

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİ(LAKTİK ASİT)'İN SİLİKON KAUÇUK İLE
TOKLAŞTIRILMASI

SİBEL YILDIZ

KOCAELİ 2012

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Doğru ellerde yetiştiğimi her zaman hissettiren ve öğrencisi olduğum için her zaman gurur duyduğum değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Bağdagül Karaağaç'a bana duyduğu güven ve sunduğu fırsatlar için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve tecrübesiyle bizleri her zaman aydınlatan değerli hocamız Doç. Dr. Güralp Özkoç'a çalışmamıza her türlü desteği ve yardımından dolayı teşekkür ederim.

Bu çalışmaya 111M468 No'lu hızlı destek projesi kapsamında sağladığı destek için, Tübitak'a teşekkürlerimi sunarım.

Değerli bölüm başkanımız Prof. Dr. Veli Deniz başta olmak üzere tüm bölüm hocalarıma, üniversite hayatım boyunca bana verdikleri emek ve destek için teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans hayatım boyunca aynı odayı paylaştığım, destek ve yardımlarını benden esirgemeyen sevgili Nevin Gamze Karslı Yılmaz, Şebnem Kemaloğlu Doğan ve Hümeysra Şirin'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan, beni hep destekleyen ve cesaretlendiren sevgili dostlarım Gamze Garip, Buse Çantay ve Cansu Abi'ye hayatımın bu döneminde de beni yalnız bırakmadıkları için teşekkür ederim.

Sevgili annem, babam ve biricik kardeşim Sinem Yıldız başta olmak üzere tüm aileme bana başarabileceğimi gösterme fırsatı tanıdıkları ve duydukları sonsuz güven için, her konuda beni destekledikleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bana her zaman şanslı olduğumu hissettirdiniz...

Tanıdığım günden itibaren her zaman yanımda olan, beni hep destekleyen ve her konuda sabırla, anlayışla bana yardım eden sevgili Cem Özkan'a sonsuz teşekkürler...

Aralık - 2012

Sibel Yıldız

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLOLAR DİZİNİ	vii
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
GİRİŞ	1
1. TEORİK BİLGİ	4
1.1. Poli(laktik asit) (PLA) ve Silikon Kauçuk (SR).....	4
1.1.1. PLA	4
1.1.2. Silikon kauçuk.....	11
1.2. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri.....	19
1.2.1. Ekstruder	19
1.2.2. Enjeksiyonlu kalıplama	22
1.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	23
1.2.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	25
1.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	27
1.2.6. Çekme testi.....	28
1.2.7. Darbe testi	30
1.2.8. Dinamik mekanik analiz (DMA).....	31
1.3. Literatür İncelemesi.....	33
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	43
2.1. Malzemeler	43
2.2. Yöntem	44
2.2.1. Harman hazırlama	44
2.2.2. Isıl analiz	45
2.2.3. Yapısal analiz	45
2.2.4. Morfolojik analiz.....	46
2.2.5. Mekanik testler	46
2.2.5.1. Çekme testi.....	46
2.2.5.2. Darbe testi	47
2.2.6. Dinamik mekanik analiz (DMA).....	47
2.2.7. Enzimle bozunma	47
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	48
3.1. Harmanlama Sırasında Düşey Kuvvetin Değerlendirilmesi	49
3.2. PLA/SR Harmanlarının Isıl Özellikleri	53
3.3. PLA/SR Harmanlarının Yapısal Özellikleri.....	59
3.4. PLA/SR Harmanlarının Morfolojik Özellikleri	60
3.5. PLA/SR Harmanlarının Mekanik Özellikleri.....	64
3.5.1. Harmanların çekme testi sırasındaki davranışları	64
3.5.2. Harmanların darbe testi sırasındaki davranışları	67
3.6. PLA/SR Harmanlarının Dinamik Mekanik Özellikleri.....	68

3.7. PLA/SR Harmanlarının Enzimle Bozunması	70
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	74
KAYNAKLAR	77
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	83
ÖZGEÇMİŞ	84

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	PLA'nın kimyasal yapısı.....	4
Şekil 1.2.	Laktik asit monomerinin iki farklı enantiyomerik yapısı	5
Şekil 1.3.	PLA'nın doğadaki döngüsü	5
Şekil 1.4.	Kondenzasyon polimerizasyonu ile laktik asitten PLA üretimi	7
Şekil 1.5.	Laktid izomerlerinin kimyasal yapıları	7
Şekil 1.6.	Laktid birimlerinin halka açılması polimerizasyonu ile PLA üretimi	8
Şekil 1.7.	PLA'nın farklı endüstriyel uygulamalarına örnekler (a) Şişirerek kalıplanmış şişe, (b) Film uygulamaları, (c) Termoformlama tekniği ile üretilen ürünler, (d) Yapı iskelesi, (e) Lif dolgulu ürünler, (f) Halı ve zemin kaplama uygulamaları, (g) Tıp alanında kullanılan vidalar, (h) Araç paspası, (i) Çift yönlü yönlendirilmiş film uygulamaları, (j) Kompakt disk	11
Şekil 1.8.	RTV, LR, HTV'nin dünya pazarındaki kullanım oranları.....	12
Şekil 1.9.	SR üretim şeması	12
Şekil 1.10.	SR'ler ve vulkanizasyon yöntemleri	14
Şekil 1.11.	Tek vidalı ekstruder ve kısımları	19
Şekil 1.12.	Bir ekstruderde vida geometrisi	20
Şekil 1.13.	Tek vidalı ekstruder	20
Şekil 1.14.	Eş yönlü çift vidalı ekstruder	21
Şekil 1.15.	Çift vidalı ekstruderlerde vidaların şematik gösterimi a) İç içe geçmiş vidalar b) Kısmen iç içe geçmiş vidalar c) Tamamen ayrı vidalar	21
Şekil 1.16.	Konik biçimdeki ekstruder vidaları	21
Şekil 1.17.	Enjeksiyon cihazı ve kısımları	22
Şekil 1.18.	Enjeksiyonlu kalıplama sürecinin basamakları (a) Eriyik hale getirilen malzemenin vidada ilerlemesi, (b) Kalıbın dolması, (c) Kalıbın soğutulması ve vidanın geri giderek yeni beslemenin gerçekleşmesi, (d) Yeni beslemenin vidada eriyik hale getirilerek vidada ilerlemesi ve kalıbın açılması ile ürün eldesi.....	23
Şekil 1.19.	DSC'nin şematik gösterimi	24
Şekil 1.20.	Örnek DSC termogramı	25
Şekil 1.21.	FTIR cihazının çalışma şeması	26
Şekil 1.22.	Örnek bir FTIR spektrumu	27
Şekil 1.23.	SEM cihazının çalışma prensibi	28
Şekil 1.24.	Çekme cihazının temel bileşenleri	29
Şekil 1.25.	Polimerik malzemeler için tipik bir gerilim-gerinim eğrisi	29
Şekil 1.26.	Sarkaç tipi darbe testleri (a) Izod darbe testi, (b) Charpy darbe testi	30
Şekil 1.27.	Farklı türdeki sarkaç tipi darbe testlerinde numunelerin yerleştirilme düzenleri Charpy darbe testi, (b) Izod darbe testi	31
Şekil 1.28.	DMA analizinde kuvvetin sinüsoidal salınımı.....	32

Şekil 1.29. DMA analizinden elde edilecek tipik bir DMA eğrisi (1) Zincirlerin kayması, (2) Molekül zincirinin büyük ölçekte gördüğü değişimler, (3) Ana molekül zincirinin hareketlenmesi, (4) Moleküllerin omurgasındaki yan zincirlerin hareketi, (5) Molekül omurgasındaki dönmeler ve esnemeler, (6) Yerel molekül hareketler	33
Şekil 1.30. Yıllara göre PLA ile ilgili yayınlanan akademik çalışma sayısı.....	34
Şekil 2.1. DSM Xplore 15 ml mikrokariştirici.....	44
Şekil 2.2. Enjeksiyonlu kalıplama cihazı	45
Şekil 2.3. Mettler Toledo DSC 1 cihazı	45
Şekil 2.4. Perkin Elmer Spectrum 100 marka FTIR cihazı.....	46
Şekil 2.5. Çalışma kapsamında kullanılan Lloyd Instruments LRX Plus marka çekme cihazının genel görünümü.....	46
Şekil 3.1. Mikrokariştiricida düşey kuvvet ölçümü	50
Şekil 3.2. PLA/SR harmanlarında SR miktarının karıştırma sırasındaki düşey kuvvete etkisi	50
Şekil 3.3. 95/5 harmanlarında çaprazbağlayıcı miktarının karıştırma sırasındaki düşey kuvvete etkisi	51
Şekil 3.4. 90/10 harmanlarında çaprazbağlayıcı miktarının karıştırma sırasındaki düşey kuvvete etkisi.....	51
Şekil 3.5. 85/15 harmanlarında çaprazbağlayıcı miktarının karıştırma sırasındaki düşey kuvvete etkisi.....	52
Şekil 3.6. 80/20 harmanlarında çaprazbağlayıcı miktarının karıştırma sırasındaki düşey kuvvete etkisi.....	52
Şekil 3.7. Farklı Silikon/Peroksit bileşimleri için DSC termogramları	53
Şekil 3.8. PLA/SR harmanlarının DSC termogramları.....	54
Şekil 3.9. 95/5 harmanlarının farklı peroksit oranları için DSC termogramları	56
Şekil 3.10. 90/10 harmanlarının farklı peroksit oranları için DSC termogramları	56
Şekil 3.11. 85/15 harmanlarının farklı peroksit oranları için DSC termogramları	56
Şekil 3.12. 80/20 harmanlarının farklı peroksit oranları için DSC termogramları	57
Şekil 3.13. 95/5 harmanlarının farklı TAC oranları için DSC termogramları	57
Şekil 3.14. 90/10 harmanlarının farklı TAC oranları için DSC termogramları	58
Şekil 3.15. 85/15 harmanlarının farklı TAC oranları için DSC termogramları	58
Şekil 3.16. 80/20 harmanlarının farklı TAC oranları için DSC termogramları	58
Şekil 3.17. PLA/SR harmanlarının FTIR spektrumları.....	59
Şekil 3.18. 90/10 harmanlarının farklı peroksit oranları için FTIR spektrumları.....	60
Şekil 3.19. 90/10 harmanlarına peroksit ve TAC etkisi	60
Şekil 3.20. SR'nin saf PLA'nın morfolojisine etkisi	61
Şekil 3.21. 90/10 harmanının SEM görüntüsü	62
Şekil 3.22. Çaprazbağlanmanın ve koajanın 90/10 harmanlarına etkisi	63
Şekil 3.23. Artan SR oranları için elde edilen örnek gerilim-gerinim eğrileri.....	64
Şekil 3.24. PLA/SR harmanlarının kopma dayanımları.....	64
Şekil 3.25. Doymuş bir polimerin koajan kullanılarak peroksitle çağrazbağlanması	66

Şekil 3.26. PLA/SR harmanlarının kopma enerjileri	66
Şekil 3.27. PLA/SR harmanlarının darbe dayanımları.....	67
Şekil 3.28. PLA/SR harmanlarının kayıp modül eğrileri	69
Şekil 3.29. PLA/SR harmanlarının depo modülü eğrileri	69
Şekil 3.30. Lipozyme TL100L enzimi ile PLA/SR harmanlarının bozunmasına SR etkisi	70
Şekil 3.31. Lipozyme CALB L enzimi ile PLA/SR harmanlarının bozunmasına SR etkisi	71
Şekil 3.32. Palatase 20000L enzimi ile PLA/SR harmanlarının bozunmasına SR etkisi	71
Şekil 3.33. Lipozyme TL100L enzimi ile 95/5 harmanlarının bozunmasına peroksit etkisi	72
Şekil 3.34. Lipozyme TL100L enzimi ile 90/10 harmanlarının bozunmasına peroksit etkisi	72
Şekil 3.35. Lipozyme TL100L enzimi ile 85/15 harmanlarının bozunmasına peroksit etkisi	73
Şekil 3.36. Lipozyme TL100L enzimi ile 80/20 harmanlarının bozunmasına peroksit etkisi	73

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. PLA'nın mekanik özelliklerinin diğer polimerler ile kıyaslanması.....	9
Tablo 1.2. PLA'nın içeriğindeki %L- laktid miktarına göre ısı özelliklerindeki ve kristalinitesindeki değişim	9
Tablo 1.3. PLA'nın ısı özelliklerinin ve kristalinitesinin diğer polimerlerle kıyaslanması	10
Tablo 1.4. Tipik bir HTV elastomerin sıcaklığa bağlı fiziksel ve mekanik özelliklerinin sıcaklıkla değişimi	16
Tablo 1.5. SR, TPE, EPDM, NR ve PU'nun özellikleri	16
Tablo 1.6. SR'nin farklı sıcaklıklardaki mekanik özelliklerinin EPDM ve NR ile karşılaştırması	17
Tablo 1.7. SR'nin genel uygulama alanları.....	18
Tablo 2.1. Çalışma kapsamında kullanılan malzemelerin genel özellikleri, kimyasal yapıları ve tedarik edildikleri firmalar	43
Tablo 3.1. Hazırlanan harman bileşimleri ve kodları.....	48
Tablo 3.2. PLA/SR harmanlarının ısı özellikleri	54

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

E'	: Depo modülü
E''	: Kayıp modül
MA	: Moleküler ağırlık (g/mol)
M_n	: Sayıca ortalama molekül ağırlık (g/mol)
PLA	: Poli(laktik asit)
SR	: Silikon kauçuk
T_c	: Kristallenme sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
T_e	: Erime sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
ΔH_f°	: Standart erime entalpisi (J/g)

Kısaltmalar

ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Malzemeler Derneği)
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Teşkilatı)
FDA	: Food and Drug Administration (Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi)

POLİ(LAKTİK ASİT)'İN SİLİKON KAÜÇUK İLE TOKLAŞTIRILMASI

ÖZET

Poli(laktik asit) (PLA), mısır, patates ve şeker pancarı gibi bitkisel kökenli ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, biyobozunur bir alifatik polyesterdir. Geleneksel petrol kökenli polimerlere alternatif olarak kullanılmaktadır. PLA'nın birçok mühendislik polimeri gibi şeffaflık, yüksek dayanım ve yüksek modül gibi üstünlükleri olmasına rağmen, düşük darbe dayanımı ve kırılabilirliği nedeniyle kullanımı sınırlıdır. PLA'nın bu özelliklerini geliştirmek için genellikle farklı polimerlerle harmanlanması yoluna gidilmektedir. Silikon kauçuk (SR), biyouyumluluğu, kolay işlenebilirliği ve yüksek elastikiyeti sayesinde birçok polimerik malzemenin takviye edilmesinde kullanılmıştır. Bununla birlikte, PLA'nın silikon kauçuk ile takviye edildiği bir çalışmaya literatürde rastlanmamaktadır. Bu çalışmada, PLA'nın silikon kauçuk ile harmanlanması ve bu harmanlardan tokluğu, dolayısıyla darbe dayanımı yüksek alternatif biyomalzeme üretmek amaçlanmıştır. PLA matris içerisinde silikon kauçuk çaprazbağlanarak veya çaprazbağlanma olmadan, harmanlamanın PLA'nın mekanik ve ısı özelliklerine, darbe dayanımına, enzimle bozunma hızına, morfolojisine ve yüzey serbest enerjisine etkisi sistematik bir şekilde incelenmiştir. Çalışılan harman bileşimleri 100/0, 95/5, 90/10, 85/15 ve 80/20 (PLA/SR) olarak seçilmiştir. Seçilen bileşimler için uygun çaprazbağlayıcı miktarı ve çaprazbağlama koşulları incelenmiştir. Çaprazbağlama verimini arttırmada koajan etkisi araştırılmıştır. Harmanların hazırlanmasında çift vidalı mikro-karıştırıcı kullanılmış ve test örnekleri enjeksiyonlu kalıplama yöntemi ile üretilmiştir. PLA'ya silikon eklenmesi ile kopma dayanımında görülen azalmaya rağmen, uygun çaprazbağlayıcı sistem kullanıldığında malzemenin darbe dayanımı yaklaşık 4 kat, çekme tokluğu ise 13 kat artmıştır. SR, PLA'nın gevrek kırılma davranışını sünek kırılmaya çevirmiştir ve matriste çekirdeklenme ajanı olarak görev alıp kristallenme başlangıç sıcaklığını öne çekmiştir.

Anahtar Kelimeler: Darbe Dayanımı, Poli(laktik asit) (PLA), Polimer Harmanları (Karışımları), Silikon Kauçuk, Tokluk.

TOUGHENING OF POLY(LACTIC ACID) WITH SILICONE RUBBER

ABSTRACT

PLA is a bio-based polyester which can be produced from biomass materials, such as corn, potato, beet, etc. PLA is also one of the renewable and biodegradable alternatives with to petroleum based commodity polymers. PLA exhibits many excellent properties such as desired clarity, high strength and modulus. However, utilization of PLA is so limited due to its mechanical brittleness and slow crystallization rate. There are many attempts to improve toughness with retaining biodegradability. Silicone rubber (SR) is being used as toughener in polymer matrixes due to its good elastic properties and also biocompatibility. However, it is not able to meet any study about toughening of PLA with SR in literature. The aim of this study is to blend PLA with SR to improve its toughness and impact resistance. Blends are evaluated in terms of their mechanical and thermal properties, impact strength, enzymatic decomposition rate and morphology. Different blending ratios (100/0, 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, wt%) and conditions are studied. SR in the blends is in the form of either partially crosslinked or non-crosslinked. Blends are melt-processed in a twin-screw micro-compounder and subsequently injection molded by using a laboratory scale injection molding machine. With addition SR to PLA, impact strength and work to fracture values can be increased up to 5 and 13 times, respectively. SR changes the impact fracture behaviour of PLA from brittle to ductile and can act as a nucleating agent for PLA, decreasing crystallization onset temperature.

Key Words: Impact Strength, Poly(lactic acid) (PLA), Polymer Blends, Silicone Rubber, Toughness.

GİRİŞ

Günümüzde polimerik malzemelere olan talebin artması, katı atık probleminin artışı da beraberinde getirmektedir. Bu ilgi, malzemelerin çoğunluğunun petrol kökenli oluşu dolayısıyla doğal kaynakların hızla tükenmesine de neden olmaktadır. Bu nedenlerle, hem yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, hem de doğada kendiliğinden yok olan alternatif polimerler üzerine olan çalışmaların sayısı hızla artmaktadır. Bu konu ile ilgili çalışan araştırmacıların ortak hedefi ise, biyobozunur polimerlerin farklı sektörlerde kullanılan petrol kaynaklı polimerlerin yerine kullanılabilirliğini geliştirmektir.

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

Biyobozunur polimerler kısa ömürlü uygulamalar (medikal, ambalaj, tekstil vb.) için sentetik polimerlere çevre dostu bir alternatif oluşturmaktadır. Bununla birlikte biyobozunur polimerler geleneksel plastiklere göre daha pahalıdır ve bazı uygulamalar için yetersiz özellikler sergilerler. Biyopolimerlerin uygulama alanlarını genişletmek için, takviye edici dolgu maddeleri ile birlikte kullanıldığı çok sayıda araştırma yapılmaktadır [3-6].

Poli(laktik asit) (PLA), başta mısır gibi bitkisel kökenli kaynaklardan elde edilebilen, atıkları doğada tamamen yok olabilen ve birçok mühendislik polimerinin alternatifi olarak kullanılabilen bir malzemedir. PLA bazlı ürünler enjeksiyonlu kalıplama, termoformlama, basınçla kalıplama, ekstruzyon ve şişirerek kalıplama (blow molding) gibi birçok teknikle üretilmektedir [1]. Tek kullanımlık çatal, bıçak, tabak, bardak gibi mutfak eşyaları, yiyecek paketleme malzemeleri, yapı iskeleleri, medikal vidalar vb. PLA'nın kullanım alanlarına örnek olarak verilebilir.

Mekanik ve ısı özellikleri alternatif olan sentetik polimerlere oldukça benzer olmasına rağmen, kırılma oluşu ve düşük darbe dayanımı kullanımını önemli ölçüde sınırlamaktadır. PLA'nın bu özelliğini geliştirmek için genellikle başka polimerlerle harmanlanması yoluna gidilmektedir. PLA gibi kırılma polimerlerin tokluğu ve darbe dayanımı, kauçuk temelli bir polimer ile harmanlanarak artırılabilir. Matris içerisinde iyi dağıtılmış kauçuk parçacıkları, darbe sırasında enerjiyi sönümleyerek malzemenin darbelerle olan dayanımını artırır. Kauçukla toklaştırılmış plastikler, darbe dayanımı ve tokluğu bir arada barındırma özelliklerinden dolayı polimerlerin ticari sınıfının önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Bu polimerlere örnek olarak polistiren (PS)'in toklaştırılmasıyla elde edilen yüksek darbe dayanımlı polistiren (HIPS) ve akrilonitril bütadien stiren (ABS) verilebilir [7]. Bu çalışmada da PLA'nın zayıf özellikleri silikon kauçuk (SR) ile harmanlanarak geliştirilmeye çalışılmıştır.

SR, II. Dünya Savaşı sırasında, askeri uygulamalarda istenen ısı dayanımı yüksek malzeme ihtiyacını karşılamak için geliştirilmiştir. Sonraki yıllarda da silikonlar üzerine çalışmalar devam etmiş ve bu malzemenin gerilme ve esneme özellikleri sürekli olarak geliştirilmiştir. Özellikle geniş sıcaklık aralıklarındaki dayanımı ve buna bağlı olarak olumlu fiziksel özellikleri silikonları birçok sentetik polimere göre daha üstün kılmıştır. Silikonların diğer olumlu özellikleri arasında kolay işlenebilirliği, değişken hava koşullarına ve ozona dayanıklılığı, film oluşturma yeteneği ve hidrofobik davranışı sayılabilir [8].

Tez kapsamında Bölüm 1'de çalışılan malzemelerin temel matrisini oluşturan PLA ve SR hakkında ve çalışmada kullanılan deneysel teknikler ve cihazların çalışma prensipleri hakkında genel bilgiler ve literatürde PLA'nın takviye edici polimerlerle toklaştırılması ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik yapılan çalışmalar verilmiştir. Bölüm 2'de çalışmada kullanılan malzemeler tanıtılmış, harman hazırlama ve karakterizasyon yöntemleri hakkında detaylı bilgiler verilmiştir. Bölüm 3'te bulgular ve sonuçlar tartışılmıştır ve Bölüm 4'te de çalışmada elde edilen tüm sonuçlar özetlenmiştir.

Bu çalışmanın amacı, biyobozunur bir polimer olan PLA'nın, SR ile harmanlanması ve bu harmanlardan tokluğu, dolayısıyla darbe dayanımı yüksek, uygun mekanik özelliklerde malzeme üretmektir. Elde edilen malzemenin, özellikle vücut içi

medikal uygulamalarda, PLA'nın kullanım alanını sınırlamaksızın alternatif bir biyomalzeme olarak kullanılabilir olması hedeflenmektedir. Literatürde PLA/SR harmanlarının incelendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Çalışma sonuçlarının uluslararası literatüre önemli katkılar yapması hedeflenmektedir.

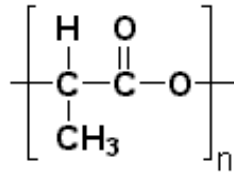
1. TEORİK BİLGİ

1.1. Poli(laktik asit) (PLA) ve Silikon Kauçuk (SR)

Bu bölümde; çalışılan malzemelerin temel matrisini oluşturan PLA ve SR detaylı olarak tanımlanmıştır.

1.1.1. PLA

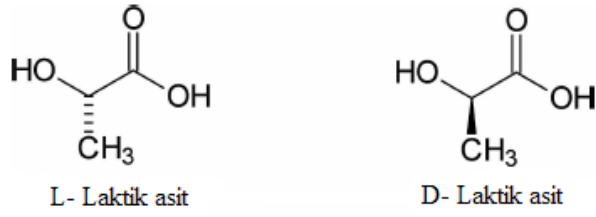
PLA, mısır, buğday ve şeker kamışı gibi %100 yenilenebilir kaynaklardan üretilen, çok amaçlı biyobozunur bir polimerdir [9]. Şekil 1.1’de gösterildiği gibi tekrar eden laktik asit birimlerinden oluşan PLA, alifatik polyesterler grubunda yer alır.



Şekil 1.1. PLA’nın kimyasal yapısı [10]

PLA’nın yüksek üretim maliyeti, 1980’lerin sonuna kadar bu polimerin tıp dışı alanlarda kullanılabilirliğini sınırlamıştır. Üretim teknolojisindeki önemli gelişmeler, laktik asit üretim maliyetlerini düşürmüş ve böylece PLA’nın kullanım alanları artmış, paketlenme endüstrisi ve hızlı tüketim ürünlerine kadar geniş bir alana yayılmıştır [11, 12].

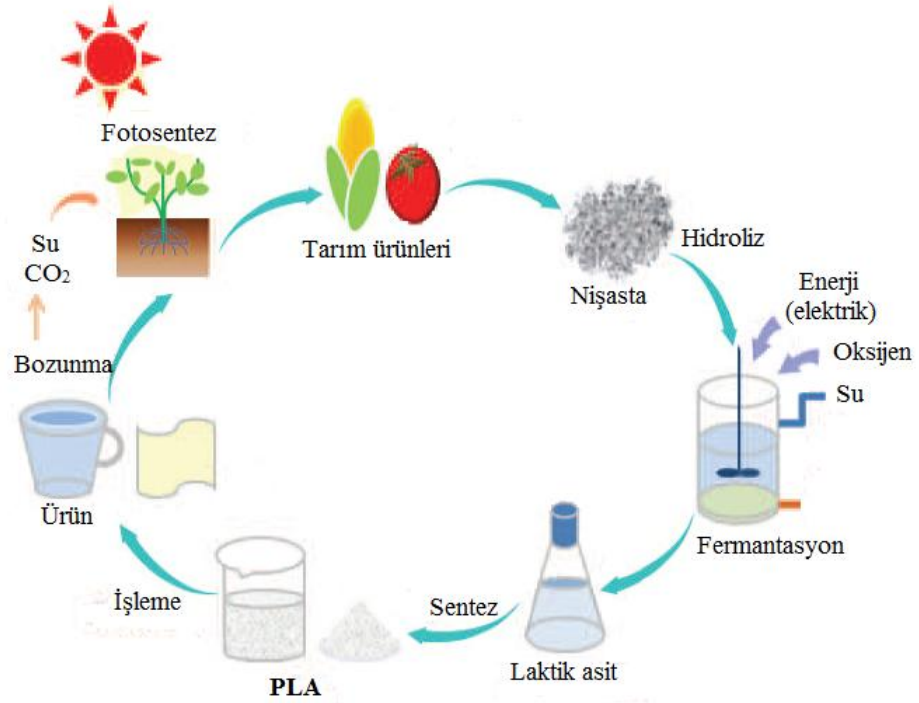
Laktik asit (2-hidroksipropanoik asit), karbonhidrat fermentasyonu, ya da kimyasal sentezle üretilmektedir. Laktik asit; asit grubunun yanındaki karbon atomunda bir hidroksil grubu olan bir alfa hidroksi asittir. Eğer hidroksil grubu, asit grubunun ikinci karbonunda ise beta-hidroksi asit olarak adlandırılmaktadır. Merkezi karbon atomu; dört farklı gruba bağlandığından laktik asit, D (dextro) ve L (levo) olmak üzere iki tane optik izomeri oluşturmaktadır [13]. Şekil 1.2’de, L ve D laktik asitin kimyasal yapıları verilmiştir.



Şekil 1.2. Laktik asit monomerinin iki farklı enantiyomerik yapısı [10]

Laktik asit çoğunlukla karbonhidratların bakteriyel fermantasyonu ile üretilmektedir. Fermantasyon süreci, bakteri türüne göre sınıflandırılabilir. Mısır nişastasının laktik aside dönüştürülmesinde kullanılan bakteri çoğunlukla *Lactobacilli*'dir. Bu işlem sonucundaki laktik asit büyük oranda L formundadır (%99,5 L- izomer ve %0,5 D- izomer) [14, 15].

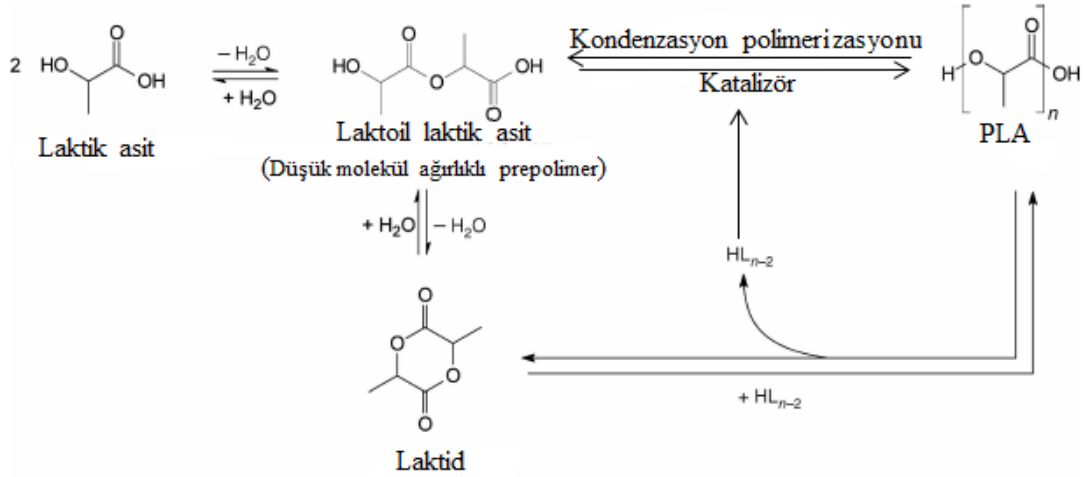
PLA, monomeri olan laktik asitin kondenzasyon polimerizasyonu veya halkalı yapıda bulunan dimer laktidin katalitik halka açılması reaksiyonu ile üretilmektedir [10, 16]. Şekil 1.3'te PLA'nın doğadaki döngüsünü anlatan temel bir şema verilmiştir.



Şekil 1.3. PLA'nın doğadaki döngüsü [17]

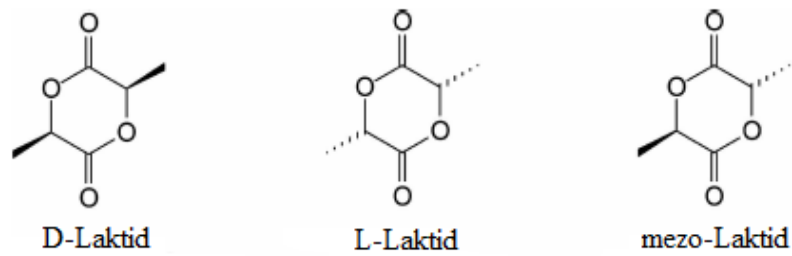
Doğrudan polikondenzasyon yöntemi; süspansiyon ve eriyik polimerizasyonu adımlarını içermektedir ve PLA üretiminde kullanılan en düşük maliyetli süreçtir. Ancak polimerizasyon süresi uzundur. Kondenzasyonda oluşan suyun uzaklaştırılması için yüksek sıcaklık ve vakum gerekmektedir. Bu polimerizasyon yöntemiyle düşük molekül ağırlıklı (M_n değeri yaklaşık 5000), kırılkan, camsı bir polimer eldesi mümkündür. Bu nedenle polimerin molekül ağırlığını arttıran zincir birleştirme ajanlarının veya karbonil diimizadol gibi esterifikasyon düzenleyicilerin kullanılması gerekmektedir. Aksi halde birçok uygulama için istenilen özellikler sağlanamamaktadır. Bu düzenleyiciler, PLA'nın molekül ağırlığını yükseltmekte ancak reaksiyonda yan ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır. Sözü geçen polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen polimer; viskoz polimer eriyiği, su varlığı, safsızlıklar ve reaktif son grupların az olması nedeniyle düşük molekül ağırlığına sahiptir. Doğrudan polikondenzasyon yöntemi düşük molekül ağırlıklı PLA'nın özelliklerinin yetersiz olması, çözücünün uzaklaştırılma zorunluluğu (yüksek basınç ve sıcaklık altında) gibi nedenlerden dolayı genellikle ticari üretimde tercih edilmemektedir [14, 18].

Azeotropik kondenzasyon polimerizasyonu ile zincir birleştirme ajanları, ya da düzenleyicileri kullanılmadan da yüksek molekül ağırlıklı PLA elde edilebilmektedir. Bu süreç genel olarak, kondenzasyon suyunu uzaklaştırmak için 130 °C'de 2-3 saat laktik asidin distilasyon basıncının azaltılması şeklinde gerçekleşmektedir. Daha sonrasında katalizör ilave edilmekte ve son olarak polimer saflaştırılmaktadır. Bu yöntemin dezavantajı; kullanılan katalizörün istenmeyen bozunmaya, kontrol dışı hidrolize neden olmasıdır [14]. Şekil 1.4'te kondenzasyon polimerizasyonu ile laktik asitten PLA üretimi şeması verilmiştir.



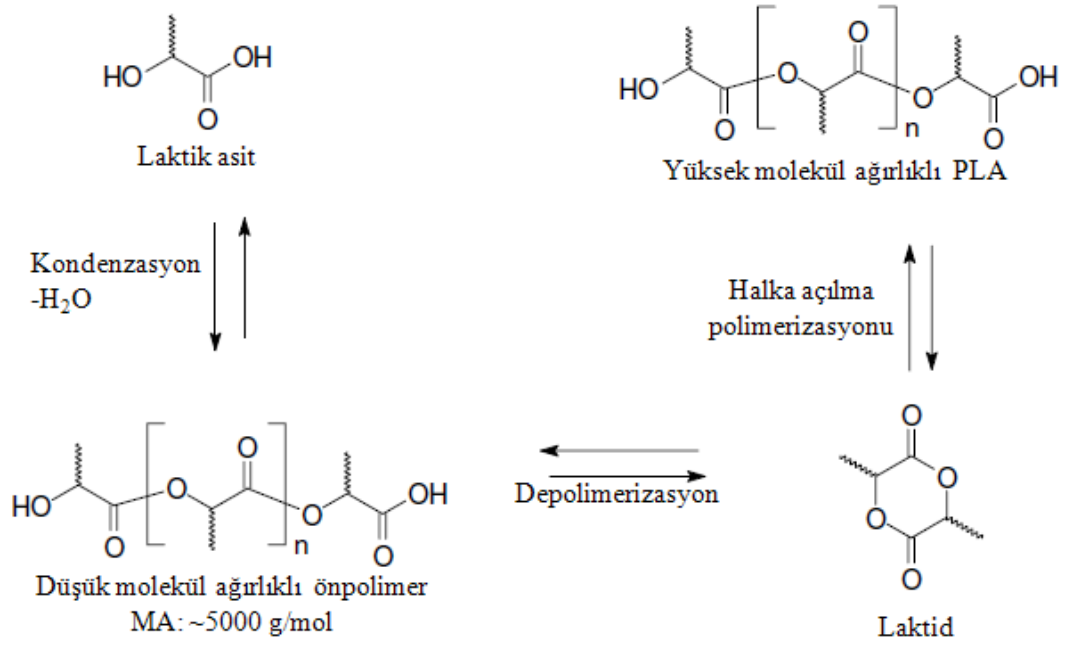
Şekil 1.4. Kondenzasyon polimerizasyonu ile laktik asitten PLA üretimi [10]

Günümüzde yüksek molekül ağırlıklı PLA elde edilmesi amacıyla kullanılan en yaygın yöntem, laktid monomerinin halka açılma polimerizasyonudur [10]. Laktid, düşük basınç altında düşük molekül ağırlıklı laktik asit polimerinin depolimerizasyonu ile elde edilmektedir. Elde edilen laktid birimleri, D-enantiyomer, L-enantiyomer ve mezo-izomeri olmak üzere üç farklı izomerin karışımı halinde bulunmaktadır. Bu izomerlerin kimyasal yapıları Şekil 1.5'te gösterilmektedir. Ticari PLA'nın yapısında genellikle mezo-izomeri bulunmaktadır. Çünkü bu izomer, PLA'nın işlenmesini kolaylaştırmaktadır. Laktid izomerlerinin karışımdaki bulunma yüzdeleri, düşük molekül ağırlıklı laktik asit önpolimerine, sıcaklığa ve kullanılan katalizöre bağlı olarak değişmektedir [15].



Şekil 1.5. Laktid izomerlerinin kimyasal yapıları [10]

Şekil 1.6'da gösterilen laktid birimlerinin halka açılma polimerizasyonu; çözelti, yığın, eriyik, ya da süspansiyon polimerizasyonu yöntemlerinden birisi ile gerçekleştirilebilmektedir [10].



Şekil 1.6. Laktid birimlerinin halka açılması polimerizasyonu ile PLA üretimi [9]

Sertlik ve gerilme direnci gibi üstün özelliklerinin yanısıra şeffaf ve yüzeyinin son derece parlak olması (pus oranı %5'ten az) ve gres, katı ve sıvı yağlara karşı kimyasal direncinin fazla olması PLA'nın piyasadaki başarısının nedenleri olarak sıralanabilir. İçerdiği ürünün aroma kaybını önleyici özellikleri, su buharı geçirgenliğinin yüksek olması ve gıda ile temas konusunda FDA (Food and Drug Administration) onaylı olması sayesinde organik yetiştirilmiş taze gıdaların ambalajlanması için de uygundur [19].

PLA'nın mekanik özellikleri incelendiğinde, PS'ye benzer özellikler gösterdiği görülmüştür. Zincir yapısı yönlendirilmemiş (unoriented) PLA'nın oldukça kırılgan olduğu, ancak iyi mukavemet değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Zincir yapısı yönlendirilmiş PLA'nın ise, yönlendirilmemiş PS'den daha yüksek mekanik özellikler sergilediği belirtilmiştir. PLA'nın modül değeri polietilen (PE), polipropilen (PP) ve PS'den daha yüksektir. Fakat darbe dayanımı ve kopma anındaki uzama değerleri petrol kökenli bu polimerlerden daha düşüktür. Bu da PLA'nın düşük tokluğa ve düşük darbe dayanımına sahip olmasını beraberinde getirir. Genel olarak bakıldığında PLA, petrol bazlı termoplastik polimerlerin yerini alabilecek mekanik özelliklere sahiptir [10]. Tablo 1.1'de PLA'nın bazı mekanik özellikleri, diğer sentetik polimerler ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 1.1. PLA'nın mekanik özelliklerinin diğer polimerler ile kıyaslanması [1]

	Çekme Modülü (MPa)	Çentikli Izod Darbe Dayanımı (J/m)	Eğme Modülü (MPa)	Kopmada Uzaması (%)	Kopma Dayanımı (MPa)
PLA	3834	24,6	3689	4	66
PS	3400	27,8	3303	2	40
PP	1400	80,1	1503	400	40
PE	1000	128,2	800	600	15

PLA'nın işlenebilirliği, kristalizasyon ve bozunma davranışları, yapısındaki L- ve D- izomerlerinin oranı ile ilgilidir. PLA'nın stereokimyasal yapısı; L-, D- ve mezo-yapıdaki laktidlerin harmanlanması ile, ya da kopolimerizasyonları ile ayarlanabilmektedir. Bu sayede yapının ne kadarının amorf, ne kadarının kristalin olacağı ayarlanabilmekte ve farklı camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_e) değerlerine sahip ürünler elde edilebilmektedir [10, 20]. PLA'nın L-laktid miktarına göre polimerin erime noktasının, camsı geçiş sıcaklığının, yoğunluğunun ve erime entalpisinin değişimi Tablo 1.2'de verilmiştir.

Tablo 1.2. PLA'nın içeriğindeki %L- laktid miktarına göre ısı özelliklerindeki ve kristalinitesindeki değişim [15]

L- laktid içeriği (%)	T_g (°C)	T_e (°C)	ΔH_f (J/g)	ρ (g/cm ³)
100,0	60,0	184,0	-	-
98,0	61,5	176,2	56,4	1,2577
92,2	60,3	158,5	35,8	1,2601
87,5	58,0	-	-	-
80,0	57,5	-	-	1,2614
45,0	49,2	-	-	1,2651

Yapısında sadece L-laktid bulunan izotaktik poli(L-laktik asit) (PLLA) homopolimeri yarı kristalin bir polimerdir ve yüksek erime sıcaklığına sahiptir. Kopolimerizasyon ile üretilen PLA'da D- izomerinin miktarı arttıkça malzemenin erime noktası düşmektedir ve daha az kristallenmektedir. Malzemedeki D-izomerinin

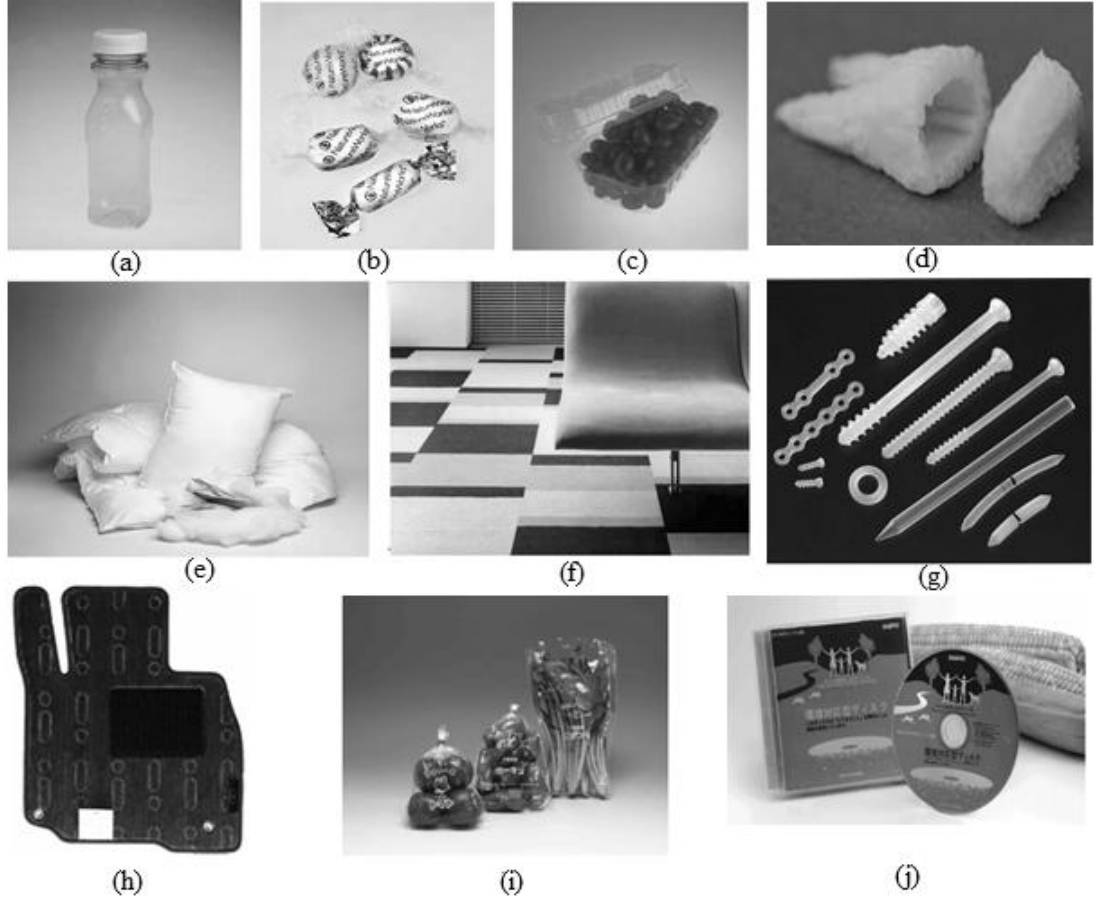
miktarı %12-15'ten daha fazla olduğu durumlarda ise yapı amorf hale dönüşmektedir [10, 15].

Tablo 1.3'te PLA'nın ısı özellikleri ve kristalinitesi ticari polimerlerle karşılaştırılmaktadır. Tablo incelendiğinde, PLA98L (%98 L- laktik içeren PLA) ve PLA94L'nin (%94 L- laktik içeren PLA), PS ve polietilen teraftalat (PET) polimerlerine göre daha düşük T_g 'ye sahip olduğu gözlenmektedir. Düşük T_g ve T_e değerleri PLA'nın daha iyi yapışma ve işlenebilirlik özelliklerine sahip olduğuna işaret etmektedir.

Tablo 1.3. PLA'nın ısı özelliklerinin ve kristalinitesinin diğer polimerlerle kıyaslanması [21]

	PLA98L	PLA94L	PS	PET
T_g (°C)	61,8	61	100	80
T_e (°C)	176,2	140	-	245
ΔH_f (J/g)	56,4	21,8	-	47,7
Kristalinite (%)	40	25	-	38

Günümüzde PLA'nın işlenmesinde kullanılan yöntemler, PLA'nın erime sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta eriyik hale getirilmesi esasına dayanmaktadır. Eriyik haldeki polimere basınç yardımı ile istenilen şekil verilebilir. Daha sonra polimere verilen geometri soğumayla beraber sabitlenir [10]. PLA temelli ürünler ekstrüzyon, enjeksiyonlu kalıplama, termoformlama, basınçla kalıplama ve şişirerek kalıplama gibi birçok teknikle üretilebilmektedir [1]. PLA'dan üretilen tek kullanımlık ürünlere örnek olarak; giyim eşyaları, çatal, bıçak, tabak, bardak gibi mutfak eşyaları ve yiyecek paketleme malzemeleri sayılabilmektedir. Medikal malzeme olarak da kullanılan PLA'nın, yapı iskelesi, implant, medikal dikiş ipliği, bayan hijyen ürünleri ve ilaçların kontrollü salınımı gibi uygulamalarına rastlanmaktadır [1, 10]. Şekil 1.7'de PLA'nın farklı endüstriyel uygulamalarına örnekler verilmiştir.



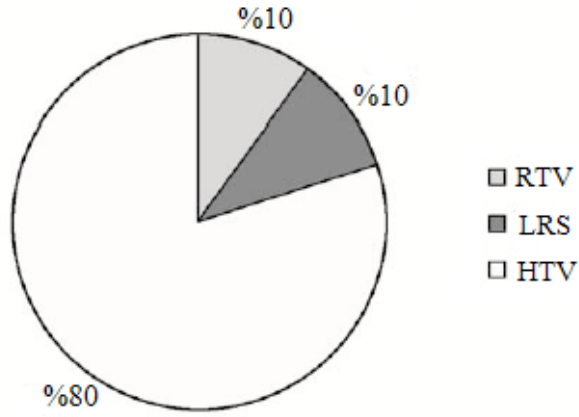
Şekil 1.7. PLA'nın farklı endüstriyel uygulamalarına örnekler (a) Şişirerek kalıplanmış şişe, (b) Film uygulamaları, (c) Termoformlama tekniği ile üretilen ürünler, (d) Yapı iskelesi, (e) Lif dolgulu ürünler, (f) Halı ve zemin kaplama uygulamaları, (g) Tıp alanında kullanılan vidalar, (h) Araç paspası, (i) Çift yönlü yönlendirilmiş film uygulamaları, (j) Kompakt disk [9, 10]

1.1.2. Silikon Kauçuk (SR)

Silikon II. Dünya Savaşı sırasında, askeri uygulamalar için yüksek sıcaklıklara dayanıklı malzeme ihtiyacını karşılamak için geliştirilmiştir. Sonraki yıllarda silikonlar üzerine çalışmalar devam etmiş ve malzemenin gerilme mukavemeti, esneme ve sarkma özellikleri sürekli geliştirilmiştir. Özellikle geniş sıcaklık aralıklarındaki dayanımı, silikonları diğer sentetik polimerlere göre daha üstün kılmıştır [8].

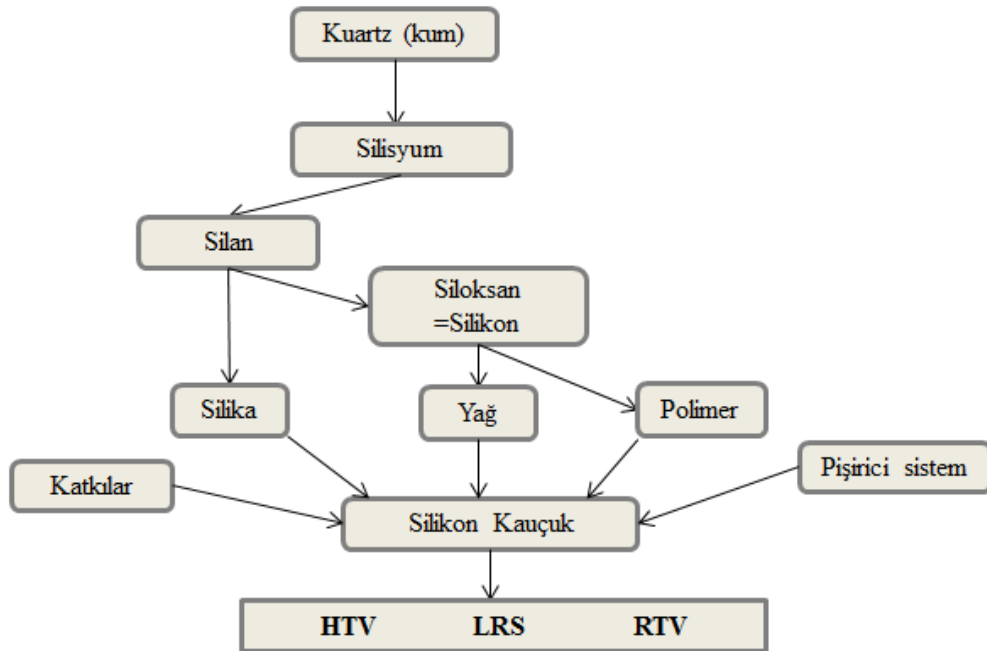
SR'ler vulkanizasyon mekanizmalarına ve koşullarına göre, oda sıcaklığında vulkanize olanlar (RTV) ve yüksek sıcaklıklarda vulkanize olanlar (HTV) olmak üzere ikiye ayrılırlar. RTV'ler oda sıcaklığında vulkanize olabilirler fakat HTV'lerin vulkanizasyon sıcaklığı 100 °C'nin üzerindedir. HTV'ler katı silikon kauçuklar

olarak da adlandırılırlar. Viskoziteleri çok yüksektir ve oda sıcaklığında katı formdadırlar. Bununla birlikte yaklaşık 25 yıl önce, enjeksiyonlu kalıplama cihazlarına yönelik olarak sıvı silikon kauçuklar (LSR) geliştirilmiştir. LSR'ler de HTV'ler gibi yüksek sıcaklıklarda vulkanize olmaktadır. Şekil 1.8'de SR tiplerinin dünyadaki kullanım oranları verilmiştir [22].



Şekil 1.8. RTV, LR, HTV'nin dünya pazarındaki kullanım oranları [22]

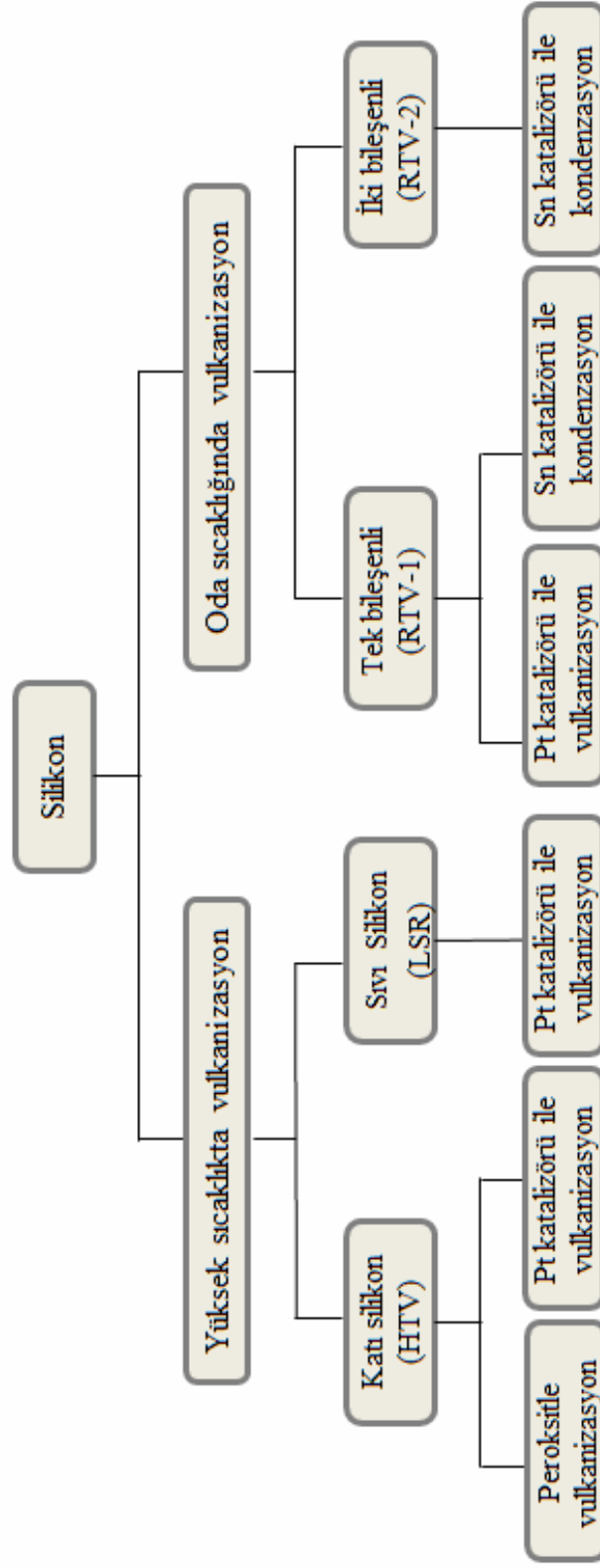
Silikon kauçuklar inorganik silika, yani kumdan türetilmiştir. Silikonun belkemiği olan kumun oksijen atomları ile işlem görmesi sonucu silikon kauçuk elde edilmiştir [8]. Şekil 1.9'da SR'nin üretim şeması ana hatlarıyla verilmiştir.



Şekil 1.9. SR üretim şeması [22]

SR, dimetildiklorosilanın çok basamaklı hidrolizi ile veya halkalı oligomer oktametilsiklosiloksanın halka açılma polimerizasyonu ile üretilmektedir. Hidroliz prosedüründe, klor atomları hidrolize olur ve silikon atomlarına bağlı olan oksijen atomlarıyla yer değiştirir. Su ise, genellikle metil klorür oluşumuna önderlik eden metanol ile yer değiştirir. Halka açılma polimerizasyonunda, yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edebilmek için güçlü asit, ya da baz temelli katalizörler kullanılır [23].

Çoğu SR polimeri, dimetilsiloksan ((CH₃)₂SiO) tekrarlanan birimlerinden oluşmaktadır. Silisyum ve oksijen atomlarının iki metil grubuyla yer değişmesi sonucunda elastomer meydana gelir. SR'yi diğer birçok elastomerden ayıran özelliği, ana zincirinde karbon atomu bulundurmamasıdır. SR'ler, genellikle peroksitle serbest radikal polimerizasyonu ile vulkanize edilir. Ayrıca radyasyonla da vulkanize edilebilirler [23]. Farklı SR tipleri için kullanılan vulkanizasyon yöntemleri Şekil 1.10'da özetlenmiştir.



Şekil 1.10. SR'ler ve vulkanizasyon yöntemleri [22]

SR'ler çok zayıf fiziksel özelliklere sahiptirler ve kristallenmezler. Dolgusuz SR'nin kopma dayanımı yaklaşık 0,35 MPa'dır. SR'leri takviye etmek için dolgu maddesi olarak genellikle silika kullanılır. Dolgu maddesi, kopma dayanımı değerlerini, yırtılma dayanımını ve aşınma direncini iyileştirir. SR'de bulunan Si-O-Si bağları, C-C ve C-O bağlarına göre dönme hareketleri için çok daha az aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyarlar. Bu da SR'leri çok düşük sıcaklıklarda dahi oldukça esnek olmasını sağlar ve esneklikleri sıcaklık değişimlerinden pek fazla etkilenmez. Bu özelliği ve ısıya dayanıklılığı, SR'leri çok geniş sıcaklık aralığında çalışılabilen polimerler yapmaktadır [23].

SR kökenli malzemelerin önemli bir kısmı çaprazbağlanmış polidimetil siloksan (PDMS) moleküllerinden, dolgulardan ve katkı maddelerinden üretilmektedir. SR temelli elastomer malzemelerde genellikle %0-40 oranında dolgu kullanılır. Kimyasal ve ısı özelliklerini iyileştirmek ve maliyeti azaltmak için aktif olmayan dolgular da kullanılır. Çok yüksek oranda kullanılan dolgular, mekanik özelliklerde azalmaya sebep olur [22].

SR'leri, diğer bazı sentetik polimerlere göre üstün kılan özellikleri şu şekilde sıralanabilir:

- Geniş sıcaklık aralığında ısı dayanım (-55-250 °C),
- Biyolojik ve çevresel uyumluluk,
- Esneklik,
- Kolay işlenebilirlik,
- Şeffaflık,
- İyi mekanik özellikler,
- Değişken hava şartlarına ve ozona dayanıklılığı,
- Fiziksel sabitlerin sıcaklık ile çok az değişmesi,
- Film oluşturma yeteneği,
- Hidrofobik davranış [22].

Tablo 1.4'te tipik bir HTV elastomerin mekanik özellikleri verilmiştir. Sıcaklığın azalmasıyla elastomerin sertliği artarken, kopma dayanımı, kopmada uzaması ve yırtılma direnci artmaktadır.

Tablo 1.4. Tipik bir HTV elastomerin sıcaklığa bağlı fiziksel ve mekanik özelliklerinin sıcaklıkla değişimi [22]

Sıcaklık (°C)	Sertlik (Shore A)	Kopma dayanımı (MPa)	Kopmada uzama (%)	Yırtılma direnci (N/mm)
200	50	3,3	370	6,7
150	50	5,1	450	8,4
70	50	8,0	630	14,0
23	50	10,3	800	18,4
0	51	11,3	870	24,4
- 40	53	14,8	910	39,8

Tablo 1.5’te SR’nin, elastomerler arasında yaygın kullanıma sahip termoplastik elastomer (TPE), etilen-propilen dien monomeri (EPDM), NR ve poliüretan (PU) ile genel bir başarımlı karşılaştırması, Tablo 1.6’da da piyasada yaygın olarak bulunan ticari bir SR’nin (ELASTOSIL ® R 401/40) farklı sıcaklıklardaki mekanik özelliklerinin, standart karışım formülasyonlarıyla üretilen dolgu EPDM ve NR vulkanizatları ile karşılaştırması verilmiştir.

Tablo 1.5. SR, TPE, EPDM, NR ve PU’nun özellikleri [22]

	Kimyasal direnç	Soğukta esneklik	Isıl kararlılığı (@ 200 °C)	Renklendirilebilirliği
TPE	+/-	-	-	+
EPDM	+/-	-	-	-
NR	-	-	-	-
PU	+	-	-	++
SR	+	++	++	++

++ çok iyi, + iyi, - zayıf

Tablo 1.6. SR'nin farklı sıcaklıklardaki mekanik özelliklerinin EPDM ve NR ile karşılaştırması [22]

		EPDM	NR	SR
25 °C	Sertlik (Shore A)	42	37	40
	Kopma dayanımı (MPa)	15,4	15,2	9,6
	Kopmada uzama (%)	670	610	720
	Yırtılma direnci (N/mm)	17	42	22
100 °C	Kopma dayanımı (MPa)	9,8	9,4	8,5
	Kopmada uzama (%)	270	330	530
	Yırtılma direnci (N/mm)	-	15	17
150 °C	Kopma dayanımı (MPa)	5,0	5,0	7,6
	Kopmada uzama (%)	200	210	490
	Yırtılma direnci (N/mm)	-	10	11

SR'ler, ekstruzyon, enjeksiyonlu kalıplama, kalenderleme ve basınçla kalıplama gibi üretim teknikleri ile işlenip şekillendirilebilirler. Bu işleme yöntemlerinden en çok kullanılanları ekstruzyon ve basınçla kalıplamadır [23].

SR'ler, istenilen mekanik özelliklere ulaşmak için, bazı özel katkıları, dolgular ve pişirme ajanları ile açık veya kapalı sistemlerde karıştırılarak hamur haline getirilir. Bu hamur, sıcak presle pişirme, transfer kalıplama, enjeksiyonlu kalıplama, ekstruzyon ve kalenderleme gibi işleme yöntemlerinden biri uygulanarak ve ısı etkisiyle son halini alır [22].

SR'ler daha önce bahsedilen birçok olumlu özellikleri sayesinde otomotiv, medikal, elektronik ve hijyen sektörlerinde kullanılmaktadır [22]. Tablo 1.7'de SR'lerin kullanıldığı uygulamalara örnekler verilmiştir.

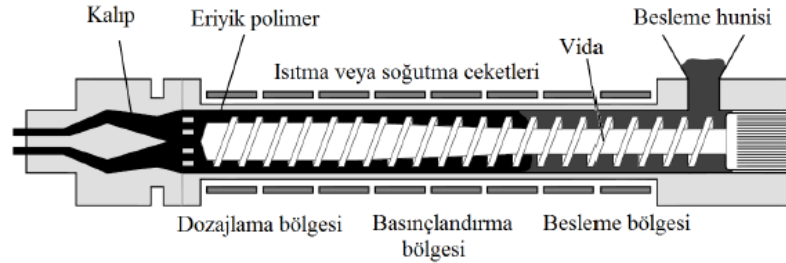
Tablo 1.7. SR'nin genel uygulama alanları [22]

Uygulama alanı	Uygulama örnekleri
Otomotiv	Egzoz borusu askısı Krank mili contası Radyatör contası Ateşleme kablosu Buji yuvası
Medikal	Solunum maskeleri Diyaliz aparatları Anestezi boru sistemi Vücut elektrotları Çeşitli koruyucu pedler
Kablo	Enstrüman kabloları Batarya kabloları Uzun ömürlü kablo Isıya dayanıklı kablo
Hijyenik ev gereçleri	Tuvaletler için conta Çeşitli vanalar Yuvarlak conta (kompozit)
Elektronik	Orta ve yüksek voltaj yalıtkanı Anot başlığı ve kablosu Tuş takımı Kaplamlar Yapıştırıcılar
Gıda	Bebek bakım ürünleri Çeşitli contalar

1.2. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri

1.2.1. Ekstruder

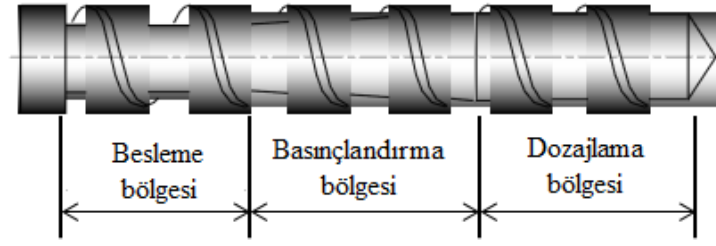
Ekstruzyon, toz, ya da granül haldeki termoplastik malzemeleri sürekli eriyik hale dönüştürmek, karıştırmak ve şekillendirmek için kullanılan bir işleme tekniğidir. Ekstruderin temel görevi, malzemeye yeterli basıncı uygulamak ve bu sayede malzemenin kalıba doğru itilmesini sağlamaktır. Süreç esnasında uygulanacak basınç ve sıcaklık değerleri; kullanılacak kalıbın geometrisine ve malzemenin akış özelliklerine bağlı olarak değişmektedir [24-27]. Şekil 1.11’de tek vidalı ekstruder ve kısımları gösterilmektedir.



Şekil 1.11. Tek vidalı ekstruder ve kısımları [26]

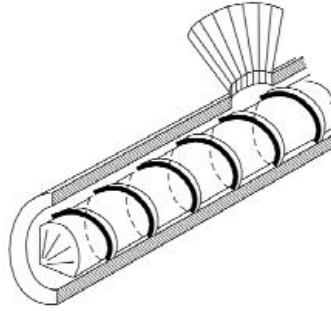
Bir ekstruderin temel parçaları; kontrol paneli, besleme hunisi, hareketli sonsuz vida, kovan ve uç kısmında bulunan kalıptır. Kontrol panelinden kovan sıcaklığı, vida hızı ve besleme hızı gibi parametreler ayarlanabilirken, süreç sırasındaki kovan basıncı, vidanın çeşitli bölgelerindeki sıcaklık değerleri ve vidanın tork değeri kontrol edilebilmektedir [28].

Ekstruderin en önemli parçası vidadır. Özel uygulamalar hariç genel amaçlı kullanılan vidalar üç farklı bölgeden oluşmaktadırlar (Şekil 1.12). Besleme bölgesi, besleme hunisinin altında polimeri alır ve erimenin başlaması için içten ısıtmalı kovana doğru iletilmesini sağlar. Basınçlandırma bölgesi, beslemeyi sıkıştırır ve işleme boyunca hava boşluklarını yok eder. Bu bölge polimerin eriyik haline geldiği kısımdır. Polimer eriyiğinin ekstruderin geri kalanına iletilmesi ve kalıba doğru geçişinin sağlanması için gerekli olan basınç, dozajlama ünitesi tarafından sağlanır [29].



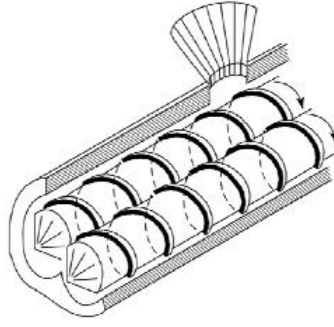
Şekil 1.12. Bir ekstruderde vida geometrisi [24]

Ekstruderler plastik işlemede en çok kullanılan makinelerdir. Plastik endüstrisinde üç temel ekstruder çeşidi vardır ve vidalı ekstruderler en çok kullanılan ekstruder çeşididir. Vidalı bir ekstruder tek bir vidadan oluşuyorsa “tek vidalı ekstruder” adını alır (Şekil 1.13) [24].



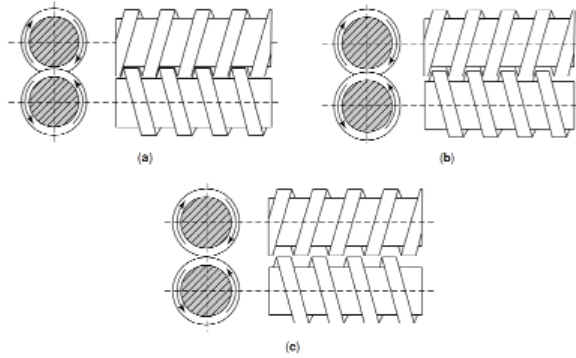
Şekil 1.13. Tek vidalı ekstruder [24]

Birden fazla vidadan oluşan ekstruderlere “çok vidalı ekstruder” denir. En yaygın kullanılan çok vidalı ekstruder ise “çift vidalı ekstruder” dir. Çift vidalı ekstruderler dönme yönlerine göre ve vidaların iç içe geçmesine göre sınıflandırılabilirler. Ekstruderde iki vida da aynı yönde dönüyorsa bu tip ekstruderlere “aynı yönde dönen (co-rotating) çift vidalı ekstruder” adı verilir ve bu tip ekstruderler yüksek vida hızlarında çalışmak için uygundur (Şekil 1.14). Eğer çift vidalı bir ekstruderde vidalar zıt yönde dönüyorlarsa bu tip ekstruderlere ise “ters yönde dönen (counter rotating) çift vidalı ekstruder” adı verilir [24].



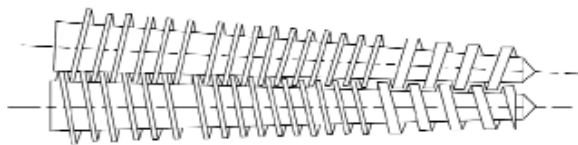
Şekil 1.14. Eş yönlü çift vidalı ekstruder [24]

Çift vidalı ekstruderlerde vidalar tamamen iç içe geçmiş (Şekil 1.15 (a)), kısmen iç içe geçmiş (Şekil 1.15. (b)), ya da tamamen ayrı olabilirler (Şekil 1.15 (c)) [24]. Harmanlama işlemi için iç içe geçmiş, eş yönlü dönen çift vidalı ekstruderler kullanılmaktadır. Bunun başlıca sebebi, harmanlama için gerekli olan alıkonma süresi ve kayma gerilmesinin rahatlıkla sağlanabilmesidir [24]. Bu çalışmada, iç içe geçmiş, eş yönlü dönen çift vidalı bir ekstruder kullanılmıştır.



Şekil 1.15. Çift vidalı ekstruderlerde vidaların şematik gösterimi a) İç içe geçmiş vidalar b) Kısmen iç içe geçmiş vidalar c) Tamamen ayrı vidalar [24]

Çift vidalı ekstruderlerin vidaları paralel şekilde konumlandırılabilceği gibi konik şekilde de olabilirler [24]. Konik biçimdeki ekstruder vidaları Şekil 1.16’da gösterilmektedir.

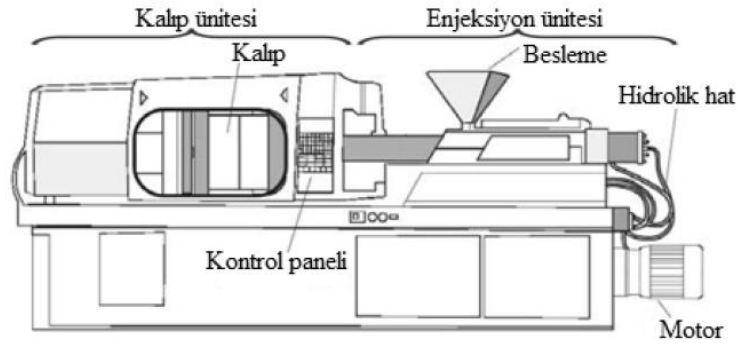


Şekil 1.16. Konik biçimdeki ekstruder vidaları [24]

1.2.2. Enjeksiyonlu kalıplama

Enjeksiyonlu kalıplama, temel olarak eriyik halde bulunan polimerik malzemeleri yüksek basınç altında çeşitli ürün formlarına dönüştürme işlemidir. Bu süreç ile istenilen formlarda ürünler elde edilebilmektedir [30].

Enjeksiyon cihazı, enjeksiyon ve kalıp ünitesi olmak üzere iki kısımdan oluşur. Enjeksiyon ünitesi, malzemenin eritildiği ve kalıbın içine enjekte edildiği kısımdır. Enjeksiyon basıncı karşısında kalıbın açılması ve kapanması kalıp ünitesi tarafından sağlanır. Cihaz, elektrik motoru ve hidrolik pompadan oluşan bir ekipman yani hidrolik bir güç ile kontrol edilir. Kalıp ünitesinde bulunan kalıp açıldığında, hareketli plaka hareketsiz plakadan uzaklaşır ve kalıplanmış parça alınır. Parça çıkarımının ardından kalıp bir sonraki enjeksiyon işlemi için tekrar kapanır [31]. Şekil 1.17’de enjeksiyon cihazının kısımları görülmektedir.

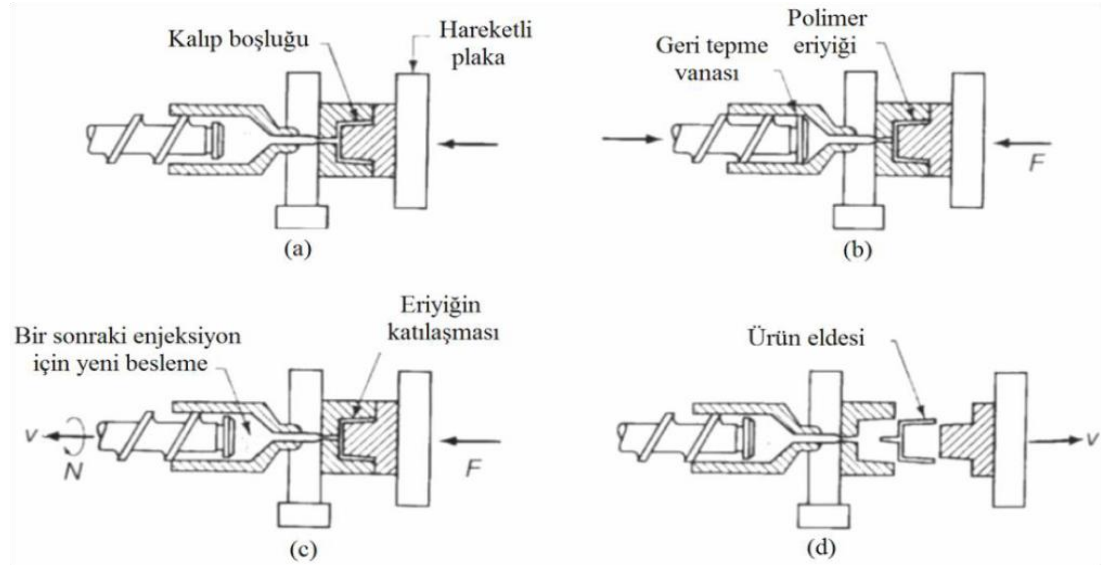


Şekil 1.17. Enjeksiyon cihazı ve kısımları [30]

Enjeksiyonlu kalıplama süreci ana hatlarıyla dört basamakta ve aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir.

- Önce beslenen malzeme eriyik haline getirilerek vida yardımıyla kalıba doğru ilerlemektedir.
- Sonra eriyik haline gelen malzeme vidanın uyguladığı basınç yardımıyla kalıbı doldurmaktadır. Kalıbın dolmasının ardından, süreç ayarlarına göre kalıbın içindeki eriyiğe vida tarafından basınç uygulanmaya devam edilmektedir. Ütöleme basamağı adı verilen bu işlem sayesinde elde edilecek ürün şeklinin düzgün olması sağlanmaktadır.
- Daha sonra vidanın geriye doğru gitmesi ile yeni besleme gerçekleşmektedir.

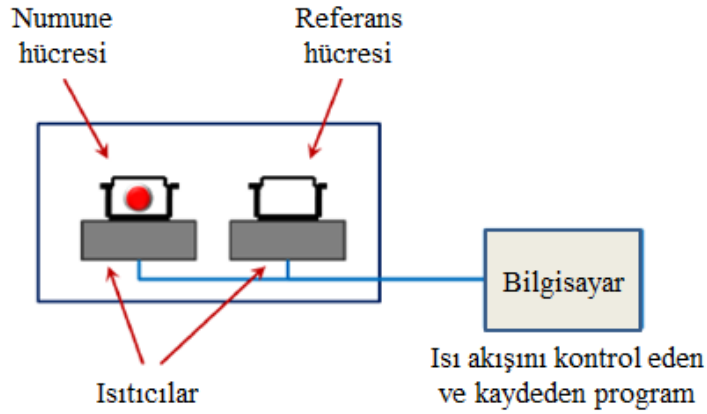
- Son olarak ise, kalıp açılmakta ve ürün elde edilmektedir. Enjeksiyonlu kalıplama sürecinin basamakları, birbirlerini takip eden ve aralıksız bir döngü halinde gerçekleşmektedir. Bu da sürece sürekli bir süreç olma avantajını sağlamaktadır [32]. Bu durum Şekil 1.18’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.18. Enjeksiyonlu kalıplama sürecinin basamakları (a) Eriyik hale getirilen malzemenin vidada ilerlemesi, (b) Kalıbın dolması, (c) Kalıbın soğutulması ve vidanın geri giderek yeni beslemenin gerçekleşmesi, (d) Yeni beslemenin vidada eriyik hale getirilerek vidada ilerlemesi ve kalıbın açılması ile ürün eldesi [32]

1.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri, ısı geçişler, ısı kapasitesi, reaksiyon ve kristalizasyon kinetiği gibi önemli özelliklerin karakterize edilmesinde kullanılan bir tür kalorimetrik ısı analiz tekniğidir [33]. Bu cihazın çalışma prensibi, sabit hızla ısıtma veya soğutma koşullarında örnek ve referans madde sıcaklıklarının aynı tutulması için gerekli olan ısı akısının zaman ve sıcaklığa göre kaydedilmesi esasına dayanmaktadır [34]. Şekil 1.19’da DSC’nin şematik gösterimi verilmiştir.

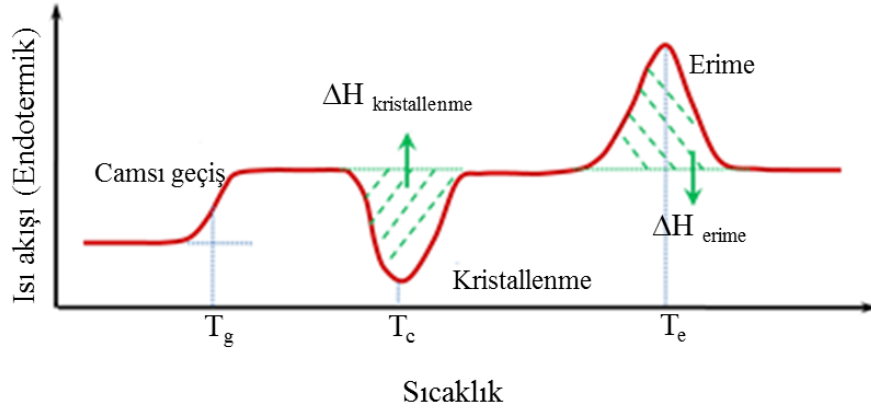


Şekil 1.19. DSC'nin şematik gösterimi [35]

DSC'de biri örnek, diğeri referans için olmak üzere iki hazne bulunmaktadır. Boş örnek kabı referans haznesine yerleştirilirken, içinde polimer bulunan ikinci kap örnek haznesine yerleştirilmektedir. Polimerik malzemeler için genellikle alüminyum kaplar kullanılmaktadır. Analizin başlangıç sıcaklığının belirlenmesinin ardından iki hazne de belirlenen başlangıç sıcaklığına ulaşmaya kadar ısıtılmakta, ya da soğutulmaktadır. Başlangıç sıcaklığına ulaşan hazneler, belirlenen metot kapsamında belirtilmiş son sıcaklık değerine ulaşmaya kadar belirli hızda ($^{\circ}\text{C}/\text{dak}$) ısıtılmakta, ya da bir dizi ısıtma ve/veya soğutma işlemlerinden geçirilerek hedeflenen son sıcaklık değerine ulaşmaktadırlar. Örnek ile referans madde arasında bir sıcaklık farkı meydana gelmesi durumunda, sıcaklık farkının dengelenmesi amacıyla örneğe verilen ısı miktarı değiştirilmektedir. Bu sayede, faz değişimi sırasında örneğe aktarılan ısı miktarı saptanabilmektedir [34].

Bu teknikte, referans ile örnekten gelen, ya da uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa ve zamana bağlı olarak gösterilir. Analiz sırasında ısı farkı pozitif ise (endotermik), malzeme ısıtıcısına enerji verilir ve pozitif bir sinyal elde edilir. Isı farkı negatif ise (ekzotermik), referans ısıtıcısına enerji verilir ve negatif bir sinyal elde edilir [33].

DSC yalnız entalpi değişiminin olduğu olaylara karşı değil, aynı zamanda numune ile referansın ısı kapasiteleri arasındaki farka karşı da çok duyarlıdır. Bu sayede malzemelerin entalpi, kristallenme sıcaklığı, erime sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı, çağrazbağlanma sıcaklığı ve saflık gibi özellikleri incelenebilir. Şekil 1.20'de örnek bir DSC termogramı verilmiştir [33].



Şekil 1.20. Örnek DSC termogramı [35]

Şekil 1.20’de gösterilen termogram, yarı kristalin yapıdaki polimerlerin analizi sonucu elde edilmektedir. Tamamen amorf yapıdaki polimerlerin DSC termogramlarında, morfolojilerinde herhangi bir kristal yapı bulunmadığı için kristalizasyon veya erime eğrileri gözlenmemektedir. Amorf yapıdaki örneklerin DSC termogramlarında sadece camsı geçiş gözlenmektedir. T_g ikinci dereceden bir geçiş olup, örneği ısıtma hızı ile değişen bir değerdir. Isıtma hızı arttıkça, T_g de artmaktadır [34].

1.2.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, malzeme içindeki fonksiyonel grupların türlerini tanımlamada kullanılan en etkin spektroskopik analiz yöntemidir. Bu teknikte molekül içindeki rotasyonel enerjinin yanı sıra belli atom veya atom gruplarının titreşim enerjilerine karşılık gelen örnek spektrumu referans spektrumu ile karşılaştırılarak bileşenler tanımlanır [36].

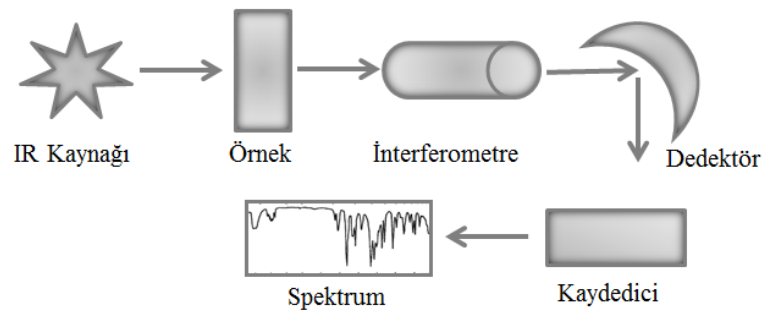
Molekülleri oluşturan atomlar sürekli hareket halinde bulunmaktadırlar. Bu hareketler sonucunda moleküllerde titreşim hareketleri oluşmaktadır. Bu titreşim hareketleri de bağlarda gerilme ve eğilme hareketlerinin oluşmasını sağlamaktadır [37].

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir. IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Fourier dönüşümü spektroskopisinde ışıma şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar

elde edilebilir. Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik ve inorganik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik, ya da alifatik olduğu belirlenebilir [38].

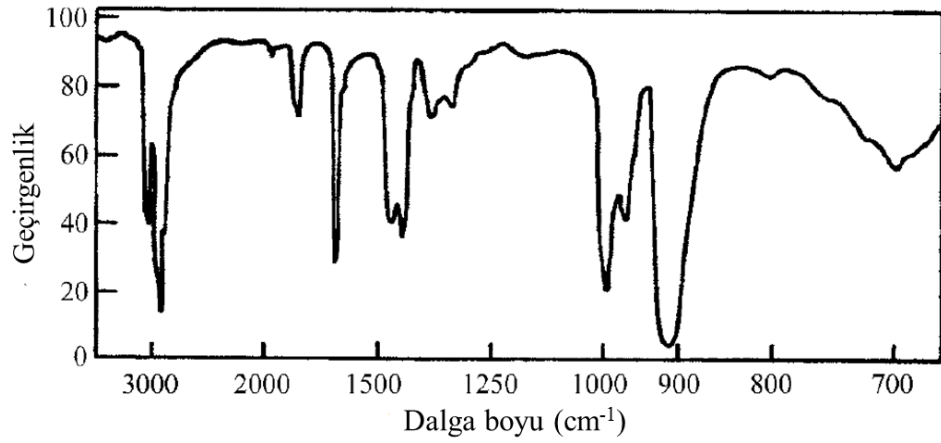
Çok yönlü ve geniş olarak kullanılan FTIR tekniği, ışık demetinde karışıklık yaratmaya dayanır. Kaynak ışık demeti iki kısma ayrılır ve devam eden değişen faz farkı iki bileşke demetinden birinin içine yerleşir. İki demet tekrar bir araya getirilir ve karışık sinyaller ölçülür, girişim eğrisi (interferogram) olarak kaydedilir [39].

Girişim eğrisinin fourier dönüşümü, yakalanan ışığın spektrumunu sağlar. FTIR spektrometre kızılötesi kaynak, karışık modülatör (genellikle taramalı Michelson girişim ölçeri (interferometer)), örnek haznesi ve kızılötesi detektör içerir (Şekil 1.21) [39].



Şekil 1.21. FTIR cihazının çalışma şeması

Şekil 1.22’de analiz sonucu elde edilen örnek bir spektrum gösterilmiştir. IR spektrumunda $3600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ arasını kapsayan bölge fonksiyonel grup bölgesi, $1500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılmaktadır [37].



Şekil 1.22. Örnek bir FTIR spektrumu [37]

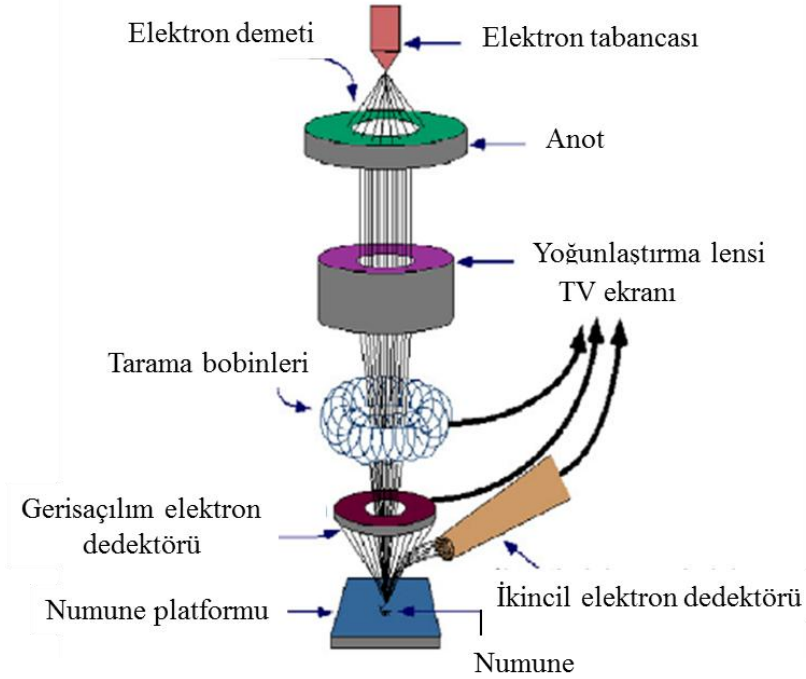
1.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, incelenecek örneğin yüzeyinin elektronlar ile taranması yoluyla yüksek çözünürlükte yüzey görüntülerinin elde edildiği bir tür elektron mikroskobudur [40]. Örneklerin yüzeyindeki çok küçük girinti ve çıkıntıların, ya da gözeneklerin ayrıntılı bir şekilde görüntülenmesini sağlar [41]. SEM; optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır [40].

Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron yoğunlaştırıcı mercekle, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apertürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi düşük bir basınçta tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır [33, 41].

SEM ile incelenen örnekler iletken ve yalıtkan olanlar şeklinde ikiye ayrılabilirler. Yalıtkan örneklerin görüntülerinin incelenebilmesi için önce iletken hale getirilmeleri, bunun için de altın, altın/paladyum veya alüminyum gibi ince iletken

bir tabakayla kaplanmaları gerekmektedir. SEM’de büyütme oranı aralığı 10 ile 50.000 arasında olabilir. Ayrıca numunenin belli bölgelerindeki element bileşimlerinin nitel, ya da yarı nicel analizlerini de yapmak mümkündür [41]. SEM’in çalışma prensibi şematik olarak Şekil 1.23’te görülmektedir.

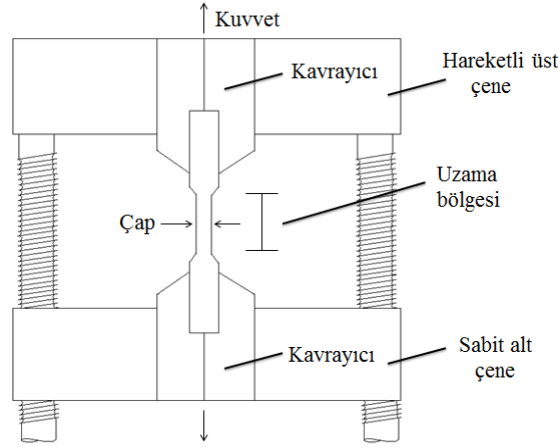


Şekil 1.23. SEM cihazının çalışma prensibi [42]

1.2.6. Çekme testi

Malzemelerin çekme, sıkıştırma gibi dış etkenler sonucunda gösterdikleri tepkileri incelemek ve bu şekilde malzemenin mekanik özelliklerini anlamak için malzemelere bazı mekanik testler uygulanır. Bu şekilde malzemelerin, test yapılan koşullara benzer ortamlarda test edilen mekanik özellikler açısından kullanışlı olup olmadıkları anlaşılır. Bu amaçla uygulanan testlerden en önemlisi çekme testidir [43].

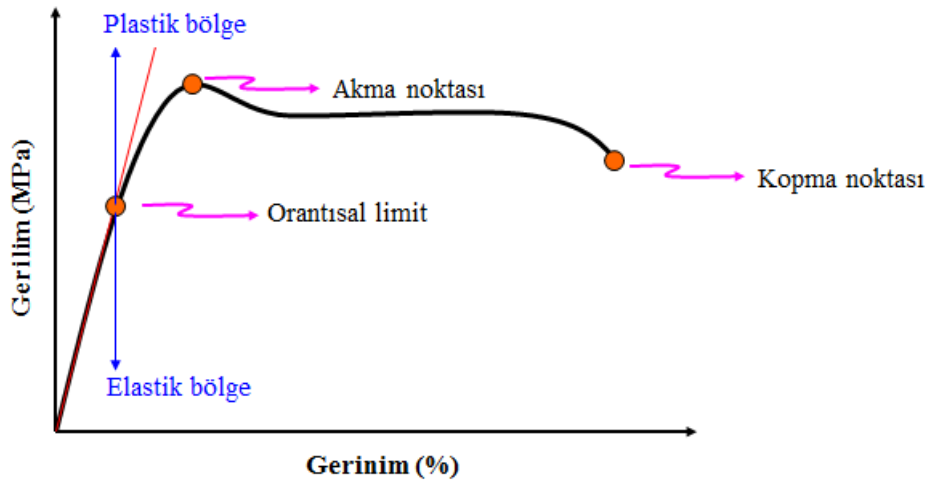
Çekme testinde standartlara göre hazırlanmış papyon (dog bone) örnek, çekme aletinin iki çenesi arasına Şekil 1.24’te gösterildiği gibi yerleştirilir. Örnek sabit deformasyon hızında çekilirken deformasyona karşı gösterdiği direnç ölçülür. Gerilmeye karşı uzama verisi kaydedilir. Deney, test örneği kopana kadar sürdürülebilir. Bu deney sonucunda, malzemenin hangi yüklemde ne kadar uzadığı ve hangi yüklemde koptuğu gibi verilere ulaşılır [43].



Sekil 1.24. Çekme cihazının temel bileşenleri [33]

Çekme testi sonucunda malzemelerin kopma dayanımı, kopma anındaki uzama değeri ve elastik modülü gibi önemli mekanik özellikleri elde edilir. Ayrıca çekme testi sırasında gerilimin uzama miktarına karşı grafiğe geçirilmesi ile de malzemenin karakterini yansıtan gerilim-gerinim eğrileri elde edilebilir [44].

Gerilim-gerinim eğrileri örnek boyutlarından bağımsızdır. Gerilim-gerinim eğrisi altında kalan alan, malzemeyi koparmak için gerekli olan enerjiyle orantılıdır ve malzemenin tokluğunun bir ölçüsüdür. Malzeme küçük gerilimlere maruz kaldığı sürece elastikiyet özelliğini korur ve bu süreçte meydana gelen şekil değişimleri kalıcı değildir. Malzemenin elastik özellik sergilediği en üst nokta orantısız limit noktasıdır. Bu noktadan sonra malzeme plastik deformasyon bölgesine geçiş yapmıştır ve artık oluşan şekil değişimleri kalıcı hale gelmiştir. Şekil 1.25'te tipik bir gerilim-gerinim eğrisi görülmektedir [45].



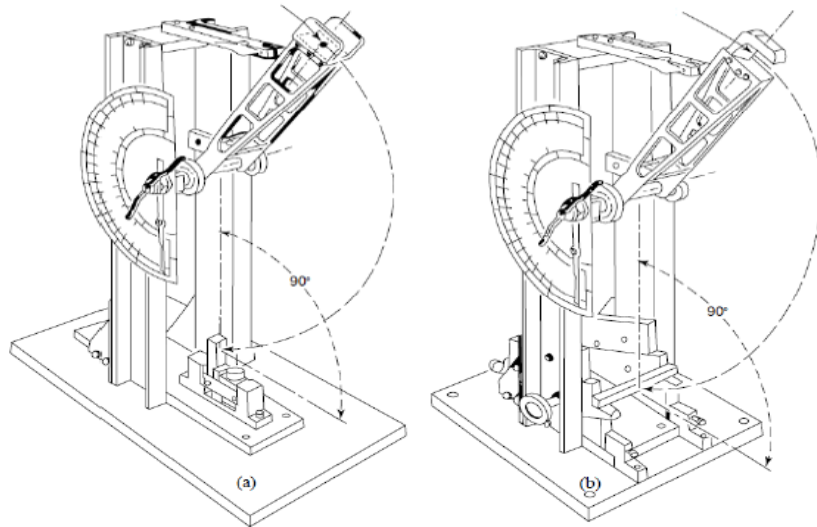
Şekil 1.25. Polimerik malzemeler için tipik bir gerilim-gerinim eğrisi [45]

Elastik bölgedeki eğrinin eğiminden yola çıkılarak elde edilen değere elastisite modülü denmektedir. Akma gerilmesi ise, polimer zincirleri arasında kayma hareketinin meydana geldiği ve plastik şekil değiştirmenin başladığı değerdir. Test sırasında ölçülen en yüksek gerilim değerine çekme dayanımı adı verilmektedir. Malzemenin koptuğu anda ölçülen gerilime kopma dayanımı, gerinim miktarına ise kopma anındaki gerinim denilmektedir [42]. Çekme hızı ve ortam sıcaklığı, çekme testinden elde edilecek sonuçları önemli ölçüde etkiler [34].

1.2.7. Darbe testi

Ani darbelere karşı malzemelerin gösterdikleri dayanımın ölçüldüğü testlere darbe testi adı verilmektedir. Darbe dayanımı ise birim boyuttaki (alan veya kalınlık) malzemenin kırılması için gerekli olan enerjidir. Darbe testi esnasında çeşitli standartlaştırılmış teknikler kullanılmaktadır ve böylece farklı malzemelerin darbe dayanımları birbirleri ile karşılaştırılabilmektedir [37].

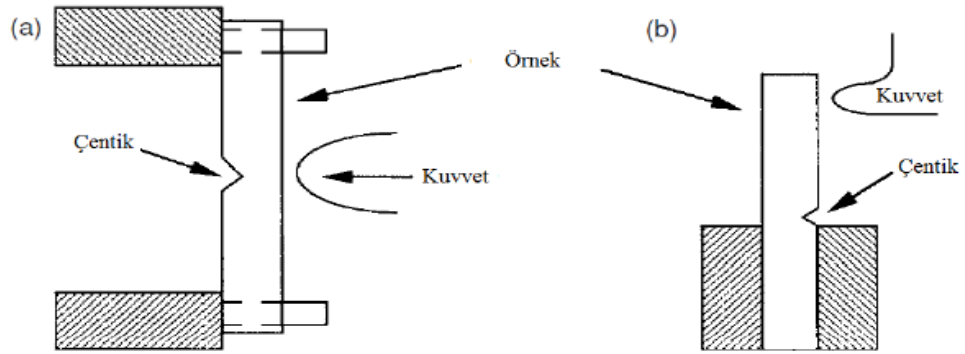
Polimerlerde yaygın olarak sarkaçlı darbe testi yöntemleri kullanılmaktadır. Sarkaçlı darbe testi yöntemleri de kendi aralarında Izod darbe testi ve Charpy darbe testi olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bu iki teknikte de test cihazının çalışma prensibi aynı olup, aralarındaki tek fark örneğin yerleştirilme şeklidir. Bununla birlikte her iki test de çentikli ve çentiksiz örneklerle yapılabilmektedir [37]. Şekil 1.26'da sarkaç tipi darbe testlerinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.26. Sarkaç tipi darbe testleri (a) Izod darbe testi, (b) Charpy darbe testi [46]

Sarkaçlı darbe testi yöntemlerinde, ucunda farklı büyüklüklerde ağırlık bulunabilen bir çekiç, standartlaştırılmış belirli bir yükseklikten serbest bırakılarak test edilecek numuneye çarptırılır ve numunenin kırılması sağlanır.

Charpy darbe testinde, test edilecek örnek yüzeye paralel bir şekilde yerleştirilmektedir. Izod darbe testinde ise test edilecek örnek yüzeye dik şekilde yerleştirilmektedir. Numunelere çentik açılmışsa, çentikli bölgenin bulunacağı yön de bu iki teknikte farklılık göstermektedir. Charpy darbe testinde çentikli bölge darbenin uygulandığı yöne zıt yönde bulunurken, Izod darbe testinde çentikli bölge darbenin uygulandığı yönde bulunmaktadır [42, 47]. Charpy ve Izod darbe testlerindeki numunenin konumundaki farklılıklar Şekil 1.27’de gösterilmiştir.



Şekil 1.27. Farklı türdeki sarkaç tipi darbe testlerinde numunelerin yerleştirilme düzenleri Charpy darbe testi, (b) Izod darbe testi [47]

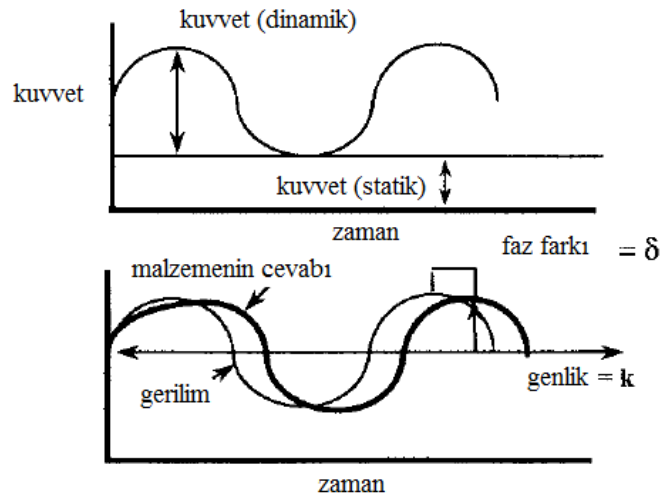
1.2.8. Dinamik mekanik analiz (DMA) yöntemi

Dinamik mekanik analiz yöntemi, numune üzerinde küçük bir gerilim döngüsünün uygulandığı bir tekniktir. Bu teknik ile numunenin gerilime, sıcaklığa ve frekansa karşı gösterdiği tepki ölçülür. DMA yöntemi moleküllerin hareketlerinden kaynaklanan hal değişimlerini saptar. Viskoelastik malzemelerin mekanik özellikleri sıcaklık, frekans ve zamana göre belirlenebilir. Yapı-morfoloji ilişkisi hakkında da bilgi almak mümkündür [48].

Bir malzeme üzerine yük uygulandığında, deformasyon gerçekleşir. Eğer malzeme ideal elastik bir malzeme ise, uygulanan yük kaldırıldığında deformasyon tamamen kaybolur. Buna elastik deformasyon denir. Elastik deformasyon, malzemeye uygulanan yük ile doğru orantılıdır ve yük uygulandığında gecikmeksizin

deformasyon görülür ve yük kaldırıldığında da tamamen kaybolur. Bazı malzemelerde ise, örneğin polimerlerde, deformasyon doğrusal değildir ve uygulanan yüke göre gecikmeli gerçekleşir. Elastik davranışın karşısı vizkoz davranıştır [48].

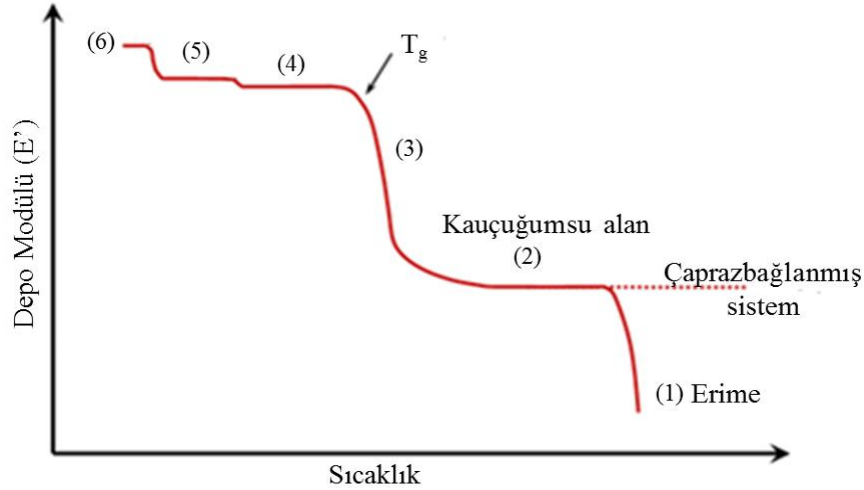
Viskoelastik davranışı ölçmek için kullanılan yöntemlerden biri olan DMA, belirlenmiş bir geometriye sahip numuneye sinüsoidal deformasyon uygulanarak çalışır. Numune gerilim kontrollü (stress-controlled) teste, ya da gerinim kontrollü (strain-controlled) teste tabi tutulur. Bilinen bir gerilim altında, numune belirli bir ölçüde gerinim gösterir. DMA yönteminde bu sinüsoidal bir şekilde uygulanır ve numunenin ne kadar deformasyon göstereceği malzemenin sertliğine (direngenlik, rijitlik) bağlıdır [48]. Şekil 1.28’de DMA’da uygulanan kuvvetin zamana göre dağılımı şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.28. DMA analizinde kuvvetin sinüsoidal salınımı [48]

Daha genel bir tanımla, DMA sertliği ve sönümü ölçer ve bu özellikleri modül ve sönüm (tan delta) değerleri ile takip eder. Ölçümler sinüsoidal kuvvet uygulanarak alındığı için, modül iki bileşenden oluşur, sinüsoidal kuvvetin eş fazlı bileşeni depo modülünü, dışarı fazlı bileşeni ise kayıp modülünü verir. Depo modülü, E' , numunenin elastik davranışını gösterirken, kayıp modül (E'') malzemenin viskoz davranışını belirtir. Kayıp modülün depo modülüne oranı ise sönüm, yani tan deltayı verir ($\tan \delta = E''/E'$) [48].

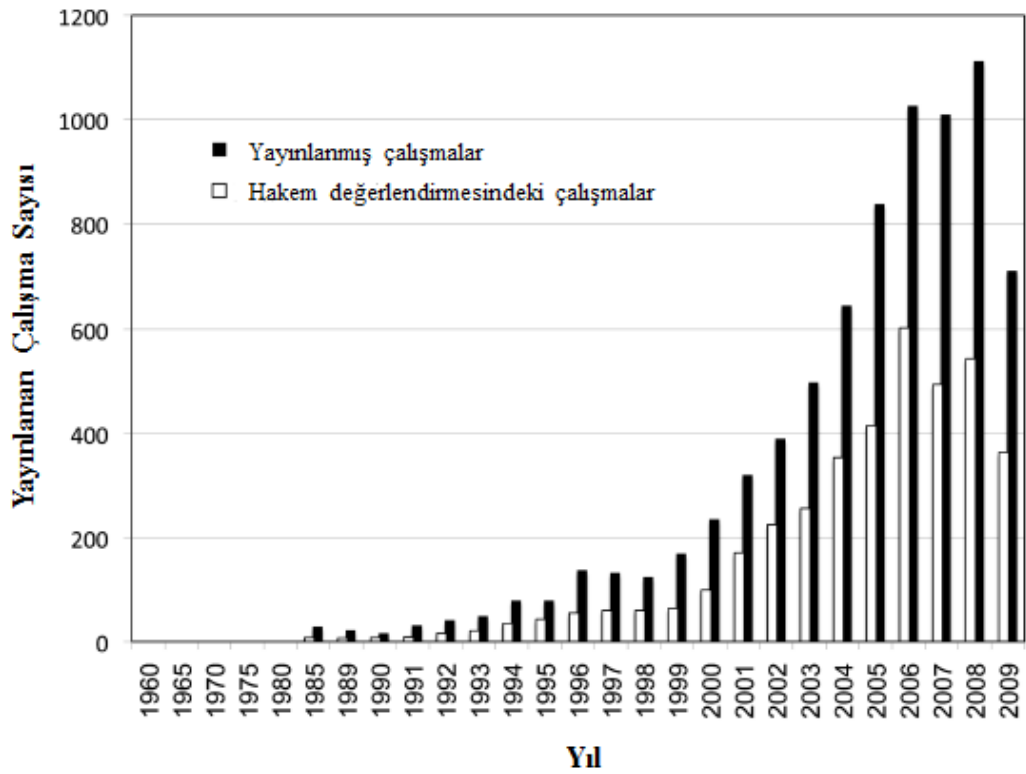
Şekil 1.29’da genel olarak DMA analizinden elde edilecek örnek bir eğri verilmiştir. Şekil 1.29, hem yerel moleküler hareketleri, hem de malzeme içindeki değişimleri genel olarak göstermektedir. Malzemenin kristalinitesine ve çaprazbağlanmasına göre farklı eğriler elde edilebilir [48].



Şekil 1.29. DMA analizinden elde edilecek tipik bir DMA eğrisi (1) Zincirlerin kayması, (2) Molekül zincirinin büyük ölçekte gördüğü değişimler, (3) Ana molekül zincirinin hareketlenmesi, (4) Moleküllerin omurgasındaki yan zincirlerin hareketi, (5) Molekül omurgasındaki dönmeler ve esnemeler, (6) Yerel moleküler hareketler [49]

1.3. Literatür İncelemesi

Son yıllarda PLA’nın mekanik özelliklerini geliştirme amaçlı yapılan akademik çalışmaların sayısında artış gözlenmektedir. PLA’nın gün geçtikçe kazandığı önem Şekil 1.30 ile ifade edilebilir. Bu bölümde PLA’nın tokluğunu ve darbe dayanımını arttırmaya yönelik yapılan çalışmalar özetlenmiştir.



Şekil 1.30. Yıllara göre PLA ile ilgili yayınlanan akademik çalışma sayısı [10]

PLA'nın toklaştırılmasında kullanılan katkıları kauçuk dışı katkıları ve kauçuk kökenli katkıları olarak iki ana grupta incelemek olanaklıdır.

Birinci gruba örnek olarak Ozkoc ve Kemalolu tarafından yapılan bir çalışma verilebilir. Bu çalışmada, PLA içerisine %20 oranında PEG ilave edilerek tokluk artışı sağlanmıştır. Plastikleştirici eklenmesi ile yarıya düşen modül değeri organik kil eklenerek geri kazanılmaya çalışılmış ancak kil parçacıklarının matris içinde yeterli düzeyde dağılımı sağlanamadığı için istenilen gelişme sağlanamamıştır [50].

Benzer şekilde, Martin ve Averous PLA'yı plastikleştirmek için gliserol, sitrat ester, PEG ve oligomerik laktik asit kullanmışlardır. Gliserol en az etkili plastikleştirici olarak bulunurken oligomerik laktik asit ve PEG en iyi sonuçları vermiştir [51].

Rahman ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise, lignin içeren poli-L-laktik asit (PLLA) ve polietilen glikol (PEG) içeren biyokompozitler incelenmiştir. Bu çalışmada ayrıca PEG'in plastikleştirici ve ligninin takviye edici rolünü incelemek amacıyla PLLA/PEG ve PLLA/lignin ikili sistemleri de incelenmiştir. Test örnekleri eriyik harmanlama tekniği ile elde edilmiştir. PLLA ve PEG

arasındaki uyumluluğu geliştirmek için reaktif karıştırma koşulları altında bir transesterifikasyon katalizörü kullanılmıştır. PLLA/PEG harmanlarında kullanılan PEG miktarının artışıyla esnekliğin arttığı görülmüştür. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizleri, yüksek sıcaklıkta üretilen PLLA/PEG harmanlarında PLLA-b-PEG kopolimerinin oluştuğunu göstermiştir. Diğer yandan lignin içeren ikili sistemler (PLLA/lignin), PLLA/PEG harmanlarına göre daha yüksek rijitlik ve arayüzey yapışması göstermişlerdir. Esneklik ve rijitlik arasındaki en iyi denge PLLA'nın %30 PEG ile plastikleştirildiği ve lignin ile takviye edildiği üçlü harmanlarda sağlanmıştır [52].

Ge ve arkadaşları çalışmalarında, ısı, mekanik ve reolojik özelliklerini incelemek amacıyla, eriyik harmanlama yöntemini kullanarak PLA'yı bir plastikleştirici olan gliserol monostearat (GMS) ile harmanlamışlardır. Plastikleştirici ilavesi, polimerin serbest hacmini arttırarak polimer zincir hareketliliğini arttırmıştır. Farklı oranlardaki PLA/GMS harmanlarına DMA ve DSC analizleri yapılmıştır. GMS ilavesi PLA'nın T_g , T_m ve kristallenme sıcaklığı (T_c) değerlerini düşürmüştür. Darbe testi kırılma yüzeyinden yapılan SEM analiziyle, harmanlarda faz ayrımı olduğu görülmüştür. Bu etkinin, harmanların darbe dayanımının saf PLA'ya göre daha yüksek olmasını sağladığı düşünülmüştür. 70/30 (PLA/GMS) harmanının darbe dayanımı saf PLA'ninkine göre yaklaşık 10 kat yüksektir. GMS ilavesiyle, saf PLA'ya göre daha esnek malzemeler elde edilmiştir. Harmanlar, saf PLA'ya göre daha düşük eriyik viskozite değerlerine sahiptir [53].

Ye ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada n-bütil akrilat ve PLA moleküllerinden kopolimerizasyon yöntemi ile çeşitli molekül ağırlıklarında ve farklı PBA/PLA oranlarında poli(n-bütil akrilat)-g-poli-L-laktid (PBA-g-PLLA) ve poli(n-bütil akrilat)-g-poli-D-laktid (PBA-g-PDLA) harmanları hazırlanmıştır. PLA molekülleri L-, ya da D- laktidten halka açılması polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Sentezlenen PBA-g-PLA kopolimerleri, kırılğan PLLA'yı toklaştırmak için kullanılmıştır. Ağırlıkça %10 elastomerik aş kopolimeri ile harmanlandığında ticari PLLA'nın tokluğunun arttığı gözlenmiştir. PLLA ve PDLA arasında stereokompleks oluşumu arayüzey etkileşimini iyileştirdiği için PLLA'nın toklaştırılmasında önemli bir rol oynamıştır [54].

Wang ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada PLA ile poli(bütilen karbonat) (PBC) harmanlanarak, biyouyumluluğunda ve biyobozunurluğunda herhangi bir azalma olmaksızın PLA'nın tokluğunun artırılması amaçlanmıştır. Harmanların uyumluluğu, morfolojik, ısı ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Arayüzeyde elde edilen iyi etkileşim, PLA'nın kristalizasyon hızını arttırmıştır. PBC'nin katılması ile, yüksek rijitliğe ve tokluğa sahip bir malzeme elde edilmiştir. %10 PBC ilavesiyle dahi harmanın kopmada uzama değerinde %139'luk bir artış sağlanmıştır. Çalışmanın amacı tokluğu arttırmak olduğu için, harmanlama sürecinde dağılmış faz ve matris arasında uyumluluk hedeflenmemiştir. Çünkü PLA ile PBC'nin moleküler boyuttaki uyumsuzluğu harmanlarda yapışmayı sınırlamış ve tokluğu arttırmıştır. Toklaştırma mekanizmasında, parçacıklar ve polimer arasında sadece yeterli bağlanmayı sağlamak önemlidir. Moleküler hareketlilik, akma gerilmesi ve plastik akış için oldukça önemlidir [55].

Pluta ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, darbe dayanımı yüksek PLA temelli polimer harmanları elde etmek amaçlanmıştır. Bu amaçla eriyik harmanlama yöntemi ile PLA ve ağırlıkça %40 anhidrit II (AII) harmanlanmıştır. PLA/AII harmanlarının tokluğu, etilen-akrilat ile iyileştirilmiştir. Etilen-akrilat kullanımında, harmanların darbe dayanımı, başlangıca göre 3 kat artmıştır ve ayrıca harmanların termomekanik başarımı da iyileşmiştir. Bu etkiler etilen-akrilat'ın matris dağılımını iyileştirmesine ve polimer-dolgu etkileşimini arttırmasına bağlanmıştır [56].

Yu ve arkadaşları, eriyik harmanlama yöntemi ile çeşitli oranlarda talk içeren PLA kompozitleri hazırlamışlardır. Saf PLA ve PLA/talk kompozitlerinin ısı, dinamik-mekanik, çekme ve bükülme (flexural) özelliklerini incelemiş ve karşılaştırmışlardır. Talkın çekirdeklenme ajanı olarak görev yapıp PLA'nın soğuk kristallenme sıcaklığını düşürdüğünü saptamışlardır. PLA'nın ısı bozunması ve HDT değeri talk ile harmanlanarak iyileştirilmiştir. Talk, takviye edici ve toklaştırıcı bir etki göstermiştir ve kullanılan talk miktarı arttıkça harmanların kopma ve eğilme dayanımları ve modülü artmıştır. Morfolojik analizler talk tabakalarının polimer matris içinde homojen bir şekilde dağıldığını, talk ve polimer arasında iyi bir arayüzey yapışması gerçekleştiğini göstermiştir [57].

Semba ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada PLA'nın kırılma davranışının polikaprolakton (PCL) ile harmanlanarak azaltılması amaçlanmıştır. Yüksek performans gösteren ürünler elde edebilmek için PLA/PCL harmanları peroksit ilavesi ile çaprazbağlanmıştır. PCL'nin ve çaprazbağlanmanın PLA'nın kırılma gücü üzerindeki etkisini incelemek amacıyla numunelere morfolojik, ısı ve mekanik testler uygulanmıştır. Mekanik testler sonucunda PLA ve PCL'nin birlikte kullanımının olumlu olduğunu ve peroksit ilavesinin uyumluluğu arttırdığı gözlemlenmiştir. Harmanların kopma dayanım değerleri saf PLA ve saf PCL'nin çekme dayanımı değerlerinin arasında elde edilmiştir. Harman içinde dağılmış faz olarak bulunan PCL'nin PLA'nın kopma sırasındaki davranışını etkileyerek kopmayı geciktirdiği görülmüştür. PCL, düşük miktarda peroksit ile birlikte katıldığında PLA'nın darbe dayanımını arttırmıştır [58].

PLA'nın kauçuk dışındaki katkılarla toklaştırılmasına yönelik incelenen çalışmalarda, PLA'nın kullanım alanlarını genişletmek ve/veya son ürünü ucuzlatmak amacıyla ikinci bir polimerle harmanlanmasının başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür.

PLA'nın kauçuk kökenli polimerlerle toklaştırılmasına bir örnek olarak, Yılmaz ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada çift vidalı ekstruderde eriyik harmanlama yöntemiyle PLA'yı etilen-metil akrilat-glisidil metakrilat (E-MA-GMA) ile harmanlayarak tokluğunu arttırmak amaçlanmıştır. Terpolimer ilavesinin kopma dayanımına olan olumsuz etkisini ortadan kaldırabilmek için harmanlara ayrıca organo-montmorillonit (OMMT) katılmıştır. Morfolojik testler PLA ve E-MA-GMA'nın çalışılan kauçuk oranlarında uyumsuz olduğunu göstermiştir. Kauçuk ilavesi harmanlarda faz ayrımı ve/veya boşluklara neden olarak PLA'nın kırılma gücünü azaltmıştır. Ayrıca termal analizle hem kilin, hem de kauçuğun harman içerisinde çekirdeklenme ajanı olarak görev alıp PLA'nın T_g değerini azalttığı gözlemlenmiştir [59].

Benzer şekilde, 2011 yılında Zhang ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada PLA'nın tokluğunun artırılması amacıyla NR kullanılmıştır. Harmanların morfolojileri ve mekanik özellikleri harmandaki kauçuk içeriğinin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. NR/PLA harmanlarında küresel tanecik dağılımı gözlemlenmiş, bu

bulgu NR ve PLA matrislerinin birbiri ile uyumsuz olması ile ilişkilendirilmiştir. İki polimer arasındaki uyumu geliştirmek için NR'a poli(bütlen adipat) (PBA) aşıl原因arak polaritesi azaltılmış ve elde edilen NR-g-PBA ile PLA harmanları hazırlanmıştır. Bu harmanların morfolojilerinin, NR/PLA harmanlarına göre daha olumlu sonuçlar verdiği görülmüştür. NR/PLA ve NR-g-PBA/PLA harmanlarının her ikisinin de kauçuk içeriği arttıkça kopma dayanımları azalmış, bununla birlikte kopma uzamaları ve darbe dayanımları artmıştır. NR-g-PLA kullanımı durumunda darbe dayanımındaki artış daha belirgin olmuştur. Ayrıca PLA'nın NR ile doğrudan harmanlanması durumunda, PLA'nın ısı kararlılığı azalırken, NR-g-PBA ile harmanlanması durumunda sabit kalmıştır [60].

Sutsut ve Deeprasertkul tarafından NR/PLA harmanlarının incelendiği bir çalışmada, çekirdeklenme ajanlarının harmanların ısı ve mekanik özelliklerine etkileri araştırılmıştır. PLA, yüksek dayanım ve modül değerleri vermesine karşın düşük tokluk ve yavaş kristallenme gösterir. Bu çalışmada PLA, tokluğunu arttırmak amacıyla NR ile, aynı zamanda kristalizasyonunu geliştirmek amacıyla seçilen bir çekirdeklenme ajanı ile harmanlanmıştır. Çekirdeklenme ajanı olarak siklodekstrin (CD, yeşil harman), kalsiyum karbonat ve talk kullanılmıştır. Bir seri test sonucu, talk ve CD ilavesinin, PLA'nın soğuk kristallenme sıcaklığını düşürdüğü görülmüştür. Aynı sonuç, sadece talk içeren NR/PLA harmanlarında da elde edilmiştir. Tüm çekirdeklenme ajanları saf PLA'nın kristalinitesini arttırmıştır. PLA'nın tokluk değerlerindeki artış, PLA'nın artan kristalinitesine ve azalan sferulit büyüklüğüne dayandırılmıştır. Yüksek kristalinite ve düşük sferulit boyutları PLA'nın tokluğunda ve kopma dayanımında artış ile sonuçlanmıştır. Mekanik özelliklerdeki artış açısından NR, çekirdeklenme ajanlarından daha etkin bulunmuştur [61].

Wu ve arkadaşları FTIR ile PLLA ve akrilik kauçuk (ACR) harmanlarının soğuk kristallenme davranışlarını incelemişlerdir. İzotermal soğuk kristallenme süresince, PLLA'nın kristalizasyon hızı ağırlıkça %1 ACR ilavesinde dahi önemli bir artış göstermiştir. Fakat ağırlıkça %8 ACR kullanımında harmanın kristalizasyon hızının saf PLLA'dan düşük olduğu görülmüştür. Ağırlıkça %1-5 ACR ilavesinde harmanın bağıl kristalinitesi saf PLLA'ninkine göre oldukça yüksek bulunmuştur. En yüksek bağıl kristalinite %3 ACR içeren PLLA filmlerinde elde edilmiştir. %5 'den daha

düşük ACR kullanımı PLLA/ACR harmanının kristalizasyon hızının saf PLLA'ya göre daha yüksek olmasını sağlamıştır [62].

Jo ve arkadaşları, ABS temelli çevre dostu bir otomobil konsolu geliştirmek amacıyla ABS'i PLA ile harmanlamışlardır. ABS/PLA harmanları herhangi bir katkı maddesi kullanılmadığı durumda zayıf mekanik özellikler göstermiştir. Aşılansız-ABS (G_ABS) ilavesi ABS/PLA harmanlarının darbe dayanımını oldukça iyileştirmiştir. Harmanların mekanik özellikleri glisidil metakrilat aşılansız stiren-akrilonitril kopolimeri (SAN-GMA) ilavesi ile daha da geliştirilmiştir. G-ABS ve 5 phr SAN-GMA eklenmiş ABS50/PLA50 harmanının kopma ve darbe dayanımları bir otomobil konsolu için gerekli olan değerlerden (sırasıyla 40 MPa ve 80 Jm⁻¹) daha iyi bulunmuştur [63].

Zhang ve arkadaşları bir çalışmalarında, kırılkan PLA'yı ağırlıkça %5-25 metil metakrilat-bütadien-stiren (MBS) kopolimeri ile toklaştırmayı amaçlamışlardır. PLA/MBS harmanlarını Dinamik Mekanik Analiz (DMA), DSC, dinamik reometri, SEM, Geçirimli Elektron Spektroskopisi (TEM) gibi analiz yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. DSC analizi sonuçlarına göre, MBS'nin çekirdeklenme ajanı olarak görev aldığı ve PLA'nın kristalinitesini düşürdüğü saptanmıştır. DMA sonuçlarına göre harmanlar saf PLA ve MBS'nin T_g değerleri arasında ve tek bir T_g vermiştir, bu da PLA ve MBS'nin birbiriyle uyumlu polimerler olduğunu göstermektedir. MBS'nin toklaştırıcı etkisinden dolayı MBS miktarı arttıkça, harmanların kopma dayanımları azalırken, kopmada uzamaları ve darbe dayanımları artmıştır. Reolojik testler viskozitenin harman bileşimi ile ilişkili olduğunu ve MBS miktarı arttıkça viskozitenin de arttığını göstermiştir [64].

Literatürdeki PLA'nın kauçuk dışındaki ve kauçuk kökenli katkılarla toklaştırılmasına yönelik çalışmalar incelendiğinde, PLA'nın tokluğunun ve esnekliğinin istenilen özelliklere sahip ikinci bir polimerle harmanlanarak artırılabilceği görülmüştür. Çalışmaların ortak sonucu olarak, kauçuk katılmasının malzemenin tokluk ve darbe dayanımı değerlerini arttırırken kopma dayanımını azalttığı söylenebilir.

Literatür taraması aşamasında ayrıca PLA'nın bozunma hızının, mekanik ve ısı özelliklerinin incelenmesine yönelik yapılan çalışmalar da araştırılmıştır.

Fortunati ve arkadaşları, ağırlıkça %0, 20, 30 ve 40 Phormium tenax elyaf kullanarak eriyik harmanlama metodu ile phormium tenax/PLA harmanları hazırlamışlar ve harmanların 40 gün içindeki bozunmalarını incelemişlerdir. PLA ve PLA/phormium kompozitlerinin karakterizasyonu Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), FTIR, Termo Gravimetrik Analiz (TGA) ve SEM analizleriyle yapılmıştır. Harmanların bozunmasını etkileyen iki faktörden birisi PLA'nın kristalinitesi diğeri ise phormium elyaf içeriği olarak bulunmuştur. 10., 20., 30. ve 40. günlerde alınan ölçümler sonucunda bozunmanın önemli bir kısmının 20. ve 30. günler arasında gerçekleştiği görülmüştür [65].

Fukushima ve arkadaşları eriyik harmanlama yöntemi ile organik modifiyeli kaolin (KAO) ve ağırlıkça % 4 montmorillonit (MONT) kullanarak PLA nanokompozitleri hazırlamışlar ve biyobozunurluğunu incelemişlerdir. Harman içindeki tüm bileşenler etkin bir şekilde bozunmuştur. Nanokil, özellikle de kaolin ilavesi, silikat tabakalarındaki hidroksil gruplarından dolayı PLA'nın bozunma hızını arttırmıştır. PLA'ya MONT ilavesi bozunmanın son evrelerinde katalitik etki yaratmıştır. Daha önceki evrelerinde ise, KAO'ya göre polimer matrisinde daha iyi dağıldığından, PLA'nın ester grupları üzerinde mikrobiyal saldırıya karşı bariyer etkisi yaratarak bozunmayı geciktirmiştir [66].

Widiastuti ve arkadaşları çalışmalarında örnek bir hidrokarbon sıvının, PLA temelli plastiklerin sürünme davranışı üzerine olan etkilerini araştırmışlardır. Malzemelerin mekanik özelliklerini, sabit bir yük altında ve 30-50 °C sıcaklık aralığında farklı oranlarda sıvı kullanarak sürünme testi ile incelenmişlerdir. Hidrokarbon sıvı difüzyonunun, Fick Kanunu'na uygun şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Viskoelastik özelliklerin sıcaklık değişimi ile değiştiği saptamıştır. Düşük sıcaklıklarda, sıvı konsantrasyonu arttıkça plastikleştirici etki yarattığından modül ve sönüm (tan delta) değerlerinde azalma görmüşlerdir. Yüksek sıcaklıklarda ise, malzemelerin modülünde artış gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda malzemenin sürünme dayanımının ve rijitliğinin iyileşmesi, sıvı absorpsiyonu ile sağlanan kristalinitedeki artışa dayandırılmıştır [67].

Wootthikanokkhan ve arkadaşları, kenaf elyafı (20 pph), Cloisite30B nanokili (5 pph) ve hegzagonal boron nitril (h-BN; 5 pph) içeren PLA temelli kompozitler

hazırlamışlardır ve bu malzemelerin kristalizasyon ve termomekanik özelliklerini incelemişlerdir. Kompozitleri çift vidalı ekstruder kullanılarak hazırlamışlardır. Kompozitlerin kristalizasyon davranışlarını DSC ile karakterize etmişlerdir. Katkı maddelerinin ilavesi ile saf PLA'ya göre daha yüksek çekme modülüne sahip fakat daha düşük kopma dayanımı ve kopma uzaması gösteren malzemeler elde etmişlerdir. Malzemelerin ısıl bükülme sıcaklıkları (HDT) yaklaşık 3-5 °C artmıştır. Fakat 100 °C'de tavlama sonrasında malzemelerin HDT değerlerinde hızlı bir artış saptanmıştır. HDT değerleri 20 pph kenaf elyafı kullanımında 120 °C'nin üzerine çıkarılabilmektedir. Tavlama işlemi ile malzemelerin kristalinitelerinin ve kristallenme hızının arttığı gözlenmiştir [68].

Kose ve arkadaşları çalışmalarında, mikro ölçekli ve nano ölçekli selüloz lif boyutunun PLA'nın kristalizasyonuna etkisini incelemişlerdir. PLA/selüloz harmanlarının kristalizasyon hızı kıyaslandığında, nanolifin mikro ölçekli life göre çekirdeklenme ajanı olarak daha etkin rol oynadığı görülmüştür. Fakat nanolif boyutu küçüldükçe PLA'nın kristalizasyon davranışı üzerinde olumlu bir etki gözlenememiştir. Bu durum daha küçük boyuttaki nanokillerin polimer matrisi içinde topaklanmasına dayandırılmıştır [69].

Nagasawa ve arkadaşları, PLLA'yı çaprazbağlayıcı ajan olan polifonksiyonel monomerler (PFM) varlığında elektron demeti (EB) kullanarak radyasyonla çaprazbağlamışlardır. PFM'ler arasında %3 oranında kullanılan trietil izosiyanürat (TAIC), PLLA'nın çaprazbağlanmasında en etkili ajan olarak bulunmuştur. Çaprazbağlı PLLA'nın ısıl dayanımı 200 °C'nin üzerine çıkarılmıştır. Yüksek ısıl dayanımı ile birlikte şeffaflık da sağlayan bu etkinin ışığında çaprazbağlanmış PLLA'dan ve kıyaslama yapmak için çaprazbağlanmamış PLLA'dan tüp, bardak ve plaka üretilmiştir. Çaprazbağlanmamış PLLA'dan üretilen ürünler şeffaf değildir ve çok çabuk deforme olmuşlardır. Çaprazbağlanmış ürünlerin ısıl dayanımı, çaprazbağlanmanın kristaliniteyi korumasına dayandırılmıştır [70].

Literatürde saf PLA'nın toklaştırılmasına yönelik pek çok takviye edici kullanılmasına rağmen PLA/SR harmanlarının incelendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. SR'nin biyoyumumluluğu, esnekliği ve kolay işlenebilirliği sayesinde

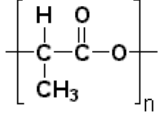
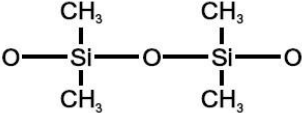
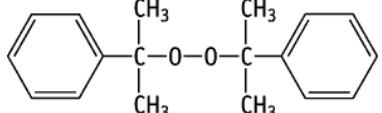
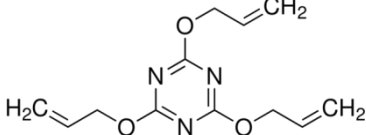
PLA'nın kullanım alanlarını sınırlamadan tokluğunu arttırabilecek uygun bir çözüm olduğu düşünölmektedir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Malzemeler

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

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

Malzeme	Temin Edilen Firma (Ülke)	Kimyasal Yapısı	Genel Özellikleri
Poli(laktik asit)	NaturePlast (Fransa)		T _e : 150-155°C T _g : 60 °C MA: 168000 g/mol
Silikon Kauçuk	Dow Corning (USA)		T _e : -37 °C T _g : -123 °C MA: 24,37 g/mol
Dikünil Peroksit	Pergan (Almanya)		Safılık: 99% MA: 270,4 g/mol
Triil Siyanürat	RPM Kauçuk (Türkiye)		T _e : 27,3°C MA: 249,27 g/mol

2.2. Yöntem

2.2.1. Harman hazırlama

PLA/SR harmanları, dikey konumlanmış 15 ml kapasiteli DSM Xplore® marka çift vidalı mikrokariştiricida hazırlanmıştır. Ekstruder, hem sürekli hem de kesikli işletilebilmektedir. Kesikli işletilmesi sırasında vidalar üzerinden geçerek karıştırılan eriyik bir geri akış kanalına pompalanarak tekrar besleme bölgesine yönlendirilir. Bu esnada vidaların eriyiği pompalarken uyguladığı düşey kuvvet, kovanın altında bulunan bir yük sensörü ile ölçülebilmektedir. Cihazda bulunan 3 ısıtma bölgesi, 7 adet ısıl-çift ile ayrı ayrı veya birlikte kontrol edilebilir.



Şekil 2.1. DSM Xplore 15 ml mikrokariştirici

Harmanların hazırlanması sırasındaki süreç koşulları; 100 rpm vida hızı, 185 °C kovan sıcaklığı, 3 dakika alıkonma süresi olarak belirtilmiştir.

Mikrokariştiricida hazırlanan harmanlar, karıştırıcı ile uyumlu çalışan DSM Xplore® marka 12 ml hacimli enjeksiyonlu kalıplama sistemine beslenmiştir. Bu cihaz ile enjeksiyon basıncı ve zamanı kontrol edilerek, malzeme konik bir kalıba basılabilir. Cihaz pnömatik sistem, ısıtılabilen enjeksiyon ünitesi ile sıcaklığı kontrol edilebilen kalıp tutucudan oluşur. Harmanlama cihazından eriyik halde alınan polimer, önceden belirlenmiş basınç profiline uygun olarak kalıplanır. Bu çalışmada, mikrokariştiricida hazırlanan harmanlar, karıştırıcı ile birlikte çalışan enjeksiyonlu kalıplama sistemine

beslenerek, mekanik testler ve darbe dayanımı ölçümleri için örnekler elde edilmiştir. Harmanların kalıplanması esnasındaki süreç koşulları; 10 MPa kalıplama basıncı, 185 °C eriyik sıcaklığı ve 5 s ütüleme süresidir.



Şekil 2.2. Enjeksiyonlu kalıplama cihazı

2.2.2. Isıl analiz

Bu çalışmada, harmanların ısı özelliklerini belirlemek amacıyla Mettler Toledo marka DSC1 model DSC cihazı kullanılmıştır. Taramalar 25-250 °C sıcaklık aralığında ve 10 °C/dk hızda yapılmıştır. Analizler esnasında sisteme süpürücü gaz olarak 20 ml/dk hacimsel akış hızında azot gazı beslemesi yapılmıştır. Yapılan analizlerin ardından paket program yardımıyla numunelerin T_g değerleri, kristallenme entalpileri ve erime entalpileri hesaplanmıştır.



Şekil 2.3. Mettler Toledo DSC 1 cihazı

2.2.3. Yapısal analiz

Harman bileşenleri arasında meydana gelen etkileşimlerin belirlenmesi amacıyla numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında ATR ünitesine sahip olan Perkin Elmer Spectrum 100 marka FTIR cihazı kullanılmıştır. Cihazın genel görünümü Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Perkin Elmer Spectrum 100 marka FTIR cihazı

2.2.4. Morfolojik analiz

PLA/SR harmanlarının morfolojik incelemeleri, JEOL JSM - 6335F marka SEM cihazı ile yapılmıştır. Analiz edilmeden önce, darbe testi ile kırılan örneklerin yüzeyleri altın ile kaplanmıştır.

2.2.5. Mekanik testler

2.2.5.1. Çekme testi

Çekme testi, Lloyd marka ve LRX Plus model çekme cihazı ile, oda sıcaklığında ve 10 mm/dk çekme hızı ile ISO 527 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Paket program yardımıyla harmanların kopma dayanımı, kopma enerjisi ve kopmada uzama değerleri hesaplanmıştır. Her bir harmandan 10 numune test edilmiş ve ortalamaları test sonucu olarak kaydedilmiştir.



Şekil 2.5. Çalışma kapsamında kullanılan Lloyd Instruments LRX Plus marka çekme cihazının genel görünümü

2.2.5.2. Darbe testi

Numunelerin Izod darbe dayanımları, Zwick Roell marka darbe cihazı ile ASTM D256'ya göre ölçülmüştür. Cihazda, 160° açı ile bırakılan 4J'lük bir sarkaç bulunmaktadır. Çalışma kapsamında analiz edilen bütün örneklerle test öncesinde Ceast Notchuis marka çentik açma cihazı kullanılarak 45° açı ile 2 mm'lik çentik açılmıştır. Her bir harman için darbe testi 10 kez tekrarlanıp, ortalamaları raporlanmıştır.

2.2.6. Dinamik mekanik analiz (DMA)

PLA/SR harmanlarının dinamik mekanik özellikleri, 01dB-Metravib marka DMA50 model DMA cihazı kullanılarak incelenmiştir. Taramalar -150-100 °C sıcaklık aralığında ve 3 °C/dk ısıtma hızı ile yapılmıştır. Test sırasında uygulanan dinamik yer değiştirme $1,63 \times 10^{-5}$ m'dir.

2.2.7. Enzimle bozunma

PLA'nın enzimle bozunma hızına silikon varlığının ve çaprazbağlanmanın etkisini incelemek amacıyla, çalışılan harman bileşimlerinde, sıcak preste film haline getirilen örnekler kullanılmıştır. Bozunma ortamı olarak pH=7,4 fosfat tampon çözeltisi içerisinde hazırlanmış, derişimi 0,5 g/100 ml olan enzim çözeltileri kullanılmıştır. Bozunma hızına farklı enzimlerin etkisini değerlendirebilmek için harmanlar, aynı koşullarda Lipozyme TL100L, Lipozyme CALB L ve Palatase 20000L isimli lipaz türü enzimlerden, 3 farklı çözelti içinde bekletilmişlerdir. Örnekler yaklaşık 0,4 g ağırlığında ve 0,35 mm kalınlığındadır. Her bir örnek 40 ml çözeltiye yatırılıp 37 °C'deki etüvde 28 gün boyunca bekletilmiştir. 3., 7., 14, ve 28. gün sonunda filmler çözeltiden çıkarılıp 40 °C'de 24 saat kurutulduktan sonra ağırlık kayıpları ölçülmüştür.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada, PLA matris içerisinde SR'yi çaprazbağlayarak ve çaprazbağlamadan harmanlamanın PLA'nın mekanik, dinamik-mekanik ve ısıl özelliklerine, darbe dayanımına, enzimle bozunma hızına, yüzey enerjisi ve morfolojisine etkisi sistematik bir şekilde incelenmiştir. Hazırlanan harman bileşimleri ve kodları Tablo 3.1'de verilmiştir. Kullanılan koajan miktarı, her peroksit miktarı için gereken stokiyometrik orandadır (1g DCP'ye 4,2 g TAC). Harman kodunda belirtilen "T" ibaresi, o harmanda TAC varlığını göstermektedir. Tablo 3.1'de, örnek olarak 95/5 oranı kullanılarak elde edilen her bir PLA/SR harmanının isimlendirilmesi verilmiştir. Diğer oranlarda elde edilen harmanlar da aynı düzende isimlendirilmiştir.

Tablo 3.1. Hazırlanan harman bileşimleri ve kodları

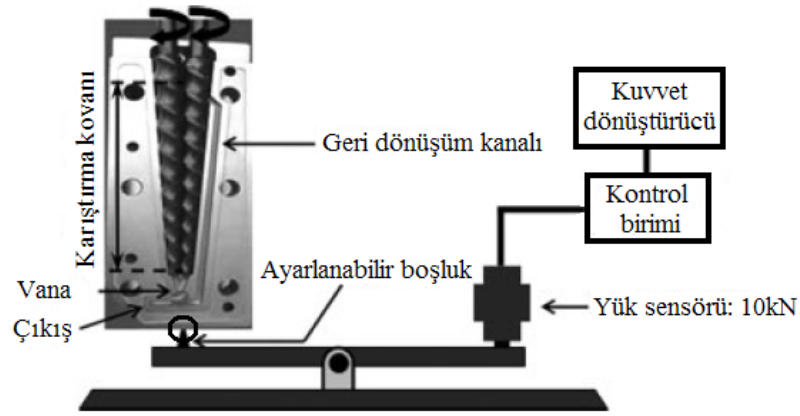
Harman Kodu	PLA Miktarı (%)	SR Miktarı (%)	Peroksit Miktarı (phr)	Koajan Varlığı
PLA	100	0	-	-
95/5			-	-
95/5-1P			1	-
95/5-1P-T			1	T
95/5-2P	95	5	2	-
95/5-2P-T			2	T
95/5-3P			3	-
95/5-3P-T			3	T
90/10			-	-
90/10-1P			1	-
90/10-1P-T			1	T
90/10-2P	90	10	2	-
90/10-2P-T			2	T
90/10-3P			3	-
90/10-3P-T			3	T

Tablo 3.1. Hazırlanan harman bileşimleri ve kodları (devam)

Harman Kodu	PLA Miktarı (%)	SR Miktarı (%)	Peroksit Miktarı (phr)	Koajan Varlığı
85/15			-	-
85/15-1P			1	-
85/15-1P-T			1	T
85/15-2P	85	15	2	-
85/15-2P-T			2	T
85/15-3P			3	-
85/15-3P-T			3	T
80/20			-	-
80/20-1P			1	-
80/20-1P-T			1	T
80/20-2P	80	20	2	-
80/20-2P-T			2	T
80/20-3P			3	-
80/20-3P-T			3	T

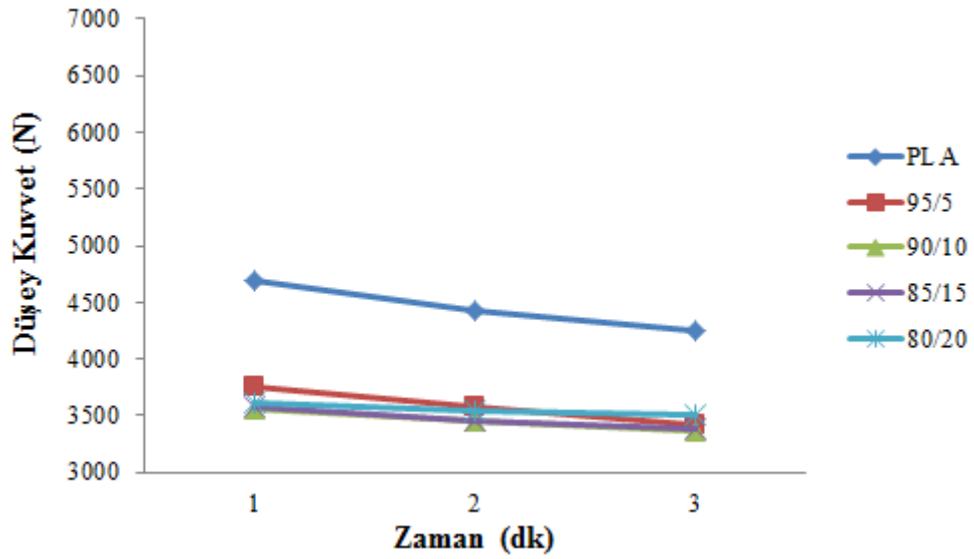
3.1. Harmanlama Sırasında Düşey Kuvvetin Değerlendirilmesi

Mikrokarıştırıcı kovanının altında bulunan yük sensörü ile harmanlama sırasında polimere uygulanan düşey kuvvet ölçülebilmektedir. Düşey kuvvet, sıcaklık, vidahızı ve polimerin eriyik viskozitesi ile değişir. Çalışmada sıcaklık ve vida hızı sabit tutulduğu için düşey kuvvet değerleriyle harmanların akış özellikleri ve çaprazbağlanma hakkında bilgi edinilmiştir. Düşey kuvvet değerleri, mikrokıştırıcı üzerinde bulunan ekran vasıtasıyla takip edilmiştir. Şekil 3.1’de mikrokıştırıcıda düşey kuvvet ölçümü gösterilmektedir.

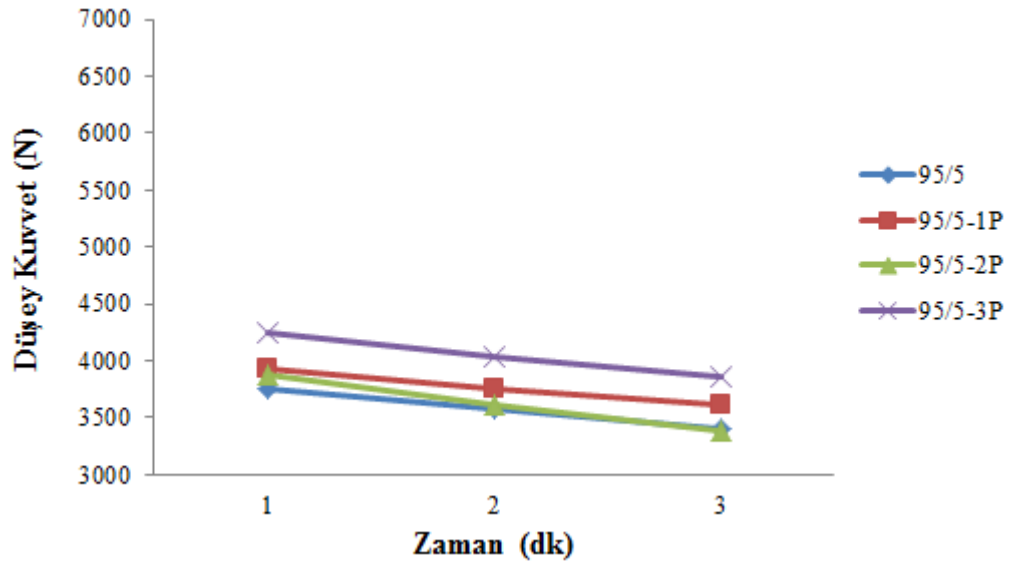


Şekil 3.1. Mikrokarıştırıcıda düşey kuvvet ölçümü [71]

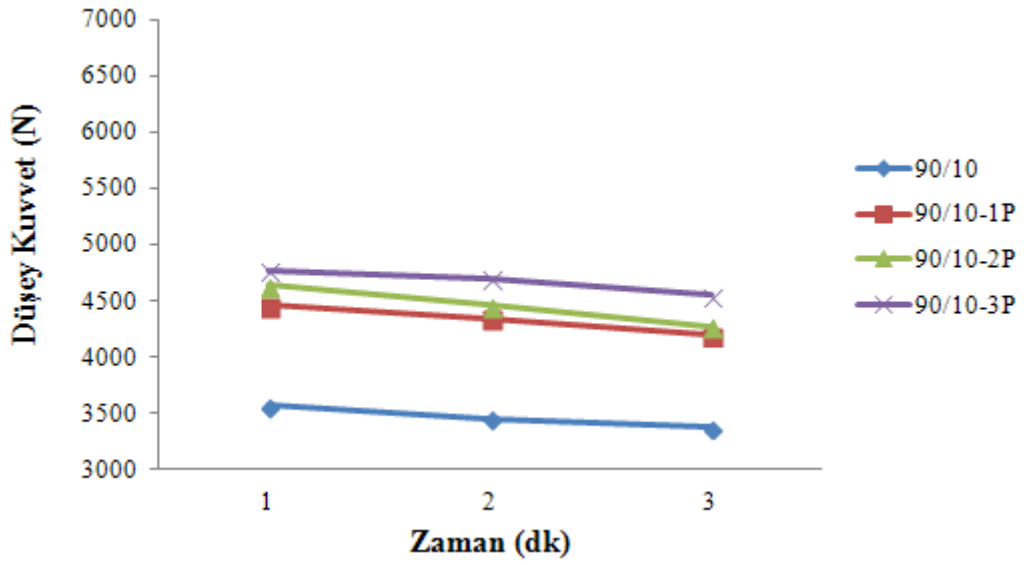
Harman hazırlanması sırasında zamana bağlı olarak düşey kuvvet değerlerindeki değişim, tüm harmanlar için Şekil 3.2-3.6 arasında verilmiştir. Şekil 3.2’de artan silikon miktarının düşey kuvvete etkisi, Şekil 3.3-3.6’da sırasıyla %5, %10, %15 ve %20 SR kullanılması durumları için farklı çaprazbağlayıcı oranlarının düşey kuvvete etkisi görülmektedir.



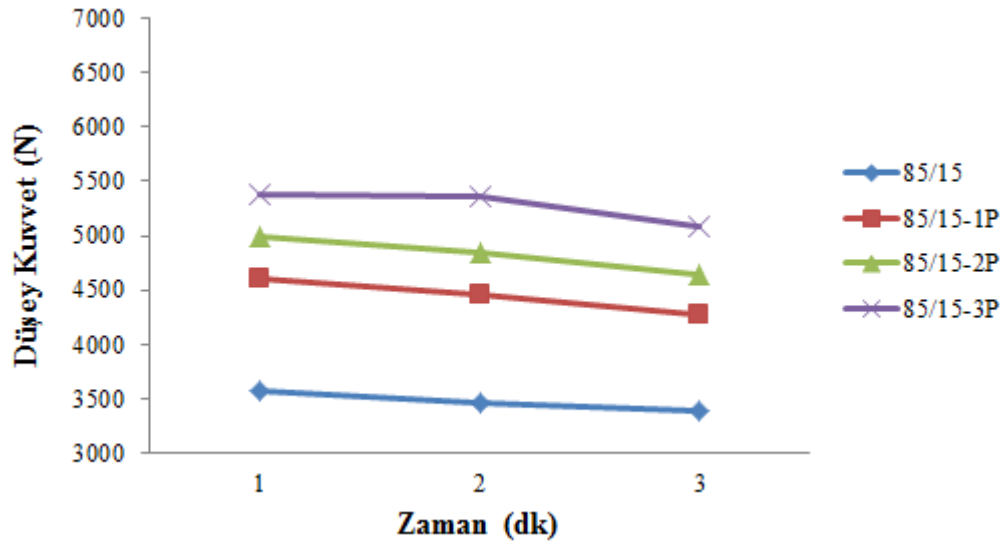
Şekil 3.2. PLA/SR harmanlarında SR miktarının karıştırma sırasındaki düşey kuvvete etkisi



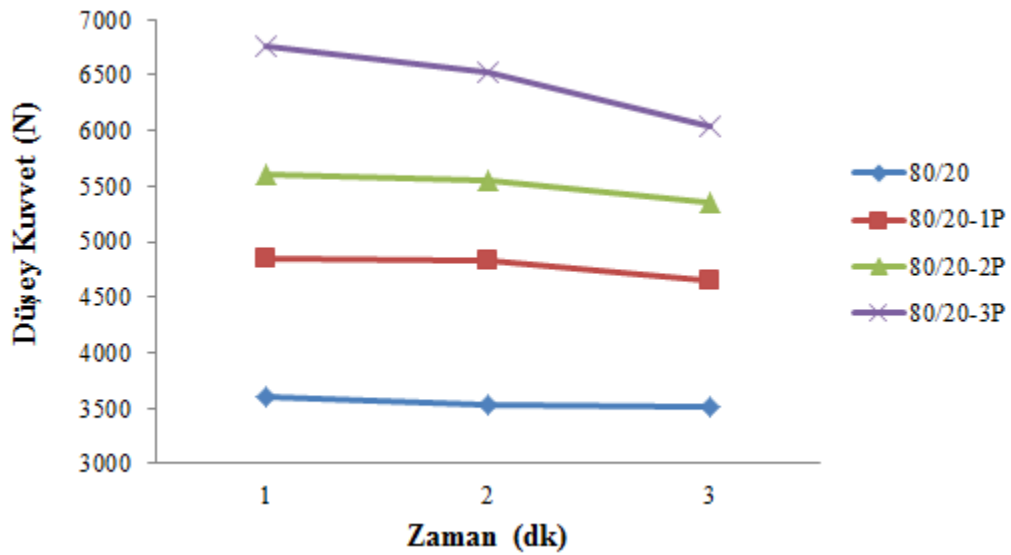
Şekil 3.3. 95/5 harmanlarında çaprazbağlayıcı miktarının karıştırma sırasındaki düşey kuvvete etkisi



Şekil 3.4. 90/10 harmanlarında çaprazbağlayıcı miktarının karıştırma sırasındaki düşey kuvvete etkisi



Şekil 3.5. 85/15 harmanlarında çaprazbağlayıcı miktarının karıştırma sırasındaki düşey kuvvete etkisi



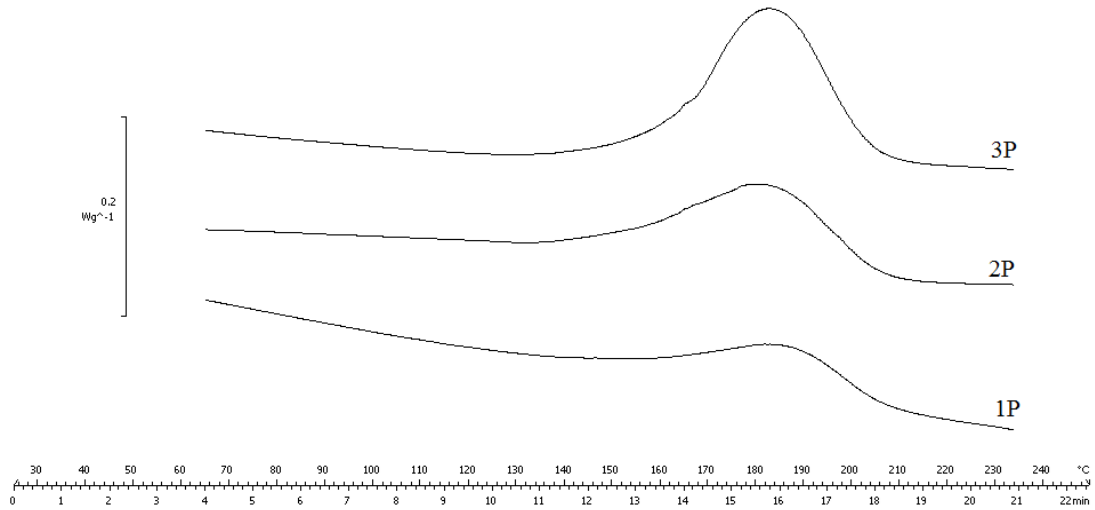
Şekil 3.6. 80/20 harmanlarında çaprazbağlayıcı miktarının karıştırma sırasındaki düşey kuvvete etkisi

Şekil 3.2'den görüldüğü gibi, SR eklenmesi PLA'nın karıştırma sırasındaki akışkanlığını arttırmıştır. Beklendiği şekilde, artan SR miktarına paralel olarak da akışkanlık azalmaktadır. Peroksit varlığında ise düşey kuvvetin arttığı, harman içindeki SR miktarının yükselmesiyle bu artışın daha belirgin olduğu görülmüştür. Bu bulgu, PLA içerisinde SR'nin çaprazbağlanabildiği hakkında ipucu vermektedir. 3 phr peroksit kullanımında düşey kuvvetin artmaya devam etmesi yüksek peroksit oranlarında çalışılmasının çaprazbağlanma verimi açısından uygun olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, 3 phr peroksit kullanımında karıştırma sürecinin

sonlarında, özellikle yüksek SR miktarlarında düşey kuvvetin belirgin şekilde azalması, PLA matriste zincir kesilmesi ile gerçekleşen viskozite düşüşünü işaret etmektedir [72]. Bu nedenle çaprazbağlayıcı oranı için üst sınırın 3 phr olarak seçilmesi, mevcut süreç koşullarında uygun bulunmuştur.

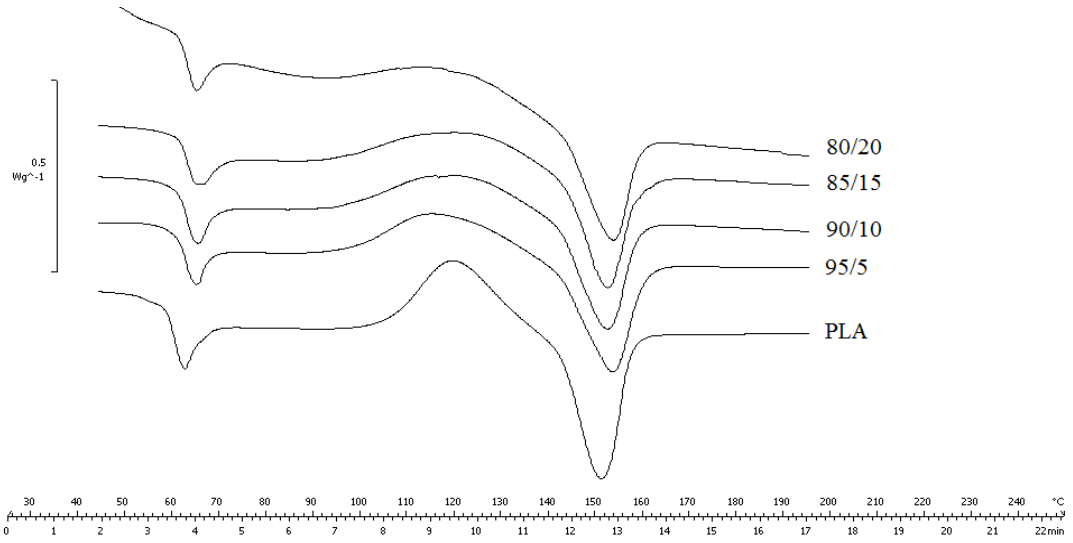
3.2. PLA/SR Harmanlarının Isıl Özellikleri

Çalışmanın bu bölümünde, öncelikle harman içinde SR'nin çaprazbağlanabilmesi için gerekli uygun peroksit miktarını tahmin edebilmek üzere 1, 2 ve 3 phr peroksit içeren silikon örneklerinin çaprazbağlanma entalpileri analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Farklı Silikon/Peroksit bileşimleri için DSC termogramları

Şekil 3.7'den de görüldüğü gibi, çaprazbağlanma tepkimesi her üç durum için de aynı sıcaklık aralığında (yaklaşık 160-200 °C) gerçekleşmektedir. Bununla birlikte peroksit miktarı arttıkça çaprazbağlanma entalpisinin belirgin şekilde arttığı görülmüştür (sırasıyla 9,29; 16,92 ve 27,38 j/g) . Bu da çalışılan üç peroksit miktarı arasında en verimli çaprazbağlama sağlayan oranın 3 phr olduğunu işaret etmektedir. Peroksit miktarı 3 phr'ın üzerinde olduğunda ise, daha önce de bahsedildiği gibi PLA matrisinde gerçekleşen bozunmaların arttığı, harman özelliklerinin olumsuz etkilendiği düşünülmektedir.



Şekil 3.8. PLA/SR harmanlarının DSC termogramları

PLA/SR harmanlarının ısı özellikleri de aynı tarama koşullarında belirlenmiştir. T_g değerleri, soğuk kristallenme başlangıç sıcaklıkları (T_c), kristallenme ve erime entalpileri paket program yardımı ile hesaplanmıştır.

Tablo 3.2. PLA/SR harmanlarının ısı özellikleri

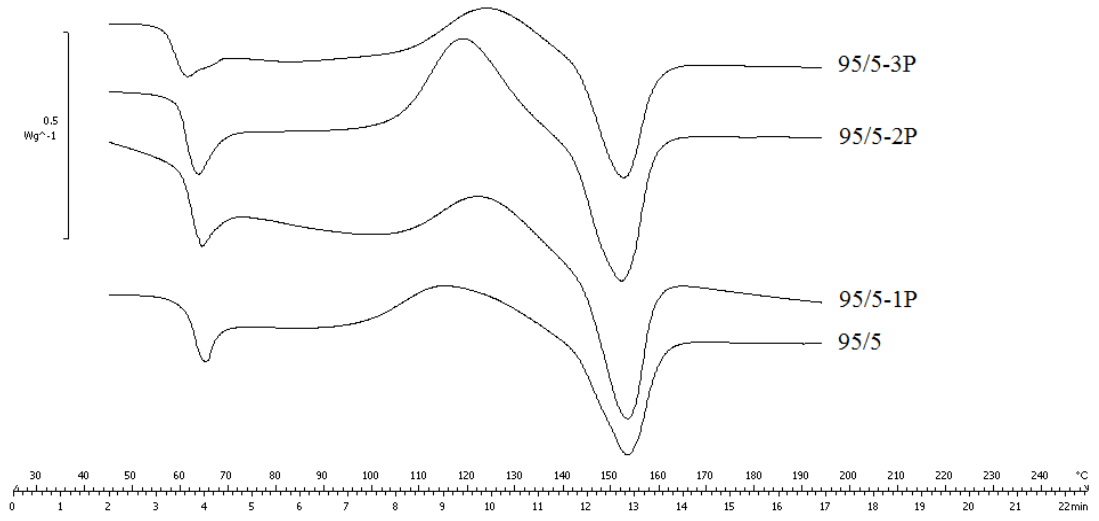
Harman Kodu	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_e (J/g)
PLA	60,01	105,37	18,98	18,9
95/5	60,44	98,21	21,82	15,69
90/10	60,37	95,72	19,66	14,92
85/15	60,63	93,47	16,63	16,22
80/20	60,99	93	22,39	21,97
95/5-1P	60,4	103,89	22,07	18,52
95/5-2P	59,58	103	24,12	24,37
95/5-3P	57,29	103,11	19,16	15,55
90/10-1P	59,78	102,78	18,85	18,62
90/10-2P	59,34	102,66	20,98	18,54
90/10-3P	57,11	100,78	16,75	16,52
85/15-1P	59,65	102,68	19,38	15,91
85/15-2P	58,32	101,9	19,97	13,85
85/15-3P	56,67	101,56	18,41	16,91

Tablo 3.2. PLA/SR harmanlarının ısı özellikleri (devam)

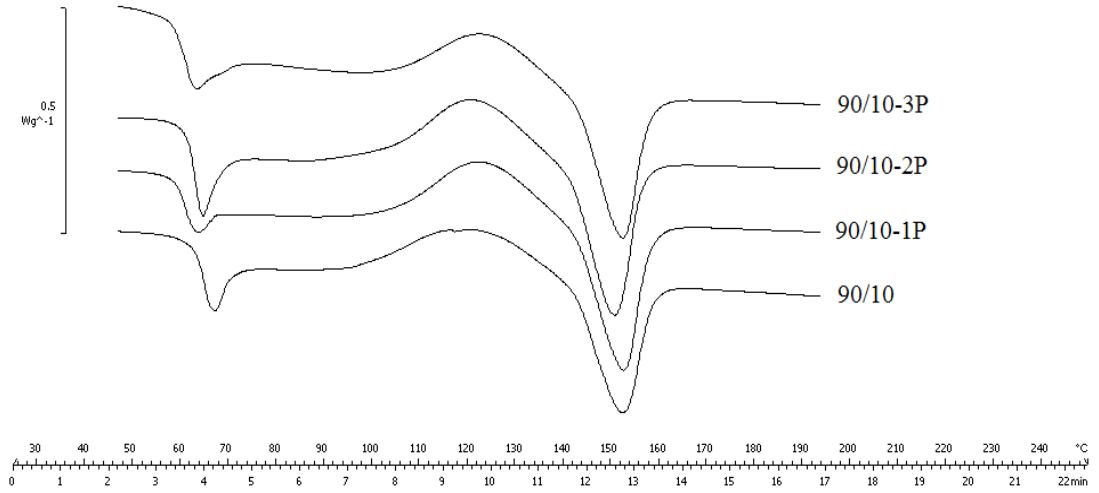
Harman Kodu	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	ΔH _e (J/g)
80/20-1P	59,09	99,82	18,55	13,39
80/20-2P	58,37	98,87	17,86	16,3
80/20-3P	55,66	95,55	15,23	18,76
95/5-1P-T	58,34	103,44	25,35	26,04
95/5-2P-T	56,42	103,14	20,47	18,16
95/5-3P-T	56,04	102,62	22,29	21,12
90/10-1P-T	57,95	102,2	19,68	19,96
90/10-2P-T	57,16	101,97	21,15	20,14
90/10-3P-T	55,95	93,7	18,41	21,11
85/15-1P-T	57,06	103,71	19,68	17,43
85/15-2P-T	56,7	99,12	20,99	17,44
85/15-3P-T	55,36	98,66	15,94	16,47
80/20-1P-T	56,08	96,24	21,05	17
80/20-2P-T	54,7	92,73	16,22	19,32
80/20-3P-T	53,83	88,48	15,71	15,77

Çalışmada kullanılan PLA pelet formunda iken tamamen amorf olmasına rağmen, saf halde işleme sırasında bir miktar kristallenmektedir. Şekil 3.8’de PLA kodu ile verilen termogram, saf halde işleme sonrası elde edilen örnekten çekilmiştir. Şekil 3.8’de ayrıca farklı bileşimlerde PLA/SR harmanlarının önemli ısı geçişlerinin görüldüğü aralıkta DSC termogramları verilmiştir. Şekil 3.8’den görüldüğü gibi SR ile harmanlanması, PLA’nın kristallenme davranışı üzerinde etkilidir. SR, matriste çekirdeklenme ajanı olarak görev almış ve soğuk kristallenme başlangıç sıcaklığını öne çekmiştir.

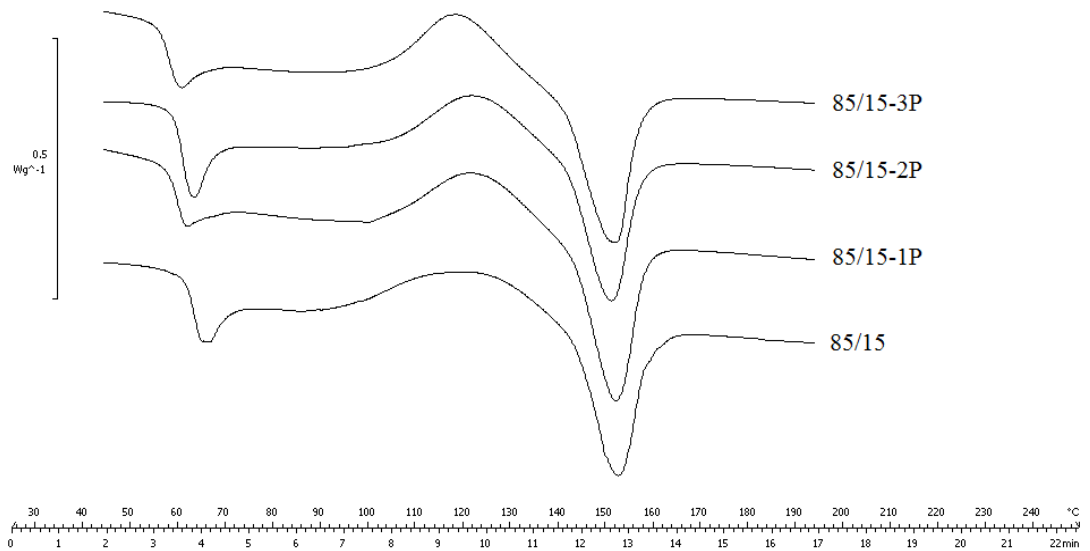
Şekil 3.9-3.12 arasında ise farklı PLA/SR bileşimleri için, üç farklı oranda çaprazbağlayıcı kullanımı durumunda elde edilen harmanların DSC termogramları verilmiştir.



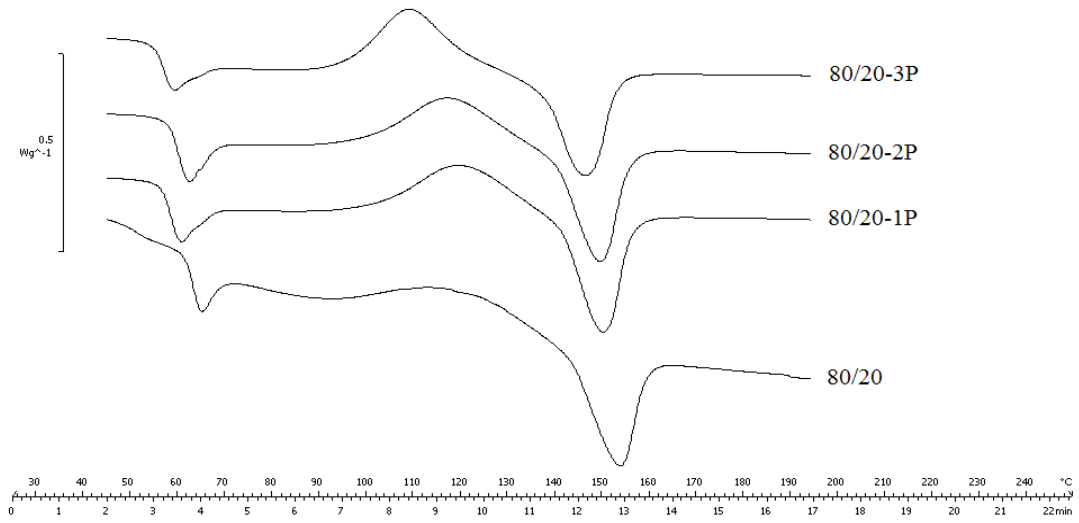
Şekil 3.9. 95/5 harmanlarının farklı peroksit oranları için DSC termogramları



Şekil 3.10. 90/10 harmanlarının farklı peroksit oranları için DSC termogramları



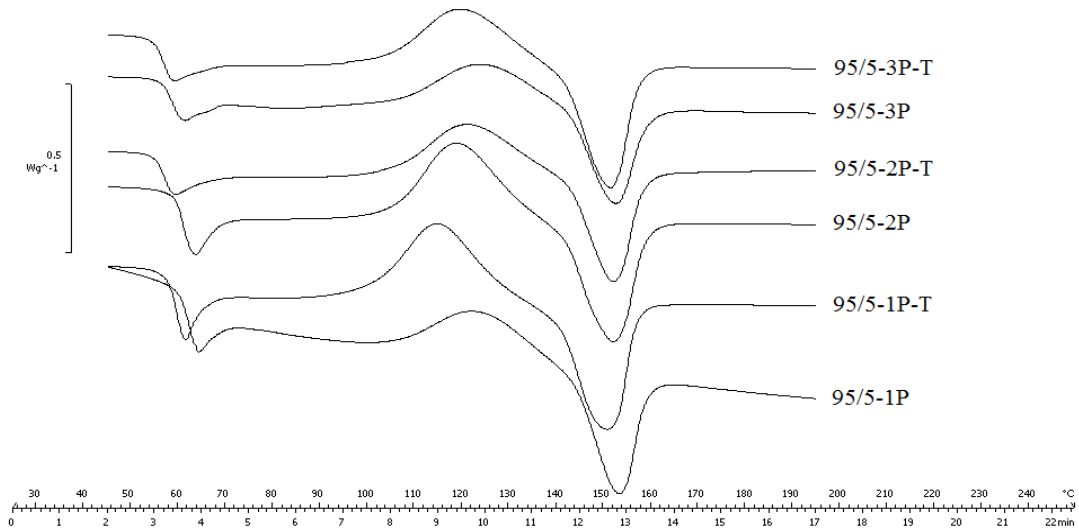
Şekil 3.11. 85/15 harmanlarının farklı peroksit oranları için DSC termogramları



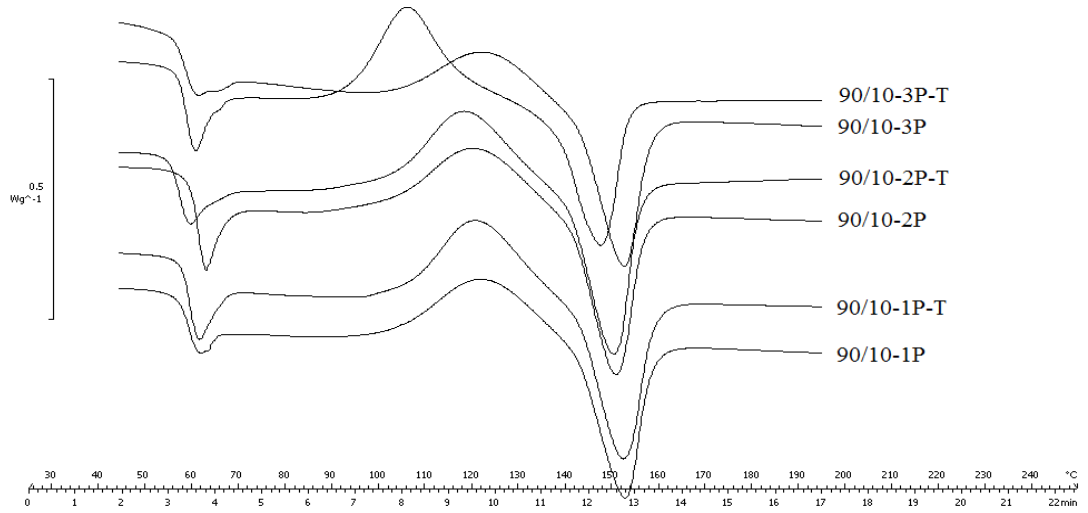
Şekil 3.12. 80/20 harmanlarının farklı peroksit oranları için DSC termogramları

Tablo 3.2’de de görüldüğü gibi çaprazbağlama, tüm bileşimler için harmanların T_g değerlerini sistematik bir şekilde düşürmektedir. Kristallenme davranışları incelendiğinde, çaprazbağlanmanın her PLA/SR oranı için harmanların soğuk kristallenme başlangıcını daha düşük sıcaklıklara taşıdığı görülmektedir. Bununla birlikte peroksit miktarındaki artış, bu etkiyi daha belirgin hale getirmektedir.

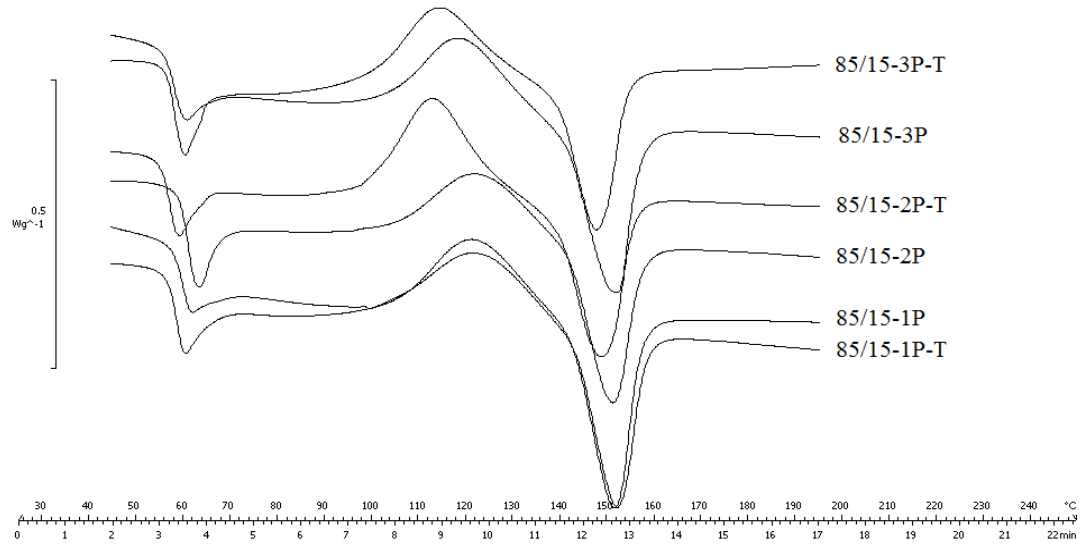
Şekil 3.13-16 arasında, TAC varlığında üretilen harmanların DSC termogramları, aynı harman bileşimleri için TAC olmaksızın üretilen harmanlar ile birlikte verilmiştir. Burada göze çarpan en önemli bulgu, TAC varlığında harmanların T_g değerlerinin belirgin şekilde azalmasıdır. Bu durum, TAC’ın PLA ve SR matrislerinin çaprazbağlama ile uyumlaştırma veriminin artışına bağlanabilir.



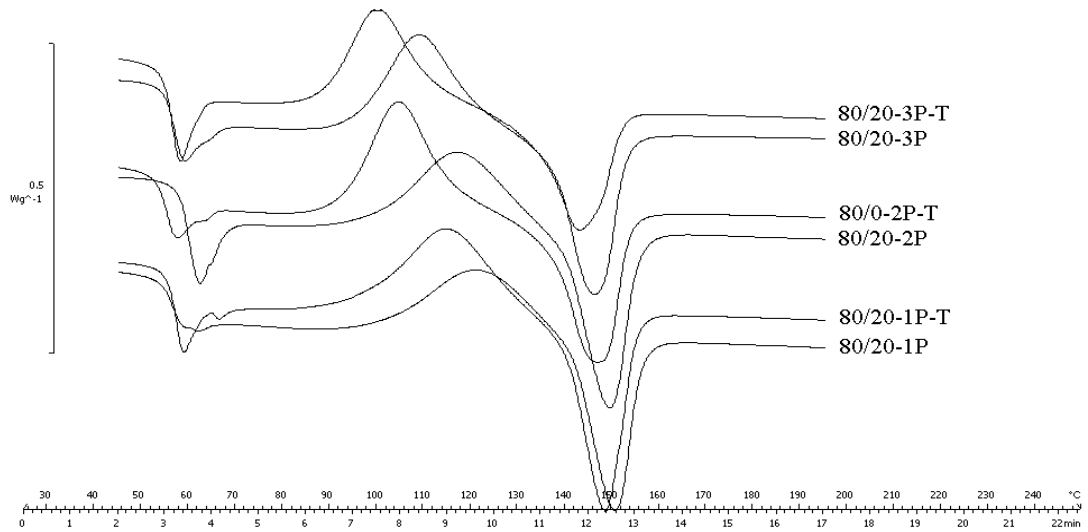
Şekil 3.13. 95/5 harmanlarının farklı TAC oranları için DSC termogramları



Şekil 3.14. 90/10 harmanlarının farklı TAC oranları için DSC termogramları



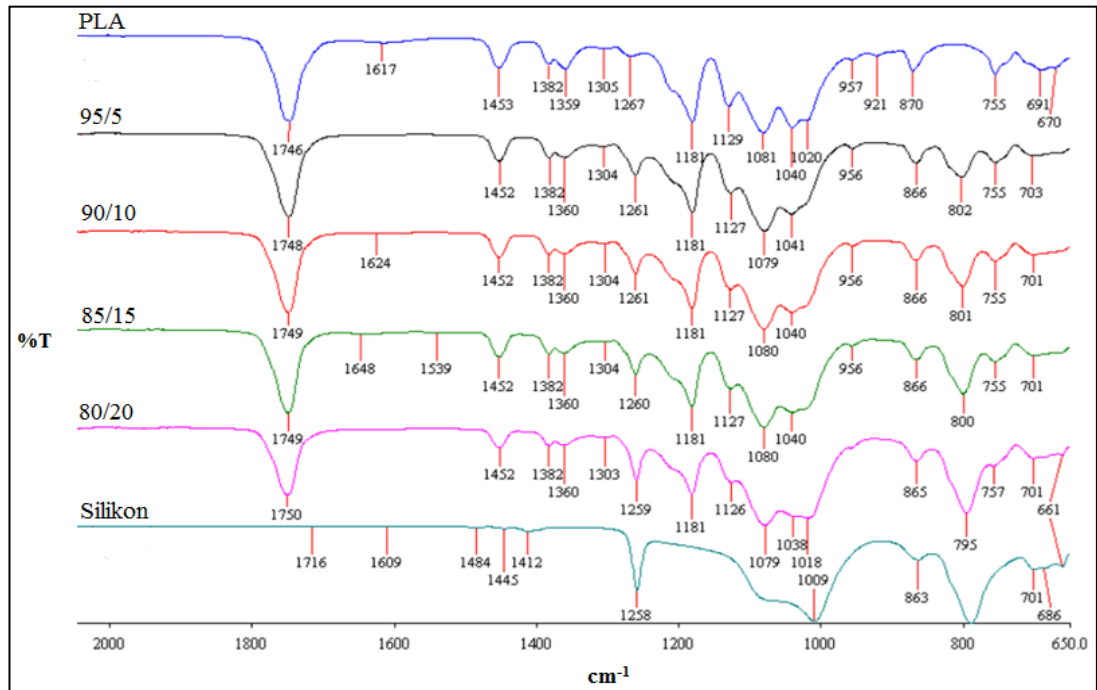
Şekil 3.15. 85/15 harmanlarının farklı TAC oranları için DSC termogramları



Şekil 3.16. 80/20 harmanlarının farklı TAC oranları için DSC termogramları

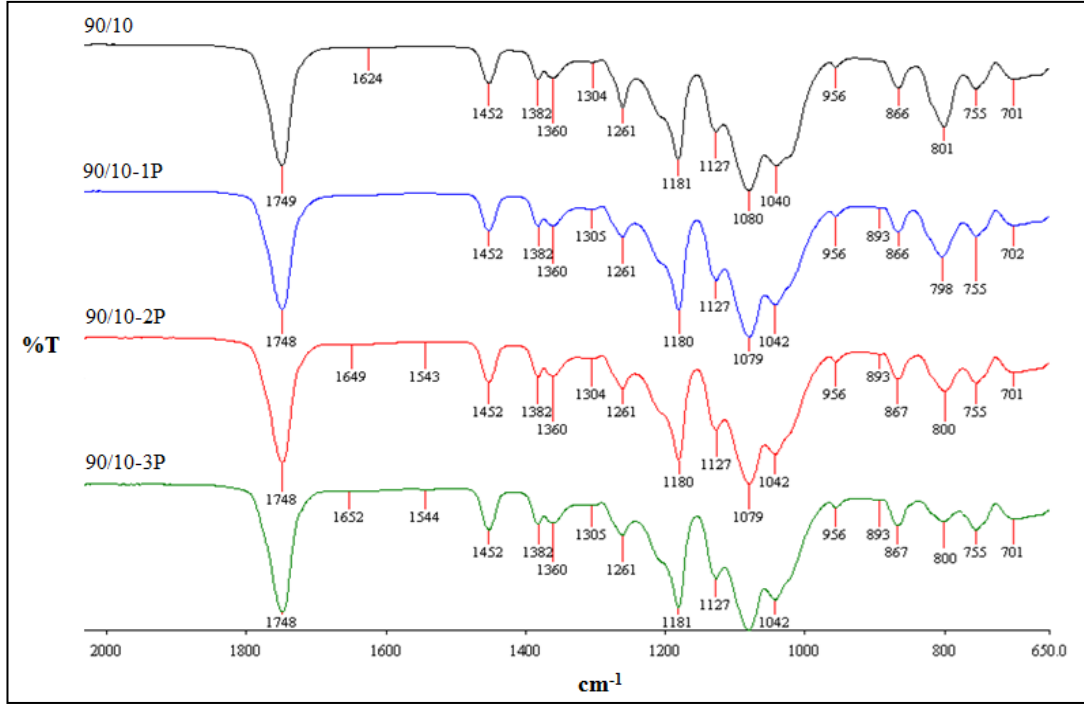
3.3. PLA/SR Harmanlarının Yapısal Özellikleri

Bu bölümde, seçilen bazı harman bileşimleri için olası yapısal farklılıklar incelenmiştir. Şekil 3.17’de PLA, silikon kauçuk ve çaprazbağlanmamış PLA/SR harmanlarının FTIR spektrumları verilmiştir. Şekil 3.17 incelendiğinde, PLA’da bulunmayıp SR’de bulunan 800 cm^{-1} dalga boyundaki Si-C gerilme pikinin, PLA/SR harmanlarında bulunması ve harmandaki SR miktarı arttıkça pik alanının sistematik bir şekilde artması, incelenen malzemelerin bileşimlerinin yüzeylerinde farklılık göstermediğini işaret etmektedir ve olumlu bir bulgudur.

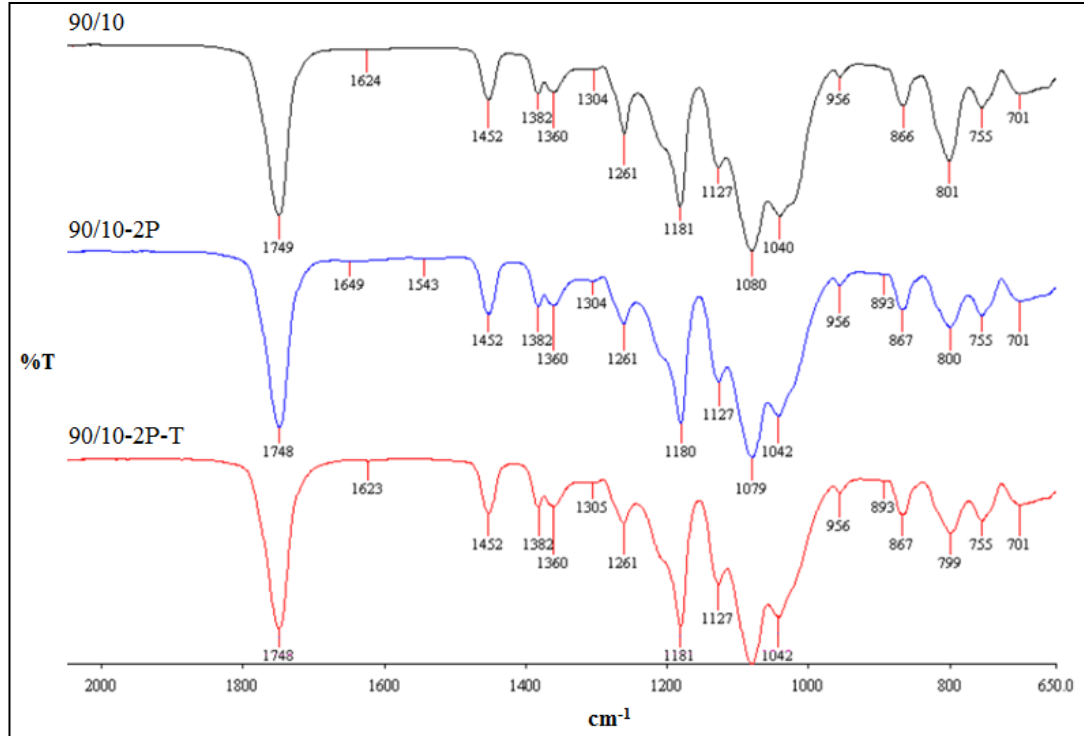


Şekil 3.17. PLA/SR harmanlarının FTIR spektrumları

Şekil 3.18 ve 3.19’da sırasıyla, 90/10 bileşimi için farklı oranlarda peroksitle kullanımı ve tek bir peroksit oranı için TAC kullanımı durumunda elde edilen malzemelerin FTIR spektrumları verilmiştir. Spektrumlardan yola çıkılarak çaprazbağlanma ile ilgili bir yorum yapılabilmenin olanaklı olmadığı görülmüştür. .



Şekil 3.18. 90/10 harmanlarının farklı peroksit oranları için FTIR spektrumları

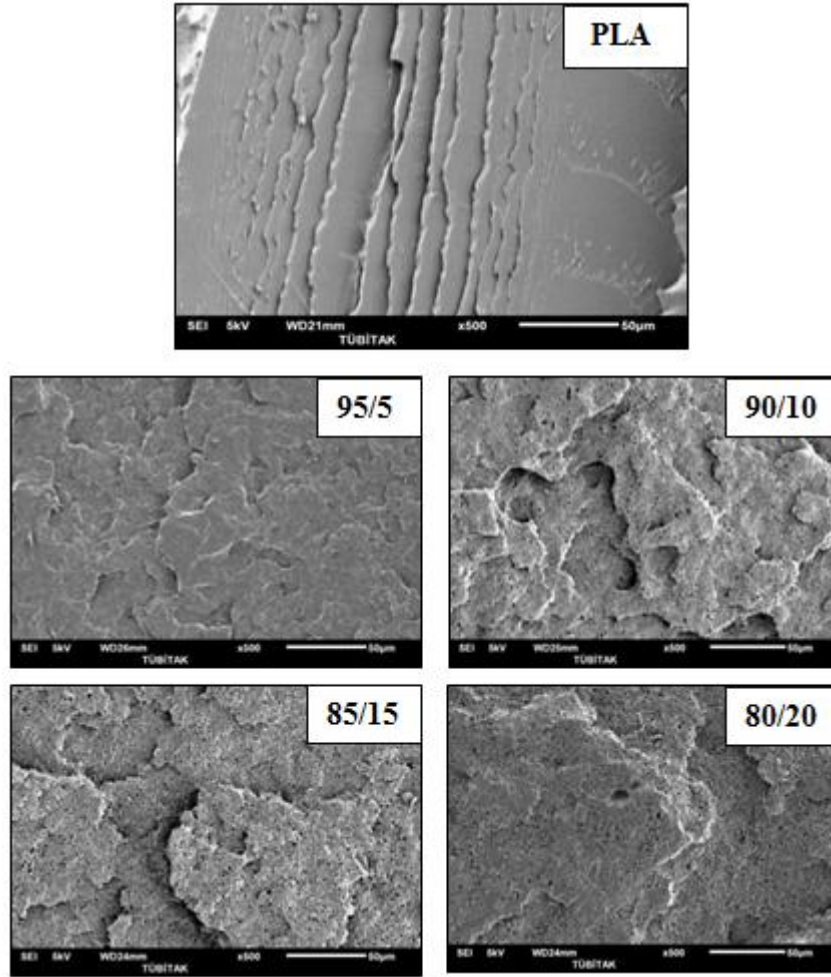


Şekil 3.19. 90/10 harmanlarına peroksit ve TAC etkisi

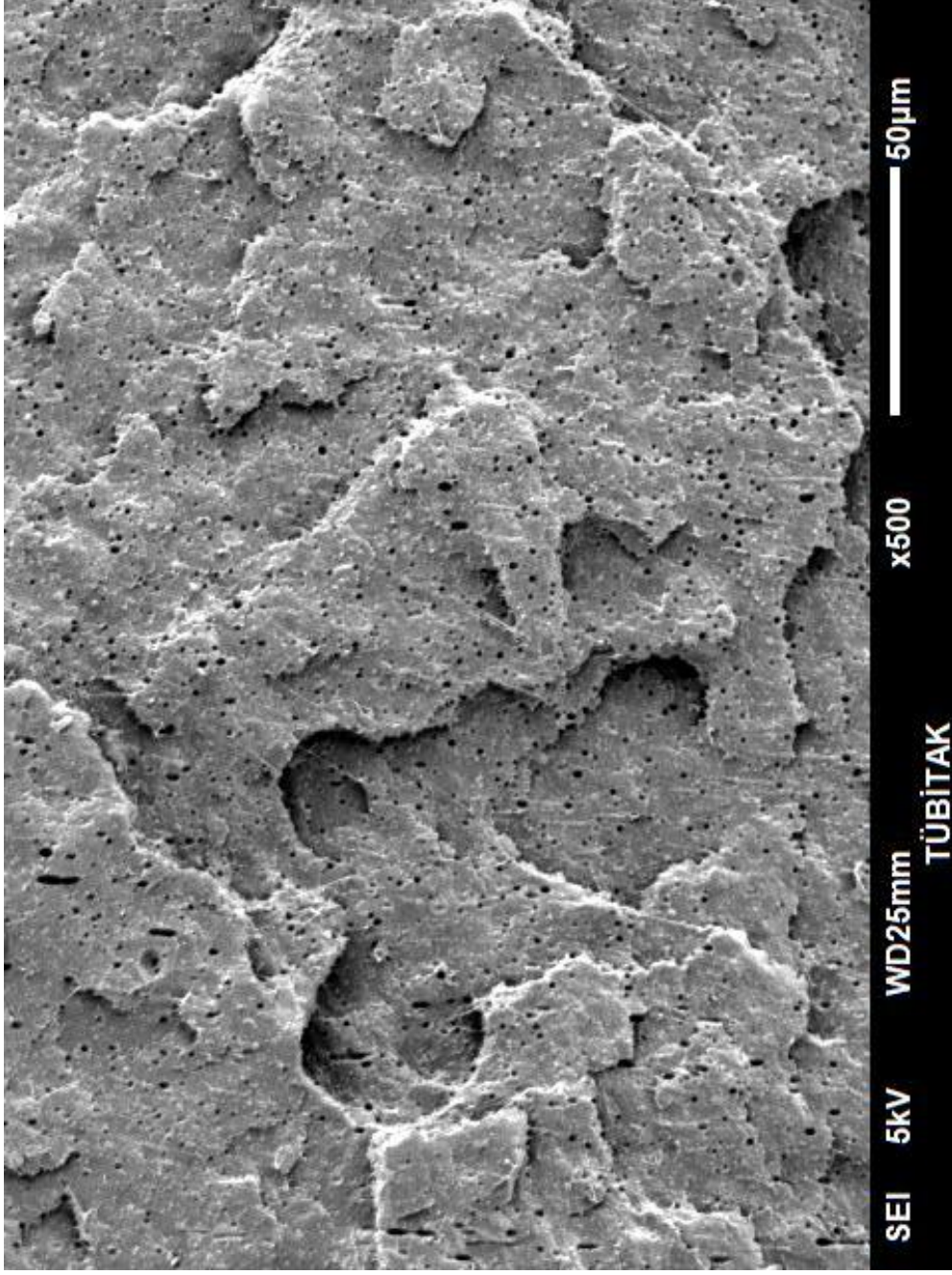
3.4. PLA/SR Harmanlarının Morfolojik Özellikleri

Şekil 3.20’de saf PLA ve farklı oranlarda SR içeren PLA/SR harmanlarının x500 büyütme ile SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden, saf PLA’nın darbe

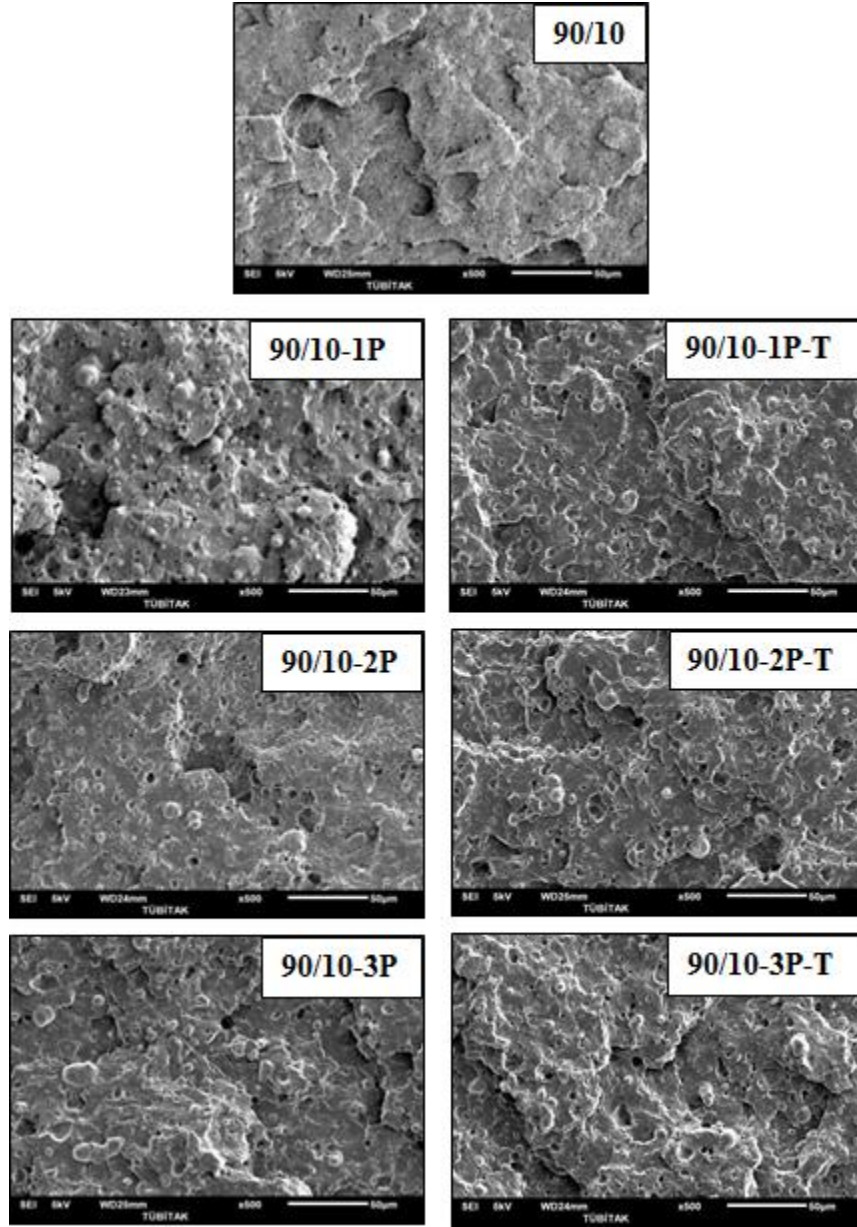
karşısında oldukça gevrek bir kırılma gösterdiği ve silikon ilavesiyle bu durumun sünek kırılmaya çevrildiği görülmektedir. SR içeren harmanlarda görülen boşluklar, kırılma sırasında SR parçacıklarının yerinden çıkmasıyla oluşan boşluklardır ve yaklaşık 1 μm boyutundadırlar (Şekil 3.21). Boşluk boyutlarının oldukça küçük oluşu, matriste uygun bir dağılmanın elde edilebildiğine işaret etmektedir. Sadece SR varlığında gözlenen boşluklu yapı, kırılmanın ağırlıklı olarak SR faz tarafından karşılandığını düşündürmektedir.



Şekil 3.20. SR'nin saf PLA'nın morfolojisine etkisi



Şekil 3.21. 90/10 harmanının SEM görüntüsü



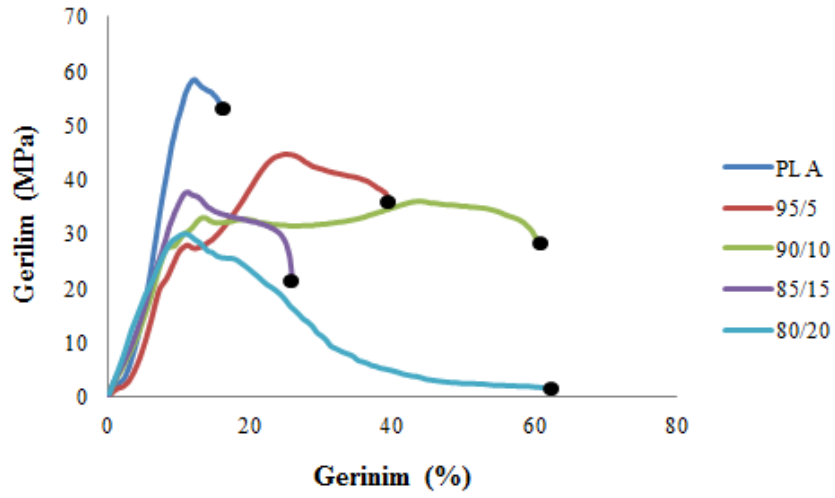
Şekil 3.22. Çaprazbağlanmanın ve koajanın 90/10 harmanlarına etkisi

Şekil 3.22’de 90/10 bileşimi için farklı peroksit miktarları ve TAC varlığında çaprazbağlanma sonucu elde edilen malzemelerin kırılma yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir. Burada, peroksit kullanımında sadece silikon varlığında görülen boşluklu yapının azalmasından, matris içinde silikonun hareket kabiliyetinin kısıtlandığı sonucu akla gelmektedir. TAC varlığında ise, malzeme morfolojisi üzerinde gözle görünür bir fark oluşmamıştır.

3.5. PLA/SR Harmanlarının Mekanik Özellikleri

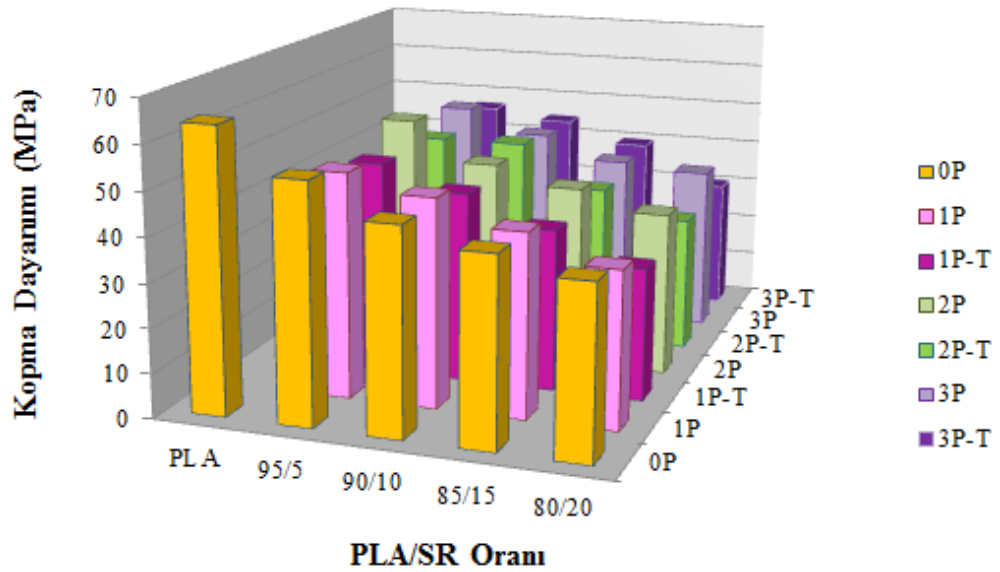
3.5.1. Harmanların çekme testi sırasındaki davranışları

Şekil 3.23'te artan SR oranları için elde edilen örnek gerilim-gerinim eğrileri verilmiştir. SR içeren örneklerde uzama davranışının farklılığı nedeniyle, mekanik dayanımı ifade etmek amacıyla örneklerin koptuğu andaki dayanım değerleri kıyaslanmış ve bu değerler Şekil 3.23'te nokta şeklinde belirtilmiştir.



Şekil 3.23. Artan SR oranları için elde edilen örnek gerilim-gerinim eğrileri

Artan SR miktarlarında ve farklı çaprazbağlayıcı oranları için kopma dayanımları ise Şekil 3.24'te karşılaştırılmıştır.



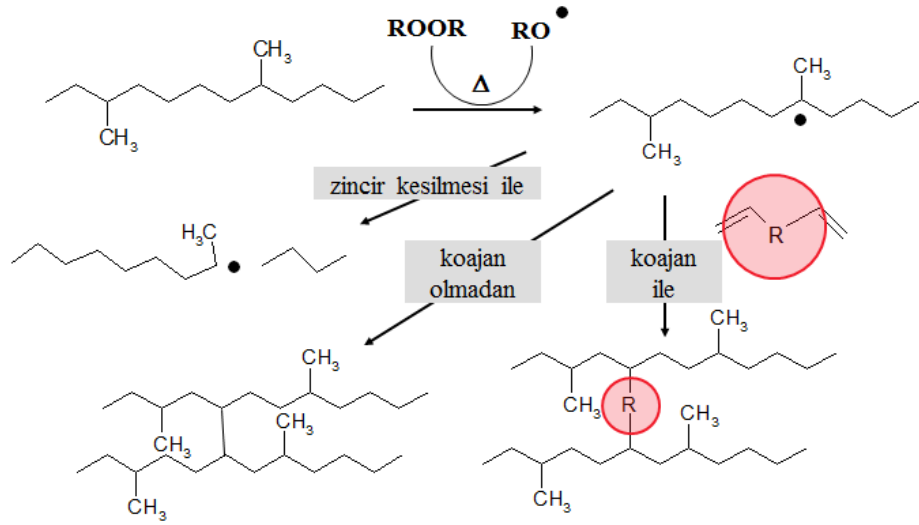
Şekil 3.24. PLA/SR harmanlarının kopma dayanımları

Saf PLA'nın kopma dayanımı değeri 61 MPa'dır, çaprazbağlanarak ve çaprazbağlanmadan elde edilen tüm PLA/SR harmanların kopma dayanımı değerlerinde saf PLA'ya göre daha düşüktür. Kopma dayanımındaki bu düşüş, saf PLA'ya eklenen silikon kauçuğun bir elastomer olması ve elastomerlerin özellikle dolgusuz iken plastiklere kıyasla düşük kopma dayanımına sahip olması nedeniyle beklenen bir durumdur [73]. PLA/SR harmanlarının kopma dayanımları kendi aralarında karşılaştırılırsa, saf PLA'ya göre daha düşük kopma dayanımına sahip SR'nin harman içindeki miktarı arttıkça, harmanın kopma dayanımı değerlerindeki düşüş anlaşıldır.

Ayrıca polimer harmanlarında, kopma dayanımı düşük olan bileşene göre daha iyi bir kopma dayanımı değerinin elde edilebilmesi için sistemi oluşturan fazlar arasındaki uyumluluğun iyi olması ve böylelikle fazlar arası yük transferinin sağlanabilmesi önemlidir [34]. Polimer harmanlamada bileşenlerin çaprazbağlanarak uyumluluğunu arttırmaya yönelik yapılan pek çok çalışma bulunmaktadır [58, 59, 74, 75]. Bu çalışmada, uyumsuz olarak bilinen PLA ve SR'yi çaprazbağlayarak kopma dayanımları arttırılmaya çalışılmıştır. Bununla birlikte, çaprazbağlama ile harmanların kopma dayanımındaki düşüş bir miktar azaltılabilse de tamamen ortadan kaldırılamamıştır.

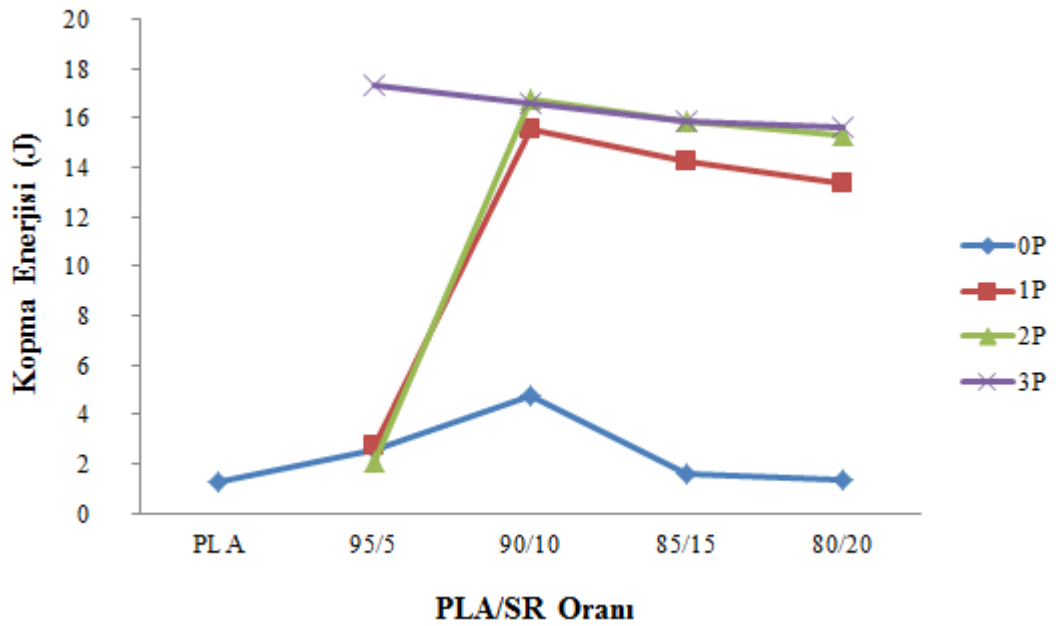
TAC, özellikle C-C ana zinciri üzerinden yürüyen çaprazbağlanma tepkimelerinde, çaprazbağlanan iki zincir arasında köprü vazifesi gören bir koajandır. TAC varlığında gerçekleştirilen çaprazbağlanma sonucu daha esnek, kopma ve darbe dayanımları daha yüksek bir malzeme elde edilebilir. Bununla birlikte koajan varlığında gerçekleştirilen çaprazbağlanma tepkimeleri, koajanın parçalanma adımı dolayısıyla daha geç başlar. TAC'ın tepkime mekanizmasına bir örnek olarak doymuş bir polimerin koajan varlığında peroksit ile çaprazbağlanması şematik olarak Şekil 3.25'te verilmiştir.

Bu çalışmada, TAC kullanımı harmanların kopma dayanımı değerlerini beklediği şekilde olumlu etkilememiştir. Bunun nedeninin, çalışma koşullarında oluşabilecek toplam çaprazbağ miktarını azaltması olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.25. Doymuş bir polimerin koajan kullanılarak peroksitle çaprazbağlanması

Artan SR miktarlarında ve farklı çaprazbağlayıcı oranları için kopma enerjisi değerleri Şekil 3.26’da verilmiştir.



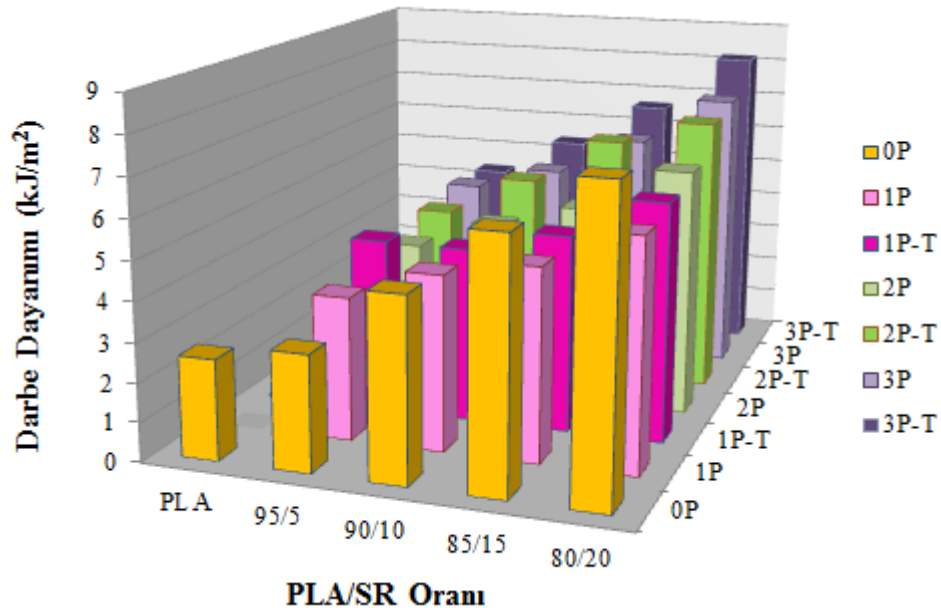
Şekil 3.26. PLA/SR harmanlarının kopma enerjileri

Kopma enerjisi, çekme testi esnasında, örneği koparmak için harcanan enerjidir. PLA/SR harmanlarının kopma enerjileri, çalışmada kullanılan çekme cihazında bulunan paket program yardımı ile örneklerin kuvvet-deformasyon eğrilerinin altında kalan alandan hesaplanmıştır. Kopma enerjileri malzemenin tokluğu ile doğru orantılıdır.

Harmanların kopma enerjileri incelendiğinde, %10 ve üzeri silikon içeren harmanların düşük oranda çaprazbağlanması durumunda dahi PLA'nın kopma enerjisi (125 J) en az 5 katına çıkmaktadır. Düşük çaprazbağlayıcı kullanıldığında, %5 SR içeren harmanlar için bu keskin artışın gözlenememesi, çaprazbağlanma tepkimesinin SR üzerinden yürümesi, dolayısıyla düşük SR oranlarında çaprazbağlanmanın hedeflenen düzeyden daha düşük olmasına bağlanabilir. Yeterli peroksit kullanımında ise %5 SR varlığının dahi kopma enerjisini en az 13 kat arttırabildiği görülmüştür.

3.5.2. Harmanların darbe testi sırasındaki davranışları

PLA/SR harmanlarının Izod darbe dayanımı değerlerinin DCP ve TAC kullanılarak ve kullanılmaksızın SR ile değişimi Şekil 3.27'de verilmiştir.



Şekil 3.27. PLA/SR harmanlarının darbe dayanımları

Saf PLA'nın darbe dayanımının $2,56 \text{ kJ/m}^2$ olduğu göz önünde bulundurularak SR varlığının, PLA'nın darbe dayanımını önemli ölçüde ve sistematik şekilde arttırdığı gözlenmiştir. Bu artış, SR'ın matriste darbe absorplayıcı olarak davranmasına bağlanmaktadır. Kırılgan yapıdaki termoplastiklerin toklaştırılmasında kauçuklardan yararlanılması en bilindik yöntemdir. Burada SR'ın PLA'yı takviye mekanizması kavitasyon (cavitation theory) ve kayma sünmesi teorileri (shear-yielding theory) ile açıklanabilir [76]. Kavitasyon teorisine göre, kırılgan bir polimerin kauçuk ile

tokluğunun artışı bu iki bileşenin Young Modülleri arasındaki farka dayandırılmaktadır. Malzeme mekanik etkiye maruz kaldığında, termoplastik faz içerisinde dağıtılmış kauçuk fazda gerçekleşen yer değiştirme hareketi malzemede mikro boyutta boşluklar meydana getirir. Bu boşluklar enerji, bir başka deyişle darbe absorblayıcı olarak görev alırlar. Kayma sünmesi teorisine göre ise, termoplastik faz içerisinde dağıtılan kauçuk kökenli katkılar, bir dış etki varlığında, malzemeye etkiyen enerjiyi mikro boyutta şekil değiştirerek karşılamaya yararlar. SEM analizlerinde, SR'nin harman içinde oldukça küçük boyutta ve homojen bir şekilde dağılım gösterdiği görülmüştür. Küçük tane boyutu ve homojen dağılım sayesinde, elastomer ile toklaştırılmış mühendislik termoplastiklerinin darbe dayanımı değerlerinin pozitif yönde geliştiği ayrıca birçok araştırmacı tarafından da gösterilmiştir [55, 59, 66].

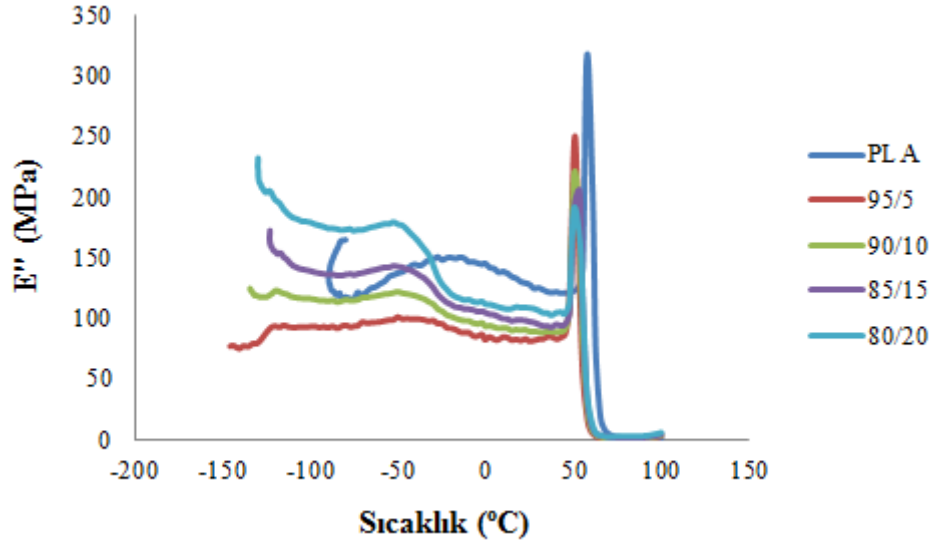
Harmanların darbe dayanımı değerleri incelendiğinde, çaprazbağlanmanın darbe dayanımına olumlu bir etkisi gözlenememiştir. Bunun sebebi olarak, SR'nin matris içerisinde çaprazbağlanarak arayüzeyde daha fazla tutunduğu, darbe sırasında şekil değiştirme yeteneğinin kısıtlanması ve dolayısıyla darbe absorplama yeteneğinin azalması gösterilebilir.

TAC varlığında çaprazbağlanmış harmanların darbe sırasındaki davranışları incelendiğinde ise, TAC kullanılmadan çaprazbağlanan harmanlara göre daha yüksek darbe dayanımı değerleri elde edilmiştir. Bu durum, TAC varlığında oluşan nispeten uzun çaprazbağların, malzemenin elastikiyetini olumlu yönde etkilemesi ile açıklanabilir.

3.6. PLA/SR Harmanlarının Dinamik Mekanik Özellikleri

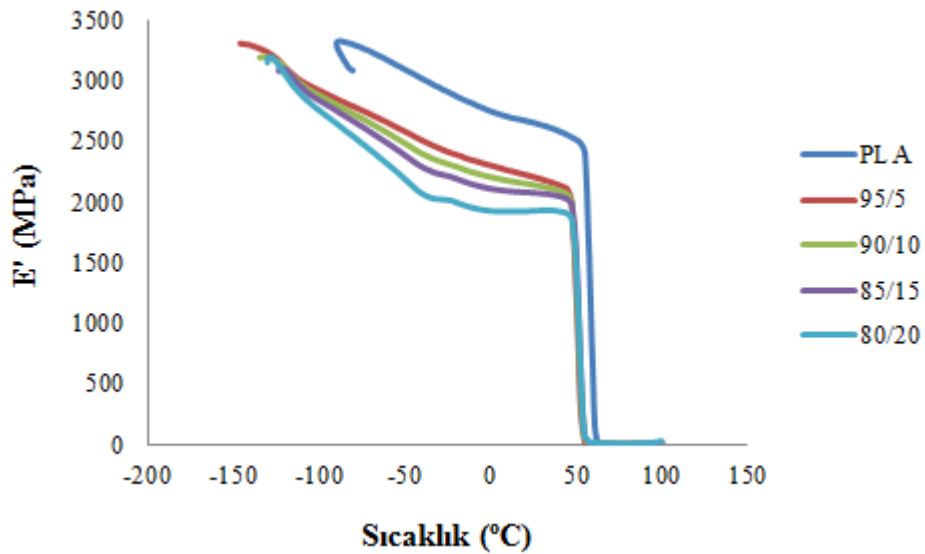
Şekil 3.28 ve Şekil 3.29'da sırasıyla, PLA/SR harmanlarının kayıp modül ve depo modülü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi verilmiştir. Kayıp modül eğrileri incelendiğinde, saf PLA eğrisinde tek durulma (relaxation) piki görülmüştür. Harmanlarda ise biri -120 °C'de diğeri 50 °C'de olmak üzere iki farklı pik gözlenmiştir. İki farklı T_g değerinin gözlenmesi, iki fazlı sistemlerin tipik bir özelliğidir. Bu durum, iki bileşenin moleküler boyutta karışabilir olmadığını (immiscible) göstermektedir. Şekil 3.28'de PLA'ya ait T_g değerlerinin harman içindeki SR oranının artması ile birlikte SR'nin T_g değerine doğru kaydığı

gözlenmektedir. Bu sonuç, Bölüm 3.3'te verilen ısı analiz sonuçlarını destekler niteliktedir ve PLA ile SR arasında beklenen katı faz uyumunun (compatibility) elde edildiğini işaret etmektedir. SR'nin T_g değerinde beklenen artış ise test koşullarında net olarak gözlenememiştir.



Şekil 3.28. PLA/SR harmanlarının kayıp modül eğrileri

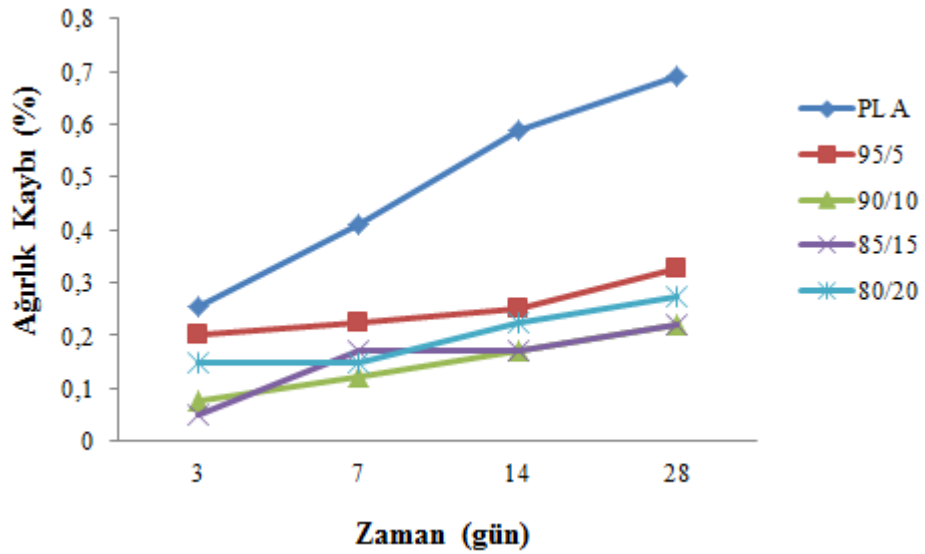
PLA/SR harmanlarının depo modülü değerleri sıcaklık artışıyla azalmıştır (Şekil 3.29). Bu azalma, harman içerisindeki SR oranı ile ilişkilidir ve malzemenin elastikiyetinin artmasının bir sonucudur. Harmanların T_g değerlerindeki sistematik değişim, depo modülü grafiklerinde de görülmektedir.



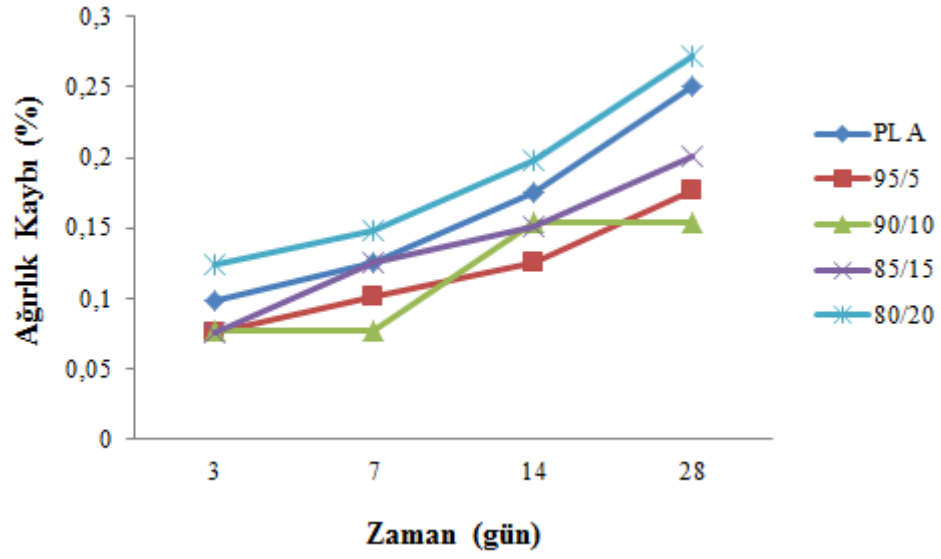
Şekil 3.29. PLA/SR harmanlarının depo modülü eğrileri

3.7. PLA/SR Harmanlarının Enzimle Bozunması

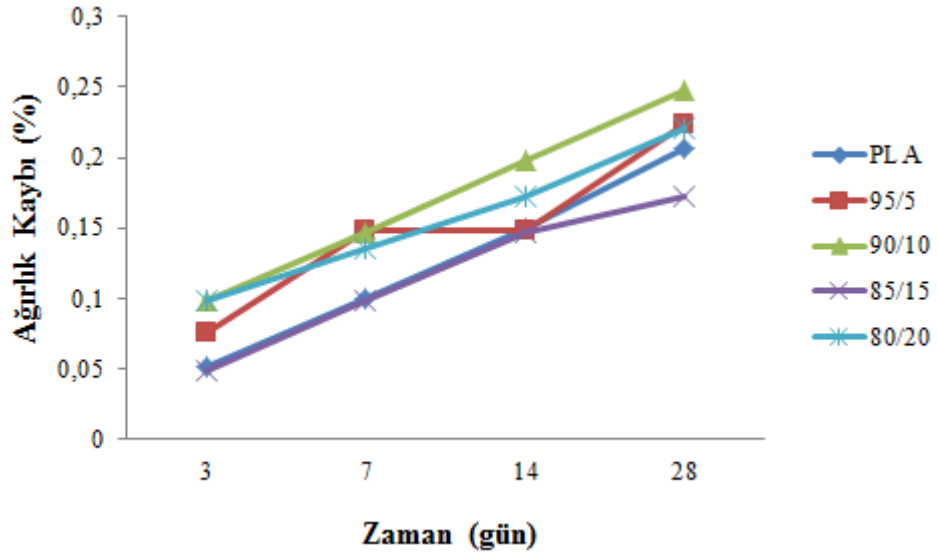
Şekil 3.30, 3.31 ve 3.32’de sırasıyla Lipozyme TL100L, Lipozyme CALB L ve Palatase 20000L enzimleri ile hazırlanmış çözeltilerde bekletilen PLA/SR harmanlarının enzimle bozunma grafikleri verilmiştir. Grafikte SR miktarının, PLA’nın enzimle bozunmasına etkisi incelenmiştir. Seçilen 3 farklı lipaz enziminin etkinliğini değerlendirmek üzere, öncelikle çaprazbağlanmamış harmanlar, her 3 enzim çözeltisinde de bekletilmiştir. PLA’nın bozunmasında en yüksek aktivitenin Lipozyme TL100L enziminde elde edildiği görüldükten sonra, çaprazbağlı harmanların bozunması bu enzim varlığında incelenmiştir. Şekil 3.30’da saf PLA’nın ve harmanların bozunmalarının zamanla arttığı görülmüştür. Harmanların bozunmasının saf PLA’nın bozunmasından daha az olması, silikonun biyobozunur olmaması sebebiyle beklenen bir durumdur. SR ilavesiyle, PLA’nın matris içerisindeki ağırlık kesri azaldıkça, harmandaki ağırlık kaybı da doğal olarak azalmıştır. SR varlığında bozunmanın daha az olmasının bir nedeni de SR’nin hidrofobik karakterinin örneğin yeterince ıslanamamasına yol açmasıdır. Fakat bu azalma SR’nin PLA’nın biyobozunurluğunu azalttığı ölçüden daha yüksektir. PLA/SR harmanlarının diğer enzimlerle hazırlanan çözeltilerdeki bozunmaları incelendiğinde ise, çözünürlük ve aktivite farkı sebebiyle sistematik bir değişim gözlenememiştir.



Şekil 3.30. Lipozyme TL100L enzimi ile PLA/SR harmanlarının bozunmasına SR etkisi

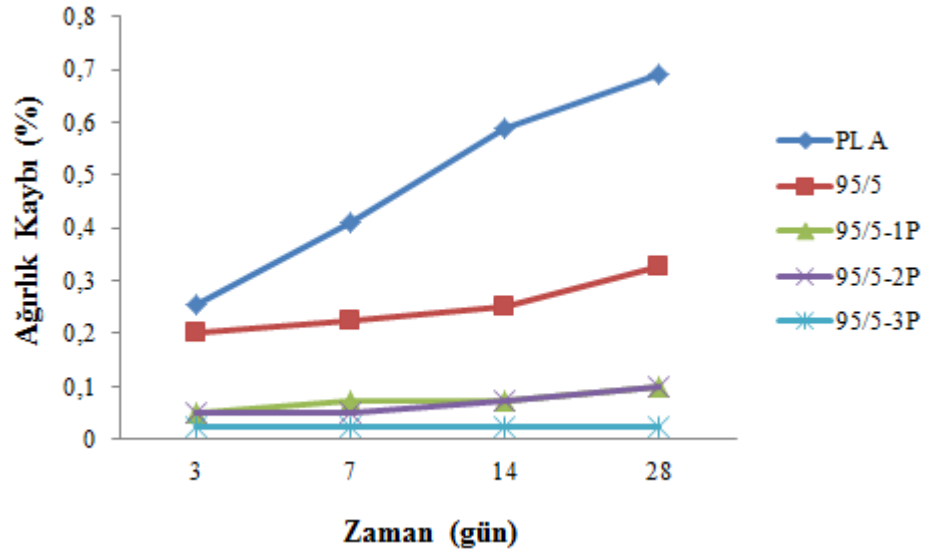


Şekil 3.31. Lipozyme CALB L enzimi ile PLA/SR harmanlarının bozunmasına SR etkisi

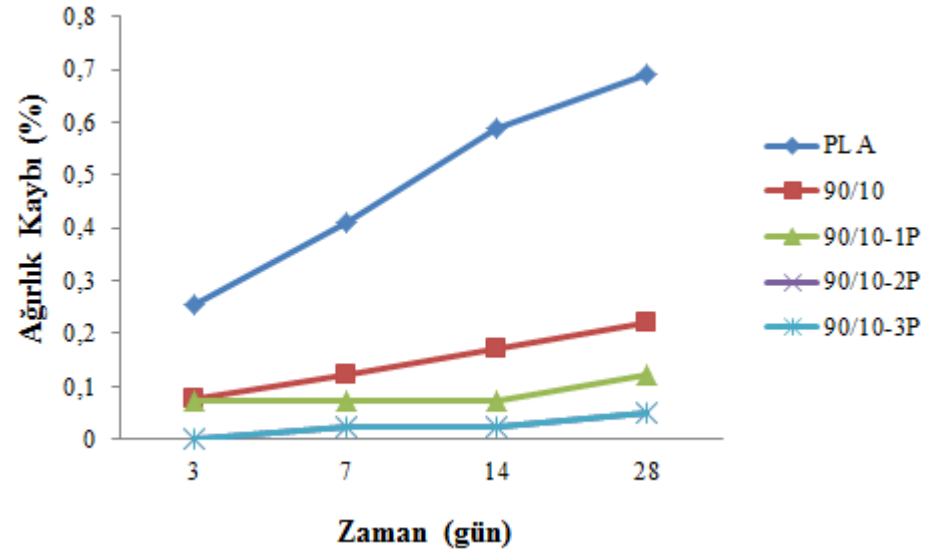


Şekil 3.32. Palatase 20000L enzimi ile PLA/SR harmanlarının bozunmasına SR etkisi

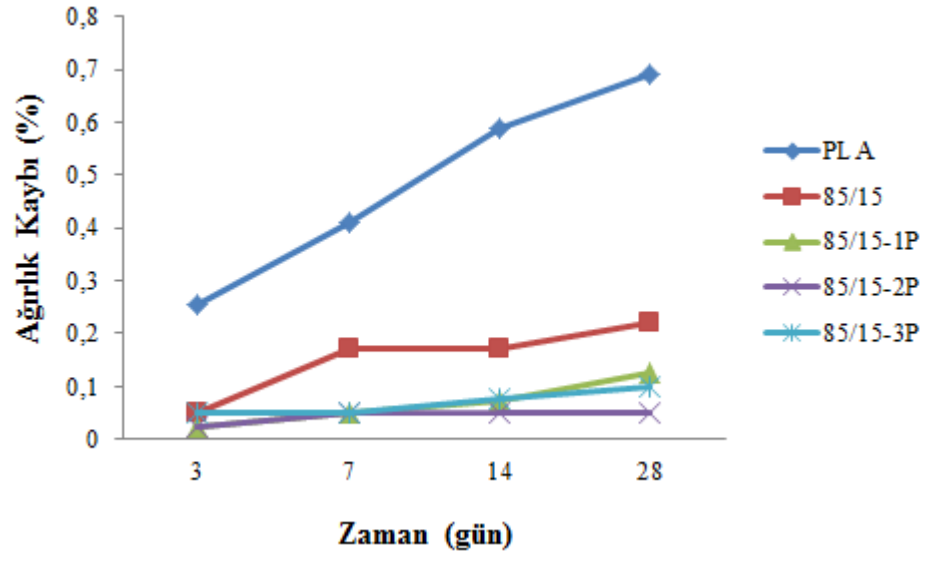
Şekil 3.33-3.36 arasında tüm PLA/SR harmanlarının Lipozyme TL100L enzimi varlığında bozunmasına çaprazbağlanmanın etkisi incelenmiştir. Şekillerden SR varlığında PLA'nın enzimle bozunmasının peroksit varlığında daha da azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi matriste çaprazbağlanan SR'nin PLA hareketliliğini kısıtlaması ve böylece bozunma hızını azaltması olarak açıklanabilir.



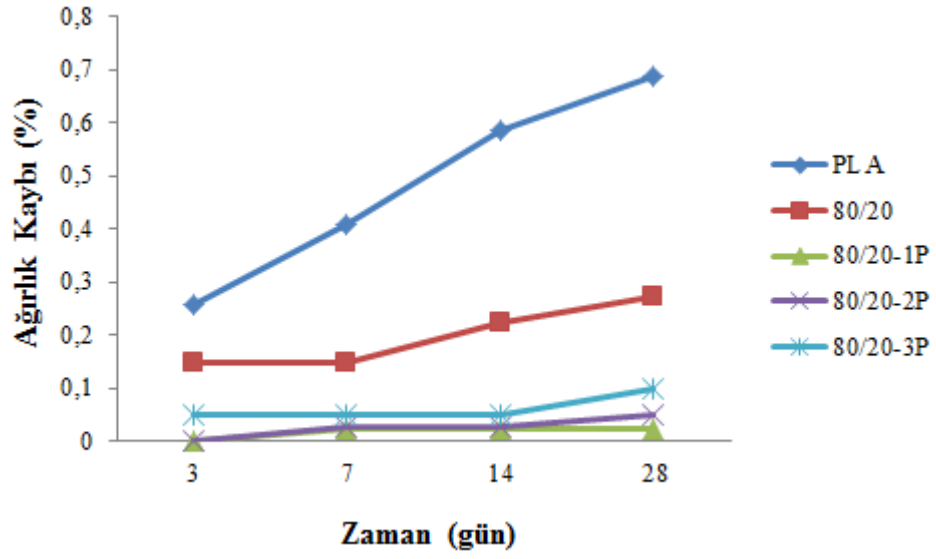
Şekil 3.33. Lipozyme TL100L enzimi ile 95/5 harmanlarının bozunmasına peroksit etkisi



Şekil 3.34. Lipozyme TL100L enzimi ile 90/10 harmanlarının bozunmasına peroksit etkisi



Şekil 3.35. Lipozyme TL100L enzimi ile 85/15 harmanlarının bozunmasına peroksit etkisi



Şekil 3.36. Lipozyme TL100L enzimi ile 80/20 harmanlarının bozunmasına peroksit etkisi

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada poli(laktik asit) (PLA)'nın silikon kauçuk (SR) ile harmanlanması yoluyla, tokluğu ve darbe dayanımı yüksek alternatif biyomalzeme elde etmek amaçlanmıştır. SR'yi PLA matriste çaprazbağlayarak ve çaprazbağlamaksızın PLA/SR harmanları üretilmiştir; SR'nin, çaprazbağlamanın ve koajan varlığının PLA'nın mekanik, dinamik-mekanik ve ısı özelliklerine, darbe dayanımına, enzimle bozunma hızına, yüzey enerjisi ve morfolojisine etkisi sistematik bir şekilde incelenmiştir.

Harman hazırlama esnasında zamana bağlı olarak düşey kuvvet değerlerindeki değişim incelendiğinde, SR ilavesinin PLA'nın karıştırma sırasındaki akışkanlığını arttırdığı görülmüştür. Peroksit varlığında ise düşey kuvvetin arttığı, harman içindeki silikon miktarının yükselmesiyle bu artışın daha da belirgin olduğu görülmüştür. Bu bulgu, SR'nin PLA matris içerisinde çaprazbağlanabildiği hakkında ipucu vermiştir.

SR, matriste çekirdeklenme ajanı olarak görev alarak kristallenme başlangıç sıcaklığını öne çekmiştir. Bu etki, çaprazbağlama ile daha belirgin olmaktadır. Koajan varlığında çaprazbağlamayla harmanların T_g değerleri önemli ölçüde azalmıştır.

Saf PLA'nın darbe karşısında gevrek kırılma davranışı SR ilavesiyle sünek kırılmaya çevrilmiştir. SR içeren harmanlarda görülen yaklaşık 1 μ m boyutundaki boşluklar kırılma sırasında SR parçacıklarının yerinden çıkmasıyla oluşan boşluklardır ve boşluk boyutlarının oldukça küçük oluşu, matriste uygun bir dağılmanın elde edilebildiğini göstermiştir. Çaprazbağlama durumunda, sadece silikon varlığında görülen boşluklu yapının azalmasından silikonun matriste çaprazbağlandığı bulgusu desteklenmektedir. Koajan varlığında ise, malzeme morfolojisinde gözle görünür bir fark oluşmamıştır.

Çaprazbağlanmamış PLA/SR harmanlarında, PLA'ya göre daha düşük kopma dayanımına sahip SR'nin harman içindeki oranı arttıkça, kopma dayanımı

değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Uyumsuz olarak bilinen PLA ve SR'yi çaprazbağlayarak kopma dayanımları arttırılmaya çalışılmıştır. Bu yolla kopma dayanımındaki düşüş bir miktar azaltılabilse de tamamen ortadan kaldırılamamıştır. Koajan olarak kullanılan TAC'ın da harmanların kopma dayanımı değerlerine olumlu bir etkisi olmamıştır.

Harmanların kopma enerjileri incelendiğinde, %10 ve üzeri SR içeren harmanların düşük oranda çaprazbağlanması durumunda dahi PLA'nın kopma enerjisi en az 5 katına çıkmıştır. Belirlenen en uygun peroksit miktarı ile çalışıldığında ise, %5 SR varlığı dahi PLA'nın kopma enerjisini en az 13 kat arttırmıştır.

Harman içindeki SR miktarının artışıyla, PLA'nın darbe dayanımı önemli ölçüde ve sistematik bir şekilde artmıştır. Bu artışın nedeninin, darbe sırasındaki enerjinin büyük ölçüde SR fazı tarafından karşılanması olduğu düşünülmüştür. Bu sonuç morfolojik analiz sonuçları ile desteklenmiştir. Çaprazbağlı harmanlarda SR'nin matrise daha iyi tutunması ve birlikte davranması nedeni ile bu malzemelerde çaprazbağlanmamış duruma göre darbe absorblama yeteneğinin daha az olduğu görülmüştür. Koajan varlığında çaprazbağlanmış harmanların darbe dayanımı değerleri, elde edilen nispeten uzun çaprazbağların malzemenin elastikiyetini arttırması sayesinde koajan kullanılmadığı duruma göre daha yüksektir.

Dinamik mekanik analiz sonuçlarında, saf PLA'da tek bir T_g piki görülürken, harmanlarda biri -120 °C'de, diğeri 50 °C'de olmak üzere iki farklı pik görülmüştür. Bu durum, iki bileşenin moleküler boyutta uyumlu olmadığını (immiscible) göstermektedir. PLA'ya ait T_g değerlerinin harman içindeki SR oranının artması ile birlikte SR'nin T_g değerine doğru kayması PLA ile SR arasında beklenen az miktarda katı faz uyumunun (compatibility) elde edildiğini göstermiştir.

PLA'nın enzimle bozunma hızı SR ilavesiyle azalmıştır. Bu azalmanın PLA'nın kullanım alanlarını sınırlandıracak düzeyde olduğu düşünülmemektedir. Bununla birlikte, göz önüne alınması da gereklidir.

Bu çalışma ile PLA'nın, silikon kauçukla harmanlanarak darbe dayanımının ve tokluğunun başarılı bir şekilde arttırılabileceği görülmüştür. Silikon kauçuğun biyoyuumluluğu sayesinde, yüksek mekanik özelliklere sahip PLA/SR harmanları,

PLA'nın kullanıldığı medikal uygulamalara alternatif bir malzeme sunmaktadır. PLA/SR harmanlarının bu alanlardaki başarısını geliştirmek üzere, çaprazbağlamanın, kimyasal kullanımını ortadan kaldıran ışınlama teknikleri ile çalışılmasının faydalı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Bastioli C., *Handbook of biodegradable polymers*, 1st ed., Rapra Technology Limited, Shawbury, 2005.
- [2] Palmisano A. C., Pettigrew C. A., Biodegradability of plastics, *BioScience*, 1992, **42**, 680-685.
- [3] Wang B., Sain M., The effect of chemically coated nanofiber reinforcement on biopolymers based nanocomposites, *Bioresources*, 2007, **2**(3), 371-388.
- [4] Riedel U., Nickel J., Natural fibre – reinforced biopolymers as construction materials – new discoveries, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1999, **272**, 34-40.
- [5] Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T., Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world, *J. Polym. Environ.*, 2002, **10**, 19-26.
- [6] Azeredo H. M. C., Mattoso L. H. C., Avena-Bustillos R. J., Filho G.C., Munford M. L., Wood D., Mchugh T. H., Nanocellulose reinforced chitosan composite films as affected by nanofiller loading and plasticizer content, *Nanosc. Food Sci., Eng. And Tech.*, 2010, **75**, 1-7.
- [7] Hassan A., Toughness enhancement of polymers, *National Symposium of Polymeric Materials*, Malezya, 2002.
- [8] İspir E., Serin S., Polisilikonlar ve kullanım alanları, *KSÜ. Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2006, **9**(2), 46-50.
- [9] Henton D. E., Gruber P., Lunt J., Randall J, Polylactic acid thecnology, Editors: Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T., *Natural Fibers, biopolymers, and biocomposites* 1st ed., CRC Press, Michigan, 527-569, 2005.
- [10] Auras R., Lim L., Selke S. E. M., Tsuji H., *Poly(lactic acid)-synthesis, structures, properties, processing and application*, 1st ed., John Wiley & Sons, Inc., Canada, 2010.
- [11] Rasal R. M., Janorkar A. V., Hirt D. E., Poly(lactic acid) modifications, *Prog. Polym. Sci.*, 2010, **35**, 338-356.
- [12] Lunelli B. H., Lasprilla A. J. R., Martinez G. A. R., Barbosa M. I. R., Jardini A. L., Filho R. M., Poly-lactic acid production from brazilian renewable feedstock for application in biomedical devices, *Latin America Congress of Artificial Organs and Biometarials*, Brazil, 17-20 August 2010.

- [13]<http://www.yilmazkimya.com.tr/index.php/urunler/detay/id/6/laktik-asit>, (Ziyaret tarihi: 19 Ekim 2012)
- [14]Auras R., Selke S., Harte B., An overview of polylactides as packaging materials, *Macromol. Biosci.*, 2004, **4**, 835-864.
- [15]Garlotta D., A literature review of poly(lactic acid), *J. Polym. Environ.*, 2001, **9**, 63-84.
- [16]Kaplan D. L., *Biopolymers from renewable resources*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 1998.
- [17]Xiao L., Wang B., Yang G., Gauthier M., *Biomedical science, engineering and technology*, 1st ed., Intech, Manhattan, 2012.
- [18]Averous L., Kalia S., *Biopolymers: biomedical and environmental applications*, 1st ed., John Wiley&Scrivener Pub., USA, 2011.
- [19]Smith R., *Biodegradable polymers for industrial applications*, 1st ed., CRC Press, London, 2005.
- [20]Urayama H., Moon S., Kimura Y., Microstructure and thermal properties of polylactides with different L- and D- unit sequences: importance of the helical nature of the L- sequenced segments, *Macromol. Mater. Eng.*, 2003, **288**, 137-143.
- [21]Auras R., Selke S., Harte B., Polylactides a new era of biodegradable polymers for packaging application, *Annual Technical Conference*, USA, 1-10 November 2005.
- [22]Jerschow P., *Silicone elastomers*, 1st ed., Rapra Technology Limited, Shawbury, 2001.
- [23]Rodgers B., *Rubber compounding; chemistry and applications*, 1st ed., Marcel Dekker Inc., New York, 2004.
- [24]Mark H. F., *Encyclopedia of polymer science and technology: Vol.2*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 2004.
- [25]Baird D. G., *Encyclopedia of physical science and technology*, 3rd ed., Elsevier Science Ltd., San Diego, 2001.
- [26]Vegt A. K., *From polymers to plastics*, 1st ed., Delft University Press, The Netherlands, 2002.
- [27]Rauwendaal C., *Polymer extrusion*, 4th ed., Hanser Gardner Publications, Inc., Krugzell, 2001.
- [28]Giles H. F., Wagner J. R., Mount E. M., *Extrusion: The definitive processing guide and handbook*, William Andrew, Inc., Norwich, 2005.

- [29]Ebewe R. O., *Polymer Science and Technology*, CRC Press LLC., Boca Raton, 2000.
- [30]Osswald T. A., Hernandez-Ortiz J. P., *Polymer processing-modeling and simulation*, Carl Hanser Verlag, Munchen, 2006.
- [31]Xanthos M., Todd D. B., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons Inc., New Jersey, 2005.
- [32]Campbell F. C., *Manufacturing Processes for Advanced Composites*, Elsevier Advanced Technology, New Jersey, 2004.
- [33]Kemaloğlu Ş., Termal ara yüzey malzemesi olarak kullanılabilecek polimer/bor nitrür mikro ve nano kompozitlerinin üretim teknolojilerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2009, 259402.
- [34]Nairn J. A., *Polymer Characterization*, 1st ed., Materials Science and Engineering, 2003.
- [35]<http://polimernedir.com/polimer-fizigi/polimer-karakterizasyonu/diferansiyel-taramali-kalorimetri-dsc/>, (Ziyaret tarihi: 5 Kasım 2012)
- [36]Burches B. J., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons Inc., Chichester, 2005.
- [37]Bower D. I., *An Introduction to Polymer Physics*, 1st ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
- [38]<http://www.deltamedarge.com.tr/cfiles/file/FTIRSpektroskopisi.pdf>, (Ziyaret Tarihi: 01 Kasım 2011).
- [39]Cheremisinoff N. P., *Polymer characterization-laboratory techniques and analysis*, 1st ed., Noyes Publications, New Jersey, 1996.
- [40]Brundle C. R., Evans C. A., Wilson S., *Encyclopedia of Materials Characterization*, 1st ed., Reed Publishing, USA, 1992.
- [41]Karlı Yılmaz N. G., Karbon lif takviyeli termoplastik karmaların üretimi ve özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek lisans tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 8-12, Kocaeli, 2010, 238046.
- [42]Carraher C. E., *Polymer Chemistry*, 7th ed., CRC Press, Florida, 2008.
- [43]Saçak M., *Polimer Teknolojisi*, 1. baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2005.
- [44]Dizdar Z., Poli(laktik asit) esaslı filmlerin ısı ve basınç yardımıyla kendine ve etilen vinil alkol kopolimerine yapışma davranışının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, Kocaeli, 301628.

- [45]Brostow W., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons Inc., Chichester, 2005.
- [46]Mark H. F., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology-Vol.6*, 1st ed., John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 2004.
- [47]Hodgkinson J. M., *Mechanical testing of advanced fibre composites*, 1st ed., CRC Press, Cambridge, 2000.
- [48]Menrad K. P., *Dynamic Mechanical Analysis A Practical Introduction*, CRC Press, Boca Raton, 1999.
- [49]<http://www.polimernedir.com/polimer-fizigi/polimer-karakterizasyonu/dinamik-mekanik-analiz-dma/>, (Ziyaret Tarihi: 01 Kasım 2012)
- [50]Ozkoc G., Kemaloglu S., Morphology, biodegradability, mechanical, and thermal properties of nanocomposite films based on PLA and plasticized PLA, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **114**, 2481-2487.
- [51]Hu Y., Topolkaraev V., Hiltner A., Baer E., Crystallization and phase separation in blends of high stereoregular poly (lactide) with poly (ethylene glycol), *Polymer*, 2003, **44**, 5681-5689.
- [52]Rahman M. A., De Santis D., Spagnoli G., Ramorino G., Penco M., Phuong V. T., Lazzeri A., Biocomposites based on lignin and plasticized poly(L-lactic acid), *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/app.38705.
- [53]Ge H., Yang F., Hao., Wu G., Zhang H., Dong L., Thermal, mechanical, and rheological properties of plasticized poly (L-lactic acid), *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI : 10.1002/app.37620.
- [54]Ye S., Lin T. T., Tiju W. W., Wong P. K., He C., Rubber toughening of poly (lactic acid): effect of stereocomplex formation at the rubber–matrix interface, *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/app. 38568.
- [55]Wang X., Zhuang Y., Dong L., Study of biodegradable polylactide/poly(butylene carbonate) blend, *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/app.37735.
- [56]Pluta M., Murariu M., Dechief A. L., Bonnaud L., Galeski A., Impact–modified polylactide–calcium sulfate composites: Structure and Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/app.36562.
- [57]Yu F., Liu T., Zhao X., Yu X., Lu A., Wang J., Effects of talc on the mechanical and thermal properties of polylactide, *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/app.36260.
- [58]Semba T., Kitagawa K., Ishiaku U. S., Hamada H., The effect of crosslinking on the mechanical properties of polylactic acid/polycaprolactone blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, **101**, 1816-1825.

- [59]Baouz T., Rezgui F., Yilmazer U., Ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate toughened poly(lactic acid) nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/app.38529.
- [60]Zhang C., Man C., Pan Y., Wang W., Jiang L., Dan Y., Toughening of polylactide with natural rubber grafted with poly(butyl acrylate), *Polym. Int.*, DOI: 10.1002/pi.3118.
- [61]Suksut B., Deeprasertkul C., Effect of nucleating agents on physical properties of poly (lactic acid) and its blend with natural rubber, *J. Polym. Environ.*, 2011, **19**, 288-296.
- [62]Wu N., Wang H., Ding M., Man L., Zhang J., Cold-crystallization behavior of poly (L-lactide)/ACR blend films investigated by in situ FTIR spectroscopy, *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/app.37989.
- [63]Jo M. Y., Ryu Y. J., Ko J. H., Yoon J. S., Effects of compatibilizers on the mechanical properties of ABS/PLA composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/app.36732.
- [64]Zhang H., Liu N., Ran X., Han C., Han L., Zhuang Y., Dong L., Toughening of polylactide by melt blending with methyl methacrylate-butadiene-styrene copolymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI : 10.1002/app.36952.
- [65]Fortunati E., Puglia D., Santulli C., Sarasini F., Kenny M., Biodegradation of phormium tenax/poly(lactic acid) composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/app.36839.
- [66]Fukushima K., Gimenez E., Cabedo L., Lagaron J. M., Feijoo J. L., Biotic degradation of poly (DL-lactide) based nanocomposites, *Polym. Degrad. and Stabil.*, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.029.
- [67]Widiastuti I., Sbarski I., Masood S. H., Creep behavior of PLA-based biodegradable plastic exposed to a hydrocarbon liquid, *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/app.37575.
- [68]Wootthikanokkhan J., Cheachun T., Sombatsompop N., Thumsorn S., Kaabbuathong N., Wongta N., Wong-On J., Ayutthaya S. I. N., Kositchaiyong A., Crystallization and thermomechanical properties of PLA composites: effects of additive types and heat treatment, *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/app.38715.
- [69]Kose R., Kondo T., Size Effects of cellulose nanofibers for enhancing the crystallization of poly (lactic acid), *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/app.38308.
- [70]Nagasawa N., Kaneda A., Kanazawa S., Yagi T., Mitomo H., Yoshii F., Tamada M., Application of poly (lactic acid) modified by radiation crosslinking, *Nucl. Instrum. Methods*, 2005, **236**, 611-616.

- [71]Ozkoc G., Bayram G., Quaedflieg M., Effects of microcompounding process parameters on the properties of ABS/polyamide-6 blends based composites, *Int. Sci.*, 2007, **107**, 3058-3070.
- [72]Teegarden D., *Polymer chemistry: introduction to an indispensable science*, 1st ed., NSTA Press, Virginia, 2004.
- [73]Utracki L. A., *Polymer blends handbook*, 1st ed., Kluwer Academic Publishers, Boston, 2002.
- [74]Wang D., Li Y., Xie X., Guo B., Compatibilization and morphology development of immiscible ternary polymer blends, *Polymer*, DOI: 10.1016/j.polymer.2010.11.019.
- [75]Mascia L., Pak S. H., Caporiccio G., Radiation assisted compatibilisation of blends of vinylidene fluoride polymers with fluorosilicone elastomers by means of crosslinking coagents *Polym. Int.*, 1994, **35**, 75-82.
- [76]Liang J. Z., Li R. K. Y., Rubber toughening in polypropylene: a review, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, **77**, 409-417.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Yıldız S.**, Karaağaç B., Özkoç G., Mechanical and thermal properties of poly(lactik acid)/silicone rubber blends, *The 28th International Conference of The Polymer Processing Society (PPS-28)*, Pattaya, Thailand, 11-15 December 2012.
- [2] Babapour A., Dikicier E., **Yıldız S.**, Karaağaç B., Şen M., Deniz V., Görgülü H., Rheological, mechanical, and aging properties of NR/EPDM, NR/CR, and NR/BR based rubber compounds, *BRIA Third Scientific and Practical Conference*, Sofia, Bulgaria, 2-3 November 2012.
- [3] Şen M., Dikicier E., Babapoor A., **Yıldız S.**, Karaağaç B., Deniz V., Empirical models for the sulfur vulcanization kinetics and their use in the identification of cure characteristics of NR/BR NR/CR and NR/EPDM blends, *BRIA Third Scientific and Practical Conference*, Sofia, Bulgaria, 2-3 November 2012.
- [4] **Yıldız S.**, Karaağaç B., Özkoç G., Poli(laktik asit)/Silikon kauçuk harmanlarının mekanik ve termal özellikleri, *Kimyevi Maddeler ve Mamülleri Sektöründe 2. Ar-Ge Proje Pazarı*, İstanbul, Türkiye, 18-19 Eylül 2012.
- [5] Babapour A., Dikicier E., **Yıldız S.**, Karaağaç B., Şen M., Deniz V., Görgülü H., NR/EPDM, NR/CR ve NR/BR temelli kauçuk karışımlarının reolojik, mekanik ve yaşlanma özellikleri, *1. Ulusal Kauçuk Kongresi*, İstanbul, Türkiye, 14-15 Eylül 2012.
- [6] **Yıldız S.**, Karaağaç B., Özkoç G., Poli(laktik asit)'in silikon kauçuk ile toklaştırılması, *4. Ulusal Polimer Bilimi ve Teknolojisi Kongresi*, Çanakkale, Türkiye, 5-8 Eylül 2012.
- [7] **Yıldız S.**, Karaağaç B., Şen M., Deniz V., NR/EPDM karışımlarında dolgu etkinliği ve vulkanizasyon kinetiğinin incelenmesi, *4. Ulusal Polimer Bilimi ve Teknolojisi Kongresi*, Çanakkale, Türkiye, 5-8 Eylül 2012.
- [8] Öter M., **Yıldız S.**, Karaağaç B., Deniz V., Lastik hamurlarındaki aromatik işleme yağlarının değiştirilmesi, *Kauçuk (Kauçuk Derneği)*, 2011, **43**, 42-49.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Balıkesir’de doğdu. Lise öğrenimini Rahmi Kula Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2006 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2010 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 2011 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda başladığı Yüksek Lisans eğitimine halen devam etmektedir.