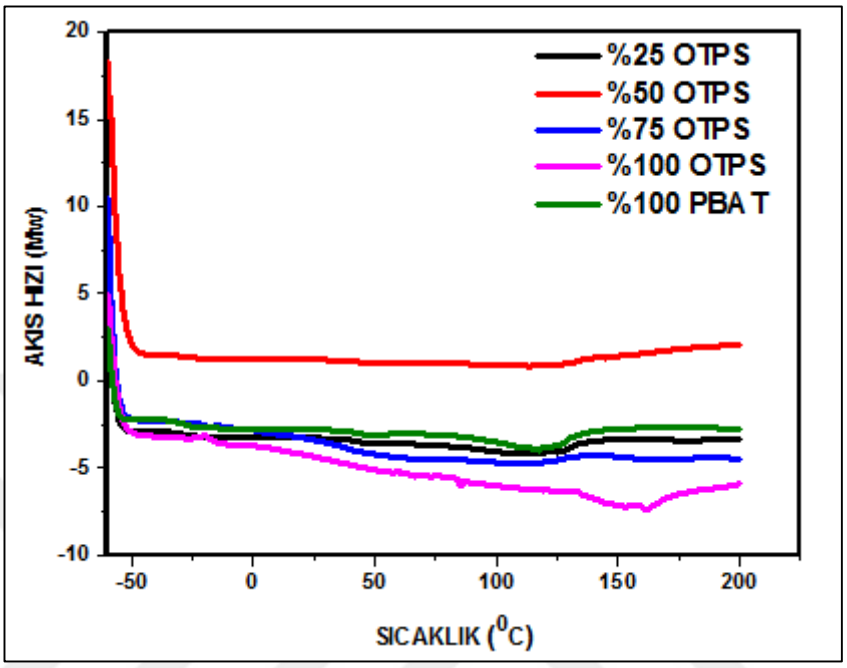
Şekil C.11. %75 OTPS/PBAT + %1 Joncryl karışımının x250 büyütmedeki SEM görüntüsü

%75 OTPS/PBAT + %1 Joncryl

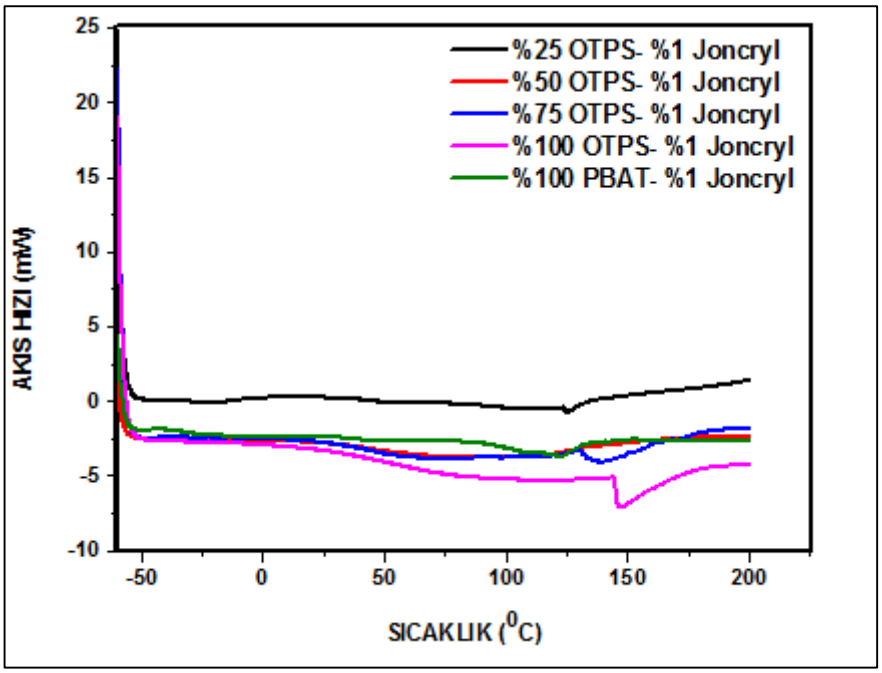


Şekil C.12. %75 OTPS/PBAT + %1 Joncryl karışımının x250 büyütmedeki SEM görüntüsü

EK-D OTPS/PBAT Karışımlarına ait DSC grafikleri



Şekil D.1. Farklı oranlarda hazırlanan OTPS/PBAT karışımlarına ait DSC eğrileri



Şekil D.2. Uyumlaştırıcı ilaveli OTPS/PBAT karışımlarına ait DSC eğrileri

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] G. Özkoç, M. Kodal, N. Kılıç, **B. N. Can**, Investigation PBAT Ratio Effects on the Mechanical, Morphological and Rheological Properties of the PLA/PBAT/Epoxy-POSS Ternary Blends, *IV. International Multidisciplinary Congress of Eurasia*, Roma/ Italy, August 2017.

[2] G. Özkoç, M. Kodal, N. Kılıç, **B. N. Can**, Compatibilization of PLA/PBAT Blends with Epoxy-POSS Nanoparticles:Effect of PBAT Molecular Weight *International Conference on Advanced Polymer Materials and Nanocomposites*, Aveiro/Portugal, July-2017.

[3] G. Özkoç, M. Kodal, N. Kılıç, **B. N. Can**, Immiscible PLA/PBAT blends and Partially Miscible PLA/TPU blends: Comparison of the Effects of O-POSS on Thermal and Themo-mechanical Properties, *Polymer Processing Society Europe Africa Regional Meeting*, Dresden/Germany, June-2017.

[4] G. Özkoç, M. Kodal, N. Kılıç, **B. N. Can**, Thermal and Thermo-mechanical Properties of PLA/TPU/Epoxy-POSS Ternary Blends, *Polymer Processing Society Europe Africa Regional Meeting*, Dresden/Germany, June-2017.

[5] G. Özkoç, M. Kodal, N. Kılıç, **B. N. Can**, Effects of Epoxy-POSS Nanoparticles on the Compatibility of PLA/PBAT Blends, *Polymer Processing Society Europe Africa Regional Meeting*, Dresden/Germany, June-2017.

[6] G. Özkoç, **B. N. Can**, PBAT/Thermoplastic Starch Blend: Concentration of OTPS & comparison with TPS, *Polymer Processing Society Europe Africa Regional Meeting*, Dresden/Germany, June-2017.

[7] G. Özkoç, M. Kodal, N. Kılıç, **B. N. Can**, The Usage of Octaisobutyl-POSS in The Blends of PLA/PBAT: Effects of Molecular Weight of PBAT, *Polymer Processing Society Europe Africa Regional Meeting*, Dresden/Germany, June-2017.

[8] G. Özkoç, M. Kodal, N. Kılıç, **B. N. Can**, Effects of Different Toughens on The Properties Of Poly(Lactic Acid), *Polymer Processing Society Europe Africa Regional Meeting*, Dresden/Germany, June-2017.

[9] G. Özkoç, M. Kodal, N. Kılıç, **B. N. Can**, The use of an Epoxidized Compabilizer in The Blends of PLA/PBAT: Effects of PBAT Molecular Weight, *5th International Symposium Frontiers in Polymer Science*, Seville/Spain, May-2017.

[10] G. Özkoç, M. Kodal, N. Kılıç, **B. N. Can**, Comparison of The effects of O-POSS in The Immiscible PLA/PBAT Blends and Partially miscible PLA/TPU blends, *5th International Symposium Frontiers in Polymer Science*, Seville/Spain, May-2017.

[11] G. Özkoç, M. Kodal, N. Kılıç, **B. N. Can**, Morphological, Mechanical, Rheological Properties of PLA/TPU/Epoxy-POSS Blends: Effects of TPU Content, *5th International Symposium Frontiers in Polymer Science*, Seville/Spain, May-2017.

[12] G. Özkoç, M. Kodal, N. Kılıç, **B. N. Can**, Octaisobutyl-POSS as a Potential Compatibilizer for PLA/PBAT Blends, *5th International Symposium Frontiers in Polymer Science*, Seville/Spain, May-2017.

[13] G. Özkoç, **B. N. Can**, Compatibilization of Poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT)/ Oxidized Thermoplastic Starch (OTPS) Blends, *VI. National Polymer Science and Technology Congress*, Ankara/Turkey, September-2016.

[14] G. Özkoç, **B. N. Can**, N. Kılıç, G. Kurtoğlu, Biodegradable Toughened Composites from Different Short Fibers, *VI. National Polymer Science and Technology Congress*, Ankara/Turkey, September-2016.

[15] G. Özkoç, **B. N. Can**, PBAT/Thermoplastic Starch Blends Effects of oxidized starch and compatibilizer content, *32nd International Conference of the Polymer Processing Society*, Lyon/France, July-2016.

[16] G. Özkoç, **B. N. Can**, Corn Bran as an Alternative Cellulosic in Propylene Matrix', *32nd International Conference of the Polymer Processing Society*, Lyon/France, July-2016.

[17] G. Özkoç, M. Kodal, N. Kılıç, **B. N. Can**, Effects Of Epoxy-Poss Nanoparticles On The Properties Of Poly(lactic Acid) Based Bioblends, *32nd International Conference of the Polymer Processing Society*, Lyon/France, July-2016.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Adana'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana'da tamamladı. 2009 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2013 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 2014 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.