KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALG YAĞI VE ALG YAĞI ESTERLERİNİN POLİ(LAKTİK ASİT) İÇİN PLASTİKLEŞTİRİCİ OLARAK KULLANILABİLME POTANSİYELİNİN İNCELENMESİ

HİLAL AYDOĞDU

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALG YAĞI VE ALG YAĞI ESTERLERİNİN POLİ(LAKTİK ASİT) İÇİN PLASTİKLEŞTİRİCİ OLARAK KULLANILABİLME POTANSİYELİNİN İNCELENMESİ

HİLAL AYDOĞDU

Doç.Dr. Mehmet KODAL
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Dr.Öğr.Üyesi Kemal KARADENİZ
Jüri Üyesi, Sakarya Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 04.07.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Günümüzde plastik sektöründeki hızlı büyümeye bağlı olarak ortaya çıkan katı atık ve çevre kirliliği sorununun ortaya çıkması ile birlikte biyobozunur, çevre dostu polimerlere ilgi artmıştır. Ortaya çıkan soruna bağlı olarak akademik ve endüstriyel alanlarda polimerlerin yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi ve biyobozunur, çevre dostu polimerlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar oldukça önem kazanmıştır. Poli(laktik asit) (PLA) yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilmesi, kolay proses edilebilmesi, biyobozunur olması gibi nedenlerden dolayı biyobozunur polimerler arasında öne çıkmaktadır. Olumlu özelliklerinin yanında, PLA'nın kırılgan yapıda olması ve düşük olan kristalizasyon hızı başta ambalaj sanayi olmak üzere endüstriyel sektörlerde kullanımını engellemektedir. PLA'dan esnek ve yüksek toklukta ürünler elde edebilmek için plastikleştiricilerden faydalanılmaktadır. Bu yüksek lisans tez çalışmasında literatürdeki çalışmalardan farklı olarak ilk kez alg yağı ve alg yağı esterlerinin PLA için plastikleştirici olarak kullanılabilme potansiyeli ve PLA'nın ısıl, mekanik, morfolojik ve reolojik özellikleri üzerine etkisi derinlemesine araştırılmıştır. Bununla birlikte, alg yağı elde edildikten sonra geriye kalan katı atık kısım bir katkı malzemesi olarak kullanılarak PLA'nın izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğine olan etkisi de incelenmiştir.

Bu çalışmanın sonuçları, başta yukarıda bahsedilen sektörlerden olmak üzere hem sanayi hem de akademideki araştırmacılara yol gösterici olacaktır. Bu yüksek lisans tez çalışmasının sonuçları çeşitli bilimsel platformlarda sunulmuş ve bilim camiasıyla paylaşılmıştır.

İlk olarak değerli hocam Doç. Dr. Mehmet Kodal'a üzerimdeki tüm emekleri, akademik olarak bana kattıkları ve her zaman yanımda olduğu için sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmanın ilk kısmı için büyük destek sağlayan Kimya Mühendisliği Bölümü Biyoteknoloji araştırma grubu değerli hocaları Doktor Öğretim Üyesi Nurcan Kapucu ve Araştırma Görevlisi Doktor Togayhan Kutluk'a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimime başladığım andan itibaren her zaman desteğini yanımda hissettiğim değerli hocam Doç. Dr. Güralp Özkoç'a, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Laboratuarında akademik çalışmalarını devam ettiren kıymetli arkadaşlarıma, Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği değerli yöneticileri, öğretim üyeleri ve idari personeline sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda her zaman yanımda olan ve beni destekleyen Deva Holding Kartepe Tesisi çalışma arkadaşlarıma, maddi ve manevi destekleri için değerli yöneticim Gülçe Gökbulut Özaslan'a ve bu projeyi finansal olarak destekleyen Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Birimi Koordinatörlüğü'ne (Proje No: 2017/048) ve Kocaeli Üniversitesi Rektörlüğü'ne teşekkür ederim.

Son olarak, her zaman yanımda olan, maddi ve manevi tüm desteğini benden esirgemeyen aileme, özellikle canım annem Aysel Aydoğdu'ya çok teşekkür ederim.

Haziran – 2019 Hilal AYDOĞDU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ viii
ÖZET x
ABSTRACT xi
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 4
1.1. Poli (Laktik Asit) (PLA) 4
1.1.1. Poli(laktik asit)'in sentezi 5
1.1.2. PLA'nın ısıl özellikleri 10
1.1.3. Kristalizasyon davranışı 12
1.1.4. PLA'nın reolojik özellikleri 13
1.1.5. PLA'nın mekanik özellikleri 14
1.2. Plastikleştiriciler 16
1.3. Alg ve Alg Yağı Üretimi 17
1.3.1. Algler hakkında genel bilgi 17
1.3.2. Alg kültürü 20
1.3.3. Mikroalgal hasat teknolojileri 22
1.3.3.1. Santrifüjleme 23
1.3.3.2. Yer çekimi sedimantasyonu 24
1.3.4. Yağ ekstraksiyonu 24
1.3.4.1. Çözücü ekstraksiyon metodu 25
2. LİTERATÜR TARAMASI 26
2.1. Plastikleştirilmiş PLA'nın Özellikleri 26
2.2. PLA ve PLA Esaslı Harmanların Kristalizasyon Kinetiği 30
2.3. Tez Çalışmasının Özgünlüğü ve Literatüre Yapacağı Katkılar 35
3.MALZEME VE YÖNTEM 36
3.1. Malzemeler 36
3.2. Yöntem 37
3.2.1. Alg üretimi 39
3.2.2. Mikroorganizmaların hasat ve kurutma işlemi 39
3.2.3. Soxhlet ekstraksiyonu ile kuru chlorella variabilis'ten yağ çıkartılması 39
3.2.4. Alg yağ asitleri üretimi 40
3.2.5. Alg yağı asitlerinin esterifikasyonu 40
3.2.6. Eriyik harmanlama yöntemi ile karışımların hazırlanması 40
3.3. Karakterizasyon 42
3.3.1. Yağ asidi bileşiminin belirlenmesi 42
3.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 43
3.3.3. Dikey kuvvet ölçümleri 43
3.3.4. Çekme ve Izod darbe testleri 43
3.3.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 44
3.3.6. Termal gravimetrik analiz (TGA) 44
3.3.7. Dinamik mekanik analiz (DMA) 44
3.3.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 44

3.3.9. Reoloji analizleri 45
3.3.10. İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları 45
3.3.11. Polarize optik mikroskop (POM) çalışmaları 46
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 47
4.1. Alg Yağı ve Alg Yağı Esterlerinin Elde Edilmesi 47
4.1.1. Alg üretimi 47
4.1.2. Mikroorganizmaların hasat işlemi 49
4.1.3. Mikroorganizmaların kurutma işlemi 49
4.1.4. Soxhlet ekstraksiyonu ile kuru C. variabilis'den yağ çıkartılması 49
4.1.5. Mikroalglerin yağ asidi bileşimi analizi 50
4.1.6. Alg yağından serbest yağ asitleri üretimi 52
4.1.7. Esterleşme reaksiyonları 53
4.1.7.1. Enzim miktarının etkisi 54
4.1.7.2. Başlangıç su miktarının etkisi 57
4.1.7.3. Yağ asidi/alkol mol oranının etkisi 59
4.1.7.4. Reaksiyon sıcaklığının etkisi 61
4.1.7.5. Karıştırma hızının etkisi 63
4.1.8. Gaz kromotografi ürün analizleri 66
4.1.9. FTIR sonuçları 68
4.2. PLA, PLA/Alg Yağı ve PLA/Alg Yağı Esterlerinin Mekanik, Isıl, Morfolojik ve Reolojik Özellikleri 71
4.2.1. Dikey kuvvet ölçümleri ile akış özelliklerinin belirlenmesi 71
4.2.2. Çekme ve Izod darbe testi sonuçları 74
4.2.3. Dinamik mekanik analiz (DMA) testi sonuçları 77
4.2.4. SEM ile kırılma yüzeylerinin incelenmesi 79
4.2.5. DSC analiz sonuçları 81
4.2.6. TGA analiz sonuçları 83
4.2.7. Reoloji analiz sonuçları 84
4.3. PLA/Yeşil Mikro Alg Kompozitlerinin İzotermal Olmayan Kristalizasyon Kinetiği 86
4.3.1. SEM analiz sonuçları 87
4.3.2. İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği 88
4.3.3. Polarize optik mikroskop (POM) analiz sonuçları 102
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 105
KAYNAKLAR 108
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 118
ÖZGEÇMİŞ 119

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.2. Yüksek molekül ağırlıklı PLA için sentez yöntemleri (Garlotta, 2001, Hartmann, 1998, Lunt 1998) 7
Şekil 1.3. Laktidin stereo düzenleri (Madhavan ve diğ., 2010) 9
Şekil 1.4. Yüksek moleküler ağırlıklı amorf polilaktidlerin metastaz durumları (Auras ve diğ., 2004) 11
Şekil 1.5. Yüksek molekül ağırlıklı yarı kristallin polilaktidin metastaz durumları (Auras ve diğ., 2004) 11
Şekil 1.6. Mikroalg kültürünün çeşitli ürünlere dönüştürülmesinin şematik gösterimi 19
Şekil 1.7. Alglerden Enerji Üretimini Gösteren Farklı Adımlar (Pragya ve diğ., 2013) 20
Şekil 3.1. Tez çalışmasında yapılan çalışmaların şematik olarak gösterimi 38
Şekil 3.2. Kullanılan Xplore model mikro-harmanlayıcı ve mikro-enjeksiyon kalıplama cihazının çalışma prensibi 41
Şekil 3.3. İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmalarında DSC analizlerinde izlenen yöntem 45
Şekil 4.1. *C.variabilis* kültür üretimi deney düzeneği 48
Şekil 4.2. %25 azot stresi uygulanan besi ortamında *C.variabilis* türü mikroalgin büyüme eğrisi 48
Şekil 4.3. Büyük ölçekli reaktörden elde edilen kurutulmuş, öğütülmüş alg biyokütlesi 49
Şekil 4.4. Soxhlet ekstraksiyon sistemi 50
Şekil 4.5. C.variabilis mikroalg yağı yağ asidi bileşimi GC kromotogramı 51
Şekil 4.6. C.prothocoides mikroalg yağı yağ asidi bileşimi GC kromotogramı 52
Şekil 4.7. Alg yağının hidrolizi ile serbest yağ asitleri üretimi deney düzeneği 53
Şekil.4.8. Yağ asitlerinin farklı alkoller ile esterleşme reaksiyon mekanizmaları a)Bütanol b)Palmitil alkol c)Etilen glikol d)Trimetilolpropan 54
Şekil 4.9. TMP ile serbest yağ asidi arasındaki esterleşme reaksiyonuna enzim miktarının etkisi 55
Şekil 4.10. Palmitil alkol ile serbest yağ asidi arasındaki esterleşme reaksiyonuna enzim miktarının etkisi 55
Şekil 4.11. Bütanol ile serbest yağ asidi arasındaki esterleşme reaksiyonuna enzim miktarının etkisi 56
Şekil 4.12. Etilen glikol ile serbest yağ asidi arasındaki esterleşme reaksiyonuna enzim miktarının etkisi 56
Şekil 4.13. TMP varlığında reaksiyon ortamındaki su miktarının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi 57
Şekil 4.14. Palmitil alkol varlığında reaksiyon ortamındaki su miktarının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi 57
Şekil 4.15. Bütanol varlığında reaksiyon ortamındaki su miktarının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi 58
Şekil 4.16. Etilen glikol varlığında reaksiyon ortamındaki su miktarının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi 58
Şekil 4.17. Yağ asidi/TMP mol oranının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi 59
Şekil 4.18. Yağ asidi/Palmitil alkol mol oranının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi 60

Şekil 4.19.Yağ asidi/bütanol mol oranının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi....60
Şekil 4.20.Yağ asidi/etilen glikol mol oranının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi....61
Şekil 4.21.TMP varlığında reaksiyon sıcaklığının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi....62
Şekil 4.22.Palmitil alkol varlığında reaksiyon sıcaklığının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi....62
Şekil 4.23.Bütanol varlığında reaksiyon sıcaklığının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi....63
Şekil 4.24.Etilen glikol varlığında reaksiyon sıcaklığının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi....63
Şekil 4.25.TMP varlığında karıştırma hızının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi....64
Şekil 4.26.Palmitil alkol varlığında karıştırma hızının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi....64
Şekil 4.27.Bütanol varlığında karıştırma hızının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi....65
Şekil 4.28.Etilen glikol varlığında karıştırma hızının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi....65
Şekil 4.29.Serbest yağ asitlerinin TMP ile esterleşme reaksiyonu sonucunda elde edilen ester kromotogramları....66
Şekil 4.30.Serbest yağ asitlerinin Palmitil alkol ile esterleşme reaksiyonu sonucunda elde edilen ester kromotogramları....67
Şekil 4.31.Serbest yağ asitlerinin bütanol ile esterleşme reaksiyonu sonucunda elde edilen ester kromotogramları....67
Şekil 4.32.Serbest yağ asitlerinin etilen glikol ile esterleşme reaksiyonu sonucunda elde edilen ester kromotogramları....68
Şekil 4.33.TMP varlığında esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan ester spektrumu....69
Şekil 4.34. Palmitil alkol varlığında esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan ester spektrumu....69
Şekil 4.35.Bütanol varlığında esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan ester spektrumu....70
Şekil 4.36.Etilen glikol varlığında esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan ester spektrumu....70
Şekil 4.37.PLA ve farklı yükleme oranlarında alg yağı ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler....71
Şekil 4.38.PLA ve farklı yükleme oranlarında etilen glikol-alg yağı esteri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler....72
Şekil 4.39.PLA ve farklı yükleme oranlarında bütanol-alg yağı esteri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler....72
Şekil 4.40.PLA ve farklı yükleme oranlarında trimetilolpropan-alg yağı esteri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler....73
Şekil 4.41.PLA ve farklı yükleme oranlarında palmitil alkol-alg yağı esteri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler....73
Şekil 4.42.Saf PLA ve alg yağı ve alg yağı esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler....74

Şekil 4.43.Saf PLA ve alg yağı ve alg yağı esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler 75
Şekil 4.44.Saf PLA ve alg yağı ve alg yağı esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının kopmada %-uzama değerlerinde meydana gelen değişimler 76
Şekil 4.45.Saf PLA ve alg yağı ve alg yağı esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının Izod darbe dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler 77
Şekil 4.46.Saf PLA ve %10 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının plastikleştirici türüne göre depo modülü değerlerinde meydana gelen değişimler..... 78
Şekil 4.47.Saf PLA ve %10 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının plastikleştirici türüne göre tan δ değerlerinde meydana gelen değişimler 78
Şekil 4.48.Saf PLA'nın SEM mikrografisi (x500, Ölçek: 200 mikron) 79
Şekil 4.49.Alg yağı ve alg yağı esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının plastikleştirici yükleme miktarına bağlı olarak derlenmiş SEM mikrografikleri (x500, Ölçek: 200 mikron) (devamı) 81
Şekil 4.50.PLA ve %10 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının kompleks viskozite değerlerinin frekansla değişimi 85
Şekil 4.51.PLA ve %10 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının depo modülü değerlerinin frekansla değişimi 86
Şekil 4.52.PLA ve %10 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının kayıp modül değerlerinin frekansla değişimi 86
Şekil 4.53.PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin SEM mikrografikleri (x250, x500, x1000 Ölçek: 10, 50 ve100 mikron) 87
Şekil 4.54.PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin 10˚C/dk soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramı 88
Şekil 4.55.PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitleri için farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi 90
Şekil 4.56.PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitleri için farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi..... 92
Şekil 4.57.PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitleri için elde edilen Avrami eğrileri..... 94
Şekil 4.58.PLA/yeşil mikro alg kompozitleri için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş Ozawa eğrileri..... 96
Şekil 4.59.PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafikleri..... 98
Şekil 4.60.PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin çekirdeklenme aktivitesi grafikleri 101
Şekil 4.61.PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitleri için eriyik kristalizasyon boyunca elde edilen relatif kristalinite derecesinin bir fonksiyonu olarak efektif aktivasyon enerjilerinde meydana gelen değişimler 102
Şekil 4.62.PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin sferulit morfolojisi..... 103

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. PLA üretiminde kullanılan farklı katalizörler (Madhavan ve diğ., 2010) 10
Tablo 1.2. PLA (% 98 L-laktit), PLA (% 94 L-laktit), PS ve PET'in fiziksel özellikleri (Auras ve diğ., 2004) 12
Tablo 1.3. PLA'nın bazı çözücülerdeki Mark-Houwink parametreleri (Kodal, 2014) 14
Tablo 1.4. Poli(L-laktid)'in mekanik özellikleri (Auras ve diğ., 2004, Perego, 1996, Garlotta, 2001) 15
Tablo 1.5. Poli(%98 L-Laktid), Poli(%94 L-Laktid), PS ve PET filmlerinin mekanik özellikleri (Auras ve diğ., 2004) 16
Tablo 1.6. Bazı Genel Hasat Yöntemleri ve Bu Yöntemlerin Biyokütle ve Suyu Ayırmadaki Etkinliği (Pragya ve diğ., 2013) 23
Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler 36
Tablo 3.2. BG11 besi ortamı 39
Tablo 3.3. Hazırlanan karışımlar ve isimlendirme 42
Tablo 4.1. GC kromotogramından elde edilen mikroalg yağı yağ asidi bileşimi ve yağ asidi türü 51
Tablo 4.2. GC kromotogramından elde edilen mikroalg yağı yağ asidi bileşimi ve yağ asidi türü 52
Tablo 4.3. PLA ve alg yağı ve alg yağı esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımları için DSC ısıl eğrilerinden elde edilen veriler 82
Tablo 4.4. PLA, alg yağı, alg yağı esterleri ve %10 yükleme oranında plastikleştirici içeren PLA karışımlarının TGA analiz sonuçları 84
Tablo 4.5. PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin kristalizasyon başlangıç, kristalizasyon pik sıcaklık ve kristalizasyon yarılanma süresi değerleri 89
Tablo 4.6. Farklı soğutma hızlarında PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin Avrami parametreleri 95
Tablo 4.7. PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitleri için elde edilen birleştirilmiş Avrami-Ozawa kinetik parametreleri 99
Tablo 4.8. PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin çekirdeklenme aktivitesi 101

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

k_B : Boltzman sabiti
K(T) : Ozawa kristalizasyon hız sabiti
m : Ozawa üsteli
n : Avrami üsteli
t : Kristalizasyon süresi, (dakika)
$t_{1/2}$: Kristalizasyon yarılanma süresi, (dakika)
T_{cc} : Soğuk kristallenme sıcaklığı, (°C)
$T_{cc,onset}$: Soğuk kristallenme başlangıç sıcaklığı, (°C)
$T_{cc,pik}$: Kristalizasyon pik sıcaklığı, (°C)
T_g : Camsı geçiş sıcaklığı, (°C)
T_{m_o} : Erime sıcaklığı, (°C)
T_m° : Denge erime sıcaklığı, (°C)
T_0 : Kristalizasyon başlangıç sıcaklığı, (°C)
T_∞ : Kristalizasyon bitiş sıcaklığı, (°C)
T_β : β-gevşeme sıcaklığı, (°C)
X_c : Yüzde kristalinite
X(t) : Relatif kristalinite
Z : Avrami hız sabiti
Z_c : Jeziorny hız sabiti
ΔH_c : Kristalizasyon entalpisi, (J/g)
ΔH_m : Erime entalpisi, (J/g)
ΔE : Aktivasyon enerjisi, (kJ/mol)
ΔS_m : Erime entropisi, (J/K)
β : Soğutma hızı, (°C/dakika)
φ : Çekirdeklenme aktivitesi
ω : Geometrik faktör
δ : Çözünürlük parametresi
χ_T : Etkileşim parametreleri
η^* : Kompleks viskozite
G' : Dinamik depo modülü
G" : Dinamik kayıp modül
V_m : Molar hacim (mol/l)

Kısaltmalar

ATBC : Asetil tribütil sitrat
dk : Dakika
DMA : Dinamik Mekanik Analiz
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FFA : Free Fatty Acid (Serbest yağ asidi)
FID : Alev İyonizasyon Dedektörü
FTIR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC : Gaz Kromotagrafisi
G-POSS : Glisidilizobütil-POSS
GSNS : Hint yağı bazlı tamamen asetillenmiş monogliserit
HDT : Heat Deflection Temperature (Isı ile Bükülme Sıcaklığı)

LA	: Laktik Asit
LDPE	: Düşük yoğunluklu polietilen
MMT	: Montmorillonit
PBAT	: Poli(bütilenadipat teraftalat)
PCL	: Poli(ε-kaprolakton)
PEG	: Poli (etilen glikol)
PEG300	: 300 g/mol Molekül Ağırlığında Poli(etilen glikol)
PEG-400	: 400 g/mol Molekül Ağırlığında Poli(etilen glikol)
PEG-600	: 600 g/mol Molekül Ağırlığında Poli(etilen glikol)
PEG-750	: 750 g/mol Molekül Ağırlığında Poli(etilen glikol)
PET	: Poli(etilen tereflalat)
PLA	: Poli(laktik asit)
PLLA	: Poli(L-laktik asit)
PDLLA	: Poli(D,L-laktik asit)
PMMA	: Poli (metil metakrilat)
POM	: Polarize Optik Mikroskop
POSS	: Polihedral Oligomerik Silseskuiokzan
PS	: Polistiren
PVAc	: Poli(vinil asetat)
SEM	: Taramalı Elekton Mikroskopu
TA	: Triasetin
TBC	: Tribütil sitrat
TEC	: Trietil sitrat
THF	: Tetrahidrofuran
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
TMP	: Trimetilolpropan
TPP	: Trifenil fosfat

ALG YAĞI VE ALG YAĞI ESTERLERİNİN POLİ(LAKTİK ASİT) İÇİN PLASTİKLEŞTİRİCİ OLARAK KULLANILABİLME POTANSİYELİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Çevre bilincinin hızla artması ile biyobozunur polimerlere olan ilgi artmıştır. Özellikle ambalajlama ve otomotiv sanayindeki hızlı büyümenin bir sonucu olarak ortaya çıkan plastik katı atık sorununun çözümü için biyobozunur polimer temelli malzemeler geliştirilmektedir. Diğer biyobozunur polimerlere göre poli(laktik asit) (PLA), sürdürülebilir kaynaklardan elde edilebilmesi, fiziksel ve mekanik özelliklerinin nispeten üstün oluşu ve ekonomik olarak üretilmesi gibi nedenlerle endüstriyel öneme sahiptir. Ancak, PLA oda sıcaklığında rijit ve kırılgan özellikte bir polimer olduğundan, saf halde iken ambalaj ve otomotiv plastikleri gibi tokluğun peklik ile dengeli olmasını gerektiren uygulamalarda kullanılamamaktadır. PLA'dan esnek ve yüksek toklukta plastik malzemeler üretebilmek için plastikleştiricilerden faydalanılmaktadır. Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında ilk defa alg yağının ve alg yağından elde edilen alg yağı esterlerinin PLA için plastikleştirici etkinliği araştırılmıştır. Literatürdeki çalışmalardan farklı olarak ilk defa, alg yağı ve alg yağından elde edilen esterler ile plastikleştirilmiş PLA karışımları eriyik harmanlama tekniği ile üretilmiş ve mekanik, ısıl, reolojik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Tüm bu çalışmalara ilave olarak, yağı alınmış atık halindeki mikro algler PLA için potansiyel bir çekirdeklenme ajanı olarak kullanılmış ve PLA'nın izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğine olan etkileri Avrami ve Ozawa gibi kinetik modeller kullanılarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alg Yağı, Alg Yağı Esterleri, Plastikleştirme, Poli(Laktik Asit).

INVESTIGATION OF THE USE OF ALGAE OIL AND ALGAE OIL BASED ESTERS AS PLASTICIZERS FOR POLY (LACTIC ACID)

ABSTRACT

Research and Development in biodegradable polymers has received increased attention in recent years because of their wide application in environmental friendly packaging and automotive applications. Poly(lactic acid) (PLA) is one of the well-known materials due to natural biodegradability and availability from renewable resources. Full-scale commercial production of PLA is now a reality; the cost of production has been reduced significantly and PLA is being used in packaging. However, PLA is a rigid and brittle material in ambient temperature, therefore needs to be plasticized in order to have a tough material. For the first time in the literature, the plasticizing efficiency of algae oil and its esters for PLA was investigated. Melt-compounding was used to prepare the compounds. Mechanical, thermal, rheological and morphological properties of algae oils and esters obtained from algae oil plasticized PLA were examined. Moreover, micro algae obtained after extraction process in the powder form was used as a potential nucleating agent for PLA. The effect of micro algae on the non-isothermal crystallization of poly(lactic acid) (PLA) was investigated through common kinetic models such as Avrami, Ozawa.

Keywords: Algae Oil, Algae Oil Esters, Plasticizing, Poly(lactic acid).

GİRİŞ

Polimer endüstrisi; ambalaj, medikal, otomotiv, elektronik, boru ve boya gibi birçok alanda kullanıldığı için her geçen gün büyüyen bir sektördür. Örneğin; 2017 yılında dünya genelinde yaklaşık 348 milyon ton plastik malzeme üretimi yapılmıştır (PlasticsEurope, 2018). Dünya çapında yüksek hacimli plastik üretiminin büyük çoğunluğunun doğada bozunma süresi yıllar alan petrol bazlı polimerlerden oluşması, bu polimerlerin kayda değer miktarlarının ekosisteme endüstriyel atık olarak katılmasına ve beraberinde ciddi boyutta çevresel kirlilik sorununa neden olmaktadır. Konvansiyonel polimerlerin çevre üzerine olumsuz etkisi ve sürdürülebilirliği konusundaki endişelerin ve çevre bilincinin artmasıyla birlikte, akademik ve endüstriyel alanlarda polimerlerin yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi ve biyobozunur, çevre dostu polimerlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar oldukça önem kazanmıştır.

Yenilenebilir hammaddelerden üretilen biyobozunur polimerler birçok avantaja sahiptir. Bozunma durumunda, atmosferdeki karbondioksit emisyonlarına net bir katkı yapmazlar. Ayrıca, peynir altı suyu, mısır, patates ve pekmez gibi tarımsal ürünlere dayalı oldukları için ham petrol kaynakları korunmaktadır. Biyobozunur polimerler, özellikle gelişmiş ülkelerde aşırı üretimden muzdarip olan tarımsal ürünlerin kullanımı için yeni olanaklar sunmaktadır (Ljunberg ve Wesslén, 2002).

En çok bilinen biyobozunur polimerler poli (laktik asit) (PLA), poli(ε-kaprolakton), poli (bütilen adipat tetraftalat), poli (hidroksi bütirat) gibi alifatik poliesterlerdir. Bununla birlikte, bunların arasında en çok kullanılanı ve en tanınır olanı; mısır, buğday gibi sürdürülebilir kaynaklardan elde edilebilmesi, fiziksel özelliklerinin nispeten üstün oluşu ve endüstriyel ölçekte üretilmesi sebebiyle PLA'dır. PLA, biyolojik olarak uyumlu, ekolojik olarak güvenli ve yenilenebilir kaynaklardan ticari olarak üretilen biyolojik olarak parçalanabilen bir termoplastiktir. PLA'nın başlıca kullanım alanları ilaç salım sistemleri, biyobozunur implantlar vb. biyomedikal uygulamalar, film, şilte gibi ambalaj ve otomotiv uygulamalarıdır. PLA'nın paketleme uygulamalarında polietilen gibi çevre dostu olmayan polimerler yerine kullanılabilme potansiyeli daha yaşanılabilir bir çevre sağlaması açısından çok cazip bir durum oluşturmaktadır. Bununla birlikte, PLA'nın oldukça kırılgan ve rijit bir yapıda olması esnek film haline

getirilememesine sebep olmakta ve PLA'nın uygulama alanını oldukça kısıtlamaktadır. Ayrıca, PLA'nın başlıca dezavantajlarından bir diğeri de kristallenme hızının düşük olmasıdır.

PLA'nın reolojik ve kopmada uzama gibi mekanik özellikleri bir plastikleştirici veya ikinci bir polimer ile karıştırılması ile geliştirilebilir. Örneğin, literatürde PLA'nın düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) (Anderson ve diğ., 2003), poli(vinil asetat) (PVAc) (Gajria ve diğ., 1996), poli (metil metakrilat) (PMMA) (Zhang ve diğ., 2003) gibi diğer polimerlerle karıştırıldığı çalışmalara rastlanmaktadır. Ancak adı geçen polimerler biyobozunur olmadıkları için PLA'nın kullanım amacıyla çelişmektedir. Özellikle gıda ambalaj malzemesi uygulamalarında yiyecek ile temas etme durumu dikkate alındığında toksik olmayan maddeler plastikleştirme ajanı olarak düşünülmektedir. PLA için plastikleştirici seçiminde; uyumluluk, uçucu organik bileşen içermeme, raf ömrü süresince matris yüzeyine göç ve toksik madde içermeme gibi başlıca özellikler oldukça önem arz etmektedir (Hansen, 2004). PLA için yaygın olarak kullanılan plastikleştiriciler ise poli(etilen glikol) (PEG), oligomerik laktik asit, laktid, triasetin, malonat oligomerleri, adipatlar ve poliadipatlar, sitrat esterleri, gliserol, monosakkaritler, soya yağı bazlı esterler vb. düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir (Ljunberg ve Wesslén, 2002, Ljunberg ve Wesslén, 2003, Ljunberg ve diğ., 2003, Ljunberg ve Wesslén, 2005, Sungsanit ve diğ., 2011, Burgos ve diğ., 2013, Baiardo ve diğ., 2003, Murariu ve diğ., 2008, Martin ve Avérous, 2001, Martino ve diğ., 2006, Martino ve diğ., 2009, Kodal, 2014).

Literatürde, sitrik asidin esterifikasyonu ile elde edilen sitrat esterlerin PLA'nın plastikleştirilmesinde sıklıkla kullanıldığı görülmektedir (Baiardo ve diğ., 2003, Martin ve Avérous, 2001, Labrecque ve diğ., 1997, Courgneau ve diğ., 2011, Harte ve diğ., 2012). Sitrat esterler toksik özellik taşımamakla birlikte, özellikle ambalaj sektörü ve biyomedikal uygulamalarına yönelik olarak polimer malzemeler için plastikleştirici olarak kullanılmaktadırlar (Kirk-Othmer, 1986). Bununla birlikte, polimerlerin işlenebilirliğini kolaylaştırmakta ve doğadaki bozunma hızlarını artırmaktadırlar (Ghiya ve diğ., 1996). Labrecque ve diğ., (1997), sitrat esterlerin PLA'nın mekanik ve ısıl özelliklerine olan etkilerini incelemişlerdir. Çalışma kapsamında kullandıkları tüm sitrat esterlerin PLA ile karışabilir olduğunu ve bu durumun PLA'nın ester grupları ve plastikleştiriciler arasındaki polar etkileşimlerden kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Benzer bulgular Harte ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da ifade edilmekle birlikte, sitrat esterlerin molekül ağırlığındaki farklılığa bağlı olarak PLA'nın ısıl ve mekanik özelliklerini farklı yönde etkilediği tespit edilmiştir (Harte ve

diğ., 2013). Literatürdeki çalışmalar, sitrik asidin esterifikasyonu ile elde edilen sitrat esterlerin PLA için uygun plastikleştiriciler olduğunu göstermektedir.

Mikroalgler kara bitkileri gibi güneş ışığı ve karbondioksiti kullanarak yağ biriktirerek çoğalabilirler. Hızlı ve kararlı çoğalmaları sebebiyle kara bitkilerinden daha fazla ürün verimliliğine sahip organizmalardır. Bu fotosentetik canlılar fotosentez sonucu oksijen üretmektedirler. Ayrıca, olumsuz çevre koşullarına karşı tepki olarak metabolizmalarında değişikliğe gidebilirler. *Chlorella* ve *Neochloris* türlerinin besin eksikliği olan ortamda kültüre alınmaları ile kuru hücre ağırlıklarında yağ oranlarını %60'a çıkardıkları belirlenmiştir. Mikroalgler, hızlı ve geniş çaplı üretilebildiği için diğer yağ kaynaklarına göre avantaj oluşturmaktadırlar. Ayrıca algler, yağ bitkilerine göre birim biyokütlesinde daha fazla yağ bulundururlar.

Bu tez çalışmasında, literatürdeki çalışmalardan farklı olarak ilk defa kırılgan ve rijit yapıda olan PLA'nın plastikleştirilmesinde veya bir başka ifadeyle PLA'dan esnek yapıda malzemeler elde etmek için ilk defa alg yağı ve farklı molekül ağırlığında ve farklı hidroksil (-OH) grubu içeren alkollerle esterleştirilmiş alg yağı esterleri kullanılmıştır. Farklı alg yağı yükleme oranlarında plastikleştirilmiş PLA'nın mekanik, morfolojik, ısıl, reolojik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Bununla birlikte, PLA'nın plastikleştirilmesinde kullanılacak olan alg yağının oleik ve linoleik asitten oluşması esterleştirilmesini mümkün kılmaktadır. Bu noktadan hareketle, farklı molekül ağırlığında ve farklı sayıda hidroksil grupları içeren alkollerle (bütanol, palmitil alkol, etilen glikol ve trimetilolpropan) alg yağı esterleştirilerek farklı zincir uzunluğunda ve molekül ağırlığında esterler elde edilmiş ve bunların PLA'nın mekanik, ısıl, reolojik ve morfolojik özelliklerine etkileri incelenmiştir.

Bu çalışmalara ilave olarak, yağı alınmış atık halindeki mikro algler PLA için potansiyel bir çekirdeklenme ajanı olarak kullanılmış ve PLA'nın izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğine etkileri incelenmiştir.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Poli (Laktik Asit) (PLA)

Poli (laktik asit) (PLA), α-hidroksi asitlerden ve mısır ve şeker pancarı gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilen, çok yönlü, biyobozunur ve kompostlanabilir alifatik poliesterler ailesine ait bir termoplastik polimerdir. PLA, endüstriyel ambalajlama alanında ve biyouyumlu/biyolojik olarak absorblanabilen tıbbi cihaz sektöründe ürünler üretmek üzere sıklıkla kullanılan ve yüksek dayanıma ve yüksek modüle sahip bir termoplastiktir (Garlotta, 2001).

Yüksek moleküler ağırlıklı PLA'nın özellikleri, polimer mimarisi (yani omurganın stereokimyasal yapısı) ve hidroksilik bileşiklerin eklenmesiyle kontrol edilen moleküler kütle ile belirlenir. PLA'nın kristalizasyon hızı, kristalinite derecesi, mekanik özellikleri ve malzemenin eriyik sıcaklığı PLA'nın stereokimyasal yapısının (L ve D izomer oranı) kontrol altında tutulabilmesi ile sağlanmaktadır. Ek olarak, bozunma davranışı büyük ölçüde numunelerin kristalliğine bağlıdır (Auras ve diğ., 2004).

Laktik asit (LA) homopolimeri, oda sıcaklığında beyaz bir toz formunda olup ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_m) değerleri sırasıyla yaklaşık 55°C ve 175°C'dir. Yüksek moleküler ağırlıklı PLA, polistirene benzer özelliklere sahip renksiz, parlak, sert bir termoplastik malzemedir. LA'nın iki izomeri dört farklı malzeme üretebilir: düzenli zincir yapısına sahip ve kristalin bir malzeme olan poli(D-laktik asit) (PDLA); hemikristalin olan poli(L-laktik asit) (PLLA), amorf bir yapıda olan poli(D,L-laktik asit) (PDLLA); ve *meso*-laktidin polimerizasyonuyla elde edilen *meso*-PLA'dır. PDLA, PLLA ve PDLLA; benzen, kloroform, dioksan gibi yaygın olarak kullanılan çözücülerde çözünebilir ve ester bağlarının hidrolizi ile bozunur. PLA boyutuna ve şekline, izomer oranına ve sıcaklığa bağlı olarak 6 ay ila 2 yıl arasında değişen bir yarılanma süresine sahiptir. Tavlanmış veya oryante edilmesine ve kristalinite derecesine bağlı olarak PLA'nın mekanik özellikleri değişiklik göstermektedir (Xiao ve diğ., 2012, Garlotta, 2001).

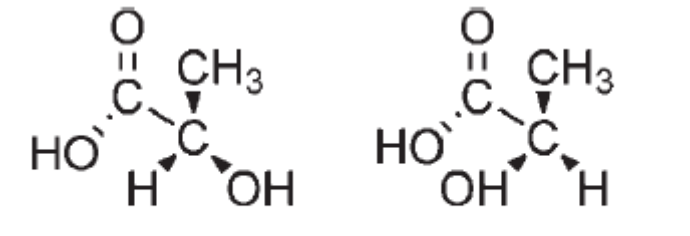
Poli(laktik asit), tek kullanımlık ambalaj uygulamaları için uygun bir şekilde imha edildiğinde doğal ve zararsız ürünlere hidroliz olabilen termoplastik bir polimerdir.

Dünya çapında büyük ölçüde atık sorununa sebep olan ambalaj plastik endüstrisi için ve ekonomik bir çözüm oluşturabilecek kapasiteye sahiptir.

1.1.1. Poli(laktik asit)'in sentezi

Laktik asit (LA), genellikle hidroksikarboksilik optik olarak aktif asitten meydana gelir. İlk defa 1780'de İsveçli kimyager Scheele tarafından keşfedilmiştir. LA, fermantasyon veya kimyasal sentez ile üretilebilen doğal olarak oluşan bir organik asittir. Doğal olarak veya yoğurtta, ayranda, mayalı ekmeklerde ve fermente edilmiş veya fermantasyon içeren işleme adımlarına sahip diğer birçok gıdada olduğu gibi mikrobiyal fermantasyonun bir ürünü olarak mevcut olduğu için birçok gıdada, özellikle süt ürünlerinde bulunabilir. Laktik asit ayrıca anaerobik prokaryotlardan insanlar gibi memelilere kadar birçok canlı organizmada da temel metabolik bir ara maddedir (Datta ve Henry, 2006)

Laktik asit (2-hidroksipropiyonik asit, CH_3-CHOHCOOH), gıda, farmasötik, tekstil, deri ve kimya endüstrilerinde çok yönlü uygulamaları nedeniyle en yaygın şekilde bulunan hidroksikarboksilik asittir (Madhavan ve diğ., 2010). PLA'nın temel yapı birimi olan laktik asit, karbonhidrat fermantasyonu veya kimyasal sentez yoluyla üretilebilir. Laktik asit, asimetrik bir karbon atomuna sahip en basit hidroksil asittir ve optik olarak aktif iki konfigürasyonda, L(+) ve D(-) izomerleri şeklinde bulunur. L(+) ve D(-) izomerleri bakteri sistemlerinde üretilmektedir. Memeli sistemleri, sadece kolayca özümseyebilen L(+) izomerini üretirler. Şekil 1.1'de, L ve D laktik asitlerin kimyasal yapısı gösterilmektedir (Auras ve diğ, 2004).



Şekil 1.1. L ve D-Laktid Asit kimyasal yapısı (Auras ve diğ., 2004)

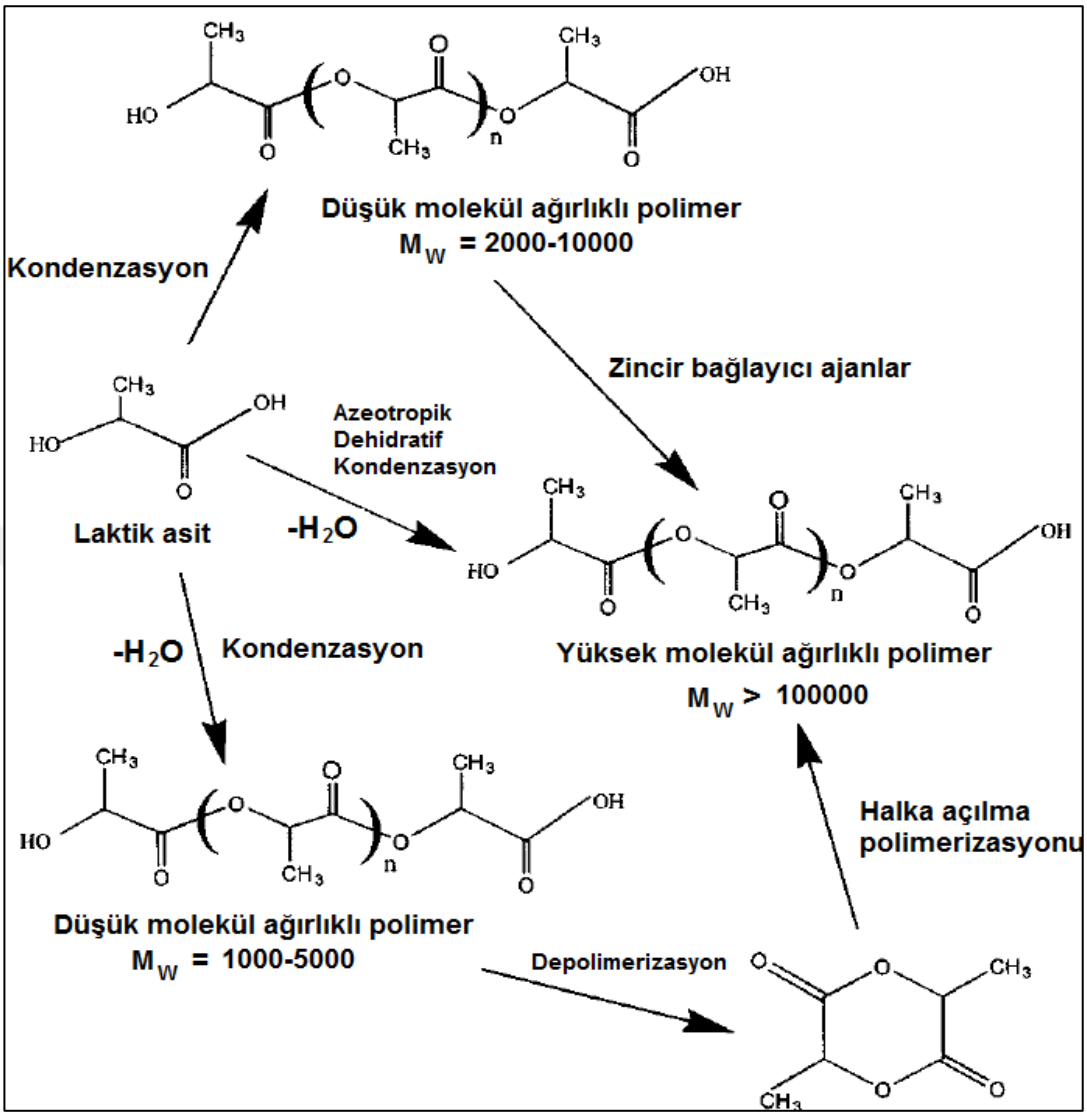
Laktik asidin çoğunluğu, karbonhidratların bakteriyel fermantasyonuyla üretilir. Laktik asit elde etmek için fermantasyon işlemleri, kullanılan bakteri türüne göre sınıflandırılabilir. Heterofermentatif yöntemde, asetik asit, etanol, gliserol, manitol ve

karbondioksit gibi önemli seviyelerde diğer metabolitlerin yanı sıra, 1 mol heksoz başına 1,8 mol'den daha az laktik asit üretilir. Homofermentatif yöntemde ise, 1 mol heksoz başına ortalama 1,8 mol laktik asit ve küçük miktarlarda başka metabolitler üretilir. Bu dönüşüm 100 g glikoz başına 90+ gram laktik asit verir (Auras ve diğ,. 2004).

Homofermentatif metot daha fazla laktik asit verimi ve daha düşük yan ürünlere yol açtığı için, homofermentatif yollar esas olarak endüstri tarafından kullanılmaktadır. Günümüzde fermantasyon işlemlerinin çoğunda yüksek oranda laktik asit elde eden bir *Lactobacilli* cinsi kullanılmaktadır. Bu bakteriler homofermentatif olarak sınıflandırılır ve genel işlem şartları 5,4-6,4 aralığında bir pH, 38-42ºC'lik bir sıcaklık ve düşük oksijen konsantrasyonunu içerir. Genel olarak, mısır ya da patatesten elde edilen glikoz ve maltoz, kamış veya şeker pancarından elde edilen sükroz ve peynir altı suyundan laktoz gibi basit şeker kaynakları kullanılır (Auras ve diğ., 2004).

Karbonhidratlara ek olarak, B vitaminleri, amino asitler ve nükleotitler gibi diğer besinler, zengin mısır maserasyon sıvısından sağlanır. Genellikle, kesikli (batch process) proses ile 1 ila 4,5 $g.L^{-1}.h^{-1}$ laktik asit üretilirken, sürekli proses (continuous process) 3 ila 9,0 $g.L^{-1}.h^{-1}$ laktik asit üretilmekte ve hücre geri dönüşüm reaktörleri 76 $g.L^{-1}.h^{-1}$ civarında üretmektedir. Laktik asit, farmasötik ve gıda türevi ürünlerde kullanılıyorsa, damıtma yoluyla saflaştırılmalıdır (Auras ve diğ., 2004).

Yüksek moleküler ağırlıklı PLA, farklı yollar kullanılarak elde edilebilir (Şekil 1.2). Kimyasal sentez yolu, büyük miktarlarda rasemik laktik asit üretmek için kullanılabilir (Auras ve diğ., 2004, Kricheldorf ve diğ., 1996), ancak bu yöntem ekonomik olarak uygun değildir. Genel olarak, yaklaşık 100000 Dalton'luk yüksek moleküler kütleli PLA üretmek için kullanılabilecek üç yöntem vardır: (a) doğrudan kondenzasyon polimerizasyonu; (b) azeotropik dehidratif kondenzasyon ve (c) laktid oluşumu yoluyla polimerizasyon. Büyük ölçekli PLA üretimi 1992 yılında Cargill şirketi tarafından patentlenen, laktidin polimerizasyonu ile elde edilmiştir (Auras ve diğ., 2004). Doğrudan kondenzasyon polimerizasyonu en ucuz yoldur. Bununla birlikte, çözücü içermeyen yüksek moleküler ağırlıklı poli(laktik asit) elde etmek çok zordur. Bu nedenle, yüksek moleküler kütleli PLA eldesinde zincir bağlayıcı ajanlar kullanılmaktadır. Ancak, bu durum maliyeti artırmakla birlikte ve prosese karmaşıklık kazandırmaktadır (Auras ve diğ., 2004, Kricheldorf ve diğ., 1996, Hartmann, 1998, Zhao ve diğ., 2004).



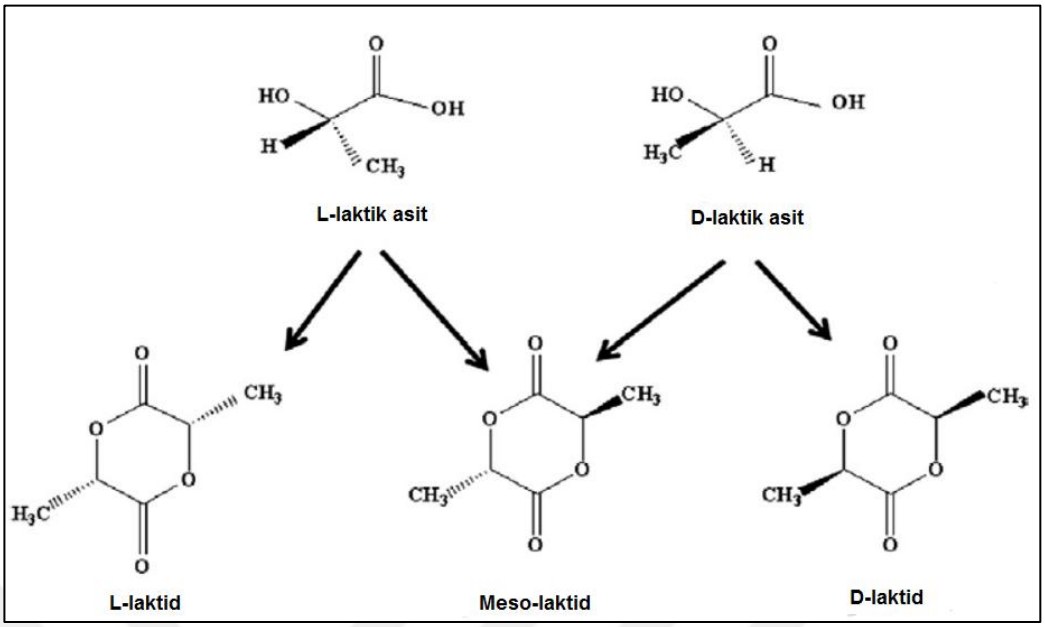
Şekil 1.2. Yüksek molekül ağırlıklı PLA için sentez yöntemleri (Garlotta, 2001, Hartmann, 1998, Lunt 1998)

Zincir uzatıcı maddeler veya reaksiyon ilerletici maddeler kullanmadan laktik asidin azeotropik dehidratif kondenzasyonu ile yüksek moleküler ağırlıklı poli(laktik asit) elde edilebilmektedir. Bu yöntemde genel prosedür, 130°C'de 2-3 saat boyunca laktik asidin damıtılma basıncının azaltılmasından oluşur. Kondenzasyon suyunun fazlası daha sonra uzaklaştırılır. Katalizör, difenil ester ile birlikte eklenir. 3Å moleküler eleklerle dolu bir tüp reaksiyon kabına eklenir ve çözücü, 130ºC'de 30-40 saat daha ek olarak moleküler elekler yoluyla kaba geri döner. Son olarak, polimer olduğu gibi izole edilir veya daha fazla saflaştırma için çözündürülür ve çökeltilir (Hartmann, 1998).

Laktik oluşum yoluyla polimerizasyon, ticari uygulamalar için yüksek molekül ağırlıklı

polilaktid polimerleri elde etmek için kullanılan bir yöntemdir. Halka açılma polimerizasyon yöntemi kullanılarak, polimerizasyon kimyasını doğru bir şekilde kontrol etmek mümkündür ve böylece ortaya çıkan polimerin özellikleri kullanım alanına göre değiştirilebilir. Yüksek moleküler ağırlıklı PLLA ticari olarak, düşük moleküler ağırlıklı PLLA'nın bozundurulmasıyla elde edilen L-laktidin halka açılma polimerizasyonundan üretilir. Halka açılma polimerizasyonu, LA'nın polikondenzasyonu ve ardından dehidre edilmiş siklik dimer, laktid (3,6-dimetil-1,4-dioksan-2,5-dion) depolimerizasyonunu içerir. Ardından, yüksek molar kütleli PLA halka açılma polimerizasyonu ile elde edilir. Depolimerizasyon işlemi, basıncın eşzamanlı olarak ≤266,6 Pascal'a düşürülmesi, sıcaklığın 150ºC ile 220ºC arasında tutulması ve ardından üretilen laktidin damıtılması yoluyla konvansiyonel olarak yapılır (Maharana ve diğ., 2009).

Laktik asidin siklik dimeri olan laktid, iki laktik asit molekülünün kondenzasyonuyla oluşur: L-laktid (iki L-laktik asit molekülü), D-laktid (iki D-laktik asit molekülü) ve meso -laktid (bir L-laktik asit ve bir D-laktik asit molekülü) (Şekil 1.3). Stereoizomerlerin oranı PLA'nın özelliklerini önemli derecede etkilemektedir (Maharana ve diğ., Tsiju ve Ikada, 1996, Huang ve diğ., 1998). Cargill Dow (Nature Works LLC), Shimadzu ve Dupont gibi önde gelen PLA üreticilerinden bazıları, halka açılma polimerizasyonu yoluyla farklı molekül ağırlığına sahip PLA üretmektedir. 2-5 saatte, 140-180ºC'de ve katalizör olarak 100-1000 ppm konsantrasyonda $Sn(Oct)_2$ varlığında laktidin halka açılma polimerizasyonu ile 10^6 Da'ya kadar molekül ağırlığına sahip PLA elde edilebilmektedir (Maharana ve diğ., 2009, Drumright ve diğ., 2000). Halka açılma polimerizasyonu; çözelti polimerizasyonu, yığın polimerizasyonu, eriyik polimerizasyonu ve süspansiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilmektedir. (Maharana ve diğ., 2009, Nieuwenhuis, 1992).



Şekil 1.3. Laktidin stereo düzenleri (Madhavan ve diğ., 2010)

Halka açılma polimerizasyon mekanizması, kullanılan katalizöre bağlı olarak iyonik, -koordinasyon veya serbest radikal tipinde olabilir (Maharana ve diğ., 2009, Spassky, 1995, Penczec ve diğ., 2000). Laktidin halka açılma polimerizasyonunda; kalay (Maharana ve diğ., 2009, Kowalski ve diğ., 2000), kurşun (Maharana ve diğ., 2009, Kricheldorf ve Serra, 1985), çinko (Maharana ve diğ., 2009, Bero ve diğ., 1990), bizmut (Maharana ve diğ., 2009, Kricheldorf ve Serra, 1985), itriyum (Maharana ve diğ., 2009, Chamberlain ve diğ., 2000), demir (Maharana ve diğ., 2009, Stolt ve Södergård, 1999), alüminyum (Maharana ve diğ., 2009, Dubois ve diğ., 1991) ve magnezyum (Maharana ve diğ., 2009, Kricheldorf ve Lee, 1985) gibi geçiş metallerinin bileşikleri katalizör olarak kullanılmaktadır. Bunlardan en sık kullanılanı yüksek verim elde edilebilmesi nedeniyle kalay (II) bileşikleridir (Maharana ve diğ., 2009). Kalay (II) 2-etilheksanoatın mekanizması, bir alkolle reaksiyona sokularak bir kalay (II) alkoksite dönüştürüldüğü bir ön-başlatma aşamasını içerir. Sonra polimerizasyon, alkoksit ligandın kalay-oksijen bağı üzerinde ilerler (Maharana ve diğ., 2009, Kowalski ve diğ., 2000]. Kalay bileşikleri kullanılarak hazırlanan oldukça aktif katalizörler toksiktir (Maharana ve diğ., 2009, Tanzi ve diğ., 1994). Bununla birlikte, organotin bileşikleri ve kalaylı oktanoat gibi diğer kalay bileşiği bazlı katalizörler düşük toksisite sergilerler. Laktik polimerizasyonu için titanyum oksitler (titanyum (IV) butoksit) gibi düşük çevresel etkiye sahip katalizörler de geliştirilmiştir (Maharana ve diğ., 2009, Chen ve diğ., 2006). Tablo 1.1'de, PLA sentezi için kullanılan bazı katalizörler gösterilmektedir (Madhavan ve diğ., 2010).

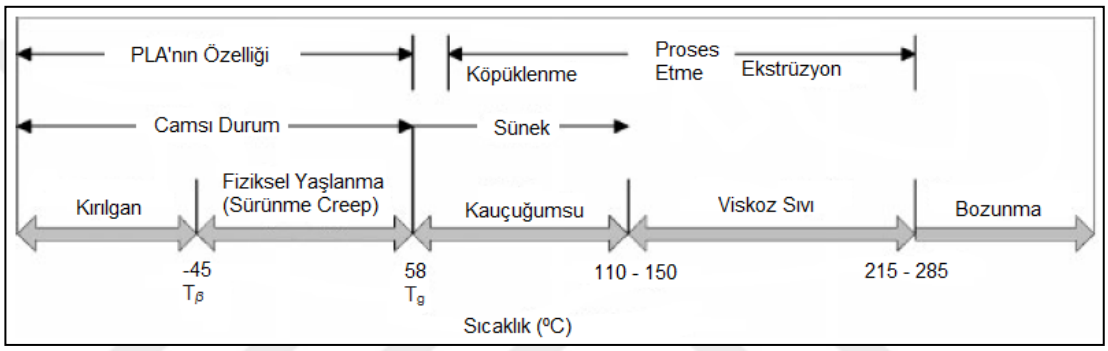
Tablo 1.1. PLA üretiminde kullanılan farklı katalizörler (Madhavan ve diğ., 2010)

Polimer	Katalizör	Çözücü	Molekül ağırlığı
D, L PLA/ L-PLA	Alüminyum İzopropoksit	Toluen	M_n= 90000
D-L PLA	Kalay oktoat	Alkoller	M_w<350000
L-PLA	Kalay oktoat	Alkoller, karboksilik asit	M_n= 250000
L-PLA	Kalay oktoat ve titanyum ve zirkonyum bileşikleri	Toluen	M_n= 40000-100000
D-PLA L-PLA D-L PLA	Kalay triflorometan sülfonat, skandiyum(III) trifloro matan sülfonat	Etanol	-
L-PLA	Mg, Al, Zn, Titanyum alkoksitler	Metilen klorür	-
L-PLA	Itriyum tris(2,6-di-tert bütil fenolat)	2-propanol, bütanol, etanol	M_n<25000
D-L PLA	Zn laktad	-	M_n=212000
D-L PLA	Bütilmagnezyum, Grignard reaktifleri	Eterler	M_n<300000
L-PLA	Potasyum naftalenit	THF, toluen	M_n<16000
L-PLA	Asetik, bütirik, siobütirik ve dikloroasetik asitli demir kompleksleri	-	M_w=150000

1.1.2. PLA'nın ısıl özellikleri

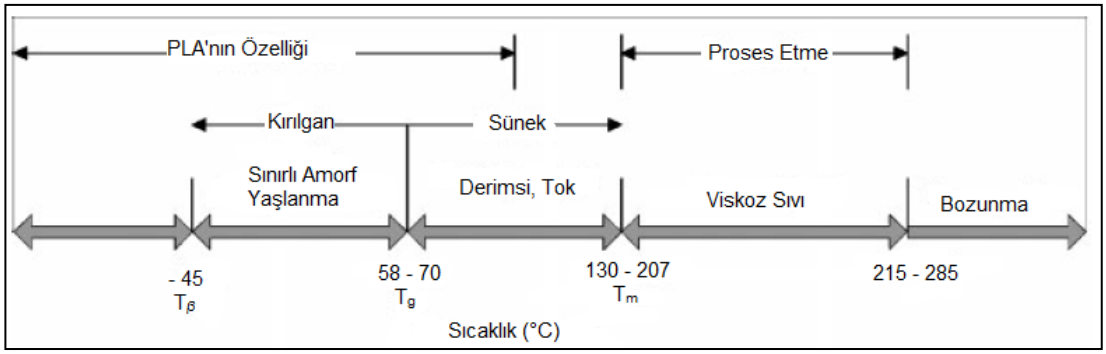
Tamamen amorf veya %40'a kadar kristalin halde PLA üretilebilir. %93'ten fazla L-laktik asit içeren PLA reçineleri yarı kristalindir (Auras ve diğ., 2004, Tsuji ve Ikada, 1996), bununla birlikte % 50-93 arasında L-laktik asit içerenler ise amorf yapıdadır. Hem meso hem de D-laktid formlarının varlığı, kristal yüzdesini düşürmektedir. Amorf yapı polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı için en önemli parametre olması nedeniyle, PLA'nın stereokimyasal yapısı zincir hareketliliğini etkilemektedir (Auras ve diğ., 2004).

Yarı kristalin PLA için, hem T_g hem de erime sıcaklığı (T_m), PLA davranışını tahmin etmek için önemli fiziksel parametrelerdir. Camsı geçiş sıcaklığı, farklı laktitlerin oranı ile de belirlenir. Şekil 1.4'te, yüksek moleküler ağırlıklı amorf polilaktid gösterilmektedir. *β*-gevşeme sıcaklığının (T_β) altında, PLA tamamen kırılgandır. Amorf polilaktid, T_β ve T_g arasında fiziksel yaşlanma geçirmesi nedeniyle kırılgan veya sünek kırılma gösterebilir. 110-150ºC arasındaki geçişlerde, PLA kauçuğumsu yapıdan viskoz yapıya doğru değişiklik sergiler ve bu durum temel olarak moleküler ağırlığa ve kayma gerilmesine bağlıdır. Amorf PLA, 215ºC ile 285ºC arasında bozunmaya uğramakta ve molekül ağırlığı düşmektedir. Amorf PLA'nın ticari uygulamaları, polilaktidin kullanılacağı sıcaklığa bağlıdır (Auras ve diğ., 2004).



Şekil 1.4. Yüksek moleküler ağırlıklı amorf polilaktidlerin metastaz durumları (Auras ve diğ., 2004)

İşleme koşulları ve polimerin stereokimyası yarı kristalin polilaktidin erime sıcaklığını etkilemektedir. Şekil 1.5'te, sıcaklığa bağlı olarak yüksek molekül ağırlıklı yarı kristalin PLA'nın metastaz durumları gösterilmektedir. Yarı kristalin PLA'nın erime sıcaklığı yapıdaki meso-laktid varlığına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Genellikle, %100 L-laktid içeren PLA'nın erime sıcaklığı yaklaşık olarak 175°C değerindedir. Yarı kristalin PLA için T_g, kırılgan ve sünek kırılma arasındaki geçişi belirtir (Auras ve diğ., 2004).



Şekil 1.5. Yüksek molekül ağırlıklı yarı kristallin polilaktidin metastaz durumları (Auras ve diğ., 2004)

Stereokimyasal olarak saf polilaktidin (L- veya D-) maksimum erime noktası 180 °C'dir ve 40-50 $J.g^{-1}$ arasında erime entalpisine sahiptir. Polimer yapısına D-laktit eklenmesi ile erime sıcaklığında 20°C ila 50°C arasında bir azalma meydana gelmektedir (Auras ve diğ., 2004).

Tablo 1.2'de, % 98 L-laktit ve % 94 L-laktit içeren PLA'nın, polistirenin (PS), poli(etilen tereftalat) (PET)'ın fiziksel özellikleri gösterilmektedir. Tablo 1.2'den görüleceği üzere, L-laktik asit miktarının bir başka ifadeyle kristalinite miktarının artmasıyla birlikte PLA'nın zincir hareketliliği azalmakta ve bu durum daha yüksek bir T_g değeri ile sonlanmaktadır. Bu durum, PS'de olduğu gibi malzemenin kırılgan bir davranış sergilemesine neden olur (Auras ve diğ., 2004).

Tablo 1.2. PLA (% 98 L-laktit), PLA (% 94 L-laktit), PS ve PET'in fiziksel özellikleri (Auras ve diğ., 2004)

Örnek	PLA (%98 L-Laktid)	PLA (%94 L-Laktid)	PS	PET
T_g (°C)	71,4	66,1	100	80
Gevşeme Entalpisi (J.g-1)	1,4	2,9	-	-
T_m (°C)	163,4	140,8	-	245
Füzyon Entalpisi (J.g-1)	37,5			
Yüzde Kristalinite	40	25	-	38

1.1.3. Kristalizasyon davranışı

Literatürde polilaktitlerin kristalizasyon kinetiğinin çalışıldığı birçok çalışma bulunmaktadır (Auras ve diğ., 2004, Tsuji ve Ikada, 1996, Miyata ve Masuko, 1998, Tsuji ve Muramatsu, 2001) PLA' nın kristalizasyon kinetiği kopolimer kompozisyonuna bağlı olarak değişmektedir (Auras ve diğ., 2004, Kolstad, 1996). Bununla birlikte D-Laktid varlığında da PLA kristallendirilebilmektedir (Auras ve diğ., 2004, Tsuji ve Muramatsu, 2001). Ancak PLA'nın yapısı daha düzensiz olduğunda sferulitlerin boyutu ve kristalizasyon için gerekli olan süre önemli derecede artmaktadır (Auras ve diğ., 2004).

Polimer zincirleri yüksek oranda oryante edildiğinde PLLA, güçlü bir piezoelektriklik davranışı gösterir (Auras ve diğ., 2004, Ikada ve Tsuji, 2000). Moleküler oryantasyon, PLLA'nın mekanik dayanımını arttırır. Eğer oryantasyon düşük sıcaklıkta gerçekleştirilirse, kristalinite önemli derecede arttırılamasa bile elde edilen PLLA yüksek mekanik dayanım sergiler. Ou ve Çakmak (2003) yaptıkları çalışmada, çift eksenli gerdirilen PLA filmlerinin farklı kristalin derecesine ve oryantasyon seviyesine sahip olduklarını bildirmişlerdir. Bu durum elde edilen nihai ürünün özelliklerini önemli derecede etkilemiştir (Auras ve diğ., 2004).

Isıl olarak kristallendirilebilen ve amorf yapıda olan ve çeşitli L- ve D- oranlarına sahip PLA kopolimerlerinin kristalizasyonu 75ºC ve erime sıcaklığı arasında tavlama işlemi yapılarak başlatılabilir. Tavlama işlemi ile kristallendirilen PLA kopolimerleri genellikle iki farklı erime sıcaklığına sahiptir. Yasuniwa ve diğ. (2004), bu durumun PLA'nın yavaş olan kristalizasyon hızından ve yeniden kristallenmesinden kaynaklandığını rapor etmişlerdir. Erime sıcaklığına yakın bir noktada tavlama işlemi yapıldığında erime sıcaklığının daha yüksek olmasına sebep olan kristaller elde edilir. Bununla birlikte tavlama süresinin uzatılması daha mükemmel yapıda ve daha yüksek sıcaklıklarda eriyen kristallerin oluşmasına neden olur. PLA'da tavlama işlemi genellikle 100-140ºC aralığında gerçekleştirilmektedir. PET'e benzer şekilde PLA, oldukça yavaş kristalizasyon hızına sahip olan bir polimerik malzemedir. PLA'nın izotermal ve izotermal olmayan şartlar altında çekirdeklenme davranışı Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile belirlenebilmektedir. Bununla birlikte, PLA'nın yüzde kristalinite derecesi ($\%X_c$) Eşitlik (1.1) kullanılarak DSC analizinden elde edilen veriler kullanılarak da belirlenebilmektedir.

$$\%X_C = 100x\left(\frac{\Delta H_m - \Delta H_C}{\Delta H_m^* \varphi}\right) \quad (1.1)$$

Burada, ΔH_m erime entalpisini (J/g), ΔH_c kristalizasyon entalpisini (J/g) ve ΔH_m^* %100 kristalin PLLA veya PDLA homopolimerlerinin erime entalpisini (93 J/g) ve φ ise polimerin kompozitteki kütle fraksiyonunu göstermektedir (Kodal 2014).

1.1.4. PLA'nın reolojik özellikleri

PLA'nın kayma viskozitesi, enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyon, film şişirme, elyaf eğirme ve ısıl şekillendirme gibi yöntemlerle konvansiyonel olarak işlenmesini etkimektedir. Polilaktid eriyiğinin akış davranışı polistireninkine benzemektedir. Yüksek moleküler ağırlıklı PLA'nın eriyik viskozitesi, 10 ila 50 s^{-1}' de 5 000-10 000

poise (500-1000 Pas) olarak bildirilmiştir (Garlotta, 2001, Auras ve diğ., 2004). Enjeksiyonlu kalıplamada kullanılan PLA'nın ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 100 000 Dalton ve cast-ekstrüzyon film uygulamalarında ise yaklaşık 300 000'dir. PLA'nın esnekliğini arttırmak için kullanılan plastikleştirici miktarı eriyik viskozitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. PLA'nın işleme sıcaklığı eriyik viskozitesine bağlıdır ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, L/D oranı, plastikleştirici miktarı, kayma hızı ve eriyik işleme türü eriyik viskoziteyi önemli derecede etkilemektedir (Auras ve diğ., 2004). Tablo 1.3'te bazı çözücülerde çözündürülmüş PLA için Mark-Houwink sabitleri yer almaktadır.

Tablo 1.3. PLA'nın bazı çözücülerdeki Mark-Houwink parametreleri (Kodal, 2014)

Polimer türü	Eşitlikler	Sıcaklık (°C)/Çözücü türü
PLLA	$[\eta] = 5{,}45 \times 10^{-4} M_V^{0,73}$	25/Kloroform
PDLLA	$[\eta] = 1{,}29 \times 10^{-5} M_V^{0,82}$	25/Kloroform
PDLLA	$[\eta] = 2{,}21 \times 10^{-4} M_V^{0,77}$	25/Kloroform
Lineer PLLA	$[\eta] = 4{,}41 \times 10^{-4} M_V^{0,72}$	25/Kloroform
PLLA	$[\eta] = 2{,}04 \times 10^{-4} M_V^{0,77}$	25/Kloroform
PDLLA	$[\eta] = 2{,}59 \times 10^{-4} M_V^{0,689}$	35/THF
PDLLA	$[\eta] = 5{,}50 \times 10^{-4} M_V^{0,639}$	31,15/THF
PLLA (amorf)	$[\eta] = 6{,}40 \times 10^{-4} M_V^{0,68}$	30/THF
PLLA (amorf/yarı kristalin)	$[\eta] = 8{,}50 \times 10^{-4} M_V^{0,66}$	30/THF
PLLA (yarı kristalin)	$[\eta] = 1{,}00 \times 10^{-3} M_V^{0,65}$	30/THF
PDLLA	$[\eta] = 2{,}27 \times 10^{-4} M_V^{0,75}$	30/Benzen
PDLLA	$[\eta] = 1{,}58 \times 10^{-4} M_V^{0,78}$	25/etil asetat

Yarı kristalin PLA, amorf PLA'dan daha yüksek bir kayma viskozitesine sahiptir. Bununla birlikte, sıcaklık arttıkça, kayma viskozitesi hem amorf hem de yarı kristalin PLA için azalmaktadır. (Auras ve diğ., 2004, Fang ve Hanna, 1999). PLA eriyiği, non-Newtonian akış davranışı sergileyen bir psödoplastiktir (Auras ve diğ., 2004, Fang ve Hanna, 1999).

1.1.5. PLA'nın mekanik özellikleri

PLA'nın mekanik özellikleri, molekül ağırlığına ve stereokimyasal yapısına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Farklı koşullar altında üretilen ve işlenen polilaktidlerin mekanik özellikleri Tablo 1.4'te gösterilmektedir.

Tablo 1.4. Poli(L-laktid)'in mekanik özellikleri (Auras ve diğ., 2004, Perego, 1996, Garlotta, 2001)

Örnek	L-PLA	Tavlanmış L-PLA	D,L-PLA
Viskozite ortalama molekül ağırlığı (Mv)	66000	66000	114000
Çekme dayanımı (MPa)	59	66	44
Kopmada uzama (%)	7,0	4,0	5,4
Elastisite modülü (MPa)	3750	4150	3900
Akma dayanımı (MPa)	70	70	53
Bükme dayanımı (MPa)	106	119	88
Çentiksiz Izod darbe dayanımı ($J.m^{-2}$)	195	350	150
Çentikli, Izod darbe dayanımı ($J.m^{-2}$)	26	66	18
Rockwell sertliği	88	88	76
Isıl eğilme sıcaklığı (HTD) (ºC)	55	61	50
Vicat yumuşama sıcaklığı (°C)	59	165	52

Tablo 1.5'te, oryantasyon derecesine ve stereokimyasal yapısına bağlı olarak poli(L-laktid)'in PS ve PET ile karşılaştırmalı olarak mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimler gösterilmiştir. Tablo 1.5'ten görüleceği üzere, L-laktid içeriğinin artmasıyla birlikte çekme dayanımı da artmaktadır. Poli(%98 L-laktid) akma noktasında Poli(%94 L-laktid)'e gire daha yüksek uzama değerine sahip olsa da, Poli(%94 L-laktid)'in 7 kat daha yüksek bir kopmada uzama davranışı sergilediği görülmektedir. Her iki poli(L-laktid) de PS'ye benzer ancak PET'den daha düşük çekme dayanımı değerine sahiptirler.

Genel olarak viskozite ortalama molekül ağırlığı 55000 g/mol'ün üzerinde olan PLA polimerleri daha yüksek modüle ve çekme dayanımına sahiptirler (Auras ve diğ, 2004, Garlotta 2001). Ayrıca, darbe dayanımı ve vicat yumuşama sıcaklığı molekül ağırlığının ve kristalinitenin artmasıyla birlikte artmaktadır.

Tablo 1.5. Poli(%98 L-Laktid), Poli(%94 L-Laktid), PS ve PET filmlerinin mekanik özellikleri (Auras ve diğ., 2004)

Örnek	Poli(%98 L-Laktid)		Poli(%94 L-Laktid)		PS Biaksiyal	PET
	MD	CD	MD	CD		
Akma dayanımı (MPa)	72	65	84	74	55-82	275
Akma noktasındaki uzama (%)	5	4	3	4	-	~6
Kopmada Uzama (%)	11	5	78	97	3-40	60-165
Elastisite modülü (GPa)	2,11	2,54	2,31	2,87	3,2	2,8-4,1

1.2. Plastikleştiriciler

Polimerizasyon teknolojisindeki ilerlemeler üretim maliyetini önemli ölçüde düşürmüş ve PLA'nın petrol bazlı polimerler ile ekonomik olarak rekabet edebilmesine katkıda bulunmuştur. PLA, geleneksel petrol bazlı ticari polimerlere umut verici çevre dostu bir alternatif olarak, ambalajlama, tekstil ve otomotiv endüstrileri gibi çeşitli pazarlara artan ilgi çekmiştir. Yüksek mukavemet ve yüksek modül gibi sayısız avantajlarına rağmen, PLA'nın kırılgan bir yapıda olması birçok alanda geniş uygulamalarını önemli ölçüde engellemektedir. Bu nedenle, PLA'nın tokluğunun artırılması hem akademi hem de endüstride en sık çalışılan konular arasına girmiştir. PLA'nın tokluğunu arttırmak için; plastikleştirme, kopolimerizasyon ve çeşitli esnek polimerlerle veya kauçuklarla harmanlama dâhil birçok strateji geliştirilmiştir (Liu ve Zhang, 2011).

Plastikleştiriciler yalnızca polimerlerin işlenebilirliğini geliştirmek için değil aynı zamanda camsı polimerlerin esnekliğini ve sünekliğini iyileştirmek için kullanılır. PLA için tercih edilen bir plastikleştirici, PLA'nın camsı geçiş sıcaklığını (T_g) önemli ölçüde düşüren, biyolojik olarak parçalanabilen, uçucu olmayan ve toksik olmayan ve yaşlanma sırasında minimum sızıntı veya göç sergileyen bir malzeme olmalıdır. Genellikle T_g'deki azalma ve çekme tokluğundaki artış açısından değerlendirilen bir plastikleştiricinin plastikleştirme verimliliği, polimer ile karışabilirliliğine, molekül

ağırlığına ve yükleme seviyesine bağlıdır. Çözünürlük parametrelerinin (δ) yakın olması ve etkileşim parametrelerinin (χ_T) büyüklüğü, PLA ile plastikleştirici arasındaki karışabilirliliği ve plastikleştiricinin verimliliğini belirlemede ele alınan iki temel parametredir (Liu ve Zhang, 2011, Ljungberg ve Wesslén, 2002, Ljungberg ve Wesslén, 2003, Ljungberg ve Wesslén, 2005, Murariu ve diğ., 2008).

Genel olarak yüksek molekül ağırlıklı plastikleştiriciler ile kıyaslandığında, düşük molekül ağırlıklı plastikleştiriciler kullanıldığında PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı daha büyük oranda azaltılabilmektedir. Ayrıca, plastikleştiricinin molekül ağırlığının artmasıyla birlikte PLA ile olan karışabilirliği de azalmaktadır. Ancak, her ne kadar düşük molekül ağırlıklı plastifiyanların plastikleştirme verimliliği daha yüksek olsa da zamanla polimer yüzeyine göç etme eğilimlerinin yüksek olması en büyük dezavantaj oluşturan özelliklerindendir. Bu durum nihai PLA ürününün zamanla tekrar kırılgan bir hal almasına ve raf ömrünün azalmasına sebebiyet vermektedir. (Liu ve Zhang, 2011).

PLA için, hem literatürde hem de endüstriyel olarak sıklıkla kullanılan plastikleştiriciler farklı molekül ağırlığında polietilen glikol (PEG) ve sitrat esterleridir. Bununla birlikte, çeşitli oligomer ve monomerler de plastikleştirici olarak kullanılmaktadır.

1.3. Alg ve Alg Yağı Üretimi

1.3.1. Algler hakkında genel bilgi

Sürdürülebilir olmayan ve azalan fosil yakıt kaynakları gibi kritik konular ve bunların sera gazı etkisine bağlı olarak çevre üzerine olumsuz etkisi sebebiyle yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını ve üretimini arttırmaya yönelik tekniklerin ve politikaların geliştirilmesi büyük önem kazanmıştır.

Mikroalg, yenilenebilir enerji, biyofarmasötik ve nutrasötik endüstrilerdeki geniş uygulama potansiyeli nedeniyle son zamanlarda dünya çapında büyük ilgi görmektedir. Mikro algler; yenilenebilir, sürdürülebilir ve ekonomik biyoyakıt, biyoaktif tıbbi ürünler ve besin bileşenleridir. Bazı mikroalg türleri, dikkate değer farmakolojik ve biyolojik niteliklere sahip, katma değerli ürünler olarak potansiyelleri açısından araştırılmaktadır. Biyoyakıtlar olarak, maliyet, yenilenebilirlik ve çevresel kaygılar açısından sıvı fosil yakıtların yerine geçmektedir. Mikroalg, atmosferik CO_2'yi karbonhidratlar, lipitler ve diğer biyoaktif metabolitler gibi faydalı ürünlere

dönüştürme konusunda önemli bir kabiliyete sahiptir. Mikro algler genel olarak biyoenerji ve biyofarmasötikler için uygun kaynaklar olsa da, teknolojiyi pilot fazdan endüstriyel seviyeye yükseltmek için üstesinden gelinmesi gereken bazı sınırlamalar ve zorluklar devam etmektedir. En zorlu ve kritik konular, mikroalg büyüme hızını ve ürün sentezini arttırmak, biyokütle üretimi için alg kültürünü sudan arındırmak, biyokütleye ön işlem yapılması ve algal biyoetanol üretimi durumunda fermantasyon işlemini optimize etmektir (Pragya ve diğ., 2013).

Mikroalgler, yağ elde etmek için güneş ışığını diğer kültür bitkilerinden daha verimli, etkili kullanırlar (Carlozzi ve diğ., 2010). Mikroalglerin yağ üretim kapasiteleri, diğer enerji ürünlerinden neredeyse bir veya iki kat daha yüksektir (Chen ve diğ., 2011). Mikroalglerin, başlıca termo-kimyasal ve biyo-kimyasal süreçleri içeren farklı enerji biçimlerine dönüştürülebileceği farklı dönüşüm süreçleri vardır (Pragya ve diğ., 2013, Xu ve diğ., 2011a). Bitkisel yağlar, biyodizel, biyo-etanol, biyosentetik gaz, biyo-yağ ve biyo-hidrojen de dahil olmak üzere birçok farklı biyoyakıt üretmek için kullanılabilirler (Pragya ve diğ., 2013, Demirbas, 2010). Bununla birlikte, mevcut araştırmalar çoğunlukla mikroalgal yağından biyodizel üretimine odaklanmıştır (Pragya ve diğ., 2013, Demirbas, 2009).

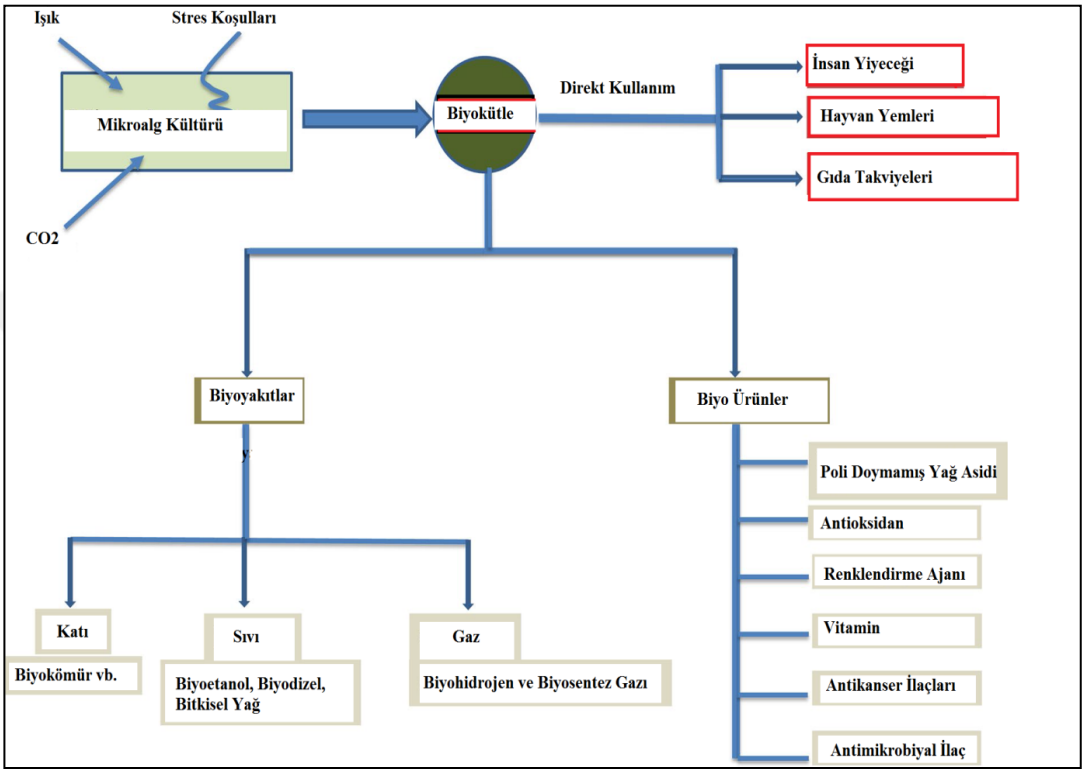
Algler, güneş ışığını, suyu ve CO_2'yi fotosentez adı verilen süreçle biyokütle kaynağına dönüştüren eşsiz ökaryotik mikroorganizmalardır (Pragya ve diğ., 2013, Demirbaş, 2010). Mikroalglar en hızlı çoğalan ve fotosentez yapan organizmalardır (Pragya ve diğ., 2013, Demirbaş, 2009).

Algler; göller, nehirler, okyanuslar ve hatta atık sular dâhil olmak üzere çeşitli su ortamlarında yetişebilirler. Çok çeşitli sıcaklık, tuzluluk ve pH değerlerini tolere edebilirler; farklı ışık yoğunluğu; ve rezervuarlardaki veya çöllerdeki koşullar ve tek başına veya diğer organizmalar ile birlikte simbiyozda büyüyebilirler (Khan ve diğ., 2018, Wen ve Johnson 2009).

Algler, çok çeşitli enerji ürünleri üretmek için kullanılabilirler, buradaki en etkin yol alg yağının biyodizele dönüştürülmesi işlemidir. Uygun kültür koşulları altında, bazı mikroalg türleri kuru ağırlık başına % 50 ila % 70 arasında yağ biriktirebilirler (Pragya ve diğ., 2013).

Mikro algler, biyo-yakıtlarda, sağlık takviyelerinde, ilaçlarda ve kozmetiklerde kullanılabilen zengin bir karbon bileşiği kaynağı olabilir. Ayrıca, atık su arıtımında ve atmosferik CO_2 azaltmada da uygulamaları vardır. Mikroalgler, polisakkaritler,

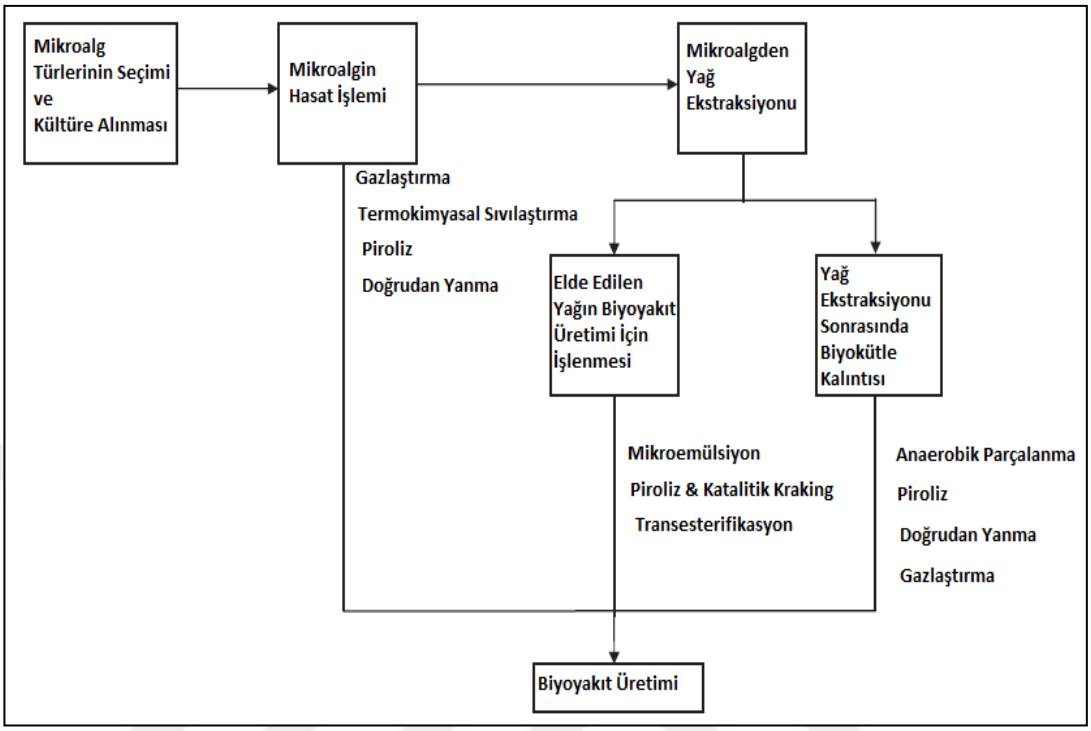
lipitler, pigmentler, proteinler, vitaminler, biyoaktif bileşikler ve antioksidanlar dâhil olmak üzere çok çeşitli biyolojik ürünler üretir (Şekil 1.6) (Khan ve diğ., 2018, Brennan ve Owende, 2010). Biyoyakıt üretimi için yenilenebilir ve sürdürülebilir bir hammadde olarak mikro alglere olan ilgi, biyo-rafineriye yeni bir odaklanma getirmiştir.



Şekil 1.6. Mikroalg kültürünün çeşitli ürünlere dönüştürülmesinin şematik gösterimi

Mikroalgin, karasal biyodizel besleme stoğu üzerindeki avantajları, yıl boyunca toplanabileceği kısa çarpım döngüsünü içerir ve atık suda kültürlenerek gübre ihtiyacını azaltır. Büyüme için karbon kaynağı olarak karbondioksit kullanırlar ve toksik olmayan ve oldukça bozunabilir biyodizel üretirler, böylece çevresel kaygıların azaltılmasına yardımcı olurlar. Mikroalglerin biyodizel üretiminin kaynağı olarak kullanılması hem çevresel hem de ekonomik faydalara sahiptir (Pragya ve diğ., 2013, Li ve diğ., 2011). Bununla birlikte, alg biyoyakıt endüstrisini ekonomik olarak uygun hale getirmeyen teknik engeller vardır. Yüksek yağ verimine sahip hızlı büyüyen suşlar, alglerden etkili biyoyakıt üretimi için en önemli gerekliliktir. Petrol çıkarma yöntemleri ve dönüşüm teknolojileri de geliştirilmeli ve optimize edilmelidir. Üçüncü nesil biyoyakıt hammaddesi olarak mikroalgin potansiyeline bakıldığında, mikroalgin mevcut hasadı, yağ çıkarma ve biyoyakıt üretim teknolojilerine genel bir

bakış sunmaktadır. Şekil 1.7, mikroalgden biyoyakıt üretimi için farklı adımları göstermektedir (Pragya ve diğ., 2013).



Şekil 1.7. Alglerden Enerji Üretimini Gösteren Farklı Adımlar (Pragya ve diğ., 2013)

1.3.2. Alg kültürü

Büyük ölçekli mikro alg yetiştiriciliği, biyokütle üretimi için sürdürülebilir bir endüstrinin geliştirilmesine ve aynı zamanda düşük maliyetli yüksek değerli ürünlerin üretilmesine büyük katkı sağlamaktadır. Birçok mikroalg türü, büyük ölçekli ekim için potansiyel göstermesine rağmen ticari denemeleri yürütmek için yeterli bilgi bulunmamaktadır. Sürdürülebilir biyoetanol üretimi için diğer hammaddelerle rekabet edebilmek için çok miktarda mikroalg biyokütlesi gerekir. Başarılı mikroalg kültürü teknolojileri, biyoetanol üretimi için gıda maddelerinin kullanımını nispeten daha az çekici hale getirecek ve daha büyük miktarlarda biyokütle yaratmaya ihtiyaç duyacaktır (Khan ve diğ, 2018).

Mikroalg farklı yöntemlerle ve farklı koşullar altında kültürlenebilir. Absorbe edilen suyu ve CO_2' yi fotosentez yoluyla biyokütleye dönüştürmek için bir enerji kaynağı olarak ışığa ihtiyaçları vardır (Khan ve diğ, 2018, Ozkurt 2009). Fotosentetik ürünler, hücre bileşenleri veya depolama malzemeleri gibi çeşitli formlarda birikir ve toplam biyokütlenin % 20 ila % 50'si arasında değişir (Khan ve diğ, 2018, Chisti, 2007). Algler ayrıca alg biyokütlesinin % 10 - % 20'sini oluşturan başlıca besin maddeleri

olarak azot ve fosfora ihtiyaç duyarlar (Khan ve diğ, 2018, Benemann ve Oswald, 1996). Büyüme için diğer gereklilikler, Na, Mg, Ca ve K elementleri gibi makro besinler ve eser miktarda Mo, Mn, B, Co, Fe ve Zn gibi diğer elementlerdir. Atıksu, mikro alg yetiştiriciliği için gerekli besinlerin iyi bir kaynağıdır. Bu nedenle, gıda ve tarım endüstrilerinden organik atıkların uygulanması, mikroalgleri besleyebilir (Khan ve diğ, 2018).

Büyüme sırasında, alg hücreleri farklı fazlardan (örneğin; duraklama, üstel, sabit, ölüm) geçmektedir. Farklı mikroalg türleri, büyüme ortamlarına olan ihtiyaçlarında değişiklik gösterebilir. Bununla birlikte, ana gereksinimler hemen hemen bütün türler için aynıdır ve temel besinleri, bir organik veya inorganik karbon kaynağı, azot, fosfor ve demiri içerir (Khan ve diğ, 2018, Grobbelaar, 2004).

Alg kültüründe en önemli parametrelerden biri kullanılan biyoreaktörün türüdür. Reaktörler, kültürün amacına ve türüne göre dizayn edilmektedirler. Büyük çapta algler açık havuzlarda (yüksek havuzlarda) kültürlenebilir. Açık kültür sistemleri nispeten ucuzdur, ancak kolayca kirlenirler. Diğer biyoreaktörler sürekli veya toplu kültür tesislerine sahiptirler. Bazı alg türleri heterotrofik kültürde çok iyi gelişirler. Ticari tarım için, su arıtma ve biyokütle üretiminin çifte avantajını elde etmek için atık su arıtma tesisinde mikroalg yetiştirmek mümkündür. Su da ticari olarak mikroalg ekimi için iyi bir alternatiftir. Mikro alg kültürü için tatlı su yerine deniz suyu kullanılması, üretim maliyetini düşürür. Marin suyu, mikroalg kültürü için besin maliyetlerinden kaçınmak ve mikroalg biyokütlesinde lipitlerin ve diğer faydalı ürünlerin verimliliğini arttırmak için iyi bir ortamdır. Okyanus yetiştirme sistemi, kültürün okyanus dalgaları ile karıştırılması, çözünmüş besinlerin geniş alanda kullanılabilirliği gibi kültür ve bakım maliyetlerinin azalması gibi avantajlardan dolayı ticari ölçekte yosun üretiminde kullanılmaktadır (Khan ve diğ, 2018).

Alg biyoteknolojisini sürdürülebilir, elverişli ve ekonomik olarak uygulanabilir hale getirmek için, hedeflenen biyokütle üretimi için başarılı kültür teknolojileri geliştirmek gereklidir. Uygun bir alg kültürü için, biyokütle çıktısı> 30 g/m^2 - gün olmalıdır. Yaklaşık 40000 farklı mikroalg türü bildirilmiştir. Mikroalg kültürü türlere bağlıdır ve besin bulunabilirliği (N, P, K, vb.), sıcaklık, pH, tuzluluk, inorganik karbon, oksijen, ışık yoğunluğu ve CO_2 gibi faktörlerden etkilenir (Khan ve diğ, 2018, Mata ve diğ., 2010). Kültürün başarısını belirleyen diğer önemli faktörler arasında karıştırma, biyoreaktörün genişliği ve derinliği, hasat sıklığı ve seyreltme oranı bulunur (Khan ve diğ, 2018).

1.3.3. Mikroalgal hasat teknolojileri

Yağ sentezinden sonra, daha fazla mikroalg biyokütlesinin biyoyakıt olarak işlenebilmesi için alg kültüründen suyun uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işlem sadece kültür hasat işlemi toplam üretim maliyetinin % 20-30'unu oluşturur (Pragya ve diğ., 2013, Rawat ve diğ., 2011). Bu nedenle kitlesel biyodizel üretimi için verimli bir hasat yöntemi çok önemlidir (Pragya ve diğ., 2013, Amaro ve diğ., 2011, Uduman ve diğ., 2010). Uygun hasat yönteminin seçimi, biyo-yakıt üretim ekonomisi için büyük önem taşımaktadır. Uygun hasat yöntemi, seçilmiş olan (Pragya ve diğ., 2013, Rawatt ve diğ., 2011) mikroalgin özelliklerine, yoğunluğuna ve boyutuna ve ayrıca istenen ürünün özelliklerine (Pragya ve diğ., 2013, Amaro ve diğ., 2011) bağlıdır. En uygun hasat yöntemi ise türden bağımsız olmalı, daha az kimyasal madde ve enerji kullanılmalı ve mümkünse hücre içi materyalleri serbest bırakmalıdır (Pragya ve diğ., 2013, Chen ve diğ., 2011).

Küçük boyutlu ve başlangıçtaki seyreltik mikroalg kültürlerinin susuzlaştırılması, alg bazlı yakıtların ortaya çıkmasını engelleyen en büyük zorluklardan biridir (Pragya ve diğ., 2013, Uduman ve diğ., 2010). Üstelik hücreler normal olarak negatif yük taşırlar ve aşırı algojenik organik materyaller, onların dağınık bir durumda kararlılıklarından sorumludurlar (Pragya ve diğ., 2013, Amaro ve diğ., 2011). Tüm bu faktörler, ekonomik olarak biyokütlenin hasat edilmesini zorlaştırmakta, bu da yüksek maliyetler (Pragya ve diğ., 2013, Amaro ve diğ., 2011) ve enerji gerektirmektedir (Pragya ve diğ., 2013, Uduman ve diğ., 2010).

Santrifüj, çökeltme (sedimentasyon), flokülasyon, yüzdürme ve mikro-filtrasyon gibi birçok hasat stratejisi; mikroalg (Pragya ve diğ., 2013, Rawat ve diğ., 2011), elektroforez (Pragya ve diğ., 2013, Amaro ve diğ., 2011) ve bunların herhangi bir kombinasyonunu hasat etmek için kullanılabilir. Mikroalg hasat genellikle iki aşamalı işleme ayrılabilir. Buradaki ilk adım, mikroalgal biyokütlenin yığın kültüründen ayrıldığı toplu hasattır. Bu adım, biyokütleyi %2 - %7 arasında kuru ağırlığa yoğunlaştırır. Kalınlaşma olarak adlandırılan ikinci aşama, algal bulamacını daha da konsantre eder (Pragya ve diğ., 2013, Chen ve diğ., 2011). Tablo 1.6'da, bazı yaygın hasat yöntemleri ve bunların biyokütle ile suyu ayırmadaki etkileri gösterilmektedir.

Tablo 1.6. Bazı Genel Hasat Yöntemleri ve Bu Yöntemlerin Biyokütle ve Suyu Ayırmadaki Etkinliği (Pragya ve diğ., 2013)

Alg Cinsi	Metot	Etkinlik	Koşullar
Chlorella minutissima	Flokülasyon sonrası sedimentasyon	%60 gerikazanım etkinliği	1g/L $Al_2(SO_4)_3$ ve $ZnCl_2$ (sırasıyla 1,5 saat and 6 saat sürmüştür)
	Santrifüjleme	%16 Kuru ağırlık	-
	Koagülasyon flokülasyon destekli hava dağıtıcı	%7,6 Kuru ağırlık	-
	Flokülasyon	Orijinaline göre 357 kat daha konsantre edilmiş	Aluminyum sülfat ve Hidroklorik asit kullanarak pH ayarlama
	Santrifüjleme	%15 kuru ağırlık	-
Chlorella vulgaris	Yerçekimi sedimentasyonu	Biyokütlenin %60'ı geri kazanılmıştır	Yoğunluk: 0,620 – 0,820 Zaman: 1 saat Optik yoğunluk: 685 nm
	Flokülasyon	Biyokütlenin %95'i geri kazanılmıştır	Sodyum Hidroksit pH 11-12 aralığında flokülant olarak kullanılmıştır
		Biyokütlenin %85 – %95'i geri kazanılmıştır	Flokülant olarak 25 mmol/L üzerinde aluminyum sülfat kullanılmıştır

1.3.3.1. Santrifüjleme

Alg kültürünü daha büyük ve daha az yoğunluklu bölgelere ayırmak için merkezcil ivmeyi içeren hasat yöntemidir. Bu yöntemde, alg ve su fazla besiyeri ortamının boşaltılmasıyla ayrılır. Süpernatanı (üst faz) ayırmak için santrifüjleme işleminden sonra sedimentasyon işlemi gerçekleştirilir (Pragya ve diğ., 2013, Harun ve diğ., 2010). Bu işlemde, %90'dan fazla geri kazanım ile alg hasadı yapılabilmektedir ve geri kazanım doğrudan akış hacmine bağlıdır (Pragya ve diğ., 2013, Park ve diğ., 2011).

Bu yöntemin hızlı ve verimli olması onu algal biyokütlenin hasadı için en çok tercih edilen yöntemlerden biri haline getirmektedir. Bununla birlikte, bu yöntemin yüksek enerji gerektirmesi onu ekonomik olarak olanaksız kılmaktadır (Pragya ve diğ., 2013, Rawat ve diğ., 2011). Havuz suyunda nispeten düşük konsantrasyonun (% 0,04-0,07) toplam askıda katı madde hasadı için santrifüj kullanımı, büyük

miktarlarda suyun işlenmesi için gereken yüksek güç maliyeti ile sınırlıdır (Pragya ve diğ., 2013, Park ve diğ., 2011). Dahası, büyük miktarlarda kültürün işlenmesi çok zaman alır ve mikroalgal hücrelerinin yüksek yerçekimine maruz kalması ve kesme kuvvetleri de bunlara zarar verebilir (Pragya ve diğ., 2013, Chen ve diğ., 2011).

1.3.3.2. Yer çekimi sedimantasyonu

Bu yöntemde, bir süspansiyondaki parçacıklar yerçekimi altındaki bir sıvının içine yerleştirilir ve konsantre bulamaç oluşturulduktan sonra berrak bir sıvı elde edilir. Enerji açısından verimli bir yöntemdir (Pragya ve diğ., 2013, Rawat ve diğ., 2011) ve mikroalgi sudan ayırmak için yaygın olarak uygulanır. Yüksek yoğunlukları ve büyüklükleri nedeniyle iyice yerleşen *Spirulina* gibi mikroalgler sedimantasyon yöntemiyle başarılı bir şekilde ayrıştırılabilir. Sedimantasyon hızı ayrıca indüklenmiş sedimantasyon hızına da bağlıdır. Mikroalgal hasadı lamella ayırıcılar ve çökeltme tankları yoluyla çökeltme ile arttırılabilir (Pragya ve diğ., 2013, Chen ve diğ., 2011). Ancak, çok yavaş bir süreçtir (Pragya ve diğ., 2013, Uduman ve diğ., 2010). Çökeltme oranı, sisteme çökelticilerin eklenmesi ile arttırılabilir (Pragya ve diğ., 2013, Chen ve diğ., 2011).

Bu yöntemlerin dışında filtrasyon, flokülasyon, elektrolitik proses, flotasyon ve elektroforez gibi yöntemler hasat işlem yöntemi olarak kullanılmaktadır.

1.3.4. Yağ ekstraksiyonu

Hasat işleminin ardından yağ ekstraksiyonu gelmektedir. Yağ ekstraksiyonu, solvent ekstraksiyonları formundaki fiziksel metotlar ve kimyasal metotlar veya bunların ikisinin kombinasyonu halinde yapılır. Ekstraksiyon için kullanılan yöntem; hızlı, kolay ölçeklenebilir ve etkili olmalı ve ayrıca ekstrakte edilen yağlara zarar vermemelidir (Pragya ve diğ., 2013, Rawat ve diğ., 2011). Her lipit fraksiyonu biyodizel üretimi için uygun değildir ve bazen fazladan lipit olmayan içerikler ayrıca lipit içerikleri ile birlikte çıkarılır. Bu nedenle, seçilen ekstraksiyon işlemi sadece lipide özgü olmamalı, aynı zamanda arzu edilen lipit fraksiyonlarına (mono, di ve trienoik yağ asidi zincirlerini içeren nötr lipitler) karşı seçici olmalıdır (Pragya ve diğ., 2013, Amaro ve diğ., 2011). Bu yöntemde suyun ortamdan uzaklaştırması enerji sarfiyatı gerektirir (Pragya ve diğ., 2013, Amaro ve diğ., 2011). Bu nedenle, bir lipit özütleme metodolojisi ıslak bir besleme stoğuna uygulanabilirse, çok fazla enerji tasarrufu sağlayabilir (Pragya ve diğ., 2013, Halim ve diğ., 2011).

1.3.4.1. Çözücü ekstraksiyon metodu

Bu yöntemde, çözücü madde kullanımıyla alg yağı ekstraksiyonu yapılır. Etkili bir ekstraksiyon için lipitlerin sahip olduğu farklı tür etkileşimlerin ortadan kaldırılması gerekir. Polar olmayan organik çözücüler, polar olmayan/nötr lipitler arasındaki hidrofobik etkileşimleri ve ayrıca alkoller gibi polar organik çözücüler polar lipitler arasındaki hidrojen bağlarını bozmaktadır. Güçlü iyonik kuvvetlerin varlığı durumunda, pH ayarlanarak ortam daha alkalin yapılır. Bu nedenle, çözücü seçimi seçilen mikroalg türüne bağlıdır. Ayrıca, çözücü, hücrenin diğer lipit olmayan bileşenlerinin ucuz, toksik olmayan, uçucu, polar olmayan ve zayıf özütleyicisi olmalıdır (Pragya ve diğ., 2013, Rawat ve diğ., 2011). Soxhlet ekstraksiyonu ve Bligh ve Dyer'in metodu, lipitlerin algal biyokütleden ekstraksiyonu için tipik olarak kullanılan iki metottur. Soxhlet metodunda hekzan kullanılmakta, bununla birlikte Bligh ve Dyer'in metodunda ise lipitleri çıkarmak için çözücü olarak kloroform ve metanol karışımını kullanılmaktadır (Pragya ve diğ., 2013, Kim ve diğ., 2012). Benzen ve eter içeren çözcüler de kullanılabilir. Bununla birlikte, nispeten daha pahalı olmasına rağmen, çözücü ekstraksiyonu için hekzan bir kimyasal madde olarak sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Son zamanlarda, iyonik sıvılar da lipitlerin ekstraksiyonu için başarılı bulunmuştur (Pragya ve diğ., 2013, Halim ve diğ., 2011).

Hekzan çözücü ekstraksiyonu tek başına kullanılabildiği gibi yağ pres/çıkarma yöntemiyle birlikte de kullanılabilir. Yağ çıkarıcı ile yağ ekstrakte edildikten sonra, kalan kalıntıda, posada bulunan yağ, siklo-hekzan karışımı ile birlikte ekstrakte edilebilir. Siklo-hekzan, içindeki yağı çözer ve posa süzülür. Sonra damıtma yardımıyla yağ ve siklo-hekzan ayrılır. İki yöntem (soğuk pres ve hekzan çözücü) kombinasyon halinde kullanıldığında, alglerde bulunan toplam yağın %95'inden fazlasını çıkarılabilir. Çözücü ekstraksiyonu yönteminin dezavantajı, kullanılan kimyasalların tehlike arz etmesidir. Benzen kanserojendir, kimyasal çözücüler de patlama tehlikesine yol açabilir. Hekzanın kloroformdan daha az etkili olduğu, daha az toksik olduğu, lipit olmayan kirleticilere karşı düşük afiniteye sahip olduğu ve nötr lipit fraksiyonları için daha fazla seçiciliğe sahip olduğu saptanmıştır (Pragya ve diğ., 2013, Halim ve diğ., 2011).

Çözücü ekstraksiyonun yanı sıra süperkritik karbondioksit ekstraksiyon yöntemi de kullanılmaktadır (Pragya ve diğ., 2013, Halim ve diğ., 2011).

2. LİTERATÜR TARAMASI

Literatür taraması bölümünde tez çalışmasının amacı kapsamında araştırılan bilimsel çalışmalar yer almaktadır. İlk kısımda literatürde yer alan farklı tür plastikleştiriciler ile plastikleştirilmiş PLA ile ilgili çalışmalar ele alınmıştır. Daha sonra PLA'nın kristalizasyon kinetiği ile ilgili çalışmalar incelenmiş ve literatürdeki çalışmalardan farklı olarak yüksek lisans tez çalışmasının özgün olan tarafları ön plana çıkarılmıştır.

2.1. Plastikleştirilmiş PLA'nın Özellikleri

PLA oldukça kırılgan yapıda bir malzeme olduğu için kullanılmadan önce plastikleştirilmesi gerekir. Literatür taramasının bu kısmında plastikleştirilmiş PLA hakkında detaylı bir araştırma yapılmıştır.

Sinclair (1996) tarafından yapılan çalışmada, laktik asit (LA) ve oligomerik laktik asit (OLA) PLA için birer plastikleştirici olarak kullanılmıştır. Elde edilen bulgular, ağırlıkça %19,2 LA ile plastikleştirme işlemi sonucunda, PLA'nın kopmada uzama değerinin %536'ya yükseldiğini ancak elastik modül ve çekme dayanımı değerlerinin sırasıyla 0,66 GPa ve 29,2 MPa'ya düştüğünü göstermiştir. LA derişimine bağlı olarak PLA'nın T_g değerinin 32 ila 40°C arasında olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca, LA'nın düşük kaynama noktasından ötürü eriyik işlemi sırasında kolayca buharlaştığı ve uçtuğu raporlanmıştır. Bununla birlikte, LA ile kıyaslandığında OLA'nın plastifiyan etkisinin daha düşük kaldığı tespit edilmiştir.

Labrecque ve diğ. (1997) tarafından yapılan çalışmada, PLA içerisine ağırlıkça %10, %20 ve %30 oranında farklı molekül ağırlığına sahip sitrat esterler (trietil sitrat, TEC; tribütil sitrat, TBC, asetil trietil sitrat, TEC ve asetil tribütil sitrat, ATBC) birer plastikleştirici olarak eriyik harmanlama yöntemi ile PLA ile karıştırılmıştır. Yapılan çalışmada, plastikleştirici içeren örneklerin saf PLA ile kıyaslandığında çok daha düşük camsı geçiş sıcaklığı ve yüksek kopmada uzama değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Sitrat esterlerin molekül ağırlığının artmasıyla birlikte polarlığın azaldığı ve PLA ile karışabilirliliğin arttığı ifade edilmiştir. Çalışma kapsamında ayrıca, hidrolitik ve enzimatik bozunma testleri de yapılmıştır. Düşük moleküler ağırlıklı sitrat esterlerin, PLA'nın enzimatik bozunma hızını arttırdığı aksine yüksek

moleküler ağırlıklı sitrat esterlerin ise plastikleştirilmemiş PLA ile kıyaslandığında bozunma hızını azalttığı tespit edilmiştir.

Ljunberg ve Wesslén (2002) tarafından yapılan çalışmada; PLA; triasetin, tribütil sitrat, asetil tributil sitrat, trietil sitrat ve asetil trietil sitrat ile plastikleştirilmiştir ve film halinde örnekler elde edilmiştir. Triasetin ve tribütil sitratın PLA için etkin plastikleştiriciler olduğu ifade edilmiştir. PLA'nın camsı geçiş sıcaklığının plastikleştirici yükleme oranının artmasıyla birlikte azaldığı tespit edilmiştir. Plastikleştiricilerin yüksek yükleme oranlarında PLA ile harmanladığında karışabilirliklerinin azaldığı bulunmuştur. Bununla birlikte, plastikleştiriciler varlığında PLA'nın zincir hareketliliğinin artması sonucu kristallenme hızı da artmıştır.

Ljunberg ve diğ. (2003) tarafından yapılan bir diğer çalışmada; PLA, triasetin (TAc) ve tributil sitrat (TbC) ile plastikleştirilmiştir. TAc veya TbC'nin eklenmesi, PLA'nın T_g'sini önemli ölçüde düşürmüştür. 123 gün boyunca yaşlandırılan plastikleştirilmiş örneklerin PLA'da meydana gelen zincir bölünme reaksiyonlarını tetiklediği ve bu nedenle kristalizasyon sıcaklığını artırdığı ifade edilmiştir.

Ljunberg ve Wesslén (2003) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise PLA, tributil sitrat (TbC) ve tributil sitratın (TbC) ve dietilen glikolün (DEG) transesterifikasyonu ile sentezlenen TbC'nin iki oligomeri ile harmanlanmıştır. Tüm plastikleştiricilerin PLA'nın camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğü ve bu düşüşün en yüksek molekül ağırlığına sahip olan plastikleştirici varlığında daha belirgin olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, plastifiyan içeriğinin artan miktarlarda kullanılmasıyla PLA ve plastikleştiriciler arasında faz ayrımı gerçekleştiği ifade edilmiştir.

Baiardo ve diğ. (2003), poli (L-laktik asit) (PLA)'yı plastikleştirmek için asetil tri-*n*-butil sitrat (ATBC) ve farklı moleküler ağırlıklarında (400 ila 10000 g/mol) poli-(etilenglikol) (PEG) kullanmışlardır. PLA ile PEG arasındaki karışabilirliğin düşük molekül ağırlıklı PEG kullanıldığında iyi olduğu belirtilmiştir. ATBC ile plastikleştirilen örneklerde ise karışabilirlik limitinin %50 ATBC içeriğine kadar olduğu tespit edilmiştir. Plastikleştirilen PLA'nın harmanlarının daha yüksek kopmada uzama ve daha düşük elastisite modülü ve çekme dayanımı değerleri sergiledikleri bulunmuştur.

Coltelli ve diğ. (2008) ise yaptıkları çalışmada, PLA'nın esnekliğini artırmak için yüksek esnekliğe sahip olan ve biyobozunur bir poliester olan poli(bütilen adipat ko tereftalat) (PBAT) ile harmanları hazırlamışlar ve ATBC'yi ise PLA/PBAT sistemi için

bir plastikleştirici olarak kullanmışlardır. Hem ATBC hem de PBAT ilavesinin PLA'nın esnekliğini artırdığı tespit edilmiştir. ATBC varlığında PLA/PBAT karışımının sferulit yoğunluğunun arttığı ve ATBC ve PBAT yükleme oranına bağlı olarak örneklerin kopmadan uzama değerlerinin saf PLA ile kıyaslandığında artırıldığı tespit edilmiştir.

Murariu ve diğ. (2008), bis (2-etilheksil) adipat (DOA), gliseril triasetat (GTA) ve tributil O-asetilsitrat (TBAC)'ın PLA için plastikleştirici etkinliğini incelemişlerdir. PLA'nın TBAC, GTA veya DOA ile eriyik halinde harmanlanması esnasında moleküler ağırlığının değişmediği ancak plastikleştirici miktarı/uçuculuğuyla bağlantılı olarak PLA'nın termal kararlılığının ise azaldığı ifade edilmiştir. %20 plastikleştirici yükleme oranında camsı geçiş sıcaklığında 29°C'lik bir azalma tespit edilmiştir. PLA ile karışabilirliği en yüksek olan plastikleştiricinin ise GTA olduğu ifade edilmiştir.

Martino ve diğ. (2009) tarafından yapılan çalışmada; monomerik (di-2-etilheksiladipat (DOA)) ve iki farklı molekül ağırlığına sahip polimerik ticari adipatlar, PLA ile plastikleştirilerek filmler oluşturulmuştur. Plastikleştiricilerin etkisi, camsı geçiş sıcaklığındaki bir düşüş ve ısıtmada kristalleşmeyi indükleyen PLA zincirleri hareketliliğindeki bir artış ile karakterize edilmiştir. Termal stabilite, önemli ölçüde etkilenmemiş ve mekanik özellikler, plastikleştirici içeriği ile süneklikte bir artış göstermiştir. PLA bazlı filmlerde bu katkıların varlığı ile oluşturulan mikro yapıların etkisini değerlendirmek için oksijen iletim hızı da ölçülmüştür. Monomerik adipat, bu katkı maddesi ile plastikleştirilen filmlerin amaçlanan uygulama için kullanışlı olmadığını gösteren homojenlik eksikliği göstermiştir. Poliadipatlar (ağırlıkça %20'ye kadar) ve matris arasında iyi bir uyumluluk gözlenmiş ve bu durum onları biyolojik olarak parçalanabilen filmlerin üretimi için umut verici malzemeler haline getirmiştir.

Grigale ve diğ. (2010); biyolojik olarak uyumlu ester grupları ve hidroksil grupları içeren çeşitli düşük molekül ağırlıklı plastikleştiricilerin [triasetin (TA), tribütil sitrat (TBC), poli(etilen glikol) (PEG), GSNS (hint yağı bazlı tamamen asetillenmiş monogliserit)] PLA'nın ısıl ve mekanik özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Plastikleştirici içeren PLA filmleri çözeltiden dökme yöntemiyle hazırlanmıştır. Elde edilen bulgular, PLA'nın plastikleştiriciler varlığında pekliğinin azaldığını ancak sünekliğinin arttığını göstermiştir.

Courgneau ve diğ. (2011) tarafından yapılan çalışmada, amorf PLA'nın mekanik ve bariyer özellikleri üzerine tribütil sitrat (ATBC) ve PEG-300 plastikleştiricilerinin etkisi

incelenmiştir. Kütlece %5'den daha fazla oranda PEG-300 kullanıldığında faz ayrılması meydana geldiği tespit edilmiştir. Benzer bir durum ise kütlece %17'den fazla ATBC kullanıldığında gözlenmiştir. ATBC'nin %13 yükleme oranında PLA'nın kopmada uzama değeri yaklaşık olarak %300 oranında artırılmıştır. Ayrıca, %17'den daha fazla miktarda ATBC kullanılarak plastikleştirilen örneklerin helyum geçirgenliği devam ederken oksijen geçirgenlik katsayısı ve su buharı geçirgenlik hızı iki kat artmıştır. Bu durumun PEG ile plastikleştirilmiş örneklerde 5 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Martin ve Avérous (2011) tarafından yapılan çalışmada ise PLA'nın fiziksel özellikleri üzerine oligomerik laktik asit (OLA), sitrat ester (CITRO), farklı PEG türleri ve gliserol gibi farklı plastikleştiricilerin etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar gliserolün etkinliği en düşük plastikleştirici olduğunu göstermiştir. Yazarlar OLA ve düşük molekül ağırlıklı PEG'in (PEG400) en iyi sonuçları verdiğini belirtmişlerdir. Kütlece %20 oranında OLA ve PEG kullanıldığında PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı 58 °C'den sırasıyla 12°C ve 18°C 'ye düşmüştür. Bununla birlikte plastikleştirici kullanılmasıyla PLA'nın erime sıcaklığının 10-15°C azaldığı ifade edilmiştir. Plastikleştirilen örneklerde elastisite modülü azalırken kopmadan uzama değerlerinde %200'ün üzerinde artış tespit edilmiştir.

Harte ve diğ. (2012), farklı molekül ağırlığına sahip sitrat esterleri (trietil sitrat, tribütil sitrat ve asetil tributil sitrat) amorf poli (D, L laktid) (PDLLA) için plastikleştiriciler olarak kullanılmıştır. Plastikleştirici içeriğinin artırılması ile birlikte PLA'nın T_g değerinin azaldığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, yüksek plastikleştirici içeriğine sahip karışımlarda ve aynı zamanda yüksek molekül ağırlığına sahip plastikleştirici kullanıldığı durumlarda karışabilirlikte azalma meydana gelmiştir. Plastikleştirici içeriğinin arttırılması sünekliği arttırmış ancak mukavemeti düşürmüştür. PDLLA'ya ağırlıkça %10 plastikleştirici ilavesinin PLA'nın çekme mukavemetini %50'nin üzerinde oranında düşürdüğü tespit edilmiştir.

Lin ve diğ. (2015) eter bağı içeren dietilen glikol adipat -ko- neopentilglikol adipat (PDNA) olarak adlandırılan yeni tür bir poliester blok kopolimer sentezlemişler ve PDNA'nın bir plastikleştirici olarak PLA'nın mekanik ve reolojik özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir. Çekme testi sonuçları, plastikleştirici ilavesiyle PLA'nın çekme dayanımın azaldığını ve kopmada uzamada büyük ölçüde iyileşme olduğunu göstermiştir. Karışımlardaki PDNA oranının arttırılmasıyla viskozite değerlerinde düşüş tespit edilmiştir.

Maiza ve diğ. (2015), eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak TEC ve ATBC ile plastikleştirilmiş PLA'nın ile özelliklerini incelemişlerdir. DSC analiz sonuçları, TEC ve ATBC varlığında, PLA'nın camsı geçiş, erime ve soğuktan kristalizasyon sıcaklığının düştüğünü göstermiştir. Plastikleştirici içeriğinin artmasıyla birlikte PLA'nın yüzde kristalinitesinin arttığı, depolama modülünün ve eriyik viskozitesinin ise azaldığı tespit edilmiştir. TEC ve ATBC'nin zamanla malzeme yüzeyine göçü sonucu yüzeyde makro çatlakların oluştuğu ve malzemenin renginin zamanla değiştiği gözlemlenmiştir.

2.2. PLA ve PLA Esaslı Harmanların Kristalizasyon Kinetiği

PLA'nın kristallenme yeteneğinin düşük olması mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkileyen bir faktördür. Bu nedenle PLA'nın kristalizasyon yeteneğinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu bölümde PLA'nın kristalizasyonuna yönelik yapılan çalışmaların bir özeti verilmektedir.

Gumus ve diğ. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada PEG ile plastikleştirilmiş ve plastikleştirilmemiş PLA/organokil nanokompozitleri hazırlanmış ve bu kompozitlerin kısa ve uzun dönem ısıl özellikleri, morfolojisi ve farklı kinetik modeller kullanılarak izotermal olmayan kristalizasyon davranışı araştırılmıştır. Uzun dönemde plastikleştirilmiş PLA ve plastikleştirilmemiş PLA nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklığı ve soğuk kristalizasyon sıcaklığı artmış ancak erime sıcaklığı ve yüzde kristalinitesi değişmeden kalmıştır. Avrami temelli kristalizasyon kinetik çalışmaları örneklerin birincil kristallenmesinin iki boyutlu (2D) olduğunu ve kristal büyümesinin küresel difüzyon ile kontrol edildiğini göstermiştir. Bununla birlikte, Ozawa temelli kinetik analiz çalışmalarından ise elde edilen nanokompozitlerin izotermal olmayan kristalizasyon kinetik çalışmalarına uymadığı tespit edilmiştir. Birleştirilmiş Avrami ve Ozawa modeli sonuçlarının kristalizasyon yarılanma süresi ve Avrami analizinden elde edilen verilerle uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Çalışmada kullanılan organokilin plastikleştirilmiş PLA için bir çekirdeklenme ajanı gibi davranmadığı ise Dobreva ve Gutzow tarafından önerilen yöntemden elde edilmiştir. Örneklerin aktivasyon enerji değerleri ise Kissinger ve Takhor tarafından geliştirilen matematiksel modeller ile belirlenmiştir. Buradan elde edilen veriler de kilin bir çekirdeklenme ajanı gibi davranmadığını göstermiştir. Matris içinde yarı açılmış ya da delamine bir şekilde dağılmış olan kilin 1 yıl sonundaki yaşlanma testinden sonra PLA'nın fiziksel yaşlanması, PEG'in yüzeye göç etmesi ve faz ayrılması sonucunda taktoid bir yapıda dağıldığı gözlenmiştir.

Li ve Huneault (2007) tarafından yapılan çalışmada PLA'nın kristalizasyonu üzerine çekirdeklenme ajanlarının ve plastikleştiricilerin etkisi araştırılmıştır. Çalışmada çekirdeklenme ajanı olarak talk, sodyum stearat ve kalsiyum laktat kullanılmıştır. Plastikleştirici olarak ise asetil trietil sitrat ve poli(etilen glikol) kullanılmıştır. PLA zincir hareketliliği kütlece %10 üzerinde plastikleştirici kullanılmasıyla artmıştır. Kristalizasyon kinetik çalışmaları DSC analizi kullanılarak hem izotermal hem de izotermal olmayan şartlar altında gerçekleştirilmiştir. İzotermal veriler 80-120°C aralığında PLA'nın çekirdeklenmesi için talkın oldukça etkili olduğunu göstermiştir. İzotermal olmayan DSC çalışmalarında 10, 20, 40 ve 80°C/dakika soğutma hızları kullanılmıştır. İzotermal olmayan kristalizasyon çalışmaları yüksek soğutma hızlarında PLA'nın kristalinitesinin geliştirilebilmesi için çekirdeklenme ajanı ve plastikleştiricinin birlikte kullanılması gerektiğini göstermiştir. Bununla birlikte, çekirdeklenmiş ve/veya plastikleştirilmiş PLA örnekleri enjeksiyonla kalıplanmış ve kristalinite üzerine kalıplama sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Düşük sıcaklıklarda (<40°C) kalıplanmış örnekler amorf bir yapıdayken yüksek kalıplama sıcaklıklarında (>60°C) çekirdeklenme ajanı ve plastikleştirici içeren örneklerin %40'ın üzerinde kristallendiği belirlenmiştir. Tüm şartlar için kristallenmiş PLA örnekleri modifiye edilmemiş PLA örnekleri ile kıyaslandığında daha yüksek ısıl direnç sergilemişlerdir.

Plastikleştirilmiş poli(L-laktid)'in kristalizasyonu ve yapısı hakkında bir başka çalışma Kulinski ve Piorkowska (2005) tarafından yapılmıştır. Plastikleştirici olarak molekül ağırlığı 400 g/mol ve 600 g/mol olan ve hidroksil son grupları içeren poli(etilen glikol) yanında molekül ağırlığı 550 g/mol ve 750 g/mol olan hidroksil ve metil son grupları içeren poli(etilen glikol)'ün monoetil eterleri kullanılmıştır. DSC analiz sonuçları, plastikleştirici son gruplarından bağımsız ancak plastikleştirici içeriğine bağlı olarak elde edilen kristalizasyon piklerinin saf PLA'ya kıyasla daraldığını ve düşük sıcaklıklara kaydığını göstermiştir. Saf ve plastikleştirilmiş PLA'nın ortalama sferulit boyutunu belirlemek için ışık saçılma yöntemi kullanılmıştır. Saf PLA'nın ortalama sferulit çapı 1,8 μm ve kristallendirilmiş PLA filmlerinin ise 1,5-2 μm elde edilmiştir. Ayrıca saf PLA için 103°C'deki sferulit büyüme hızının 0,46 μm/dk ve %5 PEG600 ve PEG750 içeren örneklerin ise sferulit büyüme hızlarının sırasıyla 1,2 ve 0,96 μm/dk olduğu belirtilmiştir. Sferulit büyüme hızının PEG içeriğinin artmasıyla birlikte arttığı ifade edilmiştir.

Lee ve Jeong (2010) kalay (II) oktoat [$Sn(Oct)_2$] katalizörü varlığında başlatıcı olarak 3-hidroksipropilheptaizobütil POSS kullanarak L-laktidin halka açılma polimerizasyonu ile polihedral oligomerik silseskuiokzan bağlı bir seri polilaktidler

(POSS-PLAs) sentezlemişlerdir. Daha sonra elde edilen PLA-POSS hibritleri PLA homopolimeri ile çözeltide karıştırma yöntemiyle karıştırılmışlar ve PLA/POSS-PLA nanokompozitleri hazırlanmıştır. Eriyikten ani bir şekilde soğutulmuş olan PLA/POSS-PLA nanokompozitlerinin soğuktan kristalizasyon sıcaklıkları POSS içeriğinin artmasıyla birlikte daha düşük sıcaklıklara kaymıştır. Bununla birlikte, %0,5 oranında POSS-PLA kullanıldığında daha büyük bir kristalizasyon ekzotermik piki elde edilmiştir. Bu durum ise PLA matrisinde daha iyi dağılan POSS moleküllerinin çekirdeklenme etkisine ve böylece PLA'nın kristalizasyon hızının artmasına bağlanmıştır. Diğer taraftan, PLA/POSS-PLA nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklığı ise POSS-PLA içeriği ne olursa olsun değişmeden kalmıştır.

Lee ve Jeong'un (2011) bir başka çalışmasında ise montmorillonit ile modiye edilmiş POSS (POSS-MMT) ile güçlendirilmiş PLA nanokompozitlerinin kristalizasyon davranışı incelenmiştir. Kütlece %1-10 POSS-MMT içeren kompozitler eriyik karıştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. %3 oranında POSS-MMT içeren kompozitlerin eriyik kristalizasyon hızının saf PLA ile kıyaslandığında önemli derecede arttığı tespit edilmiştir. Avrami modeli temel alınarak yapılan izotermal kristalizasyon kinetiği çalışmaları PLA/POSS-MMT nanokompozitlerinin eriyik kristalizasyonunun heterojen çekirdeklenme ve üç boyutlu sferulit büyümesi ile gerçekleştiğini göstermiştir. POM analiz çalışmalarından PLA/POSS-MMT nanokompozitlerinin çekirdeklenme yoğunluğunun saf PLA'dan daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.

Li ve diğ. (2009) farklı şartlarda tavlanmış PLLA'nın kristal yapısını ve erime davranışlarını analiz etmişlerdir. PLLA'nın kristalizasyonunu artırmak için fonksiyonlaştırılmış çok duvarlı karbon nanotüpler (f-MWCNTs) kullanılmıştır. PLLA'nın kristalizasyon derecesi tavlama zamanının ve tavlama sıcaklığının artırılmasıyla kısmen de olsa artırılmıştır. Düşük tavlama süresi ve tavlama sıcaklıklarında PLLA'nın soğuk kristalizasyonu önemli derecede iyileştirilmiştir. Tavlama işlemi esnasında hem saf PLA'da hem de PLLA/f-MWCNT nanokompozitlerinde sadece α formunda kristallerin oluştuğu belirlenmiştir. Kristalinitenin artması camsı geçiş sıcaklığının daha yüksek sıcaklıklara kaymasına neden olmuştur. f-MWCNT kısa sürede homojen ve küçük sferulitlerin oluşmasına neden olarak çekirdeklenme yoğunluğunu artırmış ve PLLA için heterojen bir çekirdeklenme ajanı gibi davranmıştır.

Miyata ve Masuko (1998) yaptıkları çalışmalarında farklı molekül ağırlığına sahip PLLA filmlerinin kristalizasyon özelliklerini incelemişlerdir. İzotermal olmayan

kristalizasyon kinetiği çalışmaları soğutma hızının azalmasıyla birlikte PLLA filmlerinin kristallenmesinin önemli derecede arttığını göstermiştir. Maksimum sferulit büyüme hızı 120°C'de elde edilmiştir. PLLA'nın molekül ağırlığının azalmasıyla birlikte kristalizasyon hızı artmıştır. Bununla birlikte, Avrami modelinden elde edilen Avrami sabiti n değeri ise yaklaşık olarak 4 elde edilmiştir.

PLA nanokompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği üzerine katkı maddelerinin etkisini inceleyen bir çalışma Papageorgiou ve diğ. (2010) tarafından yapılmıştır. Katkı maddesi olarak kütlece %2,5 sabit oranda karbon nanotüp, dumanlı silika ve montmorillonit kullanılmıştır. PLA'nın eriyikten izotermal olmayan kristalizasyonu esnasında kullanılan katkı maddelerinin çekirdeklenme aktivitesi çok kısmi gerçekleşmiştir. Silika veya karbon nanotüp kullanıldığında kristalizasyon olayı daha yüksek sıcaklıklarda başlamış daha düşük aktivasyon enerjisi değerleri elde edilmiştir. Kullanılan katkı maddelerinin kısmi çekirdeklenme etkisi gösterdikleri Dobreva tarafından önerilen modelde de elde edilmiştir. Yazarlar çalışmalarında PLA'nın soğuk kristalizasyonunu da incelemişlerdir. Soğuk kristalizasyon ise düşük sıcaklıklarda gerçekleşmiş ve bu durum ise katkı maddelerinin çekirdeklenme ajanı gibi davranmalarına bağlanmıştır. Bu tür kristalizasyonda nihai kristallenmeyi engelleyen mükemmel yapıda olmayan kristaller tespit edilmiştir.

Saf PLA'nın ve trifenil fosfatla (TPP) plastikleştirilmiş PLA'nın sferulitik morfolojsisi ve büyüme hızı, kristal yapısı ve kristalizasyon kinetiği Xiao ve diğ. (2009) tarafından incelenmiştir. POM analiz çalışmaları 100-142°C aralığında yapılmıştır. PLA'nın sferulitik morfolojisi ve büyüme hızı kristalizasyon sıcaklığı ve TPP içeriğinden etkilenmiştir. Düşük sıcaklıklarda büyük ve kristal yapıda elde edilen sferulitler sıcaklığın artmasıyla birlikte düzensiz ve şekli bozulmuş bir yapıya dönüşmüşlerdir. Bununla birlikte, benzer değişiklikler düşük sıcaklıklarda TPP ilavesiyle birlikte elde edilmiştir. PLA'nın sferulit büyüme hızı da TPP içeriğine veya sıcaklığa bağlı bulunmuştur. Plastikleştirilmiş PLA'nın sferulit büyüme hızı değerleri saf PLA ile kıyaslandığında artmıştır. Düşük miktarlarda TPP ilavesinin sferulit büyüme hızını artırdığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, plastikleştirici ilavesi PLA'nın camsı geçiş sıcaklığını azaltırken kristalinite derecesini önemli derecede artırmıştır. Avrami sabiti n değeri ise plastikleştirici ilavesi ne olursa olsun değişmeden kalmıştır. Dolayısıyla plastikleştirici ilavesi PLA'nın kristalizasyon mekanizmasını etkilememiştir.

Ke ve Sun (2003), PLA/nişasta karışımlarına talkın çekirdeklenme aktivitesini incelemişlerdir. kompozitlerinde PLA'nın kristalizasyon hızının karışımdaki nişasta

içeriğinin %1'den % 40'a çıkarılmasıyla nispeten de olsa arttığı ancak talk varlığında bu etkinin çok belirgin olduğu tespit edilmiştir.

Chu ve Wu (2007) yılında yaptıkları çalışmada eriyik harmanlama yöntemi ile PLA/montmorillonit (MMT) nanokompozitleri hazırlamışlar ve MMT içeriğinin PLA/MMT nanokompozitlerin kristallenme davranışı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Organik olarak modifiye edilmiş MMT'nin heterojen bir çekirdeklenme ajanı gibi davranarak PLA'nın izotermal kristalizasyonunu iyileştirdiği ve kristallenme için gerekli olan aktivasyon enerjisini azalttığı tespit edilmiştir.

Li ve diğ. (2010) tarafından yapılan çalışmada, poli(etilen glikol) (PEG) ile talk varlığında PLA'nın izotermal olmayan kristallenme davranışı incelenmiştir. PEG ile talkın sinerjistik bir etki oluşturarak PLA'nın kristallenme davranışını iyileştirdiği tespit edilmiştir. Örneklerin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği, Avrami, Ozawa ve birleştirilmiş Avrami-Ozawa gibi kinetik modeller kullanılarak analiz edilmiştir. Avrami kinetik modelinden elde edilen veriler çekirdeklenmenin üç boyutlu gerçekleştiğini göstermiştir. Polarize optik mikroskobu (POM) kullanılarak yapılan morfolojik analizler, talk ve PEG'in, PLA sferülitlerinin büyüklüğü ve yoğunluğu üzerinde ters bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

Liu ve diğ. (2012), cam elyaf, karbon elyaf ve bazalt elyaf ile takviye edilmiş PLA kompozitlerinin izotermal kristalizasyon davranışını incelemiştir. Sonuçlar, fiber varlığının PLA'nın kristalizasyon hızını büyük ölçüde hızlandırdığını göstermiştir. Bu durum, elyaflar ve PLA arasındaki arayüzey etkileşiminin iyi olmasına bağlanmıştır.

Kodal ve diğ. (2015) yaptıkları çalışmada, epoksi fonksiyonel grubu içeren poli(hedral oligomerik silseskuiokzan (G-POSS)'nın PEG ile plastikleştirilmiş ve plastikleştirilmemiş PLA'nın izotermal olmayan kristalleşme kinetiğini incelemiştir. Çalışmada kullanılan PEG 8000 g/mol ağırlığında olup ağırlıkça %10 sabit oranda PLA ile harmanlanmıştır. G-POSS ise ağırlıkça %1-10 arasında değişen oranlarda kullanılmıştır. Elde edilen bulgular, G-POSS varlığında PLA ve PLA/PEG için aktivasyon enerjisinin düştüğünü ve ayrıca G-POSS'un bir çekirdeklenme ajanı gibi davranarak PLA ve PLA/PEG'in kristalizasyon hızını artırdığını göstermiştir. POM analiz sonuçları G-POSS varlığında sferulit yoğunluğunun arttığını ve eriyikten kristalizasyon sıcaklığının yüksek sıcaklıklara kaydığını göstermiştir. Bununla birlikte, taramalı elektron mikroskobu (SEM) POSS nanotaneciklerinin matris içinde homojen bir şekilde dağıldıklarını göstermiştir.

Aynı grup tarafından yapılan başka bir diğer çalışmada (Kodal ve diğ., 2016), PEG ile plastikleştirilmiş PLA'nın kristalizasyon kinetiğine farklı fonksiyonel gruplara (epoksi, hidroksil ve amin) sahip olan ve fonksiyonel grup içermeyen POSS'ların etkisi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Örnekler eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, POSS türünden bağımsız olarak POSS moleküllerinin PLA'nın kristalizasyon hızını önemli derecede iyileştirdiğini göstermiştir.

2.3. Tez Çalışmasının Özgünlüğü ve Literatüre Yapacağı Katkılar

Yukarıda önemli noktaları belirtilen PLA karışımlarının hazırlanması ve karakterizasyonu konusunda yayınlanmış çalışmalar incelendiğinde:

1- Literatürde, alg yağı ve alg yağı esterlerinin PLA'nın ısıl, mekanik, morfolojik ve reolojik özellikleri üzerine etkisinin incelendiği herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

2- Bu yüksek lisans tez çalışması ile ilk defa alg yağı ve alg yağı esterlerinin yükleme oranlarının PLA'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır.

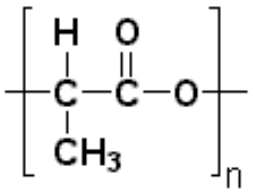
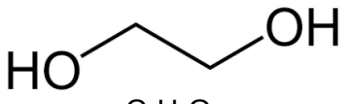
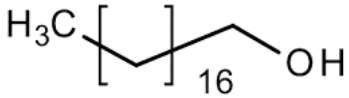
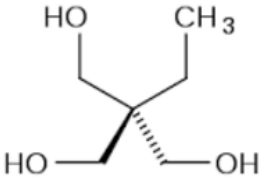
3- Yüksek lisans tez çalışmasının bir başka özgün olan tarafı ise, yağı alınmış atık halindeki mikro alglerin PLA'nın kristalizasyon kinetiğine etkisinin incelenmesi olarak ele alınabilir. Literatürde böyle bir çalışma da bulunmamaktadır.

3.MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Tez çalışması kapsamında kullanılan malzemeler Tablo 3.1'de gösterilmektedir. PLA, Natureplast firmasından, alkoller ise Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

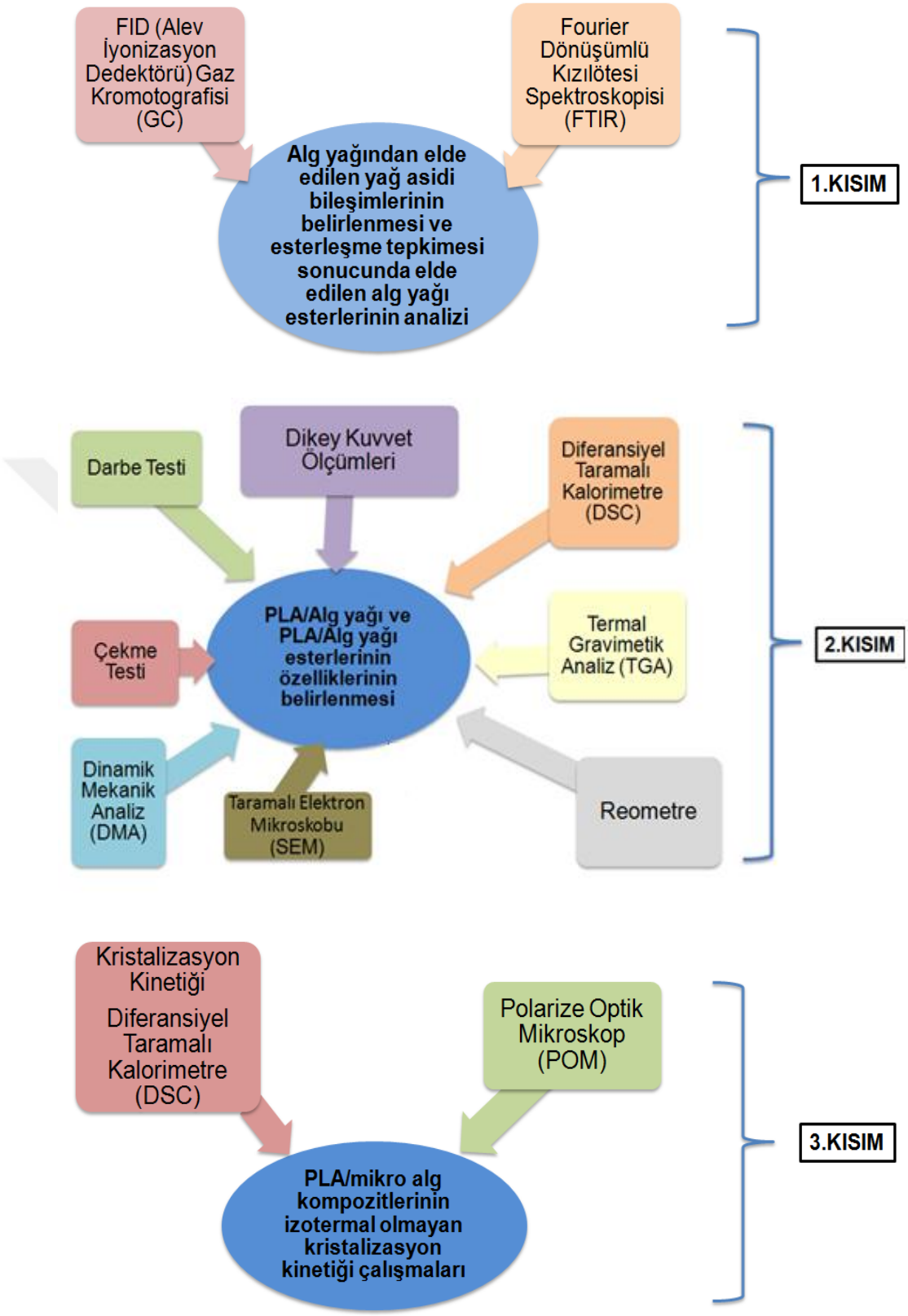
Malzeme	Ticari Adı ve Firma	Kimyasal Yapısı	Özellikleri
PLA	PLA 2002D, Natureplast	 Poli(laktik asit)	Ekstrüzyon ve film uygulamaları için saydam film T_m: 150-160°C Yoğunluk: 1.24 g/cm^3 MFI: 5-7 g/10dk (190°C, 2.16 kg) M_n: ~ 200000
Bütanol	Sigma-Aldrich	 $C_4H_{10}O$	Molekül ağırlığı: 74,12 g/mol Görünüm: Sıvı, renksiz Yoğunluk: 0,81 g/cm^3
Etilen glikol	Sigma-Aldrich	 $C_2H_6O_2$	Molekül ağırlığı: 62,07 g/mol Görünüm: Sıvı, renksiz Yoğunluk: 1,1132 g/cm^3
Palmitil alkol	Sigma-Aldrich	 $CH_3(CH_2)_{17}OH$	Molekül ağırlığı: 270,49 g/mol Görünüm: Katı, renksiz Yoğunluk: 0.812 g/cm^3
Trimetilolpropan	Sigma-Aldrich	 $C_6H_{14}O_3$	Molekül ağırlığı: 134,17 g/mol Görünüm: Katı, renksiz Yoğunluk: 1,084 g/cm^3

3.2. Yöntem

Tez çalışması temel olarak üç aşamadan oluşmaktadır. Tez çalışmasında yapılan çalışmaların kapsamlı bir gösterimi Şekil 3.1'de gösterilmektedir. İlk aşamada, alg üretimi ve elde edilen alglerden yağ eldesi çalışmaları tamamlanmıştır. Elde edilen alg yağının hidrolizi ile alg yağı asitleri üretilmiştir. Alg yağının hidrolizi ile yağ asitleri üretildikten sonra, üretilen yağ asitleri farklı molekül ağırlığında ve farklı yapıdaki alkollerle (bütanol, palmitil alkol, etilen glikol ve trimetilolpropan) reaksiyona sokularak alg yağı esterleri üretilmiş ve Gaz Kromatografisi (GC) ile karakterize edilmiştir Bununla birlikte, esterifikasyon reaksiyonlarının gerçekleşip gerçekleşmediği Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile doğrulanmıştır.

Yüksek lisans tez çalışmasının ikinci aşamasında ise, alg yağı ve alg yağı esterleri PLA ile eriyik harmanlama yöntemi ile harmanlanmış ve standart test örnekleri elde etmek üzere kalıplanmıştır. Elde edilen harmanların ısıl özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile, ısıl bozunmaları termal gravimetrik analiz (TGA) ile, reolojik özellikleri ise reometre ile, mekanik özellikleri çekme ve darbe testleriyle, dinamik mekanik özellikleri dinamik mekanik analiz (DMA) ile ve morfolojik özellikleri SEM ile belirlenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında ise, yağı alınmış atık halindeki mikro algler PLA için potansiyel bir çekirdeklenme ajanı olarak kullanılmış ve PLA'nın izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğin etkilerini incelemiştir.



Şekil 3.1. Tez çalışmasında yapılan çalışmaların şematik olarak gösterimi

3.2.1. Alg üretimi

Chlorella variabilis, tasarlanıp yaptırılan derinliği 10 santimetreyi geçmeyecek şekilde 12 litrelik akrilik cam reaktörde kültüre alınmıştır. Kültürlerin bulunduğu ortam sıcaklığı TETRA HT 100 marka akvaryum ısıtıcısı ile 27±2ºC olarak ayarlanmıştır. Işıklandırma, 4 adet 7W 2400K değerinde sahip OSRAM marka led ampüller ile sağlanmıştır. Besi ortamı (BG11), mikroorganizma yağ içeriğinin arttırılması amacı ile azot kısıtlamalı olarak ayarlanmış olup pH değeri başlangıçta 7-8 olarak ayarlanmıştır. Havalandırma, reaktör zeminine yerleştirilen hava taşları ve buna bağlı poliüretan borular yardımı ile TETRA APS 50 marka 300L/saat kapasiteli hava pompası ile yapılmıştır. Ayrıca, SUNSUN marka dalga motoru yardımı ile reaktörde karışımın gerçekleşmesi sağlanmıştır. Mikroorganizma büyümesi her gün UV-VIS spektrofotometre ile 600nm'de absorbans ve pH ölçümü yapılarak izlenmiştir. BG11 Besi ortamı kimyasal bileşimi (800 ml için) Tablo 3.2'de gösterilmektedir.

Tablo 3.2. BG11 besi ortamı

Kimyasal	Miktar (g)
$NaNO_3$	1,2
K_2HPO_4	0,032
$MgSO_4.7H_2O$	0,06
$CaCl_2.2H_2O$	0,0288
H_3BO_3	0,0024
Na_2CO_3	0,016
Sitrik asit	0,0048
Ferrik sitrat	0,0048
Vitamin	0,016

3.2.2. Mikroorganizmaların hasat ve kurutma işlemi

Kültürlerde logaritmik evrenin bitimi ve duraklama evresinin izlenmesi, optik yoğunluk değerlerine göre yapılarak büyüme evresinin sona ermesinden hemen sonra santrifüj yardımı ile kültürler 5000 rpm'de 5 dakika süre ile santrifüj edilerek sıvı besi ortamından ayrılmışlardır. Santrifüj edilen her gruptaki yaş mikroorganizmalar santrifüj tüplerinde 60ºC'de altı saat süre ile kurutucuda kurutulmuşlardır.

3.2.3. Soxhlet ekstraksiyonu ile kuru chlorella variabilis'ten yağ çıkartılması

Kurutulmuş *Chlorella variabilis* hekzan çözücüsü varlığında (1g/10ml) 4 saat süre ile ekstakte edilerek yağ elde edilmiştir. Çözücü dönel buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırılmıştır.

3.2.4. Alg yağ asitleri üretimi

Alg yağının hidrolizi ile yağ asitleri üretilmiştir. Elde edilen yağ asitleri biyoyağlayıcı üretiminde reaksiyon girdisi olarak kullanılmıştır. Alg yağı tutuklanmış lipaz katalizörlüğünde (noopazyme) hidroliz edilerek yağ asitleri ve gliserine dönüştürülmüştür. Yağ asitleri santrifüjle ayrılarak esterleşme tepkimelerinde girdi olarak kullanılmıştır. Çözücüsüz temel üzerinden ve 60 mg katalizör varlığında reaksiyon koşulları olarak, 400 rpm karıştırma hızı, 35˚C reaksiyon sıcaklığı, 1:10 yağ:su (w/w) oranı ve 24 saat reaksiyon süresi ele alınmıştır.

Reaksiyonlar, çoklu ısıtıcılı manyetik karıştırıcılarda 100 ml'lik ağzı kapalı erlenlerde eş zamanlı gerçekleştirilmiştir. Biyoyağlama yağı üretiminde kullanılmak üzere 500 ml kapasite ile asitler üretilmiştir. Yağ asitleri ikinci ürün olan gliserolden ayırma hunisi kullanılarak ayrılmıştır.

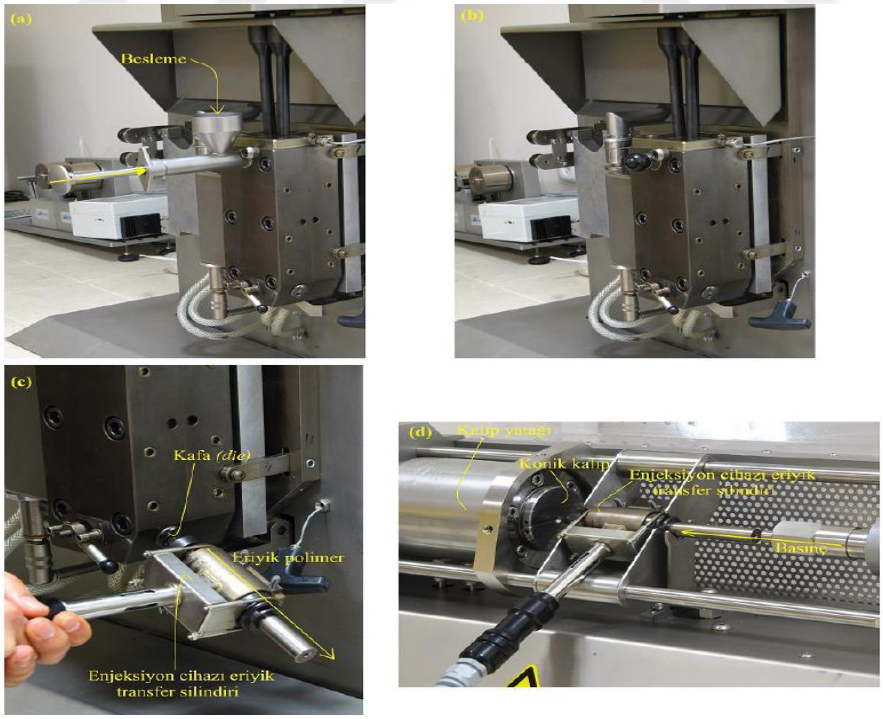
3.2.5. Alg yağı asitlerinin esterifikasyonu

Alg yağının hidrolizi ile yağ asitleri üretildikten sonra, üretilen yağ asitleri farklı molekül ağırlığında ve farklı yapıdaki alkollerle (bütanol, palmitil alkol, etilen glikol ve trimetilolpropan) reaksiyona sokularak alg yağı esterleri üretilmiştir. Alg yağı asitlerinin tez çalışması kapsamında kullanılan alkollerle esterleşme reaksiyonunda Novozyme 435 tutuklu lipazı katalizörü kullanılmıştır. Reaksiyon parametrelerinin (enzim miktarı, başlangıç su miktarı, yağ asidi/alkol mol oranı, sıcaklık, karıştırma hızı ve zaman) etkilerini belirlemek amacı ile ve oluşan suyun uzaklaşması için ağzı açık 100 ml'lik erlenlerde çoklu manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Enzim miktarını belirlemek amacı ile belirli yüzdelerde (%1-5-10-15-20-25), 40ºC sıcaklıkta, 3/1 yağ asidi/alkol mol oranında, 400 rpm karıştırma hızında deneyler yapılmıştır. En uygun enzim miktarı belirlendikten sonra optimum değerler sabit, diğer parametreler değiştirilerek deneylere devam edilmiştir. Başlangıç su miktarı (% 1-5-10-15), yağ asidi/alkol mol oranı (1/3-1/4-1/5-1/6), sıcaklık (30-40-50-60ºC), karıştırma hızı (200-300-400-500 rpm) aralıklarında çalışılarak en uygun reaksiyon parametreleri belirlenmiştir.

3.2.6. Eriyik harmanlama yöntemi ile karışımların hazırlanması

Mikro-harmanlayıcı cihazı Xplore marka dikey konumlandırılmış konik, çift burgulu bir ekstrüderdir (Şekil 3.2a-b). Toplam kovan hacmi 15 cm^3'tür. Hem kesikli, hem de sürekli olarak işletilebilmektedir. Kesikli işletildiğinde 15 cm^3 hacmindeki eriyik bir

geri döngü kanalı yardımıyla sürekli olarak vidalar üzerinde devrettirilir. Karışım arzulanan süre sonunda bir vana yardımıyla kafa (die)'a yönlendirebilir. Harmanların hazırlanması sırasında mikro-harmanlayıcıya beslenen polimer/dolgu maddesi karışımları belirlenen alıkonma süresi boyunca belirlenen vida hızında (rpm) ve belirlenen kovan sıcaklığında karıştırılır. Bu aşamada termo-oksidatif bozunmanın en aza indirilmesi için kovan argon gazı ile süpürülmüştür (mikro-harmanlayıcı cihaz inert gazlar ile süpürme işlemine uygun donanıma sahiptir). Harmanlama süreci sonunda eriyik halindeki karışım enjeksiyon makinesinin (Şekil 3.2c) transfer silindiri yardımıyla alınarak hemen kalıplanmıştır (Şekil 3.2d). ISO 527 ve ISO 180 Harmanlama süreç koşulları 100 rpm vida hızı ve 3 dakika alıkonma süresi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Kovan sıcaklığı PLA'nın proses penceresinin dar olması sebebiyle 180˚C'de sabitlenmiştir. Mikro-enjeksiyon kalıplama cihazının eriyik sıcaklığı ve kalıp sıcaklığı sırasıyla 180˚C ve 25˚C'dir. Enjeksiyon basıncı ise 10 bar'dır. Alg yağı ve alg yağı esterlerinin yükleme oranı kütlece %5, %10 ve %15 olacak şekilde ele alınmıştır. Harmanlama sırasında torkta meydana gelen değişimler zamana karşı kaydedilerek eriyik viskozitesinin harmanlama süresince değişimi de izlenmiştir. Karıştırma işleminden önce PLA 12 saat boyunca etüvde kurutulmuştur.



Şekil 3.2. Kullanılan Xplore model mikro-harmanlayıcı ve mikro-enjeksiyon kalıplama cihazının çalışma prensibi

Çalışma kapsamında hazırlanan karışım listesi Tablo 3.3'de gösterilmektedir.

Tablo 3.3. Hazırlanan karışımlar ve isimlendirme

PLA (%w)	Alg yağı (%w)	Bütanol-alg yağı esteri (%w)	Palmitil alkol-alg yağı esteri (%w)	Etilen glikol-alg yağı esteri (%w)	Trimetilolpropan-alg yağı esteri (%w)	İsimlendirme
100	-	-	-	-	-	PLA
95	5	-	-	-	-	PLA/A-5
90	10	-	-	-	-	PLA/A-10
85	15	-	-	-	-	PLA/A-15
95	-	5	-	-	-	PLA/B-5
90	-	10	-	-	-	PLA/B-10
85	-	15	-	-	-	PLA/B-15
95	-	-	5	-	-	PLA/P-5
90	-	-	10	-	-	PLA/P-10
85	-	-	15	-	-	PLA/P-15
95	-	-	-	5	-	PLA/E-5
90	-	-	-	10	-	PLA/E-10
85	-	-	-	15	-	PLA/E-15
95	-	-	-	-	5	PLA/T-5
90	-	-	-	-	10	PLA/T-10
85	-	-	-	-	15	PLA/T-15

3.3. Karakterizasyon

3.3.1. Yağ asidi bileşiminin belirlenmesi

Yağ asidi bileşimi alev iyonizasyon dedektörü (FID) ve 30 m x 320 µm x 0,25 µm kapiler kolon (CARBOWAX 20M) ile donatılmış olan GC 7820 Agilent marka gaz kromotografi cihazı kullanılarak tayin edilmiştir. Dedektör sıcaklığı 280ºC ve split oranı 1:50 şeklinde ele alınmıştır. Kolon sıcaklığı, 50ºC'de 1 dakika beklemeden sonra dakikada 25 ºC/dk artışla 200ºC'ye 3 ºC/dk artışla 230ºC'ye ulaşılarak bu sıcaklıkta 18 dakika bekletilerek 40 ºC/dk artışla 280ºC'ye çıkılarak ve bu sıcaklıkta da 3 dakika kalacak şekilde programlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. Yağ asitleri bileşiminin tayini için yağlar öncelikle metil esterleri haline getirilmiştir. Analiz edilecek örneğin hazırlanması için 0,1 g yağ örneği, 5 ml'lik cam tüp içerisinde tartılarak ve üzerine 2ml n-heptan ilave edilerek karıştırılmıştır. Daha sonra üzerine 0,2 ml 2N metanolde çözünmüş KOH eklenip, vorteks karıştırıcıda 30 saniye karıştırılmıştır. Karışım 5000 rpm'de 10 dakika santrifüj edilmiştir. Metil esterleri içeren üst faz için 1µl enjeksiyon yapılmıştır.

Esterleşme tepkimesi sonucunda, mono-di-tri ester bileşimleri, alev iyonizasyon dedektörü (FID) ve (12 m x 530 µm x 0,15 µm) SGE HT-5 marka kapiler kolon ile donatılmış olan GC 7820 Aggilent marka gaz kromotogrofi cihazı kullanılarak tayin edilmiştir. Dedektör sıcaklığı 360ºC ve split oranı 1:10 olarak ele alınmıştır. Kolon

sıcaklığı, 80ºC'de 3 dakika beklemeden sonra dakikada 6ºC artışla 340ºC'ye çıkarılacak ve sabit sıcaklıkta 6 dakika bekletilerek analiz tamamlanmıştır. Enjeksiyon sıcaklığı 300ºC'dir. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. Analiz edilecek örneklerden yaklaşık 0,03 gram alınarak 1ml etil asetat da çözülmüştür. Daha sonra 0,5 ml N,O-Bis(trimetilsilil)trifloroasetamit (BSTFA) içine alınarak ve vortex'de karıştırılmıştır. Oluşan çözelti 40ºC su banyosunda 10 dakika bekletildikten sonra analiz edilmiştir.

3.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Alg yağının esterifikasyonu sonrası elde edilen esterlerin kimyasal yapıları Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskoposi (FTIR) ile belirlenmiştir. Taramalar 650-4000 cm^{-1} aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. Dikey kuvvet ölçümleri

Mikro karıştırıcının kovanı sabit bir eksen üzerinde dönen ve diğer uçtaki yük hücresi ile dengeli olan bir manivela üzerinde konumlandırılmıştır. Yük hücresi 10 kN aralığındadır. Yük hücresi, polimer eriyiği devir daim kanalı boyunca ya da kafa kısmına doğru pompalanırken alt kısma doğru vida tarafından uygulanan itme kuvvetine karşılık kovan tarafından uygulanan dikey kuvvetleri ölçer. Herhangi bir polimer için eriyik hacmi, vida hızı ve kovan sıcaklığı sabitlenirse polimerin eriyik viskozitesinin değişimi dikey kuvvet izlenerek anlaşılabilir. Bu çalışmada dikey kuvvet ölçümleri kompozisyonun bir fonksiyonu olarak proses edilen materyallerin eriyik viskozitelerini karşılaştırmak için yapılmıştır. Dikey kuvvet verileri besleme yapıldıktan sonraki her dakika için kaydedilmiştir.

3.3.4. Çekme ve Izod darbe testleri

PLA ve alg yağı ve esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının çekme testleri ISO 527 standardına uygun olarak 25 mm/dk çekme hızında Instron (Model 3345) çekme test cihazı ile yapılmıştır. Çekme testi sonrasında her bir malzeme için elde edilen gerilme-gerinim grafiğinden test örneklerine ait akma dayanımı, elastisite modülü ve kopmada uzama değerleri belirlenmiştir.

Izod darbe testleri ise ISO 180 standardına göre ZWICK/ROELL marka darbe test cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Izod darbe testleri çentik açılmadan gerçekleştirilmiştir. Malzemeler darbe makinesinin alt sıkıştırma bölümüne sıkıştırıldıktan sonra sarkaç belirli bir yükseklikten ilk hızsız olarak bırakılmıştır. Numune kırıldıktan sonra,

sarkacın çıktığı yükseklik değeri ölçülmüş ve numuneyi kırmak için gerekli olan enerji miktarı hesaplanmıştır.

3.3.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

PLA ve alg yağı ve esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının ısıl özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC, Mettler Toledo DSC-1 Star Model) kullanılarak yapılmıştır. DSC analizleri, N_2 gazı altında, 10°C/dk hızla, örneklerinin 25°C'den 190°C'ye ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Örneklerin %-kristalinite ($\%X_C$) değerleri Eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır (Turan ve diğ., 2011);

$$\%X_C = 100x\left(\frac{\Delta H_m - \Delta H_C}{\Delta H_m^* \varphi}\right) \quad (3.1)$$

Burada ΔH_m erime entalpisini (J/g), ΔH_c kristalizasyon entalpisini (J/g), ΔH_m^* %100 kristalin PLA'nın erime entalpisini (93 J/g) (Migliaresi ve diğ., 1991) ve φ ise polimerin karışımlardaki kütle fraksiyonunu göstermektedir.

3.3.6. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Alg yağı, alg yağı esterleri, PLA ve alg yağı ve esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının termal kararlılıklarını belirlemek için Mettler Toledo model termal gravimetri analiz (TGA) cihazı ile termal gravimetri analizi yapılmıştır. Örnekler azot gazı altında 20°C/dk ısıtma hızıyla 25°C'den 600°C'ye kadar ısıtılarak test edilmiştir. TGA analizi sonrası test edilen örneklerin sırasıyla %5 ve %10 kütle kaybındaki bozunma sıcaklıkları ve maksimum bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir.

3.3.7. Dinamik mekanik analiz (DMA)

PLA ve alg yağı ve esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının viskoelastik özelliklerinin belirlenmesi için dinamik mekanik analiz (DMA) testleri 01dB-Metravib marka DMA50 model DMA cihazı ile yapılmıştır. DMA testleri 1 Hz sabit frekansta 3°C/dk ısıtma hızıyla örneklerin 0°C'den 100°C'ye ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

3.3.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

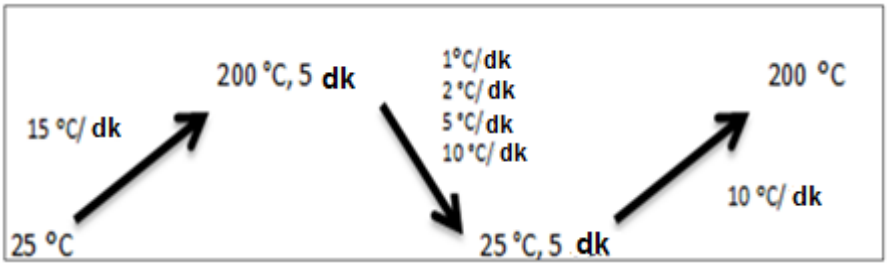
PLA ve alg yağı ve esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının morfolojileri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerin darbe testi ile elde edilen kırılma yüzeyleri JEOL JSM 6060 model SEM cihazı ile incelenmiştir. Analizden önce örnekler altın ile kaplanmıştır.

3.3.9. Reoloji analizleri

25 mm çap ve yaklaşık 2 mm kalınlıkta enjeksiyonlu kalıplama ile basılan örnekler stres kontrollü rotasyonel reometre (Anton Paar MCR 102) ile paralel plaka geometrisi kullanılarak 190°C'de incelenmiştir. Deney sırasında ısıtma kompartımanı azot gazı ile sürekli olarak süpürülmüştür. Dinamik frekans taraması testleri 20 Pa'da 0,1 ile 628 rad/s frekansta yapılmıştır. Zaman taraması testleri ise 1Hz' de yaklaşık 1 saatte gerçekleştirilmiştir.

3.3.10. İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları

Yağı alınmış atık halindeki mikro algler içeren PLA kompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon davranışı çalışmaları için çözeltiden dökme yöntemi ile üretilen örneklerden elde edilmiş yaklaşık 10 mg kadar örnek DSC ile analiz edilmiştir. DSC'de izlenen yol Şekil 3.3'te şematik olarak gösterilmektedir. Örnekler öncelikle oda sıcaklığından 200°C'ye 15°C/dk hızla ısıtılmıştır. Daha sonra termal geçmişin ortadan kaldırılması amacıyla örnekler bu sıcaklıkta 5 dakika boyunca inert atmosferde tutulmuştur. Ardından 1, 2, 5, ve 10°C/dk hızla oda sıcaklığına soğutularak kristallendirilmişlerdir. İkinci ısıtmada bu örnekler 10°C/dk hızla tekrar ısıtılmışlardır. Farklı soğutma hızları ile kristallendirilmiş örneklerin ısıtılması ile elde edilen ikinci ısıtma termogramlarından relatif kristalinite elde edilmiştir. Relatif kristalinite ve kristallenme süresi eğrilerinden kristalizasyon yarılama zamanı ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır. Kristalizasyon yarılanma süresi, PLA ve farklı yükleme oranlarında (kütlece %5, 10, 15 ve 20) yeşil mikro alg içeren PLA kompozitlerinin kristalizasyon hızlarının karşılaştırılması konusunda bilgi vermektedir. Bununla birlikte DSC analizi ile elde edilen verilerden Avrami, Ozawa, birleştirilmiş Avrami ve Ozawa kinetik modelleri çalışılmıştır. Örneklerin aktivasyon enerjileri Friedman matematiksel modeli ile ve çekirdekleme aktiviteleri ise Dobreva ve Gutzow modeli kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 3.3. İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmalarında DSC analizlerinde izlenen yöntem

3.3.11. Polarize optik mikroskop (POM) çalışmaları

PLA ve PLA/yeşil mikroalg kompozitlerinin kristal gelişim morfolojisinin incelenmesi amacıyla Nikon LV100 POL marka polarize optik mikroskopa (POM) bağlı Linkam THMS 600 marka ısıtma tablası kullanılmıştır. Örneklerin kristallenme davranışları örneklerin 190°C'ye kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilmesinden sonra 1°C/dk soğutma hızıyla 90°C'ye kadar soğutulmasıyla gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

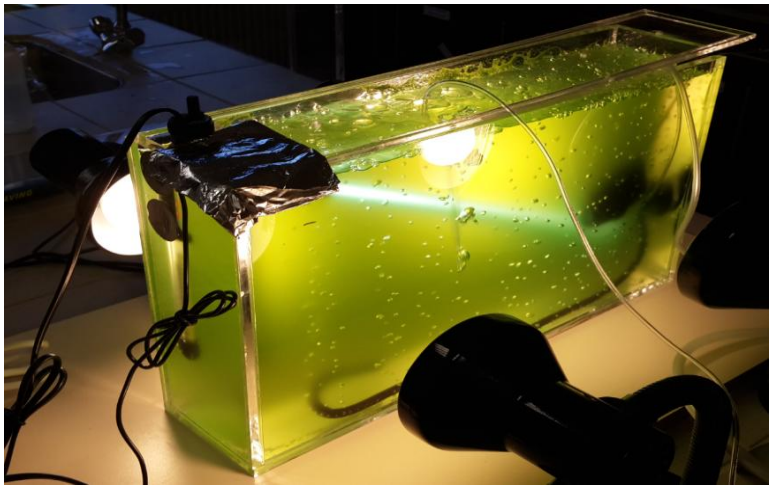
Yüksek lisans tez çalışması kapsamında elde edilen deneysel sonuçlar üç ana başlık altında toplanmıştır. İlk kısımda alg üretimi, alg yağı asitlerinin üretimi ve alg yağı asitlerinden alg yağı esterleri elde edilirken incelenen deneysel parametre sonuçları tartışılmıştır. İkinci kısımda ise PLA ve PLA/alg yağı ve PLA/alg yağı esterlerinin ısıl, mekanik, reolojik ve morfolojik özellikleri derinlemesine tartışılmıştır. Çalışmanın üçüncü ve son kısmında ise yağı alınmış atık halindeki mikro algler içeren PLA kompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği incelenmiştir. Bu kısımda ayrıca, kompozitlerin sferulitik morfolojileri POM ile incelenmiştir.

4.1. Alg Yağı ve Alg Yağı Esterlerinin Elde Edilmesi

4.1.1. Alg üretimi

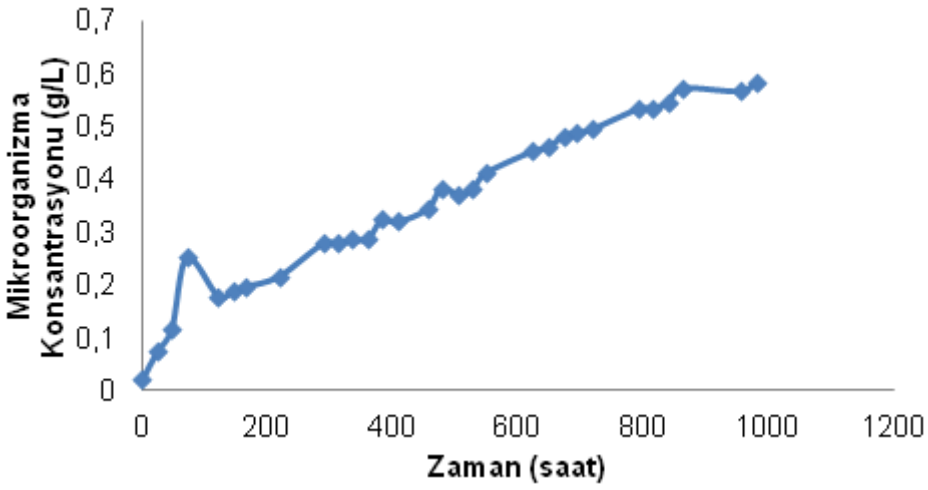
Çalışma kapsamında kullanılan Mikroalg türü, *Chlorella variabilis* olup İstanbul Medeniyet Üniversitesi Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü'nden temin edilmiştir. Mikroalglerin büyüme eğrisi Blue Green Medium (BG 11) besin ortamında izlenmiştir. Bu ortamın kimyasal bileşimi Tablo 3.2'de verilmiştir. Büyüme eğrisi 600 nm spektrofotometri ile optik yoğunluk ölçülerek belirlenmiştir.

C. variabilis türü mikroalg, tasarlanıp yaptırılan derinliği 8 santimetreyi geçmeyecek şekilde 12 litrelik ve 36 litrelik akrilik cam reaktörde kültüre alınmıştır. Kültürlerin bulunduğu her iki ortam sıcaklığı TETRA HT 100 marka akvaryum ısıtıcısı ile 27±2ºC olarak ayarlanmıştır. Işıklandırma, 4'er adet 7W 2400K değerinde sahip OSRAM marka led ampüller ile sağlanmıştır. Besi ortamı (BG11) %75 N kısıtlamalı olarak ayarlanmış olup pH değeri başlangıçta 7,68 olarak ölçülmüştür. Havalandırma, reaktör zeminine yerleştirilen hava taşları ve buna bağlı poliüretan borular yardımı ile TETRA APS 50 marka 50lt/saat kapasiteli hava pompası ile yapılmıştır. Ayrıca SUNSUN marka dalga motorları yardımı ile reaktörlerde karışım sağlanmıştır. Her gün UV-VIS spektrofotometre ile 600nm'de absorbans ve pH ölçümü yapılarak büyüme izlenmiştir. Kültür üretimi için kullanılan deney düzeneği Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. *C.variabilis* kültür üretimi deney düzeneği

C. variabilis, mikroorganizma yağ içeriğinin arttırılması amacı ile %25 azot stresi uygulanmış besi ortamında kültüre alınmıştır. Besi ortamına uygulanan azot kısıtlaması ile mikroorganizmanın ürettiği yağ miktarı artığı görülmüştür. Yağ üretim metabolizmasını etkileyen parametrelerin iyileştirilmesi biyoteknoloji laboratuar grubunun önceki yapılan çalışlarından yararlanılarak belirlenmiştir. 36 lt ve 12 lt'lik reaktörlerde sürekli çalışılarak 21 gram *C. variabilis* üretilmiş ve yağ içeriği %32 olarak belirlenmiştir. Besi ortamı şebeke suyundan hazırlanmıştır. Çalışma kapsamında mikroorganizma konsantrasyonunun zamanla değişimini gösteren grafik Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.2'den görüleceği üzere zamanla mikroorganizma derişiminde artış elde edilmiştir.



Şekil 4.2. %25 azot stresi uygulanan besi ortamında *C.variabilis* türü mikroalgin büyüme eğrisi

4.1.2. Mikroorganizmaların hasat işlemi

Büyümenin logaritmik evresi bitiminde kültürün sona erdirilmesinden sonra santrifüj yardımı ile kültürler 5000 rpm'de 5 dakika süre ile santrifüj edilerek besin ortamından ayrılmıştır.

4.1.3. Mikroorganizmaların kurutma işlemi

Santrifüj edilen yaş mikroorganizmalar santrifüj tüplerinde 60ºC'de altı saat süre ile etüvde kurutulmuştur. Kurutulan ve öğütülen mikroorganizmalar Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Büyük ölçekli reaktörden elde edilen kurutulmuş, öğütülmüş alg biyokütlesi

4.1.4. Soxhlet ekstraksiyonu ile kuru C. variabilis'den yağ çıkartılması

Kurutulmuş 21 gram *C. variabilis* 120 ml hekzan varlığında 4 saat süre ile ekstrakte edilmiş ve 6,72 gram yağ elde edilmiştir. Çözücü dönel buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırılmıştır. Çalışmalarda kullanılan deney düzeneği Şekil 4.4'te görülmektedir.

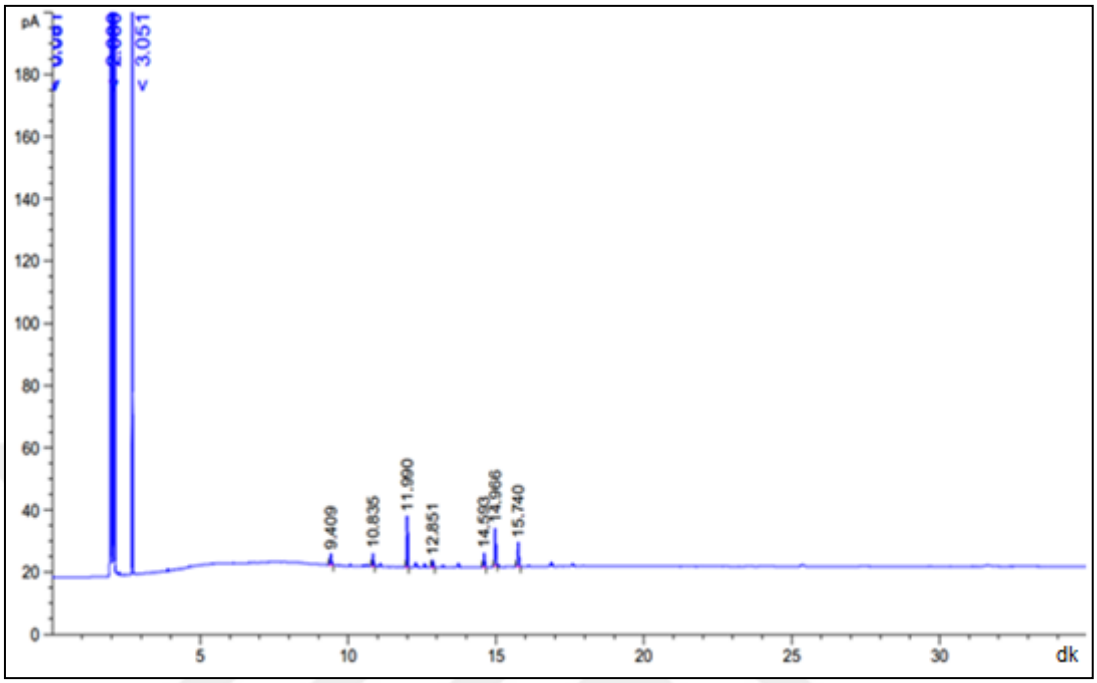


Şekil 4.4. Soxhlet ekstraksiyon sistemi

4.1.5. Mikroalglerin yağ asidi bileşimi analizi

Yağ asidi bileşimi alev iyonizasyon dedektörü (FID) ve 30 m x 320 µm x 0.25 µm kapiler kolon (CARBOWAX 20M) ile donatılmış olan GC 7860 Agilent marka gaz kromatografi cihazı kullanılarak tayin edilmiştir. Kolonun uzunluğu 30 m ve iç çapı 0.25 mm'dir. Dedektör sıcaklığı 280ºC ve split oranı 1:50'dir. Kolon sıcaklığı, 50ºC'de 1 dakika beklemeden sonra dakikada 25ºC artarak 200ºC'ye ve daha sonra dakikada 3ºC artarak 230ºC'ye çıkacak ve bu sıcaklıkta 18 dakika kalıp dakikada 40ºC artarak 280 ºC'ye çıkacak ve bu sıcaklıkta da 3 dakika kalacak şekilde programlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. Yağ asitleri bileşiminin tayini için yağlar öncelikle metil esterleri haline getirilmiştir. Analiz edilecek örneğin hazırlanması için 0.1 g yağ örneği, 5 ml'lik cam tüp içerisine tartılarak ve üzerine 2ml n-heptan ilave edilerek karıştırılmıştır. Daha sonra üzerine 0.2 ml 2N metanolde çözünmüş KOH eklenip, vorteks karıştırıcıda 30 saniye karıştırılmıştır. Karışım 5000 rpm'de 10 dakika santrifüj edilerek metil esterleri içeren üst faz 1µl enjeksiyonla gaz kromatografi cihazına verilmiştir. *C.variabilis* mikroalg yağı yağ asidi bileşimi GC kromotogramı Şekil 4.5'te gösterilmektedir. GC

kromotogramından elde edilen mikroalg yağı yağ asidi bileşimi ve yağ asidi türü Tablo 4.1'de verilmiştir.

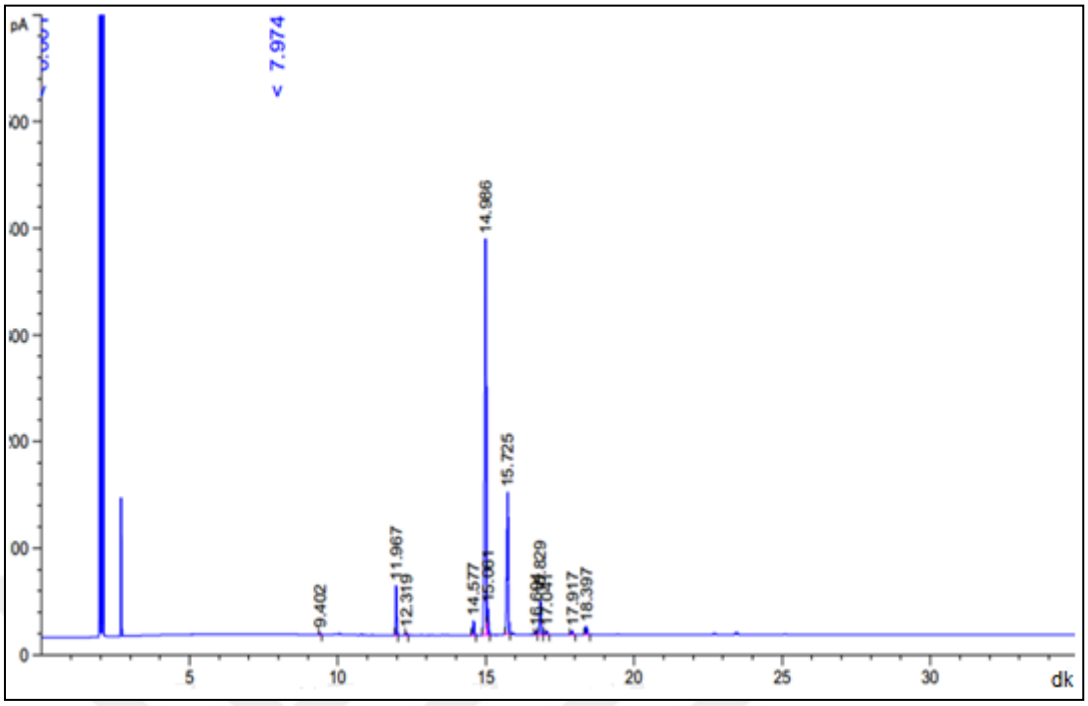


Şekil 4.5. C.variabilis mikroalg yağı yağ asidi bileşimi GC kromotogramı

Tablo 4.1. GC kromotogramından elde edilen mikroalg yağı yağ asidi bileşimi ve yağ asidi türü

Yağ asidi tipi	%Bileşim
C14:0 Myristik	7,65
C15:0 Pentadeklik	6,71
C16:0 Palmitik	28,2
C17:0 Margarik	4,20
C18:1 Oleik	9,36
C18:2 Linoleik	26,08
C18:3 Linolenik	17,75
Ortalama molekül ağırlığı: 836,60 g/mol	

Mikroalglerden yağ elde edilme işlemi uzun ve yüksek kapasite gerektiren bir işlemdir. Ortalama 40 günlük kültür yetiştirme sonucunda 6,72 gram yağ elde edilmiştir. Kapasite ve zamanın kısıtlı olması nedeni ile benzer yağ içeriğine sahip aynı soydan olan *C. Prothocoides* alg yağı SOLEY firmasından temin edilerek hidroliz edilerek esterleşme reaksiyonlarında kullanılması uygun görülmüştür. *C. prothocoides* alg yağı yağ asidi bileşimi GC kromotogramı Şekil 4.6'da gösterilmektedir. GC kromotogramından elde edilen mikroalg yağı yağ asidi bileşimi ve yağ asidi türü Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.6. C.prothocoides mikroalg yağı yağ asidi bileşimi GC kromotogramı

Tablo 4.2. GC kromotogramından elde edilen mikroalg yağı yağ asidi bileşimi ve yağ asidi türü

Yağ asidi tipi	%Bileşim
C14:1 Miristoleik asit	0,16
C16:0 Palmitik	4,90
C17:0 Margarik	0,23
C18:1 Oleik	1,94
C18:2 Linoleik	84,47
C20:0 Araşidonik Asit	8,30
Ortalama molekül ağırlığı: 883,70 g/mol	

4.1.6. Alg yağından serbest yağ asitleri üretimi

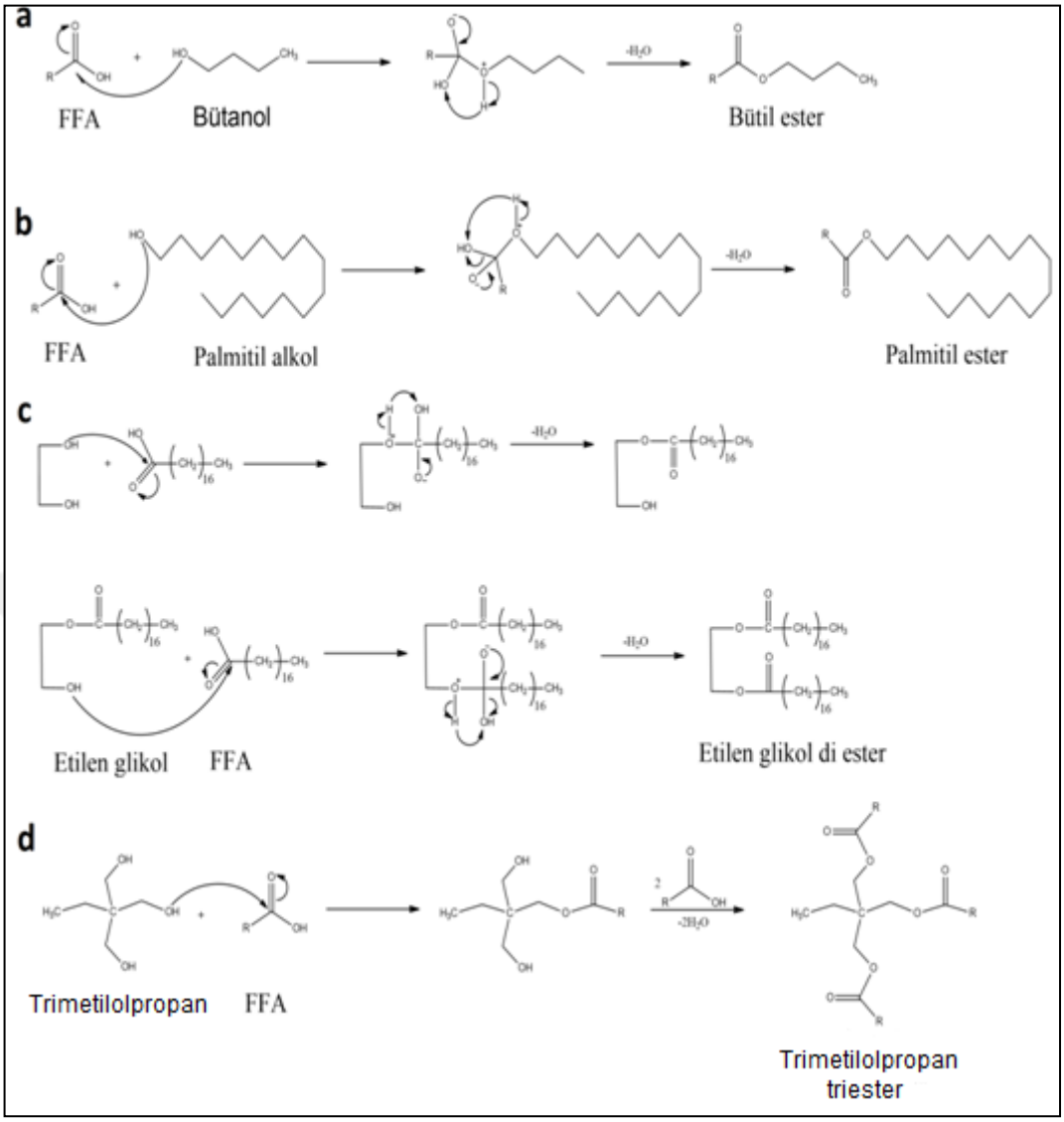
Alg yağının hidrolizi ile serbest yağ asitleri üretilmiştir. Alg yağı tutuklanmış lipaz katalizörlüğünde (Lipzyme TL IM) hidroliz edilerek yağ asitleri ve gliserine dönüştürülmüştür. Yağ asitleri santrifüjle ayrılmıştır ve esterleşme reaksiyonlarında girdi olarak kullanılmıştır. Hidroliz reaksiyonu 2 lt beherde 60 mg lipaz varlığında ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 400 rpm karıştırma hızında, 35˚C reaksiyon sıcaklığında, 1:10 yağ:su (% w/w) oranı ve 24 saat süre ile yapılmıştır. Hidroliz reaksiyonu için optimum çalışma koşulları Kimya Mühendisliği Biyoteknoloji Araştırma Grubunca daha önceden yapılan çalışmalar sonucunda belirlenmiştir. Reaksiyon deney düzeneği Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Alg yağının hidrolizi ile serbest yağ asitleri üretimi deney düzeneği

4.1.7. Esterleşme reaksiyonları

Alg yağın hidroliz reaksiyonu sonucunda elde edilen yağ asitleri, Novozyme 435 lipazı katalizörlüğünde farklı alkoller (bütanol, palmitil alkol, etilen glikol, trimetilolpropan) ile esterleşme reaksiyonları ile ester üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretime etki eden parametrelerin (enzim miktarı, başlangıç su miktarı, yağ asidi/alkol mol oranı, sıcaklık, karıştırma hızı) etkileri incelenmiştir. Yağ asitlerinin farklı alkoller ile esterleşme reaksiyon mekanizmaları Şekil 4.8'de verilmiştir.

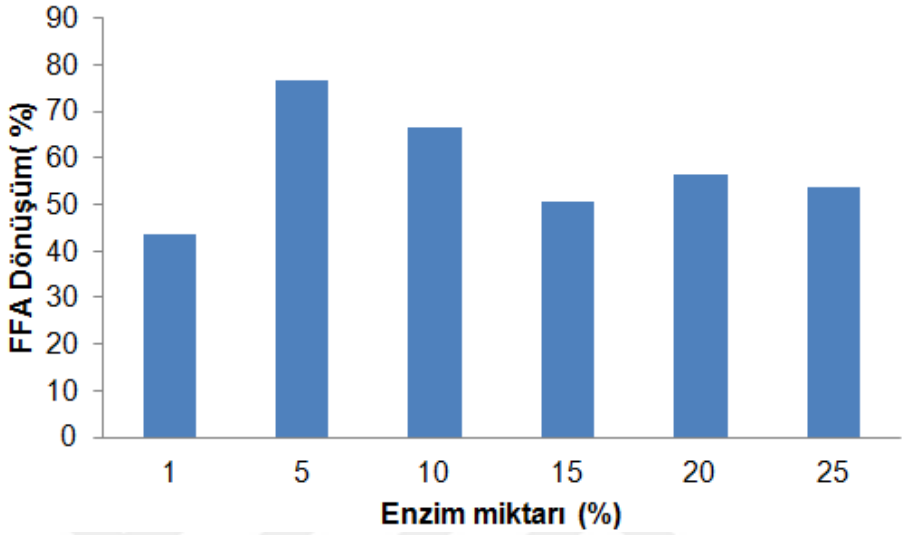


Şekil.4.8. Yağ asitlerinin farklı alkoller ile esterleşme reaksiyon mekanizmaları a)Bütanol b)Palmitil alkol c)Etilen glikol d)Trimetilolpropan

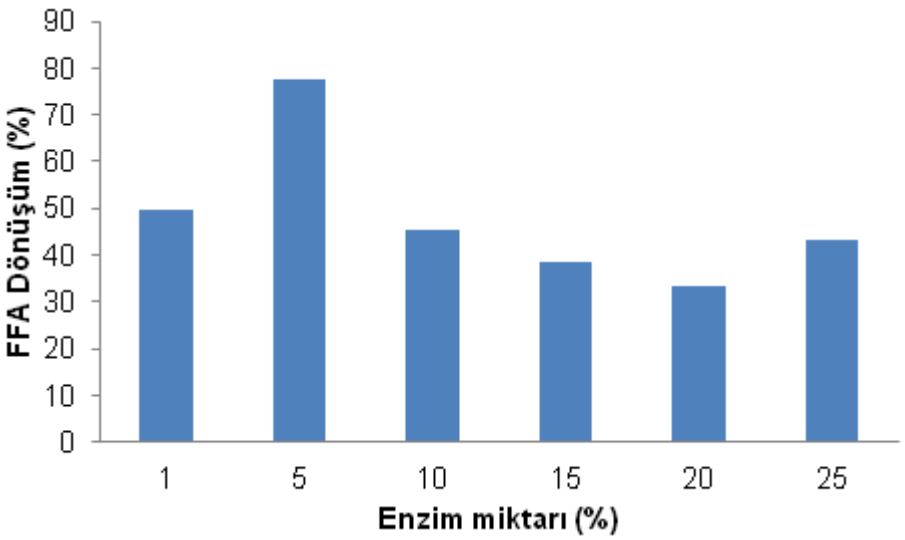
4.1.7.1. Enzim miktarının etkisi

Enzim miktarının ortamdaki substrat kütlesi ile paralel biçimde değiştirilmesi gerektiği bilinmektedir. Çünkü substrat ile anahtar-kilit ilişkisi yakalayarak esterleşmeyi gerçekleştiren lipazın en uygun sürede mümkün olduğunca çok yağ asidi molekülünü esterleştirmesi gerekmektedir. Günümüzde kimyasal katalizörlere nazaran pahalı bir katalizör olan enzim katalizörlerinin mümkün olduğunca az miktarda kullanılması maliyeti önemli ölçüde etkileyecektir. Fakat yeterli miktarda enzim kullanılmamasından kaynaklana reaksiyon süresinin uzamamasına da dikkat edilmelidir. Lipazın yeterli derişimde kullanılmaması, dönüşümün yavaş gerçekleşmesine neden olacaktır. Bu bilgiler doğrultusunda enzim miktarının serbest yağ asitlerinin esterleşme reaksiyonun üzerine etkisi incelenmiştir. Deneyler

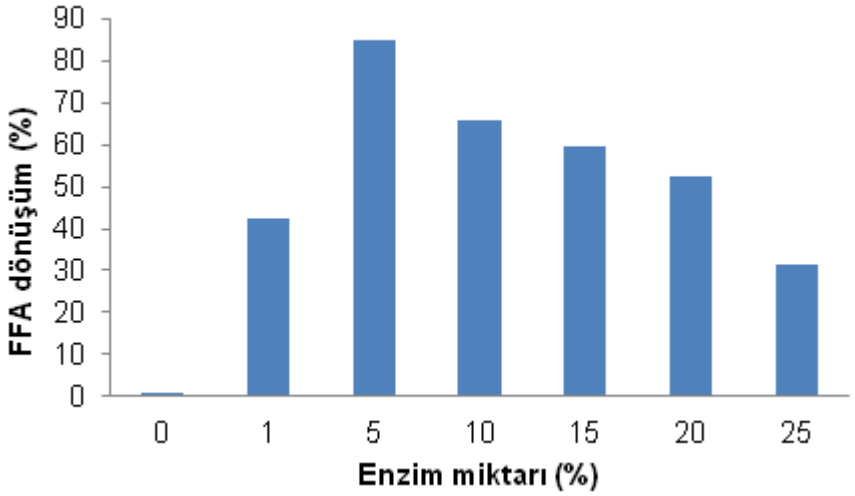
60ºC sıcaklıkta, 3/1 yağ asidi/TMP mol oranında, 400 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Başlangıçta ortamda su miktarı yağ asidine göre %1'dir. Enzim miktarının alg yağı serbest asitlerinin sırasıyla TMP, palmitil alkol, bütanol ve etilen glikol ile esterleşme reaksiyonu üzerine etkisi Şekil 4.9 - Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.9. TMP ile serbest yağ asidi arasındaki esterleşme reaksiyonuna enzim miktarının etkisi



Şekil 4.10. Palmitil alkol ile serbest yağ asidi arasındaki esterleşme reaksiyonuna enzim miktarının etkisi



Şekil 4.11. Bütanol ile serbest yağ asidi arasındaki esterleşme reaksiyonuna enzim miktarının etkisi

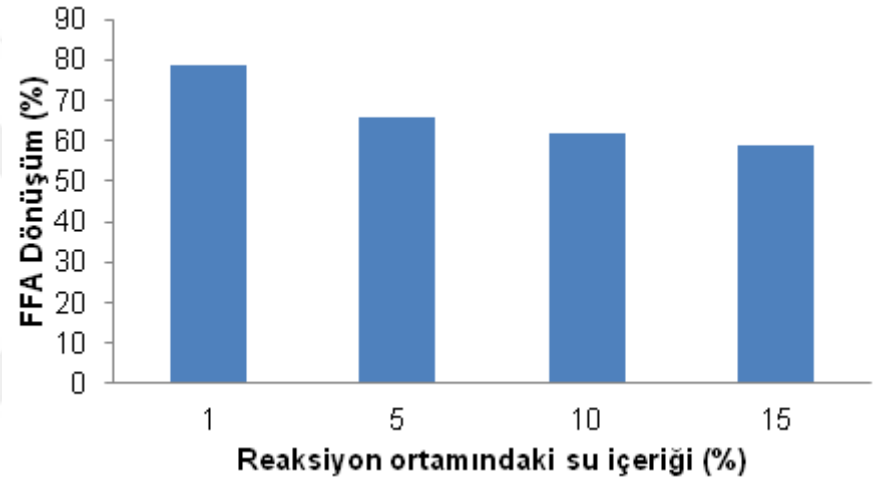


Şekil 4.12. Etilen glikol ile serbest yağ asidi arasındaki esterleşme reaksiyonuna enzim miktarının etkisi

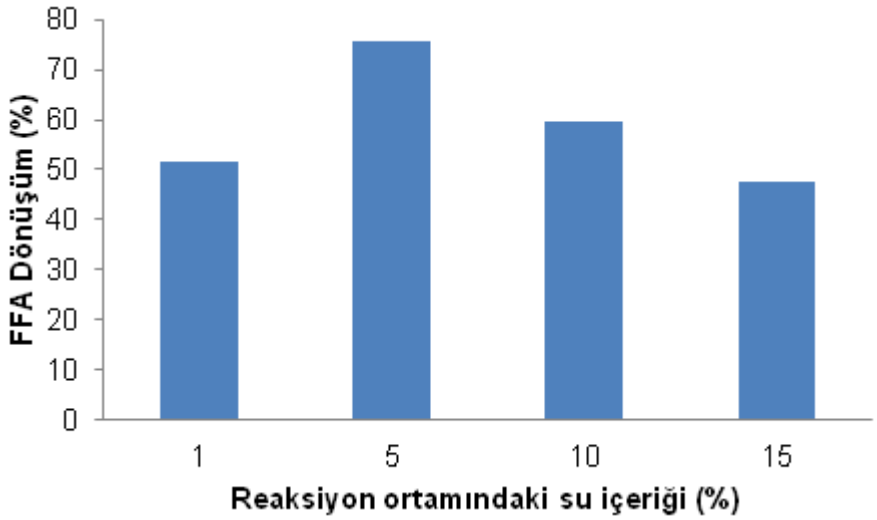
Enzim miktarı arttıkça serbest yağ asidi dönüşümü önce artmış ve sonra düşmüştür. Enzim miktarı en uygun %5 olduğunda TMP, palmitil alkol ve bütanol varlığındaki esterleşme reaksiyonlarında en yüksek FFA dönüşümlerine sırasıyla %79, %78, 85 ulaşılmıştır. Etilen glikol için enzim miktarının %1 olması yeterli olduğu görülmektedir (%68). Enzim miktarının artması beraberinde karışma problemini de getirmiştir. Bu nedenle enzim substrat arasındaki kütle aktarım kısıtlamalarının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi açıkça görülmüştür. Dönüşümü arttırmak için proses parametreleri çalışılmaya devam edilmiştir.

4.1.7.2. Başlangıç su miktarının etkisi

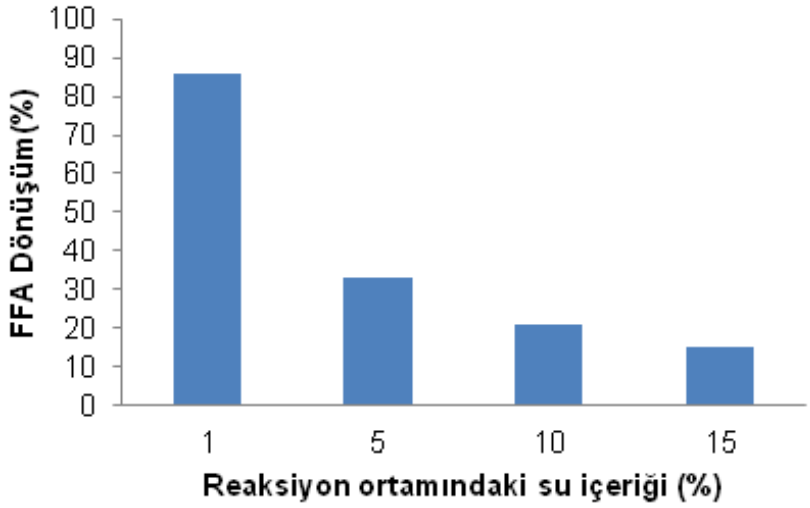
Lipazların reaksiyon ortamında aktivite göstermeleri için bir miktar suya ihtiyaç duyarlar (Charpe ve Rathod, 2011). Bu çalışmada, farklı miktarlarda (yağa göre kütlece %1-5-10-15) ortama eklenen suyun esterleşme reaksiyonuna etkisi incelenmiştir. Her bir alkol için en iyi enzim miktarlarında, sıcaklık 60°C de sabit tutularak, yağ asidi/TMP mol oranı 3/1 iken, 24 saat süreyle 400 rpm çalkalama hızında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Başlangıç ortam su içeriğinin esterleşme reaksiyonlarına etkisi sırasıyla TMP, palmitil alkol, bütanol ve etilen glikol varlığında Şekil 4.13 - Şekil 4.16'da verilmiştir.



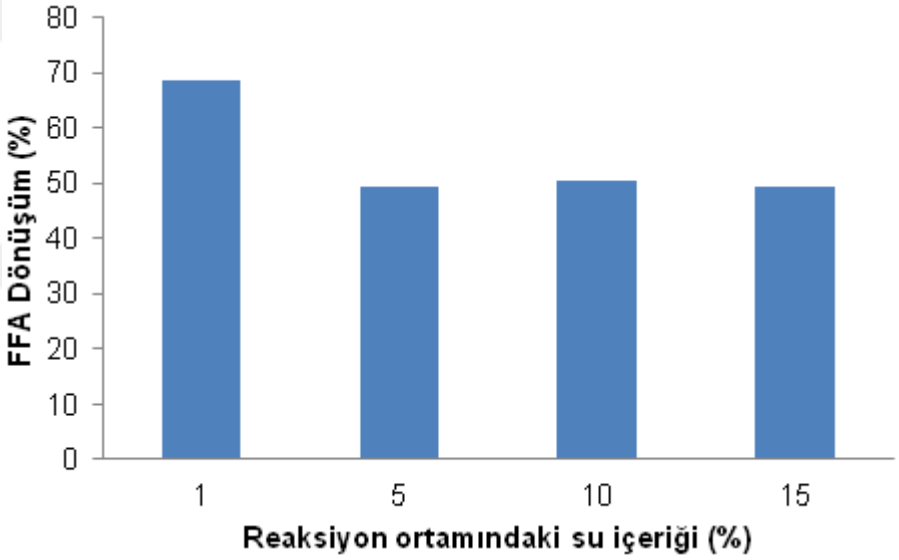
Şekil 4.13. TMP varlığında reaksiyon ortamındaki su miktarının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi



Şekil 4.14. Palmitil alkol varlığında reaksiyon ortamındaki su miktarının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi



Şekil 4.15. Bütanol varlığında reaksiyon ortamındaki su miktarının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi



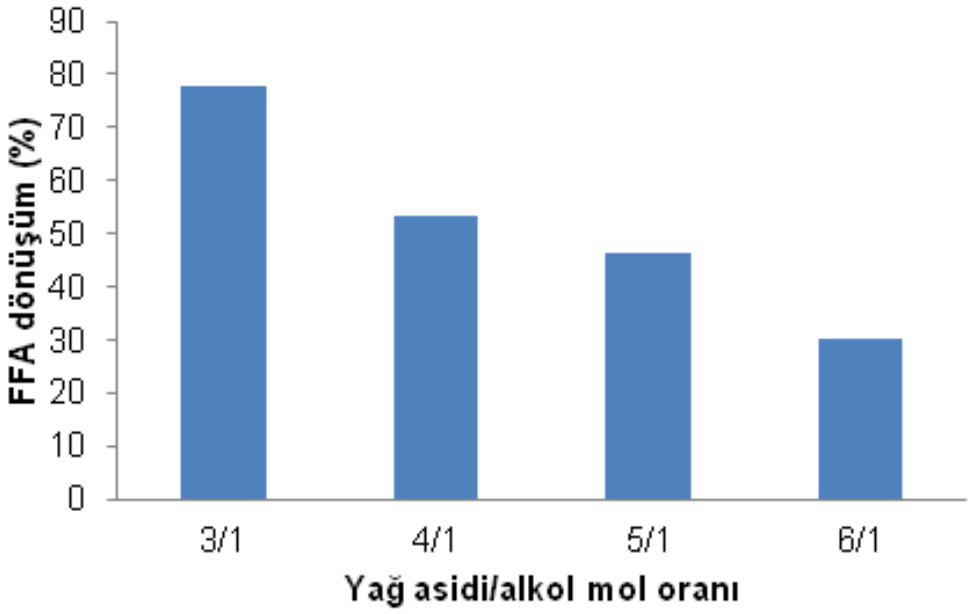
Şekil 4.16. Etilen glikol varlığında reaksiyon ortamındaki su miktarının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi

Esterleşme reaksiyonu tersinir bir reaksiyon olup reaksiyon sonunda ortamda -mono, -di ve tri esterler oluşmaktadır. Dönüşümün arttırılması için ortamdaki suyun uzaklaştırılması gerekmektedir. Ağzı açık erlenlerde yapılan deneylerde bu olumsuz etkinin buharlaşma yardımıyla önüne geçilmektedir. Fakat reaksiyon ortamında da lipazların aktivite gösterebilmesi için belirli bir miktar su olmalıdır (Bondioli ve diğ., 2003, Bondioli, 2004). TMP, bütanol ve etilen glikol ile gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonları sonucunda reaksiyon ortamında başlangıç su içeriğinin %1 olması durumunda en yüksek serbest yağ asidi dönüşümlerine, sırasıyla %78, 85, 65, ulaşılmıştır. Palmitil alkol için reaksiyon ortamında başlangıç su içeriği %5 olduğu durumda en yüksek serbest yağ asidi dönüşümüne (%75) ulaşılmıştır.

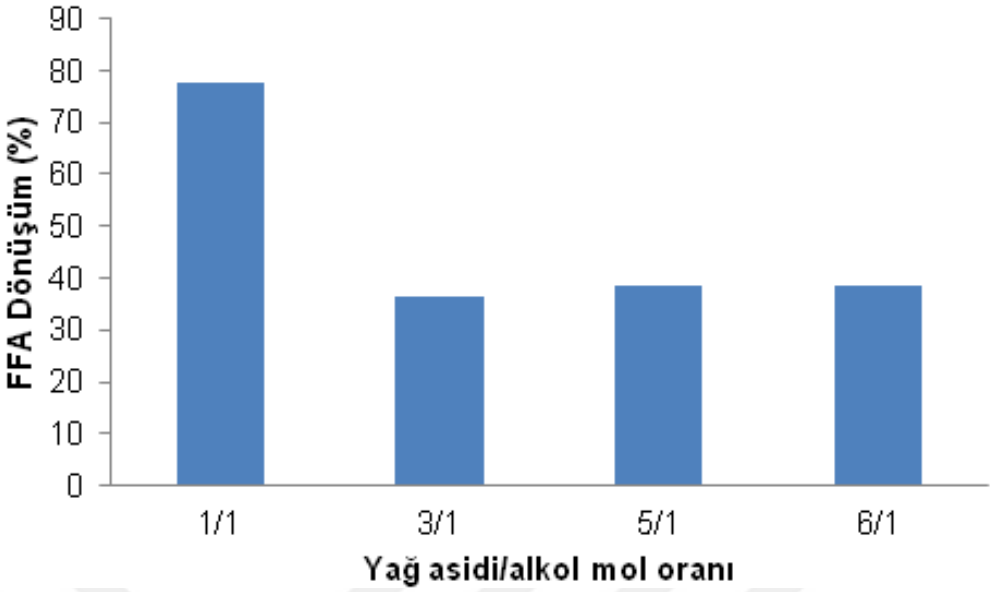
4.1.7.3. Yağ asidi/alkol mol oranının etkisi

Yağ asitleri ile alkoller arasındaki esterleşme reaksiyonları için yağ asidi/alkol mol stokiometrik oranları farklılık gösterir. Yağ asidi/TMP için 3/1, palmitil alkol ve bütanol için 1/1 etilen glikol için 2/1'dir. Bu çalışmada, farklı yağ asidi/alkol mol oranlarının esterleşme reaksiyonlarına etkileri incelenmiştir. Her bir alkol için optimum enzim miktarlarında %5 (TMP, palmitil alkol, bütanol için) ve %1 (etilen glikol için) sıcaklık 60°C de sabit tutularak, başlangıç su oranı %1 (palmitil alkol için), %5 (TMP, bütanol, etilen glikol için) 24 saat süreyle 400 rpm çalkalama hızında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Yağ asidi/alkol mol oranlarının esterleşme reaksiyonlarına etkileri sırası ile TMP, palmitil alkol, bütanol ve etilen glikol için Şekil 4.17 - Şekil 4.20'de gösterilmiştir.

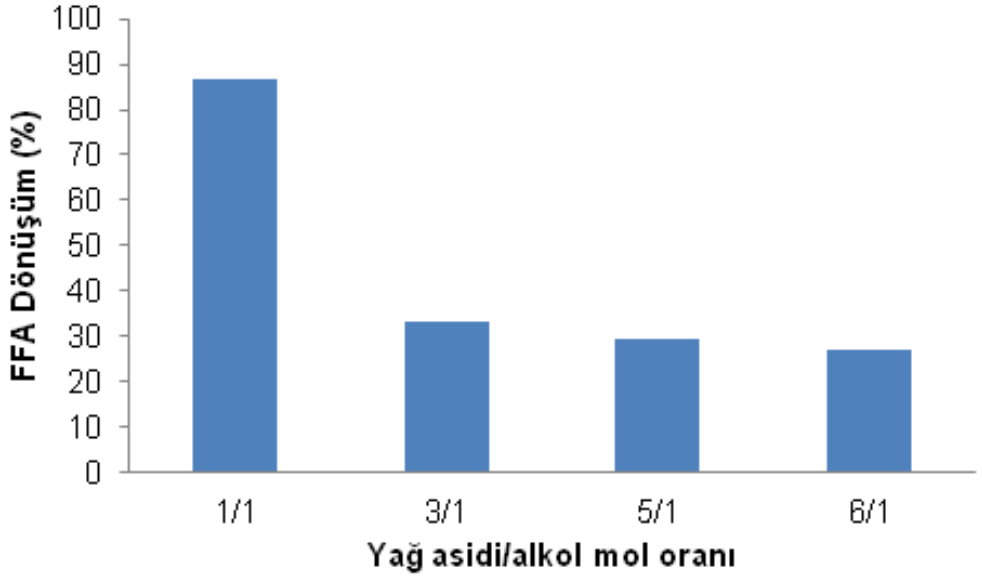
Yağ asidi/alkol mol oranlarının artması serbest yağ asidi dönüşümüne olumsuz etki etmiştir. En yüksek dönüşüm TMP, palmitil alkol, bütanol ve etilen glikol için sırası ile %78, %78, %86 ve %68 stokiometrik mol oranlarında sağlanmıştır. Molar oranlardaki her artış, reaksiyon sonunda ortamda dönüşmeden kalan asit miktarında da artışa neden olmuştur. Stokiometrik oranların her bir alkol için yeterli olduğu görülmektedir.



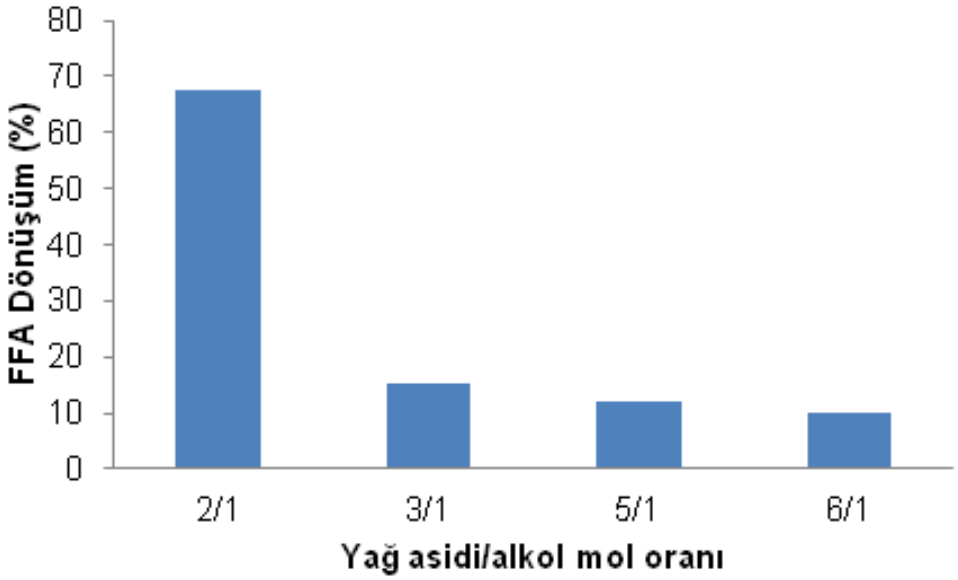
Şekil 4.17. Yağ asidi/TMP mol oranının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi



Şekil 4.18. Yağ asidi/Palmitil alkol mol oranının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi



Şekil 4.19. Yağ asidi/bütanol mol oranının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi

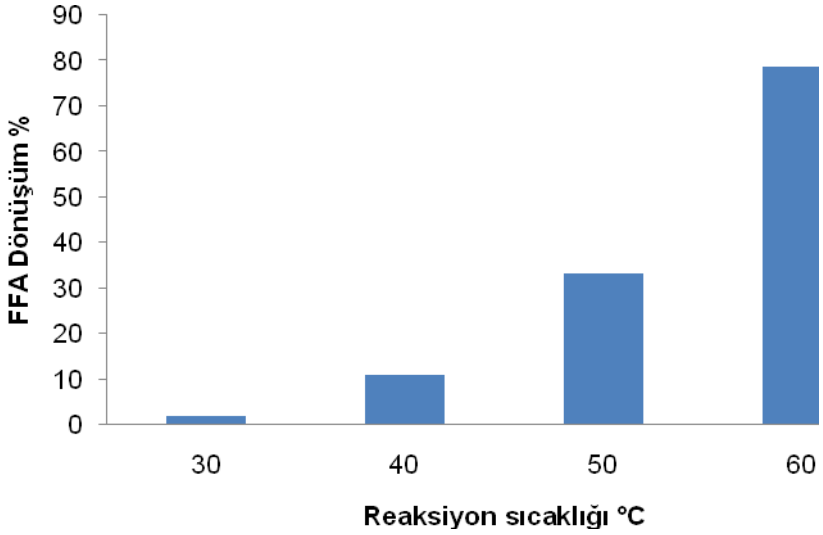


Şekil 4.20. Yağ asidi/etilen glikol mol oranının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisiz

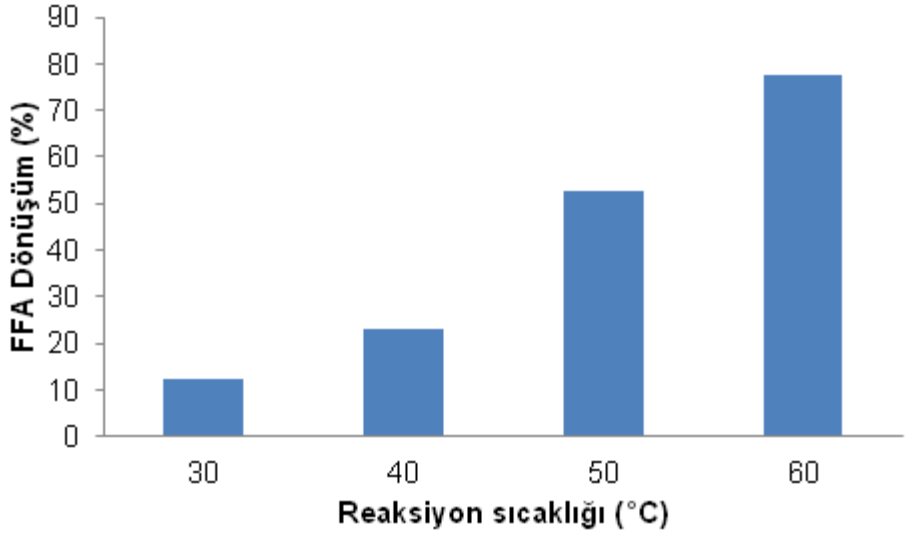
4.1.7.4. Reaksiyon sıcaklığının etkisi

Stokiometrik yağ asidi/alkol mol oranlarında ve her bir alkol için optimum başlangıç su miktarlarında ve enzim miktarlarında 400 rpm karıştırma hızında sıcaklığın serbest yağ asidi dönüşümüne etkilerinin incelendiği çalışmalarda sonuçlar sırası ile TMP, palmitil alkol, bütanol ve etilen glikol için Şekil 4.21 - Şekil 4.24'te gösterilmiştir.

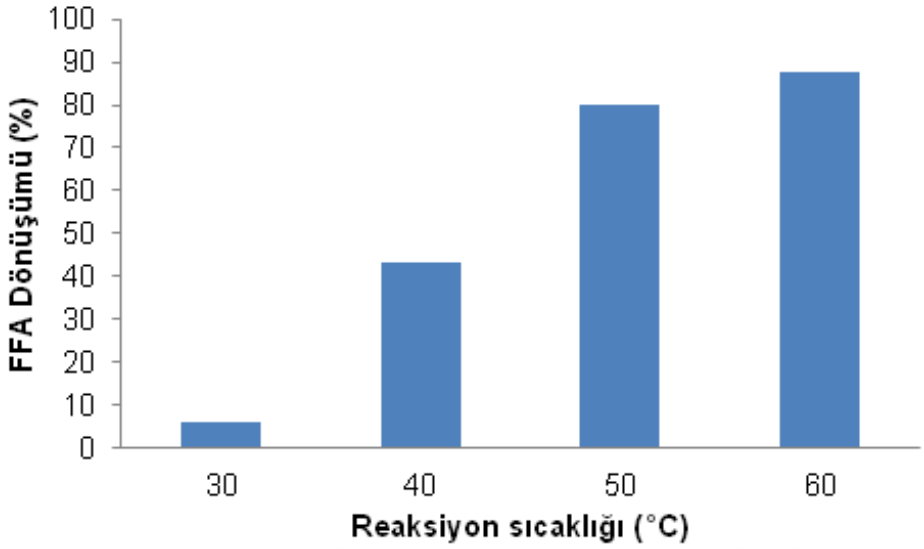
Her alkol türü için sıcaklık 30°C'den 60°C ye kadar artırıldığında serbest yağ asidi dönüşümü belirgin bir şekilde artış göstermiştir. 60°C sıcaklıkta en yüksek serbest yağ asidi dönüşümleri TMP, palmitil alkol, bütanol ve etilen glikol için sırasıyla %77, %78, %87 ve %69 elde edilmiştir. Novozyme 435 lipazının serbest yağ asidi esterifikasyon reaksiyonu için en iyi aktivite gösterdiği sıcaklık olduğu söylenebilir.



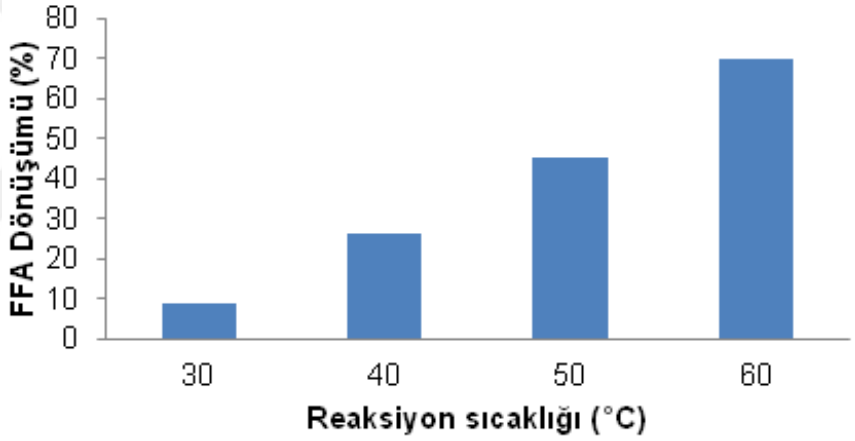
Şekil 4.21. TMP varlığında reaksiyon sıcaklığının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi



Şekil 4.22. Palmitil alkol varlığında reaksiyon sıcaklığının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi



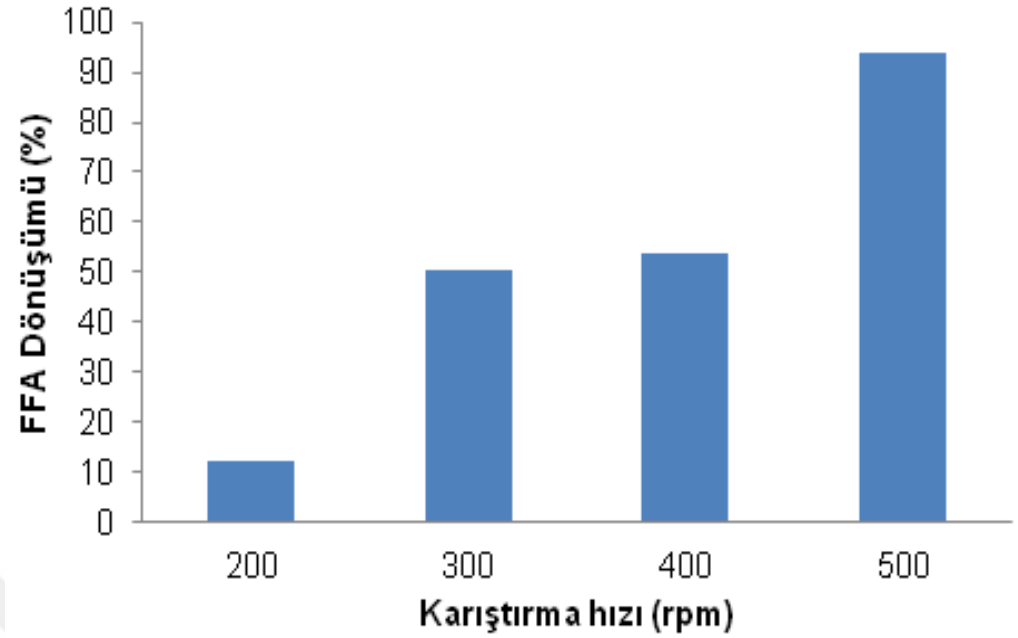
Şekil 4.23. Bütanol varlığında reaksiyon sıcaklığının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi



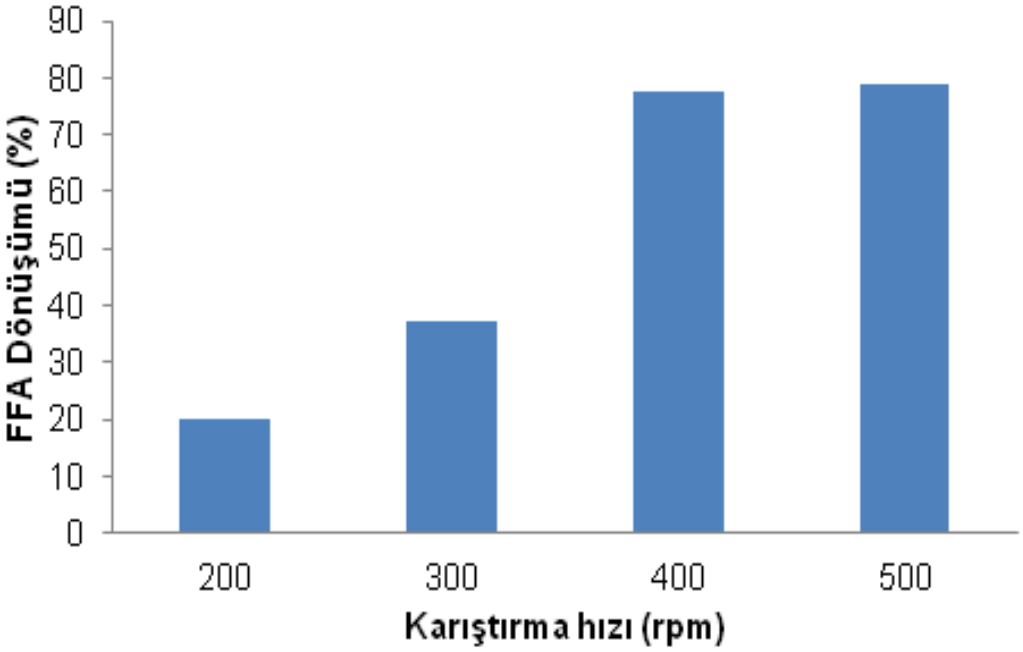
Şekil 4.24. Etilen glikol varlığında reaksiyon sıcaklığının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi

4.1.7.5. Karıştırma hızının etkisi

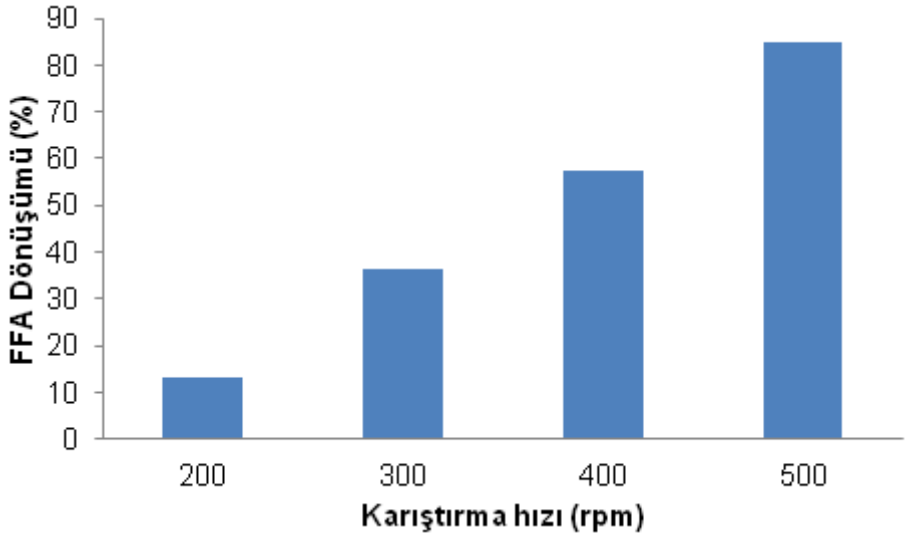
Düşük karıştırma hızlarında tutuklanmış lipazın sıvı faz içinde homojen dağılamaması ya da yüksek hızlarda tutuklu lipazın kap çeperlerinin yukarısına doğru yönlenerek sıvı fazdan ayrılması ve yapışması da birer karışma problemidir. Karıştırma hızının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisini belirlemek amacı ile, her alkol için önceki deneylerde belirlenen stokiometrik yağ asidi/alkol mol oranında, 60°C'de, optimum başlangıç. Su içerikleri ve enzim miktarlarında farklı karıştırma hızlarında (200-300-400-500 rpm) 24 süre ile deneyler yapılmıştır. Karıştırma hızının serbest yağ asidinin dönüşümüne etkisi sırası ile TMP, palmitil alkol, bütanol ve etilen glikol için Şekil 4.25 - Şekil 4.28'de verilmiştir.



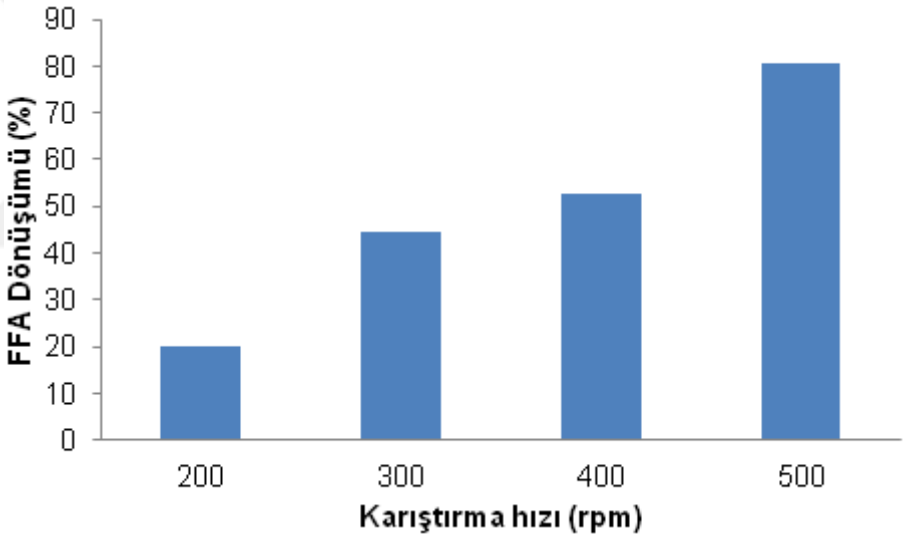
Şekil 4.25. TMP varlığında karıştırma hızının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi



Şekil 4.26. Palmitil alkol varlığında karıştırma hızının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi



Şekil 4.27. Bütanol varlığında karıştırma hızının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi

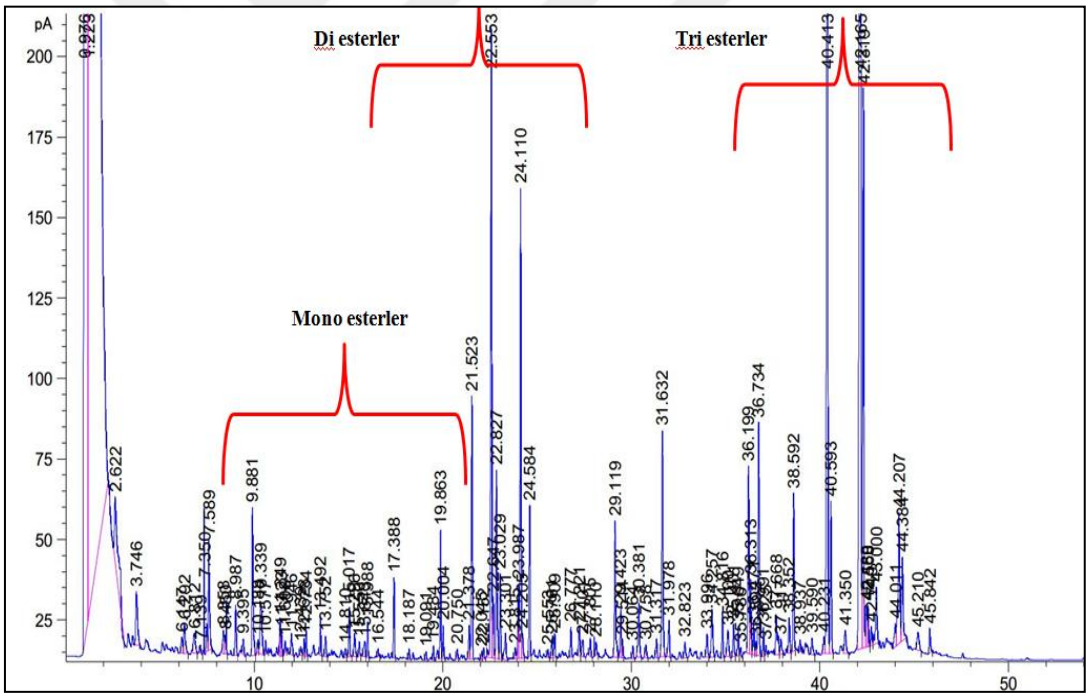


Şekil 4.28. Etilen glikol varlığında karıştırma hızının serbest yağ asidi dönüşümüne etkisi

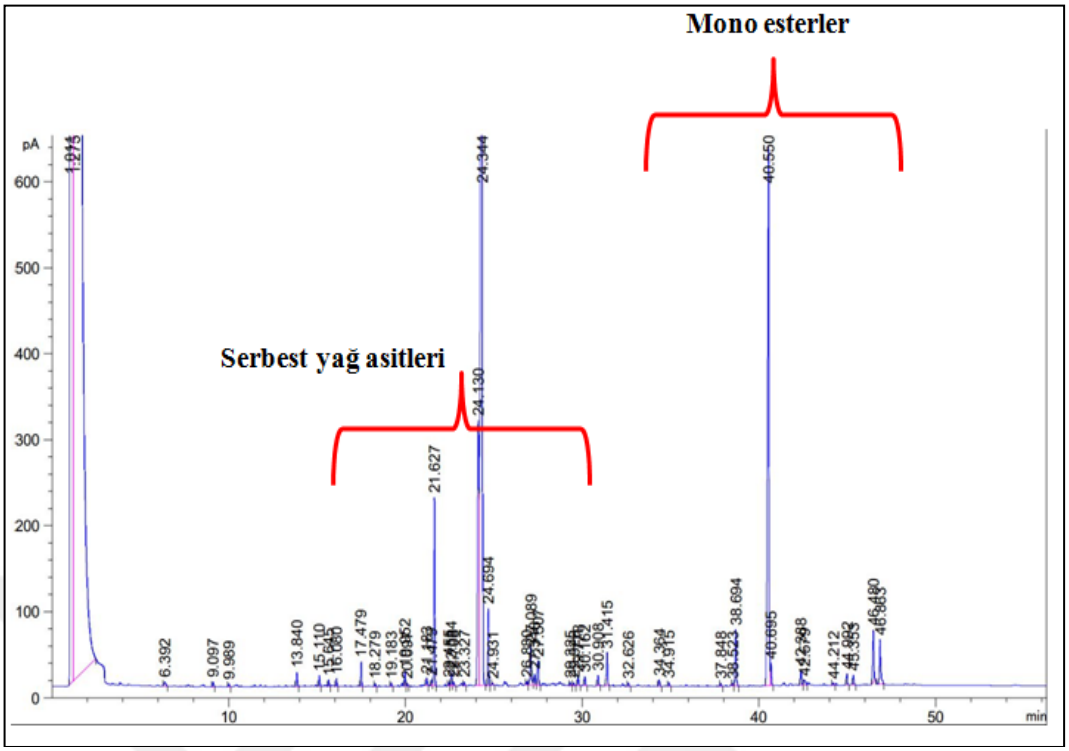
Elde edilen sonuçlara göre fazlar arası kütle aktarım kısıtlamalarını yenebilmek için 200 ve 300 rpm karıştırma hızları yetersiz kalmaktadır. TMP ve bütanol için 500 rpm ile bu engelin aşıldığı görülmektedir. Etilen glikol ve palmitil alkol için belirgin bir etki göstermemiştir. Karıştırma hızı 500 rpm'ye çıkarılınca reaksiyon ortamında vorteks oluşarak tutuklu enzimler kap çeperlerine taşınarak yapışmış ve reaksiyon ortamına ulaşamamıştır. Akerman ve diğ. (2011), oleik asidin TMP ile reaksiyonunda 400 rpm in yeterli olduğunu vurgulamışlardır.

4.1.8. Gaz kromotografi ürün analizleri

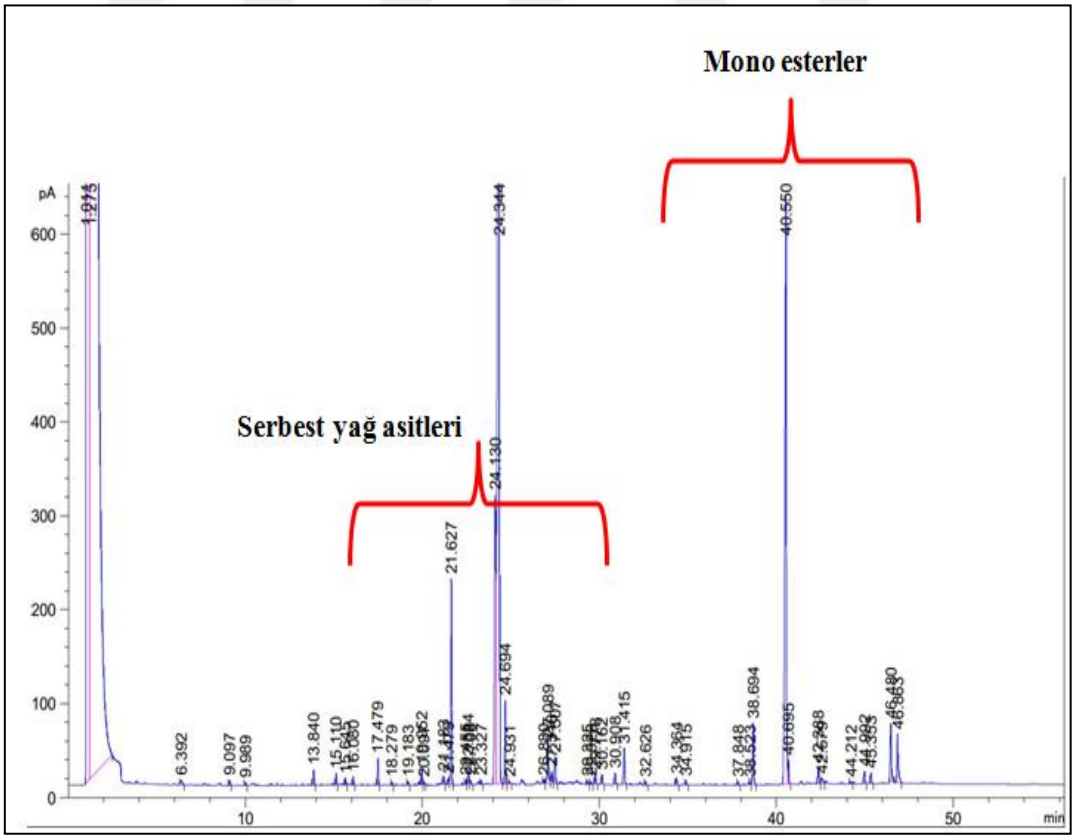
Serbest yağ asitlerinin farklı alkoller ile esterleşmesi sonucu farklı ester içeriklerinde ürünler beklenmektedir. TMP için tri ester içeriği, etilen glikol için di ester içeriği, palmitil alkol ve bütanol için ise mono ester içerikleri yüksek ürünler elde edilmelidir. Böylelikle yağlayıcı özellikleri iyileşmektedir. Esterleşme reaksiyonları sonucunda TMP'den elde edilen ürünün tri ester içeriği (%91) etilen glikol'den elde edilen ürünün di ester içeriği (%89) bütanol ve palmitil alkolden elde edilen ürünlerin mono ester içerikleri sırası ile %83 ve %85 olmak üzere belirlenmiştir. TMP, palmitil alkol, bütanol ve etilen glikol varlığında esterleşme reaksiyonları sonucu elde edilen ürünlerin GC kromotogramları sırasıyla Şekil 4.29 - Şekil 4.32'de verilmiştir. GC kromotogramları literatürde farklı yağ asitlerinden yapılan çalışmalar ile örtüşmektedir (Yunus ve diğ., 2002). Alg yağı serbest yağ asitlerinin farklı alkoller ile esterleşme inceleyen farklı bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır.



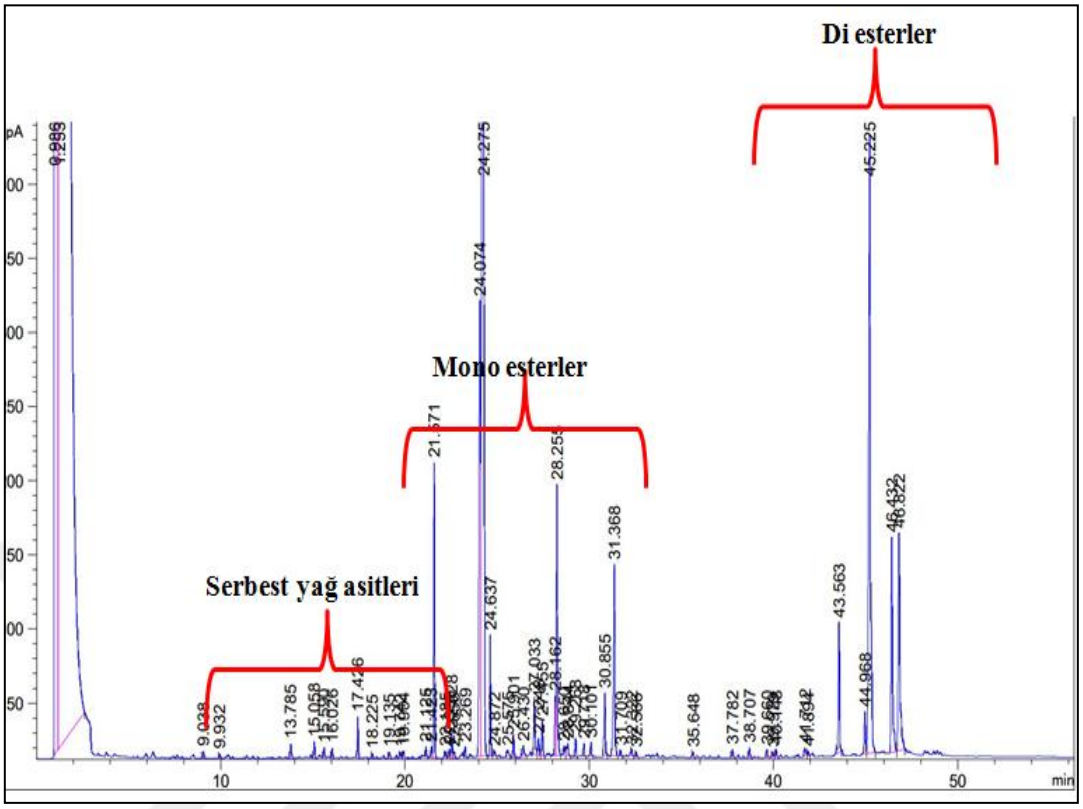
Şekil 4.29. Serbest yağ asitlerinin TMP ile esterleşme reaksiyonu sonucunda elde edilen ester kromotogramları



Şekil 4.30. Serbest yağ asitlerinin Palmitil alkol ile esterleşme reaksiyonu sonucunda elde edilen ester kromotogramları



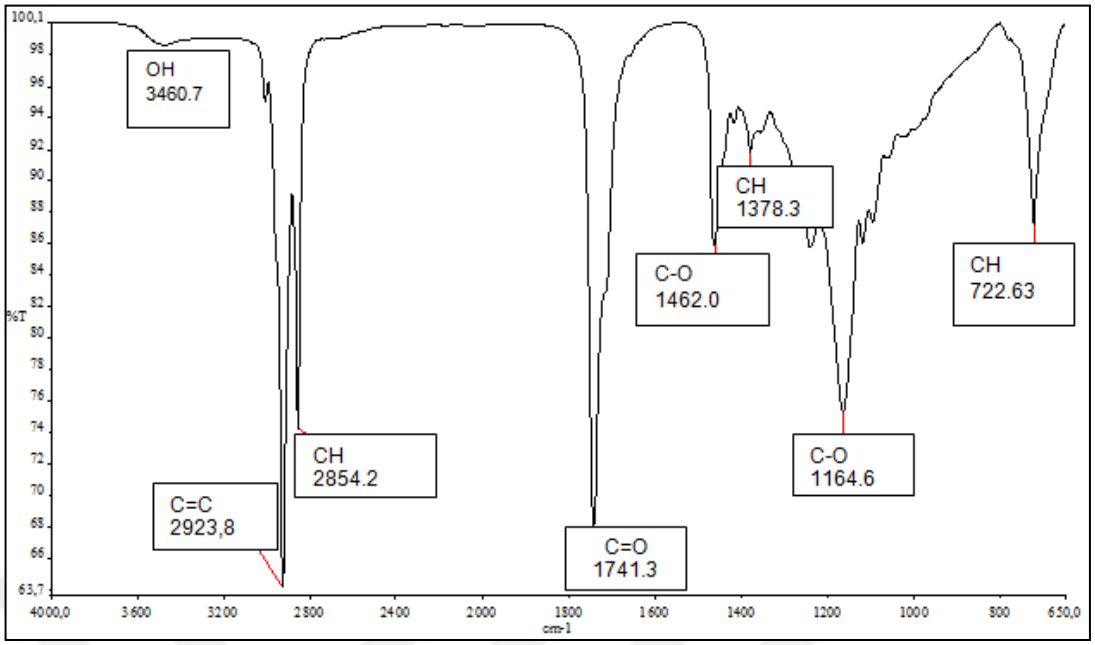
Şekil 4.31. Serbest yağ asitlerinin bütanol ile esterleşme reaksiyonu sonucunda elde edilen ester kromotogramları



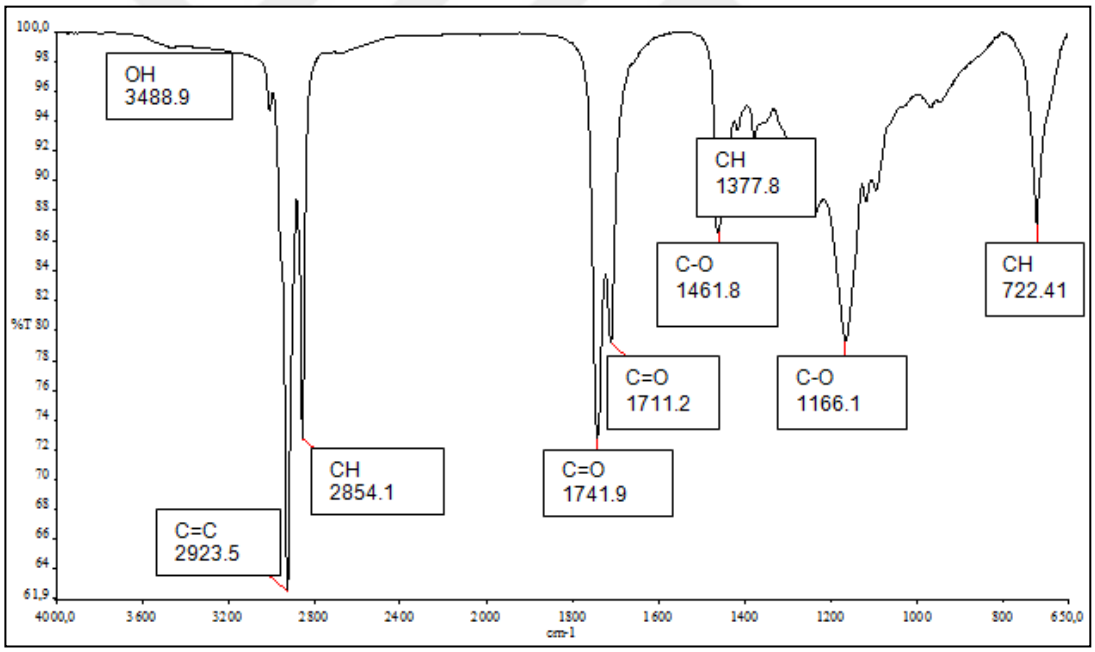
Şekil 4.32. Serbest yağ asitlerinin etilen glikol ile esterleşme reaksiyonu sonucunda elde edilen ester kromotogramları

4.1.9. FTIR sonuçları

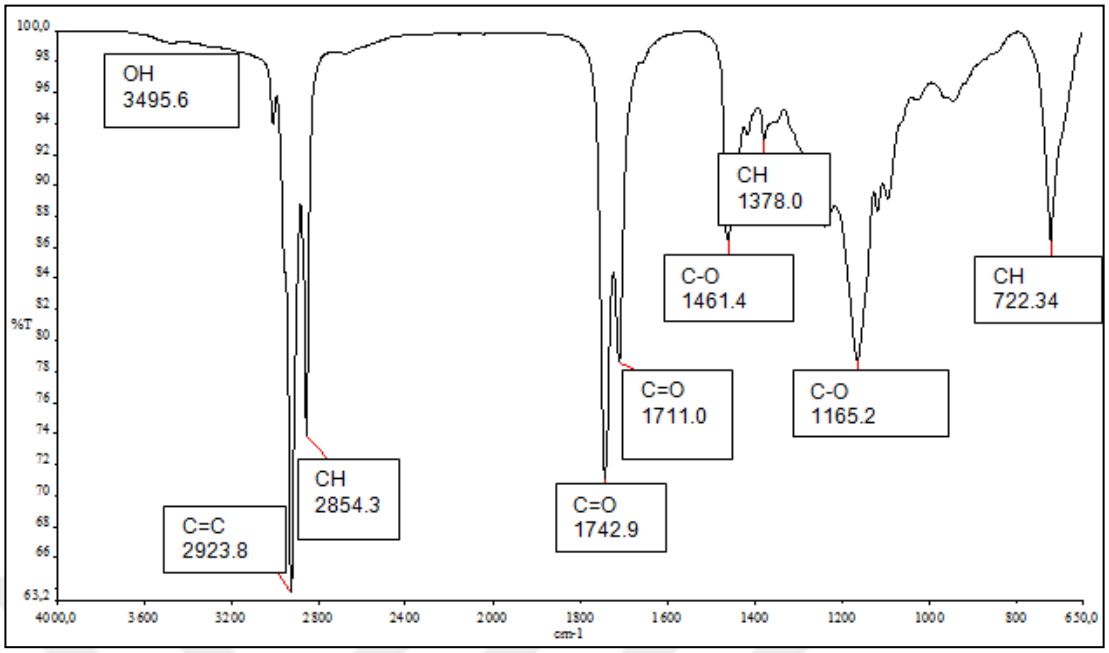
Alg yağı serbest yağ asitlerinin farklı alkoller varlığında enzimatik esterleşmesi sonucu oluşan ürünlerin karakteristik bağ yapılarını belirlemek amacı ile FTIR analizleri yapılmıştır. FTIR spektrumlarından sırasıyla 1742 cm^{-1} bandında ester karbonil fonksiyonel gruplarına (C=O) ait karakteristik pikler ve 2920 cm^{-1} ile 2860 cm^{-1} arasında CH_2 ve CH_3 titreşimleri mevcuttur. 3003 cm^{-1} civarında karakteristik alifatik C=C çift bağları açıkça görülmektedir. 3400 cm^{-1} ile 3600 cm^{-1} arasında görülen absorpsiyon bantları karakteristik –OH titreşimleridir. 1164 cm^{-1}'deki keskin pikler C-O titreşiminden kaynaklanan karakteristik piklerdir. Son olarak 722 cm^{-1} absorbsiyon bantlarından yapıdaki C-H gruplarının varlığı kanıtlanmaktadır. Sonuç olarak farklı alkollerin esterleşmesinden elde edilen esterlerin tipik FTIR spektrumları literatür ile örtüşmektedir (Salimon ve diğ., 2011). TMP, palmitil alkol, bütanol ve etilen glikol varlığında elde edilen esterlerin FTIR spektrumları Şekil 4.33 - Şekil 4.36'da görülmektedir.



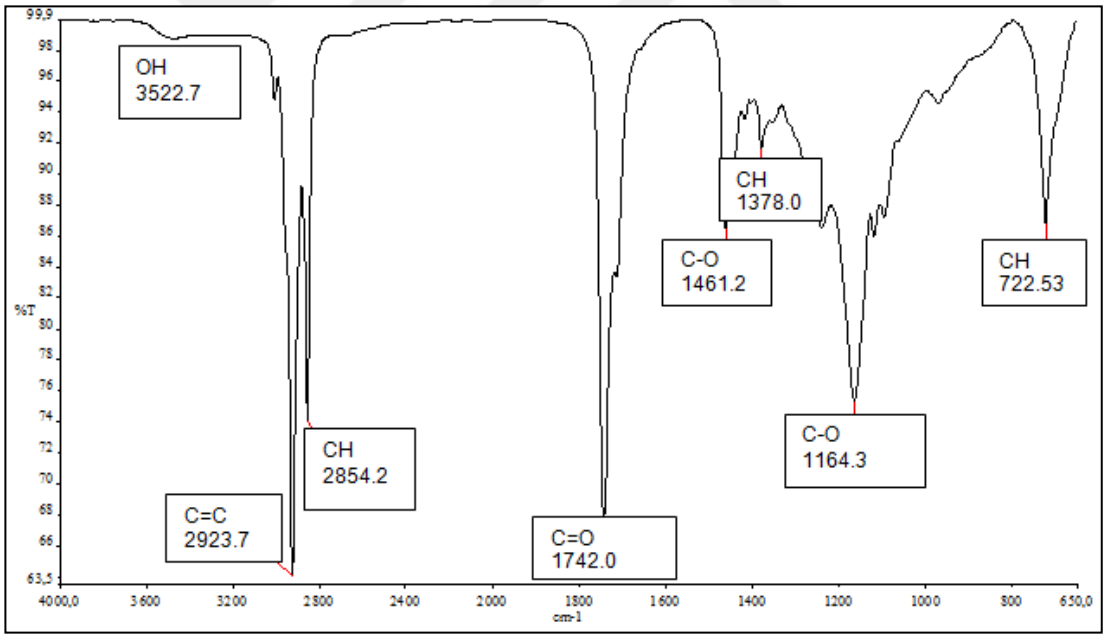
Şekil 4.33. TMP varlığında esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan ester spektrumu



Şekil 4.34. Palmitil alkol varlığında esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan ester spektrumu



Şekil 4.35. Bütanol varlığında esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan ester spektrumu

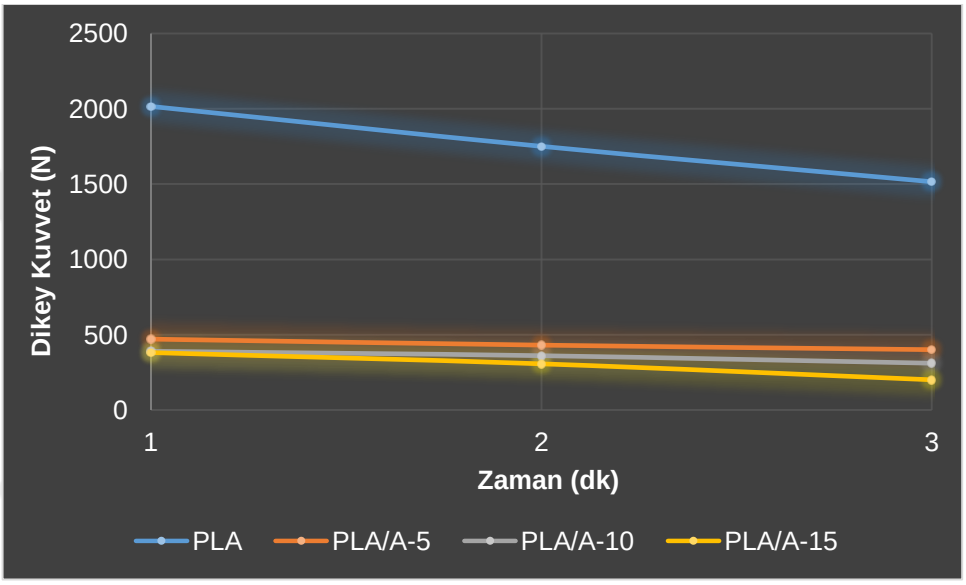


Şekil 4.36. Etilen glikol varlığında esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan ester spektrumu

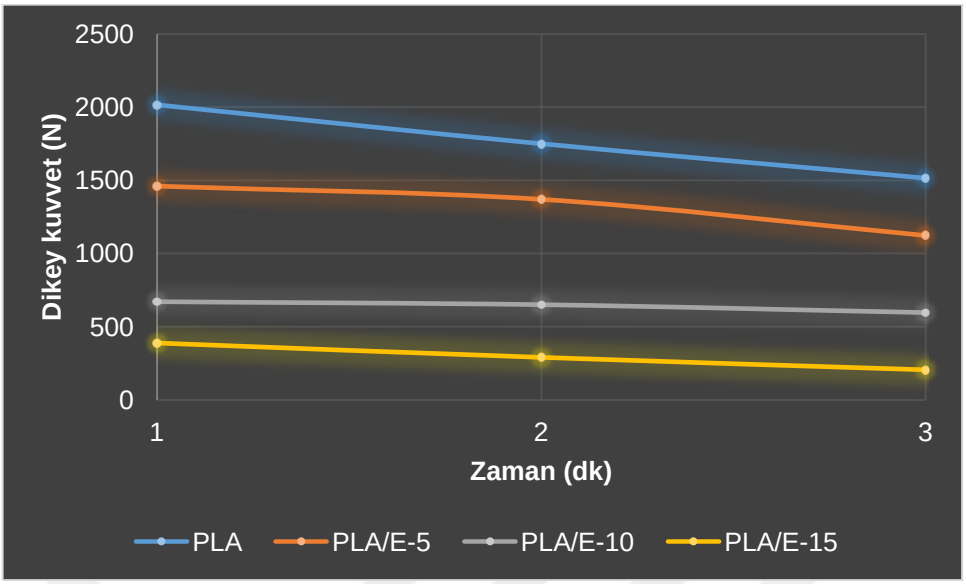
4.2. PLA, PLA/Alg Yağı ve PLA/Alg Yağı Esterlerinin Mekanik, Isıl, Morfolojik ve Reolojik Özellikleri

4.2.1. Dikey kuvvet ölçümleri ile akış özelliklerinin belirlenmesi

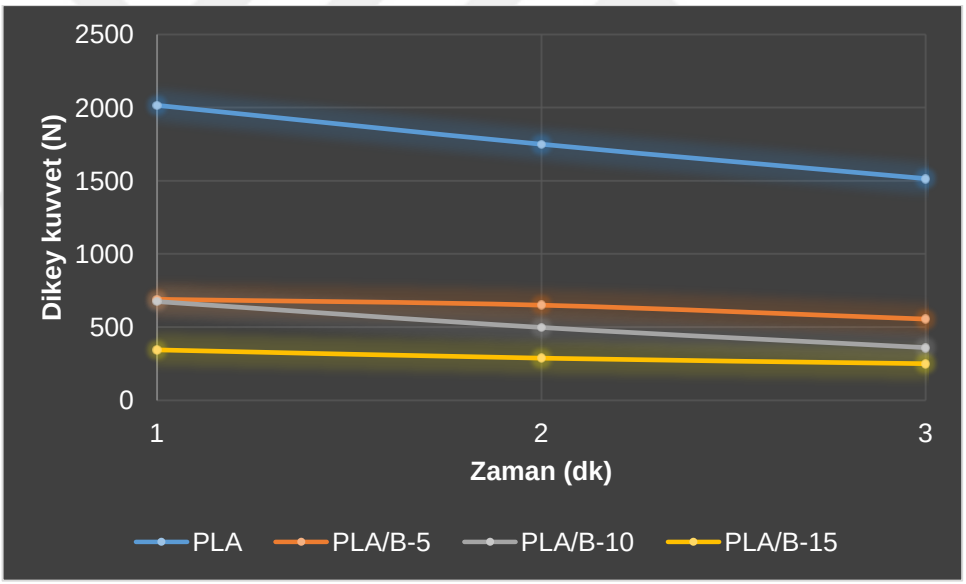
Her bir karışım için zamana karşı elde edilen dikey kuvvet (N) değerleri incelenmiştir. Şekil 4.37 ve Şekil 4.41 arasında sırasıyla alg yağı ve alg yağı esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarına ait dikey kuvvet-zaman grafikleri gösterilmektedir.



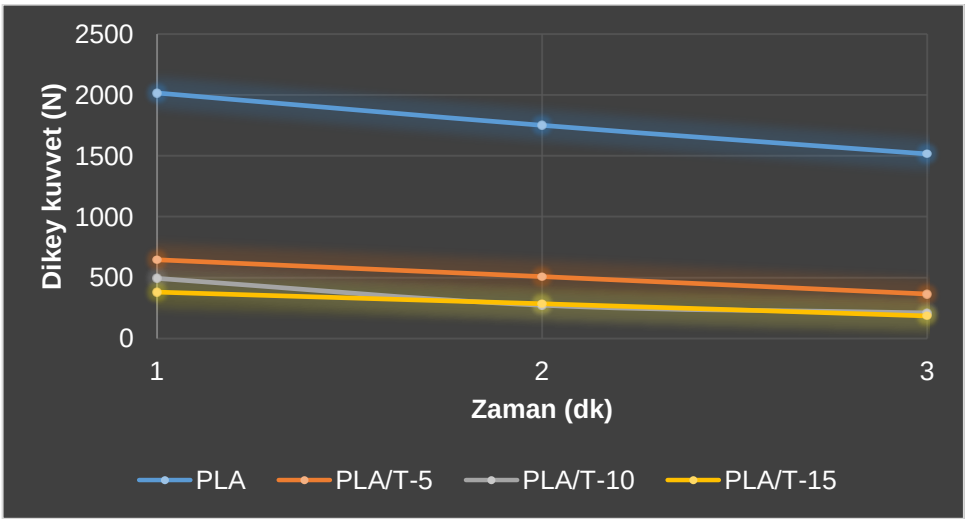
Şekil 4.37. PLA ve farklı yükleme oranlarında alg yağı ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler



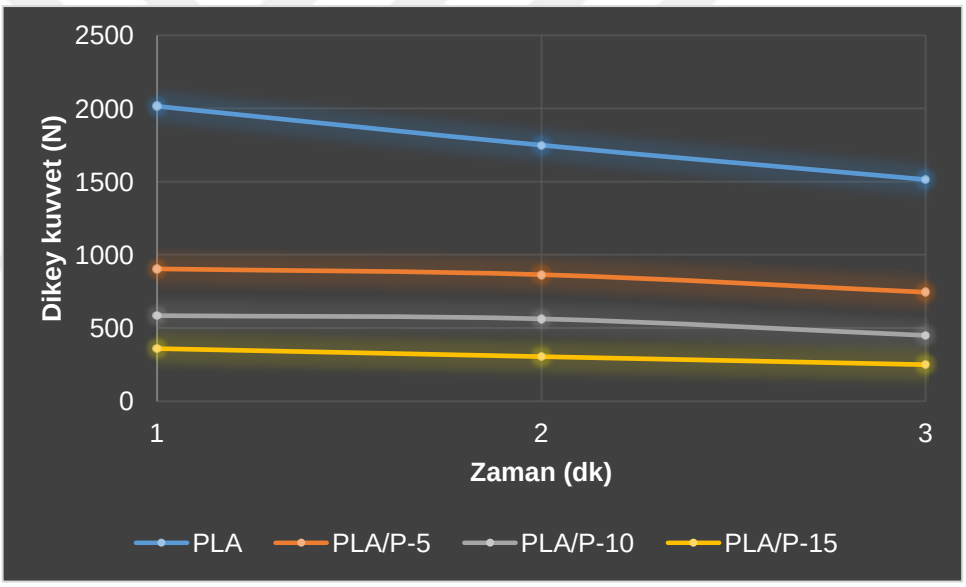
Şekil 4.38. PLA ve farklı yükleme oranlarında etilen glikol-alg yağı esteri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.39. PLA ve farklı yükleme oranlarında bütanol-alg yağı esteri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.40. PLA ve farklı yükleme oranlarında trimetilolpropan-alg yağı esteri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.41. PLA ve farklı yükleme oranlarında palmitil alkol-alg yağı esteri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler

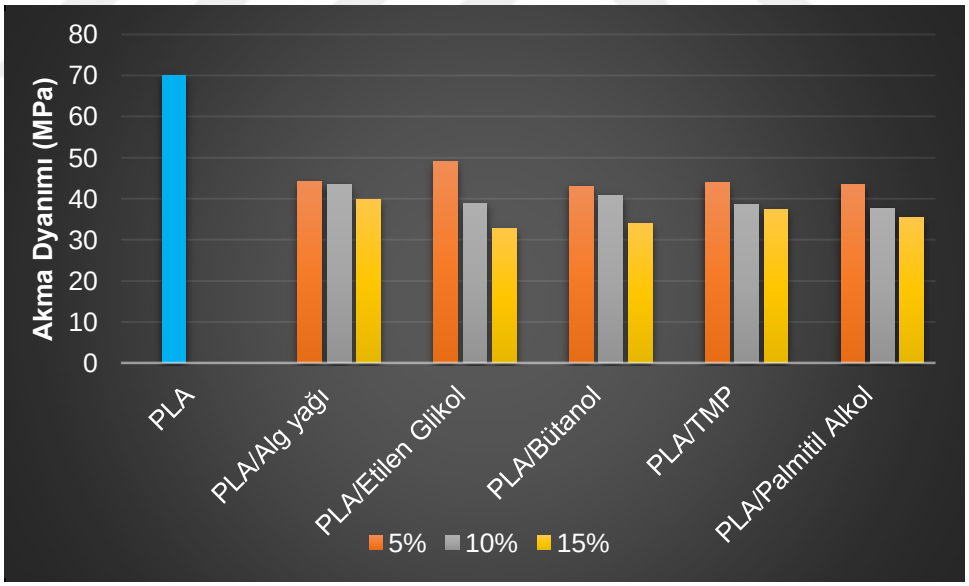
Karıştırma işlemi argon gazı altında yapılmış olmasına rağmen kompozisyona bakmaksızın tüm harmanlama koşulları için dikey kuvvette ki zamana bağlı kısmi azalmanın, kayma incelmesi etkisiyle beraber PLA'nın moleküler ağırlık kaybından ileri geldiği düşünülmektedir (Signori ve diğ., 2009). Alg yağı ve alg yağı esterlerinin moleküler bir kayganlaştırıcı gibi davranmaları zamanla eriyik viskozitede meydana gelen azalmanın bir diğer açıklamasıdır. Şekil 4.37 - Şekil 4.41'den görüldüğü gibi, alg yağı ve alg yağı esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının eriyik viskoziteleri genellikle saf PLA ile kıyaslandığında daha düşük değerler

sergilemektedir. Ayrıca, plastikleştirici türünden bağımsız olarak plastikleştirici yükleme oranının artmasıyla birlikte eriyik viskozitenin de önemli derecede düştüğü görülmektedir. Bununla birlikte, genel olarak viskozitenin azalması eriyik işleme esnasında güç tüketimi bakımından önem arz etmektedir.

4.2.2. Çekme ve Izod darbe testi sonuçları

Şekil 4.42'de saf PLA ve plastikleştirici yükleme oranına bağlı olarak PLA/alg yağı ve PLA/alg yağı esterleri karışımlarının çekme testi sonrası elde edilen akma dayanımı değerleri gösterilmektedir.

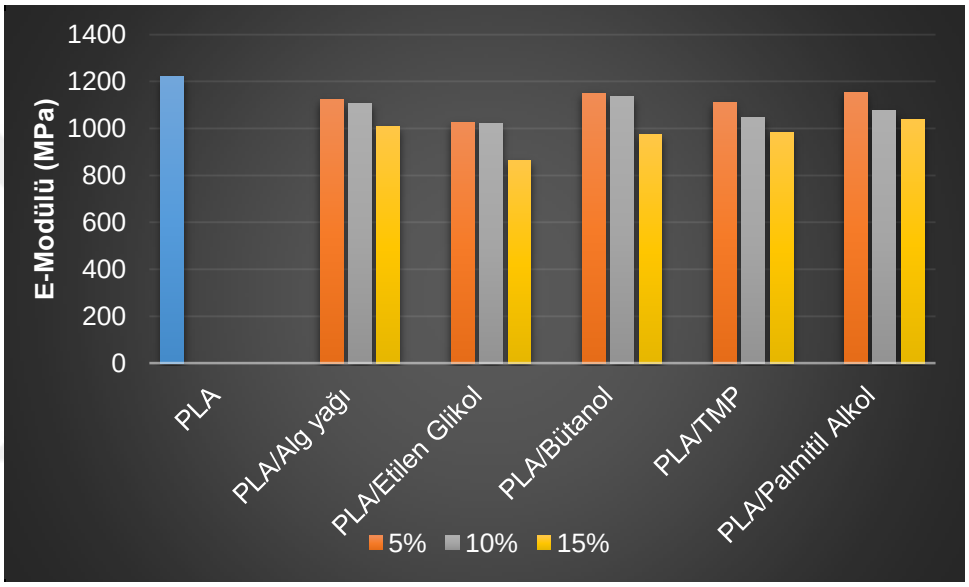
Şekil 4.42'den görüleceği üzere en yüksek akma dayanımı değerinin saf PLA'da olduğu görülmektedir. Kullanılan plastikleştirici türünden bağımsız olarak alg yağı ve alg yağı esterlerinin ilavesi ile birlikte saf PLA'nın akma dayanımı değerinde azalmalar gözlenmektedir. Bu azalma plastikleştiricilerin artan miktarda kullanılmasıyla birlikte devam etmektedir. Plastikleştirici türü dikkate alındığında ise, hem alg yağı hem de farklı alg yağı esterleri ile plastikleştirilmiş PLA'nın benzer akma dayanımı değerleri sergilediği tespit edilmiştir.



Şekil 4.42. Saf PLA ve alg yağı ve alg yağı esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler

Şekil 4.43'de saf PLA ve plastikleştirici yükleme oranına bağlı olarak PLA/alg yağı ve PLA/alg yağı esterleri karışımlarının çekme testi sonrası elde edilen E-modülü değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir. Şekil 4.43'den görüleceği üzere, saf PLA'nın yüksek bir modül değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu

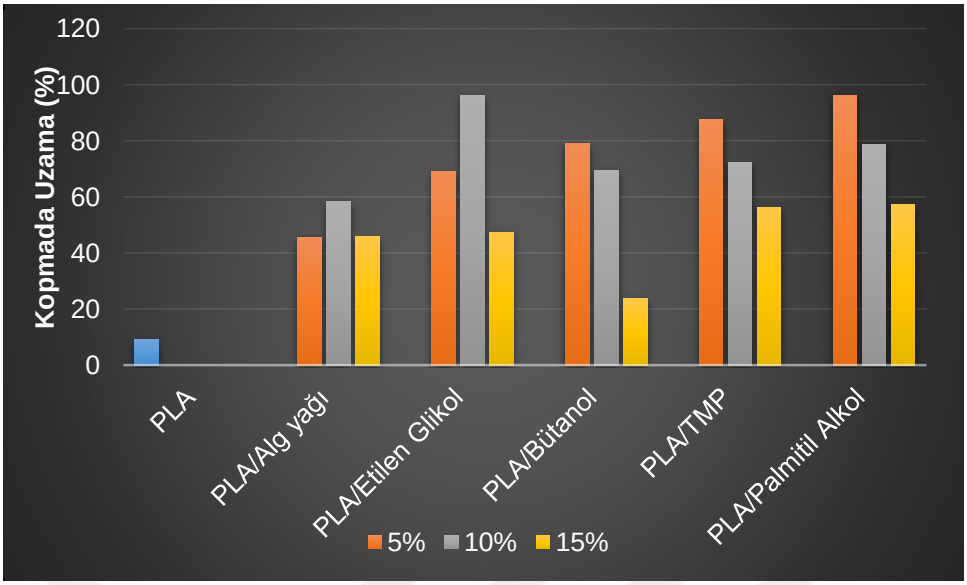
durum, PLA'nın nispeten yüksek olan camsı geçiş sıcaklığından dolayı oldukça kırılgan bir yapıda olmasından kaynaklanmaktadır. Plastikleştirici türünden bağımsız olarak %5 plastikleştirici ilavesinde dahi saf PLA'nın E-modülü değerlerinde azalmalar görülmektedir. Bununla birlikte, artan miktarda plastikleştirici ilavesi ile birlikte PLA'nın modül değerinde azalmaların devam ettiği görülmektedir. Plastikleştirici ilavesi ile birlikte PLA'nın camsı geçiş sıcaklığının düşmesi daha esnek bir yapı oluşmasına neden olmakta ve E-modülü değerlerinin azalmasına sebebiyet vermektedir (Sheth ve diğ, 1997). Bu durum Bölüm 4.2.6'de DSC analiz sonuçları kısmında detaylıca ele alınmıştır.



Şekil 4.43. Saf PLA ve alg yağı ve alg yağı esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler

Ayrıca bilindiği üzere plastikleştirici ilavesi polimer zincirleri arasındaki moleküller arası kuvvetlerin azalmasına neden olmaktadır (Darie-Niţă ve diğ., 2016). Böylece plastikleştirici ilavesi saf PLA'nın hem akma dayanımı hem de E-modülü değerlerinde azalmaya neden olmaktadır. Herhangi bir yükleme oranı baz alındığında, en düşük E-modülü değerleri yapısında en az karbon atomuna sahip olan etil glikol-alg yağı esteri ile plastikleştirilmiş PLA'da elde edilmiştir.

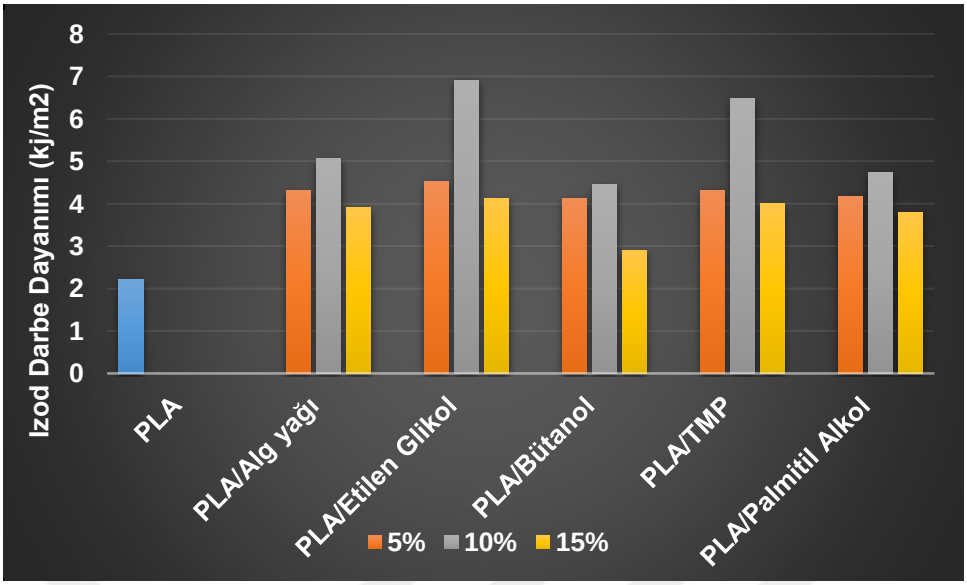
Şekil 4.44'de saf PLA ve plastikleştirici yükleme oranına bağlı olarak PLA/alg yağı ve PLA/alg yağı esterleri karışımlarının çekme testi sonrası elde edilen kopmada %-uzama değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir.



Şekil 4.44. Saf PLA ve alg yağı ve alg yağı esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının kopmada %-uzama değerlerinde meydana gelen değişimler

Şekil 4.44'ten görüleceği üzere, saf PLA'ya hem alg yağının hem de alg yağı esterlerinin ilavesi ile birlikte kırılgan yapıda olan PLA'nın sünek bir davranış sergilediği görülmektedir. Plastikleştiricilerin düşük yükleme oranlarında dahi PLA'nın kopmada %-uzama değerlerinde kayda değer derecede artışlar elde edilmiştir. En yüksek kopmada %-uzama değeri PLA/E-10 karışımında elde edilmiştir. Saf PLA'nın %9,3 olan kopmada %-uzama değeri %10 etilen glikol-alg yağı esteri ilavesi ile birlikte yaklaşık %932 artarak %96'ya yükselmiştir. Kopmada %-uzama değerlerinde meydana gelen bu artışlar plastikleştirici ilavesiyle birlikte PLA'nın camsı geçiş sıcaklığının azalmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, plastikleştirici türünden bağımsız olarak plastikleştirici yükleme oranının %10'dan %15'e artırılmasıyla birlikte her ne kadar saf PLA'dan daha yüksek değerler sergilese de kopmada %-uzama değerlerinde azalmalar meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bu durum, %10 yükleme oranının üzerindeki alg yağı ve alg yağı esterleri yükleme oranlarında PLA ve plastikleştiricilerin karışamaz bir yapı sergilemelerinden kaynaklanmaktadır. Bu durumu açıklığa kavuşturmak için SEM analizleri yapılmıştır ve elde edilen bulgular Bölüm 4.2.4'te tartışılmıştır.

Şekil 4.45'te saf PLA ve plastikleştirici yükleme oranına bağlı olarak PLA/alg yağı ve PLA/alg yağı esterleri karışımlarının çekme testi sonrası elde edilen Izod darbe dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir.



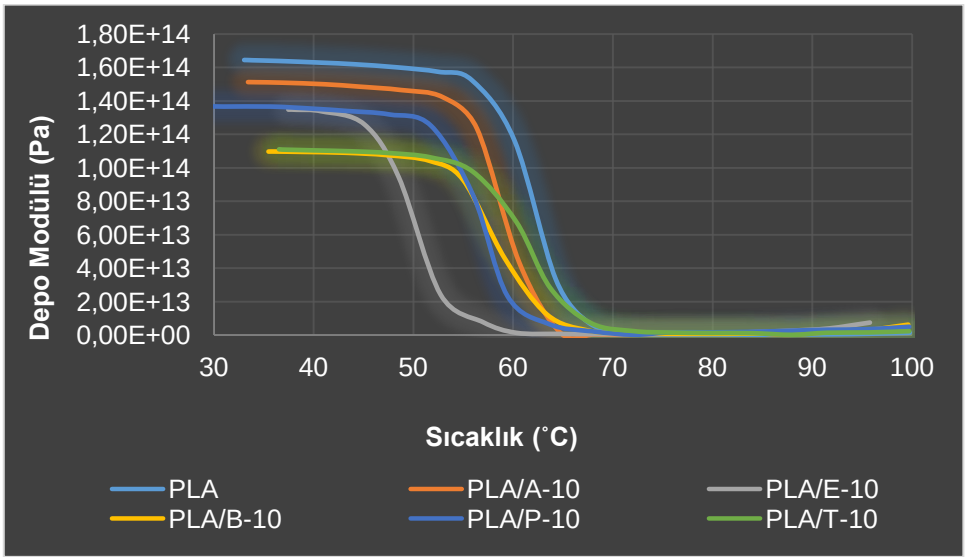
Şekil 4.45. Saf PLA ve alg yağı ve alg yağı esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının Izod darbe dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler

Plastikleştiricilerin ilavesi ile birlikte daha esnek bir yapı kazanan PLA'nın daha fazla enerji absorbe ettiği Şekil 4.45'ten görülmektedir. Plastikleştiricilerin tüm yükleme oranlarında PLA'nın Izod darbe dayanımı değerinin kayda değer bir şekilde arttığı görülmektedir. Kopmada %-uzama değerlerine benzer şekilde yine en yüksek Izod darbe dayanımı değerleri %10 plastikleştirici yükleme oranında elde edilmiştir. Saf PLA ile kıyaslandığında, etilen glikol-alg yağı esterinin %10 yükleme oranında Izod darbe dayanımı yaklaşık 7 kat daha yüksek bir değer sergilemiştir. Plastikleştiricileri içeriğinin %15'e artırılmasıyla birlikte karışabilirlik problemi nedeniyle Izod darbe dayanımı değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir.

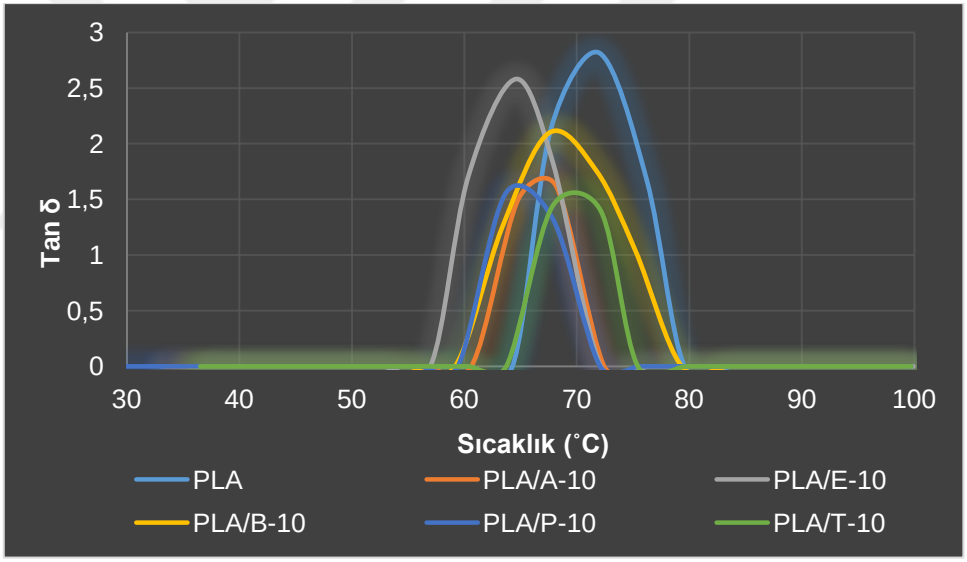
Genel olarak bir değerlendirme yapılacak olursa, plastikleştirici türünden bağımsız olarak saf PLA'ya hem alg yağının hem de alg yağı esterlerinin ilavesi ile birlikte akma dayanımı ve E-modülü değerlerinin azaldığı, ancak kopmada %-uzama ve Izod darbe dayanımı değerlerinin ise arttığı tespit edilmiştir. Elde edilen bulgular, etilen glikol-alg yağı esterinin plastifiyan etkisinin diğer plastikleştiricilerden daha fazla olduğunu göstermiştir.

4.2.3. Dinamik mekanik analiz (DMA) testi sonuçları

Şekil 4.46'da saf PLA ve kütlece %10 yükleme oranında alg yağı ve alg yağı esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının sıcaklığa bağlı olarak depo modülü ve Şekil 4.47'de ise sıcaklığa bağlı kayıp faktör (tan δ) değişimleri gösterilmektedir.



Şekil 4.46. Saf PLA ve %10 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının plastikleştirici türüne göre depo modülü değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.47. Saf PLA ve %10 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının plastikleştirici türüne göre tan δ değerlerinde meydana gelen değişimler

Şekil 4.46'dan görüleceği üzere, T_g'nin üzerindeki sıcaklıklarda PLA'nın yumuşamasından dolayı depo modülü değerlerinde şiddetli azalmalar olmuştur. Plastikleştirici türünden bağımsız olarak plastikleştirilmiş PLA karışımlarının depo modülü değerlerinin saf PLA'dan daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, plastikleştirici ilavesinin polimerin zincir hareketliliğini artırmasından kaynaklanmaktadır (Harte ve diğ., 2012). Benzer bulgular yarı-kristalin PLA'yı düşük molekül ağırlıklı triasetin ve poli(1,3-bütilen glikol adipat) ile plastikleştirilen Ren ve diğ. (2006) tarafından da elde edilmiştir. Bununla birlikte, PLA/plastikleştirici

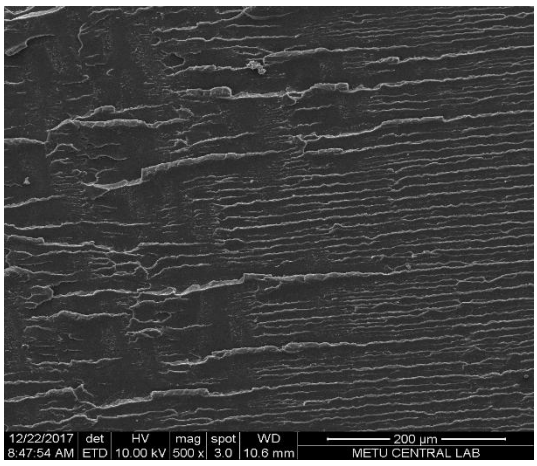
karışımlarının depo modülü eğrilerinin saf PLA ile kıyaslandığında daha kısa olduğu görülmektedir. Bu durum PLA'ya plastikleştirici ilavesi ile birlikte ısıl mekanik stabilitenin azaldığını göstermektedir (Maiza ve diğ., 2015). Literatürde de ifade edildiği gibi, PLA'ya plastikleştirici ilavesi PLA'nın pekliğini azaltmıştır (Courgneau ve diğ., 2011).

Saf PLA'nın yaklaşık 72°C olan T_g değerinin alg yağı ve farklı türde alg yağı esterleri ile plastikleştirme sonucunda azaldığı görülmektedir (Şekil 4.47). Alg yağı ve alg yağı esterleri PLA zincirleri arasına girerek serbest hacmin artmasına ve böylelikle zincir hareketliliğinin kolaylaşmasına neden olmuşlardır. Dinamik Mekanik analiz (DMA) testi sonucunda en düşük T_g değeri etilen glikol-alg yağı esteri varlığında gözlemlenmiştir. Plastikleştirici ilavesi ile birlikte tan δ pikinin genliğinin azaldığı da tespit edilmiştir.

4.2.4. SEM ile kırılma yüzeylerinin incelenmesi

Şekil 4.48'de saf PLA'nın ve Şekil 4.49'da ise %10 ve %15 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının Izod darbe testi ile kırılmış yüzeylerinden elde edilen taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz sonuçları görülmektedir.

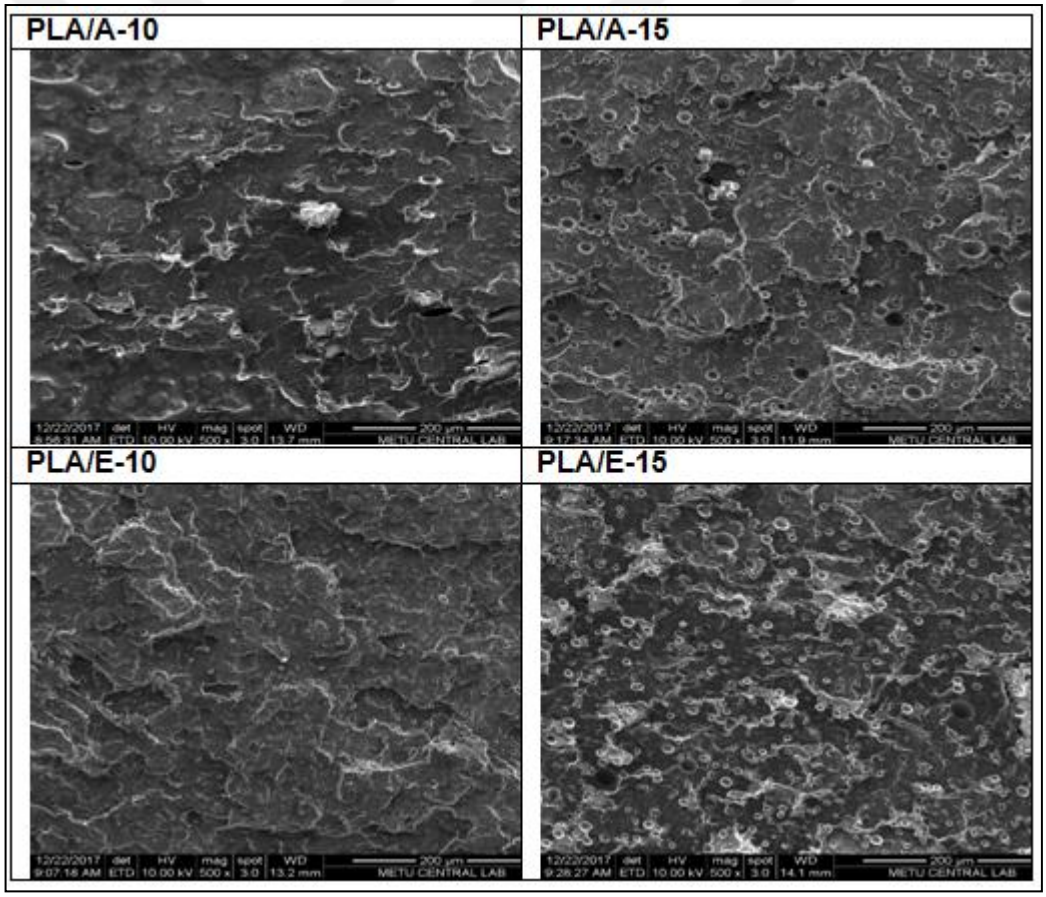
Saf PLA'nın Izod darbe testi ile kırılmış yüzeyinde görülen derin ve büyük çatlaklar kırılgan bir yüzey morfolojisini göstermektedir.



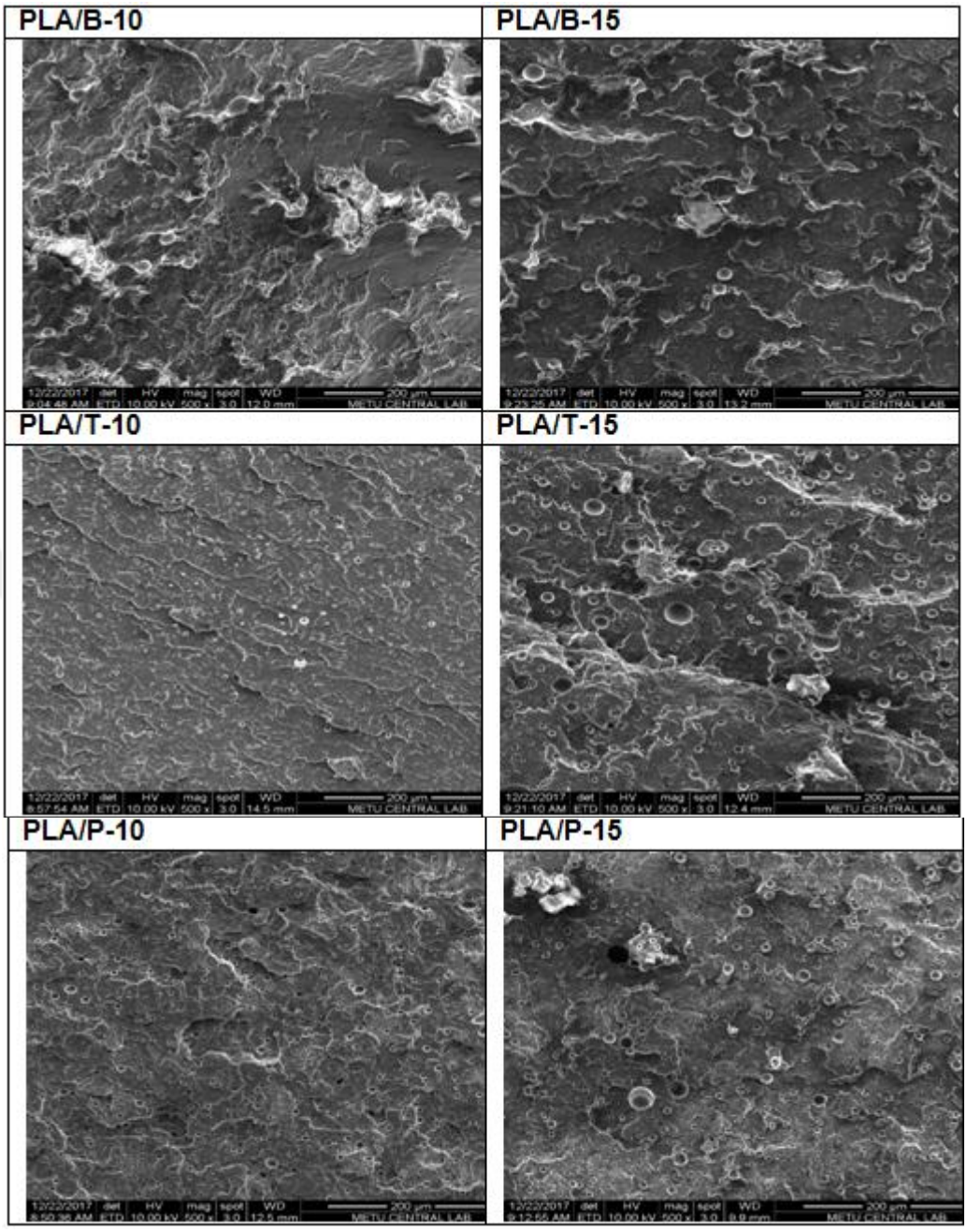
Şekil 4.48. Saf PLA'nın SEM mikrografisi (x500, Ölçek: 200 mikron)

Şekil 4.49'dan görüleceği üzere, hem alg yağı hem de alg yağı esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımları saf PLA ile kıyaslandığında daha yumuşak bir yüzey morfolojisi sergilemektedir. Plastikleştirici yükleme oranından bağımsız olarak plastikleştiricilerin %10 yükleme oranında PLA matrisinde küresel sıvı

damlacıklar halinde homojen bir şekilde dağıldıkları ve PLA ile kısmen karışabilir oldukları görülmektedir. Bununla birlikte, plastikleştirici yükleme oranının %10'dan %15'e çıkarılmasıyla birlikte, küresel şekildeki sıvı damlacıkların çaplarının oldukça büyüdüğü görülmektedir. Bu durum, %15 yükleme oranında hem alg yağının hem de alg yağı esterlerinin PLA ile karışabilirliğinin azaldığını ifade etmektedir. Esterleştirme reaksiyonlarında kullanılan ve en yüksek molekül ağırlığındaki palmitil alkol kullanılarak elde edilen alg yağı esterinin (palmitil alkol-alg yağı esteri) yapı içerisinde daha büyük boyutlu damlacıklar halinde dağıldığı tespit edilmiştir. %15 plastikleştirici yükleme oranında her bir plastikleştiricinin PLA matris içindeki ortalama tanecik boyutu alg yağı, etilen glikol-alg yağı esteri, bütanol-alg yağı esteri, trimetilolpropan-alg yağı esteri ve palmitil alkol-alg yağı esteri için sırasıyla 25±7; 20±2; 30±3; 30±10; 35±6 µm olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.49. Alg yağı ve alg yağı esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının plastikleştirici yükleme miktarına bağlı olarak derlenmiş SEM mikrografikleri (x500, Ölçek: 200 mikron)



Şekil 4.49. Alg yağı ve alg yağı esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının plastikleştirici yükleme miktarına bağlı olarak derlenmiş SEM mikrografikleri (x500, Ölçek: 200 mikron) (devamı)

4.2.5. DSC analiz sonuçları

PLA ve plastikleştirilmiş PLA karışımlarının ısıl özelliklerini belirlemek amacıyla DSC analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'te özetlenmiştir.

Tablo 4.3. PLA ve alg yağı ve alg yağı esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımları için DSC ısıl eğrilerinden elde edilen veriler

Malzemeler	T_g (°C)	$T_{cc,onset}$ (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	$\%X_c$
PLA	62,2	95,7	98,7	29,4	58,1	178,6	30,8
PLA/A-5	59,7	91,1	95,8	21,9	53,0	180,8	39,3
PLA/A-10	59,1	83,8	92,7	22,5	58,3	178,9	40,5
PLA/A-15	58,0	82,8	91,5	22,1	56,3	179,3	40,8
PLA/E-5	51,9	84,4	90,6	22,7	61,7	179,3	44,1
PLA/E-10	48,7	83,3	89,8	22,8	58,7	177,7	45,4
PLA/E-15	46,3	81,3	88,7	18,1	59,1	177,2	48,9
PLA/B-5	57,4	86,4	91,3	22,7	52,8	177,8	35,9
PLA/B-10	51,4	85,9	90,5	21,3	57,5	175,9	45,7
PLA/B-15	50,1	84,5	89,7	20,2	64,5	178,1	50,1
PLA/T-5	52,0	88,4	92,3	20,7	57,5	179,8	43,9
PLA/T-10	51,1	83,7	90.1	22,4	61,7	175,7	44,4
PLA/T-15	49,9	87,9	91,8	19,9	55,6	176,1	45.1
PLA/P-5	50,9	85,7	89,5	23,8	59,8	176,1	40,7
PLA/P-10	50,4	83,7	88,7	21,5	53,8	175,1	40,8
PLA/P-15	47,9	82,6	88,2	20,9	57,3	176,6	43,4

Tablo 4.3'ten görüleceği üzere genel olarak PLA ve farklı plastikleştiricilerle plastikleştirilmiş PLA karışımları için camsı geçiş sıcaklığı (T_g), soğuk kristalizasyon sıcaklığı (T_{cc}) ve erime sıcaklığı (T_m) gibi karakteristik ısıl özellikler görülmektedir.

Beklendiği gibi her bir plastikleştirici PLA'nın camsı geçiş sıcaklığında azalmalara neden olmuştur. Plastikleştiriciler PLA zincirlerinin moleküler hareketi için gerekli olan enerjiyi ve polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağı oluşumunu azaltarak serbest hacmin ve moleküler hareketliliğin artmasına neden olmuşlardır [19, 36-38]. PLA'nın camsı geçiş sıcaklığındaki azalış kullanılan plastikleştiricilerin yükleme oranının artmasıyla birlikte artmıştır. T_g baz alındığında T_g'deki en fazla düşüş verilen herhangi bir yükleme oranında etilen glikol-alg yağı esteri varlığında elde edilmiştir. Alg yağı ile kıyaslandığında ve alg yağı esterleri varlığında PLA'nın T_g'sinde daha fazla azalma olduğu görülmektedir. Alg yağı esterleri hidrojen bağı

alan ve bağışlayan karakterdeki hidrojen bağı alıcı yan gruplara ve üçüncül bir hidroksil grubuna sahiptir. PLA ve alg yağı esterleri arasındaki etkileşimin alg yağı esterlerinin hidroksil grupları ile PLA'nın hidrojen bağı alıcı ester grupları arasında olduğu düşünülmektedir. Alg yağı esterlerinin alifatik apolar segmentlerinden dolayı PLA'nın komşu polimer zincirleri arasındaki dipol etkileşimleri engelleyerek zincir hareketliliğinin artmasına neden olurlar (Lin ve diğ., 2015). Benzer bulgular literatürde sitrat esterler ile plastikleştirilmiş PLA için de elde edilmiştir (Harte ve diğ., 2012). Bununla birlikte, plastikleştirici türünden bağımsız olarak plastikleştirilen PLA'da tek bir T_g'nin gözlenmesi alg yağı ve alg yağı esterlerinin tüm yükleme oranlarında PLA ile karışabilir olduğunun bir kanıtıdır. Ancak, plastikleştiricilerin yükleme oranının %10'dan %15 çıkarılmasıyla birlikte PLA'nın T_g değeri plastikleştirici türüne bağlı olarak sadece ~1-2°C azalmıştır. Bu durum, tez çalışması kapsamında kullanılan plastikleştiricilerin yüksek yükleme oranlarında PLA ile karışabilirliğinin azaldığını bir göstergesidir. Benzer bir bulgu Baiardo tarafında da ifade edilmiştir (Baiardo ve diğ., 2003).

Saf PLA'nın soğuk kristalizasyon başlangıç ($T_{cc,onset}$) ve pik sıcaklığının ($T_{cc,pik}$) plastikleştirici ilavesiyle birlikte daha düşük sıcaklıklara kaydığı görülmektedir (Tablo 4.3). Bununla birlikte, T_{cc} değerleri plastikleştiricilerin yüksek yükleme oranlarında daha da düşük değerler sergilemektedir. Plastikleştirici türünden bağımsız olarak plastikleştiricilerin ilavesiyle birlikte PLA'nın T_{cc} değerlerinde meydana gelen düşüşler PLA'nın kristalizasyon hızını arttırdığının bir göstergesidir. Plastikleştiricilerin tüm yükleme oranlarında PLA'nın erime sıcaklığının değişmeden kaldığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte PLA'nın plastikleştirilmesi sonucu yüzde kristalinite değerinde kayda değer artışlar elde edilmiştir.

4.2.6. TGA analiz sonuçları

Plastikleştiricilerin PLA'nın ısıl kararlılığına olan etkisi TGA analizleri ile belirlenmiştir. TGA analizleri için %10 plastikleştirici içeren PLA karışımları temel alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.4'te özetlenmiştir.

Tablo 4.4. PLA, alg yağı, alg yağı esterleri ve %10 yükleme oranında plastikleştirici içeren PLA karışımlarının TGA analiz sonuçları

Malzemeler	$T_{d,onset}$ (°C)	$T_{d,endset}$ (°C)	$T_{d,\ peak}$ (°C)
Alg yağı	398,0	420,9	411,3
Etilen glikol-alg yağı esteri	360,7	437,9	409,3
Bütanol-alg yağı esteri	389,3	418,6	409,3
Trimetilolpropan-alg yağı esteri	388,1	427,1	411,8
Palmitil alkol-alg yağı esteri	348,8	436,8	410,1
PLA	335,3	360,3	350,5
PLA/A-10	334,2	367,3	353,1
PLA/E-10	336,7	370,6	355,8
PLA/B-10	329,7	367,1	351,3
PLA/T-10	335,2	367,6	354,6
PLA/P-10	337,2	368,7	356,2

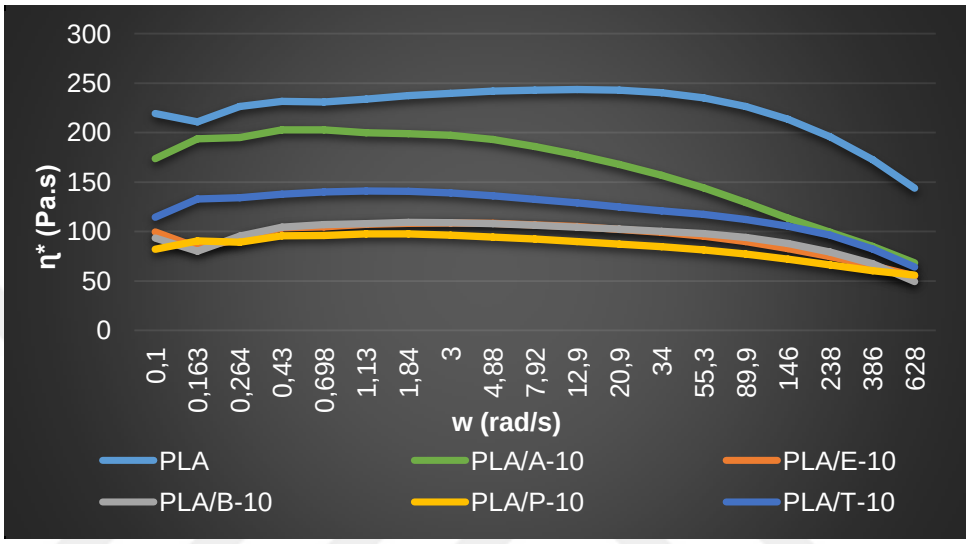
Tablo 4.4'ten görüldüğü üzere, alg yağı ve alg yağı esterlerinin bozunma başlangıç sıcaklıkları örneklerin mikro-harmanlayıcıda hazırlanması aşamasındaki kovan sıcaklığı olan 180°C'nin oldukça üzerindedir. Bu durum, çalışma kapsamında kullanılan plastikleştiricilerin tamamının proses esnasında bozunmadan kaldığının bir göstergesidir.

Plastikleştiriciler varlığında PLA'nın bozunma sıcaklık aralığının genişlediği ve tamamen bozunmasının nispeten de olsa daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmektedir (Tablo 4.4). Plastikleştirici türünden bağımsız olarak plastikleştirici ilavesi ile birlikte PLA'nın maksimum bozunma sıcaklığının arttığı tespit edilmiştir. Plastikleştiricilerin varlığı PLA'nın ısıl dayanımını iyileştirmiştir (Burgos ve diğ., 2014). Plastifiyanlar içinde bir kıyaslama yapılacak olursa etilen glikol-alg yağı esteri ile plastikleştirilen PLA'nın ısıl stabilitesinin diğer plastikleştirilenden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

4.2.7. Reoloji analiz sonuçları

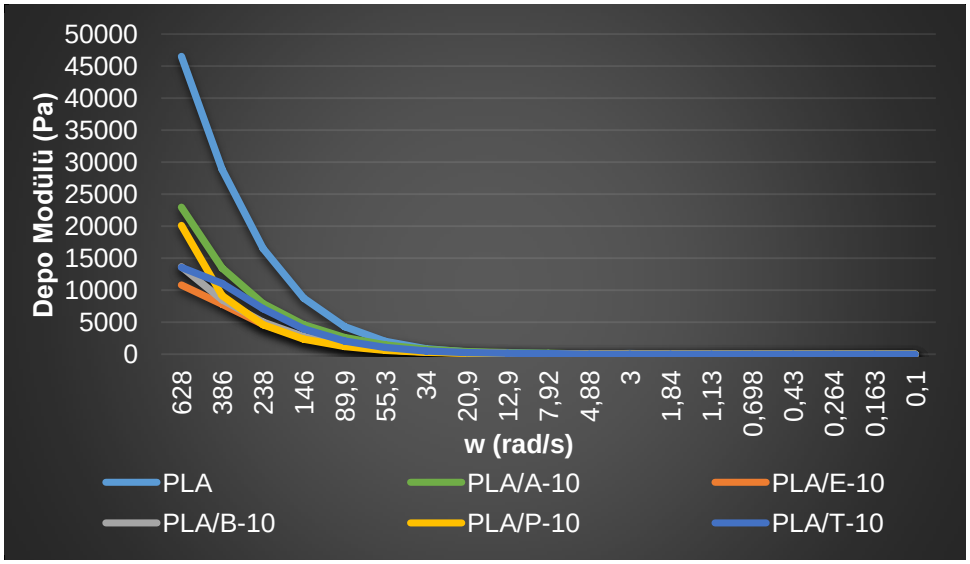
Şekil 4.50'de, PLA ve kütlece %10 oranında plastikleştirici içeren PLA karışımlarının frekansın (ω) bir fonksiyonu olarak kompleks viskozite (η^*) değerlerindeki değişimler görülmektedir. Kompleks viskozite polimer molekül segmentlerinin hareket hızı hakkında bilgi vermektedir (Yuan ve diğ., 2016). Plastikleştirilmiş PLA karışımlarının kompleks viskozite değerlerinin saf PLA ile kıyaslandığında oldukça düşük değerler sergilediği görülmektedir. Plastikleştirici ilavesinin PLA zincirlerinin hareketliliğine

katkıda bulunmasından dolayı kompleks viskozite değerleri azalmıştır (Yuan ve diğ., 2016). Kompleks viskozite değerlerinden elde edilen en dikkat çekici sonuç hem alg yağı hem de alg yağı esterleri ile plastikleştirilen PLA karışımların tipik bir kayma incelmesi (shear thinning) davranışı sergiliyor olmalarıdır. Aksine, saf PLA düşük kayma hızlarında Newtonian bir davranış sergilerken, yüksek kayma hızlarında ise pseudo plastik davranış sergilemektedir.

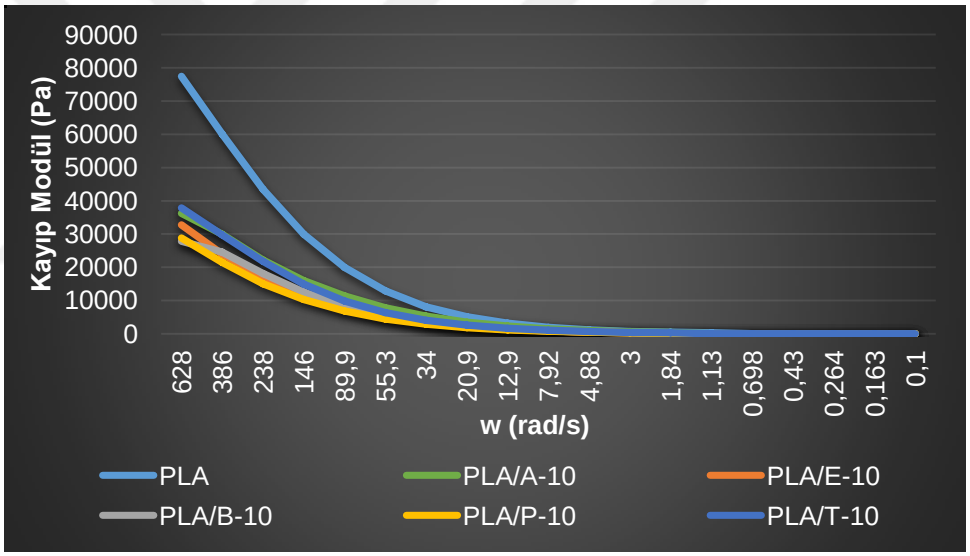


Şekil 4.50. PLA ve %10 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının kompleks viskozite değerlerinin frekansla değişimi

Dinamik depo modülü (*G'*) malzemenin elastik davranışı ile alakalıdır ve depolanan enerji olarak düşünülebilir. Dinamik kayıp modül (*G"*) ise harcanan enerjiyi göstermektedir. *G'* ve *G"*'nin frekansla değişimi yığın fazda tüm moleküllerin relatif hareketinin bir ölçüsüdür ve eriyiğin akış davranışı hakkında önemli bilgiler vermektedir (Liu ve diğ., 2004). PLA ve alg yağı ve alg yağı esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımları için viskoelastik modüllerin (*G'* ve *G"*) frekansla değişimi sırasıyla Şekil 4.51 ve Şekil 4.52'de gösterilmektedir. Bu bulgular kompleks viskozite değerlerinden elde edilen verilerle tutarlı olmakla birlikte, plastikleştiriciler varlığında hem depo modülü hem de kayıp modül değerlerinin artan frekansla azalmasının PLA zincirlerinin moleküler hareketliliğini kolaylaştırmasıyla açıklanabilir. Şekil 4.52'de görüldüğü gibi, en yüksek kayıp modül değerleri saf PLA'da elde edilmiştir. Plastikleştirici türünden bağımsız olarak plastikleştirilen PLA karışımların daha düşük kayıp modülü değerlerine sahip olması, hem PLA zincirlerinin moleküler hareketliliğinin artmasına hem de plastikleştiricilerin PLA'nın histerisini azaltması ile açıklanabilir (Yuan ve diğ., 2016).



Şekil 4.51. PLA ve %10 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının depo modülü değerlerinin frekansla değişimi



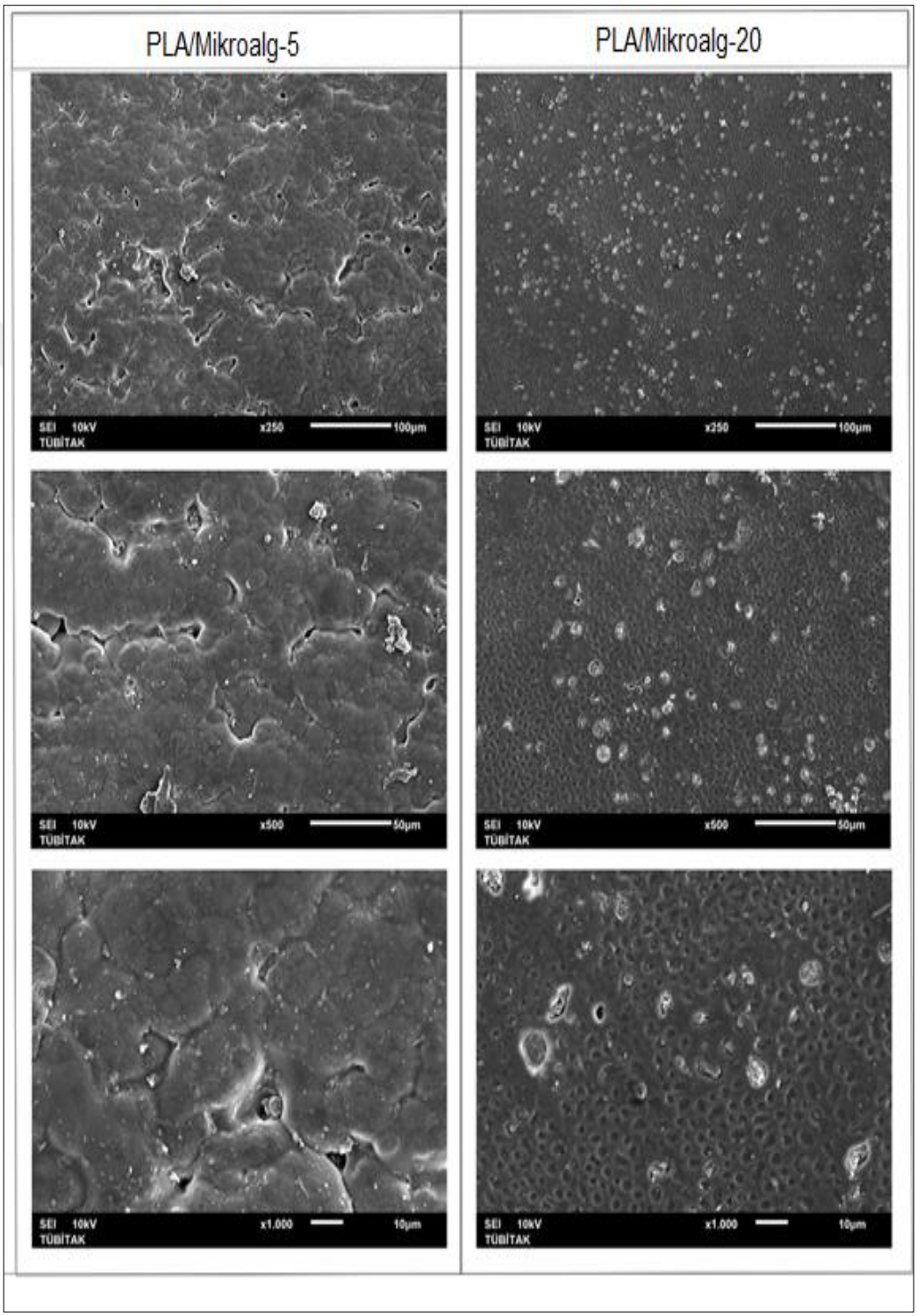
Şekil 4.52. PLA ve %10 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının kayıp modül değerlerinin frekansla değişimi

4.3. PLA/Yeşil Mikro Alg Kompozitlerinin İzotermal Olmayan Kristalizasyon Kinetiği

Tez çalışmasının bu bölümünde yağı alınmış yeşil mikro aglerin PLA'nın izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğine olan etkisi Avrami, Ozawa gibi bilinen kinetik modeller uygulanarak tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalara ilaveten yeşil mikro alglerin PLA matrisindeki dağılımı SEM analizleri ile ve sferulit morfolojisi ise polarize optik mikroskop çalışmaları ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar detaylıca tartışılmıştır.

4.3.1. SEM analiz sonuçları

Kütlece %5 ve %20 yeşil mikro alg içeren PLA kompozitlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.53'te gösterilmektedir.

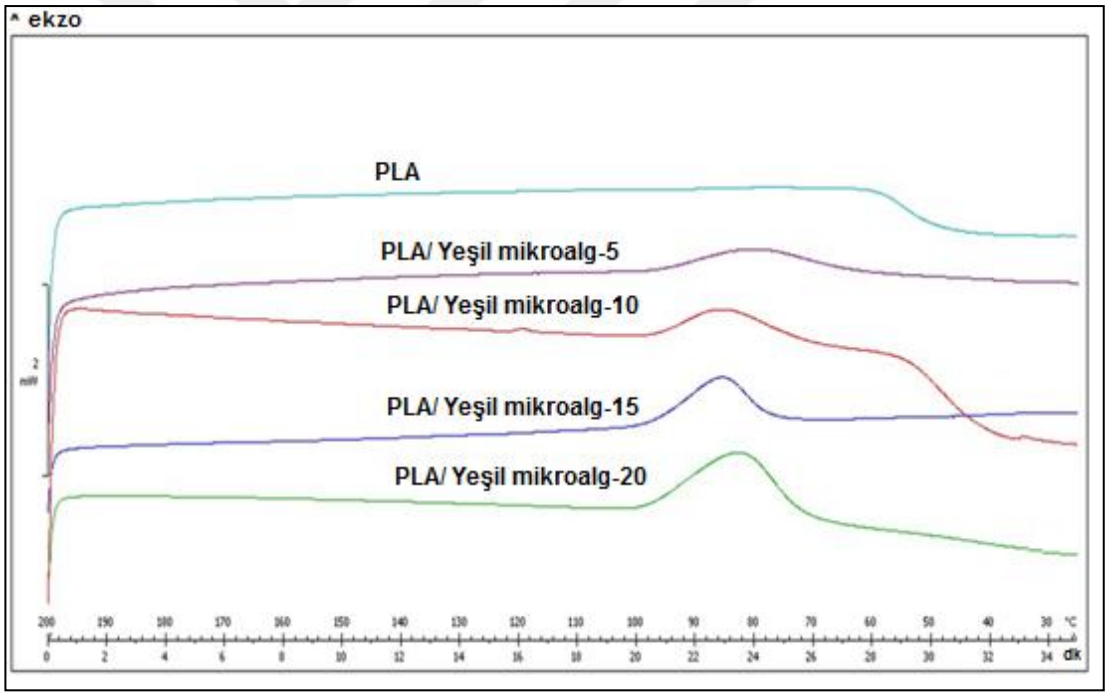


Şekil 4.53. PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin SEM mikrografikleri (x250, x500, x1000 Ölçek: 10, 50 ve100 mikron)

Şekil 4.53'ten görüleceği üzere yeşil mikro alg taneciklerinin her iki yükleme oranında da PLA matrisinde homojen bir şekilde dağıldıkları görülmektedir. %5 yeşil mikro alg içeren PLA kompozitlerinde, yeşil mikro alglerin matris içindeki ortalama tanecik boyutunun 0.1 ve 0.5 µm arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, topaklanmış bazı taneciklerin varlığı da dikkat çekmektedir. Diğer taraftan, yeşil mikro alg içeriğinin %5'den %20'ye çıkarılmasıyla birlikte aglomerasyonun arttığı görülmektedir. Her ne kadar %20 yeşil mikro alg yükleme oranında da PLA matris içerisinde genel olarak homojen bir dağılım gözlemlense de 8-12 µm çapında aglomeratler gözlemlenmiştir.

4.3.2. İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği

DSC analizlerinin soğutma aşamasında elde edilmiş olan temsili bir DSC termogramı Şekil 4.54'te gösterilmektedir.



Şekil 4.54. PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin 10˚C/dk soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramı

Şekil 4.54'ten görüleceği üzere, saf PLA 10˚C/dk soğutma hızında herhangi bir kristalizasyon ekzotermi sergilememiştir. Diğer taraftan, yeşil mikro alg içeren PLA kompozitlerinde soğutma esnasında kristalizasyon ekzotermleri elde edilmiştir. Bununla birlikte, kompozitlerde yeşil mikro alg içeriğinin artmasıyla birlikte kristalizasyon piki genişlemiş ve daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır.

Tablo 4.5'te, DSC analizlerinin soğutma aşamasında elde edilmiş olan PLA ve

PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin kristalizasyon başlangıç, kristalizasyon pik sıcaklık ve kristalizasyon yarılanma süresi değerleri gösterilmektedir.

Tablo 4.5. PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin kristalizasyon başlangıç, kristalizasyon pik sıcaklık ve kristalizasyon yarılanma süresi değerleri

Örnek	Soğutma hızı (β, °C/dk)	$T_{c,onset}$ (°C)	$T_{c,endset}$ (°C)	Kristalizasyon yarılanma süresi ($t_{1/2}$, dk)
PLA	1	103,5	83,6	7,8
	2	103,4	78,9	6,0
	5	-	-	-
	10	-	-	-
PLA/yeşil mikro alg - 5	1	116,6	85,0	15,4
	2	110,1	82,8	6,9
	5	104,6	72,1	4,1
	10	94,6	64,6	1,2
PLA/ yeşil mikro alg - 10	1	117,6	93,4	9,3
	2	111,9	86,1	5,7
	5	108,5	67,9	3,4
	10	95,2	65,0	1,3
PLA/ yeşil mikro alg - 15	1	118,4	83,7	15,6
	2	113,1	81,8	5,4
	5	109,7	69,3	4,5
	10	97,9	60,4	1,1
PLA/ yeşil mikro alg - 20	1	119,6	88,1	14,3
	2	116,1	86,2	5,0
	5	111,5	70,6	4,4
	10	98,1	63,0	1,8

Tablo 4.5'ten görüleceği üzere, herhangi bir verilen soğutma hızında PLA'nın kristalizasyon başlangıç sıcaklığının yeşil mikro algler varlığında önemli derecede yüksek değerlere kaydığı görülmektedir. Bununla birlikte, PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin saf PLA'dan farklı olarak 5˚C/dk ve 10˚C/dk soğutma hızlarında da kristalizasyon davranışı sergilediği görülmektedir. Bu durum, yeşil mikro alglerin çekirdeklenme aktivitesinden kaynaklanmaktadır.

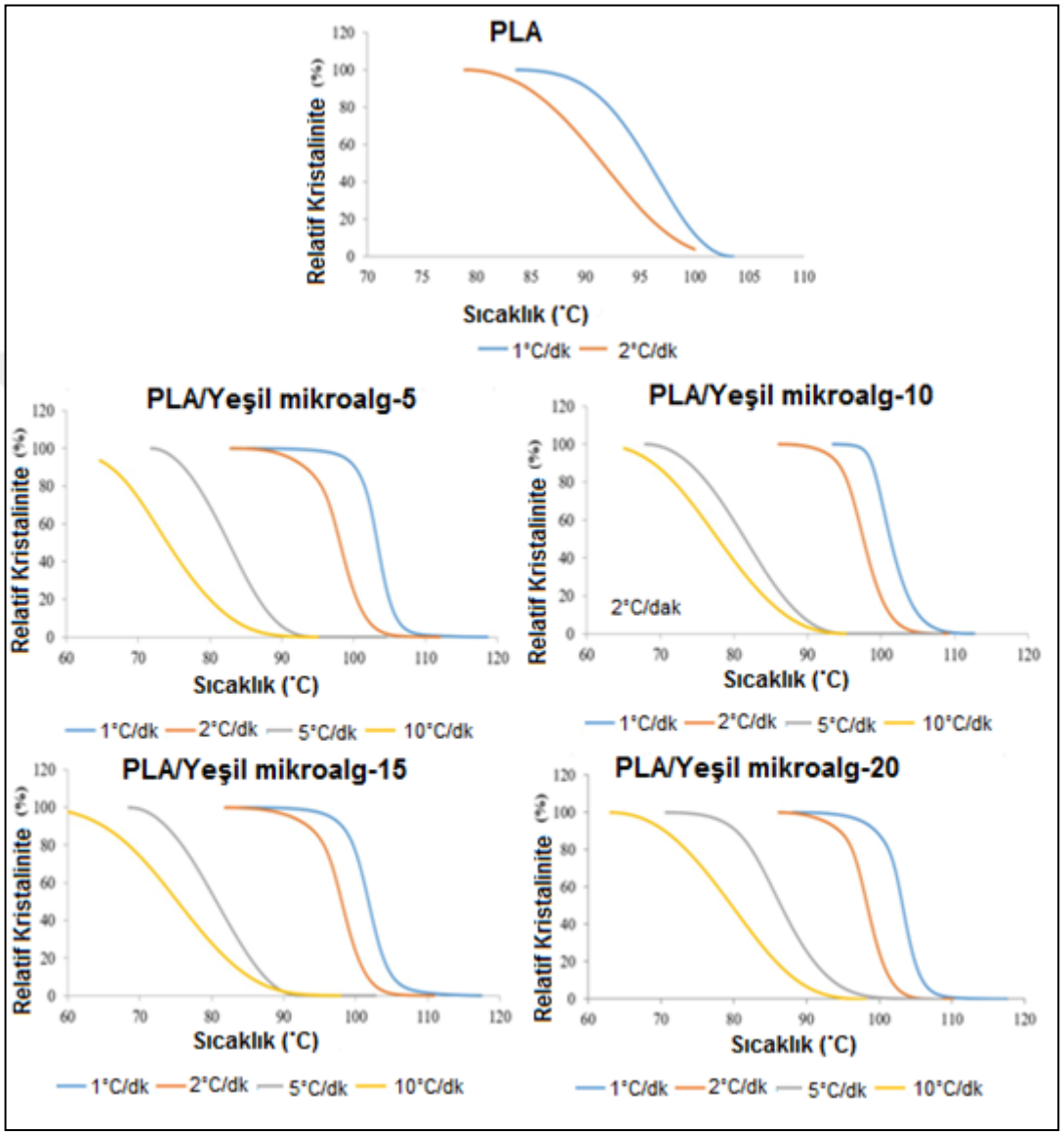
Relatif kristalinite, X(T), Eşitlik (4.1)'de gösterildiği şekilde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak grafik edilebilir;

$$X(T)= \int_{T_0}^{T} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT / \int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) \cdot dT \qquad (4.1)$$

burada T_0 ve T_∞ sırasıyla kristalizasyon başlangıç ve bitiş sıcaklıklarını; T kristalizasyon prosesinde herhangi bir sıcaklığı ve dH_c ise dT sıcaklık aralığında

diferansiyel kristalizasyon entalpisini göstermektedir.

PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitleri için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elde edilen relatif kristalinite Şekil 4.55'te gösterilmektedir.



Şekil 4.55. PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitleri için farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi

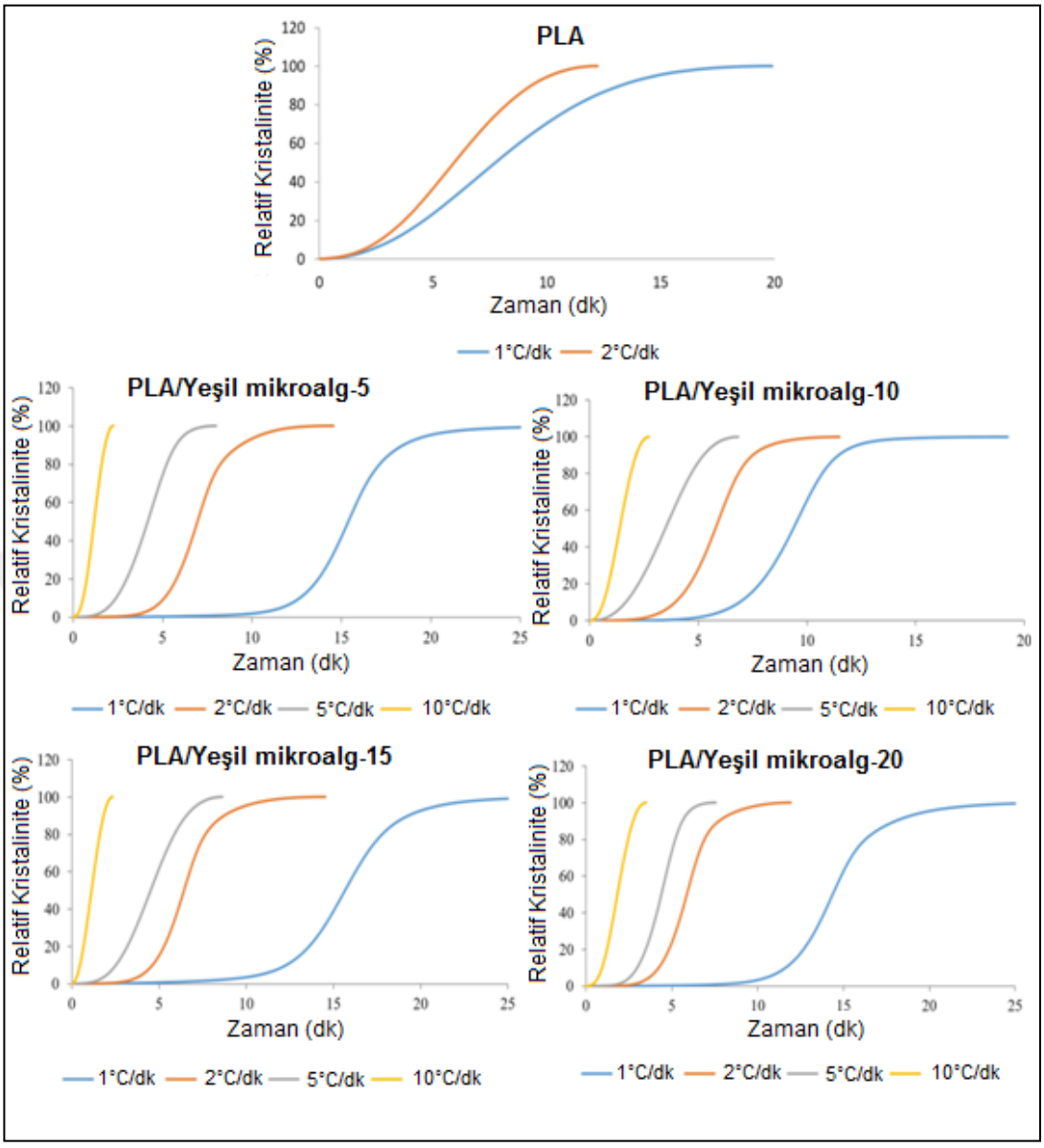
Tüm eğrilerin sigmoidal şekilde oldukları görülmektedir. Kristalizasyon prosesinin ilk aşamasında elde edilen eğrilerin ilk plato bölgesi çekirdeklerin oluştuğu indüksiyon periyodudur. Çekirdeklenme aşamasının bitiminde, kristaller büyümeye başlar. Bu durum kristalizasyon işlemini hızlandırır ve relatif kristalinite-sıcaklık eğrilerinde gözlenen lineer ikinci kısımda görülür. Kristalizasyonun hızlı olduğu bu bölüm, kristaller birbiriyle temas edinceye kadar devam eder. Kristallerin birbiri ile temas

etmeye başlamasıyla kristalizasyon hızı azalır, fakat kristalinite yavaşta olsa artmaya devam eder. Bu durum kendini eğrilerin üst bölgesinde azalan eğim ve ikinci plato bölgesi şeklinde gösterir. Bu kısım ikincil kristalizasyona karşılık gelmektedir (Ren ve diğ, 2004, Papageorgiou ve diğ., 2005, Zhizhong ve diğ., 2009). Bununla birlikte, kristalizasyon hızı arttıkça kristalizasyonun düşük sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. Bu durum, düşük soğutma hızlarında (1˚C/dk ve 2˚C/dk) PLA zincirlerinin yeniden düzenlenmeleri yeterli zamana sahip olmalarından, aksine yüksek soğutma hızlarında ise zamanın yetersiz olmasından kaynaklanmaktadır (Zhang ve diğ., 2006).

İzotermal olmayan eriyik kristalizasyon prosesi için kristalizasyon zamanı, t, Eşitlik (4.2) kullanılarak elde edilebilir:

$$t=(T_0-T)/\beta \qquad (4.2)$$

Burada; T, kristalizasyon süresi t'deki sıcaklık ve β ise soğutma hızıdır. Bu eşitlik relatif kristalinite (X(t)) ve kristalizasyon süresi (t) arasındaki ilişkiyi değerlendirmek için kullanılabilir. Şekil 4.56'da, PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitleri için relatif kristalinitenin zamanla değişimi gösterilmektedir. Kristalizasyon prosesinin %50'sinin tamamlanması için gerekli olan süre de ($t_{1/2}$) zamana karşı çizilen X(t) grafiklerinden elde edilebilir (Jiang ve diğ., 2007).



Şekil 4.56. PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitleri için farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi

$t_{1/2}$'nin düşük değerler sergilemesi kristalizasyon hızının yüksek olduğunu ifade etmektedir. Herhangi bir soğutma hızında PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitleri için elde edilen $t_{1/2}$ değerleri Tablo 4.5'te gösterilmiştir. Tablo 4.5'ten görüleceği üzere, tüm kompozitler için soğutma hızının artmasıyla birlikte kristalizasyon yarılanma süresi değerleri azalmıştır. 1˚C/dk soğutma hızında elde edilen $t_{1/2}$ değerlerinin yeşil mikro algler varlığında daha yüksek olduğu dikkat çekmektedir. Diğer taraftan, saf PLA ile kıyaslandığında yüksek soğutma hızlarında PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin daha düşük $t_{1/2}$ değerlerine sahip olduğu ve PLA'nın kristalizasyon hızının arttığı tespit edilmiştir. 1˚C/dk soğutma hızında yeşil mikro algler varlığında PLA'nın daha yüksek kristalizasyon yarılanma süresi değerleri

sergilemesi yeşil mikro alglerin matris içinde az da olsa topaklanmasına bağlanabilir (Simanke ve diğ., 2016). Diğer taraftan, 2˚C/dk, 5˚C/dk ve 10˚C/dk soğutma hızında yeşil mikro alg içeren kompozitlerde elde edilen düşük $t_{1/2}$ değerleri, yeşil mikro alglerin PLA'nın kristalizasyon hızını artırdığını göstermektedir. Elde edilen bulgular, yeşil mikro alglerin bir çekirdeklenme ajanı gibi davranarak PLA'nın eriyik kristalizasyonunu önemli derecede iyileştirdiğini ancak kristalizasyon prosesini genişlettiğini göstermiştir.

Avrami modeli izotermal şartlar altında çekirdeklenme kinetiği kristal büyüme prosesini belirlemek için izotermal olmayan kristalizasyonun birincil aşamasına uygulanabilir (Avrami, 1939, 1940).

$$1\text{-}X(t)=\exp\left(-Zt^{n}\right) \qquad (4.3)$$

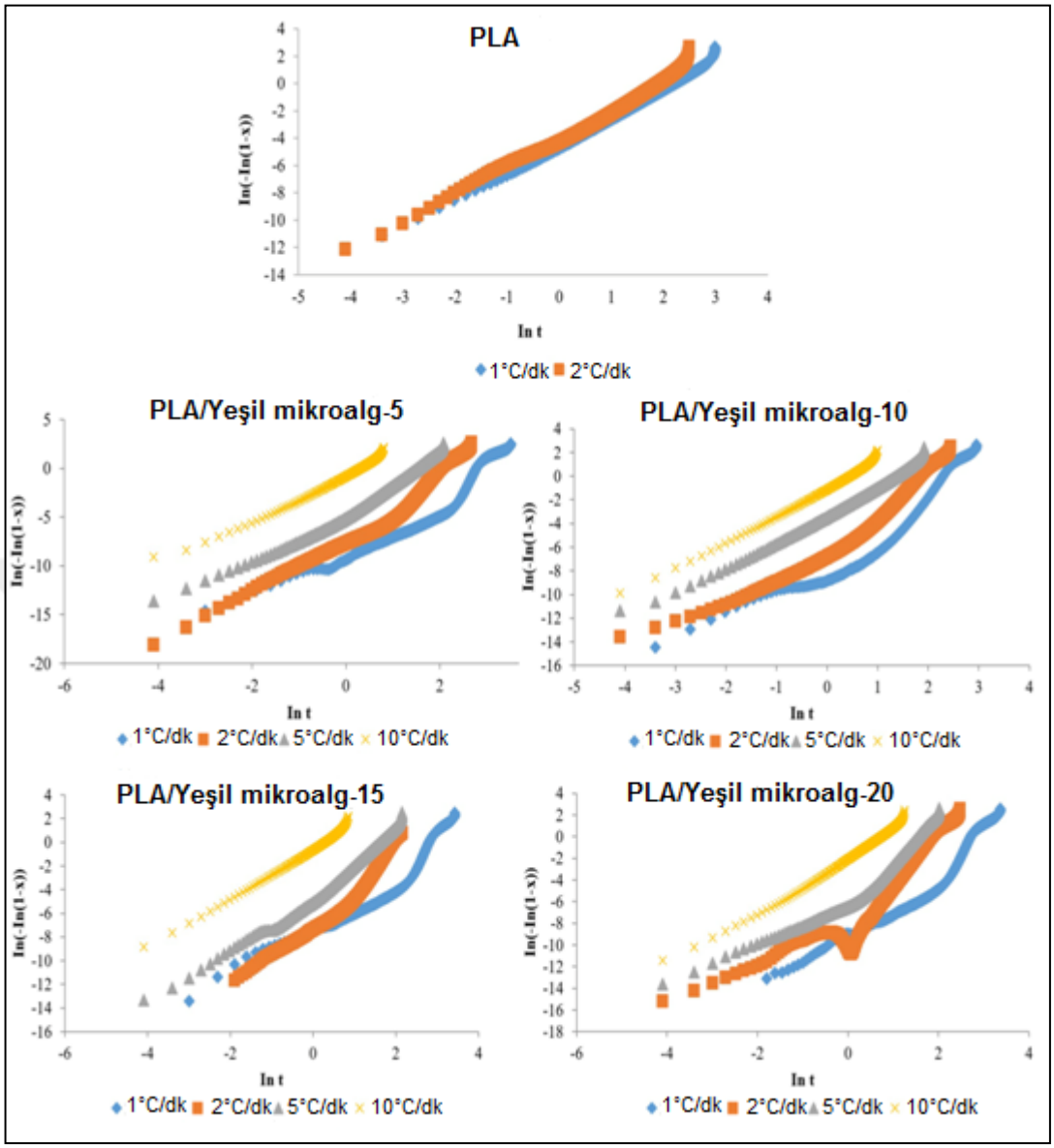
burada X(t), t zamanında relatif kristallenme derecesi; *Z*, çekirdeklenme ve büyüme hızı hakkında bilgi veren Avrami hız sabiti; n ise çekirdeklenme türü kristalit morfolojisi hakkında bilgi veren Avrami exponentidir. Eşitlik (4.3)'ün iki kere logaritması alındığında Avrami hız sabiti *Z* ve Avrami exponenti n'nin elde edildiği Eşitlik (4.4) elde edilir:

$$\ln\left(-\ln\left(X(t)\right)\right)=\ln Z+n\cdot\ln t \qquad (4.4)$$

ln t'ye karşı ln(-ln(1-X(t)) grafiğe geçirildiğinde, eğim ve kayma noktasından sırasıyla n ve Z değerleri bulunabilir. Avrami eşitliği genellikle izotermal şartlar için uygulanmaktadır. Jeziorny (1978), Eşitlik (4.5)'te görüldüğü gibi, izotermal olmayan kristalizasyon prosesinde sıcaklık değişimini hesaba katmak için kristalizasyon hızı *Z* yi soğutma hızına bölerek Avrami eşitliğini yeniden revize etmiştir:

$$\ln Z_c=\frac{\ln Z}{\beta} \qquad (4.5)$$

Şekil 4.57'de saf PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin izotermal olmayan eriyik kristalizasyonu için ln(-ln(1-X(t))'ye karşı ln t grafiğe geçirilerek elde edilen Avrami eğrileri gösterilmektedir. Tablo 4.6'da ise Avrami eğrilerinden elde edilen Avrami kinetik parametreleri ve Eşitlik (4.5) kullanılarak hesaplanan Jeziorny sabiti verilmiştir.



Şekil 4.57. PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitleri için elde edilen Avrami eğrileri

Şekil 4.57'den görüleceği üzere, Avrami eğrileri farklı eğime sahip iki kısımdan oluşmaktadır. Bu iki kısım sırasıyla birincil ve ikincil kristalizasyon aşamalarını göstermektedir. Birincil kristalizasyon çekirdeklenme ve kristal büyümesinin bir sonucu olarak kristalinite derecesinin makroskopik gelişimini ifade etmektedir. İkincil kristalizasyon ise, birincil kristalizasyon tamamlandıktan sonra birincil kristallenmeye göre daha yavaş olan ve başlangıçta kristallenmiş makromoleküllerin mükemmel bir hal aldığı kristallenme aşamasıdır. İkincil kristallenme, Avrami eğrilerinin doğrusal davranıştan saptığı kısma karşılık gelmektedir (Ren ve diğ., 2004, Xu ve diğ., 2011b, Gumus ve diğ, 2012). Doğrusallığın kaybolduğu kısımların eğimi kristalizasyon hızının azalması nedeniyle daha küçüktür. Avrami eşitliğinde tanımlanan birincil kristalizasyon, Şekil 4.57'deki

eğrilerden görüleceği üzere ln(-ln(1-X(t))<0 olduğu kısımlara karşılık gelmektedir.

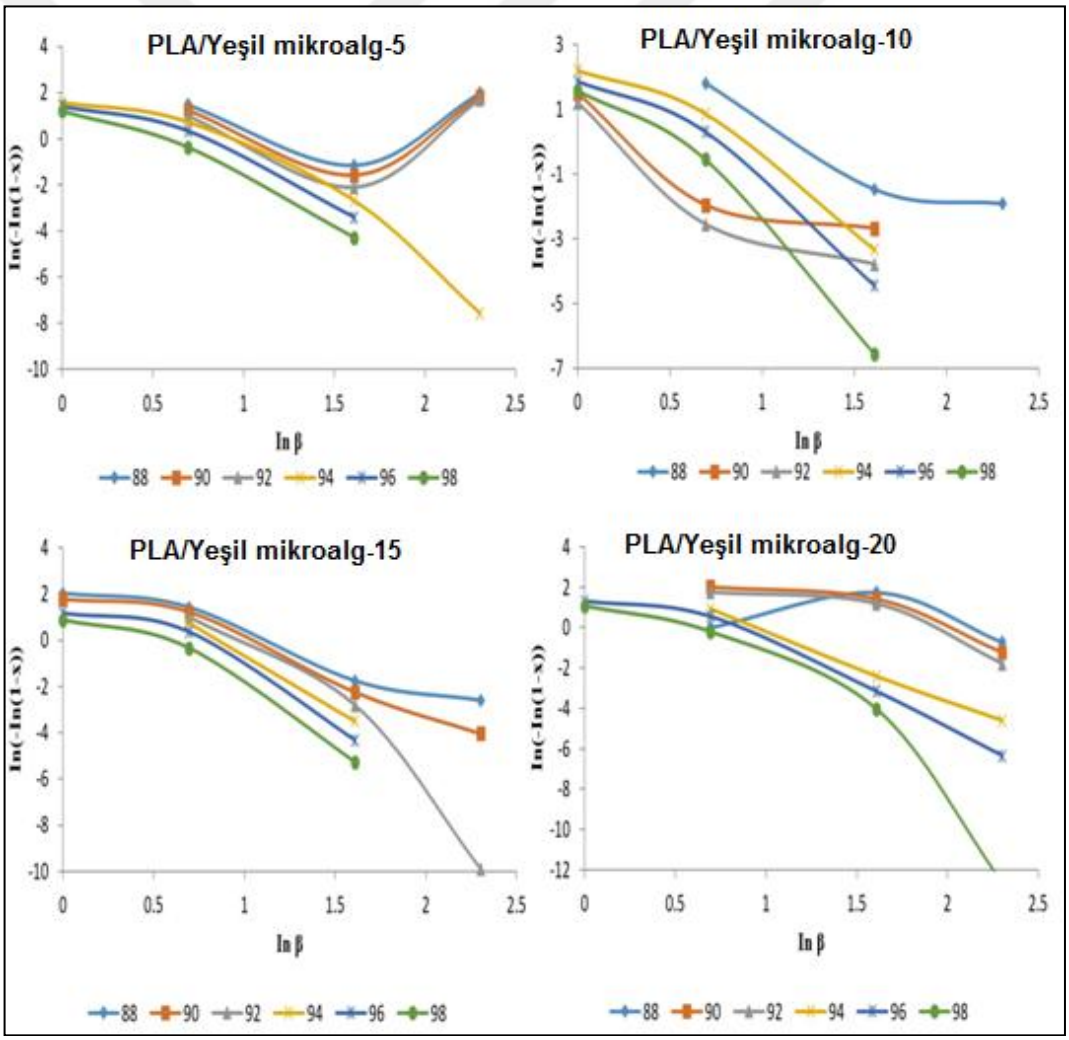
Tablo 4.6. Farklı soğutma hızlarında PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin Avrami parametreleri

Örnek	β (°C/dk)	*n*	*Z*	Z_c	R^2
PLA	1	2,11	4,61E-4	4,61E-4	0,996
	2	2,01	1,71E-3	4,13E-2	0,995
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
PLA/yeşil mikro alg - 5	1	2,35	6,29E-4	6,29E-4	0,992
	2	2,20	1,80E-3	4,25E-2	0,998
	5	2,12	3,96E-3	3,30E-1	0,999
	10	2,01	3,60E-3	5,69E-1	0,997
PLA/ yeşil mikro alg - 10	1	2,30	8,02E-4	8,02E-4	0,996
	2	2,25	1,88E-3	4,33E-2	0,999
	5	2,15	3,71E-1	5,17E-1	0,995
	10	2,13	3,74E-1	9,06E-1	0,997
PLA/ yeşil mikro alg - 15	1	2,60	4,06E-3	4,06E-3	0,997
	2	2,21	6,14E-4	4,47E-2	0,998
	5	2,14	6,50E-2	5,79E-1	0,995
	10	2,14	6,03E-1	9,50E-1	0,990
PLA/ yeşil mikro alg - 20	1	2,43	4,27E-3	4,27E-3	0,982
	2	1,93	4,56E-4	5,13E-2	0,987
	5	1,93	1,42E-1	6,77E-1	0,994
	10	1,70	8,51E-1	9,84E-1	0,991

Avrami exponenti n, ikincil kristalizasyon aşaması ile kıyaslandığında kristalizasyonun daha hızlı olduğu birincil kristalizasyon aşamasının eğiminden elde edilmiştir. Tablo 4.6'dan görüleceği üzere, soğutma hızının artmasıyla birlikte Avrami exponenti n azalmaktadır. Birincil kristalizasyon için PLA'nın Avrami exponenti n değerinin yaklaşık 2'ye eşit olduğu görülmektedir. Bu değer PLA'nın kristalizasyon modunun iki-boyutlu çekirdek büyümesi şeklinde olduğunu ifade

etmektedir (Jiang ve diğerleri, 2007). Yeşil alg varlığında PLA'nın *n* değeri verilen herhangi bir soğutma hızında 1,7 – 2,6 arasında değişmekte ve bu durum tabakalı yapı ve küresel yapı şeklinde çekirdeklenme büyümesi olduğunu göstermektedir (Jiang ve diğerleri, 2007, Sajkiewicza ve diğ., 2001). Bu bulgulardan, yeşil mikro alg ilavesi ile PLA'nın kristalizasyon modunun kısmen değiştiği söylenebilir.

Tablo 4.6'da görüldüğü gibi, soğutma hızının artmasıyla birlikte saf PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin kristalizasyon hız sabiti Z_c değeri de artmaktadır. Aynı soğutma hızları baz alındığında, PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin Z_c değerinin saf PLA'dan daha yüksek olduğu elde edilmiştir. Elde edilen bu veriler, yeşil mikro alg ilavesinin PLA'nın kristalizasyon hızını artırdığının bir kanıtıdır.



Şekil 4.58. PLA/yeşil mikro alg kompozitleri için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş Ozawa eğrileri

Bir diğer izotermal olmayan kristalizasyon kinetik modeli Ozawa modelidir (Ozawa, 1971). Avrami modelinde soğutma hızının ve sıcaklığın zamanla değişimi dikkate alınmadığı için genellikle lineer olmayan Avrami eğrileri elde edilir. Ozawa soğutma hızını dikkate alarak Avrami modelini modifiye etmiştir.

$$\ln\left(-\ln\left(1-X(t)\right)\right)=\ln K(T)-m\cdot\ln\beta \qquad (4.6)$$

burada, K(T) Ozawa kristalizasyon hız sabiti ve "m" ise Ozawa üstelidir. Ozawa modelinin uygulanabilmesi için belirli bir sıcaklık değerinde In(-In(1-X(T))'ye karşı In β grafik edildiğinde düz bir doğru elde edilmesi gerekmektedir (Li ve diğ, 2007). Ozawa kristalizasyon hız sabiti K(T) ve Ozawa üsteli m Ozawa grafiklerinin sırasıyla kayma noktası ve eğiminden tespit edilmektedir. Eşitlik (4.6)'ya göre 88-98˚C sıcaklık aralığında In(-In(1-X(T))'ye karşı In β grafik edilerek saf PLA/yeşil mikro alg kompozitleri için elde edilen Ozawa grafikleri Şekil 4.59'da gösterilmektedir.

Şekil 4.58'de görüldüğü gibi PLA/yeşil mikro alg kompozitleri için elde edilen Ozawa grafiklerinin doğrusal olmadıkları görülmektedir. PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğinde Ozawa modelinin uygulanamaması için iki temel neden bulunmaktadır. Bunlardan ilki fiziksel neden olup grafiklerin lineerlikten sapması ile ilişkilidir. Diğer neden ise matematiksel neden olmakla birlikte, PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin verilen bir sıcaklıkta ve farklı soğutma hızlarında kristalizasyonunun farklı periyotlarda meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Tüm bunlara ilaveten literatürde, PLA kompozitleri için Ozawa modelinin geçersizliği PLA'da gerçekleşen kuvvetli ikincil kristalizasyona (Shi ve Dou, 2015, Cho ve diğ., 2003) ve /veya tüm kristalizasyon prosesi boyunca lamel kalınlığına da bağlanmaktadır (Ozawa, 1971, Shi ve Dou, 2015). Tüm bu nedenlerden dolayı PLA/yeşil mikro alg kompozitleri için Ozawa modeli uygulanamamıştır.

Mo ve arkadaşları (Liu ve diğ., 1997), soğutma hızı β ve kristalizasyon hızı t'yi içeren verilen bir X(T) için Avrami ve Ozawa eşitliğini birleştirerek izotermal olmayan kristalizasyon prosesi için yeni bir kinetik yaklaşım önermişlerdir:

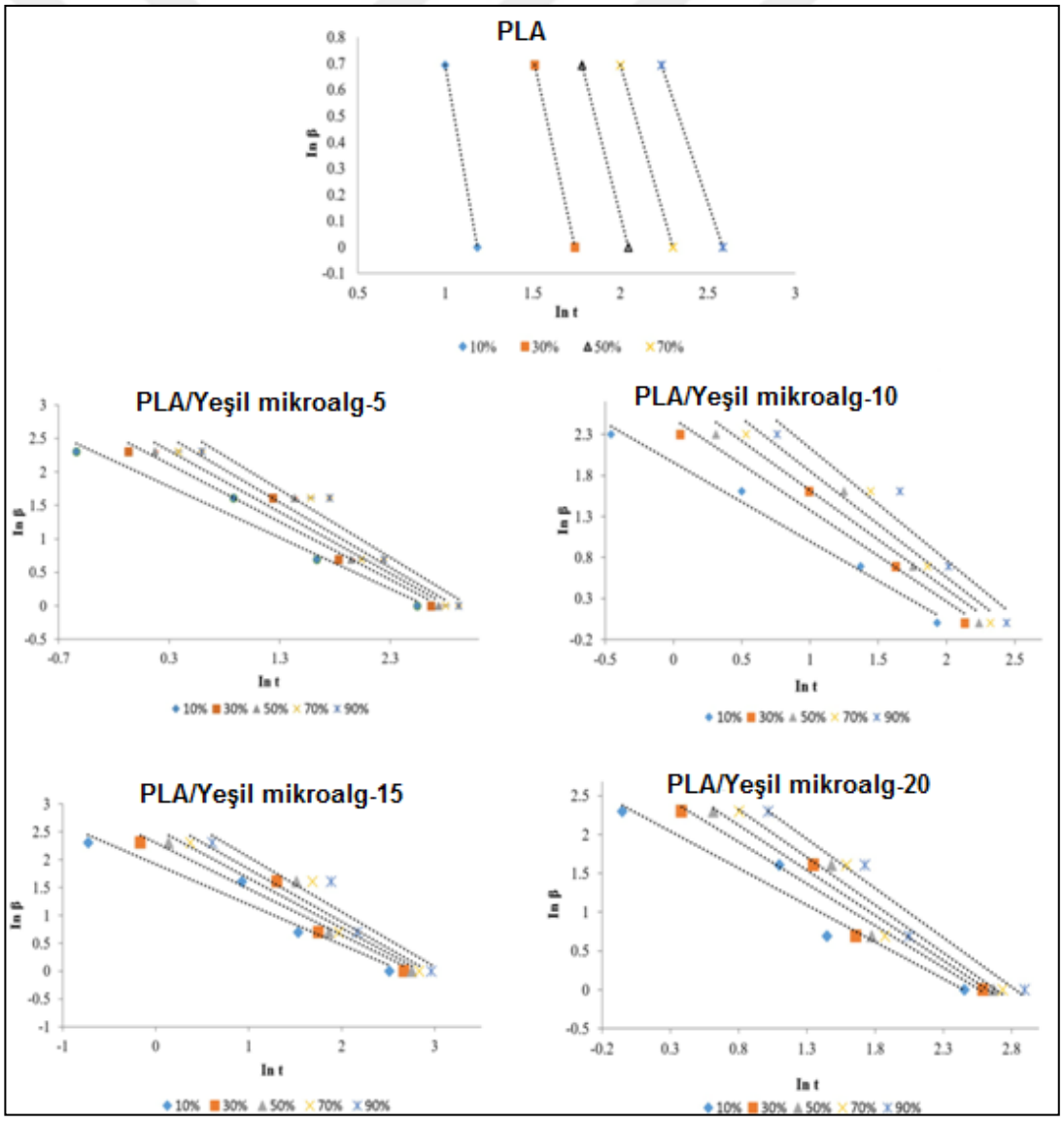
$$\ln Z+n\cdot\ln t=\ln K(T)-m\cdot\ln\beta \qquad (4.7)$$

Eşitlik (4.7) aşağıdaki şekilde de ifade edilebilir:

$$\ln\beta=\ln F(T)-\alpha\cdot\ln t \qquad (4.8)$$

burada α = n/m olup Avrami exponenti n'nin Ozawa exponenti m'ye oranıdır.

Kinetik parametre, $F(T) = [K(T)/Z]^{1/m}$, birim zamanda belirli derecede kristaliniteye ulaşmak için gerekli olan soğutma hızıdır ve polimerin kristalizasyon hızı hakkında bilgi verir (Ge ve diğ., 2010) F(T)'nin düşük değerler alması izotermal olmayan şartlar altında yüksek bir kristalizasyon hızı anlamına gelmektedir (Huang ve diğ., 2009). Kinetik parametre F(T) ve exponent *α* çizilen eğrilerin sırasıyla kayma noktasında ve eğiminden hesaplanır. Eşitlik (4.8) kullanılarak, ln β'ya karşı ln t'nin grafik elde edilmesiyle elde edilen birleştirilmiş Avrami-Ozawa eğrileri Şekil 4.59'da gösterilmektedir. Şekil 4.59'dan görüleceği üzere elde edilen grafiklerin lineer olması birleştirilmiş Avrami-Ozawa kinetik yaklaşımının PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği için daha etkin bir yöntem olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.59. PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafikleri

Verilen herhangi bir relatif kristalinitede elde edilen F(T) ve *α* değerleri Tablo 4.7'de gösterilmiştir. Tablo 4.7'den görüleceği üzere, *α* değeri saf PLA için 3,75 – 1,97 ve PLA/yeşil mikro alg kompozitleri içinse 0,72 – 1,36 arasında değişmektedir. Elde edilen bu sayısal değerlerden, yeşil mikro alg ilavesi ile PLA'nın kristalizasyon modunun değiştiği söylenebilir. Hem saf PLA hem de tüm kompozitlerde relatif kristalinitenin artmasıyla birlikte F(T) de yavaşça artmıştır. Bununla birlikte, verilen herhangi bir relatif kristalinite derecesinde yeşil mikro alg yükleme oranından bağımsız olarak PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin saf PLA ile kıyaslandığında daha düşük F(T) değerlerine sahip olduğu görülmektedir. PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin düşük F(T) değerlerine sahip olması saf PLA'dan daha yüksek bir eriyik kristalizasyon hızına sahip olduğunu ifade etmektedir.

Tablo 4.7. PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitleri için elde edilen birleştirilmiş Avrami-Ozawa kinetik parametreleri

Örnek	X(t) (%)	*α*	F(T)
PLA	10	3,75	4,45
	30	3,02	5,27
	50	2,61	5,35
	70	2,31	5,31
	90	1,97	5,10
PLA/yeşil mikro alg - 5	10	0,76	2,01
	30	0,86	2,37
	50	0,91	2,58
	70	0,97	2,80
	90	1,00	3,04
PLA/ yeşil mikro alg - 10	10	0,96	1,95
	30	1,11	2,48
	50	1,20	2,82
	70	1,29	3,14
	90	1,36	3,50
PLA/ yeşil mikro alg - 15	10	0,72	1,91
	30	0,82	2,30
	50	0,89	2,55
	70	0,95	2,77
	90	0,98	3,03
PLA/ yeşil mikro alg - 20	10	0,95	2,32
	30	1,07	2,76
	50	1,16	3,05
	70	1,23	3,31
	90	1,27	3,59

Yeşil mikro alglerin PLA için çekirdeklenme aktivitesini belirlemek için Dobreva ve Gutzow metodu kullanılmıştır. Bu modelde "çekirdeklenme aktivitesi" olarak tanımlanan φ herhangi bir katkı maddesinin çekirdeklenme ajan etkisini ölçmek için kullanılmaktadır (Dobreva, 1993):

$$\varphi=\frac{B^{*}}{B} \tag{4.9}$$

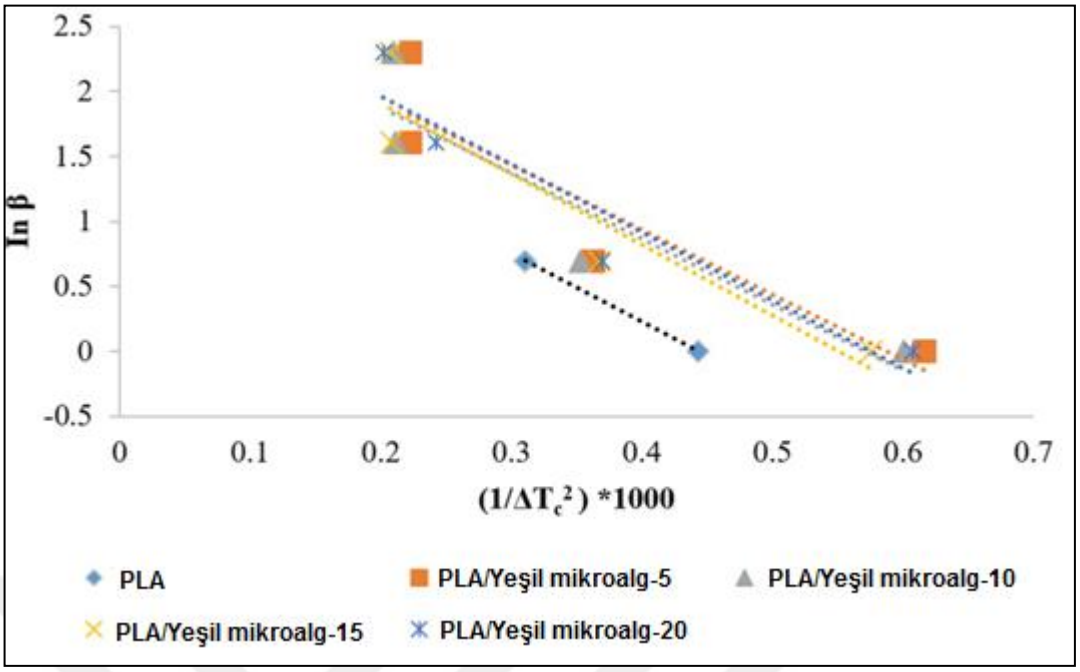
burada, B^{*} ve B sırasıyla heterojen ve homojen ortam parametreleridir. Eğer katkı maddeleri bir çekirdeklenme ajanı gibi davranmazlarsa φ değeri 1 olacaktır; aksi takdirde bu değer sıfıra yaklaşacaktır (Papageorgiou ve diğ., 2010). B parametresi Eşitlik (4.10)'daki gibi tanımlanmaktadır:

$$B=\frac{\omega\sigma^{3}V_{m}^{2}}{3nk_{B}T_{m}^{0}\Delta S_{m}^{2}} \tag{4.10}$$

burada w geometrik faktör, σ ise spesifik enerjidir. V_m kristallenen maddenin molar hacmi, n Avrami üsteli, k_B Boltzman sabiti, ΔS_m erime entropisi ve T_m° ise denge erime sıcaklığıdır. Bununla birlikte, B parametresi deneysel veriler ile Eşitlik (4.11) kullanılarak da elde edilebilir:

$$\ln\beta=C-\frac{B}{\Delta T_{c}^{2}} \tag{4.11}$$

burada β soğutma hızını, C bir sabiti ve ΔT_c (T_m-T_c) ise aşırı soğutmayı temsil etmektedir. Eşitlik (4.11)'den, ln β*'ya* karşı $1/\Delta T_c^{2}$ grafik edilirse B ve B^{*} parametreleri hesaplanabilir. Elde edilen grafiklerin eğiminden (Şekil 4.60) PLA için B değeri ve PLA/yeşil mikro alg kompozitleri içinse B^{*} değerleri elde edilir. B, B* ve B*/B değerleri Tablo 4.8'de özetlenmiştir. Tablo 4.8'den görüleceği gibi, PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin B*/B değeri sıfıra yaklaşmaktadır. Bu durum, yeşil mikro alglerin PLA için etkin bir çekirdeklenme ajanı gibi davrandıklarını göstermektedir.



Şekil 4.60. PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin çekirdeklenme aktivitesi grafikleri

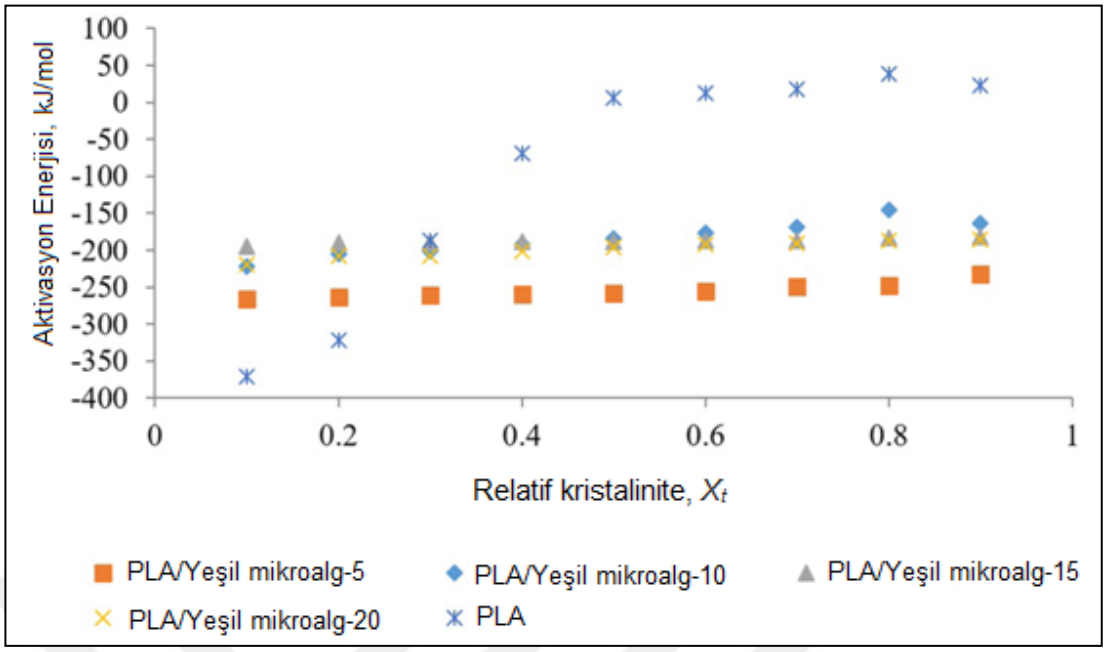
Tablo 4.8. PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin çekirdeklenme aktivitesi

Örnek	B	B^*	B^*/B
PLA	5.24	-	-
PLA/yeşil mikro alg - 5	-	2,72	0,52
PLA/yeşil mikro alg - 10	-	2,80	0,53
PLA/yeşil mikro alg - 15	-	2,91	0,55
PLA/yeşil mikro alg - 20	-	3,33	0,63

Bu tez çalışması kapsamında PLA ve yeşil mikro alg içeren PLA kompozitlerinin aktivasyon enerjileri 0,1-1 aralığında değişen relatif kristalinite derecelerinde Friedman yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Friedman eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)_{X,t} = C - \frac{\Delta E_{X,t}}{RT_{X,t}} \qquad (4.12)$$

burada dX_t/dt verilen bir relatif kristalinite (X_t) değeri için zamanın bir fonksiyonu olarak anlık kristalizasyon hızı; R üniversal gaz sabiti; C bir sabit ve $\Delta E_{X,t}$ ise X_t'nin belirli bir değeri için prosesin etkin enerji bariyeridir. Eşitlik (4.12)'nin sol tarafı $1/T_{X,t}$'ye karşı grafiğe geçirildiğinde eğimi $-\Delta E_X/R$'yi veren lineer doğrular elde edilmelidir. Bu amaç doğrultusunda her bir soğutma hızı için dX_t/dt'ye karşı $1/T_{X,t}$ grafik edilmiştir.



Şekil 4.61. PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitleri için eriyik kristalizasyon boyunca elde edilen relatif kristalinite derecesinin bir fonksiyonu olarak efektif aktivasyon enerjilerinde meydana gelen değişimler

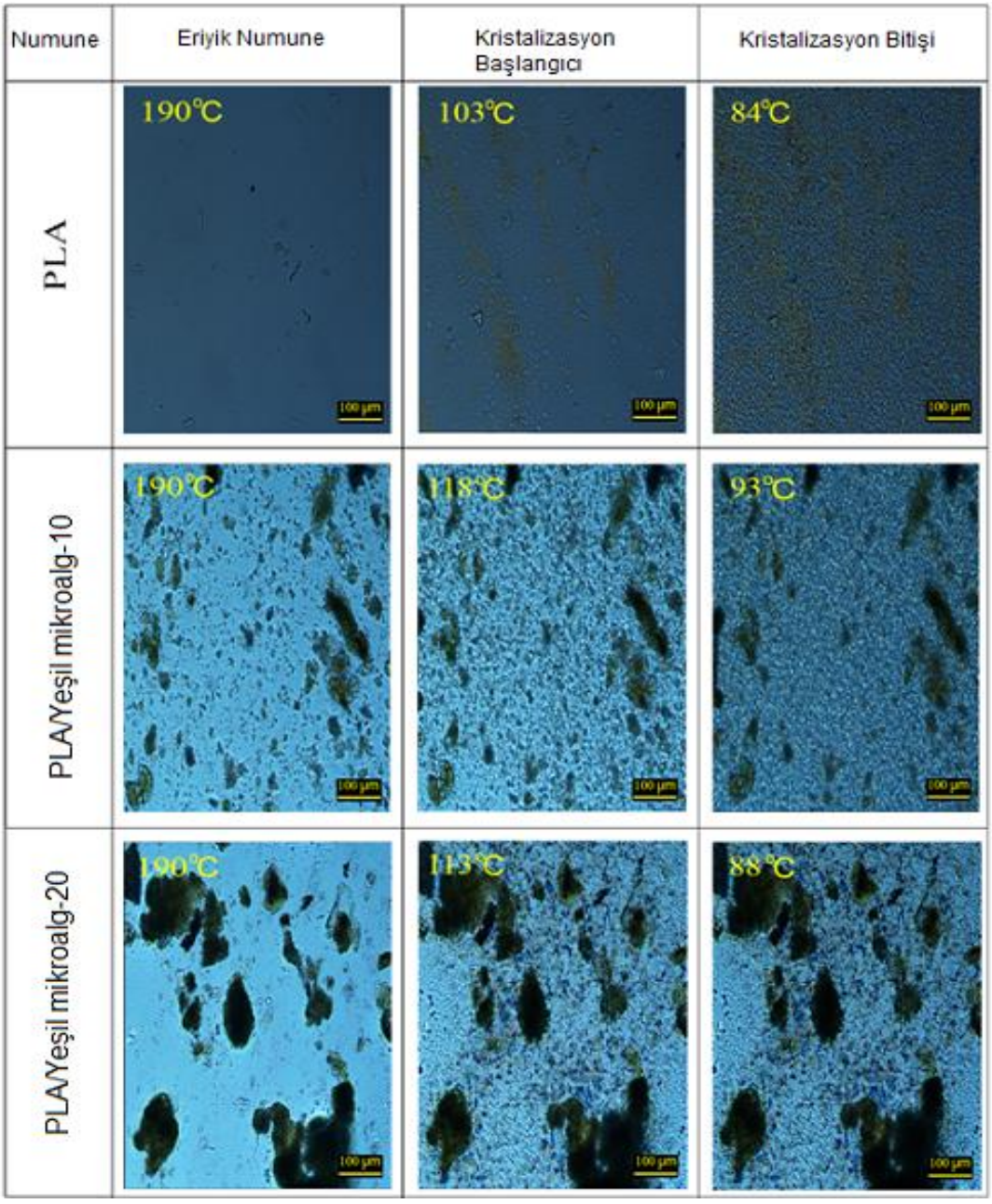
Şekil 4.61'den görüleceği üzere, relatif kristalinitenin artmasıyla birlikte PLA'nın aktivasyon enerjisi de artmaktadır. Benzer bir eğilim PLA/yeşil mikro alg kompozitleri için de geçerli olmakla birlikte aktivasyon enerji değerlerinde meydana gelen artış saf PLA ile kıyaslandığında oldukça düşük kalmıştır. Bu durum, yeşil mikro algler varlığında daha yüksek bir kristalizasyon hızının olduğu anlamına gelmektedir. Bundan dolayı, yeşil mikro alglerin PLA'ya ilavesinin PLA'nın kristalizasyon davranışını iyileştirdiği sonucu çıkartılabilir. Diğer taraftan, saf PLA ile kıyaslandığında kompozitlerin düşük relatif kristalinite değerlerinde daha yüksek aktivasyon enerjisi değerlerine sahip olması yeşil mikro alglerin PLA matrisinde kısmen de olsa topaklanmalarına bağlanabilir.

4.3.3. Polarize optik mikroskop (POM) analiz sonuçları

PLA ve PLA/yeşil mikroalg kompozitlerinin kristal morfolojisini incelemek amacıyla polarize optik mikroskop (POM) analizleri yapılmıştır. PLA ve kütlece %10 ve %20 yeşil mikro alg içeren PLA kompozitlerinin izotermal olmayan optik mikrografikleri elde edilirken örnekler 190˚C'den 1˚C/dk soğutma hızıyla DSC analizlerinden elde edilen kristalizasyon bitiş sıcaklığına soğutulmuşlardır (Şekil 4.62).

Saf PLA'nın optik mikrografisi temiz ve uniform bir eriyiği gösterirken, diğer taraftan yeşil mikroalglerin ki kristalizasyon başlamadan önce mikro boyutta agregatların

varlığını göstermektedir. PLA matrisinde yeşil mikro alg konsantrasyonu arttıkça aglomerasyonun da arttığı görülmektedir. Şekil 4.62'den görüldüğü üzere saf PLA 103˚C'de kristallenmeye başlamakta ve kristalizasyon prosesi 84˚C'de tamamlanmaktadır.



Şekil 4.62. PLA ve PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin sferulit morfolojisi

PLA'ya yeşil mikroalgin eklenmesinden sonra, primer çekirdeklenme alanlarının sayısında bir artışla birlikte PLA'nın kristallenme hızında bir artış elde edildiği görülmektedir. Soğutma esnasında yeşil mikro alg varlığında PLA'nın kristalizasyon başlangıç sıcaklığının yüksek değerlere kaymıştır. Bununla birlikte, %10 yeşil mikro

içeren PLA kompozitinde saf PLA ile kıyaslandığında çekirdeklenme yoğunluğu da artmıştır. Diğer taraftan, yeşil mikro alg yükleme oranının artmasıyla birlikte PLA matrisinde yeşil mikro alglerin heterojen dağılımından dolayı çekirdeklenme yoğunluğu önemli derecede azalmıştır. Yeşil mikro aglerin düşük yükleme oranlarında arayüzeyin artan yüzey alanında daha fazla kristalin çekirdeklendiği ve büyüdüğü elde edilmiştir. Literatürde de benzer sonuçlar raporlanmış ve polimer matrisinde iyi dağılmış parçacıkların kristalizasyon hızı lehine olduğu bildirilmiştir (Pei ve diğ., 2010).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında; alg üretimi, alg yağı asitlerinin üretimi ve alg yağı asitlerinden alg yağı esterleri elde edilmiş incelenen deneysel parametre sonuçları tartışılmıştır. Daha sonra ise PLA ve PLA/alg yağı ve PLA/alg yağı esterlerinin ısıl, mekanik, reolojik ve morfolojik özellikleri derinlemesine tartışılmıştır. Tez çalışmasının üçüncü ve son kısmında ise yağı alınmış atık halindeki mikro algler içeren PLA kompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği incelenmiştir. Bu kısımda ayrıca, kompozitlerin sferulitik morfolojileri POM ile incelenmiştir.

Tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıdaki maddeler halinde özetlenebilir:

- Yapılan araştırmalar sonucunda en yüksek serbest yağ asidi dönüşümü TMP ve Bütanol varlığında optimum koşullarda gerçekleşen reaksiyonlarda sırasıyla %93 ve %85 elde edilmiştir. Palmitil alkol ve etilen glikol varlığında ise en yüksek dönüşümler sırası ile %78 ve %80 olarak belirlenmiştir. Novozyme 435 tutuklu lipazı TMP ve bütanol varlığında serbest yağ asidi esterleşme reaksiyonunda daha uygun olduğu belirlenmiştir.
- Dikey kuvvet analiz sonuçları, alg yağı ve alg yağı esterleri ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının eriyik viskozitelerinin genellikle saf PLA ile kıyaslandığında daha düşük değerler sergilediğini göstermiştir.
- Çekme ve Izod darbe test sonuçlarından, plastikleştirici türünden bağımsız olarak saf PLA'ya hem alg yağının hem de alg yağı esterlerinin ilavesi ile birlikte akma dayanımı ve E-modülü değerlerinin azaldığı, ancak kopmada %-uzama ve Izod darbe dayanımı değerlerinin ise arttığı tespit edilmiştir. Elde edilen bulgular, etilen glikol-alg yağı esterinin plastifiyan etkisinin diğer plastikleştiricilerden daha fazla olduğunu göstermiştir.
- Plastikleştirici türünden bağımsız olarak plastikleştirilmiş PLA karışımlarının depo modülü değerlerinin saf PLA'dan daha düşük olduğu ve plastikleştiriciler varlığında PLA'nın camsı geçiş sıcaklığının düşük değerler sergilediği DMA analiz sonuçlarından elde edilmiştir.
- SEM analiz sonuçlarından, plastikleştirici yükleme oranından bağımsız olarak plastikleştiricilerin %10 yükleme oranında PLA matrisinde küresel sıvı damlacıklar

halinde homojen bir şekilde dağıldıkları ve PLA ile kısmen karışabilir oldukları, bununla birlikte, plastikleştirici yükleme oranının %10'dan %15'e çıkarılmasıyla birlikte, hem alg yağının hem de alg yağı esterlerinin PLA ile karışabilirliğinin azaldığı tespit edilmiştir.

- DSC analiz sonuçları, hem alg yağı hem de alg yağı esterlerinin PLA'nın camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğü ve ayrıca kristalizasyon başlangıç sıcaklığını düşük sıcaklıklara kaydırarak PLA'nın kristalizasyon hızını artırdığını göstermiştir.
- TGA analiz sonuçlarından alg yağı ve alg yağı esterlerinin eriyik harmanlama prosesi esnasında bozunmadan kaldıkları ve plastikleştiriciler varlığında PLA'nın bozunma sıcaklık aralığının genişlediği ve tamamen bozunmasının nispeten de olsa daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmüştür.
- Plastikleştirilmiş PLA karışımlarının kompleks viskozite değerlerinin saf PLA ile kıyaslandığında oldukça düşük değerler sergilediği reoloji testlerinden elde edilmiştir. Plastikleştirici ilavesinin PLA zincirlerinin hareketliliğine katkıda bulunmasından dolayı kompleks viskozite değerleri azalmıştır.
- PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği DSC ile ve sferulitik morfolojisi ise POM analizleri ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar yeşil mikro alglerin PLA için bir çekirdeklenme ajanı gibi davranarak soğutma esnasında kristalizasyon başlangıç sıcaklığını yüksek değerlere kaydırdığını göstermiştir. Avrami kinetik modelinden elde edilen veriler örneklerin birincil kristallenmesinin genellikle iki boyutlu olduğunu göstermiştir. Doğrusallıktan sapmalar olduğu için Ozawa modeli PLA/yeşil mikro alg kompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğine uygulanamamıştır. Birleştirilmiş Avrami-Ozawa sonuçları PLA/yeşil mikro alglerin eriyik kristalizasyon hızının saf PLA'dan daha yüksek olduğunu göstermiştir. PLA'nın çekirdeklenme için gerekli aktivasyon enerjisi yeşil mikro alglerin ilavesi ile özellikle yüksek relatif kristalinite derecelerinde azalmıştır. Genel bir yorum yapılacak olursa, PLA'ya yeşil mikro alg ilavesi PLA'nın kristalizasyon prosesini hızlandırmıştır. Diğer taraftan, yeşil mikro alglerin yüksek yükleme oranlarında PLA matrisi içinde topaklanmaları PLA zincir segmentlerinin yeniden organize olmalarını engellediği tespit edilmiştir. POM analiz sonuçları yeşil mikro alglerin düşük yükleme oranlarında hem saf PLA hem de %20 yeşil mikro alg içeren PLA kompozitlerine kıyasla daha yüksek çekirdeklenme yoğunluğuna sahip olduğunu göstermiştir.

Tez çalışmasının çıktıları daha yaşanılabilir çevre dostu malzemelerin geliştirilmesi açısından oldukça önem arz etmektedir. Alg yağı ve alg yağı esterleri toksik olmamasından dolayı PLA'nın ambalaj sektöründe kullanım alanının genişlemesine

katkıda bulunma potansiyeli oldukça yüksektir. Tez çalışmasının devamı niteliğinde yapılabilecek çalışmalar arasında, alg yağı ve alg yağı esterlerinin PLA'nın kristalizasyon kinetiğine etkilerinin incelenmesi ve doğal elyaflar ile takviye edilmiş ve alg yağı ve alg yağı esterleri ile plastikleştirilmiş PLA kompozitilerinin otomotiv sektörüne yönelik çalışmaları sayılabilir.

KAYNAKLAR

Avrami M., Kinetics of Phase Change. I General Theory, J. Chem. Phys., 1939, 7, 1103-1113.

Avrami M., Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei, J. Chem. Phys., 1940, 8, 212-225.

Akerman CO, Hagström AEV, Mollaahmad MA, Karlsson S, Hatti-Kaul R., Biolubricant synthesis using immobilised lipase: Process optimisation of trimethylolpropane oleate production, Process Biochem., 2011, 46, 2225–2231, DOI: 10.1016/j.procbio.2011.08.006.

Amaro H. M., Guedes A. C., Malcata F. X., Advances and perspectives in using microalgae to produce biodiesel, *Applied Energy,* 2011, **88**, 3402–3410, DOI:10.1016/j.apenergy.2010.12.014.

Anderson K. S., Lim S. H., Hillmyer M. A., Toughening of Polylactide by Melt Blending with Linear Low-Density Polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **89**, 3757–3768, DOI: 10.1002/app.124622003.

Auras R., Harte B., Selke S., An overview of polylactides as packaging materials, *Macromol Biosci.*, 2004, **4**, 835–864, DOI: 10.1002/mabi.200400043.

Baiardo, M., Frisoni, G., Scandola, M., Rimelen, M., Lips, D., Ruffieux, K., Wintermantel, E., Thermal and Mechanical Properties of Plasticized Poly(L-lactic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **90**, 1731-1738.

Benemann J., Oswald W., Final report to the US Department of Energy, Grant No. DEFG22-93PC93204, Pittsburgh Energy Technology Center, USA, 1996.

Bero M., Kasperezyk J., Jedlinski ZJ, Coordination polymerization of lactides. 1. Structure determination of obtained polymers, *Makromol Chem*, 1990, **191**, 2287–2296.

Bondioli, P., Della Bella, L., Manglaviti, A., Synthesis of biolubricants with high viscosity and high oxidation stability, 2003, *OCL*, **10**, 150-154.

Bondioli, P., The Preparation of Fatty Acid Esters by Means of Catalytic Reactions, *Topics in Catalysis*, 2004, **27**, 77-81.

Brennan L., Owende, P., Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, **14**, 557–577, DOI:10.1016/j.rser.2009.10.009.

Burgos N., Martino V. P., Jiménez A.: Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid, Polymer Degradation and Stability, 2013, **98**, 651-658, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.11.009.

Burgos N., Tolaguera D., Fiori S., Jiménez A., Synthesis and Characterization of Lactic Acid Oligomers: Evaluation of Performance as Poly(Lactic Acid) Plasticizers, *Journal of Polymers and the Environment,* 2014, **22**, 227–235, DOI:10.1007/s10924-013-0628-5.

Carlozzi P., Buccioni A., Minieri S., Pushparaj B., Piccardi R., Ena A., Pintucci C., (2010). Production of bio-fuels (hydrogen and lipids) through a photofermentation process. *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 3115–3120, DOI:10.1016/j.biortech.2009.12.049.

Chamberlain B. M., Jazdzewski B. A., Pink M., Hillmyer M. A., Tolman W. B. Controlled Polymerization ofdl-Lactide and ε-Caprolactone by Structurally Well-Defined Alkoxo-Bridged Di- and Triyttrium(III) Complexes*, Macromolecules,* 2000, **33**, 3970-3977, DOI:10.1021/ma0000834.

Charpe T. W., Rathod, V. K., Biodiesel production using waste frying oil, *Waste Management,* 2011, **31**, 85–90. DOI:10.1016/j.wasman.2010.09.003.

Chen G.-X., Kim H.-S., Kim E.-S., Yoon J.-S., Synthesis of high-molecular-weight poly(l-lactic acid) through the direct condensation polymerization of l-lactic acid in bulk state, *European Polymer Journal,* 2006, **42**, 468–472, DOI:10.1016/j.eurpolymj.2005.07.022

Chen C. Y., Yeh K.-L., Aisyah R., Lee D.-J., Chang J.-S., Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review, *Bioresource Technology*, 2011, **102**, 71–81, DOI:10.1016/j.biortech.2010.06.159.

Chisti Y., Biodiesel from microalgae, *Biotechnology Advances*, 2007, **25**, 294–306. DOI:10.1016/j.biotechadv.2007.02.001.

Cho J., Baratiana S., Kim J., Yeh F., Hsiao B. S., Runt J., Crystallization and structure formation of poly(L-lactide-co-meso-lactide) random copolymers: a time-resolved wide- and small-angle X-ray scattering study, 2003, *Polymer*, **44**, 711–717.

Chu M.J., Wu T. M., Isothermal Crystallization Kinetics of Poly(Lactic Acid)/ Montmorillonite Nanocomposites, *Experimental Analysis of Nano and Engineering Materials and Structures,* 2007, 827–828, DOI:10.1007/978-1-4020-6239-1_411.

Coltelli M. B., Maggiore I. D., Bertoldo M., Signori F., Bronco,S., Ciardelli F., Poly(lactic acid) properties as a consequence of poly(butylene adipate-co-terephthalate) blending and acetyl tributyl citrate plasticization, *Journal of Applied Polymer Science,* 2008, 110, 1250–1262, DOI:10.1002/app.28512.

Courgneau C., Domenek S., Guinault A., Avérous L., Ducruet V., Analysis of the Structure-Properties Relationships of Different Multiphase Systems Based on Plasticized Poly(Lactic Acid), *Journal of Polymers and the Environment*, 2011, **19**, 362–371, DOI:10.1007/s10924-011-0285-5.

Darie-Niţă R. N., Vasile C., Irimia A., Lipşa R., Râpă M., Evaluation of some eco-friendly plasticizers for PLA films processing, *Journal of Applied Polymer Science,* 2016, **133**, DOI:10.1002/app.43223.

Datta R., Henry M., Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies — a review, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2006, **81**, 1119–1129, DOI:10.1002/jctb.1486.

Demirbas, A., Progress and recent trends in biodiesel fuels, *Energy Conversion and Management*, 2009, **50**, 14–34, DOI:10.1016/j.enconman.2008.09.001.

Demirbas, A., Use of algae as biofuel sources, *Energy Conversion and Management*, 2010, **51**, 2738–2749, DOI:10.1016/j.enconman.2010.06.010.

Dobreva A., Gutzow I., Activity of substrates in the catalyzed nucleation of glass-forming melts. II. Experimental evidence, *J. Non-Cryst. Solids*, 1993, **162**, 13-25.

Drumright R. E., Gruber P. R., Henton D. E., Polylactic Acid Technology, *Advanced Materials,* 2000, **12**, 1841–1846.

Dubois P., Jacobs C., Jerome R., Teyssie P., Macromolecular engineering of polylactones and polylactides. 4. Mechanism and kinetics of lactide homopolymerization by aluminum isopropoxide, *Macromolecules*, 1991, **24**, 2266–2270.

Fang Q., Hanna M. A., Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers*, Industrial Crops and Products,* 1999, **10**, 47–53.

Gajria A. M., Dave V., Gross R. A., McCarthy S. P., Miscibility and biodegradability of blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl acetate), *Polymer*, 1996, **37**, 437-444.

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

Ge C., Shi L., Yang H., Tang S., Nonisothermal Melt Crystallization Kinetics of Poly(ethylene terephthalate)/Barite Nanocomposites, *Polym. Composite*, 2010, **31**, 1504-1514, DOI: 10.1002/pc.20937.

Ghiya V. P., Dave V., Gross R. A., Mccarthy S. P., Biodegradability of Cellulose Acetate Plasticized with Citrate Esters, *Journal of Macromolecular Science*, 1996, **A33**, 627-638.

Grigale-Soročina, Z., Kalniņš M., Dzene A., Tupureina V., Biodegradable Plasticized Poly (lactic acid) Films, *Materials Sciences and Applied Chemistry*, 2010, 21, 97-103, ISSN 1407-7353.

Grobbelaar J. U., Algal nutrition, Editor: Richmond A., Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology, Oxford: Blackwell, 2004, 97–115.

Gumus S., Ozkoc G., Aytac A., Plasticized and Unplasticized PLA/Organoclay Nanocomposites: Short and Lonf-Term Thermal Properties, Morphology, and Nonisothermal Crystallization Behavior, *J. Appl. Polym .Sci.*, 2012, **123**, 2837-48.

Halim, R., Gladman, B., Danquah, M. K., & Webley, P. A.), Oil extraction from microalgae for biodiesel production, *Bioresource Technology,* 2011, ***102****, 178–185.*doi:10.1016/j.biortech.2010.06.136.

Hansen, C. M., Polymer additives and solubility parameters, *Progress in Organic Coatings*, 2004, **51**, 109–112, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2004.05.003.

Harte I., Birkinshaw C., Jones E., Kennedy J., DeBarra E., The effect of citrate esters plasticizers on the thermal and mechanical properties of poly(DL-lactide), *J. Appl. Polym.* Sci., 2012, DOI: 10.1002/app.37600.

Hartmann M. H., High MolecularWeight Polylactic Acid Polymers, *Biopolymers from Renewable Resources*, 1st edition, D. L. Kaplan, Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin 1998, 367–411.

Harun R., Singh M., Forde G. M., Danquah M. K., Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products, *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 2010, **14**, 1037–1047, DOI:10.1016/j.rser.2009.11.004.

Huang J., Lisowski M. S., Runt J., Hall E. S., Kean R. T., Buehler N., Lin J.S., Crystallization and microstructure of poly(l-lactide-co-meso-lactide) copolymers, *Macromolecules,* 1998, **31**, 2593–2599.

Huang J. W., Hung Y. C., Wen Y. L., Kang C. C., Yeh M. Y., Polylactide/nano- and micro-scale silica composite film. II. Melting behaviour and cold crystallization, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **112**, 3149–3156, DOI 10.1002/app.29699.

Ikada Y., Tsuji H., Biodegradable polyesters for medical and ecological applications, *Macromolecular Rapid Communications,* 2000, **21**, 117–132.

Jeziorny A., Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c., *Polymer*, 1978, **19**, 1142-1144.

Jiang X. L., Luo S. J., Sun K., Chen X. D., Effect of nucleating agents on crystallization kinetics of PET, *Express Polym. Lett.*, 2007, **4**, 245-251.

Ke T., Sun X. (2003), *Melting behavior and crystallization kinetics of starch and poly(lactic acid) composites. Journal of Applied Polymer Science, 89(5), 1203–1210.*doi:10.1002/app.12162.

Khan M. I., Shin J. H., Kim J. D., The promising future of microalgae: current status, challenges, and optimization of a sustainable and renewable industry for biofuels, feed, and other products, *Microbial Cell Factories,* 2018, 17, DOI:10.1186/s12934-018-0879-x.

Kim Y.-H., Choi Y.-K., Park J., Lee S., Yang Y.-H., Kim H. J., Park T.J., Kim Y.H., Lee S. H., Ionic liquid-mediated extraction of lipids from algal biomass, *Bioresource Technology,* 2012, 109, 312–315, DOI:10.1016/j.biortech.2011.04.064.

Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 6, 3rd ed., Wiley and Sons, NY, 170, 1986.

Kowalski A., Duda A., Penczek S., Kinetics and Mechanism of Cyclic Esters Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate. Polymerization of L,L-Dilactide, *Macromolecules,* DOI:10.1021/ma000125o.

Kricheldorf H. R., Kreiser-Saunders I., Jürgens C., Wolter D., Polylactides - synthesis, characterization and medical application, Macromol. Symp., 1996, 103, 85-102.

Kricheldorf H. R., Serra A., Polylactones 6. Influence of various metal salts on the optical purity of poly(l-lactide), Polym Bulletin, 1985, 14, 497–502.

Kricheldorf HR, Lee SR. Polylactones. 32. High-molecular-weight polylactides by ring-opening polymerization with dibutylmagnesium or butylmagnesium chloride, *Polyme*r 1995, 36, 2995–3003.

Kodal M., Plastikleştirilmiş poli(laktik asit) temelli nanokompozitlerin fiziksel özellikleri ve kristalizasyon davranışının incelenmesi, Doktora tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 10059926.

Kolstad J. J., Crystallization kinetics of poly(L-lactide-co-meso-lactide), *Journal of Applied Polymer Science, 1996*, 62(7), 1079-1091.

Kulinski Z., Piorkowska E., Crystallization, structure and properties of plasticized poly(L-lactide), *Polymer*, 2005, **46**, 10290-10300

Labrecque L. V., Kumar R. A., Davé V., Gross R. A., McCarthy S. P., Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, DOI::10.1002/(sici)1097-4628(19971121)66:8<1507::aid-app11>3.0.co;2-0.

Lee J. H., Jeong Y. G., Preparation and characterization of nanocomposites based on polylactides tethered with polyhedral oligomeric silsesquioxanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, **115**, 1039-1046.

Lee J. H., Jeong Y. G., Preparation and crystallization behavior of polylactide nanocomposites reinforced with POSS-modified montmorillonite, *Fiber Polym.*, 2011, **12**, 180-189.

Li H., Huneault M. A., Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid), *Polymer*, 2007, **48**, 6855-6866.

Li, X., Guo, W., Zhou, Q., Xu, S., Wu, C., Non-isothermal Crystallization Kinetics of Poly (Ethylene Terephthalate)/Grafted Carbon Black Composite, 2007, *Polymer Bulletin*, **59**, 685-697.

Li Y., Wang Y., Liu L., Han L., Xiang F., Zhou Z., Crystallization improvement of poly(L-lactide) induced by functionalized multiwalled carbon nanotubes, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 2009, **47**, 326-339.

Li M., Hu D., Wang Y., Shen C., Nonisothermal crystallization kinetics of poly(lactic acid) formulations comprising talc with poly(ethylene glycol), *Polymer Engineering & Science,* 2010, 50, 2298–2305, DOI:10.1002/pen.21755.

Li Y., Lian S., Tong D., Song R., Yang W., Fan Y., Qing R., Hu, C., One-step production of biodiesel from Nannochloropsis sp. on solid base Mg–Zr catalyst, *Applied Energy,* 2011, *88, 3313–3317,* DOI:10.1016/j.apenergy.2010.12.057.

Lin Y., Tu Y., Wan T., Poly(Ester-Co-Ether) as a Potential“Green”Plasticizer for Poly(Lactic Acid), 2nd International Conference on Green Materials and Environmental Engineering (GMEE 2015).

Liu T., Mo Z., Wang S., Zhang H., Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone), *Polym. Eng. Sci.,* 1997, **37**, 568-575.

Liu H., Xie,T., Ou Y., Fang X., Yang G., Dynamic Rheological Properties of Polypropylene/Polyamide-6 Blends Modified with a Maleated Thermoplastic Elastomer, *Polymer Journal*, 2004, **36**, 754-760.

Liu H., Zhang J., Research progress in toughening modification of poly(lactic aci*d, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics,* 2011, **49**, 1051–1083, DOI:10.1002/polb.22283.

Liu T., Yu X., Yu F., Zhao X., Lu A., Wang J., Wang X.,Liu, T., Isothermal Crystallization Kinetics of Fiber/Polylactic Acid Composites and Morphology, *Polymer-Plastics Technology and Engineering,* 2012, **51**, 597–604.doi:10.1080/03602559.2012.659309.

Ljungberg N., Wesslén B., The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly(lactic acid), *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, **86**, 1227-1234.

Ljungberg N., Wesslén B., Tributyl citrate oligomers as plasticizers for poly (lactic acid): thermo-mechanical film properties and aging, *Polymer*, 2003, **44**, 7679–7688, DOI:10.1016/j.polymer.2003.09.055.

Ljungberg N., Andersson T., Wesslen B., Film Extrusion and Film Weldability of Poly(lactic acid) Plasticized with Triacetine and Tributyl Citrate, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **88**, 3239-3247.

Ljungberg N., Wesslén B., Preparation and Properties of Plasticized Poly(lactic acid) Films, *Biomacromolecules*, 2005, **6**, 1789–1796, DOI:10.1021/bm050098f.

Lunt, J., Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, **59**, 145–152.

Madhavan N. K., Nair N. R., John R. P., An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresource Technology,* DOI:10.1016/j.biortech.2010.05.092.

Maharana T., Mohanty B., Negi Y.S., Melt–solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability, *Progress in Polymer Science*, DOI:10.1016/j.progpolymsci.2008.10.001.

Maiza M., Benaniba M. T., Quintard G., Massardier-Nageotte V., Biobased additive plasticizing Polylactic acid (PLA), *Polímeros,* 2015, 25, 581–590, DOI:10.1590/0104-1428.1986.

Martin N. O., Avérous L., Poly(lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, *Polymer*, 2011, **42**, 6209-6219.

Martino V. P., Ruseckaite R. A., Jiménez A., Thermal and mechanical characterization of plasticized poly (L-lactide-co-D,L-lactide) films for food packaging, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* 2006, DOI:10.1007/s10973-006-7897-3.

Martino V. P, Jiménez A., Ruseckaite R. A., Processing and Characterization of Poly(lactic acid) Films Plasticized with Commercial Adipates, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, DOI:10.1002/app.29784.

Mata T. M., Martins A. A., Caetano,N. S., Microalgae for biodiesel production and other applications: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 2010, 14, 217–232, DOI:10.1016/j.rser.2009.07.020.

Migliaresi C., Cohn D., De Lollis A., Fambri L., Dynamic mechanical and calorimetric analysis of compression-molded PLLA of different molecular weights: Effect of thermal treatments, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1991, **43**, 83-95.

Miyata T., Masuko T., Crystallization behaviour of poly(l-lactide), *Polymer*, 1998, 39(22), 5515–5521.

Murariu M., Da Silva Ferreira A., Alexandre M., Dubois, P., Polylactide (PLA) designed with desired end-use properties: 1. PLA compositions with low molecular weight ester-like plasticizers and related performances, *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, **19**, 636–646, DOI: 10.1002/pat.1131.

Nieuwenhuis J., Synthesis of polylactides, polyglycolides and their copolymers, *Clinical Material*s, 1992, **10**, 59–67.

Ou X., Cakmak, M., X-Ray Studies of Structural Development During Sequential and Simultaneous Biaxial Stretching of Polylactic Acid Film, *ANTEC 2003*, Nashville, TN 2003, 1701–1705.

Ozawa T., Kinetics of non-isothermal crystallization, *Polymer*, 1971, **12**, 150-158.

Ozkurt I., Qualifying of safflower and algae for energy, *Energy Educ Sci Tec*h., 2009, 23, 145–151.

Papageorgiou G. Z., Achilias D. S., Nanaki S., Beslikas T., Bikiaris D., PLA nanocomposites: Effect of filler type on non-isothermal crystallization, *Thermochim. Acta*, 2010, **511**, 129-139.

Papageorgiou G. Z., Achilias DS., Bikiaris D. N., Karayannidis G. P., Crystallization kinetics and nucleation activity of filler in polypropylene/surface-treated SiO_2 nanocomposites, *Thermochim. Acta*, 2005, **427**, 117-128.

Park J. B. K., Craggs R. J., Shilton A. N., Wastewater treatment high rate algal ponds for biofuel production, *Bioresource Technology,* 2011, **102**, 35–42, DOI:10.1016/j.biortech.2010.06.158.

Pei A., Zhou Q., Berglund L. A., Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly(L-lactide) (PLLA) – Crystallization and mechanical property effects, *Composites Science and Technology*, 2010, **70**, 815-821, DOI:10.1016/j.compscitech.2010.01.018.

Penczec S., Duda A., Szymanski R., Biela T., What we have learned from cyclic esters polymerization, *Macromol Symp*, 2000, **153**, 1–15.

Perego G., Cella G. D., Bastioli C., Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties, *Polymer*, 1996, **59**, 37-43.

PlasticsEurope, Plastics – the Facts 2018. An analysis of European plastics production, demand and waste data, https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf, (Ziyaret tarihi: 06.06.2019).

Pragya N., Pandey K. K., Sahoo P. K., A review on harvesting, oil extraction and biofuels production technologies from microalgae, *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 2013, **24**, 159–171, DOI:10.1016/j.rser.2013.03.034.

Rawat I., Ranjith Kumar, R., Mutanda T., Bux F., Dual role of microalgae: Phycoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production, *Applied Energy,* 2011, **88**, 3411–3424, DOI:10.1016/j.apenergy.2010.11.025.

Ren M., Song J., Zhao Q., Li Y., Chen Q., Zhang H., Mo Z., Primary and secondary crystallization kinetic analysis of nylon 1212, *Polym. Int.*, 2004, **53**, 1658-1665.

Ren Z., Dong L., Yang Y., Dynamic mechanical and thermal properties of plasticized poly(lactic acid), *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **101**, 1583-1590.

Sajkiewicza, P., Carpaneto, L., Wasiak, A., Application of the Ozawa model to non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, 2001, **42**, 5365–5370.

Salimon J., Salih N., Yousif E., Chemically modified biolubricant basestocks from epoxidized oleic acid: Improved low temperature properties and oxidative stability, *Journal of Saudi ChemicalSociety*, 2011, **15**, 195–201.

Sheth M., Kumar R. A., Dave V., Gross R. A., McCarthy S. P., Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol), *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, **66**, 1495-1505.

Shi N., Dou Q., Non-isothermal cold crystallization kinetics of poly(lactic acid)/ poly(butylene adipate-co-terephthalate)/treated calcium carbonate composites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, **119**, 635-642.

Signori F., Coltelli M. B., Bronco S., Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing, *Polym. Degrad. Stabil.*, 2009, **94**, 74-82.

Simanke A. G, de Azeredo A. P, de Lemos C., Mauler R. S., Influence of nucleating agent on the crystallization kinetics and morphology of polypropylene, *Polimeros*, 2016, **26**, 152-160, DOI:10.1590/0104-1428.2053.

Sinclair R. G., The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, 1996, **A33**, 585-597.

Sungsanit K., Kao N., Bhattacharya S. N., Properties of linear poly(lactic acid)/polyethylene glycol blends, *Polymer Engineering & Science*, DOI:10.1002/pen.22052.

Spassky N., Ring-opening polymerization, *Rapra Review Reports*, 1995, 8(1), 1–29.

Stolt M., Södergård, Use of Monocarboxylic Iron Derivatives in the Ring-Opening Polymerization ofl-Lactide*, Macromolecules,* DOI:10.1021/ma9902753.

Tanzi M. C., Verderio P., Lampugnani M. G., Resnati M., Dejana E., Sturani E., Cytotoxicity of some catalysts commonly used in the synthesis of copolymers for biomedical use, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1994, **5**, 393–396.

Tsuji H., Ikada, Y., Crystallization from the melt of poly(lactide)s with different optical purities and their blends, *Macromolecular Chemistry and Physics,* 1996, **197**, 3483–3499.

Tsuji H., Muramatsu H., Blends of aliphatic polyesters. IV. Morphology, swelling behavior, and surface and bulk properties of blends from hydrophobic poly(L-lactide) and hydrophilic poly(vinyl alcohol), *Journal of Applied Polymer Science,* 2001, **8**1, 2151–2160.

Turan D., Sirin H., Ozkoc G., Effects of POSS particles on the mechanical, thermal, and morphological properties of PLA and plasticised PLA, *J. Appl. Polym Sci.*, 2011, **121**, 1067-1075.

Uduman N., Qi Y., Danquah M. K., Hoadley A. F. A., Marine microalgae flocculation and focused beam reflectance measurement, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **162**, 935–940, doi:10.1016/j.cej.2010.06.046.

Wen Z., Johnson M.B., Microalgae as a feedstock for biofuel production, Virginia Cooperative Extension Publication, ⟨http://pubs.ext.vt.edu/422/442-886/ 442-886_pdf.pdf⟩; 2009, 442-886, (Ziyaret tarihi: 30.05.2019).

Xiao H., Lu W., Yeh J. T., Effect of plasticizer on the crystallization behavior of poly(lactic acid), *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **113**, 112-121.

Xiao L., Wang B., Yang G., Gauthier M., Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications, *Biomedical Science, Engineering and Technology*, 2012, DOI:10.5772/23927.

Xu L., (Wim) Brilman D. W. F., Withag J. A. M., Brem G., Kersten S., Assessment of a dry and a wet route for the production of biofuels from microalgae: Energy balance analysis, *Bioresource Technology,* 2011a, 102, 5113–5122, DOI:10.1016/j.biortech.2011.01.066.

Xu Y., Shang S., Huang J., Wan S., Two-stage crystallization kinetics equation and nonisothermal crystallization analyses for PTEG and filled PTEG, *Journal of Material Science,* 2011b, **46**, 4085-4091, DOI:10.1007/s10853-011-5410-2.

Yuan Y., Hu Z., Fu X., Jiang L., Xiao Y., Hu K., Yan P., Lei J., Poly(lactic acid) plasticized by biodegradable glyceryl lactate, *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, **133**, DOI:10.1002/app.43460

Yasuniwa M., Tsubakihara S., Sugimoto Y., Nakafuku C., Thermal analysis of the double-melting behavior of poly(L-lactic acid), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics,* **42**, 25–32.

Yunus R., Lye O. T., Fakhru'l-Razi A., Basri S. A., A simple capillary column GC method for analysis of palm oil-based polyol esters, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2002, **79**, 1075–1080.

Zhang G., Zhang J., Wang S., Shen D., Miscibility and Phase Structure of Binary Blends of Polylactide and Poly(methyl methacrylate), *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2002, DOI:10.1002/polb.10353.

Zhang C., Zhu B., Ji G., Xu Y., Studies on nonisothermal crystallization of ultra-high molecular weight polyethylene in liquid paraffin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **99**, 2782-2788.

Zhao Y., Wang Z., Wang J., Mai H., Yan, B., Yang, F., Direct synthesis of poly(D,L-lactic acid) by melt polycondensation and its application in drug delivery, *Journal of Applied Polymer Science,* DOI:10.1002/app.13354.

Zhizhong S., Weihong G., Yongjun L., Qiuying L., Chifei W., Non-isothermal crystallization kinetics of poly(lactic acid)/modified carbon black composite, *Polym. Bull.*, 2009, **62**, 629-642.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] Mehmet KODAL, Togayhan KUTLUK, Nurcan KAPUCU, Güralp ÖZKOÇ, **Hilal AYDOĞDU**, Alg Yağı ile Plastikleştirilmiş PLA'nın Mekanik, Isıl ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Uluslararası Katılımlı VII. Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, Sözlü Sunum, Eskişehir, Türkiye, Eylül 2018.

[2] **Kodal M.,** Kutluk T., Aydogdu H**.**, Kapucu N., Ozkoc G., Mechanical, thermal, rheological and morphological properties of poly(lactic acid)/butanol-algae oil esters, 35th International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-35), Poster Sunum, Çeşme, Türkiye, Mayıs 2019.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Kocaeli'nin İzmit ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini (İzmit Lisesi-Yabancı Dil Ağırlıklı) İzmit'te tamamladı. 2007 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde üniversite lisans eğitimine başladı. 2010-2011 döneminde Erasmus Öğrenci Değişim Programı ile Polonya/Kraków' da bulunan Uniwersytet Jagielloński' de 6 aylık bir lisans öğrenimi gördü. 2011 yılında lisans eğitimini tamamlayarak Sakarya Üniversitesi'nden mezun oldu. 2012 yılında eş zamanlı olarak Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimi görmeye ve Sakarya' da bulunan Neutec İlaç firmasında Kalite Güvence Mühendisi olarak çalışmaya başladı. 2013 yılında Kalite Güvence Uzmanı, 2015 yılında Kıdemli Uzman ve 2017 yılından beri Kalite Güvence Şefi olarak Kocaeli' de bulunan Deva Holding Kartepe İlaç Üretim Tesisinde çalışmaktadır.