

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TERMOPLASTİK NIŞASTA ESASLI SICAK ERİYİK
YAPIŞTIRICILARIN HAZIRLANMASI VE PERFORMANS
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

TUĞÇE EROL

KOCAELİ 2018

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

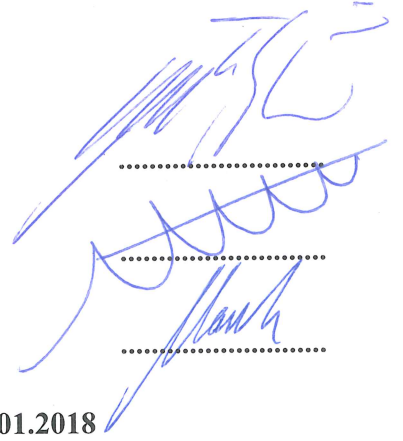
POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TERMOPLASTİK NIŞASTA ESASLI SICAK ERİYİK
YAPIŞTIRICILARIN HAZIRLANMASI VE PERFORMANS
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

TUĞÇE EROL

Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Yrd.Doç.Dr. Mehmet KODAL
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi
Doç.Dr. Hande ÇELEBİ
Jüri Üyesi, Anadolu Üniversitesi


.....
.....
.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 03.01.2018

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Artan çevre problemleri ve tarımsal hammadde kaynaklı ürünlere katma değer sağlamak amacıyla “yeşil eriyik yapıştırıcılar” olarak bilinen yeni nesil sıcak eriyik yapıştırıcılara talep artmaktadır. Bu çalışmada otomotiv sektörü başta olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılabilen termoplastik nişasta esaslı sıcak eriyik yapıştırıcı formülasyonları geliştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin endüstride kullanılan petrol türevli yapıştırıcılara alternatif olabileceği ve TPS esaslı sıcak eriyik yapıştırıcıların bu alanda yapılacak çalışmalara kaynak olacağı düşünülmektedir.

Yüksek lisans tez çalışmam sırasında anlayışlı yaklaşımı ile yol göstericiliğini esirgemeyen, edindiği değerli bilgi ve tecrübeyi benimle paylaşmaktan çekinmeyen saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Güralp Özkoç'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın en önemli destekçisi olan Sunar Grup firmasına, Ar-Ge Müdürü Suat Söbüçovalı ve Ar-Ge Şefi Gökhan Aygün'e yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Polimer laboratuvarında çalışan değerli arkadaşlarım Özge Yoğurtçu, Ezgi Biçer, Gizem Turgut, Nazlı Yazıcı, Gülşen Kurt Demir, Samet Dursun, Tuğay Yarıcı, Elif Şan ve polimer laboratuvarında çalışan diğer arkadaşlarıma paylaşımlarından dolayı teşekkür ederim.

Eğitimin, çalışmanın ve paylaşmanın önemini öğreten, hayatımın her anında yanımda olan bana inanan annem Ayşe Yaşar'a, kardeşlerim Tuba Anbarpınar ve Tülin Erol'a, abim Hasan Anbarpınar'a derin duygularla teşekkürlerimi sunarım.

Tanıştığım günden bugüne ihtiyacım olduğu her an sabırla yanımda olan, başarılarını örnek aldığım yol arkadaşım Cenk Kurtuluş'a çalışmama sağladığı katkısından dolayı teşekkür ederim.

Ocak - 2018

Tuğçe EROL

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLOLAR DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT	x
GİRİŞ	1
1.TEORİK BİLGİ	3
1.1. Yapıştırıcılar.....	3
1.2. Yapışma Olayı.....	7
1.2.1. Islanabilirlik	7
1.2.2. Yüze tutunma (Adhezyon)	8
1.2.3. Kohezyon	10
1.3. Sıcak Eriyik Yapıştırıcılar	11
1.4. Kullanılan Malzemeler Hakkında Teorik Bilgi.....	17
1.4.1. Termoplastik nişasta.....	17
1.4.2. Sıcak eriyik yapıştırıcı formülasyonunda kullanılan diğer bileşenler.....	19
1.5. Yapıştırılacak Malzemelerin (Substrat) Yüzeylerini Hazırlama Teknikleri	21
1.5.1. Plastik malzemelerin yüzeyini hazırlama.....	21
1.5.2. Metal malzemelerin yüzeylerini hazırlama	23
1.6. Tez Çalışmasında Kullanılan Üretim Teknikleri	24
1.6.1. Ekstrüzyon prosesi	24
1.6.2. Hidrolik sıcak pres	28
1.7. Tez Çalışmasında Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri	29
1.7.1. Katılma süresi (Open time).....	29
1.7.2. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)	29
1.7.3. Kesme dayanımı testi (Lap-shear test).....	31
1.7.4. Optik mikroskop	32
1.7.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	33
1.7.6. Reoloji analizi	33
1.7.7. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	36
1.7.8. Termal gravimetrik analiz (TGA)	37
2.LİTERATÜR TARAMASI.....	39
3.MALZEME VE YÖNTEM.....	46
3.1. Malzemeler.....	46
3.2. Yöntem.....	48
3.2.1. Deneysel tasarım	48
3.2.2. Sıcak eriyik yapıştırıcı karışımlarının hazırlanması.....	51
3.2.3. Sıcak pres ile karışımların film formuna getirilmesi.....	52
3.2.4. Karakterizasyon.....	54

3.2.4.1. Katılma süresi (Open time) ölçümü	54
3.2.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR).....	54
3.2.4.3. Kesme dayanımı testi (Lap-shear test)	55
3.2.4.4. Optik mikroskop	57
3.2.4.5. Taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	57
3.2.4.6. Reoloji analizi.....	57
3.2.4.7. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)	58
3.2.4.8. Termal gravimetrik analiz (TGA).....	59
4.BULGULAR VE TARTIŞMA	60
4.1. HMA Karışımların Karakterizasyonu	60
4.1.1. Sıcak eriyik yapıştırıcı karışımların katılma süreleri.....	60
4.2.2. TPS esaslı biyo-bozunur sıcak eriyik yapıştırıcı karışımlarının FTIR ile incelenmesi	62
4.2.3. Kesme dayanımı testi sonuçları	73
4.2.4. Optik mikroskop ile HMA karışımlarının görüntüleri	79
4.2.5. SEM ile film yüzeylerinin incelenmesi.....	85
4.2.6. Reoloji analiz sonuçları.....	85
4.2.7. Diferansiyel taramalı kalorimetri testi sonuçları.....	90
4.2.8. Termal gravimetrik analiz sonuçları	93
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER	96
KAYNAKLAR	101
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	105
ÖZGEÇMİŞ	106

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Bir yüzeye yapıştırıcının yayılması örnekleri: a) yeterli ıslanma, b) yetersiz ıslanma	8
Şekil 1.2.	Yapıştırma bağlantısında adhezyon ve kohezyon kuvvetleri.....	9
Şekil 1.3.	HMA için sıcaklık-zaman eğrisi örneği.....	11
Şekil 1.4.	Farklı formlarda HMA örnekleri	13
Şekil 1.5.	Tipik bir HMA bileşenleri	14
Şekil 1.6.	HMA'ların endüstride kullanımı	17
Şekil 1.7.	Nişasta a) Amiloz, b) Amilopektin kimyasal yapısı	18
Şekil 1.8.	PLA'nın kimyasal yapısı.....	19
Şekil 1.9.	Kısmi kristalin polimer yüzeyinin basit bir gösterimi	22
Şekil 1.10.	Metal yüzey hazırlama şeması	23
Şekil 1.11.	Yatay tek vidalı ekstrüder	25
Şekil 1.12.	Ekstrüder vidası	26
Şekil 1.13.	Çift vidalı ekstrüderde vidanın dönme yönü.....	27
Şekil 1.14.	Xplore Instruments marka çift vidalı laboratuvar ekstrüderi genel görünümü.....	28
Şekil 1.15.	Sıcak pres	29
Şekil 1.16.	Esneme ve eğilme titreşimleri.....	30
Şekil 1.17.	Simetrik ve asimetrik esneme titreşimleri.....	30
Şekil 1.18.	FTIR spektroskopisinin temel bileşenleri	30
Şekil 1.19.	Kesme dayanımı test numunesi örneği	31
Şekil 1.20.	Test diyagramı	32
Şekil 1.21.	SEM cihazının bölümleri	33
Şekil 1.22.	Viskozitenin kayma hızı ile değişimi.....	34
Şekil 1.23.	İki paralel plaka arasına örnek yerleştirilmiş reometrenin gösterimi.....	34
Şekil 1.24.	Elastik katı, viskoz sıvı ve viskoelastik malzeme için salınımlı gerilim deformasyonuna karşı gerilme cevabının şematik gösterimi	35
Şekil 1.25.	DSC cihazının çalışma prensibinin şematik gösterimi	36
Şekil 1.26.	DSC termogramı	37
Şekil 1.27.	TGA cihazının şematik görünümü.....	38
Şekil 3.1.	Çalışma planının şematik gösterimi.....	48
Şekil 3.2.	Tez çalışmasında kullanılan mikro harmanlayıcı cihazı.....	52
Şekil 3.3.	Sıcak preste film basım işleminin aşamaları.....	53
Şekil 3.4.	Katılma süresi ölçümünün aşamaları.....	54
Şekil 3.5.	Perkin Elmer Spectrum 100 marka FTIR cihazının genel görünümü	55
Şekil 3.6.	Substratlara yapıştırma işlemi ve aşamaları.....	56
Şekil 3.7.	Instron marka çekme cihazının görünümü.....	57
Şekil 3.8.	Anton Paar marka reometre cihazının görünümü	58
Şekil 3.9.	Mettler Toledo DSC1 Star System marka DSC cihazının genel görünümü.....	58

Şekil 3.10. TA Q50 model termal gravimetrik analiz cihazının genel görünümü	59
Şekil 4.1. Çalışmada kullanılan saf TPS'in FTIR spektrumu	62
Şekil 4.2. Saf TPS, Saf CA ve TPS/CA karışımlarına ait FTIR spektrumları.....	64
Şekil 4.3. Saf TPS, Saf PLA ve TPS/PLA karışımlarına ait FTIR spektrumları.....	66
Şekil 4.4. Saf TPS, Saf HS ve TPS/HS karışımlarına ait FTIR spektrumları.....	68
Şekil 4.5. Saf TPS, Saf Jel ve TPS/Jel karışımlarına ait FTIR spektrumları.....	70
Şekil 4.6. Saf TPS, Saf PVA ve TPS/PVA karışımlarına ait FTIR spektrumları.....	72
Şekil 4.7. Farklı oranlarda TPS/CA karışımlarının alüminyum substrata ait kesme dayanımı değerleri.....	74
Şekil 4.8. Farklı oranlarda TPS/CA karışımlarının MDF substrata ait kesme dayanımı değerleri.....	75
Şekil 4.9. Farklı oranlarda TPS/PLA karışımlarının alüminyum substrata ait kesme dayanımı değerleri	75
Şekil 4.10. Farklı oranlarda TPS/PLA karışımlarının MDF substrata ait kesme dayanımı değerleri.....	76
Şekil 4.11. Farklı oranlarda TPS/HS karışımlarının alüminyum substrata ait kesme dayanımı değerleri.....	76
Şekil 4.12. Farklı oranlarda TPS/HS karışımlarının MDF substrata ait kesme dayanımı değerleri.....	77
Şekil 4.13. Farklı oranlarda TPS/Jel karışımlarının alüminyum substrata ait kesme dayanımı değerleri.....	78
Şekil 4.14. Farklı oranlarda TPS/Jel karışımlarının MDF substrata ait kesme dayanımı değerleri.....	78
Şekil 4.15. Farklı oranlarda TPS/PVA karışımlarının alüminyum substrata ait kesme dayanımı değerleri	79
Şekil 4.16. Farklı oranlarda TPS/PVA karışımlarının MDF substrata ait kesme dayanımı değerleri.....	79
Şekil 4.17. HMA karışımlarının alüminyum substrattaki kopma yüzeylerinin optik mikroskopta görüntüleri (A) Alüminyum yüzey, (B) Saf TPS, (C) TPS/CA5, (D) TPS/PLA20, (E) TPS/HS5, (F) TPS/Jel30, (G) EVA-Ref.....	81
Şekil 4.18. HMA karışımlarının alüminyum substrata yapışma sonrası kopma bölgelerinin görüntüleri.....	82
Şekil 4.19. HMA karışımlarının MDF substrattaki kopma yüzeylerinin optik mikroskopta görüntüleri (A) MDF yüzey, (B) Saf TPS, (C) TPS/PVA10, (D) TPS/PVA20, (E) EVA-Ref.....	83
Şekil 4.20. HMA karışımlarının MDF substrata yapışma sonrası kopma bölgelerinin görüntüleri.....	84
Şekil 4.21. Saf TPS ve HMA karışımlarına ait SEM görüntüleri	85
Şekil 4.22. TPS/CA karışımların kompleks viskozitelerinin açısıl frekans ile değişimi	88
Şekil 4.23. TPS/PLA karışımların kompleks viskozitelerinin açısıl frekans ile değişimi	88

Şekil 4.24. TPS/HS karışımların kompleks viskozitelerinin açısal frekans ile değişimi	89
Şekil 4.25. TPS/Jel karışımların kompleks viskozitelerinin açısal frekans ile değişimi	89
Şekil 4.26. TPS/PVA karışımların kompleks viskozitelerinin açısal frekans ile değişimi	90
Şekil 4.27. Farklı oranlarda TPS/CA karışımlarının DSC eğrileri.....	91
Şekil 4.28. Farklı oranlarda TPS/PLA karışımlarının DSC eğrileri	91
Şekil 4.29. Farklı oranlarda TPS/HS karışımlarının DSC eğrileri.....	92
Şekil 4.30. Farklı oranlarda TPS/Jel karışımlarının DSC eğrileri.....	92
Şekil 4.31. Farklı oranlarda TPS/PVA karışımlarının DSC eğrileri	93
Şekil 4.32. Saf TPS ve yapışma performansı iyi olan HMA karışımlarının TGA eğrileri	94



TABLULAR DİZİNİ

Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler.....	46
Tablo 3.2. Hazırlanan tüm karışımlar ve bileşimleri.....	49
Tablo 3.3. Farklı oranlarda hazırlanan TPS esaslı karışımların bileşimi ve isimlendirme	50
Tablo 3.4. HMA filmlerin kalınlıkları	53
Tablo 3.5. Yapıştırma işlemi parametreleri.....	55
Tablo 4.1. HMA karışımlarının katılma süresi	61
Tablo 4.2. HMA karışımlarının TGA analiz sonuçları	95



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı, ($^{\circ}\text{C}$)
T_m	: Erime sıcaklığı, ($^{\circ}\text{C}$)
M_A	: Moleküler ağırlık, (g/mol)
w	: Kanal genişliği, (mm)
w_f	: Kanat genişliği, (mm)
A	: Helis açısı, ($^{\circ}$)
L	: Vida boyu, (mm)
D	: Vida çapı, (mm)
C_p	: Isı akısı, ($\text{Jg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
η	: Viskozite, (Pa.s)
η^*	: Kompleks viskozite, (Pa.s)
ω	: Açısal frekans, (rad/s)
σ	: Gerilim, (Pa)
ϵ	: Epsilon
δ	: Faz farkı
G'	: Elastik modül, (N/m^2)
G''	: Viskoz modül, (N/m^2)
G^*	: Kompleks modül, (N/m^2)

Kısaltmalar

ASTM	: American Society for Testing Materials (Amerika Test Materyalleri Topluluğu)
CA	: Sitrik Asit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
ESO	: Epoksi Soya Yağı
EVA	: Etilen Vinil Asetat
HMA	: Hot Melt Adhesive (Sıcak Eriyik Yapıştırıcı)
HS	: Tri 2-Etil Heksil Sitrat
MDF	: Medium Density Fiberboard (Orta Yoğunluklu Sunta)
PCL	: Poli(ϵ -kaprolakton)
PEG	: Poli(etilen glikol)
PEG-400	: 400 g/mol Molekül Ağırlığında Poli(etilen glikol)
PEG-8000	: 8000 g/mol Molekül Ağırlığında Poli(etilen glikol)
PLA	: Poli(laktik asit)
PLLA	: Poli(l-laktit)
PVA	: Poli(vinil alkol)
SPI	: Soya Protein İzolatı
TPS	: Termoplastik Nişasta
VOC	: Volatile Organic Compound (Uçucu Organik Bileşen)

TERMOPLASTİK NİŞASTA ESASLI SICAK ERİYİK YAPIŞTIRICILARIN HAZIRLANMASI VE PERFORMANS ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Sıcak eriyik yapıştırıcılar (hot melt adhesives, HMA) medikal, tekstil, otomotiv, ambalajlama gibi hızlı üretim gerektiren süreçler basta olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Uygulama sonrası ömrünü tamamlayan ürünler ve bu ürünlerde kullanılan HMA'lar ayrıştırma proseslerine uygun olmadığı için artan taleple beraber zamanla çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu sebeple çevreyle dost hammaddelerin geliştirilmesi ihtiyacı doğmuştur. Maliyetinin düşük olması, biyo-bozunur ve yenilenebilir olması, termoplastik nişastayı (TPS) bu alanda öne çıkarmaktadır. Bu çalışmanın amacı, TPS'in yapışma özelliklerini ve işlenebilirliğini geliştirecek hammaddeler kullanılarak hazırlanan HMA karışımlarının mekanik, morfolojik, reolojik ve termal açıdan özelliklerinin incelenmesidir. Çalışmada TPS'in HMA olarak özelliklerini iyileştirebilecek çeşitli katkıları ile farklı oranlarda karışımlar hazırlanmıştır. Karışımlar için çift vidalı bir laboratuvar ekstrüderi kullanılmıştır. Hazırlanan karışımlar alüminyum ve MDF gibi yüzey özellikleri farklı substratlara uygulanarak yapışma performansı incelenmiş, buna göre iyi olan 5 karışım (TPS/sitrik asit (CA), TPS/poli(laktik asit) (PLA), TPS/heksil sitrat (HS), TPS/jelatin (Jel), TPS/poli (vinil alkol) (PVA)) belirlenmiş, bu karışımların katılma süreleri, yapışma dayanımı, kopma davranışları, termal özellikleri, işlenebilirlik yönünden referans olan etilen vinil asetat (EVA) esaslı HMA ile kıyaslanmıştır. Optik mikroskop ile polimer karışımların kopma biçimleri incelenmiştir. Buna göre hem alüminyum substratta hem de MDF'de adhesif ve kohesif kopma davranışı birlikte görülmüştür. TPS/PVA10 ve TPS/CA5 karışımlarının TPS'in reolojik özelliklerini geliştirdiği ve EVA esaslı HMA'ya benzer bir reolojik davranış sergilediği anlaşılmaktadır. Hazırlanan HMA karışımlarının TPS'in ısıl özelliklerini iyileştirdiği gözlenmiştir. Genel olarak TPS esaslı karışımlara ek hammaddelerin ilave edilmesi ile yapışma performansının geliştirilip, geniş uygulama potansiyeline sahip olabileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Polimer Karışımı, Sıcak Eriyik Yapıştırıcı, Termoplastik Nişasta, Yapışma.

PREPARATION OF THERMOPLASTIC STARCH BASED HOT MELT ADHESIVES AND INVESTIGATION OF THEIR PERFORMANCE

ABSTRACT

Hot melt adhesives (HMA) are used in a variety of fields, such as medical, textile, automotive, packaging, and other rapid manufacturing processes. Since HMA based products that complement the life span are not suitable for separation processes, they are causing environmental pollution with increasing demand. For this reason, environmentally friendly raw materials need to be developed. The fact that thermoplastic starch is low cost, biodegradable and renewable makes it an important raw material in this respect.

The purpose of this work is to examine the mechanical, morphological, rheological and thermal properties of new HMA blends which improve the adhesion and processability of thermoplastic starch (TPS). These blends were prepared by mixing TPS with various raw materials at different ratios in a laboratory type double screw extruder. The prepared blends were applied to substrates that have different surface energies such as aluminum and MDF, and their adhesion performance was examined and then the best 5 blends (TPS/citric acid (CA), TPS/poly (lactic acid) (PLA), TPS/hexyl citrate (HS), TPS/gel, TPS/poly (vinyl alcohol) (PVA)) were selected. The selected blends were compared with the reference HMA which based ethylene vinyl acetate (EVA) in terms of solidification times, shear strength, breaking behavior, thermal properties, workability.

The fracture modes of polymer blends were examined by optical microscope and scanning electron microscopy (SEM). In both aluminum and MDF substrates, adhesive and cohesive fracture behaviors were seen together. It was found that TPS/PVA10 and TPS/CA5 blends improved the rheological properties of TPS and exhibited similar rheological behavior to EVA-based HMA. Also, it has been observed that the prepared HMA blends improve the thermal properties of TPS. In general, the addition of different raw materials to TPS based HMAs can improve the adhesion performance and can have a wide application potential.

Keywords: Polymer Blend, Hot Melt Adhesive, Thermoplastic Starch, Adhesion.

GİRİŞ

1950’den bu yana sıcak eriyik yapıştırıcı (hot melt adhesive, HMA)’lar birçok alanda kullanılmaktadır [1, 2]. Ancak son on yılda hem çevre hem de uygulama kolaylığı açısından bu yapıştırıcılara talep artmıştır. HMA’lar %100 katı termoplastik karışımlar olup solvent içermeyen malzemelerdir. Bu malzemeler oda sıcaklığında katı haldedir. Ancak uygulama sıcaklığına ısıtıldıklarında eriyik hale gelerek sıvılaşırlar ve uygulandıktan sonra hızla katılaşırlar. Petrokimya endüstrisinin gelişmesiyle, etilen vinil asetat (EVA), poliolefinler, poliamit, poliüretan ve poliester gibi çeşitli polimerik malzemeler ve termoplastikler HMA’ların temelini oluşturmuştur [3]. HMA’lar diğer yapıştırıcılar ile kıyaslandığında, üstün mekanik özelliklere ve fiziksel fonksiyonelliğe sahiptir. Soğuyarak hızla güçlü bir bağ oluşturdukları için çoğu malzemeye kusursuz ve kolay bir şekilde uygulanır [4].

HMA’ların temel fonksiyonu yapışabilirliği olmasına rağmen yapıştırıcı eriyik hale getirilirken daha kolay ve güvenli olması, uzun raf ömrüne ve geniş aralıkta sıcaklık direncine sahip olması çok önemlidir. Genellikle bu yapıştırıcılar suya duyarlı değildir. Özellikle yapışma dayanımı su ve nemden etkilenebilir. Nemli ve ıslak yüzeylere uygulandığında zamanla yapışma performansı azalabilir. HMA’ların düşük maliyetli olması, uçucu organik bileşen (volatile organic compounds, VOCs) içermemesi, patlama riskinin olmaması, üretim hattında kurutma işlemine gerek kalmaması ve çeşitli yüzeylere basit bir şekilde uygulanabilir olması en önemli avantajlarından [1, 5].

Günümüzde HMA formülasyonlarında özellikle tarımsal hammadde kaynaklı biyobozunur ürünlerin kullanımı hızla artmaktadır. “Çevre dostu” veya “yeşil” olarak adlandırılan yapıştırıcıların geliştirilmesi bu artışın en önemli nedenidir [1, 6]. “Yeşil” olarak tanımlanabilmesi için bir malzemenin biyolojik olarak parçalanabilir, yenilenebilir ve tekrar işlenebilir olması gerekir. Çevre dostu HMA formülasyonlarında yeni polimerler, yapışkanlaştırıcılar/reçineler ve vakslar denenmektedir. Bu yapıştırıcılarda bol ve yenilenebilir hammadde kullanımı ile artan

çevre problemlerine faydalı olmak ve tarımsal ürünlere katma değer sağlamak amaçlanmaktadır [4].

Son zamanlarda, düşük maliyetli doğal ürünlerden bitkisel kaynaklı nişasta ve soya protein esaslı biyo-bozunur polimerler yeşil yapıştırıcıların geliştirilmesinde hem endüstriyel hem de akademik alanda ilgi çekmiştir [4]. Nişasta yapıştırıcı formülasyonunda, dolgu maddesi olarak malzemenin fiyatını düşürmek, mekanik özelliklerine katkı sağlamak ve biyo-bozunurluk oranına katkı sağlamak için kullanılmaktadır [8]. Nişasta yapısındaki molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarından dolayı termoplastik bir malzeme olarak adlandıramayız. Ancak plastikleştirici (su, gliserol vs.) varlığında nişasta, yüksek sıcaklıklarda ve kayma altında kolaylıkla erir ve akışkan hale gelir. Bu sayede doğal nişastanın işlenebilirliği artırılarak enjeksiyon, ekstrüzyon, üfleme ile kalıplama gibi proseslerde sentetik termoplastikler gibi kullanılabilir [8].

Bu çalışma, TPS esaslı HMA karışımları hazırlanarak yapışma özelliklerini ve uygulanabilirliğini iyileştirmek amacıyla yapılan deneysel bir araştırmadır. TPS'in viskoz olması işlenebilirliğini ve aplikatörler ile yüzeye uygulanabilirliğini olumsuz etkilemektedir. Bunu geliştirmek için kısmen biyo-bazlı veya tamamen biyo-bozunur özellikte karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışımlar farklı substratlara uygulanarak yapışma performansı incelenmiş ve yapışma özelliği iyi olan beş karışım seçilmiştir. Seçilen bu karışımlar için ileri karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Yüksek lisans tezinin ikinci bölümünde “Teorik Bilgi” başlığı altında yapıştırıcılar, yapışma olayı, HMA, kullanılan malzemeler, karakterizasyon ve üretim yöntemleri hakkında kapsamlı olarak teorik bilgi verilmiştir. Üçüncü bölüm “Literatür Taraması” başlığı altında, biyo-bozunur ve biyo-bazlı HMA’lar ile ilgili yapılan benzer çalışmalar ve bu yapıştırıcıların teknolojisi ile ilgili geliştirilen proseslere, TPS ile hazırlanan karışımlara değinilmiştir. Dördüncü bölümde “Bulgular ve Tartışma” başlığı altında, çalışma kapsamında elde edilen deneysel bulgular neden-sonuç ilişkileri ile tartışılmıştır. Son bölümde ise çalışma ile ilgili elde edilen sonuçlar ve yapılan çıkarımlar özetlenerek HMA olarak TPS'in formülasyonda kullanımını ile ilgili öneriler verilmiştir.

1. TEORİK BİLGİ

Bu bölümde çalışmanın daha iyi anlaşılması için malzemeler, kullanılan üretim teknikleri ve karakterizasyonda kullanılan teknikler hakkında teorik bilgiler verilmiştir.

1.1. Yapıştırıcılar

Yapıştırıcılar, yüzeylere uygulandığında onları bir arada tutabilen ve ayrılmalarını önleyen malzemelerdir. Bunlar boya formülasyonlarında da kullanılan yapışkan malzemelerin yanı sıra bağlayıcılar olarak da adlandırılan bir takım bileşenleri içerebilirler. Ancak her yapıştırıcıda her bileşen bulunmayabilir. Örneğin, tüm yapıştırıcılar bir çözücü ya da bir dolgu maddesi içermeyebilir. Ticari yapıştırıcılarda bulunabilecek ana bileşenler; bağlayıcılar, sertleştiriciler, seyrelticiler, çözücüler, dolgular ve diğer katkıları olarak ayırabiliriz [13].

Bağlayıcılar, bağ oluşturma fonksiyonuna sahip olduğu için yüzeyleri bir arada tutarlar. Bağlayıcılar genellikle yapıştırıcı adından türetilen bileşenlerdir. Örneğin; epoksi esaslı bir yapıştırıcı bileşenlerin çoğunu içerebilir, ancak ana bileşen bağlayıcı görevini sağlayan epoksi reçinesidir. Sertleştiriciler, bu maddeler çapraz bağ ya da katalizör yoluyla kürlenme reaksiyonunda yer alarak yapıştırıcıyı destekler. İki bileşenli yapıştırıcı sistemlerinde genellikle ilk kısım reçine ikinci kısım ise sertleştiricidir. Bu iki bileşen karıştırılır ve bir kimyasal reaksiyon sonucu yapıştırıcı katılaşır. Katalizör sertleştirici ve reçine arasındaki reaksiyonu hızlandırmak için yapıştırıcı formülasyonunda bazen birleştirici olarak kullanılır. Katalizör sertleştirici ve reçine gibi ana bileşenlere göre kıyaslandığında çok küçük miktarlarda kullanılır [13].

Çözücüler ise yapıştırıcının viskozitesini düşürerek uygulandığı yüzeyde yayılabilirliğini artırır. Püskürtülebilir, sıvı formda yapıştırıcı üretmek için çözücülere ihtiyaç duyulur. Ağaç ve kağıt temelli yapıştırıcıların çözücülere sudur. Sentetik reçine ve elastomer esaslı yapıştırıcılarda kullanılan çözücüler genellikle

organiktir. Yapıştırıcıların yoğunluğunu ya da diğer özelliklerini değiştirmek için formülasyona seyreltici adı verilen uçucu sıvı bileşenler eklenir. Formülasyona eklenir. Reaktif seyrelticiler çözücüler gibi buharlaşmazlar, aksine bağlayıcılar gibi kürlenme döngüsü boyunca ve kürlenmiş yapıştırıcının birleşmesinde reaksiyon verir [13].

Dolgular, yapıştırıcıların çalışma özelliklerini geliştirme, kalıcılığını, dayanımını ve diğer özelliklerini arttırmak için formülasyona eklenen ve yapıştırma özelliği olmayan maddelerdir. Bu maddeler genelde malzeme fiyatını düşürmek için kullanılır. Kullanılacak dolguların seçimiyle yapıştırıcı özelliklerinde önemli değişiklikler yapılabilir. Ayrıca dolgular yapıştırıcıların termal genişleme, elektriksel ve termal iletkenlik, çekme/büzülme payı ve ısı direnci gibi özelliklerini değiştirmesi için kullanılır [13].

Bir yapıştırıcının temel bileşenlerinin her biri belirli özellikleri elde etmeyi amaçlayan bir takım katkıları içerebilir. Bu katkıları plastikleştiriciler, hızlandırıcılar, inhibitörler, geciktiriciler, yapışkanlık arttırıcılar, kıvamlaştırıcılar, film oluşturucular, antioksidanlar, mantar önleyici maddeler ve yüzey aktif maddelerini kapsamaktadır. Yapışma teoreminin temel bileşenlerinden biri yüzeye uygulanan, yüzeylerin birbirine yapışmasını sağlayan ve bu yüzeylerin birbirinden ayrılmasına direnç gösteren yapıştırıcılarıdır. Yapıştırıcılar kaynağına, fiziksel formuna, uygulama yöntemine, üretimine ve kimyasal bileşimine göre sınıflandırmaktadır [13].

Kaynağına göre sınıflandırma yapıştırıcının doğal kaynaklardan üretilip üretilmediği veya hidrokarbonlardan sentezlenip sentezlenmediğine bağlıdır. Kaynağına göre yapıştırıcılar doğal ve sentetik olmak üzere ikiye ayrılır. Doğal yapıştırıcıları, sebze ya da hayvansal bazlı yapıştırıcılar ve doğal zamları kapsamaktadır. Bu organik malzemeler örneğin; kazein, kan, albümin, post, kemik, balık, nişasta, reçine, gomalak, asfalt, kitosan ve sodyum silikat gibi inorganik yapıştırıcıları içerir. İnorganik yapıştırıcılar dışında bunların kullanımı çoğunlukla kağıt, mukavva, folyo ve hafif ahşap ile sınırlıdır. Ayrıca ucuz, uygulaması kolay ve raf ömrü uzundur. Bu tür yapıştırıcılar yapışma hızını geliştirir, ancak düşük dayanım özelliğine sahiptirler.

Birçoğu suda çözünür ve suyu bir çözücü olarak kullanır. Su ile karıştırılacak sıvı veya kuru toz halinde tedarik edilirler. Bazıları organik çözücülerde dağıtılır [9, 13]. Sentetik yapıştırıcılar doğal yapıştırıcılar haricinde diğer tüm uygulamalarda kullanılan yapıştırıcılardır (termoplastik, termoset, elastomerik ve alaşımlar gibi). Tüm yapısal yapıştırıcılar sentetiktir.

Kimyasal bileşimine göre sınıflandırma termoset, termoplastik ve elastomerik olan sentetik yapıştırıcıları tanımlamaktadır [9, 10]. Termoset yapıştırıcılar, bu malzemeler ilk sertleştikten yani kürlenme işlemi olduktan sonra tekrar ısıtılamaz ve eritilemezler. Yapıştırıcının türüne bağlı olarak kürlenme işlemi oda sıcaklığında ya da yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Diğer yapıştırıcılarda sadece temas basıncı yeterliyken bazı termoset yapıştırıcılarda fazla basınç gerekebilir. Uygulamayı kolaylaştırmak için bazı durumlarda çözücüler eklenir. Bu yapıştırıcılar çoğunlukla çözücü içermeyen sıvılar, pastalar ve katı maddeler olarak bulunur. Termoset yapıştırıcılar tek ya da iki bileşenli sistemler halinde bulunur. Tek bileşenli sistemler çoğunlukla yüksek sıcaklıklarda kürlenmesi ve belirli raf ömrüne sahip olması istenir. İki bileşenli sistemler ise uzun raf ömrüne sahip, oda sıcaklığında yavaşça ya da orta derecede yüksek sıcaklıklarda hızlı bir şekilde kürlenmesi istenir. Yapıştırıcı karıştırıldıktan sonra kullanım ömrü sınırlıdır. Çünkü termoset yapıştırıcılar, kürlenme sonucu çapraz bağlanırlar. Isıya ve çözücülere karşı direnci iyidir ve yüksek sıcaklıklarda yük altında düşük elastik deformasyon gösterirler. Yüksek sıcaklıklarda gerilime maruz kalan bağlantı yerlerinde yaygın olarak kullanılır. Birçok malzemenin birleştirilmesinde termoset yapıştırıcılar kullanılır, ancak daha çok yapısal uygulamalarda tercih edilir. Başlıca termoset yapıştırıcılar; Siyanoakrilatlar, poliimid, poliester, üretan-formaldehit, melamin-formaldehit, akrilik, polibenzimidazol, epoksi, akrilik asit diesteri gibidir [10].

Termoplastik yapıştırıcılar, bu tür yapıştırıcılar eritildiğinde özelliklerinde önemli bir değişim olmaz. Eriyik halden soğutulurken katılaştıkça, ortamdaki çözücü veya suyun buharlaştırıldığı tek bileşenli yapıştırıcılardır. Termoplastik yapıştırıcılar, bazı uygulamalarda 90°C'ye kadar kullanılabilirler, ancak genelde 66°C'nin üstünde kullanılmaları önerilmez. Bu yapıştırıcılar kötü sürünme dayanımına ve oldukça iyi soyulma dayanımına sahiptir. Takviye parçası, kapak ve bindirme bağlantılarının tasarımlarında ve gerilime maruz kalan bağlantı yerlerinde yaygın olarak kullanılır.

Genellikle birleştirme için ahşap, plastik, kağıt, deri gibi metalik olmayan malzemelerde kullanılır [9, 10]. Bazı HMA'lar hariç termoplastik yapıştırıcılar genelde yapısal uygulamalarda kullanılmaz. Termoplastik yapıştırıcılar; selüloz asetat, selüloz asetat bütirat, selüloz nitrat, poli(vinil asetat) (PVAc), akrilik, poli(vinil asetal), PVA, fenol, poliamid, poli(vinil klorür) (PVC) gibidir örnek olarak verilebilir [10].

Elastomerik yapıştırıcılar, sentetik ya da doğal esaslı polimerlerden oluşur. Diğer yapıştırıcılara göre daha yüksek tokluğa ve uzamaya sahiptirler. Elastomerik yapıştırıcılar, organik çözücülerin solüsyonlarından, lateks çimento ve dispersiyonlarından, basınca duyarlı bantlardan ve tekli ya da çoklu çözücü içermeyen sıvı veya pasta formundaki sistemlerden sağlanabilir. Kurlenme, yapıştırıcının türüne ve formuna bağlı olarak değişir. Bu yapıştırıcılar çok geniş uygulama alanına sahiptir. Genellikle yüksek derecede esneklik ve soyulma dayanımı gerektiren yerlerde kullanılırlar. Bu yapıştırıcılar 60-200°C ortam sıcaklıklarında kullanılışlıdır. Bunlar hiçbir zaman tamamen erimezler. Bağlanma dayanımları düşük, fakat esneklikleri mükemmeldir. Bu yapıştırıcılar gerilimin az olduğu bağlantı yerlerinde ve hafif malzemelerde kullanılır. Bu yüzden yapısal yapıştırıcı olarak tanımlanamaz. Özellikler esnek bağlantı yerlerinde avantajlıdır. Elastomerik yapıştırıcıların çoğu kauçuk, kumaş, kağıt, deri, folyo ve plastik filmleri yapıştırmak için sentetik reçine ile modifiye edilir. Ayrıca bant olarakta kullanılırlar. Bazı elastomerik yapıştırıcılar tabloda verilmiştir. Doğal kauçuk, silikon, bütül kauçuk, neopren, poliizobütülen, poliüretan, stiren-bütadien kauçuk, nitril kauçuk, polisülfid başlıca elastomerik yapıştırıcılardır [9, 10].

Yapıştırıcıları fiziksel formuna göre sıvı, film, bant, macun, toz veya granül gibi alt bölümlere ayrılabilir. Yapıştırıcıların fiziksel durumları genelde uygulama metoduna göre belirlenir:

-Sıvı yapıştırıcılar, bu yapıştırıcılar püskürtme, fırçalama ve silindir ile sarma gibi mekanik yayıcılarla kolay bir şekilde uygulanır.

-Macun tip yapıştırıcılar yüksek viskoziteli olup, çökme ya da damlamaya eğilimi az olan dikey yüzeylere uygulanır.

-Bant ve film formundaki yapıştırıcılar ölçüme gerek duyulmadan kolayca dağıtılabilmek avantajının yanında eşit kalınlıkta bağlanma hattı oluşturur.

-Toz veya granül yapıştırıcılar, yapıştırıcıların katı formda uygulanması genellikle mümkün değildir. Bu formdaki yapıştırıcıların yüzeylere uygulanması için ısıtılması ya da çözücü içerisinde çözülerek sıvı forma dönüştürülürler [13].

Yapıştırıcılar çoğu kez uygulama yöntemine göre de sınıflandırılır. Viskoziteye bağlı olarak yapıştırıcılar kaplama, püskürtme ve fırçalama yöntemleriyle uygulanabilir. Macun ve mastik türü yapıştırıcılar şırınga, silikon tabancası, pnömatik pompa ekipmanı gibi ekstrüzyon tekniğiyle uygulanabilir [10].

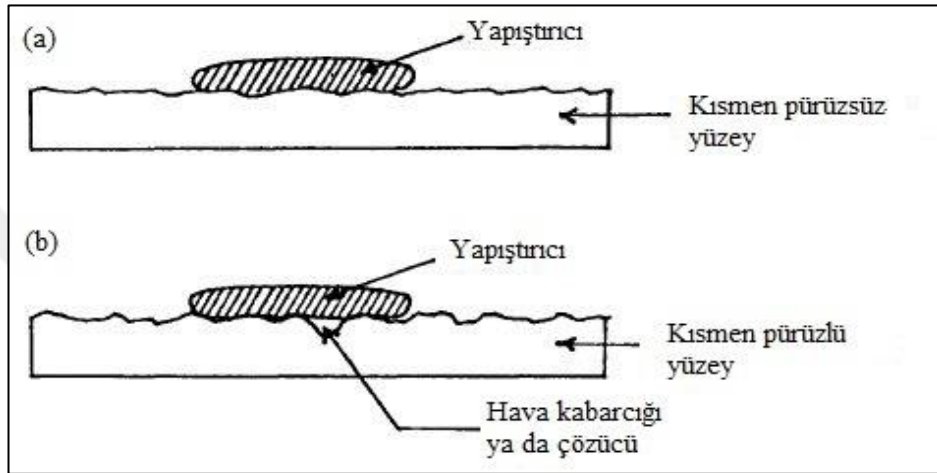
1.2. Yapışma Olayı

Yapışma, yapıştırıcı ile yapıştırılan malzeme arasında meydana gelen adhezyon ve yapıştırıcının kendi içinde meydana gelen kohezyon kuvvetleri sonucunda oluşan bir olaydır [11]. Yapıştırıcı ile malzeme temas ettiğinde bir yapışma hattı oluşur. Oluşan bu yapışma hattı; yapıştırıcıyı, yapıştırılan malzemeyi, malzemeye uygulanan yüzey işlemini ve bu üç bileşen arasında oluşan ara yüzeyi kapsamaktadır. Yapıştırma hattının performansı, yapıştırıcı özelliklerine, malzeme ve yapıştırıcı arasındaki fiziksel-kimyasal iç etkileşime, bağlantı şartlarına, bağlantı geometrisine ve yapıştırma hattındaki hatalara bağlıdır [12]. Yapışma olayını daha iyi anlayabilmek için ıslanabilirliği, adhezyon ve kohezyon kuvvetlerini daha kapsamlı anlamak gerekir [11].

1.2.1. Islanabilirlik

Islanabilirlik, iki malzeme arasındaki moleküler etkileşimin ve yüzey kuvvetlerinin geliştirilmesi sonucu oluşan yapışmadır. Islanabilirlik için ilk olarak malzeme ve yapıştırıcı arasındaki arayüzey kuvvetleri geliştirilerek bağ oluşumu gerçekleştirilir. Bir yapıştırıcının katı bir yüzeyi ıslatması için, yapıştırıcının katı yüzeydeki kritik yüzey geriliminden daha düşük yüzey gerilimine sahip olması gerekir. Bu yüzden plastik malzemelere yüzey işlemi uygulanarak yüzey enerjisi ve polaritesi artırılır [13].

Şekil 1.1’de bir yüzeye uygulanan yapıştırıcının malzeme yüzeyini yeterli ve yetersiz ıslatma örnekleri gösterilmiştir. İyi ıslanma sonucu yapıştırıcı malzeme yüzeyindeki çukur ve yarıkların içerisine nüfuz eder. Yapıştırıcı ile malzeme yüzeyi arasındaki temas alanının ve yapıştırıcının çukur bölgelerle oluşturduğu bağlanma köprülerinin azalması sonucu yetersiz yapışma oluşur. Bunun sonucunda bağlantı dayanımı zayıflar. Yetersiz ıslanma ile oluşan arayüzey kusurları yapışma bağ dayanımını azaltır. Yeterli ıslanmanın sağlanması ile yüksek bağlanma dayanımı elde edilir [14].



Şekil 1.1. Bir yüzeye yapıştırıcının yayılması örnekleri: a) yeterli ıslanma, b) yetersiz ıslanma

Çoğu organik yapıştırıcı metal malzemelerin yüzeylerini kolayca ıslatabilir. Öte yandan katı organik malzemeler, bu tip yapıştırıcılardan daha düşük yüzey gerilimine sahiptir. İyi bir ıslanma için yapıştırıcının uygulanacak malzemeye göre daha düşük yüzey gerilimine sahip olması istenir. Örneğin; organik bir yapıştırıcı olan epoksi metal yüzeylere uygulandığında mükemmel bir yapışma sağlar. Fakat polipropilen, polietilen ve floroplastikler gibi polimerik malzemeler ön işlem görmeden zayıf bir yapışma sağlar. Plastik malzemelerin yüzey enerjilerini çeşitli ön işlem teknikleriyle arttırarak ıslanabilirlik sağlanır [13].

1.2.2. Yüzeğe tutunma (Adhezyon)

İki maddenin temas yüzeylerindeki yapışma kuvveti olan adhezyon Şekil 1.2’de gösterilmiştir [12]. Yapışmada en önemli faktör çekim ve yüzeğe tutunmayı sağlayan van der waals kuvvetleridir. Yapıştırıcı mekanik olarak yüzey işlemi görmüş malzemenin yüzeyindeki boşluklara tam olarak temas edemezse moleküller arası

etkinin yapışmaya katkısının kimyasal bağlanmadan daha küçük olduğu bulunmuştur [13].

Difüzyon teorisi; bu teori mekanik teoriye benzemektedir. Ancak difüzyon teorisi moleküler düzeydedir ve iki polimer malzemenin birbiri içerisine hareketi ile yapışmanın sağlandığını ifade eder. Bu olay benzer polimerler arasında gerçekleşmesine rağmen polimer ve metal ara yüzeylerinde nadir olabilecek bir durumdur [11]. Bu teoriye göre termoplastikler için difüzyonu arttıran faktörlerin yapışmayıda arttıracığı sonucu çıkarılmıştır.

Kimyasal bağlanma teorisi; bu mekanizma yüzeydeki kimyasal kuvvetlerin bir yapışma hattının oluşturmaya dayandırılır. Bu yapışma hattı malzeme ile yapıştırıcı arasında iyi bir temas sağlanması ile ara yüzeyde atomlar ve moleküller arası kuvvetlerin oluşması sonucu meydana gelir. Yapıştırıcı ve malzeme yüzeyi arasında oluşacak hidrojen, kovalent ve iyonik bağlar london kuvvetlerinden daha güçlü bir etkileşim sağlar. Örneğin poliolefinler gibi polar olmayan malzemelerden daha çok karboksilik asit gibi polar grupları içeren malzemelerde bu kuvvetler daha yaygın görülür [13].

1.2.3. Kohezyon

Kohezyon, yapıştırıcı molekülleri arasında bulunan ve yapıştırıcıyı bir arada tutan fiziksel ve kimyasal kuvvetlerdir. Bir zincir kuvvetinin en zayıf halkası tarafından belirlenmesi kuralına uygun olarak yapıştırma işleminde adhezyon ve kohezyon kuvvetleri hemen hemen eşit olmalıdır. Kohezyon kuvveleri daha çok yapıştırıcının sahip olduğu özelliklere bağlıdır. Ancak adhezyon kuvvetini arttırmak için uygulanacak malzeme yüzeyine bazı ön işlemler yapılabilir. Bunlar:

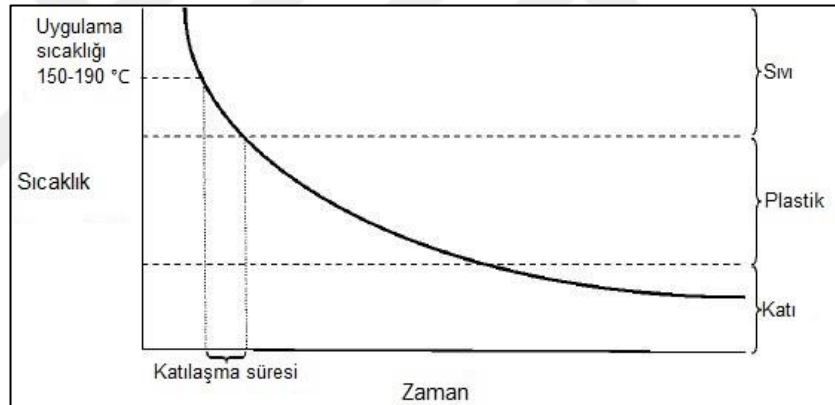
- Yağdan arındırma veya mekanik ön işlem ile yüzey tabakasının temizlenmesi.
- Korona, plazma, alev ile muamele ve kimyasal dağlama gibi işlemler ile yüzey aktivitesinin değiştirilmesi [11].

Malzemeye uygun bir yüzey hazırlığı adhezyon kuvvetini, yapışma kalitesini ve yapışmanın ömrünü artırır [13].

1.3. Sıcak Eriyik Yapıştırıcılar

HMA'lar; oda sıcaklığında katı halde bulunan, solvent içermeyen, belirli bir uygulama sıcaklığında ve katılma süresi boyunca malzeme yüzeyine uygulanan termoplastik malzemelerdir. Erime sıcaklıklarının üstündeki bir sıcaklığa kadar ısıtılarak malzeme yüzeyine uygulanan bu yapıştırıcılarda katılma ve kristalizasyon aşamaları ile istenilen dayanım sağlanır [18].

Bu termoplastik yapıştırıcılar kimyasal reaksiyona uğramadan sadece eriyik halden belli bir hızla soğuyarak katı bir formda yapışma hattı oluştururlar. Genellikle 80°C'nin altında HMA'lar katı haldedir. Şekil 1.3'teki gibi bu sıcaklığın üzerine çıkıldığında, malzeme hızla erimeye başlar ve düşük viskoziteli akışkan malzemenin yüzeyine kolayca uygulanabilir. Bu yapıştırıcıların genelde erime sıcaklığı 80-180°C, uygulama sıcaklığı 150-190°C, erime viskozitesi 500-3000 MPa.s aralığındadır [15].



Şekil 1.3. HMA için sıcaklık-zaman eğrisi örneği [15]

HMA formülasyonunda kullanılan çoğu polimer, yapıştırıcı prosesinde meydana gelen kayma hızlarında (tipik olarak <math><10000/s</math>) önemli derecede kayma incelmeleri gösterir ve formüle edilmiş yapıştırıcı sabit bir viskozite sergiler [1]. Eriyik elastikiyeti, yapıştırıcının uygulanması esnasında kötü bağlantılar (düzensiz sarmallar, boncuklar, kuyruklar vs.) oluşturma eğilimi gösterdiği için genellikle istenmeyen bir özelliktir. Dar bir molekül ağırlık dağılımına sahip polimerler eriyik elastikiyetini en düşük seviyede tutmada etkilidir [19]. Katılma süresi ve ayarlama hızı bu yapıştırıcılar için önemli parametrelerdir. Katılma süresi, yapıştırıcı ilk substrata uygulandıktan sonra kabul edilebilir bir yapışma oluşumunu ve ikinci substratı uygulamadan önce beklenebilecek maksimum süreyi ifade eder. Ayarlama

hızı ise ikinci substratın uygulanmasından sonra kabul edilebilir bir formda yapışma oluşumu için beklenmesi gereken minimum süredir. Hem uzun katılma süresi hem de çok çabuk ayarlama hızı elde etmek zordur. Yapıştırılmış substratların bir arada tutulması için sıcak yapışma önemlidir. Yapıştırıcı, substratları ıslatabilmeli ve önemli derecede kendine özgü bir adhezyon sergilemelidir. Alifatik bileşen içeren çoğu HMA'lar uygulandıkları çoğu yüzeyde iyi bir ıslanma gösterirler. Ayrıca plastik malzemelerde yüksek bir adhezyon elde etmek için genellikle korona işlemi gibi yüzey işlemlerinin uygulanması gerekir [1].

Yapıştırıcılara, yapıştırılan malzeme yüzeyinde bozukluğa ve ayrılmaya neden olacak kadar yüksek soyulma kuvvetlerinin uygulanması gerekir. Soyulma yapışma hattının ucuna belli bir açıyla uygulanan kuvvettir. Yüksek soyulma için yapıştırıcının ilk olarak arayüzeyde bulunan bozuklukları iyi ıslatması ve yeterli adhezyona (yapıştırıcı ile substrat arasında van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağı, asit-baz etkileşimi gibi intermoleküler etkileşim) sahip olması gerekir. Yani katı yapışkanlarda, yapıştırıcı tabakasında deformasyon meydana getirmek için düşük modüle ihtiyaç duyulur. İkinci olarak yapıştırıcı yeterince dayanıklı olmalıdır [1].

Erime viskozitesi bu yapıştırıcılar için önemli bir parametredir. Polimere uygulanan sıcaklık arttıkça viskozitesi azalır. Yüzeyin ıslanabilirliğini büyük oranda etkileyen viskozite erime sıcaklığı ile kontrol edilir. Bunun için HMA'nın uygulama ekipmanı ve erime sıcaklığı mümkün olduğunca sabit tutulmalıdır. Yapışmanın oluştuğu sıcaklık minimum sıcaklığın altında ise yüzey ıslanması yetersiz olur. Bu yapıştırıcılar uygulama sıcaklığında ve yüzey ıslanmasının yeterli olduğu viskozitede verimli bir şekilde uygulanır. Uygulama sıcaklığı kadar yüzey ıslanmasının da yeterli olması için uzun bir katılma süresi istenir. Uygulama sıcaklığı yapışmanın oluştuğu sıcaklığa yakın olursa yapıştırıcının yüzeye yapışması için katılma süresi çok hızlı olur. Yani katılma süresi azalır ve tüm özellikleri örneğin, dayanımı optimize edilemeyebilir. Uygulama sıcaklığı bozunma sıcaklığından daha yüksek olursa yapıştırıcının tüm özelliklerinde azalmaya neden olur. Ortamdaki oksijen varlığında bozunma hızlanır ve bozunma hızını engellemek için yapıştırıcı formülasyonuna stabilizatör gibi katkı maddeleri eklenir. HMA'yı malzeme yüzeyine uyguladıktan sonra yapışma hattına uygulanan basınç ve yapıştırıcı miktarı nihai kullanım

özelliklerini etkiler [15]. Bu yapıştırıcılar uygulama ekipmanına göre; pelet, granül, toz, film, çubuk, levha, yastık ve çanta gibi değişik formlarda üretilir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Farklı formlarda HMA örnekleri

Genellikle HMA'lar bir tabanca yardımıyla uygulanır. Bir tabanca ya da ekstrüder ile püskürtme, haddeleme teknikleriyle de uygulanabilir.

HMA'ların bazı avantaj ve sınırlamaları vardır. Bu yapıştırıcıların avantajları:

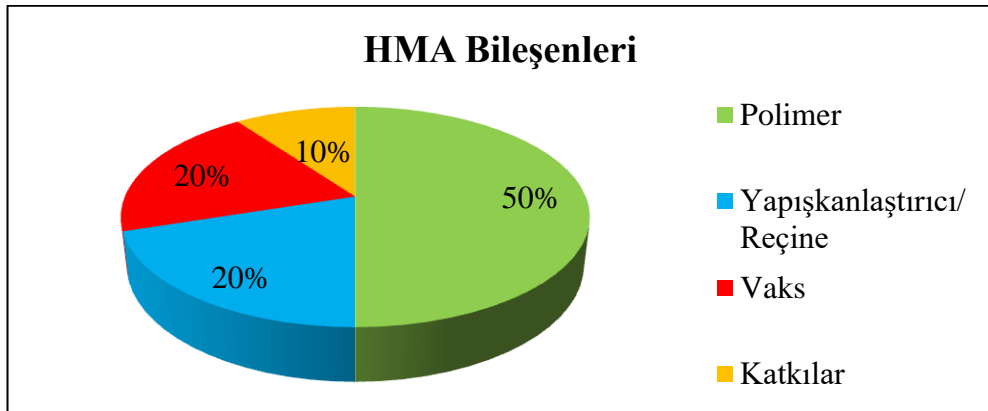
- Hızlı yapışma ile yüksek hızda montaj ve kısa kenetlenme süresi,
- Bir bağlantı elemanına ihtiyaç duyulmadan yapışma işleminin gerçekleşmesi,
- Yüzeyler arasındaki boşlukları doldurarak birleştirme,
- Farklı malzemelere yapışma,
- Temiz ve kullanımının kolay olması,
- Birleşme alanı ile doldurma dağılımının sağlanması,
- Yetersiz montaj onarımı ve kolay gerikazanım,
- Tutuşabilirlik ile duman oluşumu probleminin olmaması,
- Solvent içermemesi,
- Malzeme envanterinin hazırlanması ve depolanması daha basit,
- Ekipman bakımının kolay olması,
- Minimal üretim,
- Manual ve otomatik montaja elverişli ekipman,
- Yapıştırıcı miktarı ve sıcaklık değişimleriyle hassas yapışma kontrolünün sağlanabilmesi gibidir [20].

Farklı özellikte çeşitli HMA vardır. Bu yapıştırıcıların termoplastik doğaları bazı yapıştırma uygulamalarında kullanımını sınırlandırabilir. Bu sınırlamalar:

- Yüksek sıcaklıklarda yapıştırma dayanımını kaybeder.
- Bazı yapışmalarda zaman ile başarısızlık ve sünme olabilir.
- Yapıştırıcı bazı kimyasallara ve solventlere karşı hassas olabilir.
- Bazı substratlar ya da bileşenler HMA'ların uygulama sıcaklığına karşı hassas olabilir.
- Oldukça viskoz ve yüksek performanslı HMA'lar için komplike uygulama ekipmanı gerekebilir.
- Bazı HMA'lar havadan korunmazsa uygulama sıcaklıklarında bozunmaya eğilimlidir.
- Bazı HMA'lar düşük sıcaklıkta kırılğan hale gelebilir [20].

Yapıştırıcı formülasyonu hazırlanırken yapıştırıcı morfolojisi ve matrisin camsı geçiş sıcaklığının dikkatle ayarlanması gerekir. Polimerler çatlak enerjisi (yüksek soyulma direncinde kullanımı), sıcak yapışma (sıcak akışkan halde viskoz yayılma) ve dayanım sağlar. Yapıştırıcılarda yapışkanlaştırıcı maddeler ve seyrelticiler benzer amaçla kullanılırlar. Yapıştırıcının yumuşaması için ağısı yapıdaki polimerin viskozitesi azaltılarak işlenebilirliği, ıslanabilirlik ve matrisin camsı geçiş sıcaklığı ayarlanır. Vaksler nihai üründe, viskoziteyi düşürür, hızlı birleşme (dayanımı geliştirme) ve ısı direnci sağlar [1].

Tipik bir HMA formülasyonunda ana bileşen polimerdir (%20-50). Diğer bileşenler ise yapışkanlaştırıcı/reçine (%20-30), vaks (%0-20) ve diğer katkılardır (kıvamlaştırıcı, antioksidan, plastikleştirici, stabilizatör ve dolgular gibi) [4, 21]. Şekil 1.5'te bu bileşenler ve formülasyonda yüzde kullanımları verilmiştir.



Şekil 1.5. Tipik bir HMA bileşenleri

Polimer yapıştırıcının mekanik özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynar. Yapıştırıcının viskozitesi, reolojisi, kohesif mukavemeti, esneklik ve yapışma dayanımında etkilidir. Endüstriyel anlamda yaygın olarak kullanılan etilen vinil asetat, etilen ve vinil asetatın oluşan rastgele kopolimerdir ve vinil asetat içeriği %18-70 arasında değiştirilebilmektedir. Erime indeksi 0,6-500 g/10dak aralığında olabilir. Kopolimerdeki vinil asetat içeriği arttıkça yapıştırıcının esnekliği ve yapışma özelliğinin arttığı kanıtlanmıştır. Bununla birlikte vinil asetat içeriği arttıkça yapıştırıcı maliyeti de artar [4].

Bu yapıştırıcıların en eski kullanımı balmumudur. Köken olarak glutenler ve tutkal jöleler de HMA olarak kabul edilmiştir. Temel olarak kullanılan polimerler; EVA kopolimerleri, PVAc, polietilen (PE), amorf polipropilen (PP), termoplastik elastomerler, poliamitler ve poliesterleri kapsar [15]. En basit HMA reçine-vaks karışımları kabul edilir, ancak bu ürünlerin termal stabiliteleri ve dayanımları sınırlıdır [18, 21].

Ana bileşeni polimerlerden oluşan son ürünün mükemmel özellikte olması için yapıştırıcı formülasyonuna çeşitli kıvamlaştırıcı reçineler, vakslar, plastikleştirici ve antioksidan gibi küçük bileşenler ilave edilerek performansı artırılır. Bu yüzden formülasyonda kullanılacak her malzemenin sağlayacağı özelliğin ve bileşiminin bilinmesi HMA'nın yığın özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynar [22].

Yapıştırıcı formülasyonlarının çoğunda yapışkanlaştırıcı maddeler (reçineler) yüksek oranda kullanılan bileşenlerdir [1]. Bu malzemeler genel olarak düşük molekül ağırlığına (10^2 - 10^3 g/mol) ve yüksek bir yumuşama sıcaklığına (40-150°C) sahip kırılmalı amorf yapıda malzemelerdir. Bazıları ortam sıcaklığının altında yumuşayan sıvılardır [15]. Yapışkanlığı arttırıcı reçineler bu yapıştırıcılarda ıslanabilirliği ve yapışkanlığı arttırmakla kalmaz aynı zamanda camsı geçiş sıcaklığını da arttırmalar. Ayrıca yapıştırıcının viskozitesini azaltarak dolaşık ağsı yapıdaki polimeri seyreltmek (yapıştırıcının yumuşatılması) için kullanılır. Reçineler, formülasyonda kullanılan diğer katkıları ve yapıştırıcı sistemi üzerindeki etkileri sayesinde ıslanabilirlik, sıcak yapışma, katılma süresi, ayarlama hızı ve ısı direnci gibi özellikleri önemli derecede etkileyebilir. Yapışkanlaştırıcı maddeler, yüksek T_g 'ye ve

düşük molekül ağırlığına sahip amorf yapıda malzemelerdir. Yapıştırıcıda bulunan diğer bileşenler için katı çözücüler gibi davranırlar.

Vakslar petrol esaslı ve sentetik vakslar olarak iki ana sınıfa ayrılır. Parafin ve mikrokristalin vakslar petrol kökenlidir. Daha düşük molekül ağırlıklı parafin vakslar, parafin içeriğinin normalden fazla olması nedeniyle daha fazla kristallenme eğilimi gösterirler. Parafin esaslı vakslar ucuzdur ve çok düşük bir viskoziteye sahiptir. Parafinin erime noktası düşük (<65°C) olduğu için çoğu ambalaj uygulamalarında yeterli bir ısı direnci sağlar. Mikrokristalin vakslar yüksek molekül ağırlığına ve yüksek erime noktasına sahiptir. Mikrokristalin vakslar, yapıştırıcılarda daha uzun katılma süresi ve düşük sıcaklıkta daha iyi adhezyon sağlar. Buna bağlı olarak daha iyi ıslanabilirlik ve tokluk sağlanır [1].

Plastikleştiriciler genellikle yapıştırıcıda T_g 'yi düşüren düşük molekül ağırlığına sahip sıvı maddelerdir. Bu nedenle genellikle ortam sıcaklığında soyulma adezyonu düşüktür, ancak düşük sıcaklıklarda adhezyonu arttırlar. Yapıştırıcının yapışkanlığını ve sürünmeyi arttırlar [15].

Yağlar, yapışkanlaştırıcılar gibi oligomerik türler olup özellikleri molekül ağırlığına bağlıdır. HMA'da kullanılan bu yağların çözünme gücü azdır ve molekül ağırlığı ile T_g artar. Bu yağların genelde molekül ağırlıkları 300-600 g/mol aralığındadır.

HMA'ların uygulama alanları çok geniştir. Örneğin; karton ve kutu gibi malzemeleri paketlemede, ciltleme ve kağıt endüstrisi olmak üzere çoğu uygulamada kullanılmaktadır. Uygulama kolaylığı ve birkaç saniyede katılma özelliğinden dolayı bu yapıştırıcılar hızlı üretim anlayışına sahip otomotiv endüstrisinde de talep görmektedir. Her bir araçta birçok parçanın birleştirilmesi ve montajının yapılması için bu yapıştırıcılar kullanılır ve bu sayede daha hafif araç üretimi sağlanır.

Araçların yağ ve hava filtrelerinde, dekoratif uygulamalarda (alüminyum ve PVC yüzeylere), ses ve titreşim absorpsiyon folyoları, farklı plastik yüzeylere (ABS ve PP) halı laminasyonu, kenar bantı uygulamaları, sünger ve deri yapıştırma, kapı ve yan panolar, gösterge panosu, fapolar aksamı, elektronik kablolarda, hava yastığı kaplamalarında, tavan yapıştırma, zemin kaplama ve raflarda HMA'lar kullanılmaktadır. Şekil 1.6'da HMA'ların kullanıldığı alanlar gösterilmiştir.

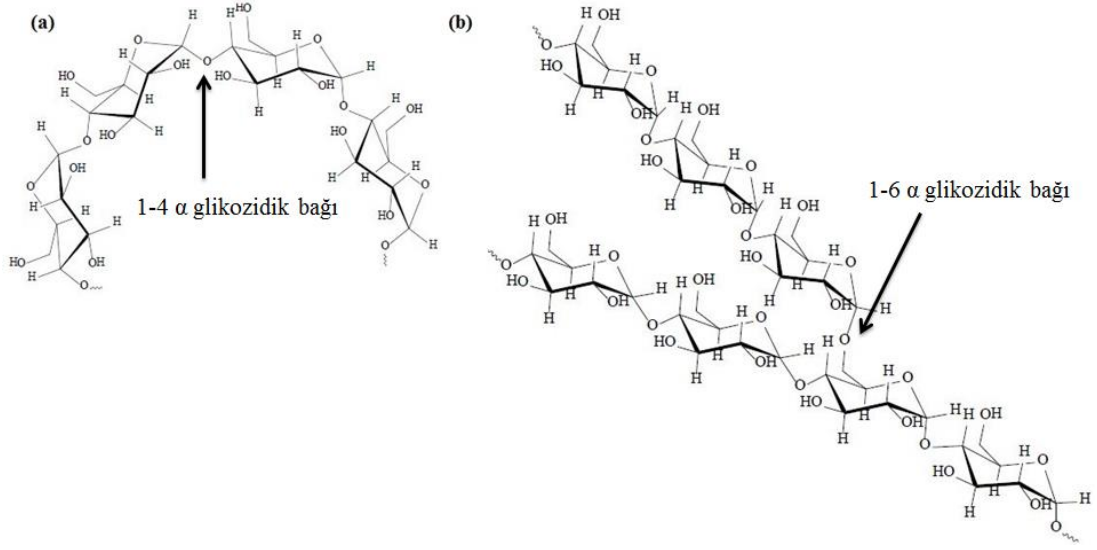


Şekil 1.6. HMA'ların endüstride kullanımı [20]

1.4. Kullanılan Malzemeler Hakkında Teorik Bilgi

1.4.1. Termoplastik nişasta

Nişasta polisakkaritler içerisinde doğada en çok bulunan ve bitkilerden üretilen bir homoglukan polimerdir. Mısır, patates, buğday, pirinç vb. gibi çeşitli kaynaklardan elde edilir. Nişasta granül yapısına sahiptir. Nişasta granüllerinin boyutları ve kimyasal yapısı elde edildiği bitkinin cinsine göre değişir. Granüller hekzakarbon monosakkarit (D-glikoz) birimlerinden oluşur. Nişasta kimyasal olarak amiloz ve amilopektin bölgelerinden oluşan güçlü molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarına sahiptir. Amiloz genellikle 1-4 α glikozid bağına sahip lineer yapıdadır. Amilopektin ise 1-6 α glikozid yan dallarından oluşan dallanmış bir yapıya sahiptir (Şekil 1.7). Nişasta içerisindeki amiloz ve amilopektin oranları elde edildiği kaynağa bağlı olarak değişir ve bu durum nişastanın özelliklerini etkiler [23].



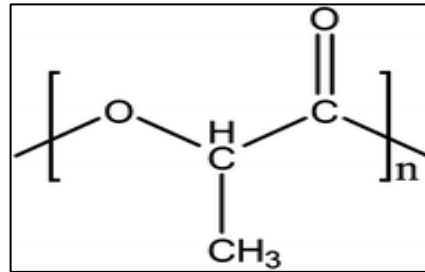
Şekil 1.7. Nişasta a) Amiloz, b) Amilopektin kimyasal yapısı

Nişasta granülleri yüksek sıcaklıklarda (90°C - 180°C) plastikleştirici ilavesiyle ekstrüzyon prosesi, pres ya da enjeksiyon kalıplama gibi yöntemler ile düşük erime sıcaklıklarında eritilip termoplastik nişastaya dönüştürülür. Bu sayede makromoleküler zincirlerdeki hareketlilik artar ve malzeme yumuşayarak kırılabilirliği azalır. Kısmi-kristalin nişasta granülleri plastikleştirici etkisiyle yapısında bulunan kristal bölgelerin dağıtılmasıyla homojen ve amorf malzemeye dönüşür [23, 24]. Plastikleştiricinin nişasta zincirleri arasında girebilecek kadar küçük, hidrofilik ve polar yapıda olması gerekmektedir. Ayrıca plastikleştiricinin kaynama noktasında R_h yüksek olması gerekir, böylece işlem sırasında plastikleştirici buharlaşmaz [24]. Su ve gliserol gibi çoğu plastikleştirici nişasta zincirleri arasında kolaylıkla girebilir. Ancak plastikleştirici olarak su kullanıldığında oda sıcaklığından üretilen malzemenin kırılabilir olduğu gözlenmiştir. Bu yüzden TPS üretiminde malzeme esnekliğini arttırmak ve işlenebilirliğini kolaylaştırmak için gliserol ve sorbitol gibi farklı plastikleştiriciler kullanılmıştır [25, 26, 27].

TPS üretildikten sonra morfolojik olarak yapısında kristallenme gözlenmemektedir. Ancak TPS uzun süreli depolandığında zincirler arasındaki interaksiyon artar ve retrogradasyon (yeniden kristallenme) oluşur. Yeniden kristallenme hızı, nişastanın kaynağına, nişastadaki amiloz miktarına, proses ve depolama şartlarına bağlıdır. TPS üretimi sırasında sıcaklığın, kayma kuvvetinin ve sürenin artması kristal bölgelerin miktarını artırır. Depolama sırasındaki nem miktarında önemli bir faktördür. Ortamdaki bağıl nem arttıkça kristal yapıların oluşumu artmaktadır [25]. Yani kristallenmenin artması için ortamda suyun olması gerekir. Ortamdaki bağıl nem miktarı azaldığında yaşlanma esnasında yapıda amorf bölgelerin kaldığı gözlenmiştir [28]. Retrogradasyon ilerledikçe malzeme daha opak ve rijit hale gelir. Retrogradasyon işlemine örnek olarak ekmeğin bayatlaması verilebilir [29].

1.4.2. Sıcak eriyik yapıştırıcı formülasyonunda kullanılan diğer bileşenler

Poli(laktik asit) yenilenebilir kaynaklardan elde edilen petrol türevli termoplastik malzemelere alternatif olarak geliştirilmiş biyo-bozunur bir plastiktir [30]. Şekil 1.8'deki gibi laktik asit birimlerinden oluşur ve PLA mısır, şeker kamışı ve buğday gibi nişasta bakımından zengin bitkisel kaynaklardan üretilir.



Şekil 1.8. PLA'nın kimyasal yapısı

PLA pahalı olmasından dolayı nişasta gibi polimerler ile kullanılarak ürün fiyatı düşürülmektedir [30]. PLA esaslı sıcak eriyik ortam koşullarında depolama esnasında çok hızlı bozunmaya uğrarlar ve zamanla mekanik özellikleri ve yapışma kalitesi azalır. Bu durum birçok uygulama için dezavantaj gibi gözükse de PLA esaslı HMA'lar geri dönüştürülebilir ve kompostlanabilir olmasından dolayı tek kullanımlık ürünler için ideal bir malzemedir [6]. Sitrik asit (CA), bir hidroksil 3

karboksil grubundan oluşan turunçgil meyvelerinde ve ananasta yaygın bulunan bir organik asittir [31]. CA gibi poli(karboksilik asitler) tekstil uygulamalarında selüloz ve proteinlerin performans özelliklerini geliştirmede kullanılan ucuz ve toksik olmayan kimyasallardır [32]. Kristal yapıdaki CA bütün bitkilerin yapısında bulunmaktadır. CA nişasta karışımlarında güçlü hidrojen bağlarının etkileşimleri sonucu yeniden kristallenmeyi engellediği, termal stabilitesini ve suya karşı kararlılığını geliştirdiği yapılan araştırmalar sonucu gözlenmiştir [33]. Çoklu karboksilik yapısından dolayı PVA, nişasta gibi hidroksil grubu içeren polimerler ile esterifikasyon gerçekleşebilir, bu yüzden hidroksil grubu içeren polimerlerde katkı maddesi olarak kullanılır. Böyle bir esterifikasyonun gerçekleşmesi halinde polimer yapıda su direnci artmaktadır [34]. Ayrıca çoklu karboksil yapısı nedeniyle CA çapraz bağlayıcı bir ajan görevi görebilir [35].

PVA suda işlenebilen veya eritilebilen bir polimerdir. PVA mükemmel optik özelliğe sahip olduğu için endüstriyel alanda başarıyla kullanılmaktadır. Bununla birlikte, PVA nispeten pahalı, biyo-bozunma oranı düşük ve nem bariyer özellikleri zayıf bir malzemedir. PVA vinil alkolün polimerizasyonu ile oluşturulamaz. Bunun yerine polivinil asetatın kısmen veya tamamen hidrolizi ile yapıdan asetat gruplarının ayrılması ile elde edilir. Ticari olarak kullanılan çoğu PVA ataktik bir yapıya sahiptir ve kristallinite derecesi, fiziksel özellikleri polivinil asetatı PVA dönüştürmek için kullanılan üretim prosesleri hidroliz derecesi, molekül ağırlığı, su içeriği ve plastikleştirici türü ya da diğer bileşenlerin içeriği gibi çeşitli faktörler bağlıdır. Kısmen hidrolize edilmiş kalıntılarda kristallik derecesini azaltan asetat grupları içerir. Bu formülasyonlar genellikle tamamen hidrolize polimerlere göre daha düşük erime noktalarına, daha kolay işlenebilirlik, daha düşük dayanım ve suda çözülme sıcaklığına sahiptir. PVA suda çözünebilir ambalaj filmleri, kağıt yapıştırıcılar, tekstil kaplama ajanı ve kağıt kaplama gibi yapıştırıcı özellikleri, emülsiyon yapıcı ve mükemmel film oluşturma özelliklerine sahiptir. PVA yağ, gres ve çözücüye karşı dayanıklıdır. Kokusuz ve toksik değildir. Yüksek çekme dayanımı ve esneklik ile yüksek oksijen ve aroma bariyeri gibi özelliklere sahiptir. Bununla beraber bu özellikler neme bağlıdır. Yani daha fazla su ile daha çok su absorbe edilir. Plastikleştirici olarak işlev gören su çekme dayanımını düşürecek ancak uzama ve yırtılma dayanımını arttıracaktır. PVA termoplastik olarak kabul edilemez. Çünkü

erime sıcaklığı tamamen hidrolize edilmiş kalıntılardan dolayı bozunma sıcaklığını aşar. Plastikleştirilmemiş PVA'nın erime noktası 180-240°C aralığında hidroliz derecesine bağlı olduğu halde yaklaşık 180°C 'ye yaklaştığında suyun eliminasyonu ile konjuge çift bağ oluşturur. Plastikleştirici kullanılan PVA formülasyonları eriyik akışının ve ısı stabilitesinin geliştirir, bu sayede ekstrüzyon gibi ekonomik birçok proste erime sıcaklığı kontrol edilebilir.

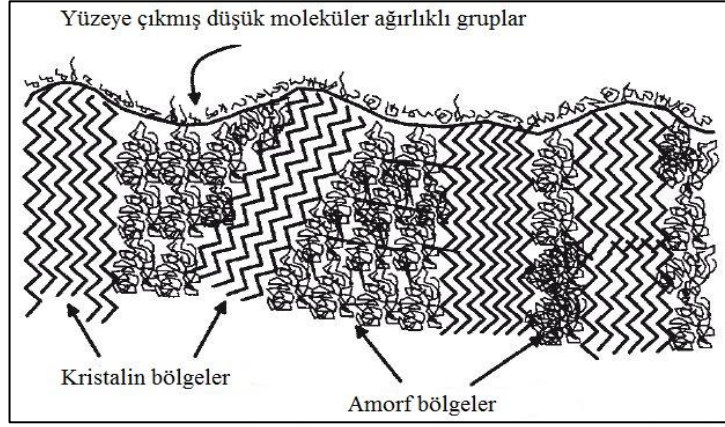
Jelatin memelilerde ve balıklarda (kas dokusu, deri, kemik gibi) bağ dokusundan elde edilen doğal bir proteindir. Yapıştırıcı olarak eskiden beri ahşap ve kumaş malzemeleri birleştirmek için çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Bol miktarda bulunan ve biyolojik olarak bozunabilir olması jelatinin birçok alandan kullanımına yönelik talebi arttırmıştır. Ticari jelatin renksiz veya hafif sarı olarak toz halindedir. Son yıllarda sentetik polimerlerin yerine çevre dostu polimerlerin alması ile jelatinin yapıştırıcı olarak kullanımı giderek artmaktadır. Jelatin moleküller arası mikrokristalin bağlantılardan oluşan üç boyutlu ağ yapıdadır. Bu mikro yapılar jelatini kırılabilir yapmaktadır. Bunun için jelatine plastikleştirici ilave edilerek işlenebilirliği ve esnekliği artırılır. Etilen glikol, gliserol, propilen glikol gibi jelatin gibi hidrofilik özellikteki polimerler plastikleştirici olarak kullanılmaktadır. Yapıya plastikleştirici ilavesi ile moleküller arası hidrojen bağının azalması, zincir hareketliliğinin ve molekül içi boşlukların artmasına neden olmaktadır [36].

1.5. Yapıştırılacak Malzemelerin (Substrat) Yüzeylerini Hazırlama Teknikleri

1.5.1. Plastik malzemelerin yüzeyini hazırlama

Kısmi kristalin polimerlerde kristalin ve amorf bölgeler bulunur. Bu malzemelerin yüzeyleri kısmen pürüzsüz olsada yüzeye çıkmış düşük molekül ağırlıklı gruplar ile kaplanabilir (Şekil 1.9). Yapıştırıcının plastik malzemelerin yüzeylerine daha iyi yapışması için ilk olarak yüzeye çıkmış düşük molekül ağırlıklı zayıf tabakanın kaldırılması gerekir. Bu zayıf tabakanın yapışkanın polimer yüzeyine iyi tutunması için kimyasal olarak modifiye edilmelidir. İkinci olarak, bu zayıf tabakanın yüzey enerjisinin kullanılacak yapıştırıcının yüzey geriliminden daha yüksek olması için yüzey enerjisinin artırılması gerekir. Polimere yüzey işlemi uygulanarak yüzeydeki zayıf tabaka kaldırılır ve polimerin yüzey enerjisi artırılır. Üçüncü olarak, polimerin

yüzey morfolojisine yapıştırıcı ile kapiler bir etkileşim sağlanarak geliştirilir. Başarılı bir yüzey hazırlama işlemi için bu üç aşama sağlanmalıdır [18].



Şekil 1.9. Kısmi kristalin polimer yüzeyinin basit bir gösterimi [18]

Yapışmayı arttırmak için kullanılan üç yöntem vardır. Bunlar fiziksel, kimyasal ve yığın metotlarıdır. Kimyasal modifikasyon teknikleri genellikle yüzey değişimini gerektiren kimyasal reaksiyonlara ya da ıslatmaya dayalıdır. Bu yöntemlere örnek olarak; ıslak dağlama, indüklenen asit oksidasyonu, aşılama, plazma polimerizasyonu gibidir. Fiziksel yüzey işleme yöntemleri; korona, iyon veya elektron ışını, foton ışını (lazer, ultraviyole ışık ve X-ray), plazma ve alev ile dağlama teknikleridir. Yığın yöntemi; plastiklerin yığın özelliklerini etkileyen katkıları, karıştırma veya yeniden kristallenmeyi içerir [18].

Ticari olarak kullanılan yöntemler; korona, alev ile muamele, plazma işlemi ve kimyasal dağlamadır. Bu yöntemler ile plastiklerin yüzey enerjisi artırılır. Poliolenin, polifenilen sülfür, poliaramid ve diğer polar bileşenlerin yüzey enerjileri 15-20 dyn/cm artırılmalıdır. Plastik malzemelerin yüzey modifikasyonu için yapılan diğer işlemler zayıf malzemelerin yüzeyden kaldırılması, yüzeyin güçlendirilmesi (çapraz bağlanma gibi) ve yüzey pürüzlülüğünün artırılmasıdır. Yüzey temizleme, plastik malzemeler, önce sulu deterjan çözeltisi ile daha sonra sadece su ile muamele edilerek yüzeyindeki yağ ve kirden arındırılır. Çözücü ve deterjan bazlı çözeltiler ile plastiklerin yüzeyi kalıp ayırıcı maddelerden ve vakslardan arındırılır. Temizleme işlemi için plastik türüne bağlı olarak kullanılan etkili çözeltiler metil etil keton, aseton ve metanoldür [18].

Mekanik ön işlem, metallerde olduğu gibi plastiklerin yüzeylerine de pürüzlendirme ve zımparalama işlemi uygulanır. Bu işlem ile zayıf ve kararsız polimerler yüzeyden uzaklaştırılarak temas eden yüzey alanının artırılır. Pürüzsüz yüzeylerde yapılacak bu mekanik işlem dekoratif ve estetik açıdan bazı durumlarda sorun oluşturabilir. Örneğin; plastik bir parçanın boyanması ya da ince bir film ile laminasyon uygulamasında yüzey pürüzlendirme ve zımparalama işlemi uygun olmayabilir. Plastik yüzeylere bu işlem uygulanabilir olduğunda ise el ile zımparalama ya da kum püskürtme yapılarak parça yüzeyi pürüzlendirilir [13].

1.5.2. Metal malzemelerin yüzeylerini hazırlama

Metal yüzeylerini temizlemeden güçlü bir yapışma bağı elde etmek mümkün değildir. Metaller yağı ve diğer kirlilikleri emen yüksek yüzey enerjisine sahip malzemelerdir. Metal yüzeylerini hazırlamak için genelde hepsine uygulanan yüzey hazırlama prosesinin akış şeması Şekil 1.10'daki gibidir. İlk olarak metal yüzeyinde bulunan yağ tabakası arındırılır. Temizlenen parça bir durulama banyosundan geçirilir ve metal yüzeyi pürüzsüz hala getirilir. Yüzey işleme banyosundan sonra durulama işleminin hemen yapılması çok önemlidir. Bazı metallerde yüzeyde kalan su paslanmaya neden olur. Yüzey işleminde oksitlenmeye neden olacak ürünler zayıf bağlanma veya yapışmaya neden olur [18].



Şekil 1.10. Metal yüzey hazırlama şeması [18]

Mümkün olan en iyi yapışmayı elde etmek için yapıştırılacak yüzeylerden yağ, gres, toz ve diğer kalıntıların tamamen temizlenmesi gerekir. Bu kirliliklerin yüzeyde kalmasını engelleyip buharlaşarak yüzeyden uzaklaşan çözeltiler en uygundur. Yağ

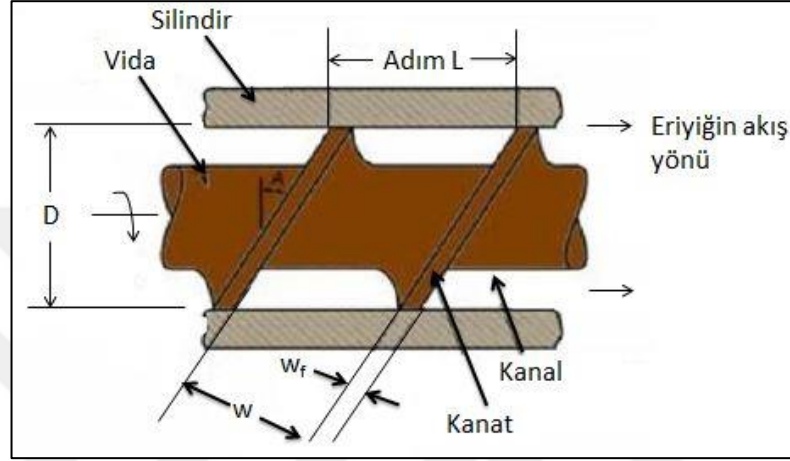
alma, çoğunlukla tamamen kapalı makinalarda çözeltiler ile yapılır. Birçok uygulamada yüzeylere hızlı ve etkili bir temizleyici ön işlem yapılması yeterlidir. Bu şekilde yüzeyler yağ, gres, kir ve diğer kalıntılardan temizlenir ve yapıştırma işlemi için hazır olur. Çözeltiler ile temizlik yapılırken daha iyi sonuç elde etmek için, yüzeylerden kiri ayıran kimyasal işlem mekanik olarak da desteklenebilir. Kirli metal yüzeyler çoğunlukla bir oksit tabakasıyla kaplıdır ve bu tabaka yağ alma ile temizlenmez. Böyle durumlarda; kumlama, zımparalama, taşlama veya tel fırça ile fırçalama gibi mekanik ön işlem gereklidir. Yapıştırma bağlantılarının dayanımı üzerine yüzey pürüzlülüğünün önemli derecede etkisi vardır. Bu etki malzemenin yüzey alanını artırarak sağlanır. Dolayısıyla malzeme ve yapıştırıcı arasındaki kimyasal bağlanma artar. Zımparalama geniş yüzeyleri temizlemek için iyi bir yöntemdir. Çok kalın zımpara kullanmamak kaydıyla, bu yöntemle istenen yüzey pürüzlülüğü elde edilir. Bu yöntemde yüzey pürüzlülüğünü iyi seçmek önemlidir. Yapışma dayanımı genellikle yüzey pürüzlülüğünün derecesine bağlıdır. Aşırı pürüzlü yüzeyler bağlantıda boşluklar oluşturacağından dayanımı olumsuz yönde etkiler. Taşlama, zımparalama veya fırçalama sonrası, tüm kalıntıların temizlenmesi için parçalara yağ alma işlemi uygulanmalıdır. Çok kirli parçalar mekanik işlem öncesi yağdan arındırılmalıdır. Pratikte mekanik ön işlem metotlarının kullanılması çok kolay olup genellikle yeterli yapışma kuvveti sağlarlar. Yapıştırılacak yüzeylere kimyasal işlem uygulanması, yüzey hazırlama yöntemlerinin en etkilisidir. Bu yöntemle, yüzeyin kimyasal ve fiziksel özelliklerinde değişimler oluşturulur. Birleştirilecek bölge genellikle kromik asit gibi çözeltiler içerisine daldırılır. Sonra parçalar hemen saf suya daldırılır, iyice çalkalanır ve kurutulur. Kimyasal aşınma sonucunda, malzeme yüzeyine negatif gruplar eklenmesi ve yapıştırıcının mekanik olarak tutunacağı gözenekler açılması nedeniyle yüzeyde değişim meydana gelir. Aşındırıcı çözeltilerin uygulanması ve atık yönünden giderek pahalı olması nedeniyle bu yöntemin sanayide kullanımı sınırlıdır [11].

1.6. Tez Çalışmasında Kullanılan Üretim Teknikleri

1.6.1. Ekstrüzyon prosesi

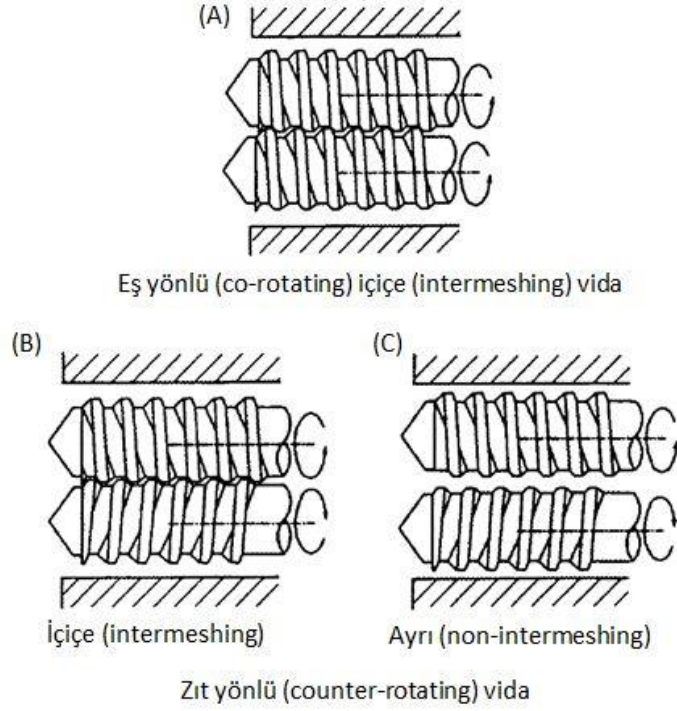
Ekstrüzyon; sürekli bir şekillendirme yöntemidir. Polimer granülleri dönen sonsuz bir vida içeren sıcak silindirik kovana beslenerek taşınır, eritilir ve kafa çıkış

bölgesinde vidanın dış yükseliği en büyüktür ve sıkıştırma bölgesinde bu yükseklik dereceli artmaktadır. Dış yüksekliğinin en küçük, kovan içi basıncın en yüksek olduğu ölçme bölgesinde polimer kafa kısmına aktarılır. Sonsuz vida parametreleri; hatve (tipi, sayısı, kalınlığı), helis açısı (A), kanal genişliği (w), kanat genişliği (w_f), vida/adım boyu (L), vida çapı (D)'dır [39]. Şekil 1.12'de bu parametreler gösterilmiştir.



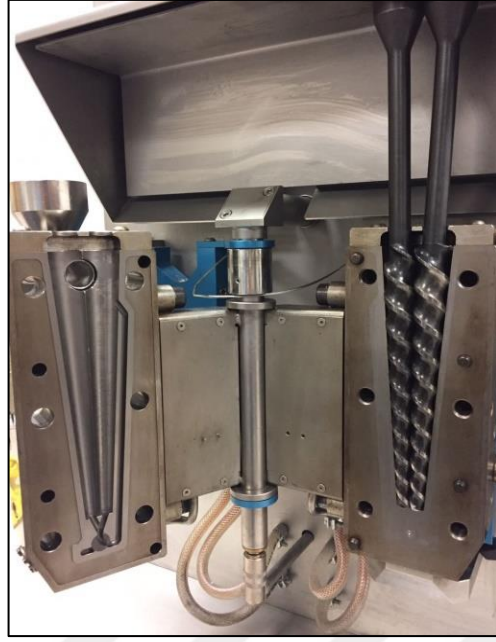
Şekil 1.12. Ekstrüder vidası [40]

Çift vidalı ekstrüderler; ara ürün olarak granül formunda karışımların üretimi ve dağılım kalitesi yüksek karışımların hazırlanmasında tek vidalı ekstrüderlere göre daha çok tercih edilir. Çift vidalı ekstrüderde vidaların hareket yönü önemli bir parametredir [40]. Vidaların dönme hareketi Şekil 1.13'deki gibi eş yönlü ya da zıt yönlü olabilir. Vida tasarımı ise kullanıma uygun bir şekilde içiçe veya ayrı olarak tasarlanabilir.



Şekil 1.13. Çift vidalı ekstrüderde vidanın dönme yönü [14]

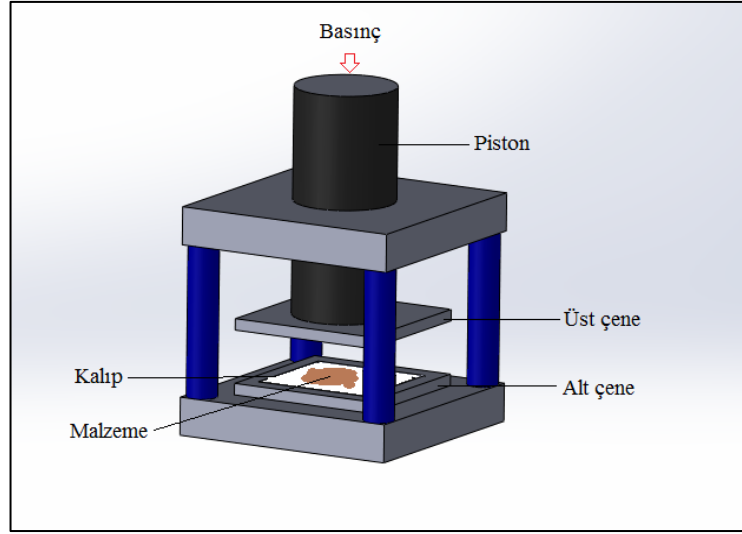
Bu çalışmada 15 ml kapasiteli laboratuvar tipi (mikro harmanlayıcı) Xplore Instruments marka çift vidalı ekstrüder kullanılmıştır. Dikey yönlü olan mini ekstrüder aynı yönde dönen içiçe konik vida tasarımına sahiptir (Şekil 1.14). Kovana sıcaklığı, vida hızı ve alıkonma süresi gibi istenilen proses parametreleri kontrol panelinden ayarlanır. Ekstrüderde soğutma suyu ve alıkonma süresi boyunca karışımların termo-oksidatif bozunmalarının en aza indirgenmesi için inert gaz girişi bulunmaktadır. Hazırlanan karışımlar besleme hunisi adı verilen bir aparat yardımıyla silindirik şeklindeki kovana beslenir. Kafa kısmına yakın vana ve geri besleme kanalı ile eriyik sürekli olarak vidalara aktarılır ve vida hareketi ile ilerleyerek bu döngü devam eder. Karışımın alıkonma süresi boyunca devam eden bu işlem bittiğinde eriyik bir vana yardımıyla kafa kısmına yönlendirilir ve çıkışı sağlanır.



Şekil 1.14. Xplore Instruments marka çift vidalı laboratuvar ekstrüderi genel görünümü

1.6.2. Hidrolik sıcak pres

Presleme işlemi, ısı ve basınç altında polimer malzemeleri istenilen formda üretme tekniğidir. Bu işlem ile daha kısa sürede neredeyse tamamen iç gözeneklerinden arındırılmış film halde malzeme üretilir. Piston hareketi ile yapılan sıkıştırma işlemi istenilen parametreler ayarlanarak iki çelik levha kalıp arasında yapılmaktadır (Şekil 1.15). İlk olarak sıcaklık ve basınç parametreleri ayarlanır. Kalıplar ısıtılır ve granül haldeki karışım çelik levhalar arasına yerleştirilir. Belirli sürede ve basınçta eriyik haldeki karışım sıkıştırılır. Süre sonunda film formuna gelen karışım oda sıcaklığında düz bir zeminde soğutulur [17].



Şekil 1.15.Sıcak pres

1.7. Tez Çalışmasında Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri

1.7.1. Katılma süresi (Open time)

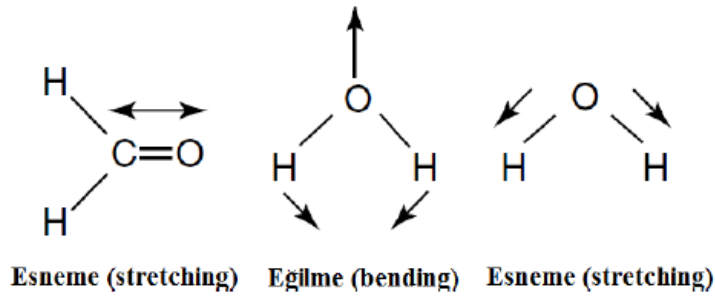
HMA'ların birinci substrata uygulanması ile ikinci substratın katılmadan dolayı ıslanabilme yeteneğini kaybetmesi arasında geçen zaman olarak tanımlanır. Katılma süresi, yapıştırıcının hazırlanması, yüzeye uygulanması, birleştirilmesi ve sabitlenmesini kapsar. Bu süre sıcaklık ve yapıştırıcı miktarına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir [15].

1.7.2. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

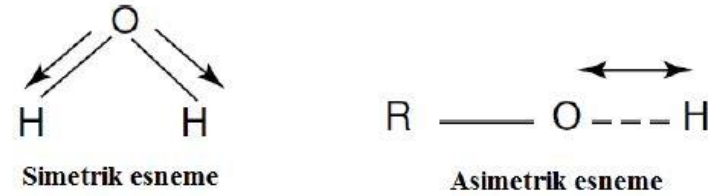
FTIR spektroskopisi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi tekniğine dayanmaktadır. Moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçer ve moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. İnfrared bölgesindeki elektromanyetik spektrumun dalga boyu 0,75 μm ile 1000 μm arasındadır [41].

FTIR tekniğinde moleküldeki atomların titreşirken atomlar arasındaki mesafenin devamlı büyüyüp küçülmesinden kaynaklı bir elektrisel alan oluşur. Bu infrared ışınlarının elektrisel alan titreşimi ile atomlar arasındaki titreşim birbiri ile uyuşunca ışın madde tarafından absorplanır. Işını absorplayan molekülün elektrisel yük dağılımı daha fazla asimetrik bir hal alarak dipol moment artar. Bir molekülün

infrared ışımasını absorplayabilmesi için dipol momentinde bir değişim olması gerekmektedir. O₂, N₂, Cl₂ gibi homonükleer moleküllerde titreşim ve dönme hareketleri sırasında net bir dipol moment değişimi olmadığı için infrared ışımasını absorplayamazlar. Bunların dışında bütün maddeler infrared veya titreşim spektrumu verirler. Titreşim hareketleri bağ uzunluğundaki (esneme) veya bağ açısındaki (eğilme) değişimleri içerir (Şekil 1.16). Bazı bağlar düzlem içi (simetrik esneme) veya düzlem dışı (asimetrik esneme) esneyebilir (Şekil 1.17). Esneme titreşimlerinde bağ açısı değişmezken eğilme titreşimlerinde bağ açısı değişmektedir [42].



Şekil 1.16 .Esneme ve eğilme titreşimleri [41]



Şekil 1.17. Simetrik ve asimetrik esneme titreşimleri [41]

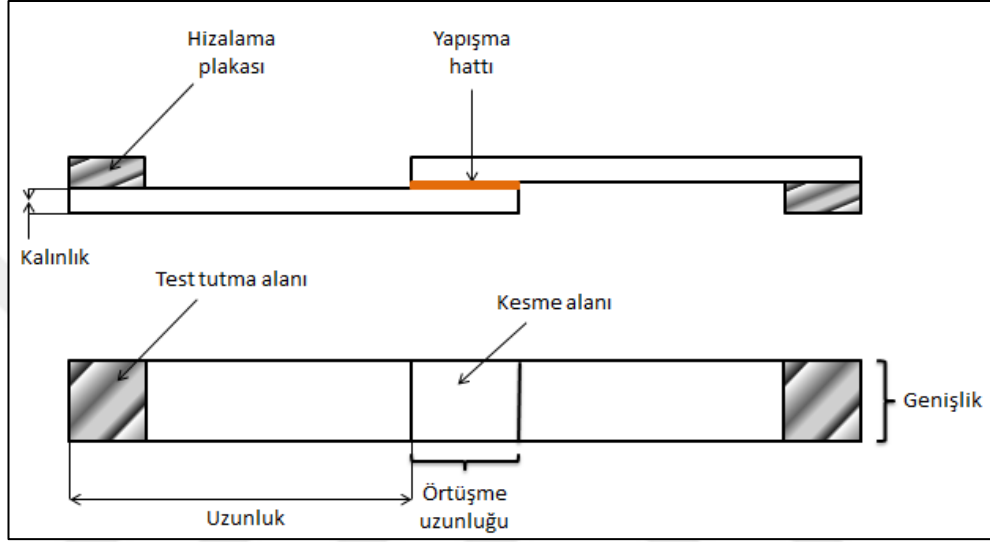
Işın kaynağından gelen ışığı interferometre aracılığı ile örnek üzerine aktarılır. Bu ışığın yarısı örnek içinden geçerken, örnek tarafından absorplanmayan ışık dedektöre ilerler. Dedektörden elde edilen sinyaller amplifikatörde çoğaltılarak dijital dönüştürücüye aktarılır. Daha sonra çeşitli dalga boylarının ayırımı bir bilgisayar kullanılarak matematiksel olarak Fourier dönüşümü ile gerçekleştirilir (Şekil 1.18).



Şekil 1.18. FTIR spektroskopisinin temel bileşenleri [41]

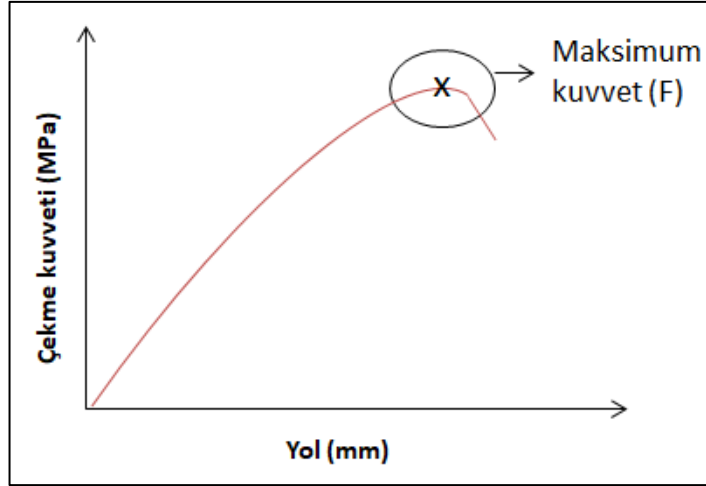
1.7.3. Kesme dayanımı testi (Lap-shear test)

Bu test yöntemi yapışmayı sağlayan bağlanmanın kesme dayanımını değerlendirmek için ASTM D1002 standardı ile tanımlanmıştır. Bu yöntem yapıştırma bağlanmasının değerlendirilmesinde en çok kullanılan metottur [43]. Test için substrat boyutları ve örtüşme uzunluğu bu standarta uygun olarak hazırlanır (Şekil 1.19).



Şekil 1.19. Kesme dayanımı test numunesi örneği

Yapıştırıcı herhangi bir malzeme yüzeyine uygulanabilir. Fakat birincil olarak metal, ahşap ve mühendislik plastikleri gibi substratlar kullanılır. Yapıştırıcı yapıştırılacak yüzeye uygulanmadan önce uygun bir yüzey hazırlama yöntemi ile hazırlanır. Yapıştırıcılar yapıştırılacak her iki yüzeyde uygulanır. Uygulanacak yapıştırıcı film formunda ise tek bir substrat yüzeyine uygulanır. Yapıştırma bağlantılarında istenen dayanımın optimum seviyede sağlanması için kesme gerilimi önemlidir. Kesme dayanımı, numunenin belirli bir kesit alanına uygulanan yapıştırıcıya paralel ve yüzeye dağılan yüklerdir. Kesme dayanımı, maksimum kuvvetin yapıştırıcının uygulandığı yüzey alanına bölünmesi ile hesaplanır (Şekil 1.20) [43].



Şekil 1.20. Test diyagramı

İyi bir yapıştırıcı kesme, soyulma gibi işlemlere maruz kaldığında kesme kuvvetine karşı koymalıdır. Örneğin; Yapıştırılmış bağlantı yerleri kesme ya da soyulma işlemi sırasında dikeyde aşağıya doğru uygulanan kuvvete maruz kalarak bir bükülme ve dikeyde bir kesme gerilimi oluşturur. Yatayda ise bir çekme ve kesme gerilimi oluşturur [44].

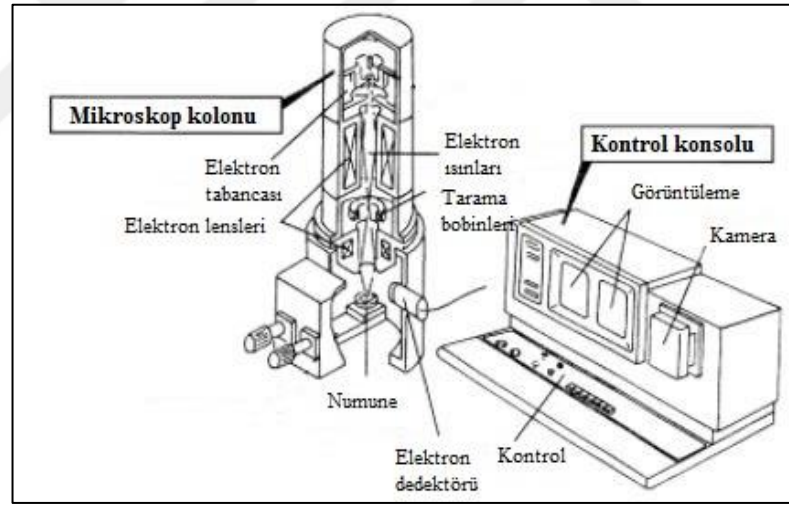
Yapıştırıcı uygulandığı yüzeylerden birinden ayrıldığında arayüzey ayrılması yani adhesif kopma gerçekleşir. Yapıştırma bağlantılarının bu şekilde ayrılması üretim hatası kaynaklı olabilir. Yapıştırıcı katmanlarının kendi içerisinde ayrılması kohesif kopma olarak tanımlanır. Bu şekilde her iki substrat yüzeyi yapıştırıcı ile kaplanıp katman ayrılmasının gerçekleşmesi istenen bir kopma şeklidir. Test sonrası birden fazla kopma şeklinin oluşması (kohesif-adhesif kopma) ile karma bir kopma gerçekleşebilir. Güçlü bir yapışma bağı oluşturan yapıştırıcılar uygulandığı substratın kırılmasına yol açabilir. Buna substrat yüzeyindeki kohesif kopma denir. Bu gibi kopma şeklinde yapıştırıcının dayanımına dair kesin bir bilgi elde edilemez [13].

1.7.4. Optik mikroskop

Işık mikroskobu mekanik ve optik kısımdan oluşmaktadır. Mekanik kısım aydınlatma ve optik kısmın taşıyıcısıdır. Optik kısmı oküler ve objektifler oluşturur. Büyütmeyi yapan kısım burasıdır. Mikroskoplarda görüntü büyütülmesi yani odaklama ışık ve mikroskop lensleri ile sağlanır [53].

1.7.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

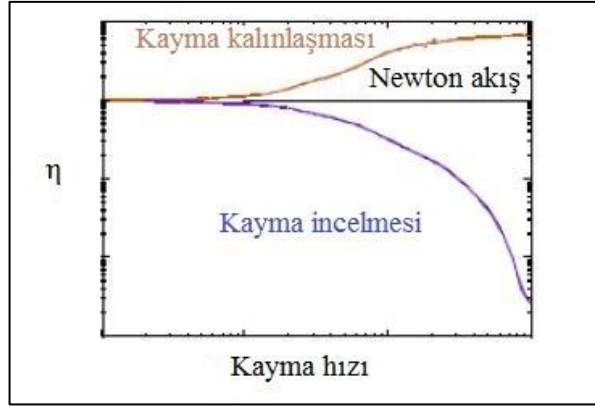
Taramalı elektron mikroskobu organik ve inorganik malzemelerin nanometre (nm)-mikrometre (μm) ölçeğinde incelenmesi ve karakterizasyonu için kullanılan bir tekniktir. SEM’de incelenecek alana ya da analiz edilecek olan mikro yapıya odaklanan bir elektron ışını ile ışınlanır ve analiz boyunca numune yüzeyinin görüntüleri taranır. SEM’de iki bileşen vardır. Bunlar elektron kolonu ve kontrol konsoludur (Şekil 1.21). Elektron kolonunda; elektron tabancası, elektron lensleri bulunur [54]. Elektron tabancasından çıkan elektron ışınları lensler boyunca ilerler ve numune yüzeyine çarpar. Numune yüzeyinden elektronlar ve X-ışınları ayrılır. Dedektör elektronları ve X-ışınlarını toplar ve sinyale dönüştürür. Sinyaller elektron konsoluna aktarılır ve numunenin üç boyutlu görüntüleri elde edilir [55]. Görüntü kalitesinin iyi olması için elektriği iletmeyen numunelere altın, paladyum gibi malzemeler ile kaplama yapılır [56].



Şekil 1.21. SEM cihazının bölümleri [54]

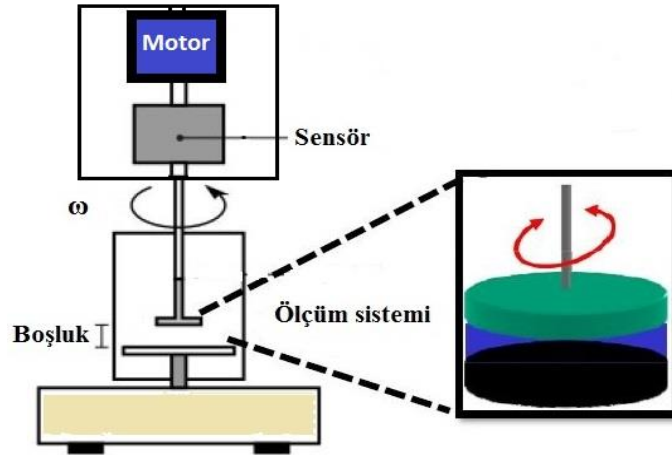
1.7.6. Reoloji analizi

Reoloji, malzemelerin akış ve deformasyonunu inceleyen bilim dalıdır. Kompleks akışkan olarak bilinen bu tip akışkanların davranışları newton kuralına uyan akışkanların göstermiş olduğu akış davranışlarından çok farklıdır. Şekil 1.22’deki gibi newton kuralına uymayan akışkanların viskoziteleri kayma hızına bağlı olarak azalır (shear thinning) veya artar (shear thickening). Uygulanan sabit kayma hızı altında akışkanın viskozitesi zamanla azalabilir veya artabilir [48].



Şekil 1.22. Viskozitenin kayma hızı ile değişimi

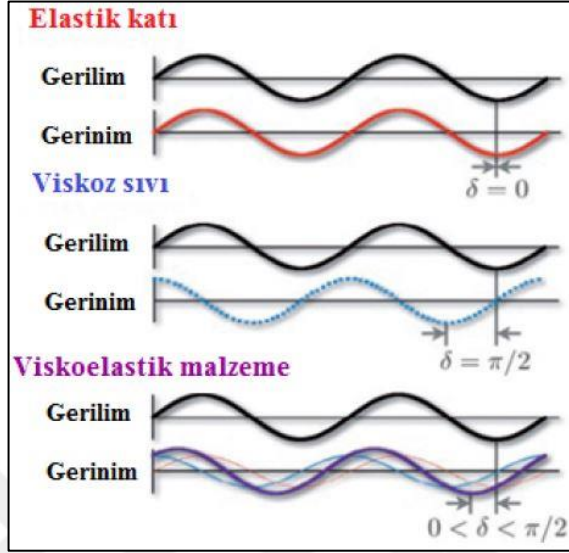
Viskoelastik malzemelerin reolojik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan analiz yöntemlerinden birisi de dinamik reolojik testlerdir. Malzeme belirli sıcaklık ve frekansta (ω) salınımlı bir gerilime (σ) maruz bırakılarak deformasyondaki değişim ölçülür. Yani dinamik reoloji ölçümünde, malzemeye belirli bir frekans aralığında sürekli olarak artıp azalan gerilim uygulanır ve bu gerilim değeri ile gerilim ve uzama arasında belirli bir faz farkı (δ) oluşur (Şekil 1.23). Bu faz farkı bu test yöntemi ile ölçülür.



Şekil 1.23. İki paralel plaka arasında örnek yerleştirilmiş reometrenin gösterimi

Malzeme elastik, viskoz veya viskoelastik olmak üzere üç farklı davranış sergileyebilir (Şekil 1.24). İdeal elastik bir malzemede, oluşan gerilme gerinim ile doğru orantılıdır. Gerilme ve gerinim sinyalleri aynı fazdadır (0°). Hooke kanununa göre ideal bir elastik malzeme davranışında gerilme ve gerinim hızı doğru orantılıdır

ve gerilme ile gerinim arasında 90° 'lik bir faz farklılığı vardır. Viskoelastik bir malzemede ise gerilme ve gerinim arasındaki faz farklılığı elastik ve viskoz davranışların arasında bir değer alır [49].



Şekil 1.24. Elastik katı, viskoz sıvı ve viskoelastik malzeme için salınımlı gerilim deformasyonuna karşı gerilme cevabının şematik gösterimi [47]

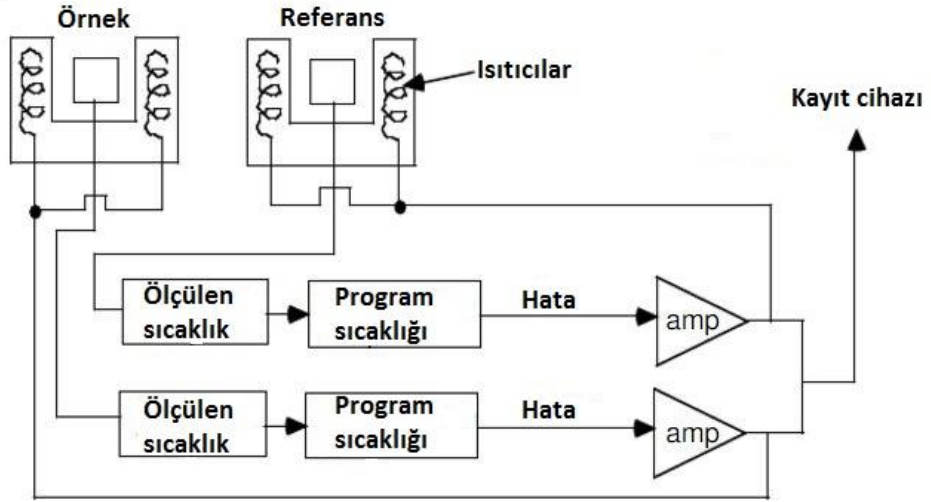
Malzemelerin reoloji analizi sonucunda, elastik gerilmenin gerinime oranı olan elastik modülü (G'), viskoz gerilmenin gerinime oranı olan viskoz modülü (G'') ve malzemenin deformasyona karşı gösterdiği toplam direnci temsil eden kompleks modül (G^*) verileri kaydedilir. Elastik modül değeri elastik tepkinin, ya da malzemeye uygulanan bir deformasyon döngüsü sonunda depolanan enerjinin, viskoz modül ise viskoz tepkinin ya da malzemeye uygulanan bir deformasyon döngüsü sonunda kaybedilen enerjinin bir ölçüsüdür. Bu nedenle bu iki modül depolama ve kayıp modül olarak da adlandırılmaktadır [49].

Elastik modül viskoelastik sistemler için önemli bir büyüklük olmasına rağmen bu sistemleri karakterize eden bir diğer önemli büyüklük kayıp tanjant ($\tan\delta(\omega)$) değeridir. $\delta(\omega)$ değeri, kayma gerilimi ile kayma gerilmesi arasındaki faz açısındaki kaymayı gösterir. Boyutsuz bir büyüklük olan kayıp tanjant değeri, kayıp enerji değerinin depolanan enerji değerine oranı olarak tanımlanır. Kompleks viskozite (η^*) değeri kompleks modül değerinin salınım frekansına ω (rad/s) oranı olarak

tanımlanır ve viskoelastik malzemelerin reolojik özelliklerinde kullanılan bir parametredir [50].

1.7.7. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri malzemelerin ısıl geçişlerinin saptanması, ısı kapasitelerinin belirlenmesi, reaksiyon kinetiklerinin incelenmesinde kullanılan bir termal analiz tekniğidir [19]. Bu yöntem sabit bir hızla ısıtma-soğutma koşullarında örnek ve referans malzemelerin sıcaklıklarının eşit tutulması için gerekli olan enerji akısının zaman veya sıcaklığa göre kaydedilmesi temeline dayanmaktadır. Şekil 1.20'de DSC'nin şematik gösterimi verilmiştir [46].

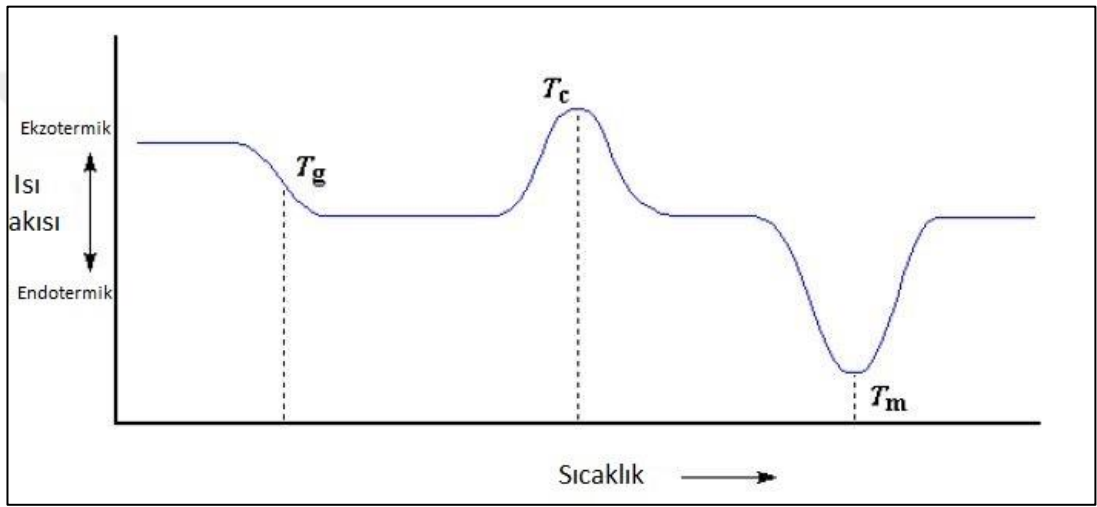


Şekil 1.25. DSC cihazının çalışma prensibinin şematik gösterimi [47]

DSC'de bulunan fırın örnek ve referans kısımlarının bulunduğu iki haznedendir. Kullanılan örnek kapları test edilecek malzemenin özelliklerine göre seçilir. Polimerik malzemeler için genellikle alüminyum numune kapları kullanılmaktadır. Test başlangıç sıcaklığı belirlendikten sonra örnek ve referans hazneleri belirli hızla ($^{\circ}\text{C}/\text{dak}$) son sıcaklık değerine ulaşmaya kadar ısıtma ve soğutma yapmaktadır. Hazneler arasında sıcaklık farkı oluştuğunda bu farkın eşitlenmesi için örnek haznesine verilen enerji miktarı değiştirilmektedir. Örnek ve referans haznesinden gelen ısı farkı zaman ve sıcaklığa bağlı olarak program tarafından kaydedilir. Bu ısı farkı pozitif (endotermik) olduğunda malzeme ısıtıcısına enerji aktarılır ve negatif (ekzotermik) bir sinyal elde edilir. Faz değişiminin

gerçekleştiği sıcaklık aralığı ve örneğe aktarılan enerji miktarı bu ısı farkı ile elde edilir [46].

DSC ile yapılan analizde; malzemelerin camı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), kristalizasyon sıcaklığı (T_c), erime entalpisi (ΔH), kristallenme yüzdesi ($\%X_c$) gibi özellikleri hesaplanabilmektedir. Yarı kristalin polimerlerin DSC termogramı Şekil 1.21’de gösterilmiştir. Amorf yapıdaki polimerlerin DSC termogramlarında T_m ve T_c eğrileri gözlenmemektedir. Çünkü amorf polimerlerin yapılarında kristal yapı bulunmadığı için sadece T_g gözlenmektedir [46].

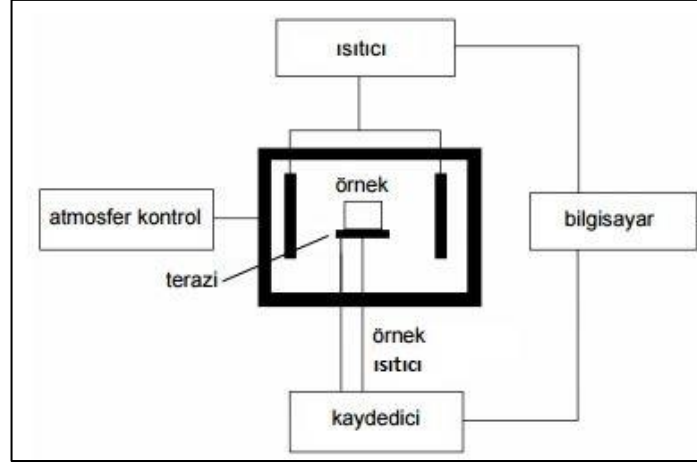


Şekil 1.26. DSC termogramı [45]

1.7.8. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Termal gravimetrik analiz inert atmosfer ortamında sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak bir malzemenin miktarındaki ve ağırlığındaki değişim hızını ölçen bir tekniktir. Bu analiz tekniği malzemenin bileşimini, tahmini kullanım süresini, oksidatif kararlılığını, nem ve uçucu madde içeriğini, polimerlerin ısıl özelliğini, bozunma davranışını ve kimyasal kinetiğinin incelenmesinde kullanılır [51].

TGA cihazı, hassas bir analitik terazi, bir fırın, programlayıcı ve kaydediciden oluşur. Analizi yapılacak örnek fırın içerisinde bulunan teraziye yerleştirilir. Program aracılığıyla kontrollü bir şekilde ısıtılan örnek kütleindeki değişimler kaydedilir ve veriler bilgisayara aktarılır. Şekil 1.26’da TGA cihazı görülmektedir.



Şekil 1.27.TGA cihazının şematik görünümü [52]

Analiz bittiğinde veriler TGA termogramı halinde elde edilir. TGA eğrileri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnekte meydana gelen kütle kaybını gösterecek şekilde veya zamanla örneğin kütle değişimine karşılık gelecek şekilde diferansiyel formda çizilebilir [52].

2. LİTERATÜR TARAMASI

HMA'lar ile ilgili yapılan bilimsel çalışmalar bu kısımda ele alınmıştır. Termoplastik nişasta esaslı HMA'lar ile ilgili yapılan çalışmaların yetersizliğinden dolayı benzer çalışmalar incelenmiştir. HMA'ların temel özelliklerinden ve bu yapıştırıcıların geliştirilmesi ile ilgili yapılan son çalışmalardan bahsedilmiştir. Özellikle TPS ile yapılan karışımlar, çevre dostu HMA formülasyonlarının ve teknolojisinin geliştirilmesi üzerinde durulmuştur.

Yu ve arkadaşları tarafından farklı miktarlardaki sitrik asitin gliserol ile plastikleştirilmiş TPS üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Doğal mısır nişastasının plastikleştirilmesi aşamasında ağırlıkça %10 su ve %30 gliserol karıştırılmıştır. Bir gece şartlandırılan karışıma daha öncesinde suda çözünmüş haldeki sitrik asit ilave edilmiş ve tek vidalı ekstrüderde 20 rpm 130°C, 140°C, 150°C, 130°C kovan sıcaklığında karıştırılmıştır. Sitrik asit ağırlıkça %0-3 oranında eklenmiştir. TPS ve sitrik asit etkileşimi sonucu oluşan güçlü hidrojen bağları ile farklı ortamlarda (0, %50 ve %100 bağıl nem) depolama süresine bağlı olarak nişasta retrogradasyonunun yani yeniden kristallenmenin görülmediği belirtilmiştir. Karışıma sitrik asit ilavesi ile TPS viskozitesinin düştüğü ve buna bağlı olarak akışkanlığının, geniş sıcaklık aralıklarında işlenebilirliğinin sağlandığı rapor edilmiştir. Bu nedenle sitrik asit ilavesi ile koekstrüzyon boyunca, TPS ve biyo-bozunur reçineler arasındaki erime sıcaklık farklarının önleneceği savunulmaktadır. Sitrik asit ilave edilmesiyle karışımın mekanik özelliklerinde uzamanın iyileştiği, ancak çekme geriliminin azaldığı görülmüştür. Karışımların suya karşı direncinin arttığı belirtilmiştir [32].

Ke ve Sun yaptıkları çalışmada, PLA ve mısır nişastası karışımlarındaki PLA'nın erime davranışını ve izotermal kristalizasyon kinetiğinin karakterize edilmesi amaçlanmıştır. 130°C'de 2 saat kurutulmuş mısır nişastası farklı oranlarda PLA'ya eklenerek laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstrüder ile karıştırılmıştır. Bu işlem 185°C'de ve 100 rpm vida hızında gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon için DSC kullanılmıştır.

Buna göre karışımdaki doğal nişasta içeriği arttıkça PLA'nın kristallenme oranının arttığı gözlenmiştir. Karışımda %1 talk olduğu için kristallenme oranının artışı az da olsa etkilemiştir. Karışımdaki nişasta içeriği arttıkça kristalizasyon oranında arttığı gözlenmiştir [30].

Won ve diğerleri yaptıkları çalışmada, poli-ε-kaprolakton (PCL) ve soya protein izolatu (SPI) esaslı biyo-bozunur HMA geliştirmek için formülasyona farklı oranlarda PEG400 ve kokonat yağı plastikleştirici olarak eklenmiştir. PCL:SPI HMA'nın termal özelliği diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yapılarak, yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Mekanik özelliklerinin belirlenmesi için film formundaki HMA'nın çekme dayanımı ve yüzde uzaması ölçülmüştür. PCL:SPI karışımı MDF substratı kullanılarak kesme dayanımı testi ASTM D1002 standardına göre yapılmıştır. 0,1 g yapıştırıcı 100mmx25mmx3mm ebatlarında kesilen ahşap levhalara 20 mm örtüşme uzunluğu ayarlanarak 160°C'de 5 dk boyunca ısıtıldıktan sonra uygulanmıştır. Yapıştırıcı uygulandıktan sonra ikinci ahşap substrat ile örtüşme uzunluğu boyunca kapatılarak 3500 g ağırlığındaki silindirlerde sıkıştırılmıştır. Bu işlem sonrası test numuneleri %50 bağıl nem ve 30°C'de 24 saat boyunca şartlandırılmıştır. Kesme dayanımı testi 25,4 mm/dk çekme hızında ölçülmüştür. Bu çalışmada doğada bol bulunan ve yenilenebilir kaynaklı tarımsal bir ürün olan SPI HMA'nın ana katkı maddesi olarak kullanılmıştır. PEG400 PCL:SPI esaslı HMA formülasyonuna uygun bir plastikleştirici olmadığı gözlenmiştir. Plastikleştirici olarak yapıştırıcıda kullanılan PEG400 oda şartlarında depolandığında film yüzeyinde düzensiz gözeneklerin olduğu görülmüştür. Yapıştırıcı matrisinden ayrılan küçük miktarlardaki PEG400 bu gözenekleri oluşturduğu düşünülmektedir. Kokonat yağı içeren PCL:SPI esaslı film formundaki HMA'nın yüzeyinin pürüzsüz olduğu gözlenmiştir. PCL sürekli fazında ise gözenek görülmemiştir. Kokonat yağının HMA formülasyonunda uygun bir plastikleştirici olduğu gözlenmiş ve PCL ve SPI arasındaki fazın yani arayüzey adhezyonunun uyumunu geliştirdiği raporlanmıştır. PCL'nun erime noktası ve kristalitesi karışımdaki SPI içeriği arttıkça azaldığı görülmüştür. SPI konsantrasyonu arttıkça filmlerdeki çekme dayanımı azalmıştır. PCL:SPI esaslı HMA'ların yüzde uzaması plastikleştirici çeşidine göre değiştiği görülmüştür. Bu

çalışmaya göre karışımın kesme dayanımı yaklaşık 1,9 MPa değerinde bulunmuştur [57].

Zhanrong ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, yüksek amiloz içeriğine sahip köpürtülmüş mısır nişastası, PVA ve gliserolden oluşan formülasyonun %100 biyo-bozunur HMA olarak özellikleri araştırılmıştır. Köpürtülen nişastanın esterleşme ile stabilitesi ve hidrofobik özelliği artırılmıştır. Köpürtülen nişasta propiyonatlarının yerdeğiştirme derecelerine esterifikasyon reaktifi (propiyonik anhidrit) miktarlarının ve reaksiyon zamanının etkisi araştırılmıştır. Yüksek amiloz içeriğine sahip köpürtülmüş nişasta ağırlıkça aynı oranda gliserol ve PVA ile 50°C sıcaklığa ayarlanan etüvde 48 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu yapıştırıcıdan 50 mg 50x50 mm ebatlarındaki alüminyum substratların yüzeyine uygulanmıştır. Her yapıştırıcı formülasyonu için sıcak pres içerisinde dört numune hazırlanmıştır. Numuneler basınç altında 30 sn ve 190°C'de birleştirilmiştir. HMA formülasyonlarının stabilitesi ve yapışma özelliklerinin karakterize etmek için çekme dayanımı testi, DSC ve FTIR testi yapılmıştır. Çekme dayanımı testi sonuçlarına göre genişletilmiş yüksek amiloz içeriğine sahip nişastanın çekme gerilimi ~2 MPa, genişletilmemiş yüksek amiloz içeriğine sahip nişastanın çekme gerilimi ~1,1 MPa olarak raporlanmıştır. Bu çalışma ile köpürtülmüş nişastanın HMA olarak uygulama potansiyeline sahip olduğu görülmüştür [58].

Mikael ve grubunun yaptığı çalışmada, saf laktik asit bazlı sıcak eriyik yapıştırıcı (LHM), okside patates nişastası (kurutulmuş veya yaş) ve uyumlaştırıcı olarak PEG400'den oluşan karışımın stabilitesi incelenmiştir. Ağırlıkça sırasıyla 70:24:6 oranlarında LHM, patates nişastası ve PEG400 bir yoğurma makinesinde 180°C'de, 60 rpm'de ve 5 dk boyunca karıştırılmıştır. Karışım iki cam levha arasına 0,8 mm kalınlığında uygulanmıştır. Test numuneleri testin yapılacağı gün kesilmiştir. Karakterizasyon için çekme testi, su absorpsiyon testi ve SEM analizi yapılmıştır. Referans malzemesi olarak saf LHM kullanılmıştır. Akış davranışlarındaki farklılıklardan dolayı saf LHM'nin film kalınlığı (~3 mm) nişasta içeren karışımın film kalınlığından (~1,5 mm) daha fazla olduğu gözlenmiştir. Saf LHM filmin depolama süresince kalınlığı ölçülmüş ve bu süre arttıkça filmin kalınlığının arttığı gözlenmiştir. Ancak nişasta içeren filmde bu artış gözlenmemiştir. LHM-nişasta karışımı saf LHM'ye göre daha yüksek su absorpsiyonuna sahip olduğu görülmüştür.

Bu durumun tek kullanımlık uygulamalar için avantaj sağlayacağı fikri öne sürülmüştür. Nişasta yapıştırıcı karışımlarında kullanıldığında yapıştırıcının bozunma hızını arttıracığı ve yapıştırılan nesnelerin kompost ortamında daha hızlı bir şekilde ayrılacağı için tek kullanımlık uygulamalarda bertaraf edilme problemini ortadan kaldıracığı düşünülmüştür. LHM-nişasta karışımlarının pratik uygulamalarda uygunluğunu tam olarak değerlendirmek için daha detaylı yapıştırma testlerinin yapılması gerektiği ve laktik asit esaslı polimerlerin pahalı olduğu için HMA formülasyonlarında nişasta kullanımının ekonomik açıdan faydalı olacağı belirtilmiştir [6].

Viljanma ve arkadaşları, ambalajlama uygulamaları için poli l-laktik (PLLA) ile PCL'dan oluşan biyo-bozunur HMA özellikleri araştırılmıştır. Referans olarak EVA esaslı bir HMA kullanılmıştır. Yapıştırıcının katılma süresi, uygulama süresi, sıcak yapışmanın iyileştirilmesi ve viskozitesi ölçülmüştür. Mekanik özellikleri için çekme dayanımı, kesme dayanımı ve yüzde uzama değerleri incelenmiştir. Kaplanmamış mukavva numunelerine (10x30 mm kesit alanı) 160°C'de 15 dk eritilen yapıştırıcı uygulanmıştır. 3500 ağırlığında silindireler ile sıkıştırılarak soğuduktan sonra 30x100 mm ebatlarında çekme dayanımı test numuneleri kesilmiştir. Numuneler 23°C'de ve %50 bağıl nemde 4 saat şartlandırılmıştır. Katılma ve uygulama süresinin ölçümü bir cihaz ile yapılmıştır. Yapıştırıcı şerit 2+-0,5 mm kalınlığında ve yüzeye 160°C'de ve 1 bar basınç altında uygulanmıştır. Katılma süresi 30-35 sn ve uygulama süresi 1,2-1,4 sn arasında hesaplanmıştır. Sıcak yapışmanın ayarlanması için 10-35 N arasında numunelere kuvvetler uygulanmıştır. HMA'lar uzun katılma süresi ve orta seviyede uygulama sıcaklığı ile mükemmel sıcak yapışma sağlandığı görülmüştür. Ürün birleştirmede örneğin gıda paketlenmede bu yapıştırıcıların bozunması kullanımını sınırlamayacağı düşünülmektedir. Çünkü gıda endüstrisinde paketin ömrü kısadır ve uzun sürelerde stabilite gerekmediği için kullanımının uygun olduğu belirtilmiştir. Bu çalışma ile petrol türevi yapıştırıcıların yerine biyo-bozunur HMA'ların kullanılması artan çevre problemleri ve teknik açıdan avantaj sağlayacağı rapor edilmiştir [59].

Yapıştırıcı özelliklerinin ve yapışma dayanımının yanında yapışma sistemindeki diğer parametrelerde HMA'ların performansını kapsamlı bir şekilde değerlendirmek için önemli olmaktadır. Kim ve arkadaşlarının yaptığı çalışma ile HMA'ların

yapışma sistemindeki adhezyon performansının uygulandığı substrat özelliklerine bağlı olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada PP, PVC, PE, paslanmaz çelik, bakalit, teflon ve cam gibi substratlar incelenmiştir. Kullanılan substratlar düşük, orta ve yüksek soyulma dayanımı olarak üç grupta sınıflandırılmıştır. Cam yüksek soyulma dayanımı gösterirken bakalit, PVC ve PP’de orta seviyede soyulma dayanımı gözlenmiştir. PE ve teflonda ise düşük soyulma dayanımı gözlenmiştir. Düşük yüzey enerjisine sahip substratlarda iki çeşit arayüzey kaynaklı bozukluk gözlenmiştir. Bunlardan biri yapışma-kayma oluşumu (stick slip), diğeri ise kohezif yetersizlik olduğu belirtilmiştir. Kohezif yetersizlik sonucu kavitasyon ve uzun fibrilasyon şeklinde incelemeler gözlenmiştir. Bu nedenle farklı özelliklere sahip yüzeylere etkin bir yapışma yöntemi tasarlamak için yapışma davranışının bilinmesinin önemli olduğu rapor edilmiştir [22].

Literatürde HMA’lar ile ilgili farklı çalışmalar da bulunmaktadır. Bu yapıştırıcıların en büyük avantajı uygulanmasının hızlı olmasıdır. Bunun yanında sıvı yapıştırıcılara (reaktif sistemler ve solvent veya su bazlı yapıştırıcılara) göre ısı direnci daha düşük ve substrat yüzeyine nüfuz etmesi daha yavaş olacağı düşünülmüştür. Ayrıca HMA’ların normal çalışma sıcaklıkları yüksek olduğu için uygulama esnasında kullanıcı açısından sorun yaratabileceği belirtilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda uygulanan bu yapıştırıcıların ekipmanlarını kullanan operatörler için sağlık ve güvenlik riskleri bulunmaktadır. HMA’lar ile ilgili yapılan mevcut çalışmalar, bu yapıştırıcıların avantajlarını en üst seviyeye çıkarmak ve yetersiz özelliklerini en aza indirmeye odaklanmıştır. Yapıştırıcıyı eriyik hale getirme sürecini optimize etmek çok önemli olduğu düşünülmektedir. Bu optimizasyonun sağlanması yeni sistemlerin geliştirilmesine ve çeşitli reolojik aparatların kapsamlı kullanılmasına bağlı olduğu söylenmiştir. Bu amaçla, HMA formülasyonlarının kapsamlı olarak araştırılması ve termal analiz tekniklerinin kullanılması gerektiği rapor edilmiştir [60]. Bu gibi teknikler çeşitli bileşenlerin ve proses katkılarının, yapışma bağlantılarının termal, fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisinin araştırılması için de uygun olacağı düşünülmüştür. Mekanik ölçümlerin ve morfolojik özelliklerin incelenmesinde yüksek hızlı kameraların ve yüksek çözünürlükte mikroskopların proses analizinde kullanımına yönelim arttırılmıştır [61]. Ayrıca araştırmaların önemli bir kısmı örneğin; HMA’ların uygulama sıcaklıklarını düşürmek için bazı problemlere çözüm

bulmaya odaklanmıştır. Son on yılda formülasyondaki ana bileşenlerin oranlarını değiştirerek uygulama sıcaklığının kontrolü sağlanmaya çalışılmıştır. Örneğin; patentli bir çalışmada, HMA formülasyonunda %28 vinil asetat içeriğine ve 2500 g/10 dak'lık düşük erime indeksine sahip EVA, %33 oranında hidrokarbon vaks ve %35 oranında kıvamlaştırıcı olarak hidrokarbon reçine kullanılmıştır. Bu karışımın düşük uygulama sıcaklığında kullanılabilmesi savunulmuştur. Uygulama sıcaklığını düşürmeye yönelik yapılan bu çalışmaların tamamen başarılı olduğu düşünülmektedir. Çünkü formülasyon içerisinde katkı maddelerinin oranları değiştirildiğinde yapıştırıcı performansında değiştirilmiştir [62]. Örneğin; polimer ve reçine yüzdesi azaltılıp vaks yüzdesi artırıldığında HMA formülasyonunda istenilen başarı sağlanmıştır. Ancak formülasyondaki bu değişiklik uygulama sıcaklığı değiştirmezken yapıştırıcı dayanımını ve kırılmasını değiştirilmiştir. HMA'ların modifikasyonu sırasında dezavantaj yaratan problemlere karşı bir şirket tarafından (Datac Adhesives Ltd., Cheshire, U.K.) yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Modifiye edilmiş EVA kullanılarak yapıştırıcının yumuşama noktası sabit tutulmuş ve eriyik halden plastik hale geçiş aşamasındaki sıcaklık geçişi azaltılarak bu sorun çözülmüştür. Sonuçta uygulama sıcaklığında büyük derecede azalma sağlanmış ve yüzey yapışkanlığı, bağlanma dayanımı, yüksek ve düşük sıcaklık direnci, akma kabiliyeti gibi özellikler muhafaza edilerek geliştirilmiştir [63]. Abba ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, düşük uygulama sıcaklığına sahip yeni bir HMA geliştirmiştir. Patent başvurusu yapılmış bu çalışma, tek kullanımlık bebek bezi, hijyenik peçete, yatak pedi, bandaj, ameliyatta kullanılan kumaş, bant, etiket, plastik levha, dikişsiz levha, kağıt levha, karton, kitap, filtre ya da paket gibi uygulamalar için başarılı olunmuştur. Yapılan bu çalışmalar ile HMA'ların düşük sıcaklıkta uygulanması sağlanmış ve diğer problemlere karşı olası çözümler sunulmuştur [64]. Kim ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, HMA'ya düşük ve yüksek T_g 'ye sahip kıvamlaştırıcılar eklemişler ve düşük T_g 'ye sahip kıvamlaştırıcının yüksek T_g 'ye sahip kıvamlaştırıcıya göre yüzeye daha iyi yapıştığı rapor edilmiştir [22]. Bir diğer çalışmada, Hong ve arkadaşları HMA formülasyonuna petrol bazlı reçine olan poli-R-olefini kıvamlaştırıcı olarak ekleyerek; karışımın termal özelliklerini, kristalinitesini ve yapışma dayanımını araştırılmıştır. Bu reçinenin HMA'nın kristalinitesini azaltarak yapışma dayanımını iyileştirdiği gözlenmiştir [65].

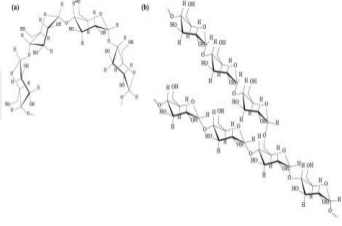
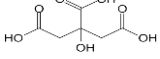
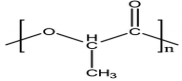
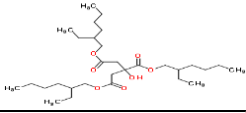
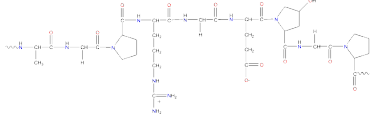
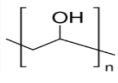
Literatürde yer alan çalışmalarda, HMA formülasyonlarında kullanılması için nişastanın özelliklerini iyileştirmeye yönelik çalışmaların yapıldığı gözlenmiştir. Biyo-bozunur HMA'ların artan çevre problemleri ve uygulama sırasında yaşanacak sorunları önleyecek avantajlarının olduğu vurgulanmıştır. Nişastanın reolojik ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için CA ile farklı çalışmalar yapılmıştır. HMA formülasyonlarında TPS'in kullanımına yönelik herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmanın literatürde yer alan diğer çalışmalardan farkı, TPS'in HMA formülasyonlarında kullanılması ve ileri karakterizasyon teknikleri kullanılarak farklı substratlara yapışma özelliklerinin incelenmesidir. Ayrıca HMA'larda kullanılan petrol kökenli polimerlerin sağladığı yapışma özellikleri hedeflenmiş olmasıdır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

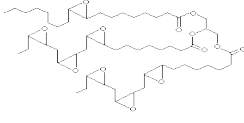
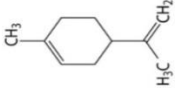
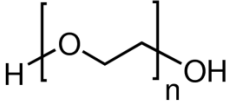
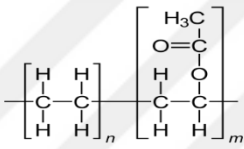
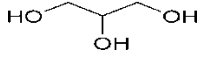
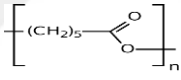
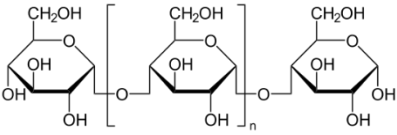
3.1. Malzemeler

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan malzemelerin genel özellikleri, kimyasal yapısı ve temin edildikleri firmalar Tablo 3.1’de belirtilmiştir. Bu malzemeler ile ilgili kapsamlı bilgi “Teorik Bilgi” başlığı altında detaylı olarak yapılmıştır.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

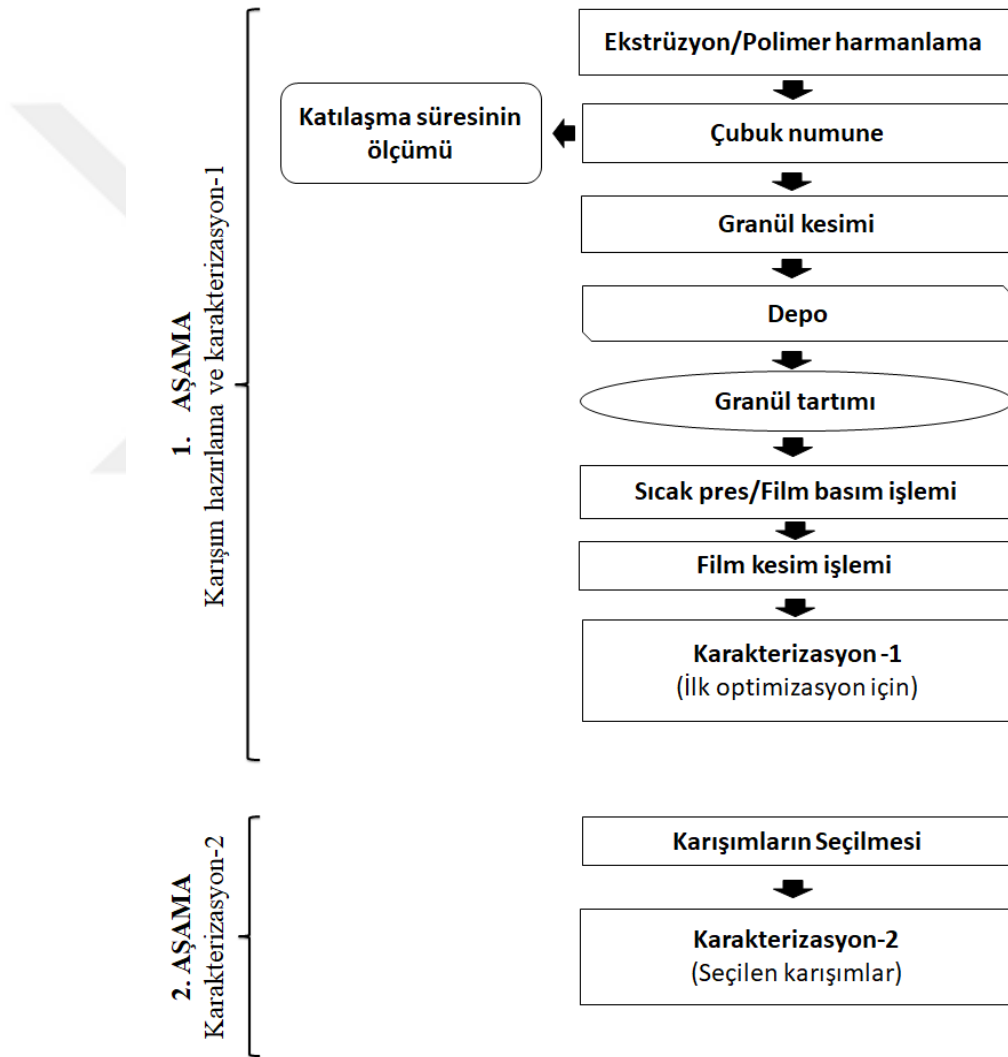
Malzeme	Ticari Adı ve Firma	Kimyasal Yapısı	Genel Özellikleri
TPS	Sunar Mısır		
Sitrik Asit	Merck Chemicals		$M_A=192,13$ g/mol
PLA	NaturePlast, PLI 005		$T_m:170-180^\circ\text{C}$ MFI:10-30 g/10dk (190°C;2,16 kg) $M_n:\sim 200000$
Tri 2-Etil Heksil Sitrata	Pulcra Chemicals		
Jelatin	Kazlıçesme Ar-ge Test Laboratuvarları		% Nem: 8,95 pH:5,44 Bloom:259,8
PVA	Polisan		$T_m:190-210^\circ\text{C}$

Tablo 3.1. (Devam) Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

Epoksi Soya Yağı	Zirve Polimer		Parlama noktası: ≥280°C Görünüm: Sarı sıvı
Citrus Terpene	Electron 296		Parlama noktası: ≥62°C
PEG-8000	Sigma-Aldrich		M _n : ~8000 T _m :62°C n:182
EVA	DuPont Performance Materials, Elvax 210W		MFI: 400 dg/10dk Vinil asetat içeriği ağırlıkça %28 T _m :60°C
Gliserol	Merck Chemicals		M _A :92,10 g/mol
PCL	Sigma-Aldrich		M _n : ~10000 T _g :~60°C
Dekstrin	Sunar Mısır		

3.2. Yöntem

Yüksek lisans tez çalışmasında kullanılan yöntemler ve karakterizasyon işlemleri bu kısımda incelenecektir. Hazırlanan karışımlar için kullanılan karakterizasyon yöntemleri iki aşamaya ayrılmıştır. İlk kısımda karışımların hazırlanması ve ilk optimizasyon için uygulanan karakterizasyon işlemleri yer almaktadır. İkinci kısımda seçilen karışımlara uygulanan karakterizasyon işlemleri yer almaktadır. Genel çalışma planı Şekil 3.1’de özetlenmiştir.



Şekil 3.1. Çalışma planının şematik gösterimi

3.2.1. Deneysel tasarım

Hazırlanan HMA karışımları ve bileşen oranları Tablo 3.2’de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Hazırlanan tüm karışımlar ve bileşimleri

No	Karışımlar	Karışımdaki TPS Oranı (%Ağ.)	Karışımdaki Diğer Bileşenin Oranı (%Ağ.)
1	TPS	100	-
2	TPS/Poli (laktik asit)	90	10
		80	20
		70	30
3	TPS/Jelatin	90	10
		80	20
		70	30
4	TPS/Tri 2-etil heksil sitrat	95	5
		90	10
5	TPS/Sitrik asit	85	15
		95	5
6	TPS/Poli (vinil alkol)	90	10
		80	20
7	TPS/Citrus terpen	70	30
		95	5
8	TPS/Dekstrin	90	10
		80	20
9	TPS/Gliserol	70	30
		89	11
10	TPS/PEG8000	84	16
		95	5
		90	10

Tablo 3.2. (Devam) Hazırlanan tüm karışımlar ve bileşimleri

11	TPS/Etilen vinil asetat	95	5
		85	15
		75	25
		65	35
		55	45
12	TPS/poli-ε-kaprolakton	90	10
		80	20
		70	30
13	TPS/Epoksi Soya Yağı	95	5
		90	10
		85	15
		80	20

Çalışmanın ilk aşamasında hazırlanan tüm karışımların HMA olarak performans özellikleri incelenmiştir. Bunun için kesme dayanımı ve DSC testleri yapılarak karışımların mekanik ve termal özellikleri hakkında bilgi sahibi olunması amaçlanmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında ilk optimizasyon için yapılan test sonuçlarına göre performans özellikleri uygun olan HMA karışımları seçilmiştir. Seçilen bu karışımların uygunluğu diğer karakterizasyon yöntemleri ile desteklenmiştir. Çalışma kapsamında seçilen karışımlar ve isimlendirmeleri Tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.3. Farklı oranlarda hazırlanan TPS esaslı karışımların bileşimi ve isimlendirme

No	Karışımlar	Karışımdaki TPS Oranı (%Ağ.)	Karışımdaki Diğer Bileşenin Oranı (%Ağ.)	İsmlendirme
1	TPS	100	-	Saf TPS
2	TPS/Sitrik asit	95	5	TPS/CA5
		90	10	TPS/CA10

Tablo 3.3. (Devam) Farklı oranlarda hazırlanan TPS esaslı karışımların bileşimi ve isimlendirme

3	TPS/Poli (laktik asit)	90	10	TPS/PLA10
		80	20	TPS/PLA20
		70	30	TPS/PLA30
4	TPS/Tri 2-etil heksil sitrat	95	5	TPS/HS5
		90	10	TPS/HS10
		85	15	TPS/HS15
		80	20	TPS/HS20
5	TPS/Jelatin	90	10	TPS/Jel10
		80	20	TPS/Jel20
		70	30	TPS/Jel30
6	TPS/Poli (vinil alkol)	90	10	TPS/PVA10
		80	20	TPS/PVA20
		70	30	TPS/PVA30

3.2.2. Sıcak eriyik yapıştırıcı karışımlarının hazırlanması

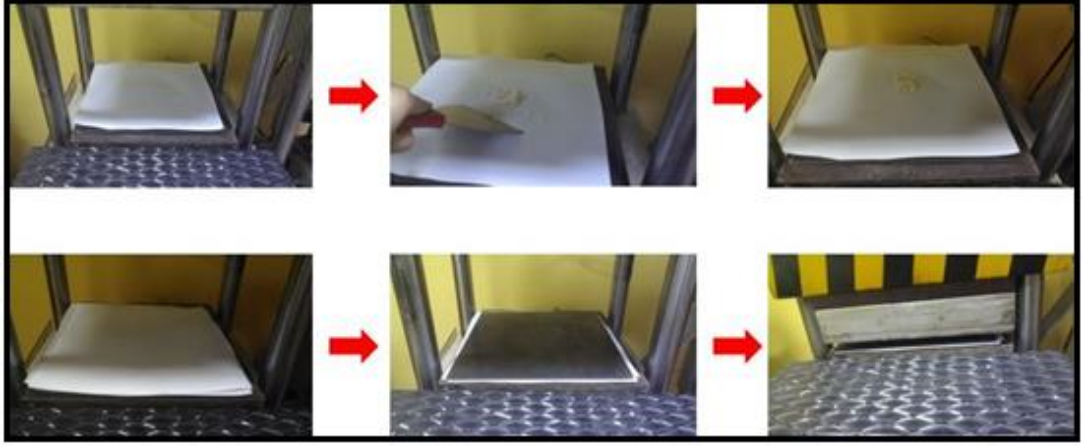
Karışımların hazırlanmasında aynı yönde dönen çift vidalı dikey yönlü ve 15 ml hacminde kapasiteye sahip Xplore marka mikro harmanlayıcı mini ekstrüder kullanılmıştır (Şekil 3.2). Cihaz hakkında kapsamlı bilgi “Teorik Bilgi” başlığı altında sayfa’da verilmiştir. Hazırlanan tüm karışımlar için proses şartları; 100 rpm vida hızı ve 2 dk alıkonma süresidir. Kovan sıcaklığı kullanılan bileşenlerin özelliklerine göre değişkenlik göstermektedir. TPS/PLA, TPS/PVA karışımları için kovan sıcaklığı giriş kısmından çıkışa doğru sırasıyla 160-170-170°C’dir. Saf TPS, TPS/Jel, TPS/CA, TPS/HS karışımlarının kovan sıcaklığı sırasıyla 120-130-130°C’dir.



Şekil 3.2. Tez çalışmasında kullanılan mikro harmanlayıcı cihazı

3.2.3. Sıcak pres ile karışımların film formuna getirilmesi

HMA karışımları ekstrüder cihazında harmanlandıktan sonra çubuk numune formunda çekilmiştir. Seçilen tüm karışımlar granül halinde kesildikten sonra her karışımdan 7 gr tartılmıştır. Pres basıncı 10 bar olarak ve pres sıcaklığı her karışımın kovan sıcaklığına uygun şekilde ayarlanmıştır. Film formuna getirilecek karışımların yapışmasını önlemek için iki adet teflon levha kullanılmıştır. Şekil 3.3'de görüldüğü gibi tartımı yapılan granüller önceden ısıtılmış teflon levhanın ortasına yerleştirildikten sonra diğer teflon levha ile kapatılmıştır. Her karışım ilk kademede 1,5 dak boyunca 1 bar basınç altında bekletilir ve eriyik hale gelen malzeme kademeli olarak 10 bar basınca yükseltilecek eriyik haldeki karışım film formunda basılır.



Şekil 3.3. Sıcak preste film basım işleminin aşamaları

Elde edilen filmlerin kalınlığı komparatör yardımıyla ölçülmüştür (Tablo 3.4).

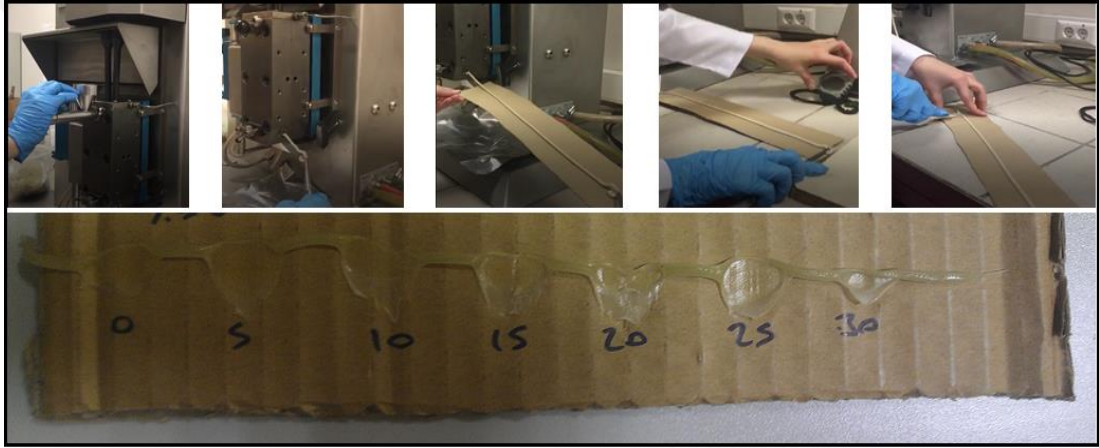
Tablo 3.4. HMA filmlerin kalınlıkları

No	Numuneler (%Ağ.)	Film kalınlığı (mm)
1	Saf TPS	0,35
2	TPS/PLA10 TPS/PLA20 TPS/PLA30	0,2-0,3
3	TPS/Jel10 TPS/Jel20 TPS/Jel30 TPS/Jel40	0,16-0,5
4	TPS/HS5 TPS/HS10 TPS/HS15 TPS/HS20	0,25
5	TPS/CA5 TPS/CA10	0,25-0,3
6	TPS/PVA10 TPS/PVA20 TPS/PVA30	0,3-0,4

3.2.4. Karakterizasyon

3.2.4.1. Katılma süresi (Open time) ölçümü

Katılma süresi ölçümünün aşamalı olarak gösterimi Şekil 3.4'de verilmiştir. Ekstrüderde harmanlanan karışımlar alıkonma süresi sonunda çubuk (stick) formunda alınır ve temiz bir yüzeye düz bir şekilde bırakılır. Dil baskı çubuğu ve kronometre yardımıyla 5 sn'de bir eriyik haldeki karışıma baskı uygulanır. Eriyik halden soğuyup katılana kadar bu işlem devam eder. Katılmanın gerçekleştiği sürede kronometredeki değer o karışımın katılma süresi olarak belirlenir. Aynı şekilde bütün karışımlar için aynı işlem tekrarlanmıştır.



Şekil 3.4. Katılma süresi ölçümünün aşamaları

3.2.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Hazırlanan karışımların bileşenleri arasında oluşan etkileşimlerin, yapısındaki fonksiyonel grupların ve bağların belirlenmesi amacıyla numunelerin FTIR analizleri yapılmıştır. Bu analiz için Şekil 3.5'de görülen ATR ünitesine sahip Perkin Elmer Spectrum 100 marka FTIR cihazı kullanılmıştır. Numuneler $4000-650\text{ cm}^{-1}$ arasında taranarak elde edilen spektrumlar ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.5. Perkin Elmer Spectrum 100 marka FTIR cihazının genel görünümü

3.2.4.3. Kesme dayanımı testi (Lap-shear test)

MDF ve alüminyum substratlara uygulanan karışımlar ASTM D1002 standartına göre yapılmıştır. Buna göre test için kullanılan substratların ebatları 100mm x 25mm olarak ayarlanmıştır. Yapışma kalitesini maksimuma çıkarmak için yüzey ön işlemi uygulanır. Bu yüzden yapıştırma işlemi öncesi substrat yüzeyleri aseton yardımıyla temizlenmiş ve zımpara ile mekanik aşındırma işlemi uygulanmıştır. Yapıştırma işleminde karışımların eriyik hale getirilmesi için etüv kullanılmıştır. Yapıştırma işlemi parametreleri, uygulama sıcaklığı ve etüvdeki yapışma süreleri Tablo 3.5'te verilmiştir.

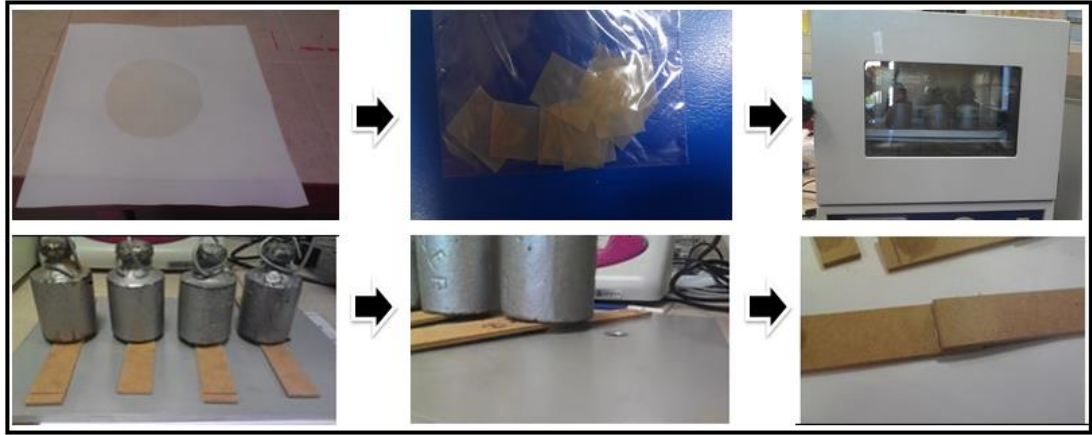
Tablo 3.5.Yapıştırma işlemi parametreleri

No	Numuneler (%Ağ.)	Uygulama Sıcaklığı (°C)	Etüvde Bekleme Süresi (dk)
1	Saf TPS	140	5
2	TPS/PLA10 TPS/PLA20 TPS/PLA30	180	5
3	TPS/Je110 TPS/Je120 TPS/Je130	140	5

Tablo 3.5. (Devam) Yapıştırma işlemi parametreleri

4	TPS/HS5	140	5
	TPS/HS10		
	TPS/HS15		
	TPS/HS20		
5	TPS/CA5	140	5
	TPS/CA10		
6	TPS/PVA10	200	10
	TPS/PVA20		
	TPS/PVA30		

Film formundaki karışımlar 25 mm genişliğinde ve 20 mm örtüşme uzunluğunda kesilmiştir. Birim alana uygulanan yapıştırıcı miktarı 500 g/m^2 dir. Kesilen filmler substrat yüzeyine yerleştirilmiş ve 1 kg yük altında etüvde 5 dk boyunca uygulama sıcaklığında bekletildikten sonra oda sıcaklığında yarım saat şartlandırılmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Substratlara yapıştırma işlemi ve aşamaları

Instron marka çekme cihazında 5 mm/dak çekme hızında analiz gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.7). Yapılan analiz sonucunda maksimum yük değerinin yapıştırıcının uygulandığı yapışma alanına bölümü ile kesme dayanımı hesaplanmıştır. Her karışım için 5 numune hazırlanmış ve ortalama değerleri raporlanmıştır. Referans olarak endüstriyel olarak kullanılan EVA esaslı HMA kullanılmıştır (EVA Ref).



Şekil 3.7. Instron marka çekme cihazının görünümü

3.2.4.4. Optik mikroskop

Yapışma dayanımı en yüksek olan HMA karışımlarının kesme dayanımı testi sonrası kopma yüzeyleri Nikon LV100 POL marka polarize optik mikroskop ile incelenmiştir.

3.2.4.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Yapışma performansı iyi olan HMA'ların morfolojilerindeki değişimlerin incelenmesi için SEM cihazı ile elde edilen görüntüleri değerlendirilmiştir. Sıcak preste film formuna getirilen karışımlar 1 cm x 1cm kesildikten sonra sıvı azot yardımıyla kırılmıştır. Analizden önce numuneler altın tozu ile kaplanmıştır.

3.2.4.6. Reoloji analizi

Bu çalışmada Anton Paar marka reometre kullanılmıştır (Şekil 3.8). Reoloji analizi için numuneler sıcak preste 2 mm kalınlığındaki plakalarda kalıplanarak hazırlanmıştır. Numunelerin kararlılığı 1Hz ve kovan sıcaklığında %1'lik gerilme genliği ile dinamik zaman taraması ile kontrol edilmiştir. Bütün testler %1'lik gerilme genliğinde, sabit sıcaklık ve 0,01-1000 rad.sn⁻¹ frekans taraması aralığında yapılmıştır. Bu analiz ile numunelerin kompleks viskoziteleri (η^*) değerlendirilmiştir.



Şekil 3.8. Anton Paar marka reometre cihazının görünümü

3.2.4.7. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Çalışma kapsamında diferansiyel taramalı kalorimetre analizleri Mettler Toledo DSC1 Star System cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazın genel görünümü Şekil 3.9’da gösterilmiştir. HMA karışımlarının termal analizleri esnasında 10 °C/dak’lık ısıtma hızı uygulanmıştır. Bütün numunelerin analizi 0-200°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Sisteme analizler esnasında 80 ml/dak hacimsel akış hızında azot gazı ve 200 ml/dak hacimsel akış hızında kuru hava beslemesi yapılmıştır. Yapılan analizlerin ardından numunelerde gözlenen termodinamik geçişler değerlendirilmiştir.



Şekil 3.9. Mettler Toledo DSC1 Star System marka DSC cihazının genel görünümü

3.2.4.8. Termal gravimetrik analiz (TGA)

HMA karışımlarının termal kararlılıklarını belirlemek amacıyla Mettler Toledo marka TA Q50 model termal gravimetri analiz cihazı ile termal gravimetri analizi gerçekleştirilmiştir. Numuneler azot gazı altında 20 °C/dak ısıtma hızı ve 20ml/dak süpürme hızı ile 25°C'den 600°C'ye kadar ısıtılarak analiz edilmiştir. TGA analizi sonrası test edilen karışımların %5 ve %10 kütle kaybındaki bozunma sıcaklıkları ve maksimum bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir. Cihazın genel görünümü Şekil 3.10'da görülmektedir.



Şekil 3.10. TA Q50 model termal gravimetrik analiz cihazının genel görünümü

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında elde edilen bulgular bu bölümde ele alınmıştır.

4.1. HMA Karışımların Karakterizasyonu

4.1.1. Sıcak eriyik yapıştırıcı karışımların katılma süreleri

Katılma süresinin ölçümü HMA karışımlarını ekstrüderde harmanlama sonrası yapılmıştır. Katılma süresi yapıştırıcı performansının belirlenmesinde önemli bir parametredir. Sıcak eriyik yapıştırıcıların katılma süresi soğuma eğrisi ile ilgilidir. Katılma süresini yapıştırıcı türü, miktarı, uygulama şekli, uygulama sıcaklığı gibi birçok faktör etkileyebilir. Yüksek uygulama sıcaklığında katılma süresi artabilir. Ancak birim alana uygulanan yapıştırıcı miktarı azaltılırsa katılma süresinde de azalma gözlenir. Düşük uygulama sıcaklığında ise daha kısa katılma süresi elde edilir [66].

Çeşitli faktörlerin etkili olduğu katılma süresini en doğru şekilde ölçümünü yapabilmek için hazırlanan HMA formülasyonlarında aynı parametrelerin kullanılması önemlidir. HMA karışımlarının katılma süreleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Saf TPS 30 sn gibi orta seviyede bir katılma süresinde soğuyarak eriyik halden katı hale gelmektedir. Formülasyonda kullanılan bileşenler ve bunların etkileşimleri katılma süresini etkilemektedir [67]. HMA’nın soğuması sırasında kristalin bölgelere sahip polimer için katılma süresi kısadır. Ancak amorf morfolojinin daha baskın olduğu polimerde uzun bir katılma süresi görülür, yani yapıştırıcının katılması uzun sürebilir. TPS/CA karışımlarında CA içeriği arttıkça katılma süresinde artış gözlenmiştir. TPS ile CA arasında gerçekleşen esterleşme reaksiyonu sonucu TPS molekülleri arasındaki güçlü etkileşim azalmıştır. Bu esterleşme reaksiyonu CA yapısında bulunan karboksil grupları ve TPS’teki hidroksil gruplarının oluşturduğu hidrojen bağları ile gerçekleştiği düşünülmektedir [32].

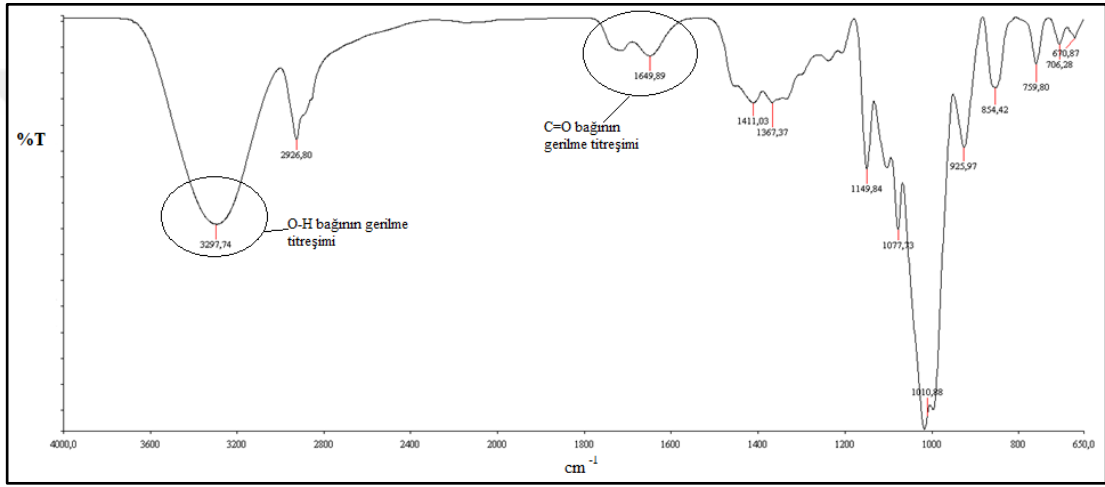
HMA'nın soğuması sırasında kristalin bölgelere sahip polimer için katılma süresi kısadır. Ancak amorf bölgelerin hakim olduğu polimerde uzun bir katılma süresi görülür, yani yapıştırıcının katılması uzun sürebilir [66]. TPS/CA HMA karışımlarında da CA'in miktarı arttıkça zincir hareketliliğinin artmasına bağlı olarak katılma süresinde artış gözlenmiştir. TPS/PLA karışımında farklı oranlarda PLA ilavesi ile katılma süresinde belirgin bir fark gözlenmemiştir. Katılma süresi ağırlıkça %20 PLA içeriğindeki formülasyonda bu süre kısalmıştır. Yapışkanlaştırıcı içerik ya da yapışma özelliği arttıkça bu süre azalmaktadır. Kısa katılma süresi bazı durumlarda avantajlı olsada bazı uygulamalarda yetersiz ıslanma ve zayıf bağ oluşumundan dolayı dezavantaj oluşturmaktadır. Son yıllarda jelatinin yapıştırıcı olarak kullanımını sentetik polimerlerin yerini çevre dostu polimerlerin alması ile artmıştır. Jelatin bağlayıcı ve yapıştırıcı olarak mükemmel özelliklere sahip bir malzemedir [36]. TPS/Jel karışımlarında jelatin oranı arttıkça katılma süresinde azalma gözlenmiştir. %5 HS içeren HMA karışımının katılma süresi diğer TPS/HS HMA karışımlarına göre daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Yapışma performansının en iyi olduğu %5 HS içeren karışımın katılma süresi kısalmıştır. TPS/PVA HMA karışımlarının katılma sürelerinde belirgin bir fark görülmemektedir.

Tablo 4.1.HMA karışımlarının katılma süresi

No	Numuneler (%Ağ.)	Katılma süresi (sn)
1	Saf TPS	30
2	TPS/CA5	35
	TPS/CA10	40
3	TPS/PLA10	30-35
	TPS/PLA20	30
	TPS/PLA30	30-35
4	TPS/HS5	20-25
	TPS/HS10	30-35
	TPS/HS15	30-35
	TPS/HS20	35
5	TPS/Jel10	25-30
	TPS/Jel20	15
	TPS/Jel30	10
6	TPS/PVA10	20-25
	TPS/PVA20	25
	TPS/PVA30	25
7	EVA Ref.	50-55

4.2.2. TPS esaslı biyo-bozunur sıcak eriyik yapıştırıcı karışımlarının FTIR ile incelenmesi

Bu bölümde, hazırlanan HMA karışımlarının kimyasal yapıları $4000-650\text{ cm}^{-1}$ bölgedeki spektrumları FTIR tekniğiyle incelenmiştir. Bu çalışmada, Modifiye edilmiş TPS kullanılmıştır. Hazırlanan sıcak eriyik yapıştırıcı formülasyonları bu içeriğe göre hazırlanmıştır. Harmanlama esnasında herhangi bir etkileşimin olup olmadığını belirlemek için numunelerin FTIR spektrumları karşılaştırılmıştır. Saf TPS'e ait FTIR spektrumu Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1.Çalışmada kullanılan saf TPS'in FTIR spektrumu

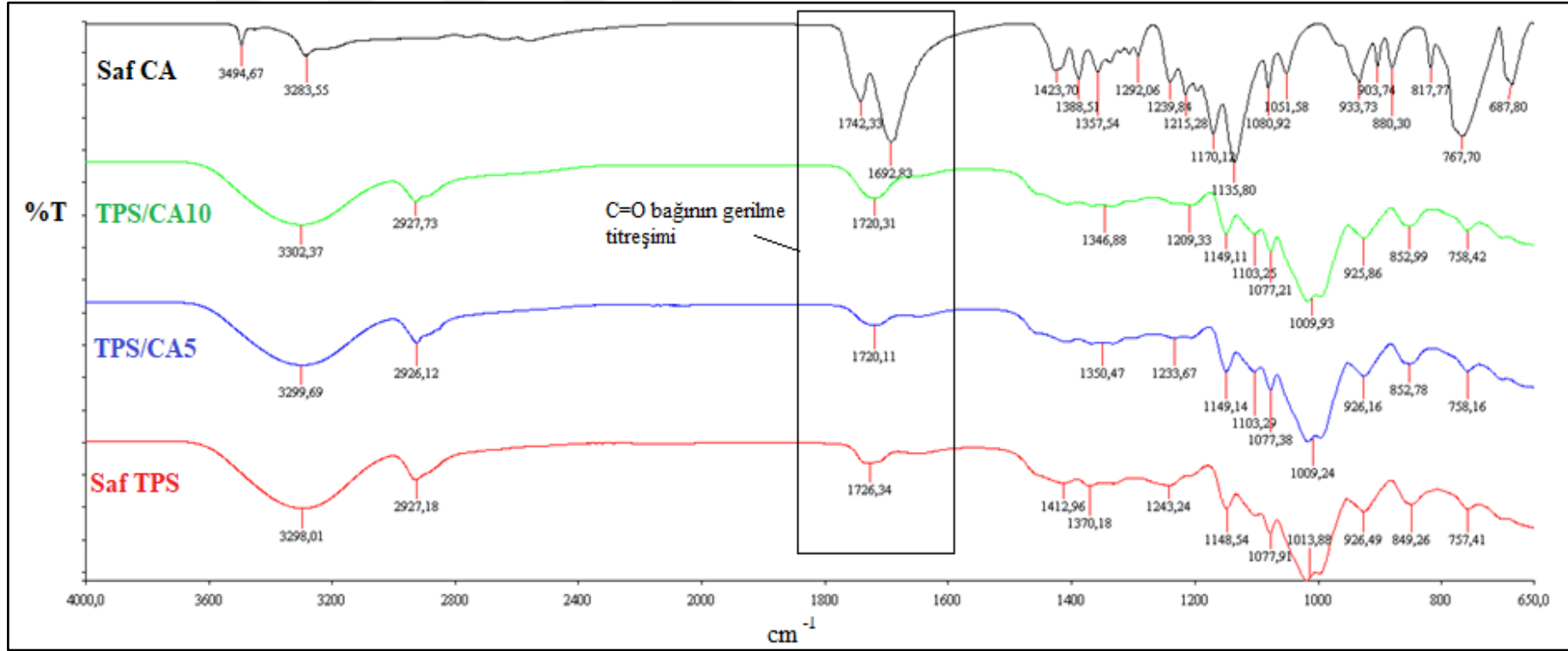
3297 cm^{-1} dalga boyu değerinde gözlenen pik, -OH yapısındaki O-H bağının gerilme titreşimine ait piktir [68]. Bu pik doğal mısır nişastasının gliserol ile plastikleştirilmesi ile elde edilen TPS'in içerisinde bulunan gliserol molekülüne ve nişastanın yapısında bulunan -OH yapısına aittir.

$1750-1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunan pikler, %4 CA içeren saf TPS'in CA ve nişasta molekülleri arasında oluşan ester gruplarındaki C=O bağının titreşim gerilimidir [69]. 1149 ve 1077 cm^{-1} dalga boyu değerlerinde gözlenen pikler, TPS'in karakteristik pikleridir. Bu pikler -C-O-H yapısındaki -C-O bağının gerilme titreşimine aittir. $1010-925\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu değerlerinde gözlenen pikler ise TPS'te bulunan -C-O-C yapısındaki -C-O bağının gerilme titreşimidir [39].

Farklı oranlarda (%5, %10) CA ilave edilmiş TPS/CA karışımlarına ait FTIR spektrumları Şekil 4.2'deki gibidir. $1750-1650\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığındaki bant

karışımındaki CA miktarı arttıkça belirgin hale geldiği gözlenmektedir. Bu pik CA ile nişasta molekülleri arasındaki esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan C=O bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [69].

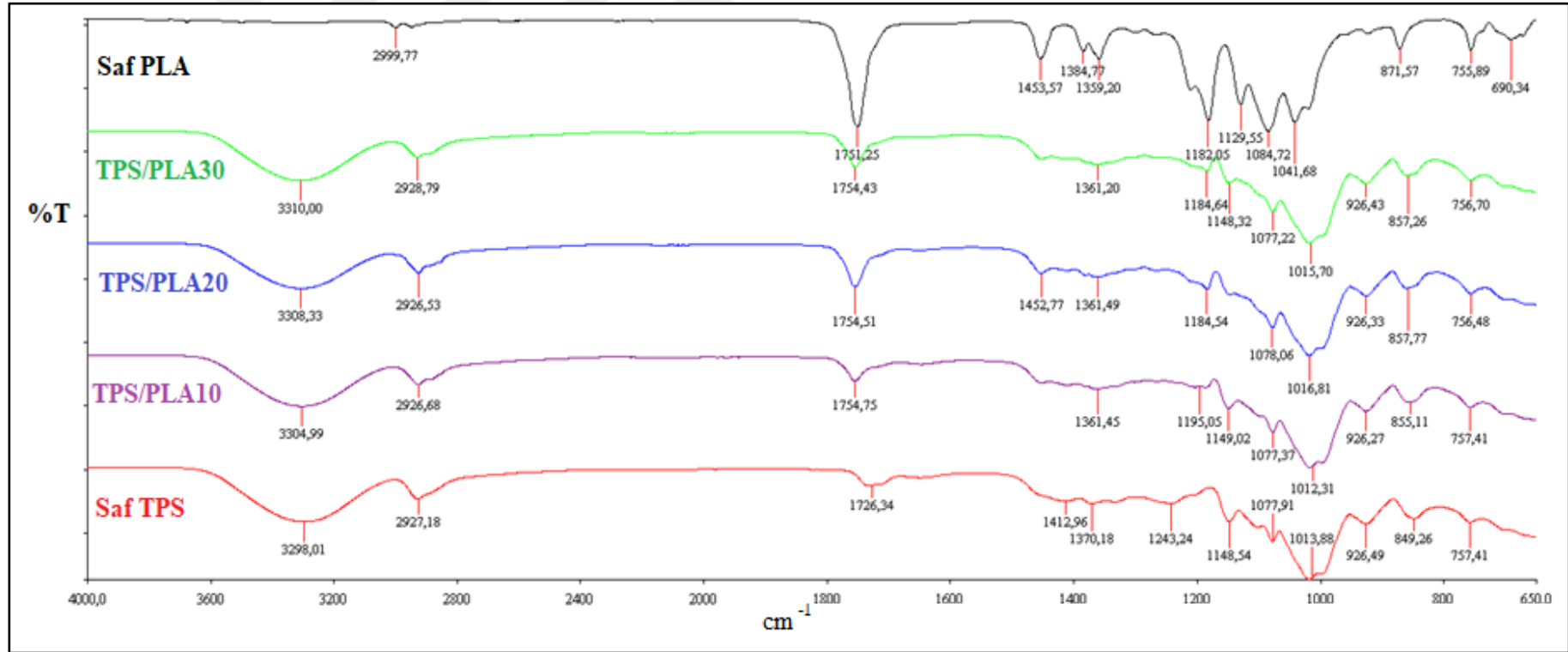




Şekil 4.2. Saf TPS, Saf CA ve TPSgbb /CA karışımlarına ait FTIR spektrumları

Saf TPS'e ilave edilen PLA etkisinin incelenmesi amacıyla farklı oranlarda (ağırlıkça %10, %20, %30 oranlarda) TPS ile harmanlanan PLA'nın FTIR spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 4.3'te gösterilmiştir. TPS/PLA karışımındaki PLA miktarı arttıkça 1754 cm⁻¹ dalga boyundaki saf PLA ait karakteristik pik daha belirgin hale gelmektedir. Saf PLA ait 1754 cm⁻¹ dalga boyu değerindeki pik karbonil grubundaki titreşim gerilmesidir [70]. TPS'e ait 3297 cm⁻¹ dalga boyundaki absorpsiyon bandı PLA miktarı arttıkça O-H bandının daha büyük dalga boyu değerlerine doğru kaydığı görülmektedir. Bu kayma TPS ile PLA fazları arasında etkileşim meydana geldiğinin göstergesidir. Bu etkileşimin sebebi gliserolde bulunan -OH gruplarının TPS fazından matrise göçü olabileceği düşünülmektedir [71].

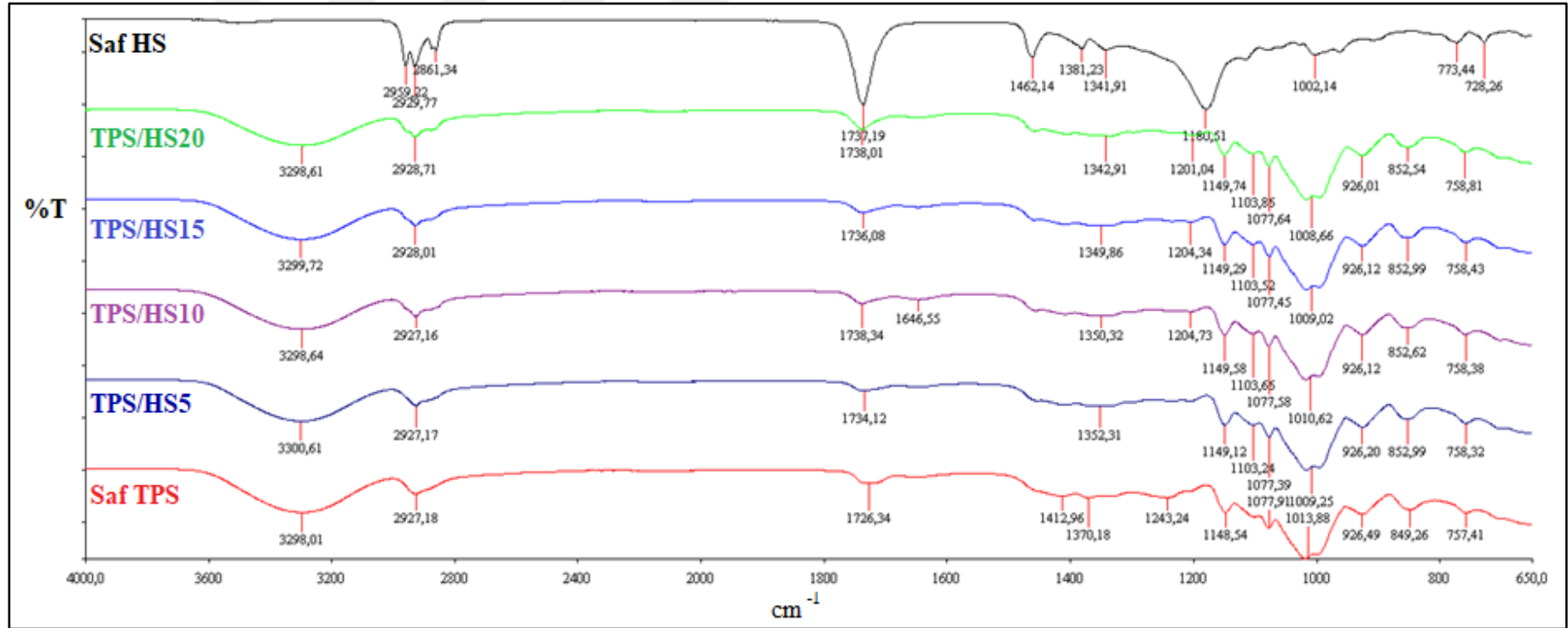




Şekil 4.3. Saf TPS, Saf PLA ve TPS/PLA karışımlarına ait FTIR spektrumları

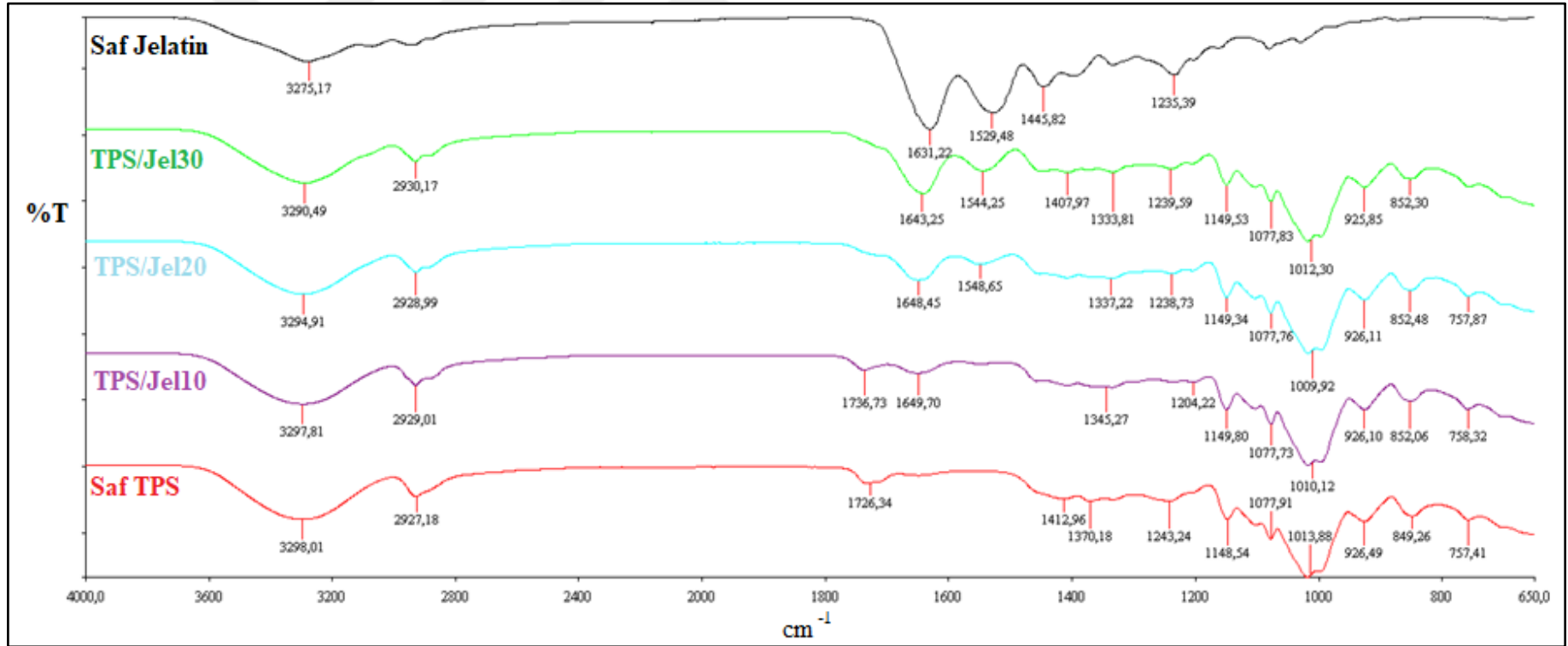
TPS'e farklı oranlarda (%5, %10, %15, %20) HS ilavesi ile hazırlanan HMA karışımlarının FTIR spektrumları Şekil 4.4'de verilmiştir. 1738 cm⁻¹ dalga boyu değerindeki absorpsiyon piki formülasyondaki HS konsantrasyonu arttıkça daha belirgin olarak görülmektedir. Bu pik HS yapısında bulunan C=O bağının titreşimine aittir [72]. TPS/HS karışımlarında herhangi bir kimyasal etkileşim olmadığı görülmektedir.





Şekil 4.4. Saf TPS, Saf HS ve TPS/HS karışımlarına ait FTIR spektrumları

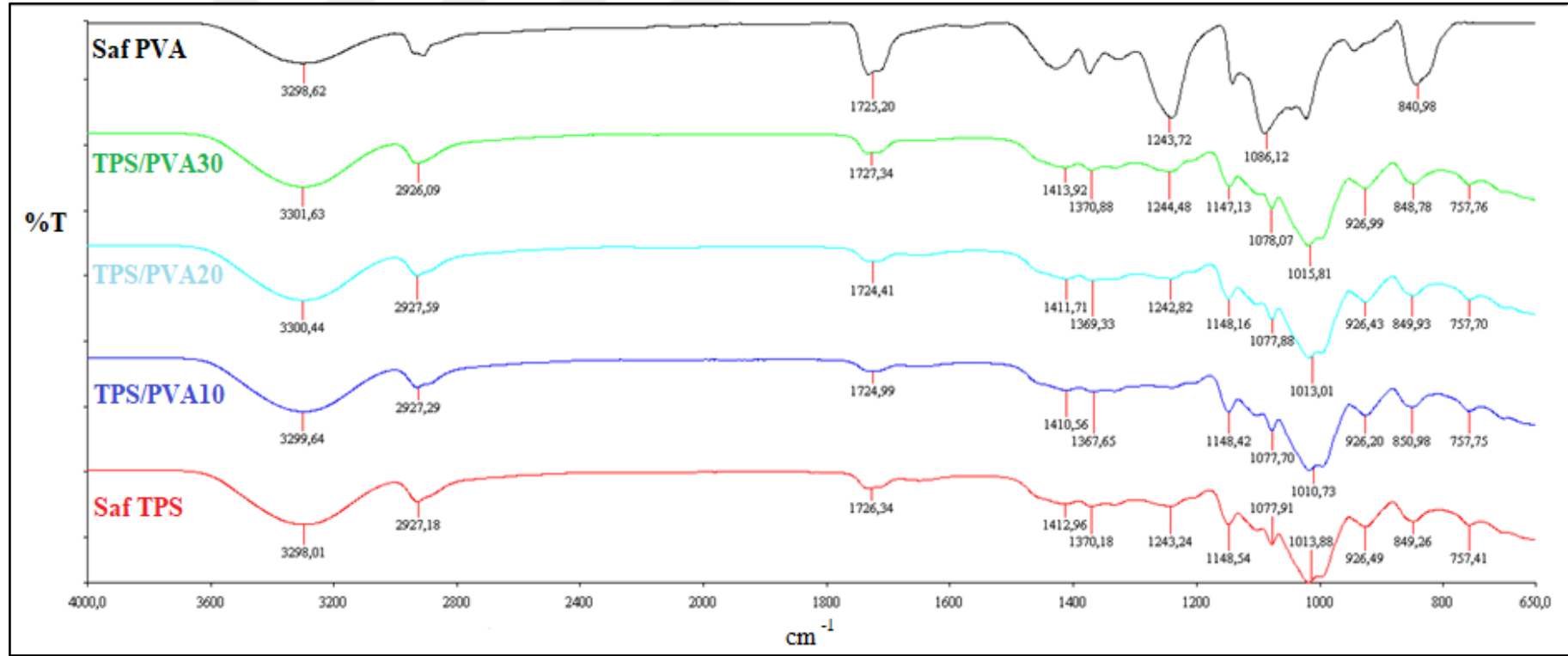
Şekilde sırasıyla saf TPS, farklı oranlarda jelatin ilave edilmiş TPS/Jel karışımları ve saf jelatinin FTIR spektrumu beraber verilmiştir (Şekil 4.5). Hazırlanan TPS/Jel karışımlarını oluşturan bileşenlerin absorpsiyon bantları ayrı ayrı görülmektedir. Saf jelatinin FTIR spektrumunda 3300 cm^{-1} 'de görülen bant amitte bulunan N-H grubuna ait absorpsiyon bantıdır. $1700-1600\text{ cm}^{-1}$ arasında ve $1600-1500\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen yoğun bantlar sırasıyla her iki peptit grubuna ait amit I (C=O gerilmesi) ve amit II (C-N gerilmesi ve N-H açısız deformasyonu titreşimi) bantlarıdır. $1400-1200\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığındaki bantlar Amit III'e ait absorpsiyon pikidir [73, 74]. TPS ve jelatine ait karakteristik pikler hazırlanan karışımlarda belirgin olarak görülmektedir. Bu durum TPS/Jel karışımlarında kimyasal bir etkileşimin olmadığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.5. Saf TPS, Saf Jel ve TPS/Jel karışımlarına ait FTIR spektrumları

Saf PVA, saf TPS ve TPS/PVA karışımlarının FTIR spektrumları Şekil 4.6'daki gibidir. TPS/PVA karışımları saf TPS'e göre karşılaştırıldığında spektrumlar arasında farklılık görülmemektedir. Sırasıyla 2922, 1245, 1085 ve 840 cm^{-1} gözlenen pikler saf PVA'ya ait C-H gerilme, C-H eğilme ve C-O gerilmesidir [75]. Saf PVA'nın FTIR spektrumunda 1723 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen pik polivinil asetatın hidrolizi ile üretilen PVA'nın işlem sırasında oksidasyondan sonra yapıda kalan asetat gruplarına bağlı karbonil gruplarına aittir [75, 76, 77]. 757 cm^{-1} dalga boyu değerindeki pik TPS ait karakteristik piktir ve saf PVA'da görülmemektedir.





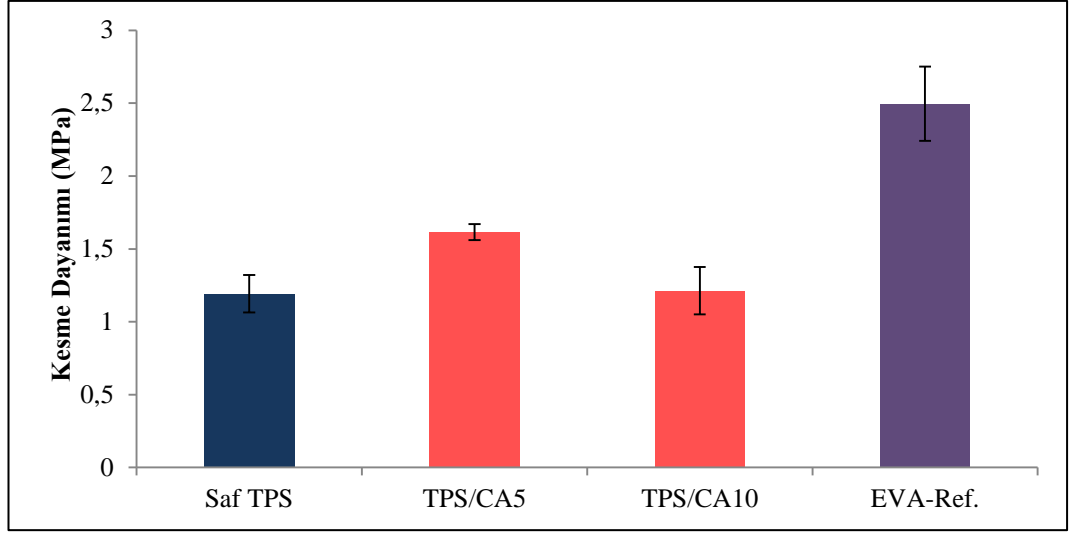
Şekil 4.6. Saf TPS, Saf PVA ve TPS/PVA karışımlarına ait FTIR spektrumları

4.2.3. Kesme dayanımı testi sonuçları

Kesme dayanımı testi ile HMA karışımlarının yapışma özelliklerinin farklı yüzeylerdeki etkisi incelenmiştir. Substrat olarak kullanılan MDF ve alüminyum yüzeylere yapıştırıcı karışımları uygulanmıştır. Hazırlanan bütün HMA karışımlarına kesme dayanımı testi yapılmıştır. Yapışma dayanımı değerleri referansa ve saf TPS'e göre karşılaştırılmıştır. Buna göre kesme dayanımı değeri yüksek olan HMA karışımları seçilmiştir.

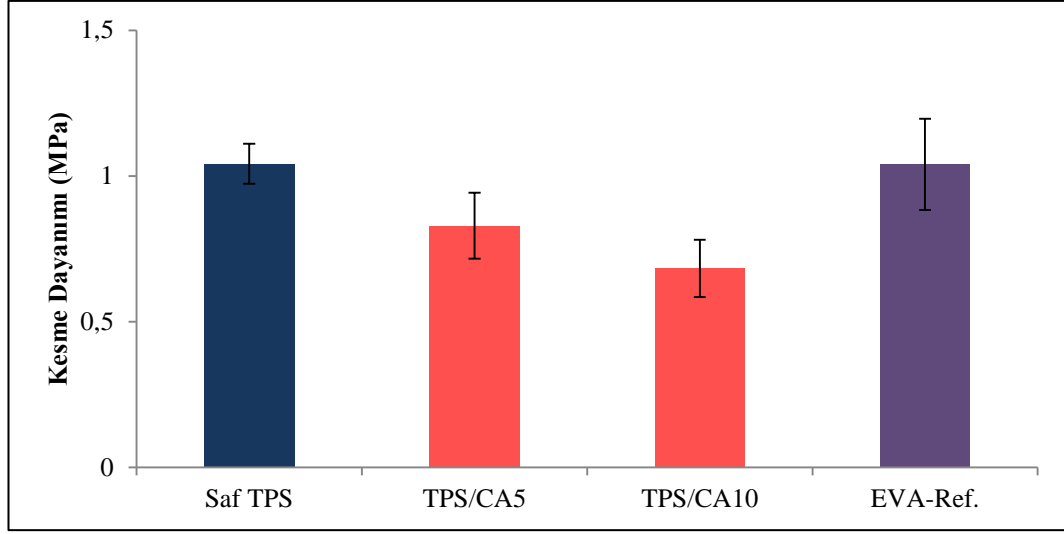
TPS'e ilave edilen CA'ın yapışma özelliklerine etkisinin incelenmesi amacıyla farklı oranlarda (ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında) eklenmiştir. CA içeriği arttıkça kesme dayanımı değeri azalmıştır. Shi ve grubu yaptıkları çalışmada CA ile TPS arasında esterifikasyon tepkimesi gerçekleştiğini belirtmişlerdir [69]. Esterifikasyon sonucu TPS'nin yapısında bulunan –OH grupları ile CA'te sıcaklık etkisiyle meydana gelen anhidrit yapılarının arasında reaksiyon meydana geldiği öne sürülmüştür [88]. Bu yüzden TPS/CA karışımının yapısındaki polar grupların esterifikasyon sonucu azalması ile yapışma dayanımının artan CA içeriği ile azalmasına neden olduğu söylenebilir.

Yapışmayı etkileyen en önemli faktörlerden biride yapıştırıcının uygulandığı yüzeydir. Alüminyum substratlarda yüzeyde serbest hidroksil gruplarının olmasından dolayı yüzey çok polardır. TPS/CA karışımında bulunan polar veya hidrojen bağı oluşturmaya uygun gruplar alüminyum yüzeyde bulunan polar gruplara yaklaşır ve tutunma gerçekleşir.



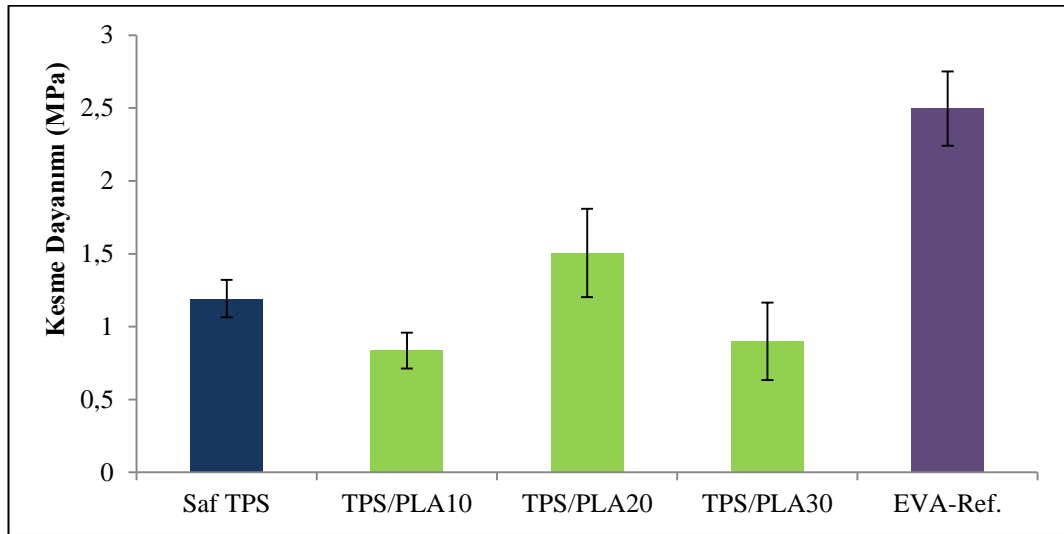
Şekil 4.7. Farklı oranlarda TPS/CA karışımlarının alüminyum substrata ait kesme dayanımı değerleri

MDF substrata uygulanan TPS/CA karışımlarında CA içeriği arttıkça kesme dayanımında azalma görülmektedir. Yüzeyi ısıtılmış ahşap yapılar selülozik liflerden oluşan bir yapıya sahip olduğu için yüzey OH gruplarınınca zengindir [101]. Çalışmada kullanılan MDF levhaların üretiminde üre-formaldehit reçinesi ve sertleştirici olarak amonyum sülfat kullanılmıştır. Isıtılmış MDF'lerin yüzeyi daha az polar gruba sahiptir [100]. Bu durum MDF substratı ile uygulanan HMA karışımlarının zayıf yüzey etkileşiminden dolayı kesme dayanımı değerlerini düşürmektedir. TPS/CA karışımının kesme dayanımı değeri CA içeriği arttıkça azalmıştır (Şekil 4.8). TPS/CA HMA karışımlarının alüminyum substratta kesme dayanımı değeri referans olarak kullanılan EVA yapıştırıcısına göre daha düşük değerlere sahip olduğu görülmektedir. CA içeren karışımların kesme dayanımı değeri ile EVA'nın kesme dayanımı değeri arasındaki fark MDF substratta azaldığı görülmektedir.



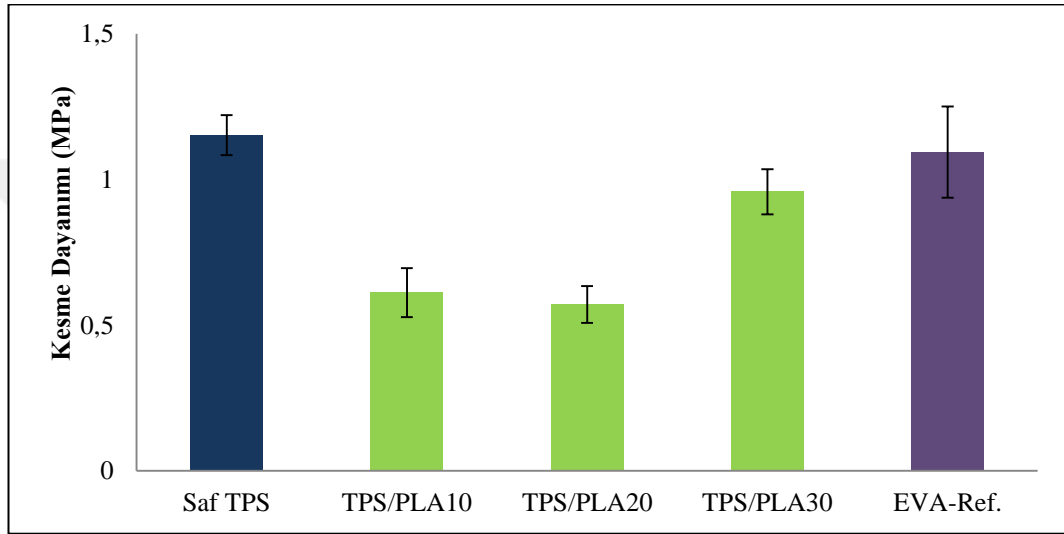
Şekil 4.8. Farklı oranlarda TPS/CA karışımlarının MDF substrata ait kesme dayanımı değerleri

Saf TPS'in yapışkanlık ve termal özelliklerine etkisini gözlemlemek için formülasyona farklı oranlarda PLA ilave edilmiştir (Şekil 4.9). TPS hidrofilik PLA ise hidrofobik özellikte bir polimer olduğu için ara yüzey etkileşiminin zayıf olduğu öne sürülmektedir [86]. Yapışmada kimyasal bağların oluşumu dayanımı önemli oranda etkilemektedir. Moleküler arası etkileşimler yapıştırıcının yüzeyi ıslatması ve katılma işlemi önemlidir. Alüminyum substrata uygulanan TPS/PLA HMA karışımlarının kesme dayanımı değerinde azalma ve artış görülmektedir. %20 PLA içeriğine sahip karışımın dayanımı saf TPS'e göre biraz daha yüksektir. Ancak EVA'ya göre kıyaslandığında yapışma dayanımı yetersizdir.



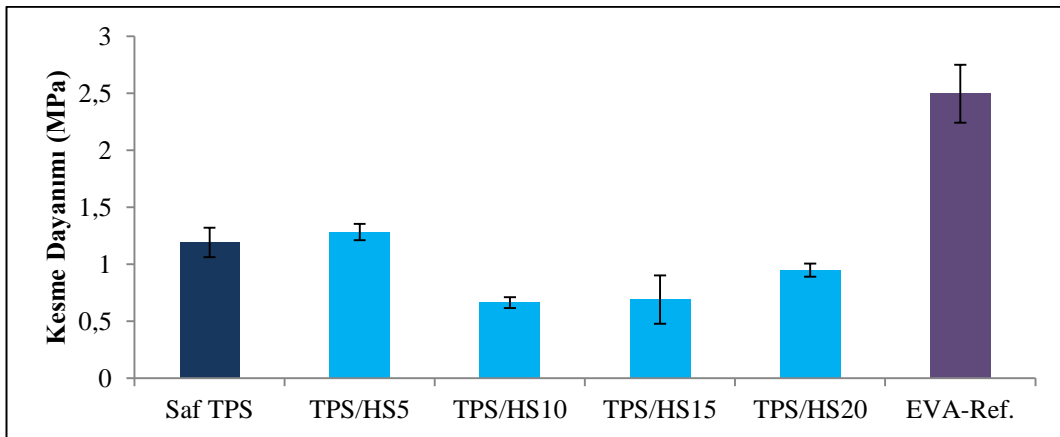
Şekil 4.9. Farklı oranlarda TPS/PLA karışımlarının alüminyum substrata ait kesme dayanımı değerleri

TPS/PLA HMA karışımlarının MDF substrattaki kesme dayanımı değerleri referans ve saf TPS'in dayanımlarına göre düşüktür. TPS/PLA karışımlarının kesme dayanımı değerlerindeki bu dalgalanma TPS ile PLA arasındaki etkileşimin yeterli olmaması sonucu, yapıştırıcı ve yapıştırılan yüzey arasında zayıf etkileşime neden olması ile açıklanabilir. %30 PLA içeriğine sahip karışım MDF substratta kesme dayanımını iyileştirdiği, ancak EVA referansına göre yetersiz bir dayanım sergilediği görülmektedir (Şekil 4.10).



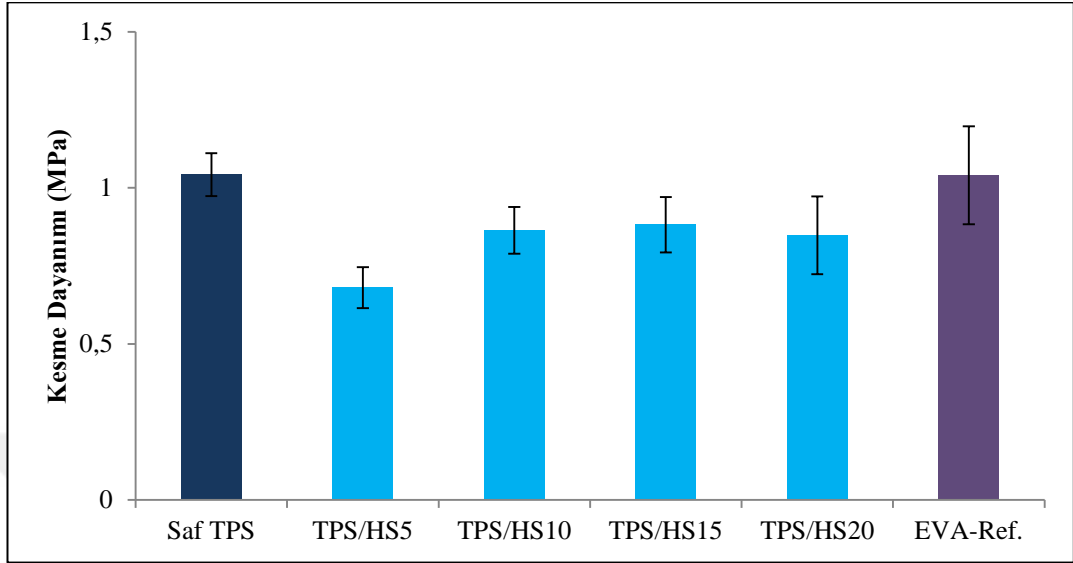
Şekil 4.10. Farklı oranlarda TPS/PLA karışımlarının MDF substrata ait kesme dayanımı değerleri

TPS'in yapışma özelliklerine etkisini incelemek amacıyla farklı oranlarda HS kullanılmıştır. Buna göre TPS/HS HMA karışımlarının kesme dayanımı değeri incelendiğinde %5 HS içeren karışımın alüminyum substratta saf TPS'in yapışma dayanımını iyileştirdiği görülmektedir (Şekil 4.11).



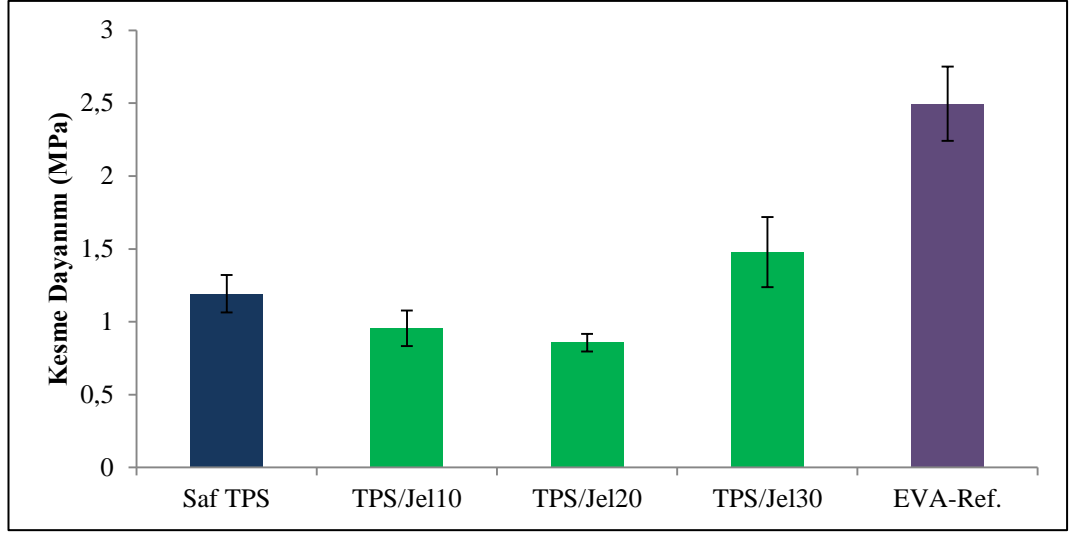
Şekil 4.11. Farklı oranlarda TPS/HS karışımlarının alüminyum substrata ait kesme dayanımı değerleri

MDF substratta farklı oranlardaki TPS/HS karışımları 0,6-0,8 MPa arası değerlerinde düşük bir yapışma dayanımı sergilemiştir (Şekil 4.12).



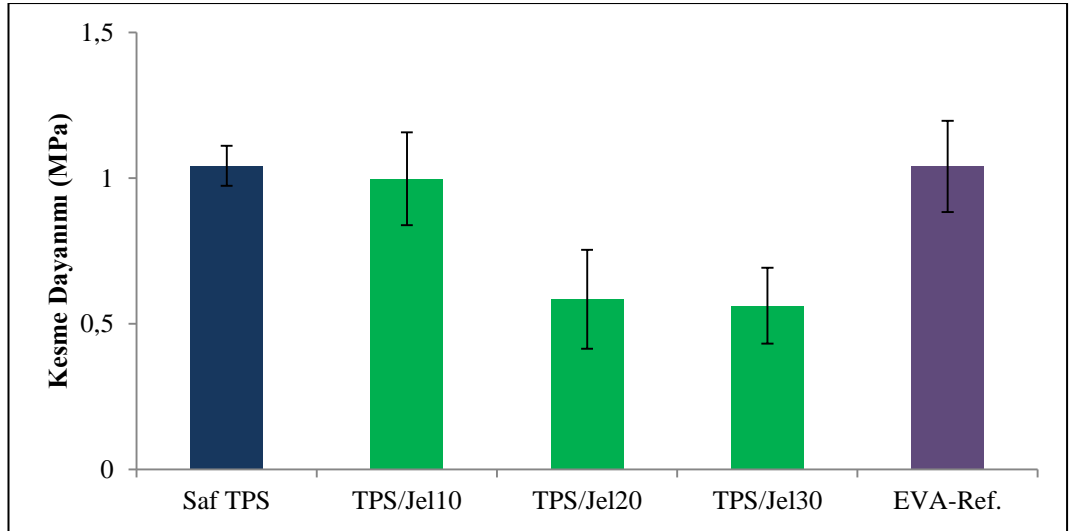
Şekil 4.12. Farklı oranlarda TPS/HS karışımlarının MDF substratta ait kesme dayanımı değerleri

TPS'in yapışma özelliklerini geliştirmesi için HMA formülasyonuna farklı oranlarda jelatin eklenmiştir. Jelatin endüstriyel olarak kıvam arttırıcı ve yapıkanlaştırıcı bir malzeme olarak çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır [87]. TPS/Jelatin HMA karışımlarının alüminyum substrattaki kesme dayanımı değerleri Şekil 4.13'de verilmiştir. Elde edilen dayanım değerleri referansa göre düşüktür. Ancak ağırlıkça %30 jelatin içeriğine sahip HMA formülasyonunda yapışma özelliklerinde iyileşme gözlenmiştir. Jelatin içeriği arttıkça HMA karışımlarının kırılgenliğinde arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.13. Farklı oranlarda TPS/Jel karışımlarının alüminyum substrata ait kesme dayanımı değerleri

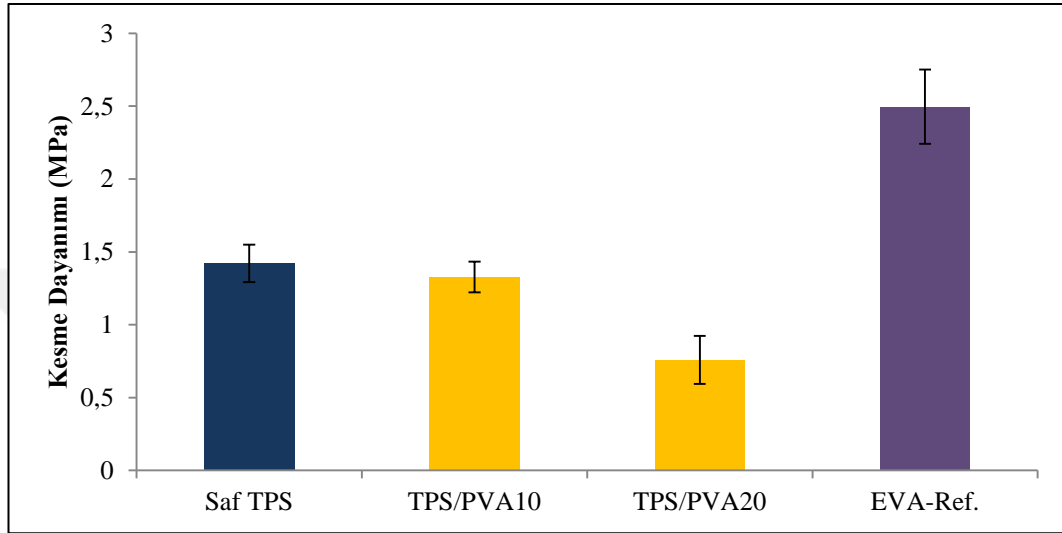
MDF yüzeyine uygulanan TPS/Jelatin HMA karışımlarının kesme dayanımı değerleri saf TPS'e göre daha düşüktür. %10 jelatin ilave karışımın yapışma dayanımı saf TPS yakın olsada jelatin içeriği arttıkça dayanımda düşüş gözlenmiştir. Alüminyum substratta artış sağlanırken MDF substratta yapışma dayanımında düşme görülmektedir. Bunun nedeni MDF substratı ile TPS/Jelatin karışımlarının moleküler etkileşiminin daha zayıf olduğu ile ilişkilendirilebilir (Şekil 4.14).



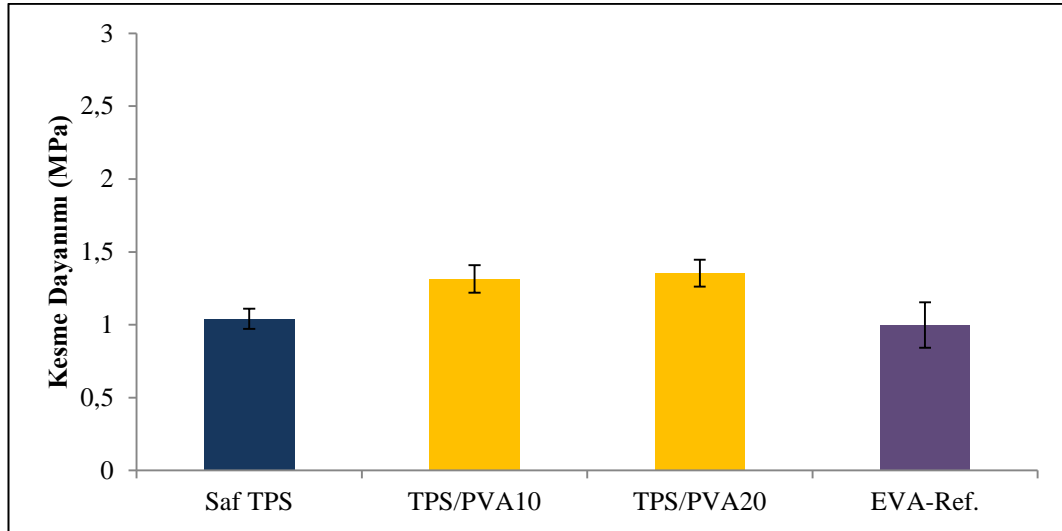
Şekil 4.14. Farklı oranlarda TPS/Jel karışımlarının MDF substrata ait kesme dayanımı değerleri

MDF substratta TPS/PVA karışımındaki PVA miktarı arttıkça kesme dayanımı değerinde artış gözlenmiştir. Saf TPS ve EVA esaslı referans malzemesinin kesme

dayanımı değerlerinden daha yüksek bir yapışma performansı elde edilmiştir (Şekil 4.15). Ancak bu karışımın alüminyum yüzeye yapışma dayanımı düşüktür. %30 PVA içeriğine sahip karışım için farklı uygulama sıcaklıklarında ve farklı sürelerde her iki substrata yapışma sağlanamamıştır. Bunun nedeni sıcaklık etkisiyle PVA'nın bozunmaya başlaması olabilir.



Şekil 4.15. Farklı oranlarda TPS/PVA karışımlarının alüminyum substrata ait kesme dayanımı değerleri



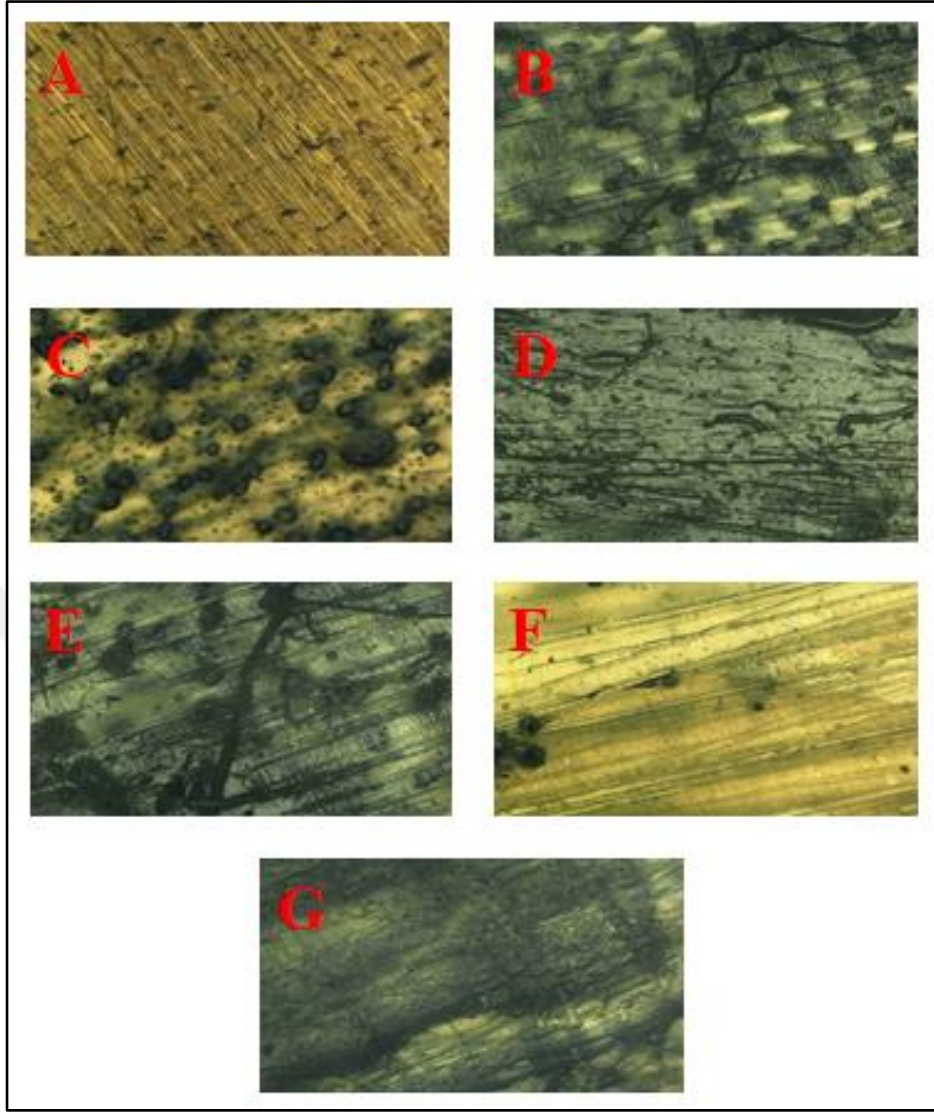
Şekil 4.16. Farklı oranlarda TPS/PVA karışımlarının MDF substrata ait kesme dayanımı değerleri

4.2.4. Optik mikroskop ile HMA karışımlarının görüntüleri

Alüminyum substrata uygulanan kopma testi sonrası yüzeyde kalan yapıştırıcı tabakası optik mikroskopta görüntülenmiştir. Yapıştırıcı ile yapıştırılan yüzeyin

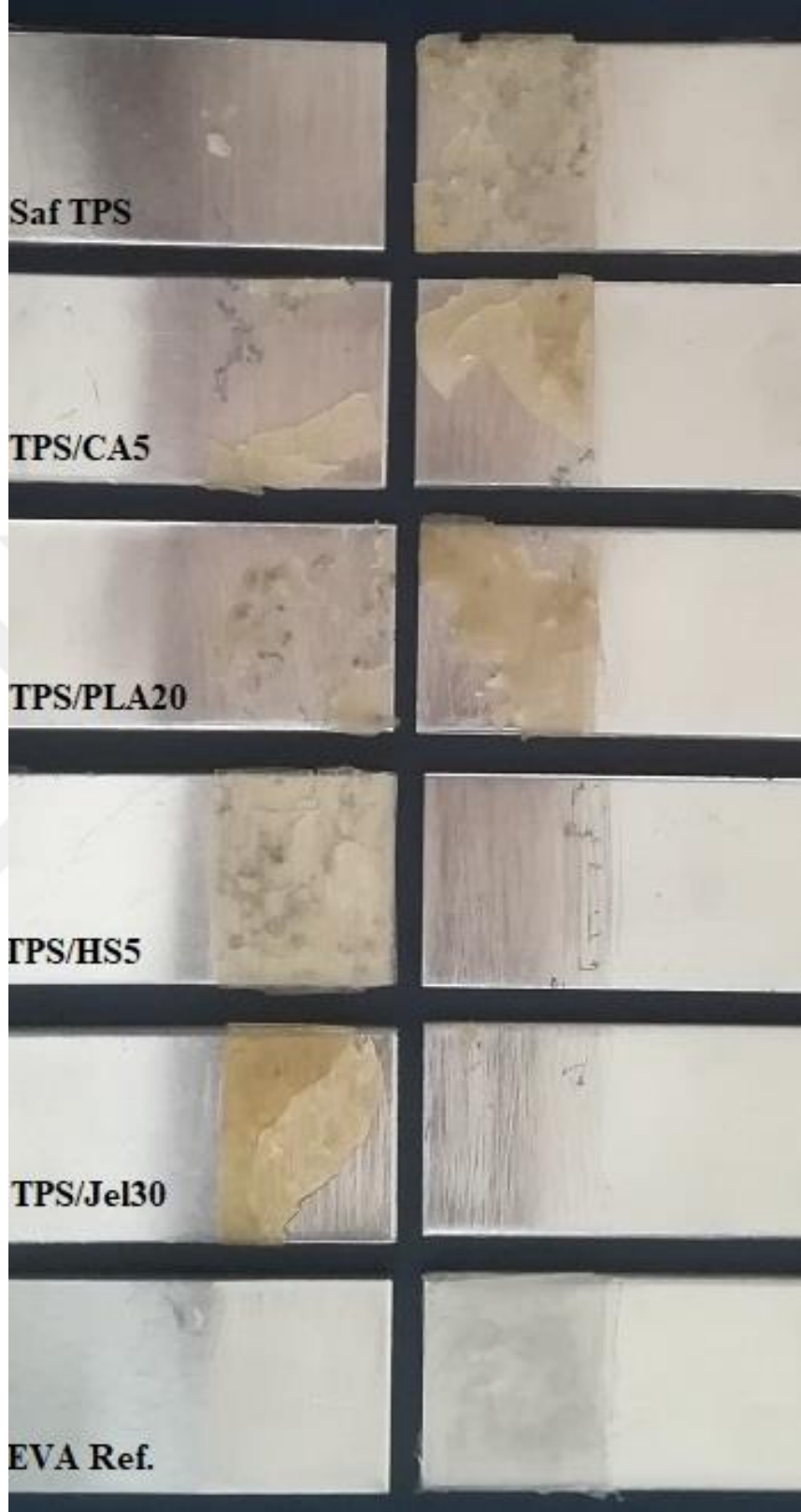
kopma sonrası oluşturduğu görüntü yüzeyi ıslatması, kohezyon ve adezyon dayanımı hakkında bilgiler vermektedir. HMA karışımlarının tümünde adhesif ve kohesif kopma birlikte gözlenmektedir. Substrat yüzeylerinin bazı bölgelerinde adhesif kopmaya bağlı substrat yüzeyi çıplak bir biçimde ortaya çıkmışken bazı bölgelerinde kohezyona bağlı olarak HMA kalıntılarının varlığı görülebilmektedir. Ancak referans olarak kullanılan EVA esaslı yapıştırıcıda adhesif bir kopma şekli görülmüştür (Şekil 4.17).

Saf TPS'in alüminyum substratta kalan kısmı incelendiğinde yüzeyde çatlaklar ve gözenekli bir yapı görülmektedir. Gözenekli yapı sünek kırılma sırasında ortaya çıkan bir makro morfolojidir. TPS/CA5 karışımında yüzeyde gözeneklerin daha fazla olduğu gözlenmektedir. TPS/PLA20 karışımı saf TPS'e göre daha pürüzlü yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Kopma sonrası TPS/HS5 karışımının yüzeyinde gözenekler ve çatlakların oluştuğu görülmektedir. TPS/Jel30 karışımının oluşturduğu film yüzeyinde gözenekli yapılar olsada saf TPS'e kıyasla daha az olduğu görülmektedir. Kopma sonucu oluşan çatlaklarında saf TPS'e göre daha az olduğu söylenebilir. Referans olarak kullanılan EVA yapıştırıcısının kopma sonucu katman ayrılması gözlenmemiş, tek bir substrat yüzeyinde yapıştırıcı ayrılmıştır. Bu şekil adhesif kopmalar istenmeyen bir durumdur. Kopma sonrası yüzeyde gerilime bağlı bir çatlak görülmemektedir.



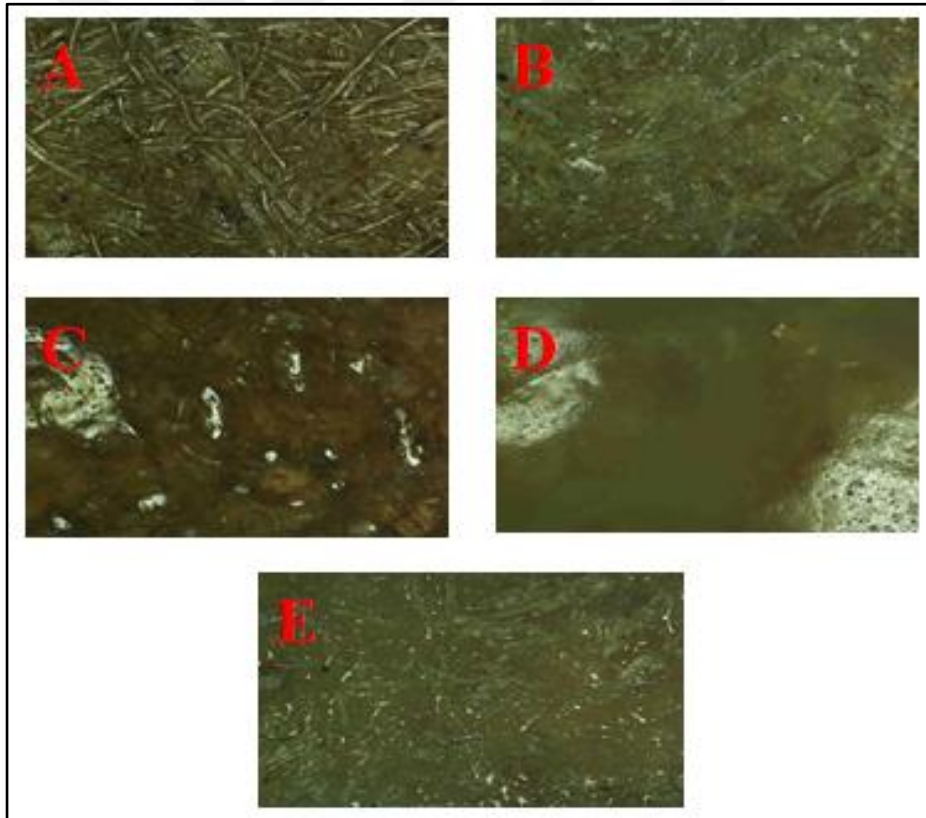
Şekil 4.17. HMA karışımlarının alüminyum substrattaki kopma yüzeylerinin optik mikroskopta görüntüleri (A) Alüminyum yüzey, (B) Saf TPS, (C) TPS/CA5, (D) TPS/PLA20, (E) TPS/HS5, (F) TPS/Jel30, (G) EVA-Ref

Şekil 4.18’de yapışma dayanımı en iyi olan HMA karışımlarının alüminyum substrattaki kopma görüntüleri görülmektedir.



Şekil 4.18. HMA karışımlarının alüminyum substrata yapışma sonrası kopma bölgelerinin görüntüleri

MDF substrata uygulanan HMA karışımlarının kesme dayanımı testi sonrası maksimum yapışma performansı sergileyen %10 ve %20 PVA ilaveli TPS karışımlarının optik mikroskoptaki görüntüleri Şekil 4.19'da görülmektedir. Buna göre TPS/PVA karışımları saf TPS gibi iki substrat yüzeyinde kaplayarak ayrılmıştır. Yani substratın her iki yüzeyinde belli bölgelerde yapıştırıcı katmanlarına rastlanırken, bazı bölgelerde yapıştırıcı yüzeye beraber kalmış ya da adhesif kopmaya bağlı olarak yapıştırıcı yüzeyden ayrılmıştır. TPS/PVA karışımlarının bazı numunelerinde yapışma etkisiyle MDF yüzeyinin belli bölgelerinde ayrılmalar gözlenmiştir. Bu şekilde substrat yüzeyinde gerçekleşen kohesif kopma şeklinin görülmesi yapıştırıcının dayanımı ile ilgili kesin bilgiler vermemektedir. Referans olarak kullanılan EVA esaslı HMA'nın MDF yüzeyde adhesif bir kopma davranışı sergilemiştir.



Şekil 4.19. HMA karışımlarının MDF substrattaki kopma yüzeylerinin optik mikroskopta görüntüleri (A) MDF yüzey, (B) Saf TPS, (C) TPS/PVA10, (D) TPS/PVA20, (E) EVA-Ref

Şekil 4.20'de MDF substratında yapışma dayanımı en yüksek olan HMA karışımlarına ait kopma bölgeleri görülmektedir.

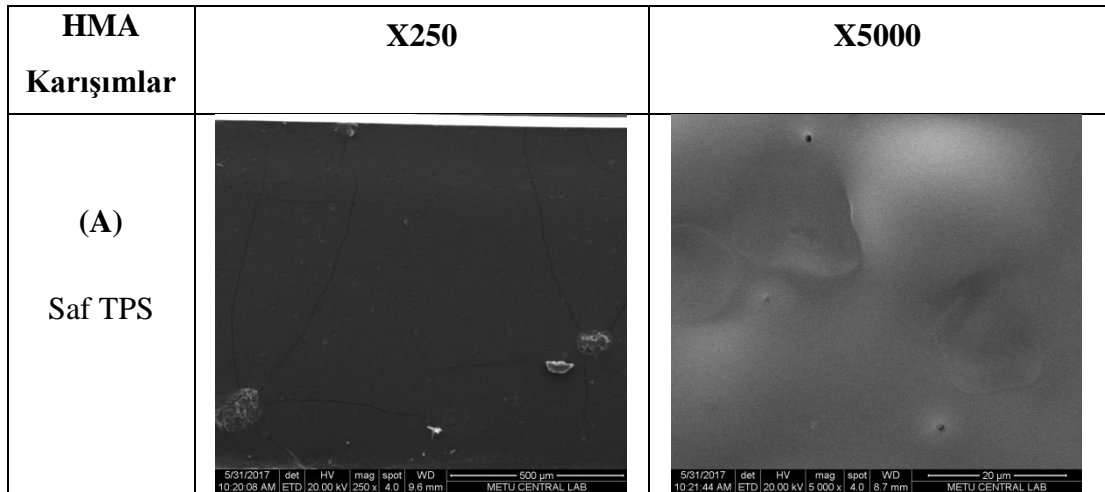


Şekil 4.20. HMA karışımlarının MDF substrata yapışma sonrası kopma bölgelerinin görüntüleri

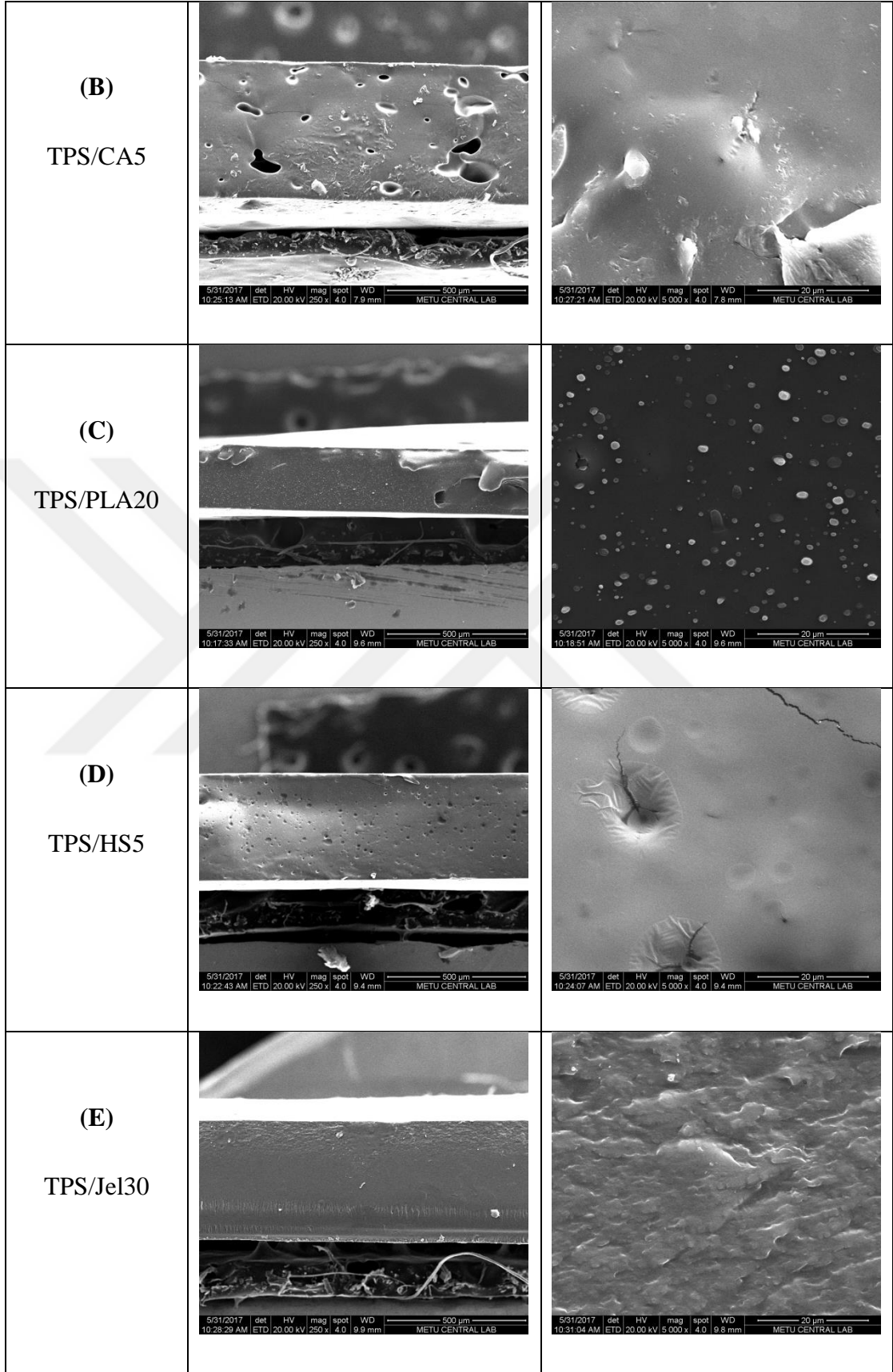
4.2.5. SEM ile film yüzeylerinin incelenmesi

HMA karışımlarından hazırlanan filmlerin yüzey morfolojisi SEM analizi yapılarak incelenmiştir (Şekil 4.21). Saf TPS'e ait film yüzeyinde doğal mısır nişastasının tanecikli yapısının aksine gliserol ve CA varlığında plastikleştirilmesi sonucu sürekli yapıya sahip homojen bir iç yapıya sahip olduğu görülmektedir. %5 CA ilave edilen karışımın film yüzeyinde CA kalıntıları görülmektedir. PLA ilaveli karışımın yüzeyindeki kalıntılardan homojen bir karışımın sağlanamadığı, bunun nedeni TPS ile PLA arayüzey etkileşiminin zayıf olduğu için iki fazlı bir morfolojiye sahip olması gösterilebilir. Bunun en önemli nedeni nişastanın hidrofilik yapısının hidrofobik PLA molekülleri ile uyumsuzluğundan kaynaklanmaktadır. PLA hidrofobik özellikte ve TPS hidrofilik özellikte olduğu için bu iki polimer arasında zayıf arayüzey etkileşimi olduğu öne sürülmektedir [86]. Pürüzlü yüzeye sahip TPS/PLA20 karışımında küçük çatlakların olduğuda görülmektedir.

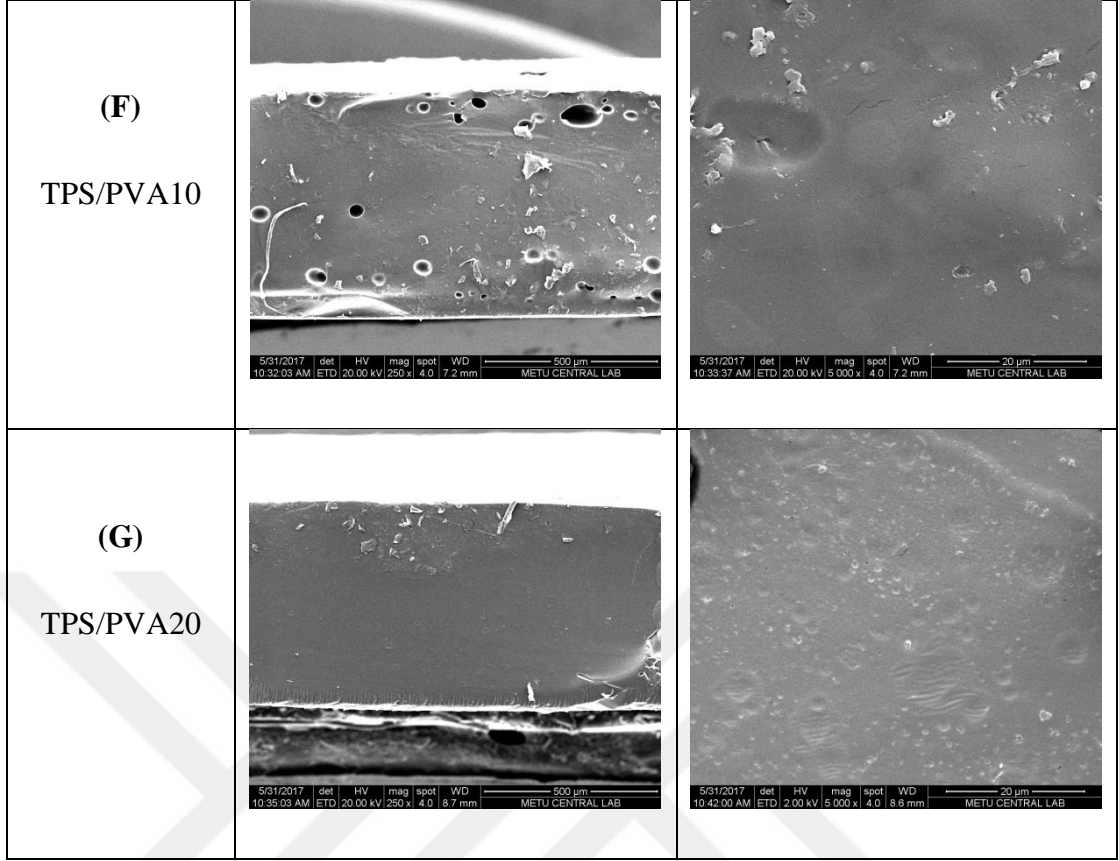
TPS/HS5 karışımının film yüzeyi incelendiğinde gözenekli bir yapının hakim olduğu ve film yüzeyinde çatlakların olduğu da görülmektedir. Jelatin ile TPS karışımındaki film yüzeyinin homojen bir yapıya sahip olduğu ve faz ayrımının olmadığı görülmektedir. %10 ve %20 PVA ilave edilmiş TPS karışımlarının film yüzeyleri pürüzlü bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. PVA ile TPS arasındaki zayıf etkileşimden dolayı film yüzeyinde mikro gözenekler ve kalıntılar bulunmaktadır.



Şekil 4.21. Saf TPS ve HMA karışımlarına ait SEM görüntüleri



Şekil 4.21. (Devam) Saf TPS ve HMA karışımlarına ait SEM görüntüleri



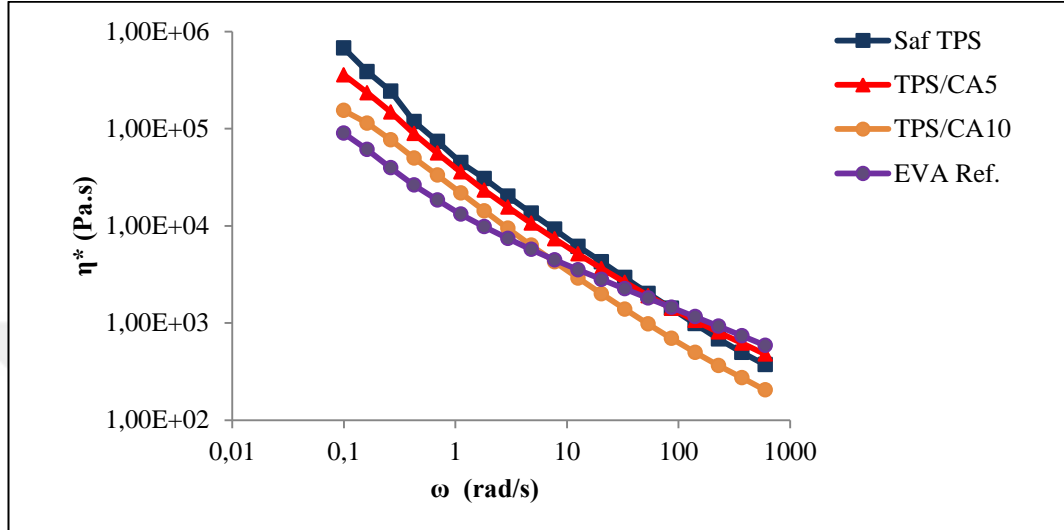
Şekil 4.21. (Devam) Saf TPS ve HMA karışımlarına ait SEM görüntüleri

4.2.6. Reoloji analiz sonuçları

Malzemeler hem elastik davranış hem de viskoz davranış sergiler. Bu davranışlar sıcaklık, zaman ve deformasyon derecesinin bir fonksiyonu olarak değişir. Eriyik halde uygulanan HMA'lar yüzeyi ıslatmalı ve uygulandıkları yüzeye tutunma sağlamalıdır. Sıcaklığın bir fonksiyonu olan viskozite uygulmada HMA'nın performansını belirleyen önemli etkenlerden biridir. Buna ek olarak bağ dayanımı, esneklik, yapışkanlık ve çalışma zamanı gibi çeşitli faktörler yapıştırıcının reolojisi ile alakalıdır [85].

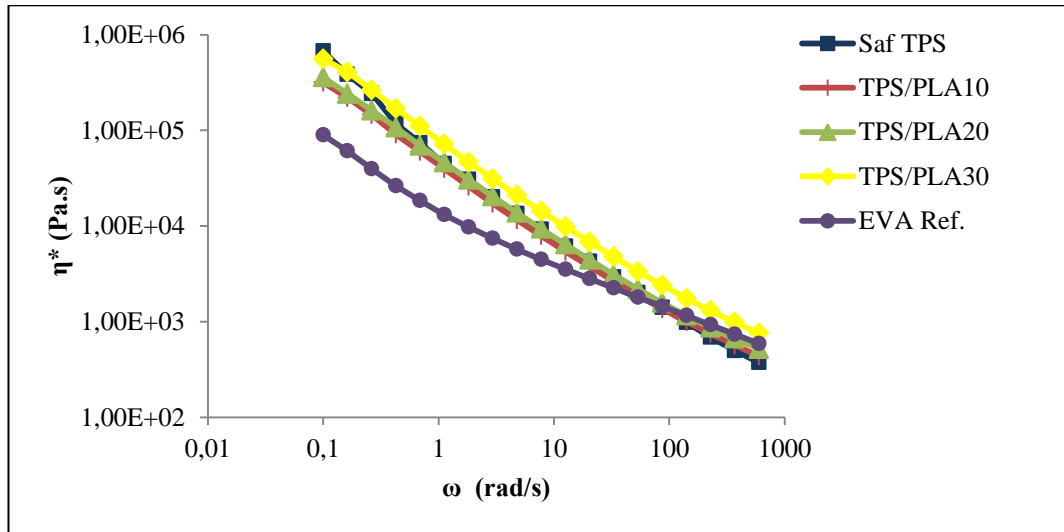
Şekil 4.22'de saf TPS, TPS/CA5, TPS/CA10 ve referans olarak kullanılan EVA'nın kompleks viskozite değerlerinin açısal frekansla değişimi gösterilmiştir. Tüm TPS karışımlarında belirgin bir kayma incelmesi davranışı gözlemlenmektedir. TPS/CA karışımlarında CA oranı arttıkça düşük frekanslarda saf TPS'e göre kompleks viskozite değerinde belirgin bir azalma görülmektedir. Kompleks viskozite değerindeki bu azalmanın nedeni, TPS içerisine katılan CA'in asit hidrolizi

etkisinden dolayı nişasta zincirlerinin parçalanması ve nişasta molekülleri arasındaki etkileşimin zayıflaması ile beraber zincir hareketliliğini arttırmasından kaynaklı olabilir [79, 80]. Referans olan EVA'ya göre kıyaslandığında TPS/CA karışımlarının benzer bir reolojik davranış sergilediği anlaşılmaktadır.



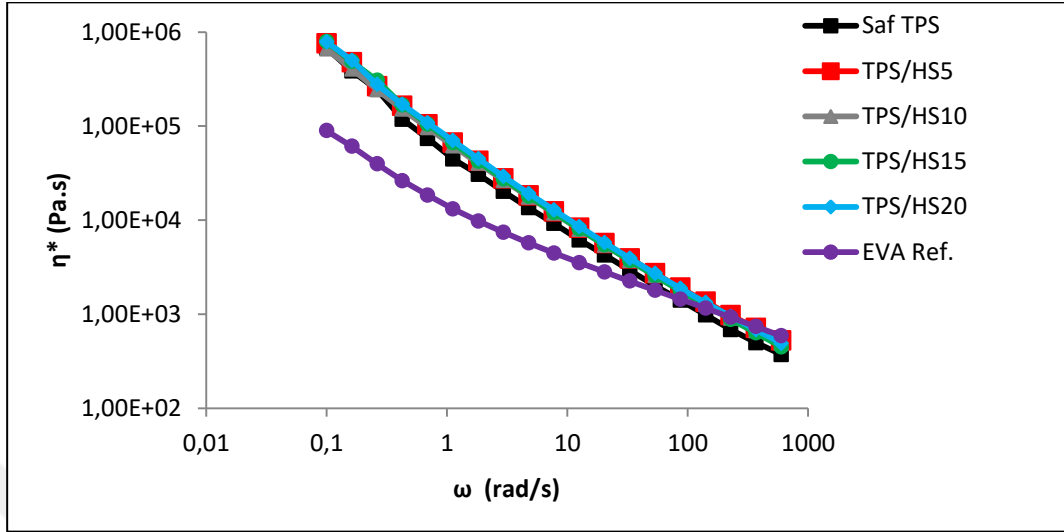
Şekil 4.21. TPS/CA karışımların kompleks viskozitelerinin açısal frekans ile değişimi

TPS/PLA karışımlarının açısal frekansa karşı kompleks viskozite değerleri Şekil 4.23'de verilmiştir. Karışımdaki PLA içeriği arttıkça kompleks viskozite değerinin arttığı gözlenmiştir.



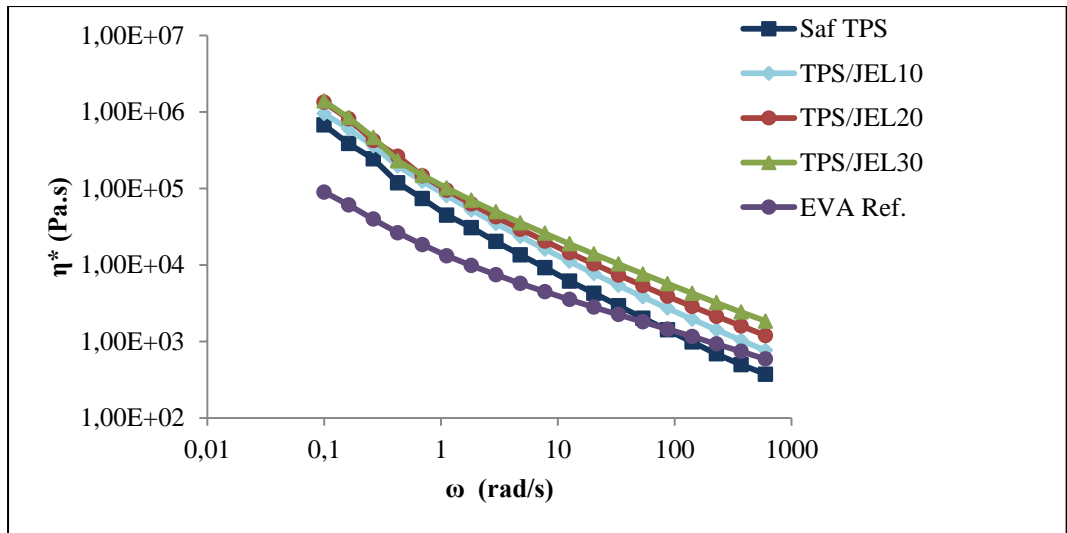
Şekil 4.22. TPS/PLA karışımların kompleks viskozitelerinin açısal frekans ile değişimi

Şekil 4.24’de TPS/HS karışımlarına ait kompleks viskozite değerleri incelendiğinde belirgin bir değişim gözlenmediği görülmektedir.



Şekil 4.23. TPS/HS karışımların kompleks viskozitelerinin açısal frekans ile değişimi

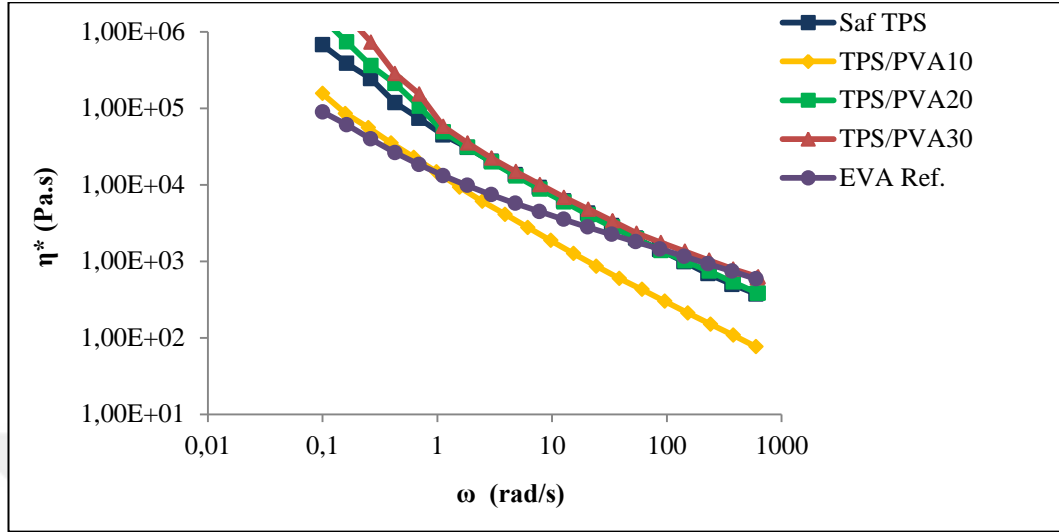
TPS/Jel karışımlarında jelatin içeriği arttıkça kompleks viskozite değeri artmıştır (Şekil 4.25). Saf TPS’e göre jelatin içeren karışımların kompleks viskozite değerlerindeki bu artışın nedeni jelatinin yapısında bulunan hidrojen bağlarının moleküler hareketliliği sınırlamasından kaynaklı olabilir.



Şekil 4.24. TPS/Jel karışımların kompleks viskozitelerinin açısal frekans ile değişimi

TPS/PVA karışımlarının açısal frekansa bağlı kompleks viskozite değişimi incelendiğinde %10 PVA içeren karışımın EVA esaslı referansın kompleks viskozite

değerine yakın olduğu görülmektedir (Şekil 4.26). Düşük frekanslarda %20 ve %30 PVA içeren karışımın kompleks viskozite değeri saf TPS'e göre artış gözlenmiştir.

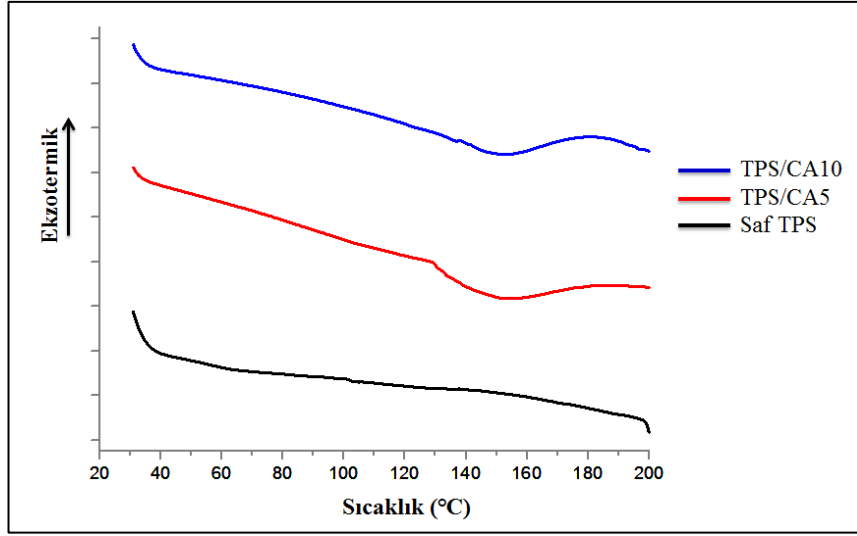


Şekil 4.25. TPS/PVA karışımlarının kompleks viskozitelerinin açısal frekans ile değişimi

4.2.7. Diferansiyel taramalı kalorimetri testi sonuçları

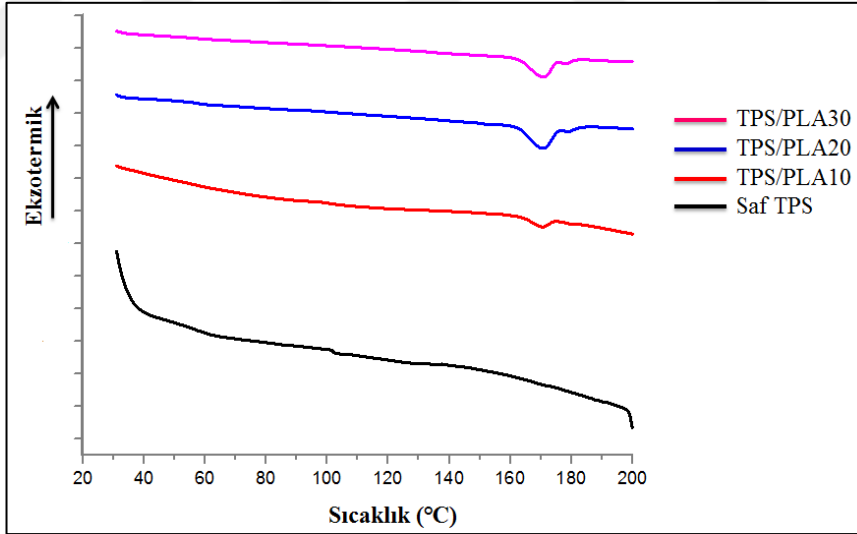
Saf TPS ve bütün HMA karışımlarına ait DSC analizi sonucu elde edilen termal geçişler ve erime sıcaklığı değişimleri incelenmiştir. Saf TPS'in DSC termogramı incelendiğinde erime sıcaklığı gözlenmemektedir. Bunun nedeni kısmi kristalin yapıdaki nişastanın içerisine plastikleştirici ilavesi ile kristal yapılar dağıtılır. Plastikleştirici ilavesi, sıcaklık faktörü ve kayma kuvvetlerinin etkisiyle elde edilen TPS amorf morfolojiye sahip bir davranış sergiler [25]. Bu yüzden saf TPS ait DSC eğrisinde erime sıcaklığı yerine termodinamik bir faz geçişi görülmektedir. Bunun nedeni TPS'in yapısındaki kristal bölgelerin dağıtılarak sürekli bir amorf yapıya ulaşmasıdır.

CA ilave edilmiş TPS karışımlarının DSC termogramı Şekil 4.27'de görülmektedir. TPS/CA karışım eğrilerinde 150°C civarında gözlenen termal geçişin karışım içerisindeki CA kalıntılarının ve nişasta retrogradasyonundan kaynaklı olacağı düşünülmektedir [69].



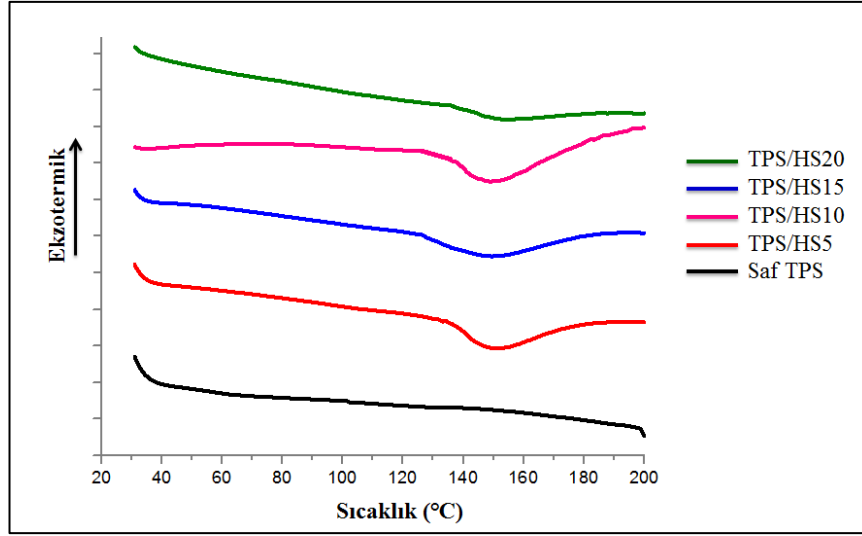
Şekil 4.26. Farklı oranlarda TPS/CA karışımlarının DSC eğrileri

Kısmi kristalin yapıdaki PLA bileşeni ile amorf morfolojiye sahip TPS karışımlarına ait erime pikleri Şekil 4.28'deki gibidir. TPS/PLA karışımlarında PLA oranı arttıkça erime pikinin kademeli olarak yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmüştür. Karışımdaki PLA içeriği arttıkça erime pikinin belirgin hale geldiği görülmektedir.



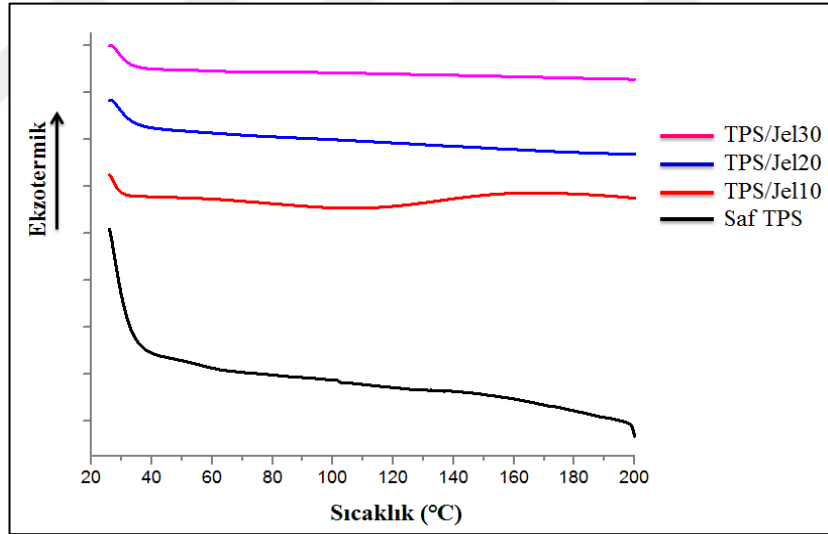
Şekil 4.27. Farklı oranlarda TPS/PLA karışımlarının DSC eğrileri

TPS/HS karışımlarına ait DSC eğrileri şekilde verilmiştir. Karışımlarda 150°C civarı gözlenen geçişin nişasta retrogradasyonundan kaynaklı olacağı düşünülmektedir [37] (Şekil 4.29).



Şekil 4.28. Farklı oranlarda TPS/HS karışımlarının DSC eğrileri

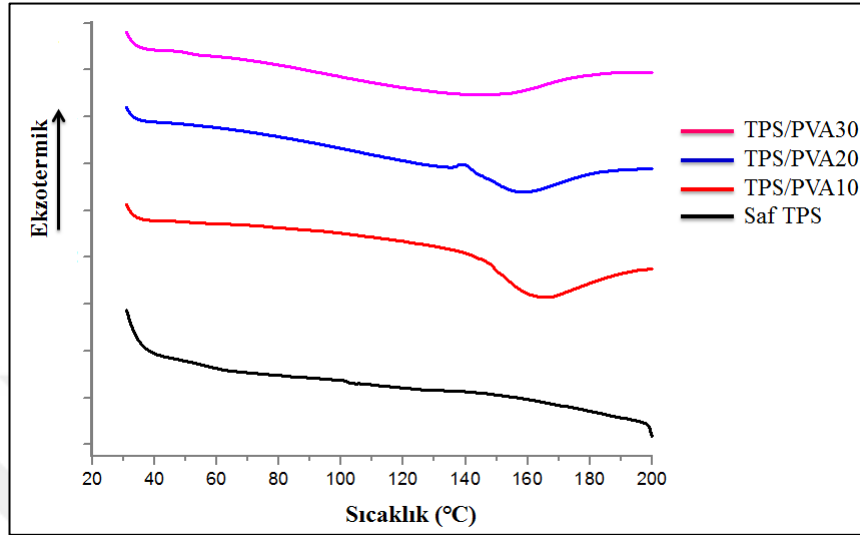
TPS/Jel karışımlarının DSC termogramında T_g ve T_m geçişleri gözlenmemiştir (Şekil 4.30). Jelatinin TPS ile etkileşimi sonucu karışımdaki amorf morfolojinin artması sonucu belirgin bir T_m eğrisinin gözlenmediği düşünülebilir.



Şekil 4.29. Farklı oranlarda TPS/Jel karışımlarının DSC eğrileri

TPS ve PVA'nın yapısında bulunan hidroksil grupları harmanlama sonrası moleküler düzeyde kuvvetli hidrojen bağlarının oluşmasına eğilim gösterir. Bu da daha iyi stabilite sağlamaktadır. Hidroksil gruplarının dehidrasyonunu önlemek için termal analiz 20-200°C arası bir sıcaklıkta yapılmıştır. TPS/PVA HMA karışımlarına ait DSC termogramı incelendiğinde saf TPS'e ait eğride erime piki gözlenmemiştir. Bu durum TPS'in amorf fazda olduğu kanıtlamaktadır [78]. PVA içeren karışımlarda kristal fazın etkisiyle erime pikleri belirgin olarak görülmektedir (Şekil 4.31).

Ağırlıkça %30 PVA içeriğine sahip karışımın erime aralığı daha geniştir. Bunun nedeni TPS moleküllerinin PVA moleküllerini baskılamasından ve zincir hareketliliğini kısıtlamasından kaynaklı olabilir.

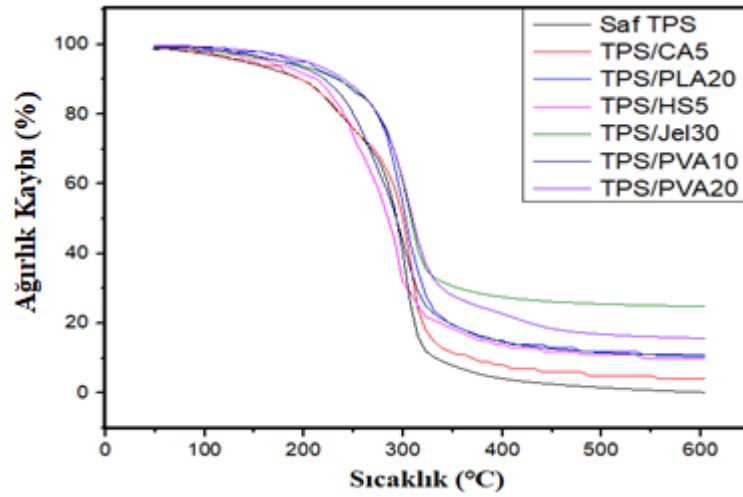


Şekil 4.30.Farklı oranlarda TPS/PVA karışımlarının DSC eğrileri

4.2.8. Termal gravimetrik analiz sonuçları

Hazırlanan HMA formülasyonlarında yapışma performansı iyi olan karışımların saf TPS'in ısıl kararlılığına etkisi incelenmiştir. Biyo-bozunmayı etkileyen en önemli etkenler; nem, sıcaklık, oksijen varlığı, su, pH, ışık gibi çeşitli doğal faktörlerdir. TPS'te hızlı bozunma özelliğine sahip bir polimerdir. Ayrıca bozunmaya başladığı sıcaklık erime sıcaklığına yakın olduğu için dezavantaj olarak görülmektedir [84].

Şekil 4.32'de görüldüğü gibi ısıl bozunma tek aşamalı gerçekleşmiştir. TPS ve TPS karışımlarının 100°C civarındaki ısıl bozunması yapısındaki nemin buharlaşmasından kaynaklı olabilir. TPS'in bozunmaya başladığı sıcaklık plastikləştirmesinde kullanılan gliserolün ucuculuğu ile ilişkilendirilebilir. Saf TPS'in bozunmaya başladığı sıcaklık 273°C'dir. %11'lik bir kalıntı ile 320°C'de tamamen bozunmuştur.



Şekil 4.31. Saf TPS ve yapışma performansı iyi olan HMA karışımlarının TGA eğrileri

Tablo 4.2’de HMA karışımları maksimum kütle kaybında saf TPS’in ısıl kararlılığını iyileştirdiği görülmektedir. %5 CA ilave edilmiş karışımın ısıl kararlılığı arttırdığı görülmektedir. Asidik özellikteki CA ilave edildiğinde TPS zincirlerinde bir yan reaksiyon olarak asit hidrolizi oluşur. Ancak asit hidrolizi büyük ölçüde olmadığı için ısıl kararlılığı azaltmadığı belirtilmiştir [80]. CA ilave edilmesi ile bozunmaya bağlı kalıntı ağırlık yüzdesinde de artış olmuştur. Bu durum CA ilavesi ile esterifikasyona bağlı olarak karbon içeriğinin artmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir [69]. TPS’in bozunma hızı PLA’nınkinden çok daha hızlıdır. Bu yüzden TPS’in PLA karışımlarının harmanlama esnasında sıcaklık etkisiyle karışımın bozunma hızını arttırması önemli bir etkidir [82, 83]. Ayrıca PLA hidrofobik özellikte bir polimer olduğu için, su varlığında yüksek sıcaklıklara çıkıldığında depolimerizasyona uğramaktadır. %20 PLA ilaveli HMA karışımına baktığımızda TPS’in ısıl kararlılığını iyileştirdiği görülmektedir. Bunun nedeni TPS’e kıyasla PLA zincirlerinin daha yüksek ısıl stabiliteye sahip olması ile ilişkilendirilir [81]. HS ilavesi %5 ve %10 ağırlık kaybında saf TPS’e göre ısıl kararlılığı arttırken maksimum kütle kaybındaki bozunma sıcaklığı azalmıştır. %30 jelatin, %10 ve %20 PVA ilave edilen karışımların ısıl kararlılığı geliştirdiği görülmektedir.

Tablo 4.2. HMA karışımlarının TGA analiz sonuçları

No	HMA karışımları	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)	T_{d,max} (°C)	Kül Oranı (%)
1	Saf TPS	134,6	197,3	286,7	11
2	TPS/CA5	150	197,3	291,2	19
3	TPS/PLA20	205,1	244,6	305,9	26
4	TPS/HS5	173,8	220,8	283,3	22
5	TPS/JEL30	173,8	228,6	295,2	34
6	TPS/PVA10	197,3	236,5	296,9	28
7	TPS/PVA20	197,3	236,5	298,6	30

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yüksek lisans tez çalışmasında, çevre dostu yeni nesil HMA formülasyonlarına alternatif hammadde veya bileşen olabilecek TPS'in bu alanda kapsamlı teorik çalışmaları, kompozisyon-bileşen tasarımı, yapı-özellik ilişkileri ve mühendislik performansı açısından çeşitli özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla hazırlanan karışımlara polimer, katkılar ve yapışkanlaştırıcı malzemeler ilave edilerek TPS'in farklı substratlara yapışma özelliklerinin etkisi incelenmiştir. MDF ve alüminyum substrata uygulanan HMA formülasyonlarından en iyi yapışma performansı sergileyen 5 karışım (MDF için TPS/PVA ve alüminyum için TPS/PLA, TPS/CA, TPS/HS, TPS/Jel) seçilmiştir. Seçilen karışımların termal, reolojik ve morfolojik açıdan özellikleri incelenmiştir.

Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

-Hazırlanan HMA karışımlarının (TPS/CA5, TPS/PLA20, TPS/HS5, TPS/Jel30, TPS/PVA10 VE TPS/PVA20) saf TPS'in yapışma dayanımını iyileştirdiği gözlenmiştir. Çift vidalı ekstrüderde hazırlanan bu karışımlar pres yardımıyla film formuna getirilerek substrat yüzeyine uygulanmıştır.

-HMA karışımlarının katılma süreleri incelendiğinde ticari ürünlere kıyasla orta seviyede bir süreye sahiptir ve karışımların katılma süreleri arasında çok fazla değişim gözlenmemiştir.

-Saf TPS'e ilave edilen %5 CA, %20 PLA, %5 HS ve %30 Jel saf TPS'e göre alüminyum substratta yapışma performansını arttırmıştır. PVA ilave edilen karışımların alüminyum substratta yapışma dayanımı düşükken, MDF substratında saf TPS ve referans EVA'ya göre daha yüksek bir yapışma dayanımı sergilemiştir.

- HMA karışımlarının mikro yapı özellikleri optik mikroskop ve SEM ile incelenmiştir. Buna göre hem alüminyum substratta hem de MDF'de adhesif ve kohesif kopma davranışı birlikte görülmüştür.

- HMA'lar yüzeye eriyik formda uygulandığı için reolojik özellikler önemlidir. Yüzeyin iyi ıslatılması ve tutunmanın sağlanması için TPS'in reolojik özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Hazırlanan karışımların reolojik özellikleri incelendiğinde karışımlar referans EVA ile kıyaslandığında saf TPS'in kompleks vizkozite değerini önemli ölçüde iyileştirmediği, ancak TPS/CA10 ve TPS/PVA10 karışımlarının daha yakın değerler sergilediği görülmüştür.

-Termal özellikler DSC ve TGA testleri ile incelenmiştir. TPS/HS HMA karışımı hariç hazırlanan HMA karışımları saf TPS'in bozunma sıcaklığını arttırdığı gözlenmiştir.

Biyo-esaslı ya da biyo-bozunur hammaddelerin kullanımı dünyada ve ülkemizde hızla artmaktadır. Yapıştırıcı sektöründe de biyo-bozunur yapıştırıcılar ya da biyo-esaslı yapıştırıcıların çeşitli sektörlerde uygulanmasına yönelik çalışmalar artmaktadır. Bu çalışma HMA formülasyonlarında TPS'in geliştirilebilir uygun bir hammadde olduğunu kanıtlamaktadır.

Bu çalışmadan sonra TPS esaslı HMA formülasyonlarının geliştirilmesine yönelik aşağıdaki öneriler yapılmaktadır:

TPS esaslı HMA karışımlarını endüstriyel HMA'lar ile daha kapsamlı kıyaslayabilmek için sektöre yönelik testler (yumuşama sıcaklığı, MFI, raf ömrü, kinematik viskozite) yapılabilir. Hızlı üretim anlayışına sahip sektörler için katılma süresi uygulamalarda sorun oluşturabileceği için bu süre farklı katkıları (yapışkanlaştırıcı reçineler) kullanılarak kısaltılabilir. Yapışma performansını farklı yüzey enerjilerine sahip substratlar (mühendislik plastikleri, seramik, cam gibi) kullanılarak incelenip kıyaslanabilir.

Kesme dayanımı testi öncesi farklı ortam şartlarında (sıcaklık, solvent ya da yüksek nem gibi) bekletilen numuneler test edilebilir. Bu sayede yapıştırıcının farklı ortam şartlarındaki yapışma dayanımı sonuçları hakkında bilgi sahibi olabiliriz. Tipik bir HMA formülasyonunda bulunan bileşenler (polimer, yapışkanlaştırıcı/reçine, vaks ve katkıları) bir arada kullanılarak yapışma performansı, işlenebilirlik gibi çeşitli özellikler iyileştirilebilir. HMA karışımlarının işlenebilirliği ile ilgili daha detaylı bilgi sağlamak amacıyla reolojik özellikleri daha ayrıntılı incelenmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] Paul C. W., Hot Melt Adhesives, *Materials Science of Adhesives*, 2003, **28**, 440-444.
- [2] Tout R. A., Review of Adhesives for Furniture, *International Journal of Adhesion and Adhesive*, 2000, **20**, 269-272.
- [3] Park Y. J., Kim H. J., Hot-Melt Adhesive Properties of EVA/Aromatic Hydrocarbon Resin Blend, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2003, **23**, 383-392.
- [4] Li W., Bouzidi L., Narine S. S., Current Research and Development Status and Prospect of Hot-Melt Adhesives: A Review, *Chemical Society*, DOI: 0.1021/ie800189b.
- [5] Dahmane H., Development of Environmentally Friendly Warm-Melt Adhesives for the Packaging Industry, *International Journal Adhesion and Adhesive*, 1996, **16**, 43-45.
- [6] Inkinen S., Stolt M., Södergard A., Stability Studies on Blends of a Lactic Acid-Based Hot Melt Adhesive and Starch, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **110**, 2467-2474.
- [7] Paul C. W., Sharak M. L., Blumenthal M., Green Adhesives, *Adhesive Age*, 1999, **42**, 34-39.
- [8] Curvelo A. A. S., De Carvalho A. J. F., Agnelli J. A. M., Thermoplastic Starch-Cellulosic Fibers Composites: Preliminary Results, *Carbohydrate Polymer*, 2001, **45**, 183-188.
- [9] Merriam J. C., Adhesive Bonding Materials Design Engineering, 1959, **50**, 113- 128.
- [10] Petrie E. M., *Handbook of Adhesives and Sealants*, 1st ed., McGraw-Hill, New York, 2000.
- [11] Solmaz M. Y., Yapıştırıcı ile Birleştirilmiş Bağlantıların Mekanik Analiz ve Tasarımları, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2008, 222118.
- [12] Adin H., Yapıştırıcı ile Birleştirilmiş Ters Z Tipi Kompozit Malzeme Bağlantılarının Mekanik Analizi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2007, 232079.

- [13] Ebnesajjad S., *Adhesives Technology Handbook*, 2nd ed., William Andrew, Norwich, 2008.
- [14] Petrie E.M., *Handbook of Plastics, Elastomers and Composite*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 2002.
- [15] Gierenz G., Karmann W., *Adhesives and Adhesive Tapes*, 1st ed., Wiley-VCH, Germany, 2001.
- [16] Allen K.W., At forty cometh understanding: A review of some basics of adhesion over the past four decades, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2003, **23**, 87-93.
- [17] Brown R., *Handbook of Polymer Testing*, 1st ed., Marcel Dekker, New York, 1999.
- [18] Pocius A.V., *Adhesion and Adhesives Technology*, 3rd ed., Hanser Publishers, Munich, 2012.
- [19] Georjon O., Faissat M., and Chambon F., Understanding Sprayability of Hot-Melt Adhesives, *Adhesive Age*, 1999, **42**, 44.
- [20] Schneberger G. L., *Adhesives in Manufacturing*, 1st ed., Marcel Dekker, New York, 1983.
- [21] Kim J. H., Kim H. G., Lim J. C., Cho K. S., Min K. E., Thermal Properties and Adhesion Strength of Amorphous Poly(a-olefins)/Styrene–Ethylene–Butylene Copolymer/ Terpene Hot-Melt Adhesive, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **124**, 3312-3319.
- [22] Kim D. J., Kim H. J., Yoon G. H., Effect of Substrate and Tackifier on Peel Strength of SIS (styrene-isoprene-styrene)-Based HMPSAs, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2005, **25**, 288-295.
- [23] Averous L., Halley P.J., Biocomposites Based on Plasticized Starch, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, DOI: 10.1002/bbb.135.
- [24] Zhang Y., Rempel C., Liu Q., Thermoplastic Starch Processing and Characteristics: A Review, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, DOI: 10.1080/10408398.2011.636156.
- [25] Jansen L. P. B. M., Moscicki L., Thermoplastic Starch-A Green Material for Various Industries, *Wiley-VCH*, 2009, **29**, 55-102.
- [26] Van Soest J. J. G., Benzemer R. C., Wit D. and Vliegthart J. F. G., Influence of Glycerol on The Melting of Potato Starch, *Industrial Crops and Products*, 1996, **5**, 1-9.
- [27] Nashed G., Rutgers P. G. and Sopade P. A., The Plasticisation Effect of Glycerol and Water on the Gelatinisation of Wheat Starch, *Starch*, DOI: 10.1002/star.200390027.

- [28] Stading M., Rindlav-Westling A., Gatenholm P., Humidity-Induced Structural Transitions in Amylase and Amylopectin Films, *Carbohydrate Polymers*, 2001, **45**, 209-217.
- [29] Roulet P., Raemy A., Wuersch P., Retrogradation Kinetics Of Concentrated Gelatinized Wheat Starch In Gels Or Powders; A Comparative Study by Rigidity Modulus, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and X-Ray Diffraction, *Food Hydrocolloids*, 1987, **1**, 5/6, 575-578.
- [30] Ke T. and Sun X., Melting Behavior and Crystallization Kinetics of Starch and Poly(lactic acid) Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **89**, 1203-1210.
- [31] Shi R., Bi J., Zhang Z., Zhu A., Chen D., Zhou X., Zhang L., Tian W., The Effect of Citric Acid on The Structural Properties and Cytotoxicity of The Poly(Vinyl Alcohol)/Starch Films When Molding at High Temperature *Carbohydrate Polymers*, 2008, **74**, 763–770.
- [32] Yu J., Wang N., Ma X., The Effects of Citric Acid on The Properties of Thermoplastic Starch Plasticized by Glycerol, *Starch*, 2005, **56**, 11, 545-551.
- [33] Yang C. Q., and Wang X., Formation of Cyclic Anhydride Intermediates and Esterification of Cotton Cellulose by Multifunctional Carboxylic Acids: An Infrared Spectroscopy Study, 1996, *Textile Research Journal*, 66, **9**, 595–603.
- [34] Borredon E., Bikiaris D., Prinos J., Panayiotou C., Properties of Fatty-Acid Esters of Starch and Their Blends with LDPE, *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, **65**, 705–721.
- [35] Krumova M., Lopez D., Benavente R., Mijangos C., Perena J. M., Effect of Crosslinking on The Mechanical and Thermal Properties of Poly(Vinyl Alcohol), *Polymer*, 2000, **41**, 9265.
- [36] Carbo M. T. D., Lee Y., Cortina L. O., Martin Rey S., Influence of Plasticizer and Biocide on The Functional Properties of Gelatin-Based Adhesives Used in Painting Consolidation, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2015, **29**, 1774-1795.
- [37] Vegt A. K., *From Polymers to Plastics*, Delft University Press, Vegt A. K., *From Polymers to Plastics*, 1 st ed., Delft University Press, Netherlands, 2002.
- [38] Saçak M., *Polimer Teknolojisi*, 1st ed., Gazi Kitabevi, Ankara, 2005.
- [39] Wang, N., Yu, L., Ma, X., Han, C., High Performance Modified Thermoplastic Starch /Linear-Low-Density Polyethylene Blends in One-Step Extrusion, *Polymer Composites*, 2007, **28**, 1, 89-97.
- [40] Kohlgrüber K., *Co-Rotating Twin-Screw Extruders*, 1st ed., Hanser, Munich, 2008.

- [41] Stuart B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2004.
- [42] Kodal M., Plastikleştirilmiş Poli(Laktik Asit) Temelli Nanokompozitlerinin Fiziksel Özellikleri ve Kristalizasyon Davranışının İncelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 379726.
- [43] Crocombe A. D., Adams R. D., *Peel Analysis Using the Finite Element Method*, The Journal of Adhesion, 1981, **12**, 127-139.
- [44] Sahaf A., Investigating The Use of Phenolic Rich Fraction of Pyrolysis Bio-Oils as an Adhesive System, Doktora tezi, Washington state university, Materials Science and Engineering Program, Washington, 2013, 3611299.
- [45] Höhne G., Hemminger W., Flammersheim H. J., *Differential Scanning Calorimetry*, 1 st ed., Springer, Berlin, 1996.
- [46] Nairn J. A., Polymer Characterization, *Materials Science and Engineering* 5473, 127-149, 2003.
- [47] Doğan K. Ş., Biyomalzeme Olarak Kullanılabilecek Poli(Laktik Asit)/Poliüretan Polimer Karışımları, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 360869.
- [48] Barnes H. A., *A Handbook of Elementary Rheology*, 1st. ed., The University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth, 2000.
- [49] Dealy J. M., Wissbrun K. F., *Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing: Theory And Applications*, 2nd ed., Chapman&Hall, London, 1995.
- [50] Ferry J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed., Wiley, New York, 1980.
- [51] Boudenne A., Ibos L., Candau Y., Thomas S., *Handbook of Multiphase Polymer Systems*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2011.
- [52] Beşergil B., *Enstrümantal Analiz ve Temel İlkeleri*, 1st ed., Gazi Kitabevi, Ankara, 2015.
- [53] Keller E., Goldman R. D., Goldman R. D., *Basic Methods in Microscopy*, 1st ed., Cold Spring Harbor Laboratory, USA, 2006.
- [54] Goldstein J., Newbury D., Joy D., Lyman C., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L. and Michael J., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3rd ed., Springer Science, New York, 2003.
- [55] Reimer L., *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1998.

- [56] Brundle C. R., Evans C. A. and Wilson S., Encyclopedia of Materials Characterization, Reed Publishing, 1992, 70-83.
- [57] Won Y., Choi M. L., Hyun J. P., Development of Biodegradable Hot-Melt Adhesive Based on Poly-E-Caprolactone and Soy Protein Isolate for Food Packaging System, *Science Direct*, 2006, **39**, 591-597.
- [58] Zhang Z., Macquarrie D. J., Clark J. H., Matharu A. S., Chemical Modification of Starch and The Application of Expanded Starch and Its Esters in Hot Melt Adhesive, *Royal Society of Chemistry*, 2014, **4**, 41947-41955.
- [59] Viljanmaa M., Södergard A., Tormala P., Lactic Acid Based Polymers as Hot Melt Adhesives for Packaging Applications, *Adhesion and Adhesives*, 2002, **22**, 219-226.
- [60] Khairullin I. I., Aleksashin V. M., Petrova A. P., Use of Thermal Analysis Techniques for Studying a Hot-Melt Adhesive, *Polymer Science Series*, 2007, **49**, 84-88.
- [61] Growney M., Blends of Poly(caprolactone-b-lactic acid) and Poly(lactic acid) for Hot-Melt Applications, *Journal of the Adhesive Sealant Council*, 1996, **12**, 55-61.
- [62] Good D. J., Mehaffy J. A., Haner D. L, Hot Melt Adhesive, 2005, U.S. Patent No. 2005003197, United States Patent.
- [63] Mitchell R. D. Raw Materials for Hot Melt Adhesives in the 21st Century, *Adhesive Age*, **42**, 24-27, 1999.
- [64] Abba F., Christopher M. F., Sajot N. E., 2012, U.S. Patent No. 8129464 B2, United States Patent.
- [65] Hong I. O., Kim W. K., Kang H. J., The Rheological, Thermal, and Mechanical Properties for Polypropylene and Amorphous Poly Alpha Olefin Blends, *Polymer*, (Korea) 2000, **24**, 513-519.
- [66] <http://adhesives.specialchem.com/selection-guide/hot-melt-adhesives/hot-melt-adhesive-working-properties>, (Ziyaret Tarihi:08.06.2017).
- [67] Slark, A. Moisture Curing Reactive Polyurethane Hot Melt Adhesive Modified with Acrylic Polymers. United States Patent 2004249076.
- [68] Ardakani K., M., Navarchian A., H., Sadeghi F., Optimization of Mechanical Properties of Thermoplastic Starch/Clay Nanocomposites, *Carbohydrate Polymers*, 2010, **79**, 547-554.
- [69] Shi R., Zhang Z., Liu Q., Han Y., Zhang L., Chen D. and Tian W., Characterization of Citric Acid/Glycerol Co-Plasticized Thermoplastic Starch Prepared by Melt Blending, *Carbohydrate Polymers*, 2007, **69**, 748-755.

- [70] Ning W., Xingxiang Z., Na H., Jianming F., Effects of Water on the Properties of Thermoplastic Starch Poly(lactic acid) Blend Containing Citric Acid, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2010.
- [71] Ferrarezi M. M. F., Taipina M. O., Silva L. C. E., Gonçalves M. C., Poly(Ethylene Glycol) as a Compatibilizer for Poly(Lactic Acid)/Thermoplastic Starch Blends, *Springer*, 2013, **21**, 151-159.
- [72] Shirai M. A., Grossmann M. V. E., Mali S., Yamashita F., Garcia P. S., Müller C. M. O., Development of Biodegradable Flexible Films of Starch and Poly(Lactic Acid) Plasticized with Adipate or Citrate Esters, *Carbohydrate Polymers*, 2013, **92**, 19-22.
- [73] Andreuccetti C., Carvalho R. A. and Grosso C. R. F., Effect of Hydrophobic Plasticizers on Functional Properties of Gelatin-Based Films, *Food Research International*, 2009, **42**, 1113-1121.
- [74] Dang X., Shan Z. and Chen H., Usability of Oxidized Corn Starch–Gelatin Blends for Suppression and Prevention of Dust, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.44437.
- [75] Jayasekara R., Harding I., Bowater I., Christie G. B. Y., Lonergan G. T., Preparation, Surface Modification and Characterisation of Solution Cast Starch PVA Blended Films, *Polymer Testing*, 2004, **23**, 17-27.
- [76] Finch C. A., *Chemical Reactions and Stereochemistry of Polyvinyl Alcohol*, in: *Polyvinyl alcohol*, 2nd ed., Wiley and Sons, London, 1992.
- [77] Chen Y., Cao X., Chang P.R., Huneault M. A., Comparative Study on The Films of Poly(Vinyl Alcohol)/Pea Starch Nanocrystals and Poly(Vinyl Alcohol)/Native Pea Starch, *Carbohydrate Polymers*, 2008, **73**, 8-17.
- [78] Sin L. T., Rahman W. A. W. A., Rahmat A. R., Khan M. I., Detection of Synergistic Interactions of Polyvinyl Alcohol–Cassava Starch Blends Through DSC, *Carbohydrate Polymers*, 2010, **79**, 224-226.
- [79] Wang N., Yu J., Chang P. R., Ma X., Influence of Citric Acid on The Properties of Glycerol-Plasticized Dry Starch (DTPS) And DTPS/Poly(Lactic Acid) Blends, *Starch*, 2007, **59**, 409–17.
- [80] Yu J., Wang N., Ma X., The Effects of Citric Acid on The Properties of Thermoplastic Starch Plasticized by Glycerol, *Starch*, 2005, **57**, 494–504.
- [81] Karagöz S., Özkoç G., Effects of a Diisocyanate Compatibilizer on the Properties of Citric Acid Modified Thermoplastic Starch/Poly(lactic acid) Blends, *Polymer Engineering and Science*, DOI 10.1002/pen.23478.
- [82] Sinclair R. G., The Case for Polylactic Acid as a Commodity Packaging Plastic, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 1996, **33**, 585-597.

- [83] Wang H., Sun X., Seib P., Mechanical Properties of Poly(lactic acid) and Wheat Starch Blends with Methylenediphenyl Diisocyanate, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, **84**, 1257-1262.
- [84] Ke T., Sun X., Effects of Moisture Content and Heat Treatment on The Physical Properties of Starch and Poly(lactic acid) Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, **81**, 3069-3082.
- [85] <https://www.adhesivesmag.com/articles/83779-the-rheology-of-hot-melt-adhesives>, (Ziyaret Tarihi: 23.12.2017).
- [86] Wang N., Yu J., Ma X., Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch/PLA Blends by One-Step Reactive Extrusion, *Polymer International*, 2007, **56**, 1440-1447.
- [87] Boran G., Bir Gıda Katkısı Olarak Jelatin: Yapısı, Özellikleri, Üretimi, Kullanımı ve Kalitesi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi 2011, **36**, 97-104.
- [88] Ma X., Chang P. R., Yu J. and Stumborg M., Properties of Biodegradable Citric Acid-Modified Granular Starch/Thermoplastic Pea Starch Composites, *Carbohydrate Polymers*, 2009, **75**, 1-8.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Erol T., Özkoç G.**, TPS Esaslı Biyo-bozunur Sıcak Eriyik Yapıştırıcıların Performans Özelliklerinin İncelenmesi, *Bülent Ecevit Üniversitesi 6. Fiziksel Kimya Kongresi*, Zonguldak, 15-18 Mayıs 2017.



ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Kocaeli’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli’de tamamladı. 2010 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Polimer Mühendisliği Bölümü’nden 2015 yılında mezun oldu. 2015 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başlamıştır. Yüksek lisans öğrenimine halen devam etmektedir.

