

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİLAKTİK ASİTİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN MODİFİYE EDİLMİŞ
DOĞAL KAUÇUK İLE İYİLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ceren ÖZBAY

Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

AĞUSTOS 2019

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİLAKTİK ASİTİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN MODİFİYE EDİLMİŞ
DOĞAL KAUÇUK İLE İYİLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ceren ÖZBAY
(161080901)**

Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Ömer Yunus GÜMÜŞ

AĞUSTOS 2019

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 161080901 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Ceren ÖZBAY, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "POLİLAKTİK ASİTİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN MODİFİYE EDİLMİŞ DOĞAL KAUÇUK İLE İYİLEŞTİRİLMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Dr. Öğr. Üyesi Ömer Yunus GÜMÜŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Kenan YILDIRIM**
Bursa Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Halil İbrahim AKYILDIZ
Bursa Uludağ Üniversitesi

Savunma Tarihi : 19 Ağustos 2019

FBE Müdürü : **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi/...../.....



Annem, babam ve kardeşime..

ÖNSÖZ

Öncelikle bu çalışmanın gerçekleşmesinde çok büyük emeği olan, bölüme başladığım ilk günden bu yana desteğini ve bilgi paylaşımını hiç eksik etmeyen, birlikte çalıştığımız süre boyunca ekip çalışmasının ve ideal akademik yaklaşımın ne denli kıymetli olduğunun önemini her defasında bir kere daha anladığım değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Ömer Yunus Gümüş'e, ricamızı kabul ederek bizleri onurlandıran ve değerli vakitlerini ayırıp desteklerini esirgemeyen saygıdeğer jüri üyelerim Prof. Dr. Kenan Yıldırım ve Dr. Öğr. Üyesi Halil İbrahim Akyıldız'a,

Çalışmalarda kullandığımız doğal kauçuğun temininde bizlere yardımcı olan Treco Kauçuk ve Kimyasalları Sanayi ve Ticaret LTD. ŞTİ.'ye ve polilaktik asit teminini sağlayan için Dr. Öğr. Üyesi Mahmut Ali Ermeydan'a,

Bölüme birlikte başladığım ve bu yolda ortak yürüdüğüm değerli arkadaşlarım Hazal Yılmaz'a, Ömer Faruk Ünsal'a, Eren Göktuğ Candan'a,

Bu tez çalışması süresince manevi desteğini hiç esirgemeyen uzak yakın ayırt etmeyen arkadaşlarım Çiçek Çetindoğan'a, Zeynep Hatun'a, Yelda Yorulmaz'a, Kübra Dönmez'e, Füsün Kepeli'ye, Hümeysra Yelek'e, Hacer Dede'ye, Gizem Hazal Şentürk'e, Cevriye Uludağ'a, Gökmen Kıdık'a, Ecem Kapucuoğlu'na,

Her zaman yanımda olan, benim bugünlere gelmemde çok büyük katkıları olan, desteklerini ve sevgilerini hiçbir zaman eksik etmeyen başta annem İnci Özbay, babam Erol Özbay, kardeşim Kerem Özbay'a,

Kendimi her zaman genç ve enerji dolu hissettiren beraber nice güzel anılara ortak olduğumuz canım kuzenlerim Emirhan, Hümeysra, Aydın, Bengisu, Sena, Efe, Pınar, Berra, Umut, Doruk ve Pelin'e,

Ve onlar sayesinde kendimi çok şanslı hissettiğim aile üyelerimin her birine ayrı ayrı hayatımda ve yanımda oldukları için sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 172L21 proje numarası ile desteklenmiştir.

Ağustos-2019

Ceren ÖZBAY

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR	vii
SEMBOLLER	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
SUMMARY	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Polilaktik Asit (PLA)	4
1.2 Doğal Kauçuk (DK)	6
1.3 Literatür Özeti	7
2. MATERYAL-METOD	13
2.1 Kullanılan Araçlar ve Malzemeler	13
2.2 Epoksilenmiş Doğal Kauçuk (EDK) ve Asetilenmiş Doğal Kauçuk (ADK) Eldesi	13
2.3 Harman Filmlerin Hazırlanması	14
2.4 Karakterizasyon Yöntemleri	14
3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	16
3.1 Yapısal Karakterizasyon	16
3.2 Isıl Karakterizasyon	20
3.3 Molau Testi	25
3.4 OM ve SEM Görüntüleri	26
3.5 Mekanik Testler	34
4. SONUÇLAR	41
KAYNAKLAR	43

KISALTMALAR

¹H-NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans
ADK	: Asetilenmiş doğal kauçuk
ASTM	: American Society for Testing and Materials
ATR	: Attenuated total reflectance
FTIR	: Fourier transform infrared spectroscopy
DK	: Doğal kauçuk
DSC	: Differential scanning calorimetry
EDK	: Epoksilenmiş doğal kauçuk
EDX	: Enerji yayılımlı X-Işını
OM	: Optik mikroskop
PLA	: Polilaktik asit
SEM	: Scanning electron microscopy
SVR	: Standart Vietnam Rubber

SEMBOLLER

d	: yoğunluk (gcm^{-3})
dk	: Dakika
g	: Gram
T_e	: Erime sıcaklığı
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
T_{sk}	: Soğuk kristallenme sıcaklığı
X_k	: Kristalinite oranı
ΔH_e	: Erime entalpisi
ΔH_{sk}	: Soğuk kristallenme entalpisi
%	: Yüzde
°C	: Derece Celcius



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : 2018 yılına ait biyobozunur olan polimerlerin türlerine göre küresel üretim kapasiteleri (Nova Institute report, 2019).....	2
Şekil 1.2 : Biyoplastiklerin pazar segmentine göre küresel üretim kapasite yüzdeleri (2016) (Nova Institute report, 2019).....	3
Şekil 1.3 : Biyoplastiklerin pazar segmentine göre küresel üretim kapasite yüzdeleri (öngörülen-2021)	3
Şekil 1.4 : a) İzopren b) doğal kauçuğun kimyasal yapısı.....	6
Şekil 1.5 : Epoksilenmiş doğal kauçuğun yapısı	10
Şekil 1.6 : ADK ile PLA arasında olması beklenen etkileşim.....	12
Şekil 2.1 : Epoksilenmiş doğal kauçuğun (EDK) elde edilmesi.....	13
Şekil 2.2 : Asetillenmiş doğal kauçuğun (ADK) elde edilmesi.....	14
Şekil 2.3 : Çözeltiden dökme yöntemiyle hazırlanmış bir film örneği.....	14
Şekil 2.4 : SEM-EDX görüntüleri için staplar üzerinde hazırlanan film örneği (a) çözelti karışımının damlatılması (b) çözücünün uzaklaşarak film oluşması	15
Şekil 2.5 : Çekme testi için hazırlanan film şerit örnekleri	15
Şekil 3.1 : a) DK, b) EDK ve c) ADK'ya ait FTIR spektrumları	16
Şekil 3.2 : DK'ya ait ¹ H-NMR spektrumu.....	17
Şekil 3.3 : EDK'ya ait ¹ H-NMR spektrumu	18
Şekil 3.4 : ADK'ya ait ¹ H-NMR spektrumu.....	20
Şekil 3.5 : DK, EDK ve ADK'ya ait DSC eğrisi.....	21
Şekil 3.6 : PLA/DK harmanlarına ait DSC eğrileri	22
Şekil 3.7 : PLA/EDK harmanlarına ait DSC eğrileri.....	23
Şekil 3.8 : PLA/ADK harmanlarına ait DSC eğrileri	24
Şekil 3.9 : Molau testi sonuçları	26
Şekil 3.10 : (a) %25DK (b) %50DK ve (c) %75DK içeren PLA/DK harman filmlerine ait OM görüntüleri.....	27
Şekil 3.11 : (a) %25EDK (b) %50EDK ve (c) %75EDK içeren PLA/EDK harman filmlerine ait OM görüntüleri.....	27
Şekil 3.12 : (a) %25ADK (b) %50ADK ve (c) %75ADK içeren PLA/ADK harman filmlerine ait OM görüntüleri.....	29
Şekil 3.13 : (a) PLA (b) DK (c) EDK ve (d) ADK'ya ait SEM ve O atmona ait EDX haritalama görüntüleri	30
Şekil 3.14 : (a) %25DK (b) %50DK ve (c) %75DK içeren PLA/DK harman filmlerine ait SEM ve O atomuna ait EDX haritalama görüntüleri	31
Şekil 3.15 : (a) %25EDK (b) %50EDK ve (c) %75EDK içeren PLA/EDK harman filmlerine ait SEM ve O atomuna ait EDX haritalama görüntüleri	32
Şekil 3.16 : (a) %25ADK (b) %50ADK ve (c) %75ADK içeren PLA/ADK harman filmlerine ait SEM ve O atomuna ait EDX haritalama görüntüleri (26x büyütme)	33

Şekil 3.17 : (a) %25ADK (b) %50ADK ve (c) %75ADK içeren PLA/ADK harman filmlerine ait SEM ve O atomuna ait EDX haritalama görüntüleri (480x büyütme)	34
Şekil 3.18 : PLA, DK ve EDK'ya ait çekme testi sonuçları.....	35
Şekil 3.19 : PLA/DK harman filmlerine ait çekme testi sonuçları	36
Şekil 3.20 : %25 DK içeren filmin kopma anı	36
Şekil 3.21 : PLA/EDK harman filmlerine ait çekme testi sonuçları.....	37
Şekil 3.22 : PLA/ADK harman filmlerine ait çekme testi sonuçları	38
Şekil 3.23 : %75 ADK içeren filmin kopma anı.....	38
Şekil 3.24 : %75 PLA içeren harman filmlerine ait çekme testi sonuçları.....	39
Şekil 3.25 : %50 PLA içeren harman filmlerine ait çekme testi sonuçları.....	40
Şekil 3.26 : %25 PLA içeren harman filmlerine ait çekme testi sonuçları.....	40



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Numunelere ait ısı verileri 24



POLİLAKTİK ASİTİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN MODİFİYE EDİLMİŞ DOĞAL KAUÇUK İLE İYİLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Günümüzde petrol bazlı polimerler mühendislik ve ileri uygulamalar başta olmak üzere pek çok alanda ve yine polimerik ürünlerin üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır. Petrol kaynaklarında öngörülen ve sıkça altı çizilen azalma payı, fiyatlardaki dengesizlik ve rekabetçi küresel piyasada sentetik polimerlerin üretimi ve hammadde temini endişe duyulan bir gerçektir. Bir diğer problem ise petrol bazlı polimerlerin doğada bozunmayan atık maddeler olarak kalmaları nedeniyle oluşacak olan çevre kirliliği endişesidir.

Son yıllarda özellikle ambalaj endüstrisinde en çok tercih edilen biyopolimer olan polilaktik asit (PLA), mekanik özelliklerinin zayıf olması nedeniyle kısıtlı kullanım alanlarına sahiptir. Diğer alanlarda da kullanımını yaygınlaştırmak için biyomalzeme özelliğini koruyarak PLA'nın mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi önem kazanmıştır. Bu noktada bir diğer biyopolimer olan doğal kauçuk ile PLA harmanlarının hazırlanmasıyla daha iyi mekanik özelliklere sahip yeni bir biyomalzeme geliştirilmiş olunacaktır.

Bu tez çalışmasında doğal kauçuk (DK) modifiye edilerek PLA ile homojen harmanların hazırlanması hedeflenmiş, böylece mekanik özelliklerinin artırılması amaçlanmıştır. Homojen yapıda bir harman elde etmek için DK öncelikle epoksilenmiş, daha sonra epoksi grupları asetillenerek yapıya ester grupları kazandırılmış, bu şekilde de ester yapısındaki PLA ile uyumun sağlanması hedeflenmiştir.

Yapılan FTIR ve ¹H-NMR analizleri ile DK'nın başarılı bir şekilde yaklaşık %30 oranında epoksilendiği, asetilleme reaksiyonu neticesinde ise yapıya yaklaşık %10 oranında asetil gruplarının başarılı bir şekilde kazandırıldığı tespit edilmiştir.

Sonrasında %25, 50 ve 75 oranında PLA içeren PLA/DK, PLA/EDK ve PLA/ADK harman filmleri hazırlanarak ısı, morfolojik ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

Harmanların ısı geçişlerini belirlemek için yapılan DSC analizlerinde DK içeren harmanlarda T_g değerlerinin değişmediği, ancak EDK ve ADK içeren harmanlarda PLA miktarı azaldıkça T_g değerlerinin arttığı anlaşılmıştır. Ayrıca harmanlar arasında en yüksek kristalinite değerinin %14,49 ile %25 ADK içeren harmanda olduğu hesaplanmıştır.

Harmanlara ait OM ve SEM görüntüleri incelendiğinde PLA/DK harmanlarının heterojen bir yapıya sahipken, PLA/EDK harmanlarında homojen bir yapıya sahip oldukları gözlemlenmiştir. PLA/ADK harmanlarında ise dairesel bölgelerin matris içinde düzenli dağılımıyla meydana gelen heterojen bir yapı olduğu, %25 ve 50 ADK oranında PLA'nın matris olarak bulunduğu %75 ADK içerğinde ise PLA'nın dağılan faz konumuna geçtiği tespit edilmiştir.

Harmanlara uygulanan mekanik testlerden EDK'nın kopma anındaki uzama ve gerilim değerlerinin DK ve ADK'ya göre daha fazla olduğu görüldü. Ancak ADK harmanlarının daha yüksek akma mukavemeti ve kopma dayanımına sahip oldukları anlaşılmıştır. Ayrıca PLA/DK blendlerinin çekme testleri sırasında heterojen bölgelerin birbirlerinden eş zamanlı olarak ayrılmasından kaynaklanan gerilim-

gerinim eğrilerinde dalgalanmalar olduğu gözlemlendi. %25ADK içeren harmanın 7,5 N/mm², 11 N/mm² ve %205 değerleri ile sırasıyla en yüksek akma dayanımı, kopma dayanımı ve kopma uzaması değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Polilaktik asit, doğal kauçuk, polimer modifikasyonu, polimerik harmanlar, mekanik özellikler, polimerik filmler



IMPROVEMENT OF MECHANICAL PROPERTIES OF POLYLACTIC ACID WITH MODIFIED NATURAL RUBBER

SUMMARY

Nowadays, petroleum-based polymers are frequently used in engineering and advanced applications and in the production of polymeric products. The foreseen and underlined decrease in oil resources, with the imbalance in prices, difficulties in the production of synthetic polymers and the supply of raw materials in the competitive global market are some examples of the serious concern. Another problem is the apprehension of environmental pollution due to the petroleum-based polymers remain as non-degradable waste materials in nature.

Poly(lactic acid) (PLA), which is the most preferred biopolymer in the packaging industry in recent years, has limited usage areas due to its poor mechanical properties. Improving the mechanical properties of PLA has gained importance to maintain its biomaterial property in order to expand its usage in other fields. At this point, the preparation of PLA blends with natural rubber, which is another biopolymer, will allow the development of a brand new biomaterial with better mechanical properties.

In this thesis, natural rubber (NR) is modified to acquire homogeneous blends with PLA, for improving mechanical properties. NR is first epoxylated and then epoxy groups are acetylated to introduce ester groups to the structure, thus it is aimed to ensure compatibility with PLA in the ester structure.

With FTIR and $^1\text{H-NMR}$ analysis, it is found that NR is successfully epoxylated approximately 30%, and acetylation reaction was successfully introduced to the structure by about 10%.

Then, PLA/NR, PLA/ENR and PLA/ANR blend films containing 25, 50 and 75% PLA are prepared and their thermal, morphological and mechanical properties are examined.

To determine thermal transitions of the blends, from DSC analyzes it is found that T_g values did not change in NR-containing blends, however T_g values increased as the amount of PLA decreased in ENR and ANR blends.

When the OM and SEM images of the blends are examined, it is observed that PLA/NR blends have a heterogeneous structure, while PLA/ENR blends have a homogeneous structure. Also, in PLA/ANR blends, a heterogeneous structure with regular distribution of circular regions is formed and matrix is formed by PLA in 25 and 50% ANR containing blends, whereas ANR is the matrix in 75% ANR content.

According to the mechanical tests applied to the blends, the elongation and ultimate strength values of the ENR at break are higher than those blends with NR and ANR. However, ANR blends are found to have higher yield strength and breaking strength. In addition, fluctuations are observed in stress-strain curves due to the simultaneous separation of heterogeneous regions from each other during tensile tests of PLA/NR blends. %25 ANR containing blend has the highest yield strength, tensile strength

and elongation at brake with the values of 7,5 N/mm², 11 N/mm² ve 205%, respectively.

Keywords: Polylactic acid, natural rubber, polymer modification, polymeric blends, mechanical properties, polymeric films



1. GİRİŞ

Endüstrileşmenin etkisini gösterdiği 1900 yıllarının başında dünyadaki toplam üretilen malzeme miktarı yıllık 7 milyar ton iken, teknolojinin gelişmesi, dünya nüfusunun artması ve yeni ihtiyaçların doğması ile 2018 yılında bu rakam 90 milyar tona çıkmıştır. Dahası bu rakamın 2050 yılında 200 milyar tona ulaşması öngörülmektedir (Qualman, 2019).

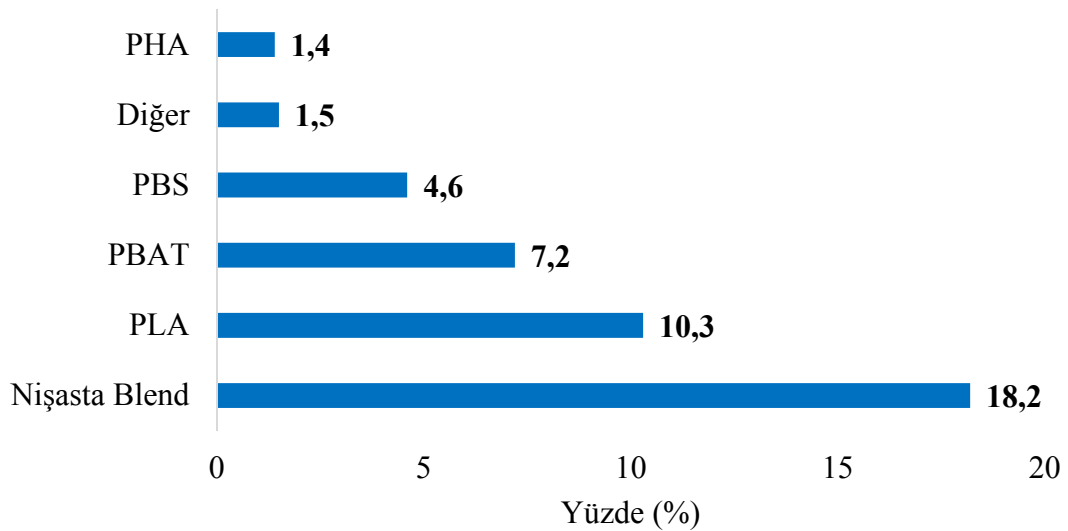
Günümüz endüstrisinde kullanılan metaller ve seramikler gibi ana malzeme sınıfları içinde hafiflik, esneklik, kolay işlenebilirlik, renklendirebilirlik ve mükemmel yüzey görünümü gibi özelliklerinden dolayı polimerlerin kullanımı hemen hemen her sektörde gün geçtikçe artmaktadır. Örneğin polimerler otomotiv endüstrisinde ilk olarak 1970'li yıllarda kullanılmaya başlanmış ve günümüzde otomobillerin toplam ağırlığının %20'sini oluşturur konuma gelinmiştir (PlasticsleMag, 2018). Buna benzer şekilde diğer sektörlerde de daha fazla tercih edilmesiyle polimerlerin küresel bazda yıllık üretimi 1990 yılında 100 milyon ton civarındayken 2000 yılında 200 milyon tona ulaşmış ve 2017 yılında ise 350 milyon ton değerini bulmuştur (Nova Institute report, 2019). Bu değerlerden küresel polimer üretiminin her onyılda ikiye katlandığı sonucuna ulaşılabilir.

Polimerlerin kullanıma bağlı olarak özellikle gıda ambalajları gibi tek kullanımlık olan ve günlük hayatta çokça tüketilen ürünlerin bilinçsizce doğaya atılmasıyla ortaya çıkan çevre kirliliği canlı yaşamı ciddi boyutta tehdit eder hale gelmiştir. Öyleki bir kısmı da okyanuslara ulaşan bu atıklar akıntılarının buluşma noktalarında birikmesiyle adalar oluşturmuşlardır. Büyük Pasifik Çöp Alanı (Great Pacific Garbage Patch) olarak bilinen atıkların oluşturduğu yüzen adada 80 bin ton ağırlığında 1.8 milyar adet plastik parça olduğu tahmin edilmektedir. Atıklarından oluşan bu adanın alanı Türkiye yüz ölçümünün yaklaşık bir buçuk katı kadardır (Snead, 2018). Bu sorunla başa çıkmak için atık geri kazanım bilincinin artırılmasının yanı sıra biyobozunur polimerlerin kullanımının yaygınlaşması oldukça önem arz etmektedir.

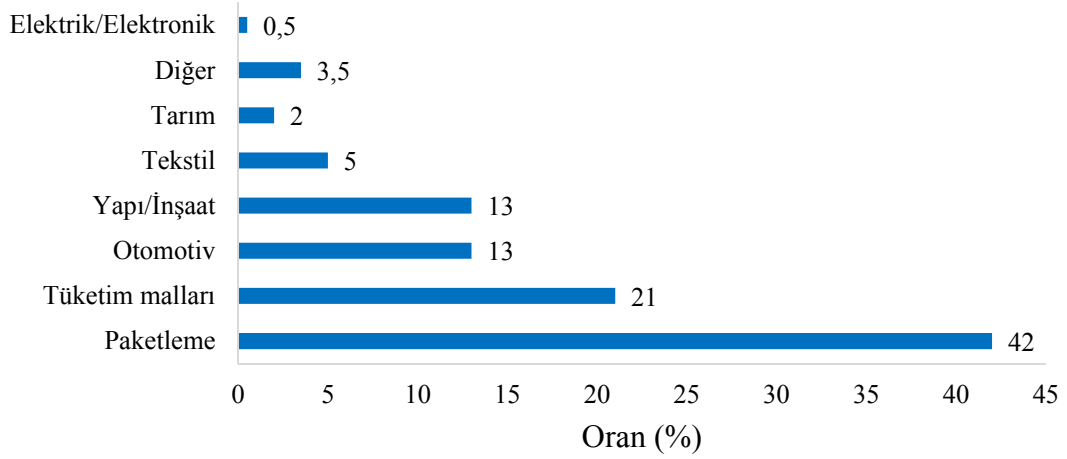
Polimerik atıkların çevre kirliliğine yol açmasının yanısıra malzeme kaynağına bağlı olarak ortaya çıkan ve küresel ısınmaya neden olan CO₂ salımı bir diğer çevresel sorundur. Fosil kaynaklardan üretilen her bir ürün yaşam döngüsü neticesinde doğaya CO₂ olarak dönmektedir. Bu noktada da karbon ayak izi daha düşük olan biyomalzemelerin kullanımı bu çevresel sorun ile başa çıkmak için oldukça önemlidir.

Yukarıda bahsedilen hususlar göz önünde bulundurulduğunda çevre kirliliği ve küresel ısınma başta olmak üzere tüketim biçimine dayalı çevresel sorunların üstesinden gelmek için alınacak diğer önlemlerin yanısıra biyoesaslı ve biyobozunur malzemelerin kullanımının yaygınlaşması önemli bir adım olacaktır.

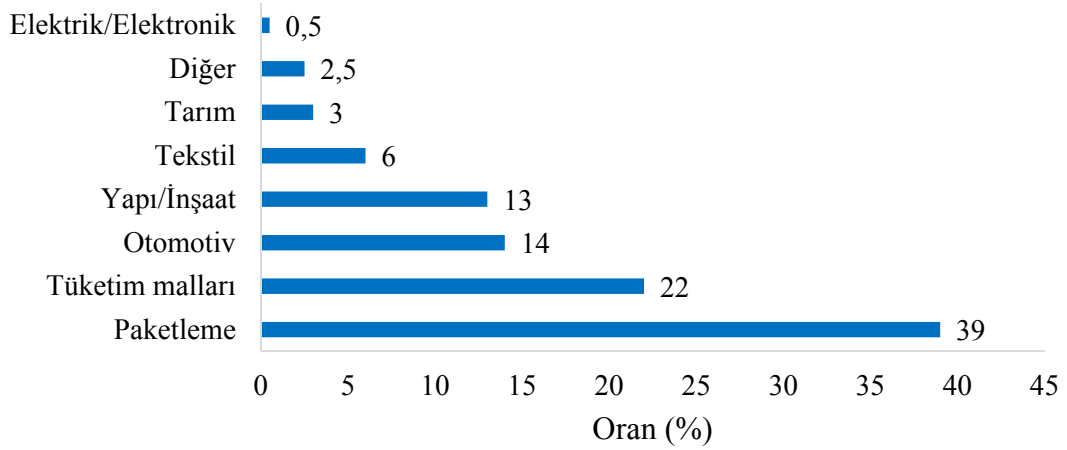
Çevresel etkilerin yanısıra petrol kaynaklı polimerlerin kullanımı ekonomik açıdan da olumsuzlukları barındırmaktadır. Günümüzde petrol bazlı polimerler mühendislik ve ileri uygulamalar başta olmak üzere pek çok alanda sıklıkla kullanılmaktadır. Petrol kaynaklarının gün geçtikçe tükenmesi, fiyatlardaki dengesizlik ve küreselleşen dünyada artan rekabet sentetik polimerlerin ekonomik boyutunu olumsuz etkileyen başlıca unsurlar. Petrol bazlı polimerlerin doğada bozunmayan atık maddeler olarak kalmaları neticesinde oluşan çevre kirliliğinin yanısıra bahsedilen ekonomik nedenlerden dolayı da yenilenebilir biyoesaslı kaynaklara olan ilgi artmaktadır (Nofar ve diğ., 2019).



Şekil 1.1 : 2018 yılına ait biyobozunur olan polimerlerin türlerine göre küresel üretim kapasiteleri (Nova Institute report, 2019).



Şekil 1.3 : Biyoplastiklerin pazar segmentine göre küresel üretim kapasite yüzdeleri (2016) (Nova Institute report, 2019).



Şekil 1.2 : Biyoplastiklerin pazar segmentine göre küresel üretim kapasite yüzdeleri (öngörülen-2021) (Nova Institute report, 2019).

Şekil 1.1 2018 senesine ait biobozunur polimerlerin küresel üretim kapasitelerini göstermektedir. European Bioplastics ve Nova-Institute işbirliği içinde derlenen en son piyasa verilerine göre, 2018'de yaklaşık 2.11 milyon ton olan küresel biyoplastik üretim kapasitesi 2023'te yaklaşık 2.62 milyon tona yükselmesi beklenmektedir (Nova Institute report, 2019).

Şekil 1.2 ve 1.3'te biyoplastiklerin pazar alanına göre küresel üretim kapasiteleri verilmiştir. 2016 verilerine göre büyük ağırlık paketleme sektöründedir. Paketleme sektörünü yakın markajda takip eden bir diğer sektör tüketim malları iken, otomotiv sektöründeki biyoplastik kullanımı üçüncü sıradadır. Öngörülen 2021 verilerinde bu değerlerde gördüğümüz yüzdesel artış, küresel ölçekte biyoplastiklere verilen önem ve değerini altını tekrar tekrar çizmektedir.

Doğada var olan biyomalzemeler çok eski zamanlardan beri insanlar tarafından özellikle insan doku veya organlarını güçlendirmek amacıyla takviye edici yönde kullanılmıştır. Bu tür malzemelerin ilaç salımı, doku mühendisliği gibi çok özel biyomedikal alanlarda kullanımına olanak sağlayan bir diğer özellikleri ise biyoyumlu olmalarıdır (Sharma ve diğ., 2019).

Doğal polimerler, hayvanların ve bitkilerin bünyelerinde bulunan organik makromoleküllerin özel tekniklerle saflaştırılması ile elde edilen yenilenebilir biyokütlenin ana kısımlarını teşkil eden oluşumlardır. Bunlara örnek olarak polisakkaritler (selüloz, kitin / kitosan, nişasta ve hyaluronik asitler gibi), proteinler (soya gibi bitki proteinleri, doğal ipek gibi hayvansal proteinler ve farklı enzimler), lignin, doğal kauçuk ve doğal polyesterler bulunur (Smitthipong ve diğ., 2016; Rostamabadi ve diğ., 2019). Bu polimerler doğrudan kullanılabilirler gibi kimyasal veya fiziksel yöntemlerle yeni fonksiyonel malzemelere de dönüştürülebilir.

Doğal polimerler, hayvan ve bitkilerden doğrudan polimer olarak elde edilebildikleri gibi çıkış maddeleri olan monomerlerin doğal bileşiklerden elde edildikten sonra biyolojik veya kimyasal olarak sentezlenebilir. Bu türden doğal polimerlere polihidroalkanoat ve biyoelastomerlerin yanısıra bir poliester türevidir olan polilaktik asit örnek olarak verilebilir (Keating ve Young, 2019). Bunlar doğaya atıldıklarında toprakta bulunan mikroplar tarafından kolayca ve zararsız bir şekilde parçalanmalarından ileri gelen biyobozunurluk özelliklerinden dolayı çevre dostu malzemelerdir (Ali ve diğ., 2019).

1.1 Polilaktik Asit (PLA)

Petrol bağımlılığına alternatif olarak öneminin altı sürekli çizilen güçlü alternatif olan biyobozunur malzemelerin önemi gittikçe artmakta ve bu çalışmalara eğilim artmaktadır. (Jamshidian ve diğ., 2010). Bu noktada, benzerlerine kıyasla polilaktik asit (PLA)'nın yeri sağlamlaşmakta ve öne çıkmaktadır. Endüstriyel ambalajlama gibi yaygın bir alanda kullanılabildiği gibi biyoyumlu ve seçimli bozunma gibi özelliklere sahip olduğu için PLA ayrıca medikal uygulamalarda da kullanılmaktadır (Farah ve diğ., 2016).

Tekrarlanabilirlik derecesi yüksek olan ve petrol bağımlılığını azaltma konusunda en iddialı alternatiflerden biri olan PLA biyolojik kaynaklardan elde edilen laktik asitten sentezlenen bir biyopolimerdir (Jin ve diğ., 2019).

Bir alifatik termoplastik polyester olan polilaktik asit yenilenebilir biyokütle ürünleri ve atıkları gibi kaynakların polimerleşmesi ile elde edilir. Ham madde ve işleme maliyetlerinin yanısıra yüksek mukavemet, iyi netlik ve bariyer özellikleri ve yüksek modül gibi yeterli seviyede mekanik özelliklere sahip olmasından dolayı PLA günümüzde çok sık kullanılan polistiren (PS), polietilen tereftalat (PET), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ve polipropilen (PP) gibi önemli petrol temelli polimerlere alternatif olabileceği literatürde belirtilmektedir. Toksik özellik sergilemiyor oluşu ve biyoyumlu malzeme olması sebebiyle ise biyomedikal alanında hızlıca yerini alan PLA, ilaç salım ve dağıtımı, doku mühendisliği ve damar iskelet sistemi ile ilgili alanlarda kendine kullanım alanları bulmaktadır (Nofar ve diğ., 2019).

PLA'nın biyobazlı ve biyobozunur olması ayrıcalıklı bir özelliği olmasına karşın bazı yetersiz özelliklerinden dolayı bir çok alanda kullanımı kısıtlıdır. Zayıf özelliklerinden ilki düşük ($\sim 58^{\circ}\text{C}$) yük altında eğilme sıcaklığı (HDT) ve düşük Tg ($55\text{-}65^{\circ}\text{C}$) değeridir. Bu zayıf ısıl özellikleri nedeniyle ev aletleri, elektronik ve otomotiv bileşenleri gibi yüksek sıcaklık gerektiren alanlarda da kullanımı kısıtlıdır. Bu alanlarda kullanımı sağlamak için PLA'nın ısıl direnciyle birlikte mekanik özelliklerini arttırmak amacıyla tanecik (Li ve diğ., 2016) ve lif takviyeli kompozitleri hazırlanmıştır (Durante ve diğ., 2017; Papa ve diğ., 2017; Espinach ve diğ., 2018). Bir diğer zayıf özelliği olarak tokluğundan bahsedilebilir. Çok az kopma uzamasından dolayı kırılğan bir malzemedir (Rasal ve Hirt, 2009). Bir diğer zayıf yönü ise özellikle biyomedikal uygulamalarda kullanımını kısıtlayan bir etken olan bozunma hızının yavaş olmasıdır. Yavaş bozunma hızından kristalinite, molekül ağırlığı, yüzey özellikleri, suyla etkileşim hızı ve stereoizomer içeriği sorumludur (Janorkar ve diğ., 2004). Bu etkenlere bağlı olarak PLA'nın bozunma hızı 5 yıla kadar uzayabildiği literatürde belirtilmiştir (Rasal ve diğ., 2010). Diğer bir olumsuz özelliği ise yaklaşık 80° statik su temas açısıyla nispeten hidrofilik karakterde olmasıdır. Bu özelliğinden kaynaklanan düşük hücre afinitesinden dolayı canlı organizmalarda iltihaplanmaya neden olma ihtimali biyoyumluluğunu zedeleyebilmektedir (Rasal ve diğ., 2010). Son olarak ise belirli hedefler

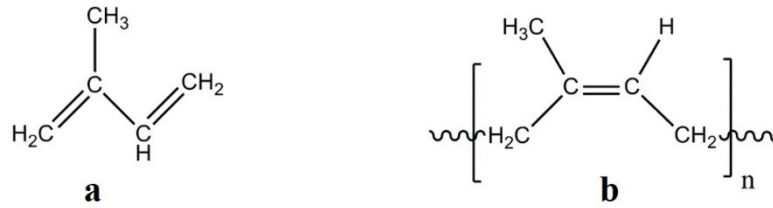
doğrultusunda kimyasal modifikasyonuna olanak tanımayan reaktif grupların yapısında olmayışı PLA için bir dezavantajdır (Farah ve diğ., 2016).

Bu tez çalışmasının amacı yukarıda bahsedilen PLA'nın zayıf özelliklerinden biri olan düşük tokluğunun ve kırılabilirliğinin giderilerek doğal polimerlerin kullanım alanlarını artırmak, böylece dünyamızın daha yaşanabilir olmasına katkı sağlamaktır.

1.2 Doğal Kauçuk (DK)

Doğal kauçuk çoğunlukta uzakdoğuda yetişen tropikal bir bitki olan *Hevea brasiliensis* cinsi ağaçların kabuklarından elde edilen elastikiyeti çok yüksek bir hidrokarbon polimerdir. Cis-1,4 poliizopren olarak adlandırılan kimyasal yapısı doğal kauçuğu diğer biyopolimerlerden ayırır (Bokobza, 2019).

Ağaç kabuğunun uygulanan özel bir teknik ile kaldırılması neticesinde açığa çıkan ve lateks adı verilen özüt toplanarak alınır. Lateks ana bileşeni olan kauçuk moleküllerinin yanısıra proteinler, karbohidratlar, lipidler ve inorganik tuzlar da içerir (Bokobza, 2019). Lateks bazı uygulamalarda doğrudan bu sıvı formda kullanılabilir gibi koagulantlar ile yapısındaki doğal kauçuk çöktürülerek de saflaştırılabilir. Endüstriyel olarak değerli birçok biyopolimer kimyagerler tarafından başarıyla sentezlense de, doğal kauçuğun kimyasal sentezi henüz mümkün değildir (Ikeda, 2014).



Şekil 1.4 : a) İzopren b) doğal kauçuğun kimyasal yapısı

Yukarıda bahsedilen özel ağaçlardan elde edilen DK, daha düşük maliyetiyle birlikte dayanıklılık, esneklik, biyoyumluluk ve biyobozunurluğun bir arada sergilendiği benzerine rastlanmayan özelliklerin bir arada olduğu bir kombinasyon bütünüdür (Bitinis ve diğ., 2011).

DK'nın özellikle esneklik özelliği onu bazı sektörlerde vazgeçilmez kılar. Otomotivde önemli bir alan olan lastik sektöründe doğal kauçuğun kullanımı son derece yaygın olmakla beraber, lastiğin temel bileşeni olarak literatürde yer

edinmiştir. DK'nın elastikiyet ve dayanım özellikleri onu ön sıralara taşıırken, ısı ve kimyasallara karşı olan zayıflığı diğer uyumlaştırıcılar ile dengelenir ve zayıf görülen özellikleri bu sayede iyileştirilir (Eranks ve Landis, 2019)

DK, yüksek elastikiyet, gerilme direnci ve yırtılma direnci gibi sentetik kauçuklardan daha iyi mekanik özelliklere sahiptir. Bunun nedeni, DK lateksinin, parçacıklarının yüzeyinin etrafında proteinler ve fosfolipitler içermesidir. Ayrıca, DK doğal olarak sentetik kauçuğa göre daha yüksek moleköl ağırlığına sahip olması her ne kadar işlenebilirliğini zorlaştırırsa da mekanik özelliklerinin yüksek olmasının bir başka nedenir. Bununla birlikte, DK hidrofobik olduğu için, yüksek polariteli bileşiklerle karışım halinde uygulamaları sınırlıdır. Bu durum DK'nın mekanik özelliklerinden faydalanılarak geliştirilmek istenen yeni polimerik malzemelerde homojen bir yapı elde etmeyi zorlaştırmaktadır. Bunun üstesinden gelmek için DK'nın modifikasyonu gerçekleştirilmekte ve ya kopolimerleri hazırlanmaktadır (Yimmut ve diğ., 2018).

1.3 Literatür Özeti

Bahsedilen çalışmalar özelinde fosil esaslı polimerlere ümit verici bir alternatif olan PLA, biyobozunurluk, yenilenebilirlik, biyoyumluluk ve kolay işlenebilirlik gibi doğal avantajları nedeniyle son dönemlerde bilim insanların sürekli artan düzeyde dikkatini çekmiştir. Bununla birlikte, PLA genel olarak, büyük ölçekli ticari uygulamalarını sınırlayan düşük yüzde uzama değeri ve düşük darbe mukavemetnin neticesinde "kırılgan malzeme" olarak nitelendirilmektedir. Bu nedenle, PLA'nın endüstriyel kullanımda dayanıklılığını arttırmak için birçok uygulamaya yoğunlaşmıştır (Si ve diğ., 2018).

PLA'nın tokluğunu arttırmak için elastomerik polimerler ile harmanların (blendlerin) hazırlanması son zamanlarda çalışılmaya başlanmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda PLA ile doğal kauçuk (DK) (Rosli ve diğ., 2019), stiren-bütadien-stiren (SBS) kopolimeri (Zhang ve diğ., 2013), polistiren-blok-poli(etilen-r-butilen)-blok-polistiren (SEBS) triblok kopolimeri (Jiang ve diğ., 2013), termoplastik poliüretan (Ahmed ve diğ., 2019), poli(etilen-k-vinil asetat) (PEVA veya EVA) (Kenawy ve diğ., 2002) gibi termoplastiklerin blendleri hazırlanarak ısı, morfolojik ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Bu termoplastiklerin hepsinin PLA ile uyum problemi olduğu ortaya çıkmış ve homojen bir yapı elde etmek için çeşitli uyumlaştırıcılara ya da modifikasyonlara başvurulmuştur. PLA harmanlarında kullanılan bu

termoplastikler arasında DK yenilenebilir, biyoyumlu ve biyobozunur olmasından dolayı ön plana çıkmaktadır. Bununla birlikte, PLA ve DK, moleküler polaritedeki büyük farktan ötürü karışmadığından, homojen yapıda PLA/DK karışımı, basit harmanlama yoluyla elde edilememektedir. Bu nedenle, DK'nın PLA ile uyumluluğunu artırmak için uyumlaştırıcılar kullanarak veya DK'yı diğer polimerler ile aşılıyarak birçok araştırma yapılmıştır (Pongsathit ve Pattamaprom, 2018).

Esnek bir polimer ile fiziksel harmanlama (blend hazırlama) PLA'nın esnekleştirilmesinde ekonomik ve pratik bir yol olarak literatürde belirtilmiştir. Bununla birlikte, PLA'nın esnek polimerlerin çoğu ile doğrudan harmanlanması, PLA ile esnek polimerlerin çoğu arasındaki karışmazlık nedeniyle oluşan heterojen yapı genellikle yetersiz mekanik özelliklere yol açmaktadır. Bu sorunu aşmak için literatürde şu çözüm önerilerinin çalışıldığı görülmektedir;

- i. PLA/DK harmanlarında DK'nın dinamik vulkanizasyonu
- ii. Polar grupların aşılması
- iii. Kopolimer kullanılması
- iv. Epoksilenmiş DK kullanılması

Son zamanlarda, Yuan ve grubu, serbest radikallerin oluşturduğu dinamik vulkanizasyon ile hazırlanan süper sertleştirilmiş bir PLA/DK karışımını rapor etmişlerdir. Bu çalışmada DK içeriği ağırlıkça % 35 olduğunda, harman 58.3 kJ/m impact 2 darbe dayanımı ile iyi derecede bir tokluk göstermiştir. DK içeriği ağırlıkça %35'ten az olduğunda, darbe mukavemetindeki iyileşmenin çok daha az belirgin olduğu rapor edilmiştir. Yüksek oranda sertleşmiş PLA/DK karışımı için, çekme dayanımı ve Young modülü, yüksek DK içeriğinden dolayı önemli ölçüde azaldığı bildirilmiştir. Bununla birlikte, serbest radikal başlatıcı içeriğinin, PLA/DK'nin morfolojisi ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisi pek araştırılmamıştır (Yuan ve diğ., 2014). Tamamen biyobazlı PLA/DK karışımlarını dengeli tokluk ve kuvvetle üretmek için, başlatıcı içeriğinin dinamik olarak vulkanize PLA/DK(80/20) karışımının morfolojisi ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini bir başka çalışmada incelenmişlerdir (Si ve diğ., 2018). Bu çalışma sonucunda dikimul peroksit (DCP)'in içeriğini kontrol ederek peroksit ile oluşturulan dinamik vulkanizasyon ile bir dizi PLA/DK karışımının farklı morfolojileri ve ara yüzey yapışması hazırlanmıştır. Tüm harmanlar, PLA matrisinde dağılmış olan DK'nın ayrı bir faz oluşturduğu morfolojik bir yapıyı göstermiştir. DK'nın parçacık boyutu azalırken, DCP içeriğindeki artış ile

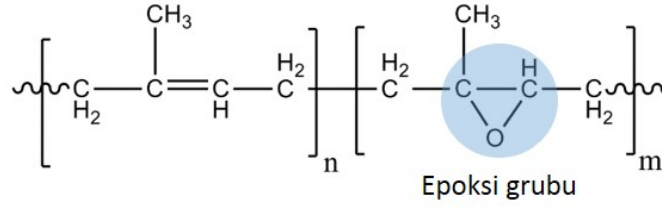
ara yüzey yapışması azalmıştır. PLA'nın kristallenmesi, dinamik DK-vulkanizasyondan sonra, PLA'nın oluşturduğu DK ağ yapısı tarafından kısıtlı zincir hareketliliği nedeniyle bastırıldığı belirtilmiştir. Özellikle kırılmadaki darbe dayanımı ve yüzde uzama gibi mekanik özellikler, dinamik vulkanizasyon sırasında kullanılan DCP içeriğine büyük ölçüde bağlı olduğu sonucuna varmışlardır. Her iki değer belli bir DCP içeriğine kadar önce artmış ve daha sonra azalmıştır. Bu çalışmada, ağırlıkça % 3 DCP ile dinamik vulkanizasyonla hazırlanan PLA/DK harmanları, optimum ara yüz yapışmasını ve dolayısıyla kırılma sırasında en yüksek darbe dayanımı ve uzaması ile en verimli sertleştirme etkisini göstermiştir (Si ve diğ., 2018).

Termoplastik ile eriyik halinde harmanlama sırasında kauçuksu fazın seçici çapraz bağlanmasını içeren dinamik vulkanizasyon, PLA harmanlarının (belndlerinin) hazırlanmasında etkili bir yöntemdir. Karışımların ara-yüz yapışması ve faz morfolojisi dinamik vulkanizasyon sırasında iyileşir, böylece yüzey uyumluluğunun artması ve elde edilen harmanların oluşturduğu ince morfoloji sayesinde mekanik olarak iyileştirilmiş PLA harmanlarının elde edilmesini sağlar (Chen ve diğ., 2014).

PLA ile DK arasındaki uyumu artırmak için kullanılan yöntemlerden bir diğeri ise DK'nın yapısına polar grupların kazandırılmasıdır. Bu amaçla yapılan bir çalışmada Juntuek vd. DK yapısına glisidil metakrilat (GMA) aşılanmışlar ve elde ettikleri DK-g-GMA yapısını PLA/DK harmanlarında uyumlaştırıcı olarak kullanmışlardır. PLA/DK harmanlarının darbe dayanımı ve kopmadaki uzama değerlerinin %1 DK-g-GMA içeriğine kadar arttığını bildirmişlerdir. Ayrıca bu değerlerin %4,35 uyumlaştırıcıdaki aşırı oranına kadar yine arttığı tespit edilmiştir (Juntuek ve diğ., 2012). Bir başka çalışmada ise maleik anhidrit (MA) aşılanmış PLA ve DK yapıları uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. PLA'nın Tg değerlerinde azalma olmasından dolayı PLA ve DK arasındaki uyumun arttığı anlaşılmış ancak kopmadaki uzama ve darbe dayanımı değerlerinde kayda değer bir değişim olmadığı görülmüştür (Mohammad ve diğ., 2016).

PLA ve DK arasındaki uyumu artırmak için literatürde sunulan bir başka teknik ise kopolimerlerin uyumlaştırıcı olarak kullanılmasıdır. Bu amaçla yapılan bir çalışmada DK yapısına farklı oranlarda polivinilasetat (PVAc) aşılanmış ve elde edilen DK-g-PVAc kopolimeri uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. DK-g-PVAc kopolimerlerinin PLA ile DK'nın karışabilirliğini artırdığını ve kopma dayanımını %30 artırırken

darbe dayanımını üzerine fazla bir etkisinin olmadığını bildirmişlerdir (Chumeka ve diğ., 2013). Buna benzer bir başka çalışmada ise PLA-DK-PLA triblok kopolimeri hazırlanmış ve PLA/DK harmanları için uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Bu şekilde hazırlanan harmanların darbe dayanımının 12 kJ/m² değerine kadar çıktığını ve kopmadaki uzama değerinin %10 arttığını rapor etmişlerdir (Chumeka ve diğ., 2015).



Şekil 1.5 : Epoksilenmiş doğal kauçuğun yapısı

PLA ile DK arasındaki uyumu artırmak için uygulanan bir başka yöntem ise DK yapısına epoksi halkalarını kazandırarak elde edilen epoksilenmiş doğal kauçuğun (EDK) kullanılmasıdır. EDK bir reaktörde performik asit veya perasetik asit ile doğal kauçuğun (DK) epoksidasyon işleminden elde edilen ticari bir polimerdir. EDK, polimer zincirlerinde hem epoksitlenmiş izopren (E) hem de izopren (C) birimleri içerir (Şekil 1.5). Epoksit halkası E biriminin reaktif bölgesi iken çift bağ C birimi için reaktif alanıdır. E ünitesindeki epoksit, halka açılma reaksiyonuna katılırken, C ünitesindeki çift bağ çapraz bağlanma ile ilgilidir (Hamzah ve diğ., 2016).

EDK ile yapılan bir çalışmada Zhang ve grubu yapıdaki epoksi gruplarının PLA'daki terminal karboksilik grupları ile etkileşime girebileceğini belirtmiştir. Çalışmayla ilgili olarak savunulan bir diğer nokta ise EDK'nın PLA ile eriyik karışımından sonra PLA için iyi bir toklaştırıcı madde olarak hareket edebileceği yönündedir (Zhang ve diğ., 2013). EDK, lateks aşamada doğal kauçuğun peroksit ile reaksiyona sokulmasıyla ticari olarak hazırlanmaktadır (Baker ve diğ., 1985). EDK'nın epoksi grupları, kauçuğun polaritesini artıracak ve dolayısıyla PLA ile uyumluluğu teşvik edecektir. Öncesinde, Nghia ve diğ. EDK/PLA çözelti harmanının uyumluluğunu araştırmış; reaksiyonun, EDK'nın epoksi grupları ve PLA'nın ester grupları arasında gerçekleştiği sonucuna varmışlardır (Nghia ve diğ., 2008). Bununla birlikte, PLA ve EDK'nın eriyik karışımı ile karışımın mekanik özellikleri tam anlamıyla incelenmemiştir (Zhang ve diğ., 2013). Bir başka çalışmada ise 3 phr oranında EDK kullanılmasıyla PLA/DK (85/15) harmanlarındaki iki fazı uyumlu hale getirdiği

bildirilmiştir (Ayutthaya ve Poompradub, 2014). Zhang vd. %20 ve 50 olmak üzere iki farklı oranda epoksilenmiş EDK kullanarak PLA ile harmanlarını hazırlamışlar ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Ağırlıkça %20 oranında EDK20 ve EDK50 içeren harmanların darba dayanımlarının sorasıyla 6 ve 3 kat arttığını tespit etmişlerdir. Aynı şekilde ham PLA'da %9,3 olan kopma uzama değerlerinin sırasıyla %32 ve %27 değerlerine arttığını ortaya koymuşlardır. PLA'da 78 MPa olan kopma mukavemetini harmanlarda sırasıyla 28 MPa ve 46 MPa olarak ölçmüşlerdir (Zhang ve diğ., 2013).

Epoksit reaksiyonlarının çoğu çözelti içinde incelenmiştir ve reaksiyonun çoğu epoksit halkasının açılmasını ve bir reaktif molekülünün eklenmesini içerir.

Halka açma ürünleri EDK'nın özelliklerini ve uygulamalarını değiştirir. Bu nedenle, bu reaksiyon EDK'yı diğer reaktif maddeler, dolgu maddeleri veya polimerlerle işlevselleştirme fırsatları sunar. Epoksi halka, amin, karboksilik asit, alkol, dibütilfosfat ve fosforik asit türevleri gibi nükleofilik reaktiflere karşı reaktiftir (Hamzah ve diğ., 2016).

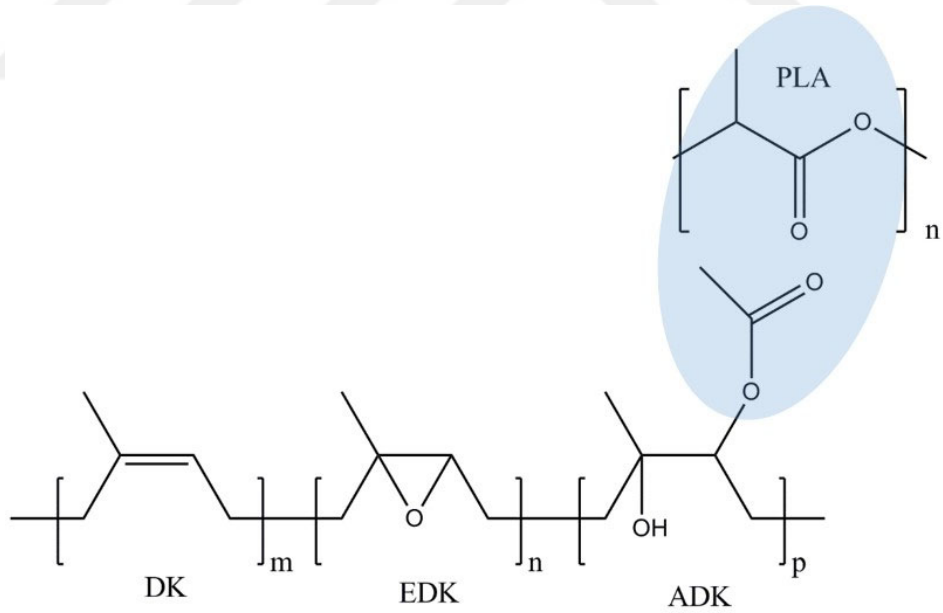
Bu tez çalışmasında PLA'nın üstün mekanik özelliklere sahip diğer bir biyopolimer olan doğal kauçuk (DK) ile harmanlarının (blendlerin) hazırlanmasıyla daha iyi mekanik özelliklerde bir ürün elde edilmesi amaçlanmıştır. PLA'nın mekanik, optik, ısı ve yüzey özelliklerini iyileştirmek için literatürde diğer polimerler ile harmanlama, killer ve ya nanotaneçiler ile kompozit oluşturma, kopolimer sentezleme ve yüzey kaplama gibi farklı yöntemlerle yapılan çalışmalar yer almaktadır. Ayrıca literatürde daha önce yapılmış PLA/DK blendleri de yer almaktadır. Ancak yukarıda özeti verilen bu çalışmalarda PLA ile DK arasındaki kimyasal uyumu sağlamak için kopolimer hazırlama, uyumlaştırıcı kullanma ve iki polimeri birbirine aşılama gibi farklı yöntemler kullanılmıştır.

Bu çalışmada literatürde yer alan çalışmalardan farklı olarak DK kimyasal yöntemle modifiye edilerek PLA ile arasındaki uyum özgün bir yaklaşımla sağlanması hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda DK öncelikle epoksilenerek EDK elde edildi. Daha sonra ise EDK halka açılması tepkimesi sonucunda kısmi asetillenerek asetillenmiş doğal kauçuk (ADK) elde edilmiş ve yapısında büyük oranda DK, kısmen EDK ve ADK içeren bir ter polimer oluşturulmuştur. Literatürde benzer bir

çalışma Phetphaisit vd. tarafından hidroksillenmiş EDK ile PLA blend filmleri hazırlanarak gerçekleştirilmiştir (Phetphaisit ve diğ., 2019).

Bu tez çalışmasında ise EDK'nın asetillenmesi sonucu elde edilecek ADK ile PLA blend filmleri hazırlanarak özellikleri incelenmiştir. Bu modifikasyon sonucunda elde edilen kauçuğun (ADK) yapısında bulunan ester grupları ile ester yapısında olan PLA'nın uyumunun sağlanacağı, bu şekilde üstün mekanik özelliklere sahip homojen yapıda PLA/ADK harmanlarının elde edilebileceği düşünülerek bu tez çalışması gerçekleştirilmiştir. PLA ile ADK arasında oluşması beklenen etkileşim Şekil 1.6'de özetlenmiştir.

Bu tez çalışmasında hedeflendiği şekilde DK'nın kimyasal modifikasyonunun gerçekleşip gerçekleşmediği ATR-FTIR ve ¹H-NMR analizleri ile araştırılarak yapıdaki epoksi oranı ve asetilleme derecesi belirlendi. Harman filmlerin ısı özellikleri DSC tekniği ile araştırıldı. Hazırlanan harman filmlerin homojen olup olmadıkları optik mikroskop (OM) ve SEM görüntüleri ile incelendi. Son olarak ise hazırlanan filmlerin mekanik özellikleri belirlendi.



Şekil 1.6 : ADK ile PLA arasında olması beklenen etkileşim

2. MATERYAL-METOD

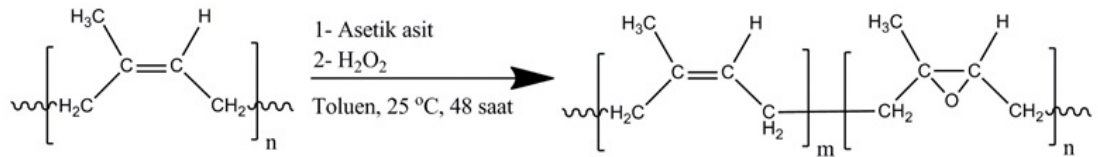
2.1 Kullanılan Araçlar ve Malzemeler

Bu çalışmada hammadde olarak DK (SVR3L, d: 0,92 gcm⁻³) ve granül formunda PLA (NatureWorks Ingeo 4043D Natural, d: 1,24 gcm⁻³) kullanılmıştır. ENR eldesinde ve modifikasyonda %50'lik H₂O₂ (Sigma-Aldrich), buzlu asetik asit (Sigma-Aldrich), toluen (Merck, SupraSolv), kloroform (Merck, Emsure), aseton (Sigma-Aldrich, ≥ 99), metanol (Isolab, %99,8) kullanılmıştır. Malzemelerin kimyasal yapıları ChemDraw Ultra 12.0 programı ile çizilmiştir.

2.2 Epoksilenmiş Doğal Kauçuk (EDK) ve Asetilenmiş Doğal Kauçuk (ADK)

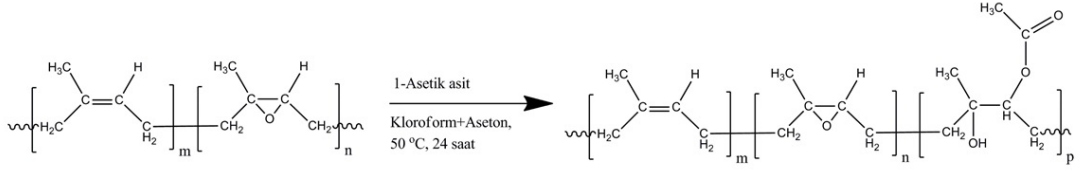
Eldesi

EDK tipik olarak şu şekilde elde edilmiştir (Şekil 2.1): 1,0 g SVR 3L 100,0 mL toluen içerisinde çözüldürüldükten sonra üzerine 5,0 mL buzlu asetik asit damla damla ilave edildi. Sonrasında 5,4 mL H₂O₂ çözeltisi damla damla ilave edilerek oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 48 saat karıştırıldı. Oluşan ürün 100 mL metanolde çöktürüldü. Kalıntı kimyasallar metanol ile üç defa yıkanarak uzaklaştırıldı ve 24 saat 50 °C'de kurutuldu.



Şekil 2.1 : Epoksilenmiş doğal kauçuğun (EDK) elde edilmesi

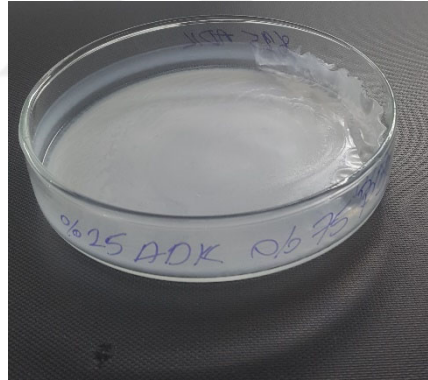
ADK'nın eldesi şu şekilde gerçekleştirildi (Şekil 2.2): 4,0 gr EDK 100 mL kloroform ve 25 mL aseton karışımında çözüldükten sonra üzerine 20,0 mL buzlu asetik asit ilave edildi ve 24 saat geri soğutucu altında 50-55 °C sıcaklığında ısıtıldı. Ürün 200 mL metanolde çöktürüldü. Kalıntıları uzaklaştırmak için metanolde üç defa yıkandı ve 24 saat 50 °C'de kurutuldu.



Şekil 2.2 : Asetillenmiş doğal kauçuğun (ADK) elde edilmesi

2.3 Harman Filmlerin Hazırlanması

PLA/DK, PLA/EDK ve PLA/ADK harman filmleri çözeltilen dökme yöntemi ile kütlece %25, 50 ve 75 oranlarında PLA içerecek şekilde hazırlandı. Bunun için her bir ürün için hazırlanan 4g/100 mL kloroform stok çözeltilerinden hesaplanan miktarlarda alınarak bir cam balon içinde 30 dk. karıştırıldıktan sonra petri kaplarına döküldü. Örnek olarak %25 PLA %75 ENR içeren blendi hazırlamak için PLA stok çözeltilisinden 10 mL ve EDK stok çözeltilisinden 30 mL alınarak karıştırıldı ve petri kabına döküldü. Petri kabındaki karışım bir gece oda sıcaklığında bekletilerek çözücü uzaklaştırıldı. Oluşan filmlerin kalınlıkları $0,20 \pm 0,02$ mm olarak belirlendi.

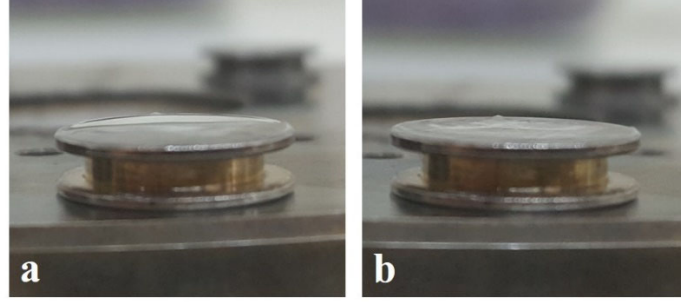


Şekil 2.3 : Çözeltilen dökme yöntemiyle hazırlanmış bir film örneği

2.4 Karakterizasyon Yöntemleri

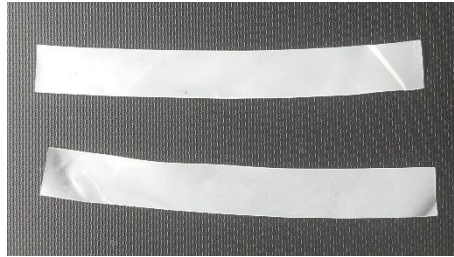
Numunelerin yapısal karakterizasyonları Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği laboratuvarında bulunan ATR-FTIR (NİCOLET/IS50) ve Çankırı Karatekin Üniversitesi Araştırma Merkezinde bulunan $^1\text{H-NMR}$ (Agilent, 600 MHz, 14.1 Tesla) spektrometre cihazları ile CDCl_3 içinde çözündürülerek gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan filmlerin morfolojileri Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği laboratuvarında bulunan optik mikroskop (Leica-DM2500M) ile petri kaplarında hazırlanan filmler kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca taramalı elektron mikrop görüntüleri ve EDX haritaları Bursa Teknik Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında bulunan SEM-EDX (Carl Zeiss / Gemini 301) cihazı ile alınmıştır. SEM görüntüleri ve EDX haritaları hazırlanan çözelti karışımları staplar üzerine damlatılarak oluşturulan filmlerden alınmıştır (şekil 2.4).



Şekil 2.4 : SEM-EDX görüntüleri için staplar üzerinde hazırlanan film örneği (a) çözelti karışımının damlatılması (b) çözücünün uzaklaşarak film oluşması

Hazırlanan filmlerin mekanik özellikleri ASTM D882-02 standartına göre Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği laboratuvarında bulunan mekanik test cihazı (SHIMADZU - AGS-X) ile gerçekleştirilmiştir. Bunun için test numuneleri 1 cm x 7 cm ebatlarında şeritler halinde Bursa Teknik Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında bulunan INSTRON -6054.000 numune hazırlama cihazı ile filmlerden kesilerek elde edilmiştir (Şekil 2.5). Test esnasında başlangıçta çeneler arasındaki mesafe 5 cm'e ayarlanmış ve 50 mm/dk hızında çekilmiştir. Testler 5 numune ile tekrar edilerek ortalama sonuçlar verilmiştir.

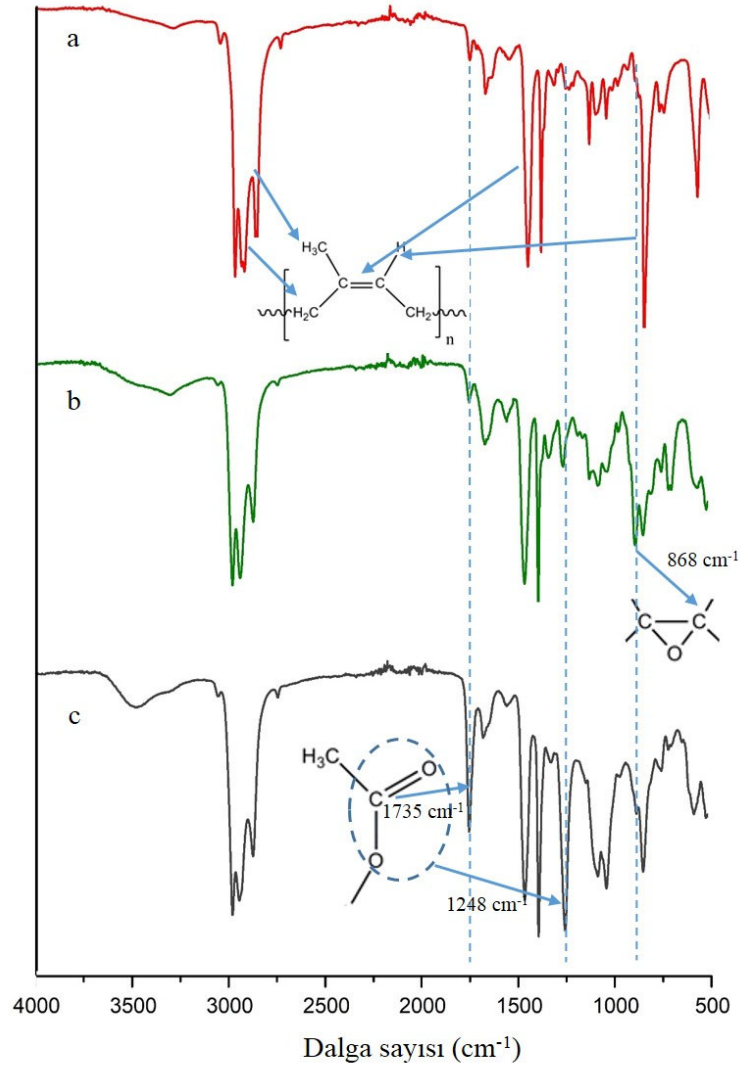


Şekil 2.5 : Çekme testi için hazırlanan film şerit örnekleri

3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

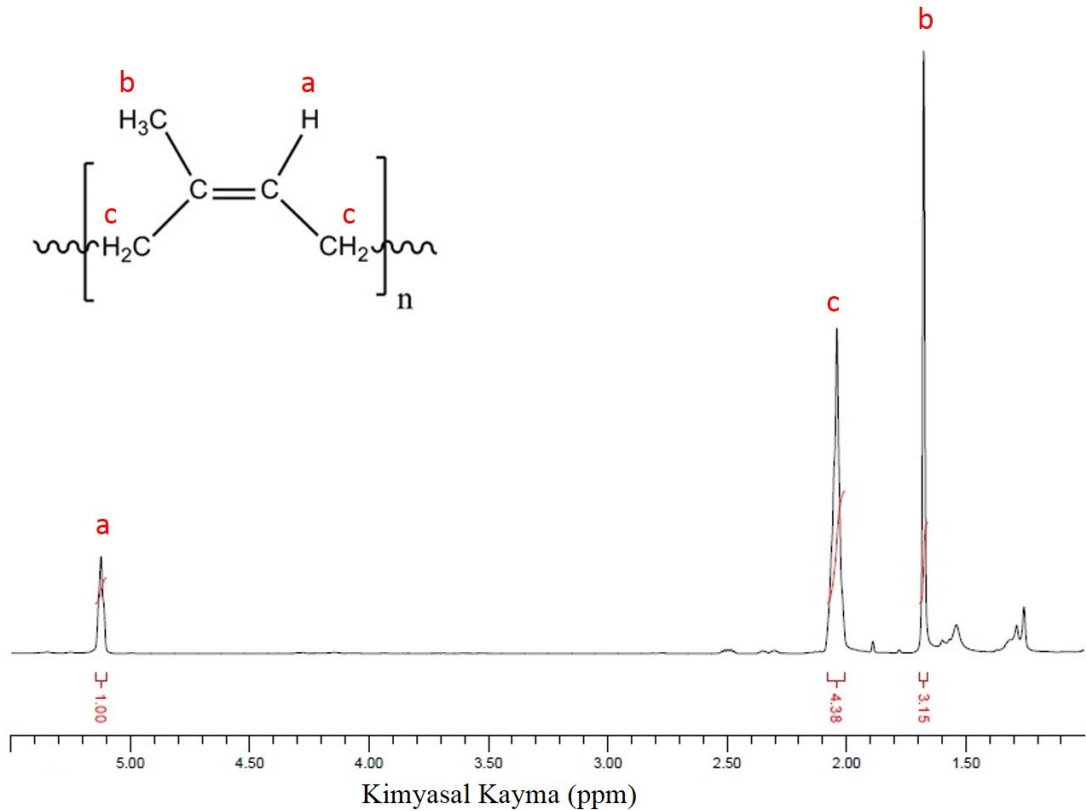
3.1 Yapısal Karakterizasyon

Malzemelerin yapısal karakterizasyonları ilk olarak ATR-FTIR spektroskopisi ile belirlenerek Şekil 3.1’de verilmiştir. DK ait spektrumda yapıdaki alifatik –CH gruplarının gerilme titreşimlerinin 2959, 2915 ve 2850 cm^{-1} ’de, C=C ikili bağının gerilmesine ait pikin 1442 cm^{-1} , -CH₃ grubunun bükülme piki 1376 cm^{-1} ve =C-H bağının düzlem dışı bükülmesine ait pikin ise 841 cm^{-1} ’de olduğu görülmüştür.



Şekil 3.1 : a) DK, b) EDK ve c) ADK'ya ait FTIR spektrumları

EDK'ya ait spektrumda ise 1250 ve 868 cm^{-1} 'de ortaya çıkan yeni piklerin epoksi halkasına ait sırasıyla simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Azhar ve diğ., 2016). Ayrıca C=C ikili bağına ait pikin şiddetinde azaldığı görülmektedir. C=C ikili bağlarının bir kısmının hedeflendiği şekilde epoksi halkalarına dönüştüğünü ve EDK yapısının başarılı bir şekilde oluşturulduğunu gösteren bu sonuçlar literatür ile de uyumludur (Phetphaisit ve diğ., 2019). ADK'ya ait spektrumda ise asetilleme sonucu yapıya kazandırılan karbonil (C=O) grubuna ait pikin 1735 cm^{-1} 'de oluştuğu, ayrıca ester bağına ait spesifik pikin 1248 cm^{-1} 'de ortaya çıktığı görülmektedir (Karim ve diğ., 2018). Bunlara ek olarak 3300 cm^{-1} civarında çıkan -OH grubuna ait yayvan pikin oluşması ve 868 cm^{-1} 'deki epoksi halkasına ait pikteki şiddetin azalması, halka açılması tepkimesi ile hedeflendiği şekilde yapıya asetil gruplarının başarılı bir şekilde kazandırıldığını göstermektedir.

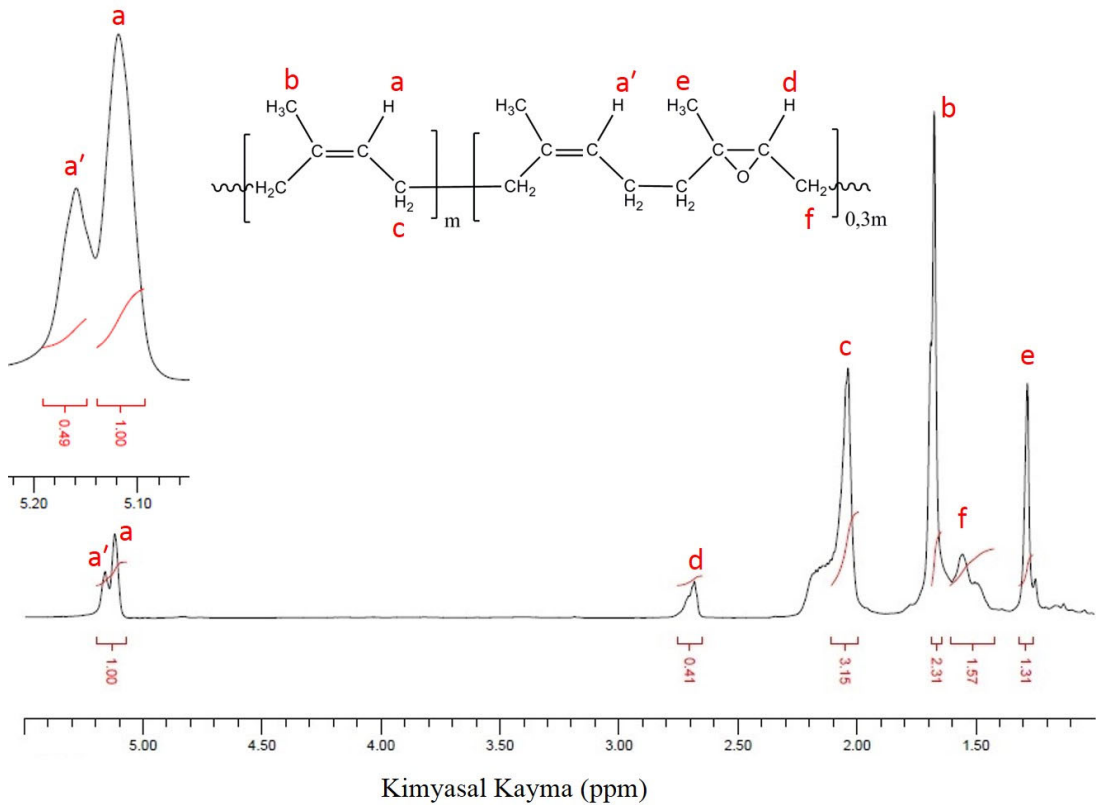


Şekil 3.2 : DK'ya ait ¹H-NMR spektrumu

DK'ya ait ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2), δ=5,12 ppm'de şekil üzerinde 'a' olarak simgelenen ana zincirde ikili bağına ait protonlara (C=C-H) ait pik görülmektedir. δ=2,04 ppm'de ortaya çıkan ve dört adet protona karşılık gelen pik

ise şekil üzerinde 'c' ile simgelenen ana zincirdeki alifatik $-CH_2$ gruplarına aittir. Polimer yapısında yan grup olarak bulunan metil protonlarına ($-CH_3$) ait pikin ise $\delta=1,87$ ppm'de beklenildiği gibi üç hidrojene karşılık gelecek şekilde ortaya çıktığı gözlemlenmiştir.

EDK'ya ait 1H -NMR spektrumu Şekil 3.3'de verilmiştir. Epoksilenme reaksiyonu sonucu (Şekil 2.1) a ve a' ile simgelenen ana zincirdeki ikili bağ protonlarına ait piklerin $\delta=5,12$ ve $5,16$ ppm'de çıktığı görülmektedir. Burada oluşan ikinci pik (a') epoksi grubuna içeren mere komşu olan merdeki ikili bağa ait protonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapıda epoksi grubunun oluştuğunu gösteren ve d ile simgelenen epoksi halkasına bağlı protona ait pik ise $\delta=2,68$ ppm'de oluştuğu görülmektedir. Ana zincirdeki (c) ve yan gruptaki (b) alifatik hidrojenlere ait piklerin ise yine sırasıyla $\delta=2,04$ ve $1,67$ ppm'de ortaya çıkmıştır. Bunlara ek olarak $\delta=1,55$ ve $1,28$ ppm'de ortaya çıkan piklerin ise epoksi halkasına komşu olan sırasıyla ana zincirdeki (f) ve yan gruptaki (e) alifatik hidrojenlere ait olduğunu düşünülmektedir. Bulunan bu sonuçlara benzer şekilde Saramolee ve arkadaşları epoksi grubundan kaynaklanan pikin $\delta=2,7$ ppm'de çıktığını bildirmişlerdir (Saramolee ve diğ., 2014).



Şekil 3.3 : EDK'ya ait 1H -NMR spektrumu

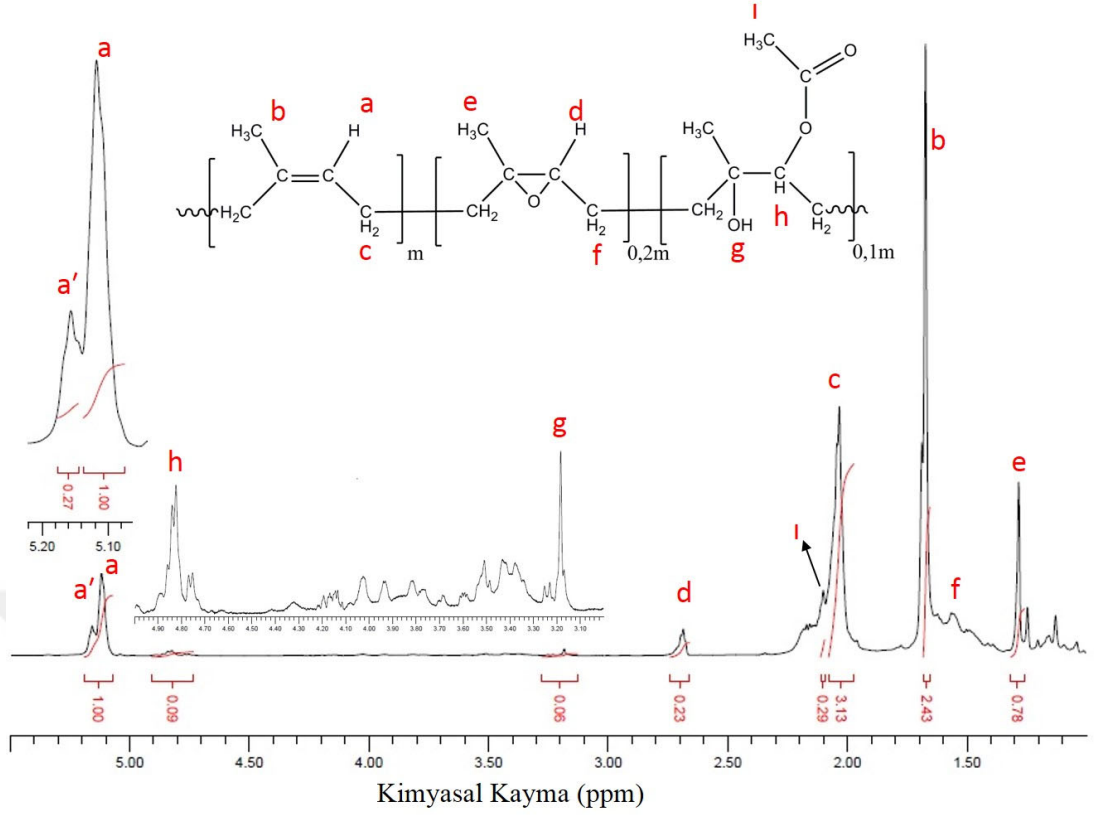
Yapıda oluşan epoksi gruplarının oranı (%E) pik alanları kullanılarak Eşitlik 1'den hesaplanmış ve yapıda %29 oranında epoksi gruplarının oluştuğu belirlenmiştir.

$$\%E = \frac{I_{(2,68)}}{I_{(2,68)}+I_{(5,12)}+I_{(5,16)}} \times 100 \quad (1)$$

Ayrıca ikili bağ hidrojenine ait $\delta=5,12$ ve $5,16$ deki piklerin alanları benzer şekilde oranladığında epoksiye komşu merlerin oranı %32 olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Bu sonuçlar birbirlerini doğrular niteliktedir.

Şekil 3.4'de ADK'ya ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilmiştir. EDK'nın spektrumundan farklı olarak $\delta=4,82$ ve $3,18$ ppm'de piklerin çıktığı görülmektedir. Bu pikler EDK'nın asetillenmesi sonucunda yapıda oluşan sırasıyla asetil grubunun bağlı olduğu ana zincirdeki karbon üzerindeki protona (h) ve yan grup olarak bulunan hidroksil protonuna (-OH) ait pikleridir. Ayrıca astil grubunun metil protonlarına ait pikin de $\delta=2,10$ ppm'de çıktığı görülmektedir. Hamzah vd. EDK'nın kısmi asetillenmesi sonucunda h ve g protonlarını sırasıyla $\delta=4,70-4,90$ ve $\delta=3,20-4,10$ ppm'de meydana çıktığını belirtmişlerdir (Hamzah ve diğ., 2016). Bunlara ek olarak epoksi halkasından kaynaklanan $\delta=5,16$ ve $2,68$ ppm'deki piklerin şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlardan yapıya hedeflendiği şekilde polimer zincirinde yan grup olarak asetil gruplarının oluştuğunu göstermektedir. EDK'nın asetillenme derecesi (%A) Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmış ve polimerde %8,25 civarında asetil grubu oluştuğu, Eşitlik 1'den ise geriye %18 civarında epoksi grubunun kaldığı bulunmuştur. Bu hesaplamadan yola çıkarak epoksi halkalarının bir kısmının da asetil yerine hidroksillere dönüştüğü düşünülmektedir. Hidroksillenme oranının ise (%E-%A) yaklaşık %2,75 civarında olduğu anlaşılmaktadır. Oluşan bu hidroksillere ait pikler ise $\delta=4,1-3,6$ ppm aralığında görülmektedir.

$$\%A = \frac{I_{(4,82)}}{I_{(4,82)}+I_{(5,12)}+I_{(5,16)}} \times 100 \quad (2)$$



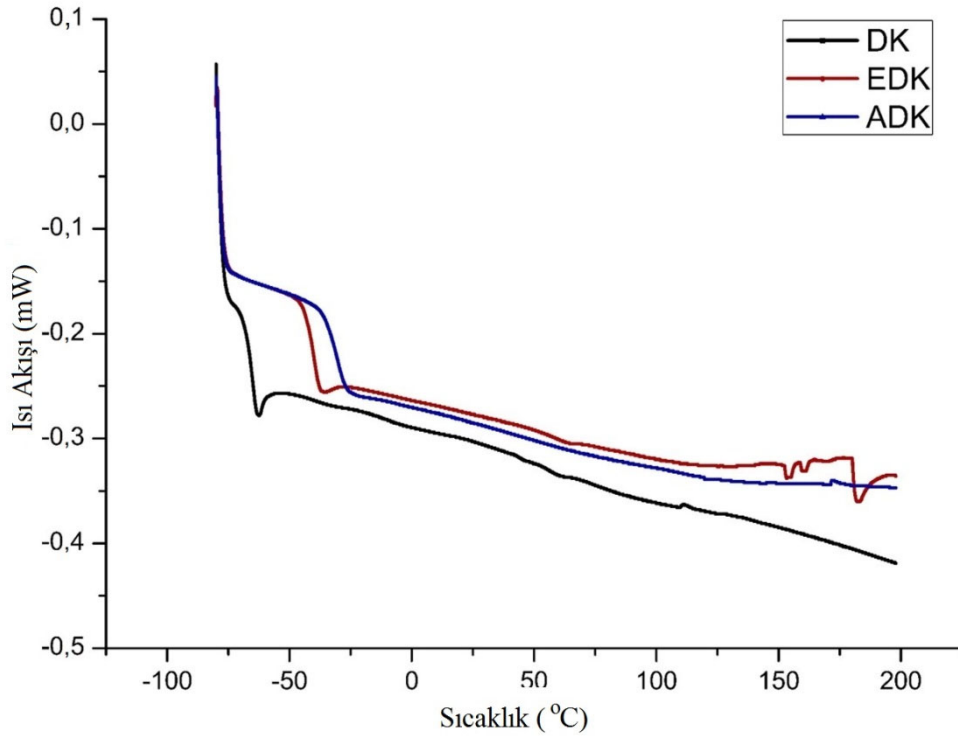
Şekil 3.4 : ADK'ya ait ^1H -NMR spektrumu

3.2 Isıl Karakterizasyon

Polimerim ısıl geçişlerinin belirlenmesi fiziksel yapılarının aydınlanması açısından oldukça önemlidir. Ayrıca polimer harmanların ısıl geçişleri gözlemlenerek homojenlikleri hakkında bilgi edinilebilir. Harmanları oluşturan polimerlerin birbirleri ile olan fiziksel etkileşimleri zincir hareketlerini de etkileyeceği için ısıl geçişlerde farklılık oluşmasına neden olacaktır. Böyle ısıl geçişlerdeki farklılıkları gözlemleyerek harmanı oluşturan polimerlerin birbiri uyumlu ve karışabilir olup olmadıkları polimer biliminde oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu amaçla hazırlanan harman filmlerin DSC eğrileri incelenmiştir.

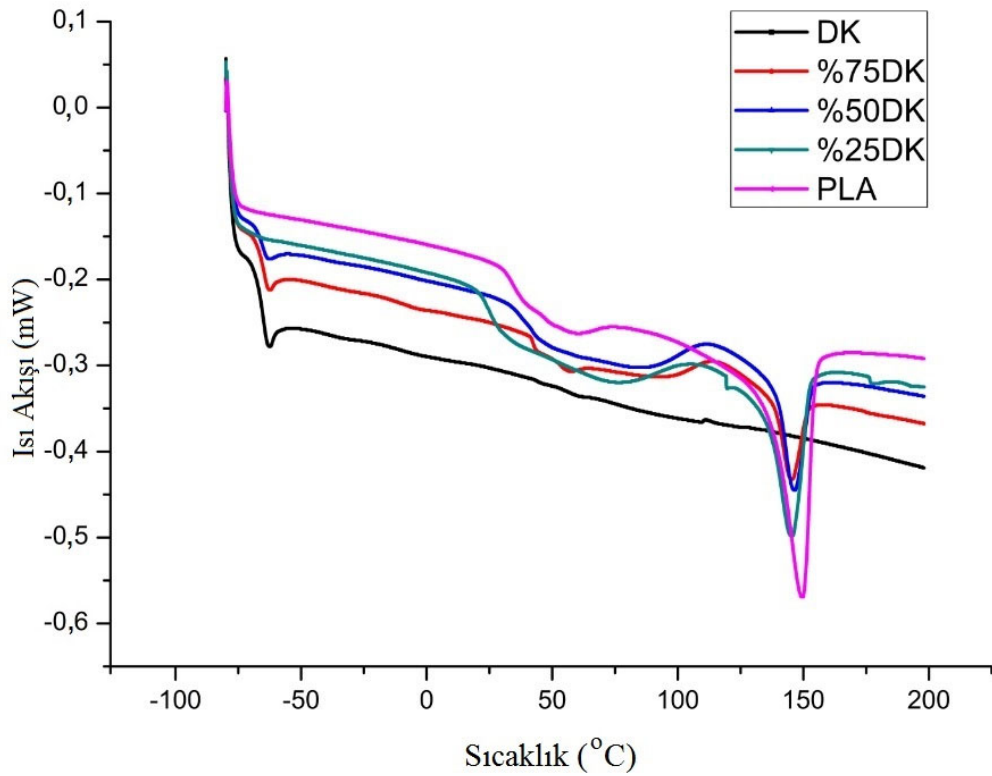
Şekil 3.5'de DK, EDK ve ADK'ya ait DSC eğrileri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. DK'nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) $-66\text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirlenirken EDK ve ADK'nın T_g değerleri sırasıyla -41 ve $-31\text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. EDK'nın T_g değerinin DK ya göre yüksek olması epoksilenme sonucu zincir hareketlerinin kısıtlandığını göstermektedir. Zincir hareketlerindeki bu azalma epoksilenme sonucu ikili bağlara oksijen atomunun girmesiyle artan polarlık sayesinde zincirler

arasındaki etkileşimin ikincil kuvvetler ile artmasına bağlanabilir. ADK'nın T_g değerinin daha da düşük çıkması ise yine asetillenme sonucunda yapıda oluşan polar karakterdeki ester gruplarının elektrostatik kuvvetler gibi ikincil etkileşimler sayesinde zincir arasındaki etkileşimi artırmasından böylece zincir hareketlerini kısıtlanmasından kaynaklandığı söylenebilir. Bu sonuçlara benzer şekilde Hamzah vd. T_g değeri $-17,7\text{ }^\circ\text{C}$ olan %50 epoksi gurubu içeren doğal kauçuğun (EDK50) halka açılması ile asetasyonu sonucu T_g değerinin $24,6\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığına kadar çıktığını bulmuşlardır (Hamzah ve diğ., 2016). Ayrıca EDK'ya ait DSC eğrisinde beklenmedik bir şekilde $153, 160$ ve $182\text{ }^\circ\text{C}$ değerlerinde ekzotermik bölgede piklerin çıktığı görülmektedir. Erimeleere ait olduğu düşünülen 153 ve $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'daki soğurmalar, ana zincirine sokulan polar gruplar sayesinde EDK'da kristalin bölgelerin oluşmasından kaynaklanabilir. $180\text{ }^\circ\text{C}$ ' görülen pikin ise polimer zincirlerinin epoksi gruplarından çapraz bağlar oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Peroksit türü çapraz bağlayıcıların $180\text{ }^\circ\text{C}$ civarında aktif olduğu bilinmektedir. Liu vd. tarafından yapılan bir çalışmada cis-polibütadien kauçuğunun dicumyl peroksit ile $183\text{ }^\circ\text{C}$ 'de çapraz bağlandığı DSC eğrisinden belirlenmiştir (Liu ve diğ., 2015).



Şekil 3.5 : DK, EDK ve ADK'ya ait DSC eğrisi

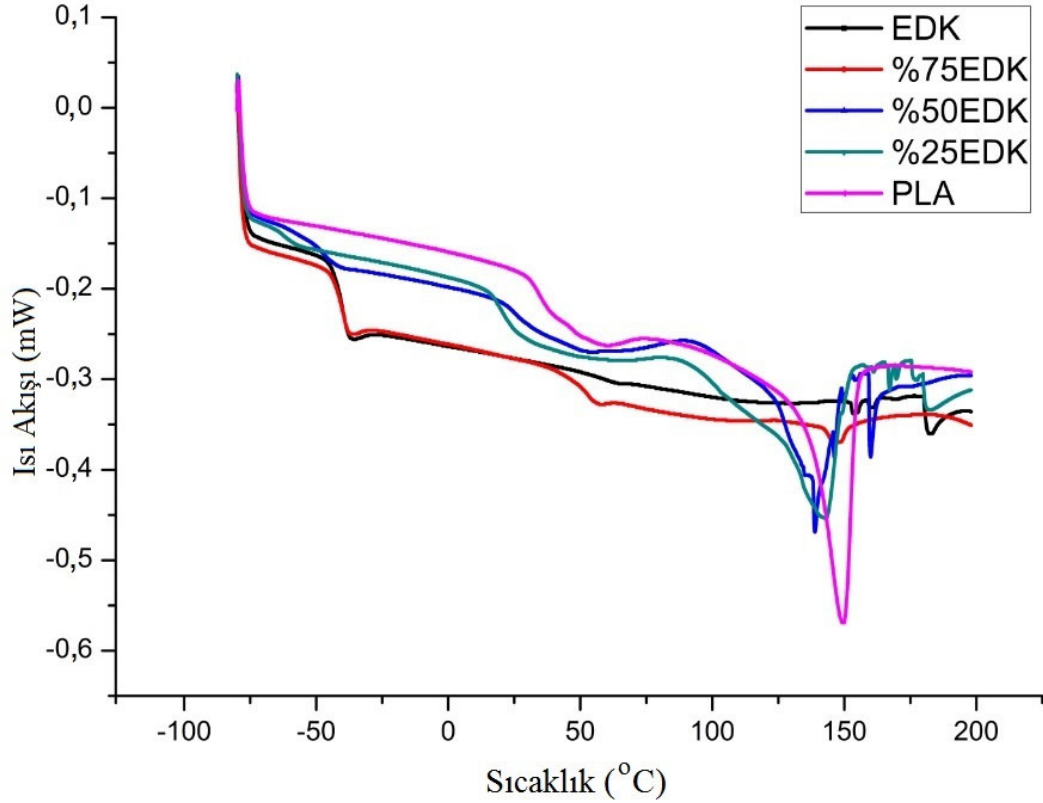
Şekil 3.6’da PLA/DK harman filmlerine ait DSC eğrileri görülmektedir. PLA’ya ait eğriden T_g sıcaklığının $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve erime sıcaklığının ise $148\text{ }^{\circ}\text{C}$ olduğu anlaşılmaktadır. PLA/DK harman filmlerin DSC eğrilerine bakıldığında hem DK’dan kaynaklanan T_g (T_{g1}) hem de PLA’dan kaynaklanan T_g (T_{g2}) ve T_e değerlerinde çok fazla değişimlerin olmadığı anlaşılmaktadır. Bu sonuçlardan harman yapısındaki polimerlerin ayrı fazlar olarak bulunduğu ve her iki polimerin de kendine özgü ısıl davranışları sergilemeye devam ettikleri anlaşılmaktadır. Bu nedenle PLA ile DK zincileri arasında bir etkileşim olmadığı ve harmanların heterojen bir yapıda oldukları sonucuna varılabilir.



Şekil 3.6 : PLA/DK harmanlarına ait DSC eğrileri

PLA/EDK harmanlarına ait DSC eğrileri Şekil 3.7’de verilmiştir. Eğriler incelendiğinde T_{g1} değerleri %25, 50 ve 75 EDK içeren harmanlar için sırasıyla -61 , -48 ve $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ olduğu belirlenmiştir. T_{g2} değerlerinin ise sırasıyla 21 , 32 ve $49\text{ }^{\circ}\text{C}$ olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan EDK içeriği arttıkça T_{g1} ve T_{g2} değerlerinin arttığı anlaşılmaktadır. Saf polimerlerle karşılaştırıldığında harmanların T_g değerlerinde değişimlerin olması, her iki polimer zincirlerinin ikincil kuvvetler ile

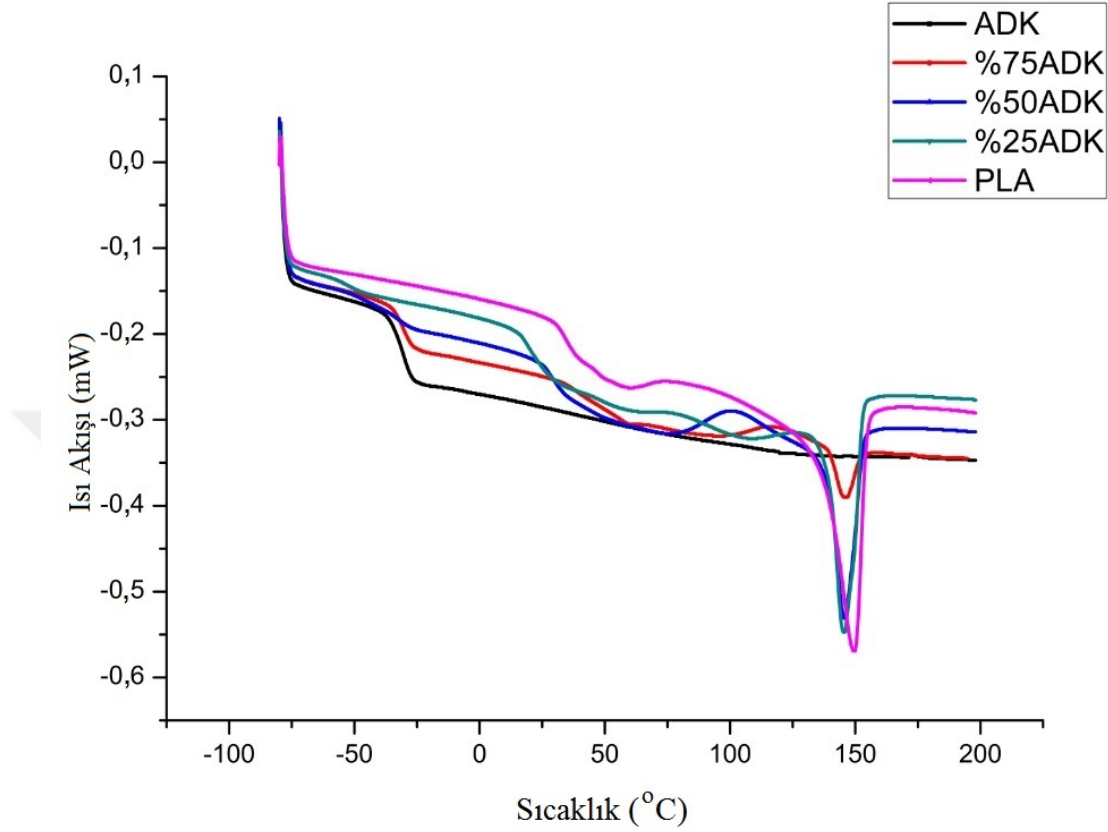
etkileşerek zincir hareketlerini değiştirdiği sonucuna varılabilir. Ayrıca T_g değerlerinin artması PLA ve EDK zincirleri arasındaki etkileşimin artmasıyla zincir hareketlerinin kısıtlanmasına bağlanabilir. %75 oranında EDK içeren harmana ait T_g değerleri en yüksek olduğundan, bu polimer harmanındaki zincir hareketlerinin daha fazla kısıtlandığı düşünülebilir. Bu durum ise PLA ve EDK arasında yapısal uyumun sağlandığının bir göstergesidir.



Şekil 3.7 : PLA/EDK harmanlarına ait DSC eğrileri

Şekil 3.8’de PLA/ADK harmanlarına ait DSC eğrileri görülmektedir. Sonuçlardan T_{g1} değerlerinin %25, 50 ve 75 ADK içeren harmanlar için sırasıyla -51, -34 ve -30 °C olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca T_{g2} değerlerinin ise sırasıyla 21, 30 ve 44 °C derece olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde yine artan ADK içeriği ile harmanaların T_g değerlerinin arttığı sonucu ortaya çıkmaktadır. ADK yapısındaki ester gruplarından dolayı PLA ile olan etkileşiminin olması beklenen bir durumdur. DK ile PLA arasındaki uyumu artırmak için yapılan bir çalışmada, uyum polimetil metakrilat (PMMA) aşılama EDK ile sağlanmış, EDK-g-PMMA polimerinin T_g değerlerinin EDK’ya göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Bizim bulgularımız ile örtüşen bu durum, PMMA’nın yapıya girmesi ile oluşan hidrojen bağları ve diğer

etkileşim kuvvetleri neticesinde elastomerik zincirlerin sertleşmesinden kaynaklandığı bildirilmiştir (Saramolee ve diğ., 2014).



Şekil 3.8 : PLA/ADK harmanlarına ait DSC eğrileri

Çizelge 3.1 : Numunelere ait ısıl veriler

Numune	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_{sk} (°C)	T_e (°C)	ΔH_{sk} (J/g)	ΔH_e (J/g)	X_k (%)
PLA	—	35	83	149	3,79	20,75	18,24
DK	-66	—	—	—	—	—	—
EDK	-41	—	—	—	—	—	—
ADK	-31	—	—	—	—	—	—
%25DK	-67	23	97	145	5,06	12,83	11,14
%50DK	-66	40	112	146	3,14	5,13	8,56
%75DK	-66	43	114	145	5,29	6,61	2,84
%25EDK	-61	21	88	143	2,39	20,55	11,70
%50EDK	-48	32	92	140	7,64	11,96	9,29
%75EDK	-42	49	123	147	0,20	1,15	4,04
%25ADK	-51	21	79	145	1,13	13,33	17,49
%50ADK	-34	30	101	145	4,71	11,69	15,01
%75ADK	-30	44	119	144	0,53	2,45	8,26

T_{sk} : Soğuk kristallenme sıcaklığı, T_e erime sıcaklığı, ΔH_{sk} soğuk kristallenme entalpi, ΔH_e erime entalpi ve X_k yüzde kristalinite

DSC sonuçları toplu olarak değerlendirildiğinde (Çizelge 3.1) PLA/DK harmanlarında T_g değerlerinin büyük oranda değişmemesi PLA ve DK zincirleri arasında bir etkileşim olmadığını işaret etmektedir. Diğer taraftan PLA/EDK ve PLA/ADK harmanlarında bulunan PLA miktarlarına bağlı olarak özellikle T_g değerlerinde çok ciddi değişimler olduğu görülmektedir. Artan PLA içeriği ile düşen T_g değerleri aynı tür zincirler arasındaki etkileşimler kırılarak göreceli olarak daha zayıf olan farklı türdeki zincirler arasında etkileşimlerin oluştuğunun bir belirtisidir. Ayrıca ADK içeren harmanlara ait T_g değerlerinin EDK içerenlere göre daha yüksek olmasından dolayı PLA/ADK harmanlarında zincir hareketlerinin daha kısıtlı olduğunu dolayısıyla bu harmanların daha sert bir yapıda oldukları söylenebilir.

Eşitlik 3 kullanılarak hesaplanan numunelerdeki PLA'nın yüzde kristalinite (X_k) oranları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Sonuçlardan saf PLA ait X_k değeri %18 olarak hesaplanmıştır. Polimerik harmanlarda ise beklenildiği gibi kristalinite oranları PLA miktarı azaldıkça azalmaktadır. Diğerleri ile karşılaştırıldığında PLA/ADK harmanlarının daha büyük X_k değerine sahip olduğu ve %25 ADK içeren harmanda yapıdaki kristalin miktarı neredeyse saf PLA'ninkine eşdeğer olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan da PLA/ADK harmanlarının diğerlerine göre daha sert yapıda olabilecekleri öngörülmektedir.

$$X_k = \frac{(\Delta H_e - \Delta H_{sk})}{\phi \Delta H_e^0} \times 100 \quad (3)$$

Bu eşitlikte X_k yüzde kristalinite, ΔH_e erime entalpisi, ΔH_{sk} soğuk kristallenme entalpisi, ϕ harmanadaki PLA'nın kütle kesri ve ΔH_e^0 ise %100 kristalin PLA'nın standart erime entalpisidir (Kumar ve diğ., 2017). ΔH_e^0 değeri 93 J/g olarak alınmıştır (Fischer ve diğ., 1973).

3.3 Molau Testi

Molau testi polimer harmanlardaki bileşenlerin birbirleri ile karışabilir olduklarını test etmek için seçilen uygun bir çözücü ortamında yapılan bir testir. Test harmandaki bir bileşen için kuvvetli diğeri için ise zayıf bir çözücü ortamında zamanla oluşan faz ayrışmalarının gözlemlenmesine dayanmaktadır. Polimerler arasında uyumun olduğu harmanlarda faz ayrımlarının oluşması beklenmezken,

uyumun az olduğu harmanlarda az çözünen polimerin zaman içerisinde bulanık görünümde ayrı bir faz oluştururlar (Molau, 1965, Yang ve diğ., 2012).

Hazırlanacak harmanların homojen karışım oluturup oluşturmayacağı konusunda ön bilgi edinmek amacıyla toplam 0,2 g olacak şekilde polimerlerden belirli oranlarda alınarak 5 mL kloroform içerisinde 12 saat karıştırılarak çözüldürülmüştür. Daha sonra bu polimer çözeltileri bekletilerek faz oluşumları gözlemlenmiştir.

Şekil 3.9’da Molau testine ait görüntüler yer almaktadır. PLA/DK içeren çözeltilerin üst kısmında bulanık bir fazın oluştuğu görülmektedir. Bu bulanık faz kloroformda çözünlülüğü az olan DK’nın PLA ile zayıf etkileşiminden dolayı ayrışarak düşük yoğunluğu ($0,92 \text{ g/cm}^3$) nedeniyle üst kısımda birikmesiyle oluşmuştur. EDK ve ADK içeren çözeltilerde herhangi bir fazın oluşmaması bu polimerler ile PLA arasında yeterli seviyede etkileşimin olduğunu göstermektedir.



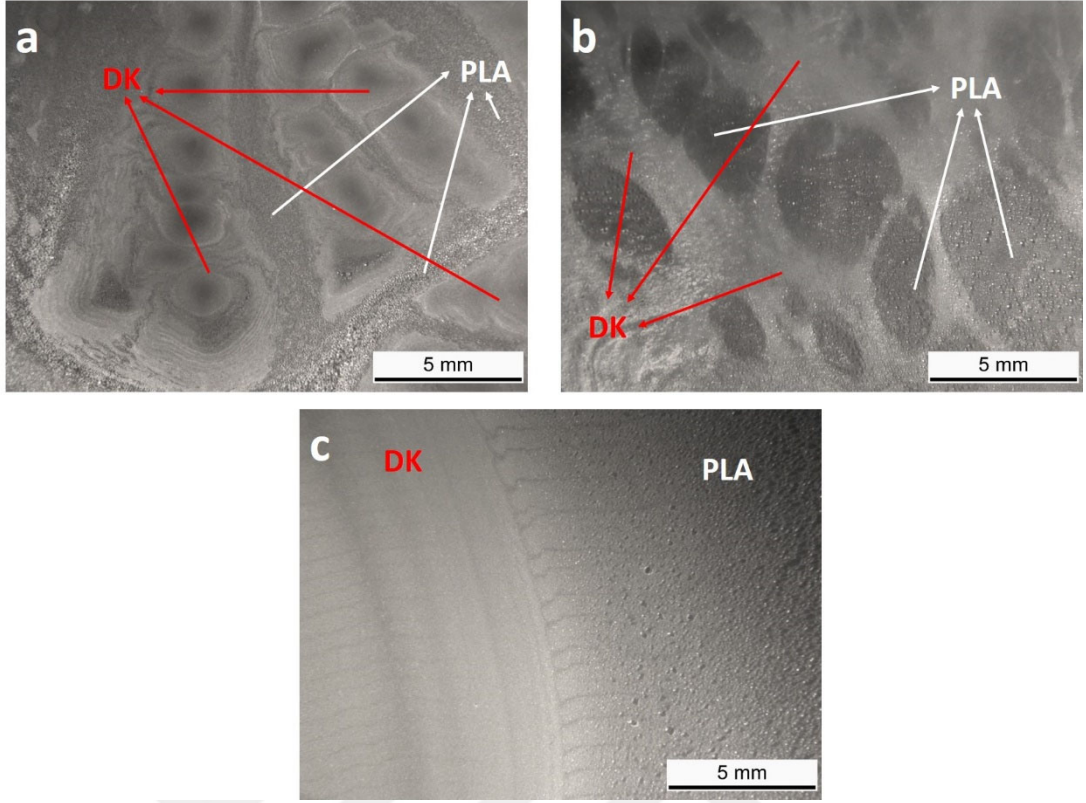
Şekil 3.9: Molau testi sonuçları

3.4 OM ve SEM Görüntüleri

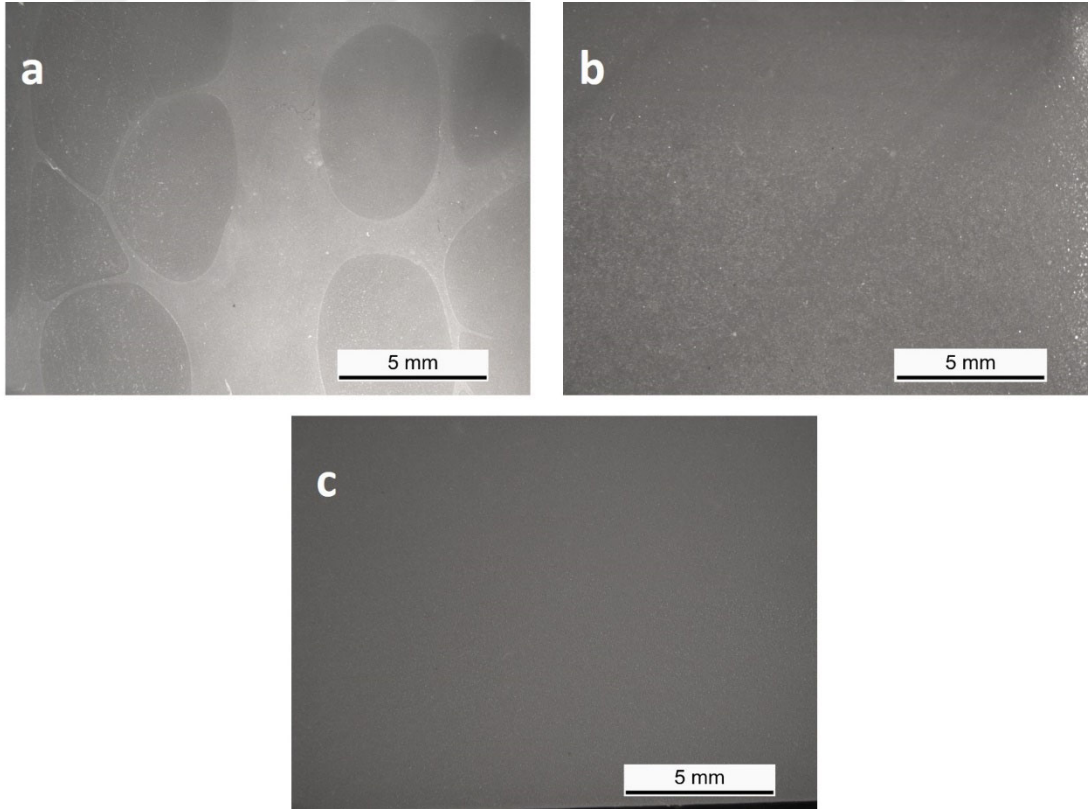
Hazırlanan harman filmlerin morfolojilerini gözlemek için öncelikle optik mikroskop altında görüntüleri incelenmiştir. Şekil 3.10’da PLA/DK harmanlarına ait görüntüler yer almaktadır.

Resimlerden harmanlarda PLA ile DK’nın bir birleri ile karışmayarak heterojen bölgeler oluşturduğu açıkça görülmektedir. %25 ve 50 DK içeren karmanlarda adacıklar oluşturduğu gözlemlenirken %75 DK içeren harmanda nerdeyse tamamıyla ayrı iki faz oluştuğu görülmektedir.

Bu görüntülerden tahmin edileceği gibi DK ile PLA arasında uyum olmadığından homojen bir yapının oluşmadığı anlaşılmaktadır. Bu neticeler PLA/DK harmanları için bulunan DSC sonuçları ile uyusmaktadır.



Şekil 3.10 : (a) %25DK (b) %50DK ve (c) %75DK içeren PLA/DK harman filmlerine ait OM görüntüleri



Şekil 3.11 : a) %25EDK (b) %50EDK ve (c) %75EDK içeren PLA/EDK harman filmlerine ait OM görüntüleri

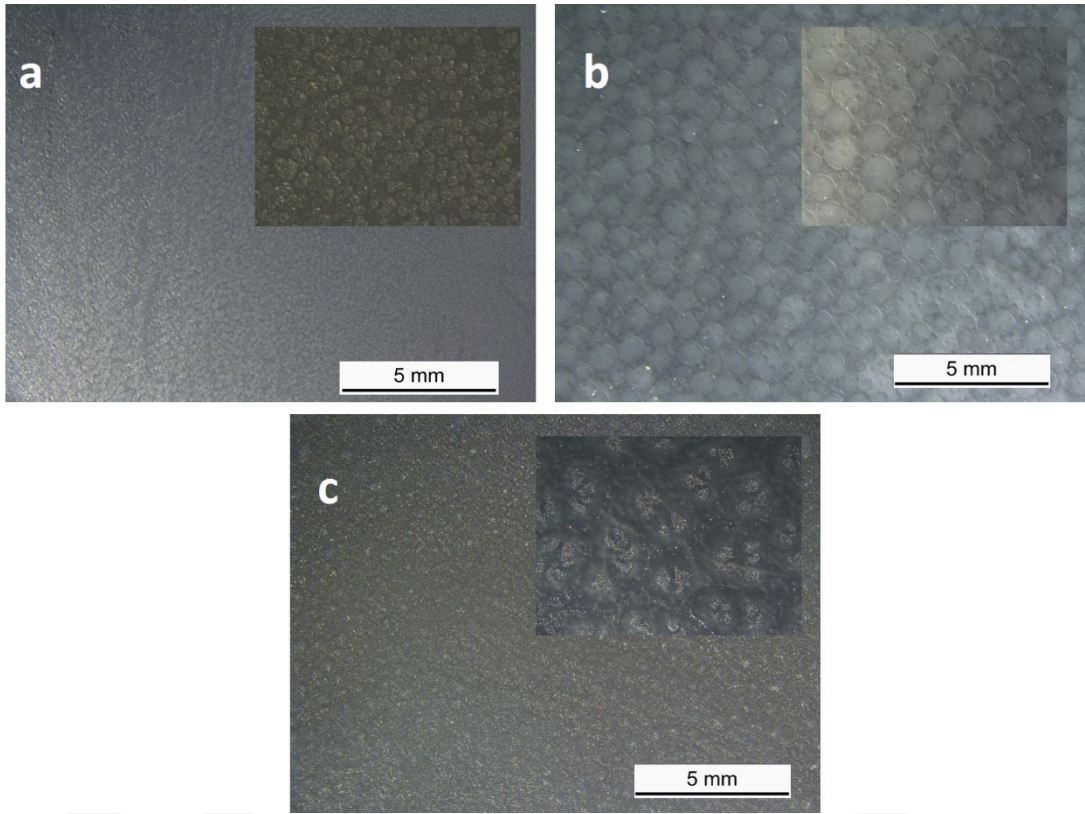
Şekil 3.11’de verilen PLA/EDK harman filmlerine ait OM görüntülerinden %25 EDK içeren harmanda yine adacıklardan oluşan heterjen bir yapının varlığı görülmektedir. %50 ve 75 EDK içeren harmanlarda ise herhangi bir faz ayrımının oluşmadığı ve homojen bir dağılımın olduğu anlaşılmaktadır. Bu harmanlara ait DSC sonuçlarında %25 EDK içeren harmanın T_g değerleri saf polimerlerinkine göre daha düşük çıkarken, %50 ve 75 EDK içeren harmanların T_g değerleri saf polimerlerinkinden daha yüksek çıkmıştı. T_g değerlerinin yüksek çıkması polimerler arasındaki etkileşimin arttığına bir belirtisi olarak değerlendirildiğinde OM sonuçları ile uyumaktadır. %25 EDK içeren harmanda heterojen yapının oluşması EDK oranının düşük olmasından dolayı polimerler arası etkileşimi sağlayacak grupların yetersizliğinden ileri geldiği düşünülebilir.

Şekil 3.12’de PLA/ADK harmanlarına ait OM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden harman filmlerin dairesel bölgelerin homojen dağılmasıyla bir yapı oluşturdukları anlaşılmaktadır. Görüntüler detaylı incelendiğinde dairesel bölgelerin PLA kısımlarından oluştuğu, ADK’nın ise matris olarak davrandığı görülmektedir. Kürelerin ortalama çaplarının %25, 50 ve 75 ADK içeren harmanlar için sırasıyla $0,20\pm 5$, 120 ± 15 ve 1300 ± 80 olarak ölçülmüştür. Buradan da anlaşılacağı gibi artan PLA içeriği ile oluşan kürelerin çapının da arttığı görülmektedir.

Dikkat çeken bir başka husus ise özellikle %25 ve 50 ADK içeren harmanlarda kürelerin homojen boyutlarda olması ve birbirleri ile temas etmeleridir. %75 ADK içeren harmanda ise kürelerin şekilleri bozulmuş ve daha da önemlisi PLA kısımları birbirlerinden uzaklaşarak adacıklar oluştururken ADK’nın ise matris hali almış olmasıdır. Filmlere ait bu yapıların mekanik özellikler üzerine önemli etkilerinin olabileceği öngörülmektedir.

Diğer taraftan asetilasyon sonucu yapıya kazandırılan ester grupları sayesinde PLA ile uyumu artmasından dolayı PLA/ADK harmanlarında homojen bir yapının oluşmasının beklenmekteydi. Beklenen homojen yapı PLA/EDK harmanlarında görülürken PLA/ADK harmanlarında oluşmadığı anlaşılmaktadır. Bunun nedeni ise asetilasyon sonucu yapıya kazandırılan ester grupları ana zincir üzerinde değil de yan gruplar olarak bulunması olabilir. PLA’da ana zincirde bulunan ester gruplarının ADK’da yan grup olarak bulunması, ADK’nın kendi zincirleri arasında etkileşimleri artırdığı böylece harman içerisinde bölgesel olarak dağılmasına neden olduğu

düşünülebilir. PLA/EDK harmanlarında homojen dağılımın olmasının nedeni ise her ikisinde de bulunan polar grupların ana zincirde olmasıdır.

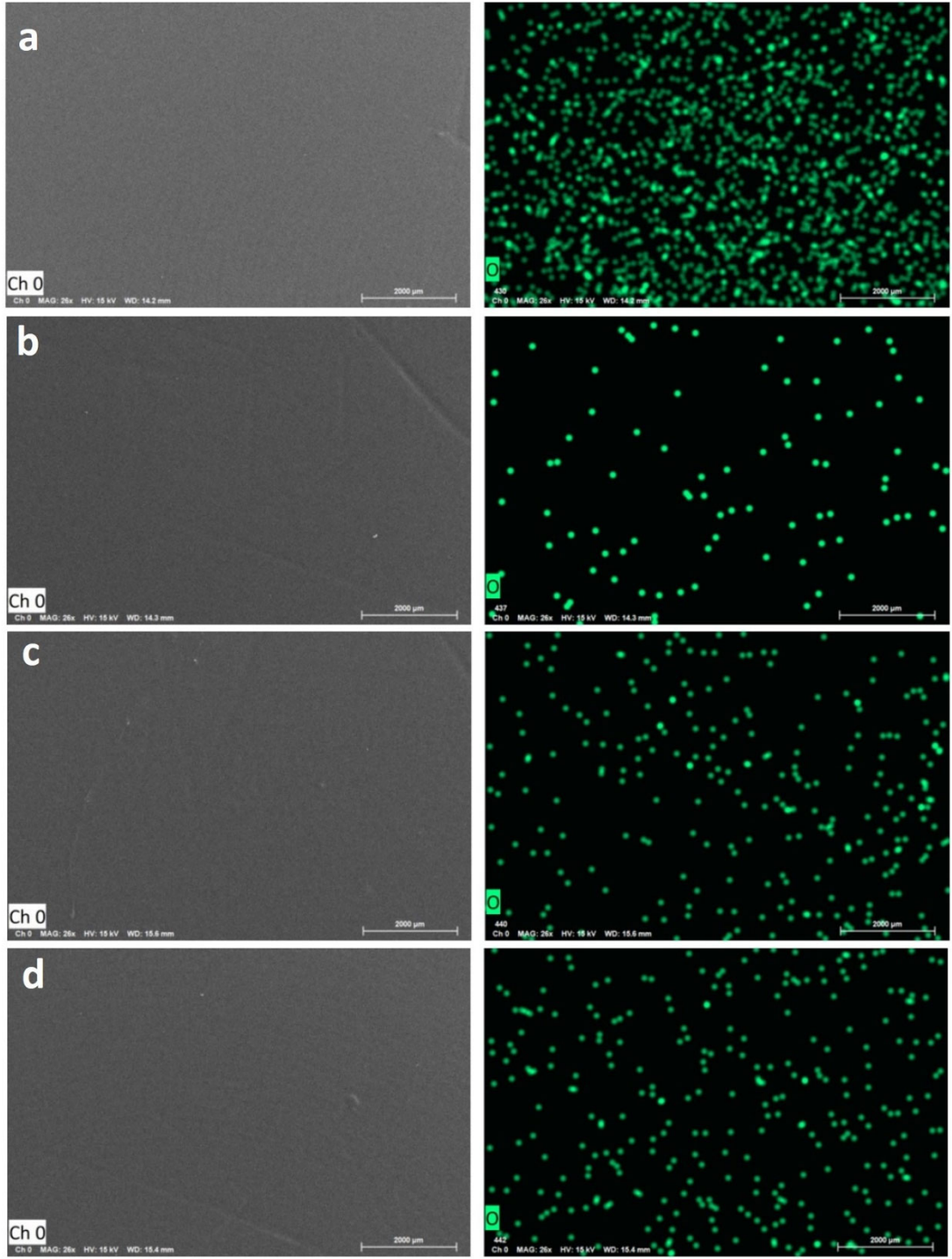


Şekil 3.12 : a) %25ADK (b) %50ADK ve (c) %75ADK içeren PLA/ADK harman filmlerine ait OM görüntüleri

Harman yapılarındaki polimer dağılımlarını daha detaylı incelemek için staplar üzerinde oluşturulan filmlerin SEM görüntüleri alınarak EDX tekniği ile O atomuna ait haritalamalar yapılmıştır.

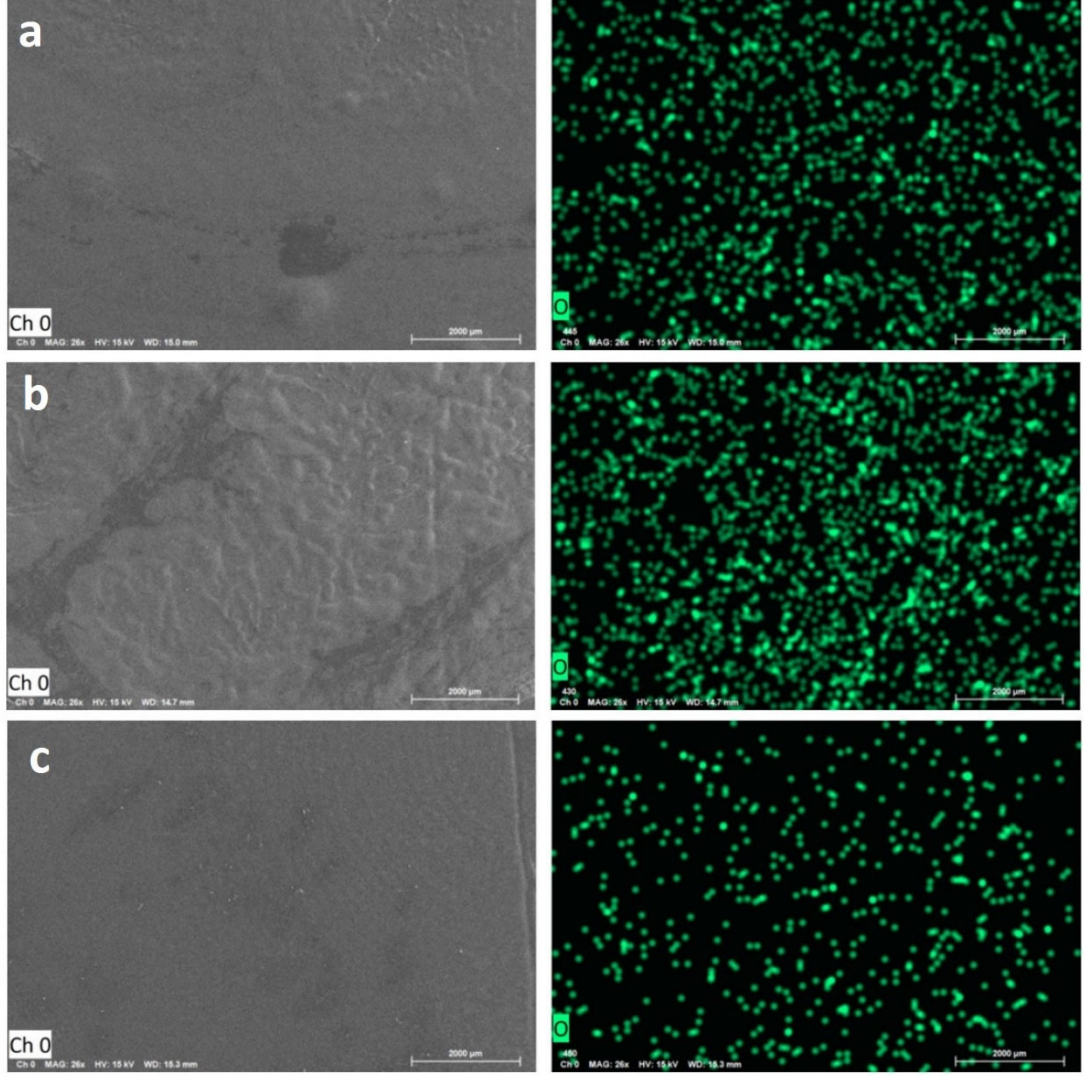
Şekil 3.13’de ham polimerlerden oluşan filmlere ait görüntüler yer almaktadır. Görüntülerden anlaşılacağı gibi filmlerin düz morfolojiye ve homojen yapıya sahip oldukları görülmektedir. EDX analizlerinde DK’da ortaya çıkan O atomlarının safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Epoksilenmeden dolayı EDK yapısında O atomlarının bulunması beklenen bir durumdur. Ayrıca EDK ile kıyaslandığında ADK içeriğindeki O atomlarının daha fazla olduğu görülmekte, bu durum ise asetilasyon neticesinde yapıdaki O atomlarının sayısının beklenildiği gibi artmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.13 : a) PLA (b) DK (c) EDK ve (d) ADK'ya ait SEM ve O atoma ait EDX haritalama görüntüleri

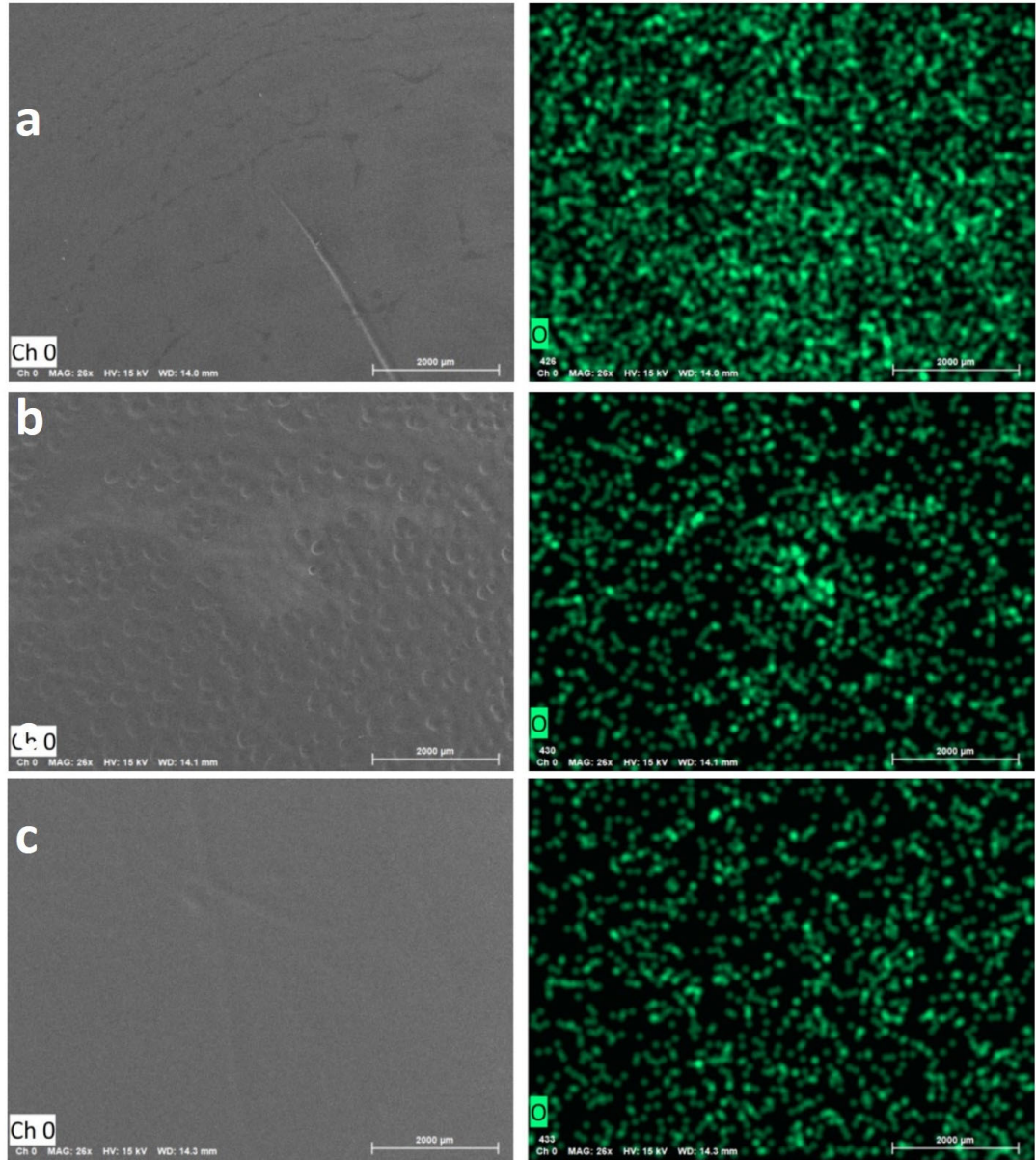
Şekil 3.14'de PLA/DK harmanlarına ait SEM görüntüleri yer almaktadır. DK harmanlarının parçalı bölgelerden oluşan heterojen yapılarda oldukları görülmektedir. Bu heterojen bölgelerin gelişigüzel dağılımları mekanik özelliklerin zayıflamasına yol açabilir. Bu sonuçlar OM görüntüleri ile karşılaştırıldığında benzer yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3.14 : (a) %25DK (b) %50DK ve (c) %75DK içeren PLA/DK harman filmlerine ait SEM ve O atomuna ait EDX haritalama görüntüleri

Şekil 3.15’de EDK/PLA harman filmlerine ait SEM ve EDX görüntüleri yer almaktadır. %25 EDK içeren harmanda DK/PLA harmanlarına göre heterojen kısımların daha geniş alana eşit şekilde yayıldıkları ve bu bölgelerin büyüklüklerinin azaldığı görülmektedir. %50 ve 75 EDK içeren harmanlarda ise EDK’nın ve PLA’nın birbiri içerisinde tamamen dağılarak homojen bir yapı oluşturdukları anlaşılmaktadır.

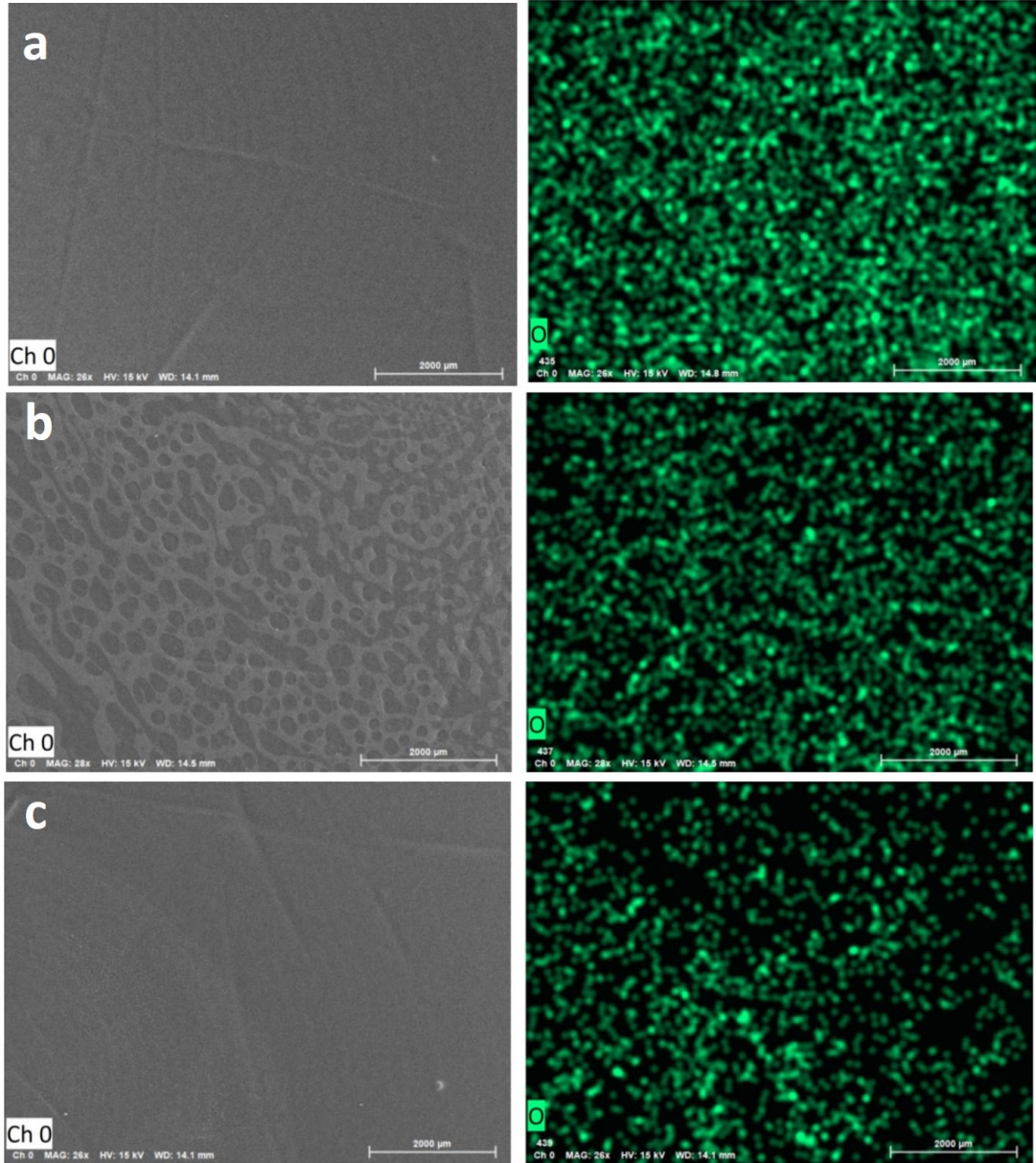
%25 EDK içeren harmanda homojen karışımın sağlanması için gerekli olan polar grupların yeterli olmadığı, diğerlerin de ise artan EDK içeriğiyle beraber artan epoksi grupları sayesinde homojen dağılımın olduğu görülmektedir. Bu heterojen kısımların DK’ya göre daha homojen dağıldıkları söylenebilir. Bu sonuçlar OM görüntüleri ile karşılaştırıldığında benzer yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3.15 : (a) %25EDK (b) %50EDK ve (c) %75EDK içeren PLA/EDK harman filmlerine ait SEM ve O atomuna ait EDX haritalama görüntüleri

Şekil 3.16'da ADK/PLA harmanlarına ait 26x büyütme ile elde edilen SEM ve EDX görüntüleri yer almaktadır. 26x büyütülmüş görüntülere bakıldığında %25 ve 75 ADK içeren harmanların homojen bir yapı gösterirken %50 ADK içeren harmanın eşit bir şekilde dağılmış heterojen bölgelerin olduğu görülmektedir.

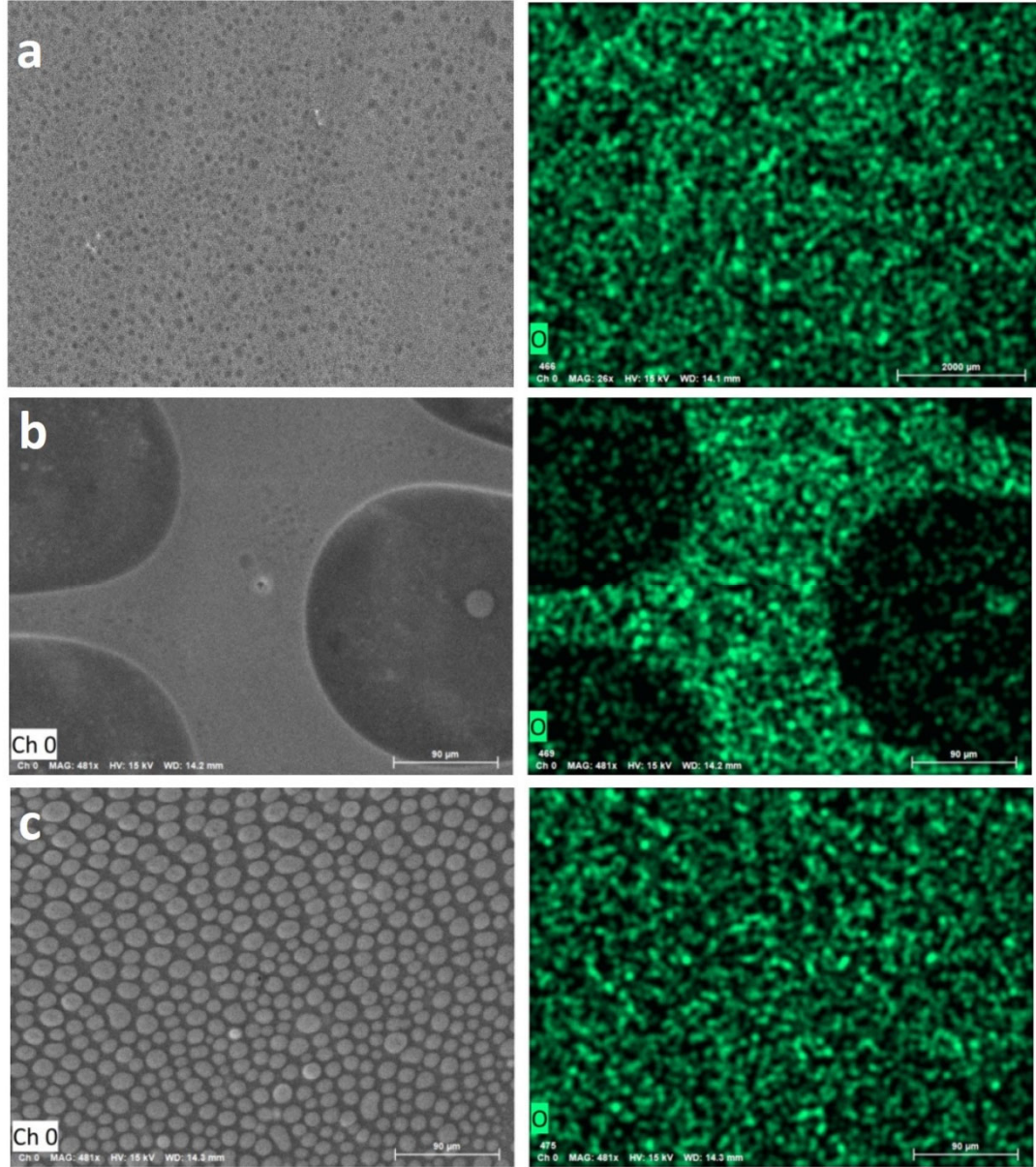
Ancak 480x büyütmedeki resimler (Şekil 3.17) incelendiğinde %25 ve 75 ADK içeren harmanlarda da eşit boyutlarda mikrodairesel oluşturularak heterojen bir şekilde dağılımların olduğu belirlenmiştir. Harmanlarda oluşan dairesel bölge çaplarının %25, 50 ve 75 ADK içeren harmanlarda sırasıyla 6 ± 1 , 120 ± 10 ve 24 ± 4 µm oldukları tespit edilmiştir.



Şekil 3.16 : (a) %25ADK (b) %50ADK ve (c) %75ADK içeren PLA/ADK harman filmlerine ait SEM ve O atomuna ait EDX haritalama görüntüleri (26x büyütme)

Dikkat çeken bir başka husus ise %25 ADK içeren harmanda matris PLA ve dağılan faz ise ADK iken %75 ADK içeren harmanda rollerin değişmiş olduğudur. %50 ADK içeren harmanda ADK adacıklarının oldukça büyüdüğü ancak matrisin hala PLA'dan oluştuğu görülmektedir. Bu sonuçlar tahmin edileceği gibi harmanda fazla oranda bulunan polimerin matris olarak davrandığı sonucunu doğrulamaktadır. Oluşması beklenen homojen karışımın aksine, ADK içeren harmanların düzenli dairesel bölgelerden oluşan heterojen yapısı, ADK'da yan grup olarak PLA'da ise ana zincir üzerinde bulunan polar grupların farklı tür polimer zincirleri arasındaki etkileşimleri değil de aynı tür zincirler arasındaki etkileşimleri artırması sonucu

polimerlerin bölgesel olarak düzenli birikmesinden kaynaklandığı düşünülebilir. Bu sonuca neden olan bir diğer senaryo olarak ise, kısmen asetillenmiş gruplar PLA içinde dağılırken asetillenmemiş zincirlerin ayrı bir faz oluşturmuş olabilecekları söylenebilir. Bu sonuçlar OM görüntüleri ile birbirlerini destekler niteliktedir.

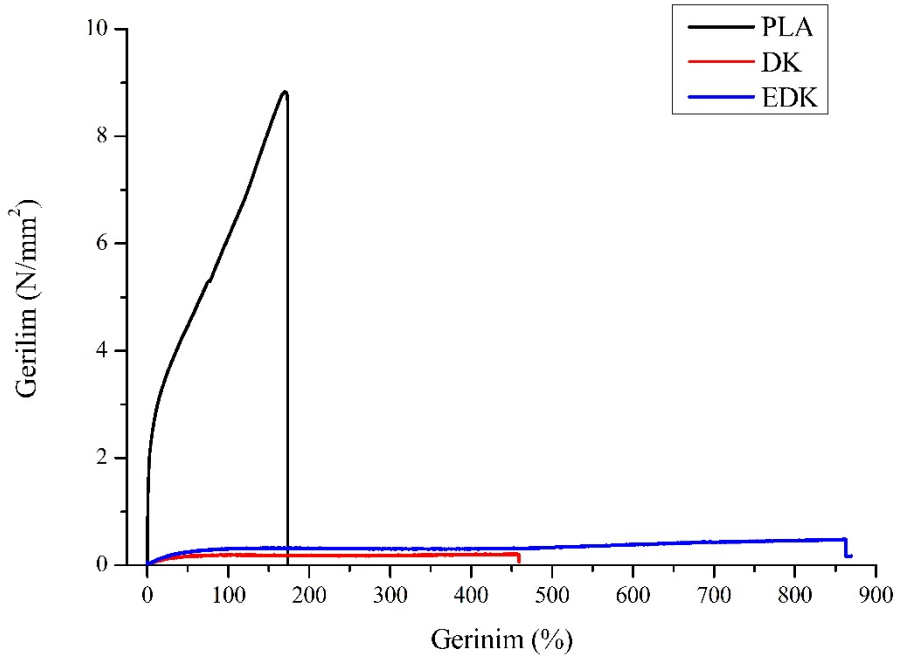


Şekil 3.17 : (a) %25ADK (b) %50ADK ve (c) %75ADK içeren PLA/ADK harman filmlerine ait SEM ve O atomuna ait EDX haritalama görüntüleri (480x büyütme)

3.5 Mekanik Testler

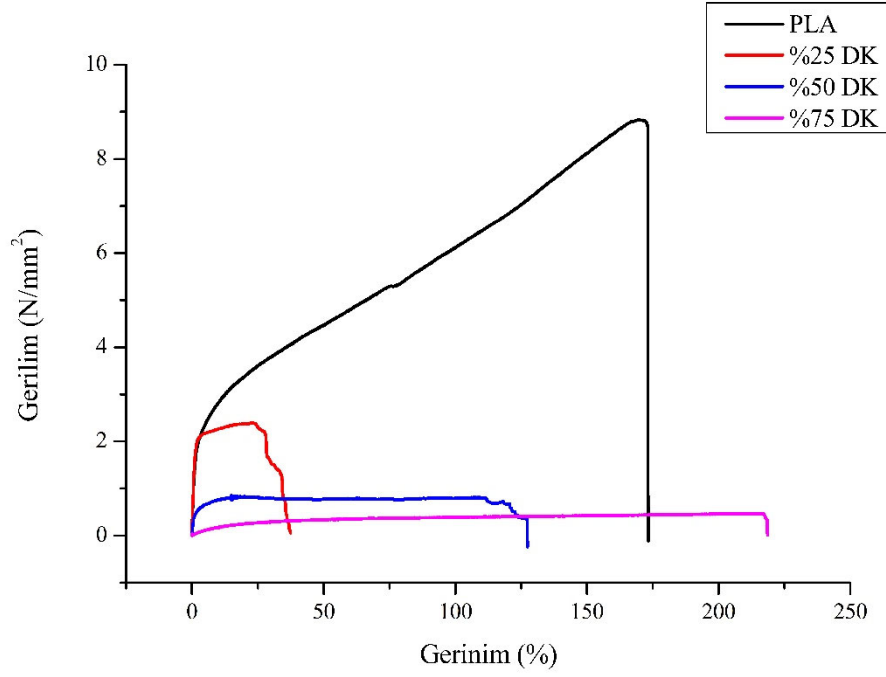
Hazırlanan harman filmlerin mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla kesilen test numunelerine mekanik testler uygulanmıştır.

İlk olarak numunelerin mekanik özellikleri hakkında genel bir bilgi vermesi açısından PLA, DK ve EDK'ya ait test sonuçları Şekil 3.18'de verilmiştir. Aşırı yapışkan olmasından dolayı saf halde filmi hazırlanamayan ADK'nın mekanik testleri gerçekleştirilememiştir. Sonuçlardan da görüleceği PLA'nın kopma dayanımı yüksekken DK ve EDK'nın kopma uzamaları oldukça fazladır. EDK'nın kopma uzaması değerinin DK'nınkinden yaklaşık iki kat daha fazladır. Bu sonucun EDK'da zincirler arasında artan ikincil kuvvetlerden kaynaklandığı düşünülebilir.

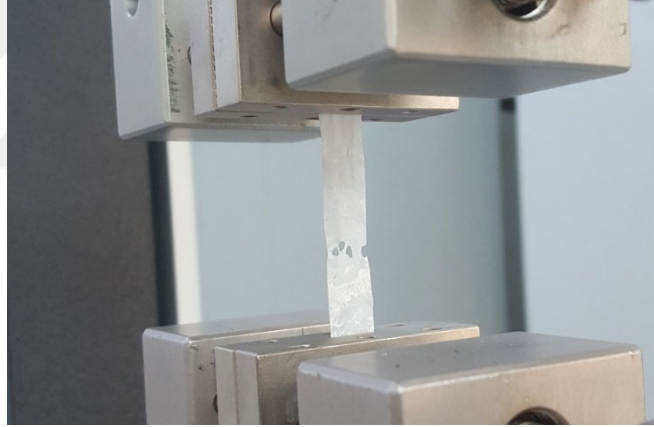


Şekil 3.18 : PLA, DK ve EDK'ya ait çekme testi sonuçları

Şekil 3.19'da verilen grafikte görüleceği üzere yapıdaki PLA oranı arttıkça kopma dayanımı artışı tespit edilirken, DK oranı arttıkça kopma uzamasının arttığı görülmüştür. En yüksek kopma uzamasına %75 DK içeriğinde ulaşılırken diğer harmanların hem kopma uzaması hem de kopma dayanımı PLA'dan düşük kalmıştır. Bunlara ek olarak DK oranı arttıkça akma dayanımı değerleri de düşmektedir. Ayrıca özellikle %25 ve 50 DK içeren filmlerin erğirlerinde kopma esnasında dalgalanmaların olduğu tespit edilmiştir. Bu dalgalanmalar kopmanın heterojen bölge arayüzlerinde birden çok nokta başladığının bir belirtisidir. Şekil 3.20'de verilen %25 DK içeren filmin kopma anına ait resim bu durumu daha iyi açıklamaktadır.

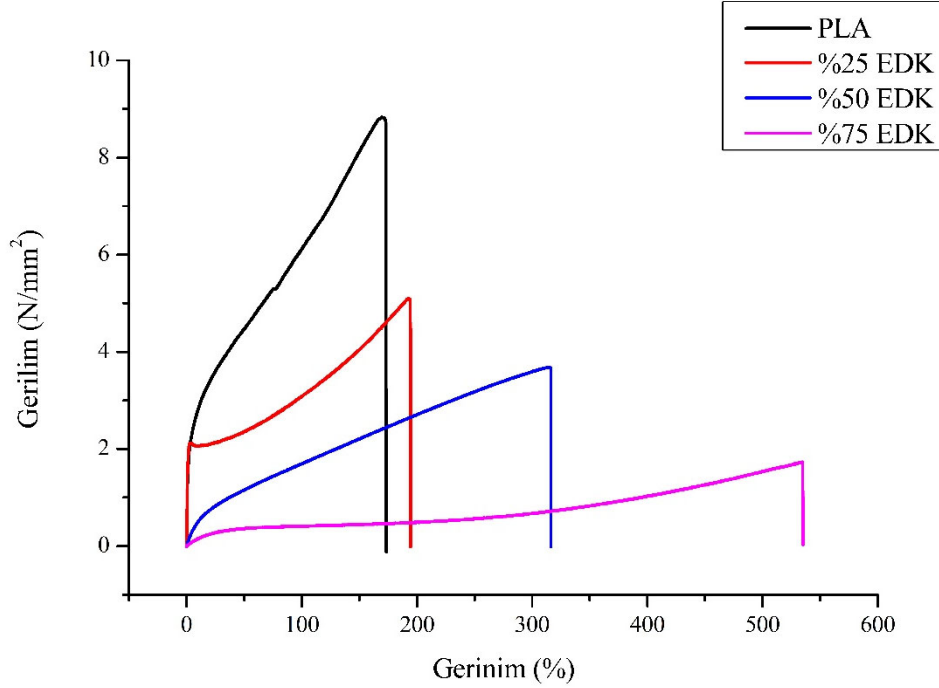


Şekil 3.19 : PLA/DK harman filmlerine ait çekme testi sonuçları



Şekil 3.20 : %25 DK içeren filmin kopma anı

Şekil 3.21’de PLA/EDK harman filmlerine ait gerilim-gerinim eğrisi verilmiştir. Yapıda EDK oranı arttıkça, kopma uzaması artarken, kopma dayanımının azaldığı tespit edilmiştir. Yine akma dayanımı değerleri artan EDK oranı ile azalmaktadır. Ancak DK içeren harmanlardan farklı olarak EDK içeren filmlerin hepsinde kopma uzaması PLA’nın kopma uzaması değerinden daha yüksektir. Bu sonuçlar harmanlar içinde bulunun polimerlerin kendi mekanik özelliklerini miktarları ile doğru olarak harmana yansıttıklarını göstermektedir. Harmanlarda ortaya çıkan polimer miktarları ile mekanik özellikler arasındaki bu doğrusal ilişki harmanların hazırlanma amaçlarıyla örtüşmektedir.

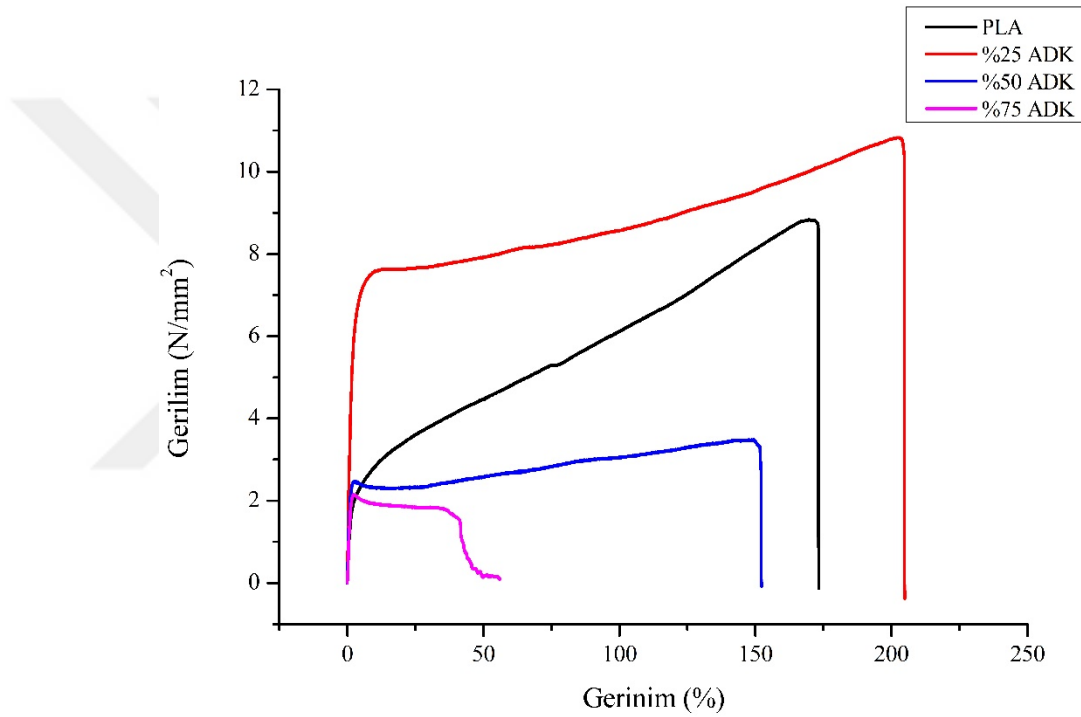


Şekil 3.21 : PLA/EDK harman filmlerine ait çekme testi sonuçları

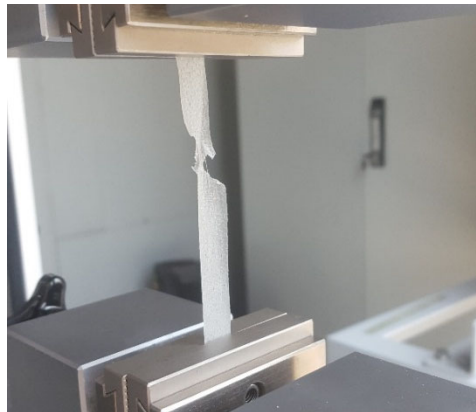
Şekil 3.22'de verilen grafikte, PLA/ADK harmanları karşılaştırılmıştır. %25 ADK harmanının kopma dayanımı ve uzaması en iyi performans gösterirken, yapıdaki ADK oranı arttıkça bu performans göreceli olarak azalmaktadır. EDK ve DK sonuçları ile kıyaslandığında yapıdaki ADK oranının artışı kopma uzaması artışıyla ters orantılı olarak gözlenmiştir. EDK ve DK'da %75 harmanlarında kopma uzamaları en yüksek değeri gösterirken, ADK için en yüksek kopma değerine %25 oranındaki numune ile ulaşılmıştır. Çalışılan bütün örnekler arasında en yüksek akma dayanımı, kopma dayanımı ve kopma uzması değerlerine %25 ADK içeren filmde ulaşılmıştır. OM ve SEM görüntülerinden aydınlatıldığı üzere bu harmanda PLA matris olarak yer alırken ADK ise düzenli dairecikler şeklinde homojen bir dağılım sergilemişlerdi. Mekanik özelliklerde kayda değer sonucun elde edilmesinde bu yapının sorumlu olduğu düşünülmektedir. Yüksek akma ve kopma dayanımı PLA matrisinden kaynaklanırken yüksek uzama oranı ise homojen olarak dağılmış ADK mikro daireciklerden ileri gelmektedir. Ayrıca DSC analizlerinden açığa çıkarıldığı üzere %25 ADK içeren harman en yüksek kristalinite oranına sahiptir. Yüksek mekanik değerlerde bu özelliğin de payı oldukça yüksektir. Bu şekilde PLA ile ADK arasında bir sinerji oluşarak bu tez çalışmasında amaçlandığı şekilde PLA'nın mekanik özellikleri iyileştirilmiştir. %75 ADK içeren filmde ise matris olarak ADK bulunduğu ve PLA'nın ise biçimsiz bir şekilde dağıldığından dolayı yine

heterojen arayüzeylerin eş zamanlı yırtılmasından dolayı kopma esnasında dalgalanmalar görülmüştür. Bu filmin kopma anına ait resim ise Şekil 3.23'de verilmiştir.

Şekil 3.24'deki grafikte PLA ile %25 oranında DK, EDK, ADK harman verileri karşılaştırmalı incelenmiştir. Kopma uzaması ve kopma dayanımı beraber değerlendirildiğinde en iyi performansı %25 ADK gösterirken, en kötü performansı ise %25 DK harmanı göstermiştir. %25 EDK harmanında PLA ile kıyasla kopma uzaması iyileşmiş, fakat dayanım değeri göreceli olarak azalmıştır. En iyi kopma dayanımına yüksek bir stabilite ile %25 ADK harmanı ulaşmış olup, kopma

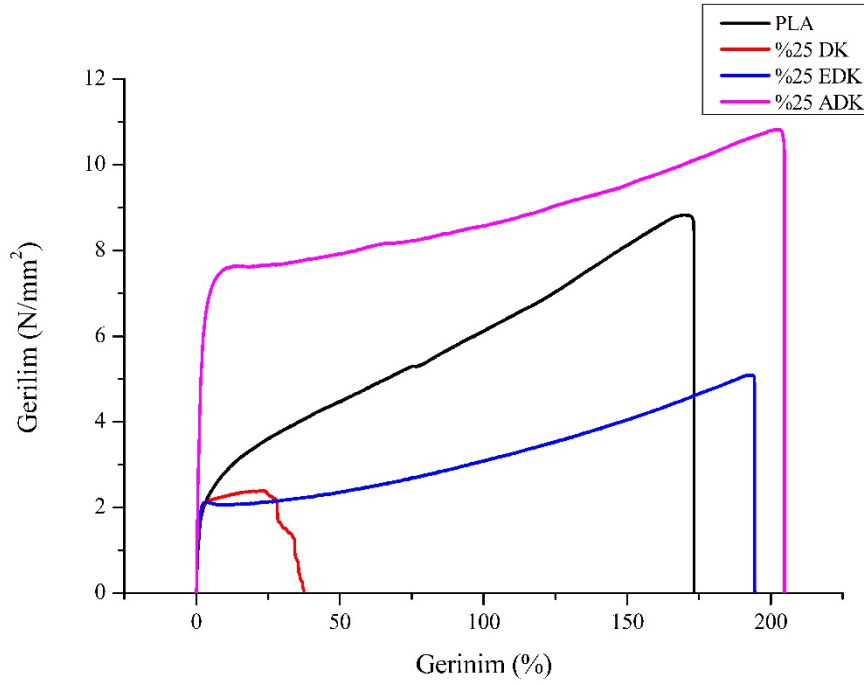


Şekil 3.22 : PLA/ADK harman filmlerine ait çekme testi sonuçları



Şekil 3.23 : %75 ADK içeren filmin kopma anı

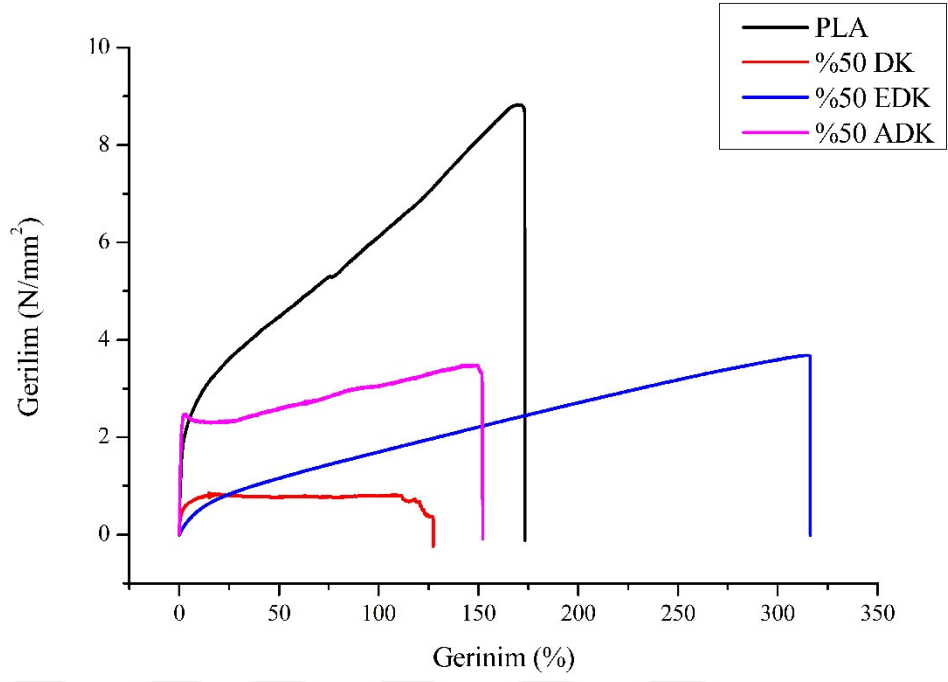
uzamasından kayıp yaşamayarak orada da iyi bir performans göstermiştir. Bunlara ek olarak saf PLA ile DK ve EDK içeren harmanların akma dayanımları birbirlerine yakınken ADK içeren harmanda yaklaşık 4 katlık bir artış olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç DSC analizlerinde açığa çıkarılan düşük T_g 1 değerinden de yorumlandığı üzere ADK harmanında zincir hareketlerinin kısmen kısıtlı olmasından ileri gelen sert bir yapının oluşmasından kaynaklandığı düşünülebilir.



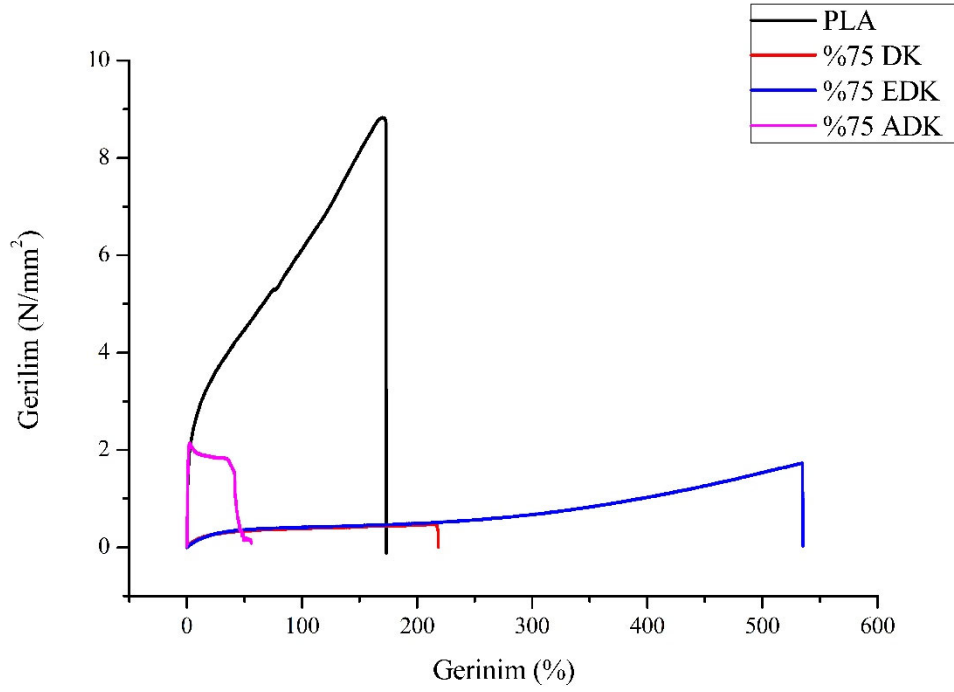
Şekil 3.24 : %75 PLA içeren harman filmlerine ait çekme testi sonuçları

Şekil 3.25'deki grafikte PLA ile %50 oranında DK, EDK, ADK harman verileri incelenmiştir. PLA ile kıyasla en yüksek akma dayanımına %50 ADK içeren harman ile ulaşılırken, en yüksek kopma uzaması değerine ise %50 EDK harmanı ile ulaşılmıştır.

Şekil 3.26'deki grafikte PLA ile %75 oranında DK, EDK, ADK harman verileri incelenmiştir. PLA ile kıyasla en yüksek kopma uzaması değerine %75 EDK harmanı ile ulaşılmıştır. %75 ADK içeren harmanın bütün mekanik özellikleri PLA'nın özelliklerinden daha zayıf olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.25 : %50 PLA içeren harman filmlerine ait çekme testi sonuçları



Şekil 3.26 : %25 PLA içeren harman filmlerine ait çekme testi sonuçları

4. SONUÇLAR

-Yapılan FTIR ve ¹H-NMR analizleri ile DK'nın başarılı bir şekilde yaklaşık %30 oranında sonuçlarından epoksilendiği, asetilleme reaksiyonu neticesinde ise yapıya yaklaşık %10 oranında asetil gruplarının başarılı bir şekilde kazandırıldığı tespit edilmiştir.

-PLA/DK, PLA/EDK ve PLA/ADK harmanlarının ısı geçişlerini belirlemek için yapılan DSC analizlerinde DK içeren harmanlarda T_g değerlerinin değişmediği, ancak EDK ve ADK içeren harmanlarda PLA miktarı azaldıkça T_g değerlerinin arttığı tespit edilmiştir.

-DSC analizlerinden harmanlar içerisinde %17,49 değerli ile %25 ADK içeren harmanda en yüksek kristalinite oranı hesaplanmıştır.

-Harmanlara ait OM ve SEM görüntüleri incelendiğinde PLA/DK harmanlarının heterojen bir yapıya sahipken, PLA/EDK harmanlarında homojen bir yapıya sahip oldukları gözlemlenmiştir. PLA/ADK harmanlarında ise düzenli dairesel bölgelerin olduğu heterojen bir yapı olduğu, %25 ve 50 ADK içeriğinde PLA matris olarak davranırken, %75 ADK içeren harmanda matrisin ADK olduğu tespit edilmiştir.

-Harmanlara uygulanan mekanik testlerden DK ve EDK harmanlarında PLA içeriği arttıkça kopma uzama değerinin azaldığı ancak kopma mukavemeti değerlerinin arttığı görülürken, ADK içeren harmanlarda tam tersi bir durum ortaya çıktığı, artan PLA oranı ile kopma uzama değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir.

-PLA/DK harmanlarının çekme testleri sırasında heterojen bölgelerin birbirlerinden eş zamanlı olarak ayrılmasından kaynaklanan gerilim-gerinim eğrilerinde dalgalanmalar olduğu gözlemlenirken, PLA/EDK ve PLA/ADK harmanlarının yüksek tokluğa sahip oldukları belirlenmiştir.

-%25ADK içeren PLA/ADK harmanının akma dayanımı, kopma mukavemeti ve kopma uzaması için sırasıyla 7,5 N/mm², 11 N/mm² ve %205 değerleri ile çalışılan

bütün polimerik harmanlar içinde en iyi mekanik özelliklere sahip olduğu sonucuna varılmıştır.



KAYNAKLAR

Ahmed, M. F., Y. Li, Z. Yao, K. Cao and C. Zeng. (2019). TPU/PLA blend foams: Enhanced foamability, structural stability, and implications for shape memory foams, *Journal of Applied Polymer Science*, 136(17), 47416.

Ali, W., A. Mehboob, M. G. Han and S. H. Chang. (2019). Effect of fluoride coating on degradation behaviour of unidirectional Mg/PLA biodegradable composite for load-bearing bone implant application, *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 124, 8-16.

Ayutthaya, W. D. N. and S. Poompradub. (2014). Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid)/natural rubber blend using epoxidized natural rubber and poly(methyl methacrylate) as co-compatibilizers, *Macromolecular Research*, 22(7), 686-692.

Azhar, N. H. A., Rasid, H. M., & Yusoff, S. F. M. (2016). Chemical modifications of liquid natural rubber. *AIP Conference Proceedings*, 1784(1), 30024.

Baker, C. S. L., I. R. Gelling and R. Newell. (1985). Epoxidized Natural Rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 58(1), 67-85.

Bitinis, N., R. Verdejo, P. Cassagnau and M. A. Lopez-Manchado. (2011). Structure and properties of polylactide/natural rubber blends, *Materials Chemistry and Physics*, 129(3), 823-831.

Bokobza, L., (2019). Natural Rubber Nanocomposites: A Review, *Nanomaterials*, 9(1), 12-33.

Chen, Y., D. Yuan and C. Xu. (2014). Dynamically Vulcanized Biobased Polylactide/Natural Rubber Blend Material with Continuous Cross-Linked Rubber Phase, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(6), 3811-3816.

Chumeka, W., P. Pasetto, J.-F. Pilard and V. Tanrattanakul. (2015). Bio-based diblock copolymers prepared from poly(lactic acid) and natural rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 132(6).

Chumeka, W., V. Tanrattanakul, J.-F. Pilard and P. Pasetto. (2013). Effect of Poly(Vinyl Acetate) on Mechanical Properties and Characteristics of Poly(Lactic Acid)/Natural Rubber Blends, *Journal of Polymers and the Environment*, 21(2), 450-460.

Durante, M., A. Formisano, L. Boccarusso, A. Langella and L. Carrino. (2017). Creep behaviour of polylactic acid reinforced by woven hemp fabric, *Composites Part B: Engineering*, 124, 16-22.

Eranki, P. L. and A. E. Landis. (2019). Pathway to domestic natural rubber production: a cradle-to-grave life cycle assessment of the first guayule automobile tire manufactured in the United States, *International Journal of Life Cycle Assessment*, 24(8), 1348-1359.

Espinach, F. X., S. Boufi, M. Delgado-Aguilar, F. Julián, P. Mutjé and J. A. Méndez. (2018). Composites from poly(lactic acid) and bleached chemical fibres: Thermal properties, *Composites Part B: Engineering*, 134, 169-176.

Farah, S., Anderson, D. G., & Langer, R. (2016). Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 367–392.

Fischer, E. W., Sterzel, H. J., Wagner G. (1973). Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 251 (11), 980-990.

Hamzah, R., M. A. Bakar, O. S. Dahham, N. N. Zulkepli and S. S. Dahham. (2016). A structural study of epoxidized natural rubber (ENR-50) ring opening under mild acidic condition, *Journal of Applied Polymer Science*, 133(43).

Ikeda, S. K. and Y. (2014). *Chemistry, manufacture and applications of natural rubber*. Woodhead Publishing.

Jamshidian, M., E. A. Tehrani, M. Imran, M. Jacquot and S. Desobry. (2010). Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9(5), 552-571.

Janorkar, A. V., A. T. Metters and D. E. Hirt. (2004). Modification of Poly(lactic acid) Films: Enhanced Wettability from Surface-Confined Photografting and Increased Degradation Rate Due to an Artifact of the Photografting Process, *Macromolecules*, 37(24), 9151-9159.

Jiang, J., L. Su, K. Zhang and G. Wu. (2013). Rubber-toughened PLA blends with low thermal expansion, *Journal of Applied Polymer Science*, 128(6), 3993-4000.

Jin, F. L., Hu, R. R., & Park, S. J. (2019). Improvement of thermal behaviors of biodegradable poly(lactic acid) polymer: A review. *Composites Part B: Engineering*, 164, 287–296.

Juntuek, P., C. Ruksakulpiwat, P. Chumsamrong and Y. Ruksakulpiwat. (2012). "Effect of glycidyl methacrylate-grafted natural rubber on physical properties of polylactic acid and natural rubber blends", *Journal of Applied Polymer Science*, 125(1), 745-754.

Karim, W. N. A., Ng, J. G., Chan, C. H., Yahya, R., & Gan, S. N. (2018). Polymer electrolyte blends of mono-carboxylic acid-modified epoxidized natural rubber and poly(ethyleneoxide). *Rubber Chemistry and Technology*, 91(1), 120–135.

Keating, K. W. and E. M. Young. (2019). Synthetic biology for bio-derived structural materials, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 24, 107-114.

Kenawy, E.-R., G. L. Bowlin, K. Mansfield, J. Layman, D. G. Simpson, E. H. Sanders and G. E. Wnek. (2002). Release of tetracycline hydrochloride from electrospun poly(ethylene-co-vinylacetate), poly(lactic acid), and a blend, *Journal of Controlled Release*, 81(1), 57-64.

Kumar, A., T. Venkatappa Rao, S. Ray Chowdhury and S. V. S. Ramana Reddy. (2017). Compatibility confirmation and refinement of thermal and mechanical properties of poly (lactic acid)/poly (ethylene-co-glycidyl methacrylate) blend reinforced by hexagonal boron nitride, *Reactive and Functional Polymers*, 117, 1-9.

Li, C., Liu, Y., Zeng, Q. Y., & Ao, N. J. (2013). Preparation and antimicrobial activity of quaternary phosphonium modified epoxidized natural rubber. *Materials Letters*, 93, 145–148.

Li, M.-X., S.-H. Kim, S.-W. Choi, K. Goda and W.-I. Lee. (2016). Effect of reinforcing particles on hydrolytic degradation behavior of poly (lactic acid) composites, *Composites Part B: Engineering*, 96, 248-254.

Liu, X., Zhou, T., Liu, Y., Zhang, A., Yuan, C., & Zhang, W. (2015). Cross-linking process of cis-polybutadiene rubber with peroxides studied by two-dimensional infrared correlation spectroscopy: a detailed tracking. *RSC Advances*, 5(14), 10231–10242.

Molau, G. E. (1965). Heterogeneous polymer systems. II. Mechanism of stabilization of polymeric oil-in-oil emulsions, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 3(12), 4235-4242.

Mohammad, N. N. B., Arsad, A., Rahmat, A. R., Abdullah Sani, N. S., & Ali Mohsin, M. E. (2016). Influence of compatibilizer on the structure properties of polylactic acid/natural rubber blends. *Polymer Science Series A*, 58(2), 177–185.

Nghia, P. T., N. Siripitakchai, W. Klinklai, T. Saito, Y. Yamamoto and S. Kawahara. (2008). "Compatibility of liquid deproteinized natural rubber having epoxy group (LEDPNR)/poly (L-lactide) blend", *Journal of Applied Polymer Science*, 108(1), 393-399.

Nofar, M., Sacligil, D., Carreau, P. J., Kamal, M. R., & Heuzey, M. C. (2019). Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 125, 307–360.

Nova Institute report: 2018 was a very good year for bio-based polymers (19 Şubat 2019) Erişim: 04 Temmuz 2019, <https://greenchemicalsblog.com/2019/02/19/nova-institute-report-2018-was-a-very-good-year-for-bio-based-polymers/>

Papa, I., V. Lopresto, G. Simeoli, A. Langella and P. Russo. (2017). Ultrasonic damage investigation on woven jute/poly (lactic acid) composites subjected to low velocity impact, *Composites Part B: Engineering*, 115, 282-288.

Phetphaisit, C. W., Wapanyakul, W., & Phinyocheep, P. (2019). Effect of modified rubber powder on the morphology and thermal and mechanical properties of blown poly(lactic acid)–hydroxyl epoxidized natural rubber films for flexible film packaging. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(21), 1–10.

PlasticsleMag, Plastics at the heart of the cars of today and the revolutions of tomorrow (30 Mart 2018) Erişim: 10 Ağustos 2019, <http://plastics-themag.com/Plastics-and-cars:-a-shared-history>

Pongsathit, S., & Pattamaprom, C. (2018). Irradiation grafting of natural rubber latex with maleic anhydride and its compatibilization of poly(lactic acid)/natural rubber blends. *Radiation Physics and Chemistry*, 144, 13–20.

Qualman, D., Another trillion tonnes: 250 years of global material use data (9 Nisan 2019) Erişim: 10 Ağustos 2019, <https://www.darrinqualman.com/global-material-use/>

Rasal, R. M. and D. E. Hirt. (2009). Toughness decrease of PLA-PHBHHx blend films upon surface-confined photopolymerization, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 88A(4), 1079-1086.

Rasal, R. M., A. V. Janorkar and D. E. Hirt. (2010). Poly(lactic acid) modifications, *Progress in Polymer Science*, 35(3), 338-356.

Rosli, N. A., I. Ahmad, F. H. Anuar and I. Abdullah. (2019). Application of polymethylmethacrylate-grafted cellulose as reinforcement for compatibilised polylactic acid/natural rubber blends, *Carbohydrate Polymers*, 213, 50-58.

Rostamabadi, H., S. R. Falsafi and S. M. Jafari. (2019). Starch-based nanocarriers as cutting-edge natural cargos for nutraceutical delivery, *Trends in Food Science & Technology*, 88, 397-415.

Saramolee, P., Lopattananon, N., & Sahakaro, K. (2014). Preparation and some properties of modified natural rubber bearing grafted poly(methyl methacrylate) and epoxide groups. *European Polymer Journal*, 56, 1–10.

Sharma, K., M. A. Mujawar and A. Kaushik. (2019). State-of-Art Functional Biomaterials for Tissue Engineering, *Frontiers in Materials*, 6, 10.

Si, W. J., Yuan, W. Q., Li, Y. D., Chen, Y. K., & Zeng, J. B. (2018). Tailoring toughness of fully biobased poly(lactic acid)/natural rubber blends through dynamic vulcanization. *Polymer Testing*, 65, 249–255.

Smittipong, W., S. Suethao, D. Shah and F. Vollrath. (2016). Interesting green elastomeric composites: Silk textile reinforced natural rubber, *Polymer Testing*, 55, 17-24.

Snead, F., Huge plastic waste island in Pacific ocean now twice the size of France (23 Mart 2018) Erişim: 10 Ağustos 2019, <https://inews.co.uk/news/environment/great-pacific-plastic-patch-twice-size-france-ocean/>

Yang, H., X. Cao, Y. Ma, J. An, Y. Ke, X. Liu and F. Wang. (2012). Effect of maleic anhydride grafted polybutadiene on the compatibility of polyamide 66/acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer blend, *Polymer Engineering & Science*, 52(3), 481-488.

Yimmut, K., K. Homchoo and N. Hinchiranan. (2018). Poly(butyl acrylate-co-fluorinated acrylate)-graft-natural rubber: Synthesis and application as compatibilizer for natural rubber/poly(butyl acrylate-co-fluorinated acrylate) films, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 540, 12.

Yuan, D., Chen, K., Xu, C., Chen, Z., & Chen, Y. (2014). Crosslinked bicontinuous biobased PLA/NR blends via dynamic vulcanization using different curing systems. *Carbohydrate Polymers*, 113, 438–445.

Zhang, C., Wang, W., Huang, Y., Pan, Y., Jiang, L., Dan, Y., Peng, Z. (2013). Thermal, mechanical and rheological properties of polylactide toughened by epoxidized natural rubber. *Materials and Design*, 45, 198–205.

Zhang, H., Z. Chen, Z. Zheng, X. Zhu and H. Wang. (2013). Shape memory polymer hybrids of SBS/dl-PLA and their shape memory effects, *Materials Chemistry and Physics*, 137(3), 750-755.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Ceren ÖZBAY
Doğum Tarihi ve Yeri : 29.09.1992 - Gölcük
E-posta : ozbaycer@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, Sabancı Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Rollmech Automotive, Bursa, (Ocak 2016- Ekim 2017)
- Coşkunöz Holding, Bursa, (Ekim 2017 – Nisan 2019)
- Brisa Bridgestone Sabancı, Kocaeli, (Nisan 2019 – Devam Ediyor)

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Sunum: 1st International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (EurasianSciEnTech 2018), 22-23 Kasım 2018, Ankara

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Avrupa Patent Başvurusu: A Composite Structure for Medical Training and Production Method Thereof, Ekim 2014. Buluşçular: Özge Akbulut Halatçı, Barkın Eldem, Ece Polen Budak, Gökay Avcı, Ceren Özbay. Patent Başvuru No: 14 178 210.2, Temmuz 2014.
- Makale: A PCE-based rheology modifier allows machining of solid cast green bodies of alumina, Ceramics International, Kasım 2015. Gökay Avcı, Omid Akhlaghi, Burçin Üstbas, Ceren Özbay, Yusuf Z. Menceloğlu ve Özge Akbulut
- Patent Başvurusu: Taşıt Kapıları İçin Bir Menteşe, Buluşçular: Ceren Ozbay, Aykut Gönül – Patent Başvuru No: 2016/15265, Ekim 2016