T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MODİFİYE EDİLMİŞ SELÜLOZ NANOKRİSTAL KATKILI POLİLAKTİK ASİT (PLA) KOMPOZİT FİLMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Berkay ÇAĞDAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR

Temmuz, 2023

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MODİFİYE EDİLMİŞ SELÜLOZ NANOKRİSTAL KATKILI POLİLAKTİK ASİT (PLA) KOMPOZİT FİLMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Berkay ÇAĞDAŞ tarafından hazırlanan tez çalışması 12.07.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **YÜKSEK LİSANS** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Tarık EREN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. (İng) Çağatay ELİBOL, Üye
Türk Alman Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Modifiye Edilmiş Selüloz Nanokristal Katkılı Polilaktik Asit (Pla) Kompozit Filmlerin Üretimi Ve Karakterizasyonu" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Berkay ÇAĞDAŞ

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FYL-2021-4794 numaralı projesi ile desteklenmiştir.



Aileme

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca tecrübeleri doğrultusunda verdiği tavsiyeler, bana kazandırdığı farklı bakış açıları ve kattığı tüm değerlerden dolayı tez danışmanım Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Hem tez çalışmam boyunca hem de mesleki çalışmalarımda kendisi ile bulduğum çalışma fırsatı ile kendimi geliştirme şansını elde ettim. Bana kattığı değerlerin sürekli bilincinde olacağımı ve bu değerlerden ötürü minnettar olacağımı belirtirim.

Bilgi paylaşımı ve manevi desteği için Kimya Bölümü Dr.Öğr.Üyesi Volkan UĞRAŞKAN'a teşekkür ederim.

Laboratuvarda çalışmaya başladığım ilk günden bu yana bana her konuda destek olan ve bilgi birikimini benimle paylaşan Ebru AYDIN ve Abdullah TORAMAN'a teşekkür ederim.

Birlikte yürüttüğümüz çalışmalarda bana yardımcı olan Oğuler SAZCI ve Merve YAVUZ'a ve diğer Biyoteknoloji Laboratuvarı bünyesindeki tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak ise hayatımda elde ettiğim ve edeceğim tüm başarıların destekleyicisi, sağladıkları güven duygusunu sürekli hissettiğim, her zaman olduğu gibi tez çalışmam sırasında da benimle aynı heyecanı paylaşan sevgili aileme teşekkür ederim.

Berkay ÇAĞDAŞ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR **v**
SİMGE LİSTESİ **viii**
KISALTMA LİSTESİ **ix**
ŞEKİL LİSTESİ **xi**
TABLO LİSTESİ **xiii**
ÖZET **xiv**
ABSTRACT **xvi**
1 GİRİŞ **18**
1.1 Literatür Özeti 18
1.2 Tezin Amacı 21
1.3 Hipotez 22
2 BİYOPLASTİKLER **23**
2.1 Giriş 23
2.2 Polilaktik Asit (PLA) 25
2.3 PLA'nın Yapısı ve Sentezi 27
2.4 PLA'nın Fiziksel ve Termal Özellikler 29
2.5 PLA'nın Mekanik Özellikleri 30
2.6 PLA'nın Güçlü ve Zayıf Yönleri 32
2.7 PLA İşleme Yöntemleri 33
2.8 PLA Nanokompozit ve Uygulama Alanları 37
3 SELÜLOZ **39**
3.1 Selüloz 39
3.2 Selüloz Nanokristal Modifikasyonu 41
3.3 Asetilasyon ile Modifikasyon 44
3.4 Polimer Aşılama ile Modifikasyon 45
3.5 Silanlama ile Modifikasyon 46
4 DENEYSEL YÖNTEM **49**
4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler (sarf ve kimyasallar), Cihazlar ve Gereçler 50
4.2 Selüloz Nano Kristal Yapıların Yüzey Modifikasyonu 51
4.3 PLA-SNK Film Üretimi 54
5 SONUÇLAR VE TARTIŞMA **57**

5.1 Modifiye Edilmiş Selüloz Nano Kristal Yapılarına Ait Deneysel Sonuçlar ve Tartışma 57
5.2 Kompozit Filmlere Ait Deneysel Sonuçlar ve Tartışma 69
6 SONUÇ **81**
KAYNAKÇA **83**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **90**

SİMGE LİSTESİ

pH	Asitlik ve Bazlık Sembolü
dk	Dakika
GPa	Gigapaskal
g	Gram
J	Joule
K	Kelvin Derece
MPa	Megapaskal
m	Metre
µm	Mikrometre
mg	Miligram
mL	Mililitre
Pa.s	Paskal-saniye
°C	Santigrat Derece
cm	Santimetre

KISALTMA LİSTESİ

AFM	Atomik kuvvet mikroskopu
AGU	Anhidroglukopiranoz birimleri
APS	γ –aminopropiltrietoksisilan
ASNF	Asetillenmiş selüloz nanofiber
ATS	3-aminopropiltrietoksisilan
BC	Bakteriyel selüloz
CTMAB	Setiltrimetilamonyum bromür
DBPO	Benzoil peroksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termal Termogravimetrik
FE-SEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FDA	Birleşik Devletler Gıda ve İlaç Dairesi
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi
MPS	γ-metakriloksipropiltrimetoksisilan
MSNK	Modifiye SNK
NMR	Nükleer manyetik rezonans
PEG	Poli Etilen Glikol
PEO	Polietilen oksit
PET	Polietilen tereftalat
PLA	Polilaktik Asit
PLLA	Poli(L-laktid)
PVAc	Polivinil Asetat
ROP	Ring-opening polymerization
SA	Stearik Asit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SNK	Selüloz Nano Kristal
SNF	Selüloz nanofibriller
SNM	Selüloz nanomalzemeler

SSNK	Silanlanmış SNK
TA	Termal Analiz
TAS	γ-dietilentriaminopropiltrimetoksisilan
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil
TGA	Termogravimetrik analiz
THF	Tetrahidrofuran
XRD	X-Işını Kırınım yöntemi
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1 Plastiklerin sınıflandırılması 24
Şekil 2. 2 Laktik asitten PLA üretim prosesi 25
Şekil 2. 3 PLA sentez yöntemleri 26
Şekil 2. 4 Laktik asitin kimyasal yapısı 27
Şekil 2. 5 Laktik asitin izomerleri 28
Şekil 2. 6 Halka açılma polimerizasyonu ile PLA eldesi 29
Şekil 2. 7 Çözücü döküm yönteminin adımları 33
Şekil 2. 8 Ekstrüder yardımcı ekipmanları 34
Şekil 2. 9 Ekstrüder ana parçaları 35
Şekil 2. 10 Ekstrüder namlu bölgeleri 35
Şekil 2. 11 Enjeksiyon cihazı 37
Şekil 3. 1 Selüloz kimyasal yapısı…..……..39
Şekil 3. 2 Selüloz yüzeyine uygulanan modifikasyon yöntemleri 43
Şekil 3. 3 Asetilasyon yöntemi ile modifikasyon aşamaları a: Selüloza ait hidroksil grupları, b: Asetil gruplar, c: Selüloz yüzeyine asetil modifikasyonu 45
Şekil 3. 4 Silanlama Yöntemi ile Modifikasyon Aşamaları 47
Şekil 4. 1 SNK modifikasyonu ile PLA/SNK kompozit film üretim süreci……50
Şekil 4. 2 SNK yüzeyinin ATS ile modifikasyon aşamaları 53
Şekil 4. 3 SNK yüzeyinin stearik asit ile modifikasyon aşamaları 54
Şekil 4. 4 PLA, PLA-SNK, PLA/modifiye SNK film üretim aşamaları 55
Şekil 4. 5 PLA kompozit film çekme numunesi 55
Şekil 4. 6 PLA/SNK kompozit film çekme numunesi 56
Şekil 4. 7 PLA/ats-SNK kompozit film çekme numunesi 56
Şekil 4. 8 PLA/sa-SNK kompozit film çekme numunesi 56
Şekil 5. 1 SNK ve sa-SNK yapılarına ait FTIR spektrumları……..57
Şekil 5. 2 SNK ve ats-SNK yapılarına ait FTIR spektrumları 58
Şekil 5. 3 SNK, sa-SNK ve ats-SNK numunelerine ait XPS spektrumları 60
Şekil 5. 4 SNK ve ats-SNK yapılarına ait XPS spektrumları Şekil 5.4 a: C 1s, Şekil 5.4 b: O 1s 60
Şekil 5. 5 SNK ve ats-SNK yapılarına ait Si 2p XPS spektrumları 61
Şekil 5. 6 SNK ve ats-SNK yapılarına ait N 1s XPS spektrumları 62
Şekil 5. 7 SNK ve Sa-SNK yapılarına ait C 1s XPS spektrumları 62
Şekil 5. 8 SNK ve sa-SNK yapılarına ait O 1s XPS spektrumları 63

Şekil 5. 9 SNK ve ats-SNK yapılarına ait X-ışını difraktogramları 64

Şekil 5. 10 SNK ve sa-SNK yapılarına ait X-ışını difraktogramları 65

Şekil 5.11 Temas açısı ölçümüne ait görüntüler..... 65

Şekil 5. 12 SNK/ ats-SNK yapılarına ait TGA diyagramı..... 66

Şekil 5. 13 SNK ve sa-SNK yapılarına ait TGA diyagramı 67

Şekil 5. 14 SNK ve ats-SNK yapılarına ait DTG diyagramı 68

Şekil 5. 15 SNK ve sa-SNK yapılarına ait DTG diyagramı 69

Şekil 5. 16 Kompozit film çekme test numuneleri a: ASTM D882 standart çekme numunesi örneği, b: Hazırlanan kompozit film örnekleri 70

Şekil 5. 17 Kompozit film çekme testi görüntüsü 70

Şekil 5. 18 Kompozit film numunelerine ait kuvvet-şekil değiştirme diyagramı . 71

Şekil 5. 19 %1, %3 ve %5 SNK içeren kompozit filmlere ait kuvvet-şekil değiştirme diyagramı 72

Şekil 5. 20 %1, %3 ve %5 ats-SNK içeren kompozit filmlere ait kuvvet-şekil değiştirme diyagramı 72

Şekil 5. 21 %1 ve %3 sa-SNK içeren kompozit filmlere ait kuvvet-şekil değiştirme diyagramı 73

Şekil 5. 22 PLA filme ait temas açısı 74

Şekil 5. 23 PLA/ SNK filme ait temas açısı 74

Şekil 5. 24 PLA/ ats-SNK filme ait temas açısı 75

Şekil 5. 25 PLA/ sa-SNK filme ait temas açısı..... 75

Şekil 5. 26 PLA filmin FE-SEM görüntüsü 75

Şekil 5. 27 %1, %3 ve %5 SNK katkılı PLA filmlerin FE-SEM görüntüleri (a: %1 SNK/PLA, b: %3 SNK/LA, c: %5 SNK/PLA)..... 76

Şekil 5. 28 %1, %3 ve %5 ats-SNK katkılı PLA filmlere ait FE-SEM görüntüleri (a: %1 ats-SNK-PLA, b: %3 ats-SNK-PLA, c: %5 ats-SNK-PLA) 77

Şekil 5. 29 %1, %3 ve %5 ats-SNK katkılı PLA filmlerin FE-SEM görüntüleri (a: %1 sa-SNK-PLA, b: %3 sa-SNK-PLA, c: %5 sa-SNK-PLA)..... 78

Şekil 5. 30 PLA ve %1, %3, %5 SNK katkılı PLA kompozit filmlere ait TGA diyagramı 79

Şekil 5. 31 PLA ve %1, %3, %5 Ats-SNK katkılı PLA kompozit filmlere ait TGA diyagramı 79

Şekil 5. 32 PLA ve %1, %3, %5 Sa-SNK katkılı PLA kompozit filmlere ait TGA diyagramı 80

TABLO LİSTESİ

Tablo 2. 1 Geleneksel plastikler ve biyoplastikler arasındaki farklar 23
Tablo 2. 2 PLA'nın fiziksel, mekanik ve termal özellikleri 29
Tablo 2. 3 PLA izomerlerinin özellikleri 30
Tablo 4. 1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar 50
Tablo 4. 2 Deneysel çalışmalarda kullanılan alet ve teçhizatlar 51
Tablo 4. 3 Üretilen kompozit filmler 54
Tablo 5. 1 Filmlere ait çekme testi sonuçları 71
Tablo 5. 2 PLA kompozit filmlerine ait temas açısı ölçüm sonuçları 74

ÖZET

Modifiye Edilmiş Selüloz Nanokristal Katkılı Polilaktik Asit (PLA) Kompozit Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Berkay ÇAĞDAŞ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR

Son yıllarda küresel ısınma ve doğal kaynakların tükenmesi gibi artan sorunlar nedeniyle çevre bilinci önemli ölçüde gelişmiştir. Sürdürülebilir malzemelerin üretimi ve kullanımı her geçen gün önem kazanmaktadır. Polimer endüstrisinde; çevre dostu ve biyolojik olarak parçalanabilen ürünler geliştirmek amacıyla yeni yöntemler ve malzemeler sürekli olarak çalışılmaktadır.

Biyolojik olarak parçalanabilen polilaktik asit (PLA) en bilinen polimerlerden biridir. PLA; üstün fiziksel özellikleri, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve ısıl işlenebilirlik özellikleri nedeniyle petrol esaslı plastiklere sürdürülebilir bir alternatiftir. PLA; paketleme, otomotiv, beyaz eşya ve biyomedikal endüstrileri gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Bununla birlikte, kırılgan ve hidrofobik yapısından dolayı uygulamaları sınırlanmaktadır. Ancak takviyelendiricilerin kullanımı ile PLA'nın mekanik ve termal özellikleri geliştirilebilmektedir.

Son yıllarda, selüloz nano kristal (SNK) takviyeli polimer kompozitler, düşük yoğunluk, düşük maliyet, yenilenebilirlik ve geri dönüştürülebilirliğinin yanı sıra

iyi mekanik özellikleri nedeniyle mühendislik uygulamalarında ilgi görmektedir. Bununla birlikte, polimer kompozitlerde takviye olarak selüloz malzemelerinin kullanımını sınırlandıran dezavantajlardan biri, selüloz malzemelerin hidrofilik doğası nedeniyle nem emilimine duyarlı olmalarıdır. Nem emilimi, kompozitlerin mekanik özelliklerinde ve boyutsal stabilitesinde azalmaya neden olabilmektedir.

Tez çalışmasının amacı; modifikasyon işlemi ile SNK yapılara PLA matris içinde homojen dağılım sağlayabileceği özellik kazandırmak ve bu yapıları kullanarak PLA-SNK kompozit filmlerin üretimini gerçekleştirmektir. Tez çalışması kapsamında hem PLA ile selüloz malzemenin uyumunu sağlayabilmek hem de PLA'nın mekanik özelliklerini geliştirebilmek amacıyla selüloz nano kristalin yapılar 3-metakriloksi Propil Trimetoksisilan (ATS) ile silanlama ve stearik asit (SA) esterleşme yöntemleriyle modifiye edilmiştir. Modifiye SNK yapıların özellikleri, FTIR, XPS, XRD, TG/DTG analizleri ve temas açısı ölçümleriyle incelenmiştir. Her iki modifiye SNK yapı PLA matrisine takviyelendirici olarak eklenmiş ve çözücü döküm yöntemiyle kompozit filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin özellikleri; TGA, FESEM, temas açısı ve mekanik çekme analizleri kullanılarak belirlenmiştir. ats-SNK ve sa-SNK yapıların PLA matrise eklenmesiyle kompozit filmlerin mekanik çekme değerleri önemli derecede artmıştır. PLA ile kıyaslandığında, ağırlıkça %3 ats-SNK içeren kompozit filmlerin en yüksek çekme dayancı (18.8 MPa) gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyo kompozitler, polilaktik asit, selüloz nano kristal, yüzey modifikasyonu, mekanik dayanım

ABSTRACT

Production and Characterization of Modified Cellulose Nanocrystalline Reinforced Polylactic Acid (PLA) Composite Films

Berkay ÇAĞDAŞ

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Afife Binnaz HAZAR

In recent years, environmental awareness has developed significantly due to increasing problems such as global warming and depletion of natural resources. The production and use of sustainable materials is gaining importance day by day. In the polymer industry; New methods and materials are constantly being studied to develop environmentally friendly and biodegradable products.

Biodegradable polylactic acid (PLA) is one of the most well-known polymers. PLA; It is a sustainable alternative to petroleum-based plastics due to its superior physical properties, biodegradability and heat treatability. PLA; It is used in applications such as packaging, automotive, white goods and biomedical industries. However, its applications are limited due to its brittle and hydrophobic nature. However, the mechanical and thermal properties of PLA can be improved with the use of reinforcements.

In recent years, cellulose nanocrystalline (SNK) reinforced polymer composites have attracted attention in engineering applications due to their low density, low cost, renewability and recyclability, as well as good mechanical properties.

However, one of the disadvantages limiting the use of cellulose materials as reinforcements in polymer composites is that cellulose materials are susceptible to moisture absorption due to their hydrophilic nature. Moisture absorption can cause a decrease in the mechanical properties and dimensional stability of composites.

The aim of the thesis study; with the modification process, to give SNK structures a homogeneous distribution in PLA matrix and to produce PLA-SNK composite films using these structures. Within the scope of the thesis study, cellulose nanocrystalline structures were modified by 3-methacryloxy Propyl Trimethoxysilane (ATS) silanation and stearic acid (SA) esterification methods in order to both ensure the compatibility of PLA and cellulose material and improve the mechanical properties of PLA. The properties of the modified SNK structures were investigated by FTIR, XPS, XRD, TG/DTG analyzes and contact angle measurements. Both modified SNK structures were added to the PLA matrix as reinforcement and composite films were prepared by solvent casting method. Features of the prepared films; TGA was determined using FESEM, contact angle and mechanical tensile analyses. With the addition of ats-SNK and sa-SNK structures to the PLA matrix, the mechanical tensile values of the composite films increased significantly. Compared to PLA, composite films containing 3% by weight ats-SNK showed the highest tensile strength (18.8 MPa).

Keywords: Bio composites, polylactic acid, cellulose nanocrystal, surface modification, mechanical strength

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Petrokimyasal esaslı polimerler günümüze kadar birçok alanda kullanılmıştır. Ancak petrokimya esaslı polimerler fosil yakıtlardan üretilmekte, tüketildikten sonra doğaya atılmakta ve sonunda parçalanamayan atık haline gelmektedir. Son yıllarda bozunamayan atıklar, çevreyi önemli ölçüde kirletmekte ve zarar vermektedir. Ancak bu bozunamayan atıklarla ilgili sorunlara henüz net bir çözüm bulunamamıştır. Bu atıklar birçok çevresel sorunu beraberinde getirmektedir. Bu çevresel sorunların sonucunda, sentezlerinde toksik veya tehlikeli bileşenler kullanılmayan ve kullanımdan sonra doğal olarak bozunan yeşil polimerik malzemelerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Günümüzde, Dünya çapında, biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerin geliştirilmesi, malzeme bilimcileri ve mühendislerinin önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Bu nedenle biyo esaslı polimerler mevcut petrol esaslı malzemelere alternatif olmaya başlamıştır. Sonuç olarak, ekonomiye katkı sağlayacak, çevreyi koruyacak ve ulusal güvenliği artırabilecek yeni biyo esaslı ürünlerin yanı sıra diğer ileri teknolojilerin oluşturulması ve benimsenmesine yönelik araştırmalar hız kazanmıştır.

Polimer malzemeler, yapısal olarak termal ve mekanik özellikleri açısından yetersiz kalabilmektedir. Bu yetersizlikleri iyileştirmek için polimer matrislere çeşitli takviye elemanları (doğal lifler, cam elyaf, vb.) ilave edilerek termal ve mekanik özellikleri iyileştirilebilmektedir. Polimerlere mühendislik uygulamaları için uygun özellikler kazandırmak amacıyla birçok çalışma literatürde bulunmaktadır [2].

Murphy ve ark. selüloz liflerinin polilaktik asit (PLA) matrisi içindeki dağılımını incelemek amacıyla çözücü döküm ve filament ekstrüzyon yöntemlerini kullanmışlardır. PLA matrisine farklı ağırlık yüzdelerinde selüloz lifler (ağırlıkça %1, 3 ve 5) eklemişler, her karışımı tetrahidrofuran (THF) içinde dağıtmışlar ve 200 rpm'de 90 dakika karıştırarak reaksiyonu başlatmışlardır. Daha sonra, PLA/Selüloz Lif karışımı petri kabına dökülmüş ve ardından 24 saat boyunca kurutulmuştur. Elde edilen filmleri ekstrüzyona hazırlamak için değirmende öğütme işlemi yapmışlardır. Elde edilen toz numune PLA içine karıştırılarak ekstrüzyon yöntemiyle filament malzeme üretmişlerdir. Ardından, bir PLA matrisi kullanılarak, filament örneğini incelemek için diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve diferansiyel termal analiz (DTA) kullanmışlardır. DSC

sonuçları, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) aralığının takviye maddesi konsantrasyonuyla ilişkili olarak arttığını göstermiştir. Katkısız PLA için Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları; modifiye edilmemiş ve modifiye selülozun kullanıldığı diğer karışımların katkısız PLA'ya göre daha düşük kütle kaybına sahip olduğunu göstermiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (DSC) sonuçları, ağırlıkça %1 ve %3 takviye içeriklerinin karışımın kristallik oranını arttırdığını, ağırlıkça %5 takviye içeriğinin ise zincir hareketindeki kısıtlanma nedeniyle kristallik oranını azalttığını göstermiştir. Modifiye edilmemiş selülozun ağırlıkça %5 katkılanması durumunda, bozunma sıcaklığının yüksek değerlere kaydığı görülmüştür. Bu durumun, kompozit yapı içinde artan amorf fazın miktarının zincir hareketini kısıtlaması ile açıklanmaktadır. Elastite modülü çekme eğrileri incelendiğinde, ağırlıkça %3 modifiye edilmemiş ve modifiye selüloz lif ilaveli kompozitlerin elastisite modülü değerlerinin saf PLA'ya kıyasla arttığını göstermiştir. Saf PLA için elastite modülü 2,31 GPa değerinde iken, modifiye edilmemiş selüloz içeren kompozit için 2,48 GPa ve modifiye selüloz içeren kompozit için ise 2,49 GPa olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, DSC verilerinden elde edilen zincir hareketinin amorf bölgede %5 modifiye selüloz partikülleri eklenen kompozit sonuçlarıyla uyuşmaktadır [2, 3].

PLA matrisinde takviye malzemesi olarak kullanılan SNK yapıların optimum özelliklerini inceleyen araştırma çalışmalarının sayısı önemli ölçüde artmıştır. Kompozit malzemelerde SNK yapıların üstün özelliklerini elde edebilmek için, SNK yapıların polimerik matris içindeki homojen dağılımını sağlamak gerekmektedir [4, 5]. Ek olarak, SNK yapıların, suda çözünmeyen doğaya sahip hidrofobik polimer matrislerde dağılabilirlik özellikleri büyük bir sorun oluşturmaktadır. Bu nedenle, SNK yapıların nem afinitesini azaltmak ve polar olmayan bir polimer ile uyumunu geliştirmek için çeşitli teknikler denenmiştir. SNK yapıların hidrofilik doğasını değiştirmek ve SNK yapılar ile polar olmayan polimer matris arasındaki uyumluluğu geliştirmek için farklı yüzey modifikasyon yöntemleri kullanılmaktadır. SNK yapıların yüzeyinde polimer zincirlerinin SNK yapıların yüzeyine fiziksel olarak adsorpsiyonu, polimer matris içinde SNK yapıların dağılabilirlik özelliklerini ve termal kararlılığını iyileştirdiği gösterilmiştir [6].

Hossein Khanjanzadeh ve ark., SNK yapıların yüzeyini 3-aminopropiltrietoksisilan (ATS) kullanarak basit bir yöntemle fonksiyonel hale getirmişlerdir. Bu kapsamda önce ATS'yi suda hidrolize etmişler ve ardından hidrojen bağları vasıtasıyla SNK yüzeyine bağlamışlardır. Yapısal olarak, hidroksil ve silanol grupları arasındaki kondenzasyon reaksiyonu tarafından oluşturulan Si-O-C bağları, ana zincir hidrokarbonunu SNK

yüzeyine kimyasal olarak bağlanmaktadır. Atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ve X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD) ile gerçekleştirilen analizler, modifiye SNK boyutlarında ve kristallik derecesinde önemli bir değişiklik göstermemiştir. XPS ve EDX sonuçları, SNK yapıların yüzeyinde ATS kaynaklı bağlanmaların oluştuğunu doğrulamıştır. AFM analizi sonuçları ise, modifikasyon işleminin SNK yapıların yüzey morfolojisi özelliğini önemli ölçüde etkilemediğini göstermiştir. TGA analizleri, modifiye SNK yapıların termal kararlılığında bir artış olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca çalışmada kullanılan modifikasyon yöntemiyle, solvent değişim protokollerine ihtiyaç duyulmadığı belirtilmiştir. Silanlanmış SNK, iyi termal kararlılık sergilemiş ve kimyasal olarak modifiye edilmemiş SNK yapılara kıyasla 500°C'de daha fazla kararlılık göstermiştir. Sonuç olarak gerçekleştirilen çalışma kapsamında, SNK yüzeylerinin silanlanması ile hidrofobik polimer matrislerdeki dağılabilirliğin arttırılmış olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle kompozit üretiminde kullanımının uygun olacağı belirtilmiştir. İlaveten yüzeye bağlı amino gruplarının varlığı nedeniyle nano adsorban uygulamalar için uygun olabileceği çalışmada gösterilmiştir [7].

Kaiyan Jin ve ark.'nın yaptığı çalışmada ise, PLA polimeri ve farklı oranlarda SNK yapıları kullanılarak çözelti döküm yöntemi ile biyo kompozit filmler elde edilmiştir. PLA/SNK karışımının arayüzey uyumluluğunu geliştirmek için SNK yüzeyleri 3-aminopropiltrietoksisilan (ATS) ile silanlanmıştır. Elde edilen PLA/SNK kompozit filmler; SEM, FTIR, XRD ve UV yöntemleriyle analiz edilerek filmlerin yapısal ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca kompozit filmlerin termal, mekanik ve hava geçirgenliği özellikleri ölçülmüştür. Karakterizasyon verilerine göre; SNK yüzeyinde artan silan miktarı, PLA esaslı kompozit filmlerin hava geçirgenliği, UV direnci, termal kararlılık ve mekanik özelliklerinde iyileşme sağlamıştır. Kontrol numunesinin özellikleri (PLA) ile karşılaştırıldığında, ağırlıkça %0.5 silanlanmış SNK içeren PLA esaslı kompozit filmler gerilme mukavemetinde %53,87 ve kopma uzamasında %61,46 artış elde edildiği bildirilmiştir. PLA/ silanlanmış SNK kompozit filmlerin hava geçirgenliği değerleri karşılaştırıldığında saf PLA filme göre %87.9'luk bir artış sergilemiştir [8].

1.2 Tezin Amacı

PLA esaslı biyo kompozitlerin özellikleri, yapısında kullanılan destekleyici malzeme sistemleri ile yakından ilişkilidir. Modifiye edilmiş selüloz nano malzemeler kompozitin mekanik, termal özelliklerini ve kullanım ömürlerini olumlu yönde etkilemektedir. Ancak takviye elemanı olarak kullanılacak selüloz malzemeler hidrofilik özellik gösterdiklerinden polimer matrise ilave edilmeden önce yüzey yüklerinin değiştirilmesi gerekmektedir. Literatürde çok sayıda yüzey modifikasyonları bulunmasına karşın, elde edilen sonuçlar hedeflenen özellikleri yeterince karşılayamamaktadır.

Sunulan tez çalışması kapsamında; Polilaktik asit (PLA) matris içinde homojen dağılımını sağlamak amacıyla selüloz nano kristal (SNK) yapıların yüzeyleri silanlama ve esterleşme yöntemleriyle modifiye edilmiş ve gerçekleştirilen yüzey işlemlerinin kompozit PLA/SNK yapısı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda modifiye SNK yapılar çözücü döküm yöntemi ile PLA matris içine eklenmiş ve kompozit filmler elde edilmiştir. İki farklı modifikasyon ajanı kullanılarak elde edilen kompozit filmlerden optimum özellikleri sağlayan bileşim belirlenmiş olup, endüstriyel ölçekte üretim için bir ön prototip hazırlanmıştır.

Tezin amacı aşağıda özetlenmektedir:

Sunulan tezin amacı; SNK yüzeyini iki farklı ajanla modifiye ederek PLA matrisi ile maksimum uyumu sağlayarak homojen kompozit filmlerin hazırlanmasıdır. Bu amaçla aşağıdaki adımlar hedeflenmiştir:

1. PLA ve SNK yapıların tanımlanması.
2. SNK yapıların PLA matris ile yüzey uyumunu sağlamak için en uygun modifiye ajanın ve yöntemin belirlenmesi.
3. SNK yapıların belirlenen yöntemlerle yüzey modifikasyon işleminin gerçekleştirilmesi.
4. Modifiye SNK yapıların karakterizasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesi ve sonuçların değerlendirilmesi.
5. Uygun yüzey özellikleri taşıyan modifiye SNK (mSNK) yapılarının PLA matris içindeki yüzde ağırlık oranının belirlenmesi.
6. Yüzde ağırlık oranı belirlenmiş mSNK yapıları kullanarak PLA/ mSNK kompozit filmlerin mekanik özelliklerinin arttırılması.
7. Geliştirilen kompozit filmlerin karakterizasyonu.

1.3 Hipotez

SNK, sahip olduğu hidroksil grupları nedeniyle hidrofilik özellik sergilemektedir. Hidrofilik özelliği ve apolar yapısından dolayı polar yapıdaki PLA matris içine eklendiğinde kompozit yapısında topaklanmakta ve heterojen dağılım göstermektedir. SNK yüzeyine gerçekleştirilen modifikasyon işlemleri ile matris – takviye elemanı uyumu sağlanabilmekte ve PLA matrisli kompozit filmlerin mekanik, termal, fiziksel özellikleri geliştirilebilmektedir. Literatür araştırmaları sonucunda; SNK yüzeyinin 3-aminopropiltrietoksisilan (ATS) ve stearik asit (SA) ajanları ile modifikasyonu sonucunda PLA matriste daha iyi dağılım göstereceği ve PLA matris içinde topaklanmanın minimuma indirileceği belirlenmiş, bu bilgi doğrultusunda da PLA ve modifiye SNK ile hazırlanacak kompozit filmlerin mekanik özelliklerinin geliştirileceği öngörülmüştür.

2
BİYOPLASTİKLER

2.1 Giriş

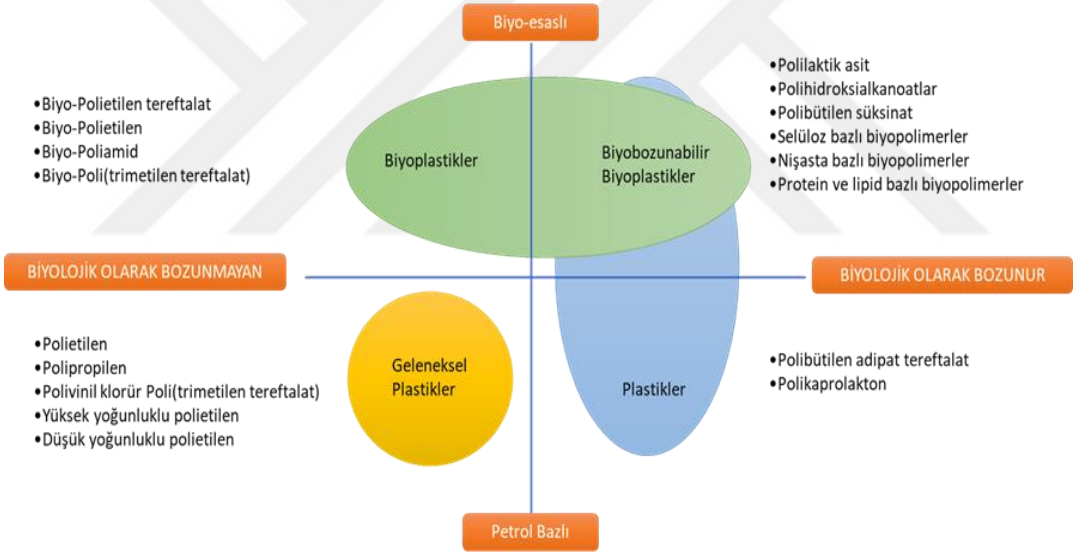
Bir polimer, biyolojik potansiyele sahipse veya biyobazlıysa, biyoplastik olarak adlandırılmaktadır [9]. Biyoplastikler, petrokimyasal plastiklerin hem çevresel hem de ekonomik olarak uygun ikameleri olduğu düşünülen biyolojik kaynaklardan türetilen polimerik malzeme sınıflarıdır. Yenilenebilir atıklardan ve biyo-kaynaklardan elde edilen biyopolimerler ve biyo esaslı elyafların kullanılması, plastiklerle ilgili çevresel sorunları çözebileceği düşünülmektedir. Biyo esaslı plastikler, biyo ekonominin oluşturulmasına ve fosil yakıtlara olan bağımlılığın biyo ürünlere kaydırılmasına katkıda bulunabilecek önemli bir yeniliktir. Biyo esaslı ürünler, çoğunlukla biyolojik ürünlerden oluşan endüstriyel veya ticari ürünler olarak adlandırılmaktadır. Biyoplastikler, canlı organizmalar tarafından yenilenebilir malzemelerden elde edilmektedir [10]. Biyoplastik endüstrilerinde kullanılan bazı ümit verici biyopolimerler arasında polihidroksialkanoat (PHA), polilaktik asit (PLA), poli-3-hidroksibutirat (PHB), polihidroksiüretanlar (PU) ve selüloz esaslı nişasta, protein ve lipid bazlı biyopolimerler bulunmaktadır. Biyouyumlulukları ve biyobozunurlukları nedeniyle, biyoplastiklerin sentetik plastiklere göre daha kullanılabilir olduğu düşünülmekte ve bu da onları paketleme, biyomedikal ve diğer yüksek değerli endüstriyel uygulamalarda kullanım için ideal kılmaktadır. Petrokimyasal plastikler ile biyoplastikler arasındaki farklar Tablo 2.1'de verilmiştir [11].

Tablo 2. 1 Geleneksel plastikler ve biyoplastikler arasındaki farklar [12]

Geleneksel plastikler	Biyoplastikler
Petrol esaslı kaynaklar	Sürdürülebilir kaynaklar
Biyolojik olarak parçalanamaz.	Biyolojik olarak parçalanabilir.
Bozunması uzun zaman almaktadır.	Tam bozunma kısa sürelidir.
Çevre kirliliğine neden olur.	Çevre dostudur.
Çok fazla sera gazı üretir.	Daha az sera gazı üretir.
Polietilen tereftalat, polivinil klorür, polistiren ve polipropilen, bazı polimer örnekleridir.	Örnekler arasında selüloz, nişasta, protein, polihidroksialkanoat, polilaktik asit, poli-3-hidroksibutirat, poliamid 11 ve polihidroksiüretanlar bazlı biyopolimerler yer alır.

Mikroorganizmalar, kontrollü bir ortamda herhangi bir zararlı yan ürün oluşturmadan biyolojik olarak parçalanabilen biyoplastikleri doğal olarak ayrıştırabilmektedir [12]. Selüloz, nişasta, protein ve lipidlerin yanı sıra polihidroksialkanoatlar, polibütilen süksinat ve polilaktik asitten yapılan biyopolimerler, biyolojik olarak parçalanamayan biyoplastiklerin örnekleridir. Tersine, biyobazlı ancak biyolojik olarak parçalanamayan polimerler arasında polietilen, polietilen tereftalat, poliamid ve poli(trimetilen tereftalat) yer almaktadır. Polibütilen adipat tereftalat ve polikaprolakton fosil yakıtlardan elde edilmelerine rağmen biyolojik olarak parçalanabilmektedir. Yüksek yoğunluklu polietilen ve düşük yoğunluklu polietilen, polietilen tereftalat, polivinil klorür, polietilen ve polietilen gibi fosil yakıtlardan yapılan plastikler doğal olarak parçalanamamaktadır.

Biyoplastiklerin sınıflandırması Şekil 2.1'de sunulmuştur.

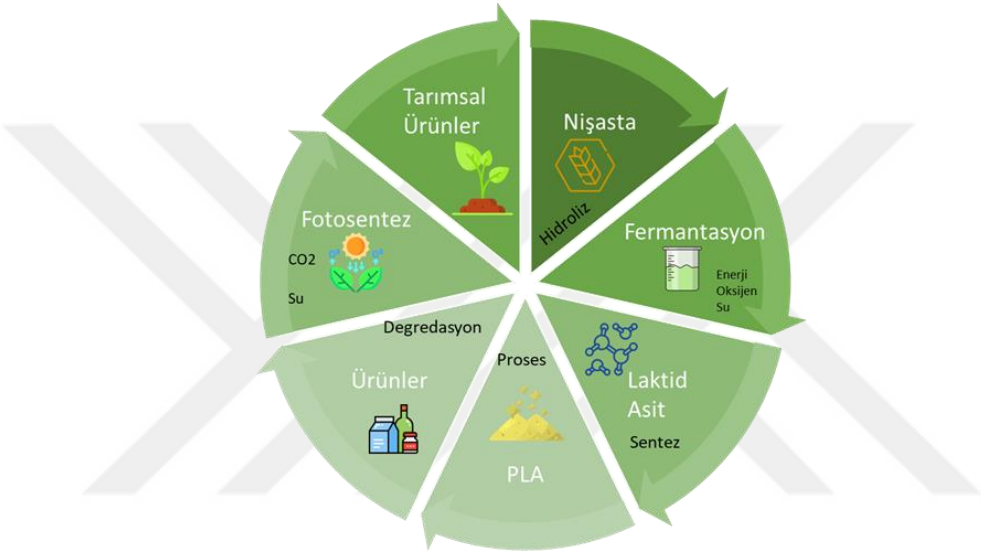


Şekil 2. 1 Plastiklerin sınıflandırılması [11]

Diğer sentetik polimerlerin aksine, polilaktik asit, yenilenebilir kaynaklardan üretilmiş bir termoplastik polimerdir. Polilaktik asit elde etmek için kullanılan bileşenler laktitler veya laktik asit monomerleri olarak bilinmektedir. Polilaktik asit, polietilen tereftalat ve polistiren gibi geleneksel sentetik polimerlere göre sahip olduğu mekanik avantajlar dikkat çekmektedir. Ayrıca polilaktik asit, kolay imalat, biyouyumluluk, biyobozunurluk, üstün mekanik dayanım, toksik olmama ve daha iyi termal plastisite gibi arzu edilen pek çok özelliğe sahiptir [13].

2.2 Polilaktik Asit (PLA)

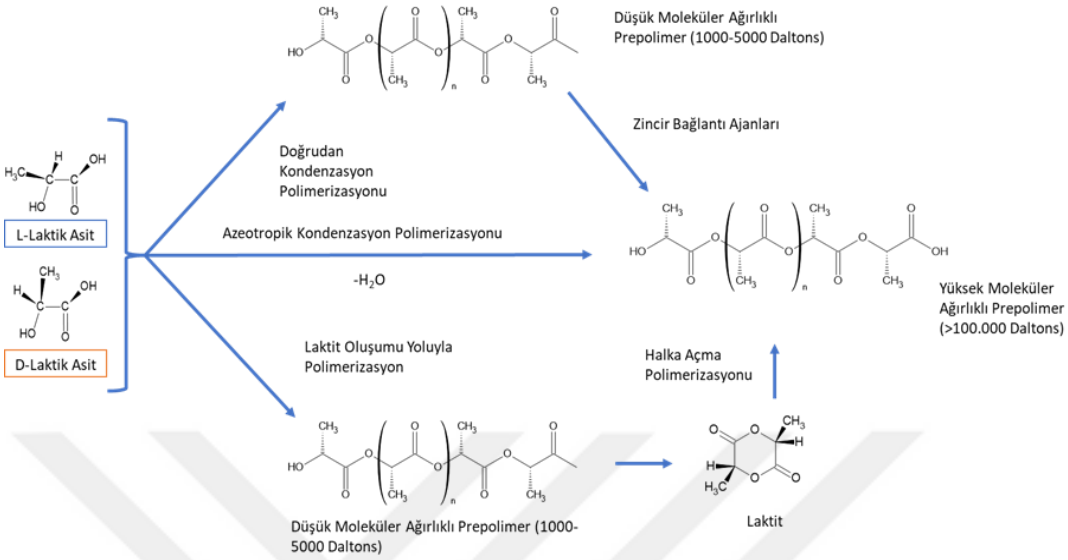
Poli laktik asit (PLA); mısır nişastası veya şeker kamışı gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilen laktik asitten elde edilen biyolojik olarak parçalanabilen, alifatik bir polyesterdir [14]. PLA, tipik olarak mısır, patates gibi tarımsal ürünlerden, laktik asitten (LA) polimerler formunda elde edilmektedir. Laktidten ROP ile elde edilen PLA yüksek molekül ağırlıklarına sahiptir. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi PLA, kimyasal olarak işlenmiş biyo-esaslı monomerlerden, LA'dan elde edilen bir biyopolimer olarak sınıflandırılmaktadır.



Şekil 2. 2 Laktik asitten PLA üretim prosesi

PLA, 1932'de Wallace Carothers tarafından sentezlenmiştir. Carothers, sadece suyu uzaklaştırırken laktik asidi vakum altında ısıtarak düşük molekül ağırlıklı bir PLA üretebilmiştir. PLA'nın birçok üretim metodu olmasına rağmen, yöntemler basit veya uygulanması kolay değildir. PLA sentezi için sıcaklık, basınç ve pH dikkate alınmalıdır. PLA sentezinde katalizör kullanımı ve uzun polimerizasyon süreleri gerekli olmaktadır. PLA, doğrudan kondenzasyon polimerizasyonu, halka açma polimerizasyonu, azeotropik kondenzasyon polimerizasyonu ve enzimatik polimerizasyon gibi direkt yöntemlerle laktik asitten farklı polimerizasyon prosesleri ile hazırlanabilmektedir. Azeotropik yöntemle yüksek molekül ağırlıklı PLA sentezi yapılabilmektedir ancak düşük verim ve saflık bu yöntemin dezavantajlarıdır. Halka açılma polimerizasyonu [Ring-opening polymerization (ROP)] ise yüksek saflık, yüksek molekül ağırlıklı PLA, polimerin özelliklerinin kontrolü ve geniş molekül ağırlığında üretim imkanı sağlamaktadır [15]–[17].

Günümüzde en yaygın olan üretim yöntemleri direkt polimerizasyon ve halka açma polimerizasyonudur. PLA sentezi şematik olarak Şekil 2.3'te gösterilmiştir [15, 16].



Şekil 2. 3 PLA sentez yöntemleri [16]

PLA'nın yapı taşı olan laktik asit, şeker kamışı veya mısır nişastası gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilen şekerin fermantasyonu ile elde edilebilmektedir. Bu nedenle PLA, insan vücudunda kullanım için iyi özelliklere sahip (toksik olmayan) çevre dostu bir üründür.

PLA, gıda ambalajı içeren tüm kullanımlar için güvenlidir ve Birleşik Devletler Gıda ve İlaç Dairesi'nin (FDA) güvenli tanımlama kabulünü almıştır. FDA'nın onayından bu yana, tıbbi amaçlar için laktik asit esaslı polimerler üzerine araştırmalar hızlanmış ve son yirmi yılda kullanımları artmıştır [17].

PLA, polietilen tereftalat (PET) ile benzer mekanik özellikler göstermektedir. En önemli PLA türü poli(L-laktid veya PLLA)'dır. %37 kristalliğe, ~180°C ergime sıcaklığına (Tm) ve 67°C cam geçiş sıcaklığına sahip yarı kristalin bir polimerdir.

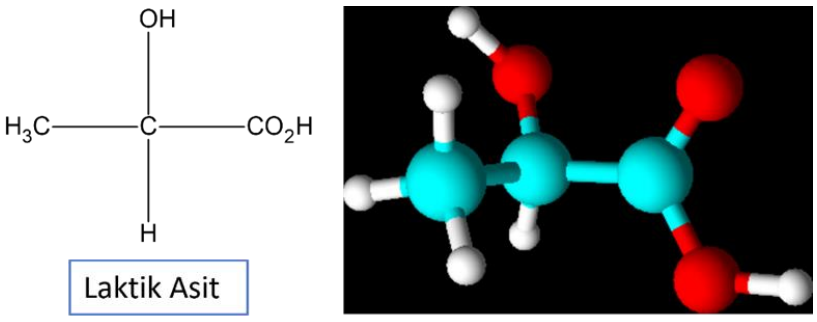
Ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, şişirme kalıplama ve elyaf eğirme, diğer herhangi bir termoplastik polimer gibi PLA'yı çeşitli ürünlere dönüştürmek için kullanılabilecek işleme yöntemlerinden bazıları olarak bilinmektedir. Kullanımdan sonra malzeme yeniden eritilip tekrar işlenerek ürünler elde edilebilmekte veya hidroliz edilerek ana bileşen olan laktik asit elde edilebilmektedir. Diğer bir yöntem ise PLA'yı, CO_2 ve suya dönüştüğü tüm biyokütlenin doğal yaşam döngüsüne dahil etmek için kompost yapmaktır. Bu nedenle PLA geleneksel yollarla geri

dönüştürülebilir, diğer tüm organik maddeler gibi kompostlanabilir, biyoyakıt olarak kullanılabilir veya klasik bir atık yönetim sistemine dahil edilebilmektedir. Yukarıda belirtilen nitelikleri nedeniyle PLA, endüstriyel kullanımlar için petrokimya bazlı polimerlerin yerini alma veya tıpta çeşitli uygulamalar için dikkat çekici biyomateryal olma potansiyeline sahiptir. Araştırmacılar ve üreticiler, çevresel ve finansal zorlukların bir sonucu olarak petrokimya bazlı polimerler yerine biyolojik olarak parçalanabilen polimerlere geçiş yapmaktadır [15, 18].

PLA; yenilenebilirlik, geri dönüştürülebilirlik, biyolojik olarak bozunabilirlik ve kompostlanabilirlik gibi özellikleri nedeniyle geleneksel petrol esaslı polimerlerin yerini alabilen, araştırılan ve gelecek vaat eden bir biyopolimerdir. Ayrıca PLA, ekstrüzyon, çözücü döküm, enjeksiyon gibi çeşitli yöntemlerle işlenmeye uygun olduğu için iyi üretim kabiliyetine sahiptir. PLA'dan türetilen ürünler; paketleme, tekstil, biyomedikal, yapısal ve otomotiv dahil olmak üzere çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır [19].

2.3 PLA'nın Yapısı ve Sentezi

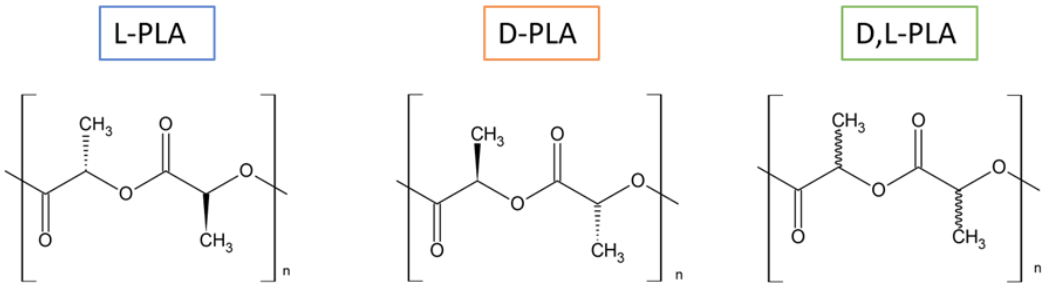
Poli(laktik asit); biyobozunur, lineer, alifatik bir polyesterdir. Laktik asidin merkez karbon atomu, monomer formunda dört farklı gruba sahiptir. Kiral bir moleküldür (Şekil 2.4).



Şekil 2. 4 Laktik asitin kimyasal yapısı

Kiral moleküller "ayna görüntüleri" veya "stereoizomerler" olarak bilinmektedir. "L" ve "D" izomerleri optik olarak aktiftir ve D=R=sağlak, L=S=solaktır. Kimyasal sentez yoluyla üretilen laktik asit, kabaca %50 L- ve %50 D-izomerlerinin rasemik bir kombinasyonudur. Fermantasyondan türetilen laktik asit normalde L-izomerinin %99,5'ini ve D-izomerinin %0,5'ini içermektedir. Siklik laktit dimer üç farklı şekilde üretilebilmektedir: D, D-laktit, L, L-laktit ve L, D veya D, L laktit.

Siklik laktidin D ve L formları optik olarak aktifken mezo form değildir [17, 20]. Şekil 2.5'de laktik asit formları verilmiştir.



Şekil 2. 5 Laktik asitin izomerleri

PLA; laktik asitten polikondenzasyon, halka açma polimerizasyonu, azeotropik dehidrasyon ve enzimatik polimerizasyon gibi direkt yöntemler dahil olmak üzere farklı polimerizasyon prosesleri ile hazırlanabilmektedir [21].

Yoğunlaşma polimerizasyonu (polikondenzasyon); çözelti polikondenzasyonunu ve eriyik polikondenzasyonunu içerir ve maliyeti en düşük yöntem olarak bilinmektedir. Bununla birlikte, bu yöntemler için solvent içermeyen PLA elde etmek zor olmaktadır. Doğrudan polikondenzasyonda, yoğunlaşmada üretilen suyun uzaklaştırılması için yüksek vakum ve sıcaklıklar altında solventler ve/veya katalizörler kullanılmaktadır. Nihai polimer, düşük ila orta moleküler ağırlığa sahiptir ve çeşitli uygulamalar için uygundur. Ayrıca izosiyanatlar, epoksiler veya peroksit ile birleştirilerek çeşitli moleküler ağırlıklar elde edilebilmektedir [22].

Laktik asidin doğrudan yoğunlaşmasının aşamaları aşağıdaki gibidir:

Oligomer polikondenzasyonu ve yüksek moleküler ağırlıklı PLA'nın eriyik kondensasyonu, serbest suyu uzaklaştırmak için iki yöntemdir. Birinci ve üçüncü aşamalarda, suyun uzaklaştırılması hızı belirleyen adımdır. İkincisi için, katalizöre bağlı kimyasal reaksiyon, hızı belirlemektedir [26]. Laktit üretiminin zorlu reaksiyon süreci ve bozunma işlemi nedeniyle, laktik asidin yığın halinde doğrudan polikondenzasyonu geniş bir ölçekte kullanılmamaktadır [27, 28].

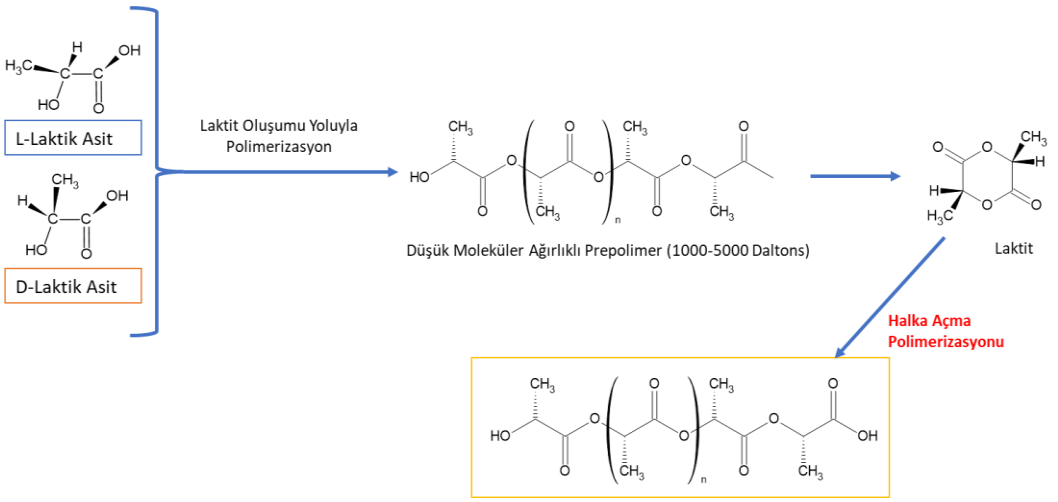
Ardışık eriyik/katı hal polikondenzasyonunda, daha önce açıklanan aşamalara ek olarak diğer bir adım; serbest su içeriğinin azaltılması, oligomer polikondenzasyonu ve eriyik polikondenzasyonunun kullanımıdır. Bu aşamada, eriyik polikondenzasyonlu PLA, erime sıcaklığının altına soğutulup, ardından parçacık oluşumu ve bir kristalizasyon işlemine tabi tutulmaktadır [26, 27].

Yüksek moleküler ağırlık elde etmenin en tipik yöntemi, halka açma polimerizasyonu (ROP) olarak bilinmektedir [22]. ROP ile PLA sentezi; eriyik,

yığın veya çözelti polimerizasyonuyla katyonik, anyonik ve koordinatif mekanizma ile katalizör varlığında gerçekleştirilebilmektedir. Başlatıcı, katalizör türü ve konsantrasyonu, monomer-başlatıcı oranı, polimerizasyon sıcaklığı polimer özelliklerini (kristallik derecesi, molekül ağırlığı) önemli ölçüde etkilemektedir. Dolayısıyla malzemenin fiziksel ve mekanik özellikleri de etkilenmektedir [5]. Bu işlem, katalizör varlığında laktik asit siklik dimerinin (laktit) halka açılmasıyla gerçekleşmektedir.Proses üç adımdan oluşur: Polikondenzasyon, depolimerizasyon ve halka açma polimerizasyonu (Şekil 2.6). Bu yöntem nispeten karmaşık ve pahalı olan ek saflaştırma adımları gerektirmektedir. Laktit ara ürünü, katalitik halka açma polimerizasyonuna uğramaktadır ve kontrollü moleküler ağırlığa sahip PLA ile sonuçlanmaktadır [23].

Yüksek moleküler ağırlıklı PLA'nın doğrudan üretimi için azeotropik dehidrasyon endüstride kullanılmaktadır [28]. Bu yöntemde reaksiyon ortamından oluşan suyun uzaklaştırılması nispeten daha kolay hale gelir ve PLA'nın daha yüksek moleküler ağırlığı elde edilebilmektedir [26].

Enzimatik polimerizasyon, çevre için güvenli olduğu ve basit koşullarda yapılabileceği için bilinen yöntemlerden biridir. Polimerizasyon işlemi bu metot ile yeterince kontrol edilebilmektedir [29]. Ancak literatürde enzimatik polimerizasyon ile ilgili yeterli bilgi bulunmamaktadır [30].



Şekil 2. 6 Halka açılma polimerizasyonu ile PLA eldesi [16]

2.4 PLA'nın Fiziksel ve Termal Özellikler

Fiziksel özellikler; istenilen parçanın veya ürünün boyutları, kullanım alanı ve ağırlık gereksinimlerinden dolayı önemlidir [24]. Tablo 2.2'de PLA'nın fiziksel,

termal ve mekanik özellikleri verilmektedir. Polimerler amorf veya yarı kristal yapıda bulunabilmektedir. Yarı kristal polimerlerdeki düzenli tekrar eden birimler, zincirlerin yoğun alanlar olan kristalitler halinde kümelenmesini sağlamaktadır. Bir yarı kristalin karakteristik sıcaklıklarını belirlemek için çok sayıda yaklaşım bulunmaktadır. En çok kullanılan yöntem DSC'dir (diferansiyel taramalı kalorimetri). Amorf bir polimer, karakteristik geçiş sıcaklığının veya Tg'nin altına soğutulursa, esnekliği önemli ölçüde azalmaktadır. Polimer, Tg'nin altındaki sıcaklıklarda ne segmental hareket ne de boyut değişikliği göstermektedir. Elastomerler kırılgan noktanın üzerinde kullanılmalıdır, ancak sadece D,L-PLA içerenler gibi amorf plastikler Tg'nin oldukça altında çalışmaktadır [25]. Mekanik özellikleri analiz ederken, Tg çok önemli olabilmektedir (Tablo 2.2). Ancak daha yüksek sıcaklıklarda Tg'nin ve mekanik özelliklerin şiddetli bir şekilde düşebileceği bilinmektedir [25].

Tablo 2. 2 PLA'nın fiziksel, mekanik ve termal özellikleri [26, 27]

Özellik	Değer	Birim
Fiziksel Özellikler		
Moleküler ağırlık	66000	g/mol
Viskozite	0,265-0,467	Pa·s
Yoğunluk	1,25	g/cm^3 (21,5°C'de)
Besleme hızı	2,247-2,67	m/s
Mekanik Özellikler		
Kayma modülü	2,4	GPa
Elastisite Modülü	3500	MPa
Young Modülü	1280	MPa
Çekme Dayanımı	35,6	MPa
Akma Dayanımı	59	MPa
%Uzama	10-100	%
Termal Özellikler		
Termal iletkenlik	0,13	W/mK
Termal yayılma	0,056	m^2/s
Özısı	1800	J/KgK
Cam Geçiş Sıcaklığı	54-56	°C
Erime noktası	120-170	°C

2.5 PLA'nın Mekanik Özellikleri

PLA'nın yoğunluk, ısı kapasitesi, mekanik ve reolojik davranışlar gibi malzeme özellikleri, geçiş sıcaklıklarına büyük ölçüde bağlıdır. Daha yüksek D-laktit konsantrasyonuna sahip PLA'ların daha amorf olduğu bilinmekle birlikte, daha yüksek L-laktit içeriğine sahip PLA yapıları, kristalli polimerler üretmek için

kullanılabilmektedir. Ticari uygulamalar için sıcaklık aralıkları, amorf PLA'lar için camsı geçiş (Tg) ve yarı kristal PLA'lar için erime noktası (Tm) ile belirlenmektedir. Bu geçiş sıcaklıkları, temel yapıya, termal geçişe ve moleküler ağırlığa bağlı olduğu bilinmektedir.

Termoplastik PLA, şeffaf ve renksizdir ve birçok yönden polistireni andırmaktadır. Çoğu termoplastik polimer gibi lif ve filme dönüştürülebilmektedir. Bununla birlikte, optik içerikten bağımsız olarak hem amorf hem de kristal PLA, oda ve vücut sıcaklıklarında kırılgan davranış göstermektedir.

Termal özelliklerinin aksine PLA'nın mekanik özellikleri ve kristalleşme davranışı moleküler ağırlığı (Mw) ve stereokimyasal yapısından etkilenmektedir [28]. Örneğin; moleküler ağırlığı 50'den 100 kDa'ya yükseltildiğinde PLLA'nın elastite modülünün arttığı bilinmektedir [29, 30]. Tablo 2.3 stereokimya ve kristalliğin farklı PLA varyasyonlarına ait mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini göstermektedir. PLLA'da, kristal bölgelerin çapraz bağlanma özellikleri darbe direncini arttırırken, zincirin stereo düzenliliği gerilme mukavemetini arttırmaktadır [31]. Biyopolimer serileri karşılaştırıldığında en çok PLA'nın mekanik özellikleri araştırılmıştır. Bunlar, gerilme mukavemeti (MPa), gerilme modülü (E, GPa), nihai gerilme (% uzama) ve polimer yoğunluğu (g/cm3) gibi özellikleri içermektedir. PLA mekanik özellikleri Tablo 2.3'de verilmiştir [25].

Tablo 2. 3 PLA izomerlerinin özellikleri [32]

Özellikler	**Birim**	**PLLA (ısıl işlenmiş)**	**PLLA**	**PDLLA**
Çekme Dayanımı	MPa	59	66	44
Kopma Uzaması	%	7	4	5.4
Elastisite Modülü	MPa	3750	4150	3900
Akma Dayanımı	MPa	70	70	53
Eğme Dayanımı	MPa	106	119	88
Çentiksiz Darbe Etkisi	J/m	195	350	150
Çentik Darbe Dayanımı	J/m	26	66	18
Rockwell Sertliği	-	88	88	76
Isıl Eğilme Sıcaklığı	°C	55	61	50
Vikat Sıcaklığı	°C	59	165	52

2.6 PLA’nın Güçlü ve Zayıf Yönleri

Biyobozunur polimerler, atmosferdeki artan karbondioksit miktarlarının neden olduğu küresel ısınma ve sürdürülebilir hammadde kaynaklarını bulma girişimleri ile ilişkili katı atık sorununa bir çözüm olarak düşünülmektedir. Mevcut biyolojik olarak parçalanabilen polimerler arasında PLA, Rasal ve diğerleri tarafından özetlenen aşağıdaki avantajlara ve sınırlamalara sahiptir [33].

Sahip olduğu avantajlar aşağıdaki gibi belirtilmiştir:

Çevre Dostu: Biyolojik olarak parçalanabilir, geri dönüştürülebilir ve kompostlanabilir olması PLA'yı çevre dostu yapmaktadır. Mısırın hammadde olarak kullanılmasıyla PLA üretimi, önemli miktarda karbondioksiti tutar ve bu da onu küresel ısınmaya karşı mücadelede faydalı hale getirir. PLA ayrıca yandığında nitrojen oksit (NOx) gazı üretmemektedir.

Biyouyumluluk: PLA, trikarboksilik asit döngüsünde (TCA) asimile edilen ve vücuttan atılan α-hidroksi asidine hidrolize olur. α-hidroksi asit, ökaryotik organizmalar tarafından doğal olarak üretilir ve düşük konsantrasyonlarda toksik değildir. Sonuç olarak PLA, biyomedikal endüstrisindeki polimerik malzeme uygulamaları için iyi bir seçenek sunmaktadır.

İşlenebilirlik: İyi ısıl işlenebilirlik özelliğine sahiptir.

Enerji tasarrufu: PLA üretimi eldesinin doğal kaynaklardan olması sebebiyle, petrol esaslı birçok polimere kıyasla %25-55 daha az enerji gerektirir.

PLA’nın kullanımını sınırlayan unsurlar aşağıda belirtilmiştir:

Tokluk: PLA, %10'dan daha az kopma değerinde uzama ile doğal olarak kırılgandır. Yüksek gerilimlerde plastik deformasyon gerektiren uygulamalar için düşük tokluk özellikleri önemli bir dezavantajdır.

Bozunma hızı: PLA, ester gruplarının hidrolizi yoluyla parçalanmaktadır. Numunenin küresel olarak kristallenme derecesi, moleküler ağırlığına, şekline ve içerdiği stereoizomerik maddelere bağlıdır. Tıbbi uygulamalarda yavaş bozulma sorunları olabilmektedir.

Hidrofobiklik: Düşük hücre afinitesi, PLA'nın orta derecede hidrofobik yapısından ve kabaca 80°'lik statik su temas açısından kaynaklanmaktadır. Canlı bir konak biyolojik sıvılarla yakın temasa geçtiğinde, bu bir inflamatuar reaksiyonu tetikleyebilmektedir.

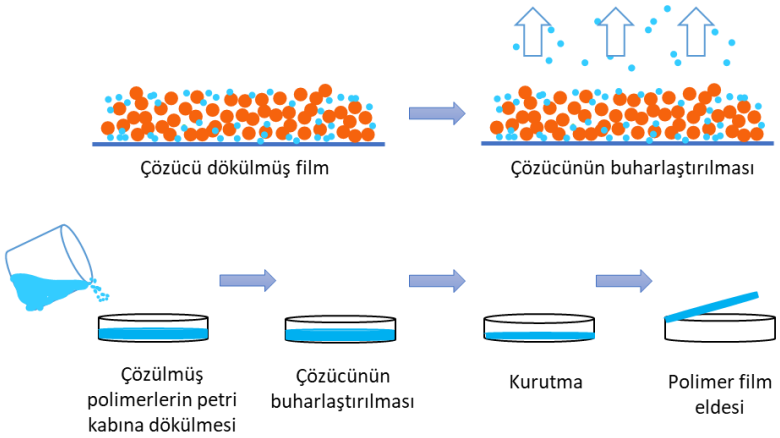
Reaktif yan zincir grupları: Reaktif yan zincir gruplarından yoksun olan PLA'nın kimyasal yapısı, kullanımını sınırlamaktadır.

2.7 PLA İşleme Yöntemleri

Polimer kompozitlerde; ekstrüzyon, enjeksiyon, çözücü döküm ve sıcak presleme gibi işleme metotları kullanılmaktadır. Termoplastik polimerler için sıcak presleme ve basınç yoluyla kalıplama gibi yöntemler tercih edilirken, nano ve mikro boyutlarda olan takviyelendiricilerin polimer matrisinde kullanıldığı çalışmalarda ise ekstrüzyon, enjeksiyon ve çözücü döküm gibi yöntemler kullanılmaktadır. Termoplastik polimer yöntemleri iki kategoriye ayrılmaktadır. Birinci adımda saf polimer bir karışıma ve/veya kompozite dönüştürülmektedir. İkinci adımda, gerekli karakterizasyonlar veya uygulamalar kapsamında polimerik malzemelerin istenen şekillere dönüştürülmesini kapsamaktadır [34, 35].

2.7.1 Çözücü Döküm Yöntemi

Çözücü döküm tekniği; nano yapıdaki liflerin kompozit ve film eldesinde uygulanan bir tekniktir. Solvent esaslı yöntemler (örneğin çözücü döküm) özellikle araştırmanın başlangıç aşamasında, çoğunlukla küçük laboratuvar ölçeğinde seçilmektedir [36]. Çözücü döküm tekniğinin kullanıldığı literatür çalışmalarında, SNK'nın homojen bir şekilde PLA matriste dağıtılabildiği belirtilmektedir [37]. Ayrıca düşük polar yapıda olan polimerler için çözücü döküm yöntemi tercih edilmektedir. Çözücü döküm tekniğine ait yöntem adımları Şekil 2.7'de paylaşılmıştır [38, 39].

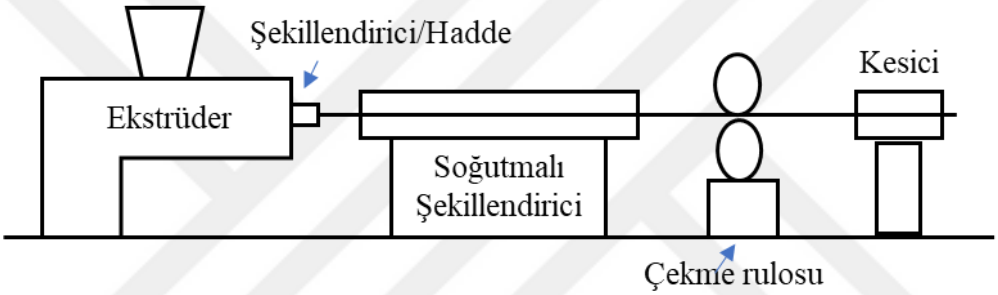


Şekil 2. 7 Çözücü döküm yönteminin adımları [39]

2.7.2 Ekstrüzyon

Ekstrüzyon, termoplastik malzemelerin toz veya granül formdan sürekli homojen bir eriyik haline dönüştürüldüğü ve daha sonra bir kalıptan zorlanarak düzgün kesit alanına sahip öğelere şekillendirildiği bir polimer işleme tekniğidir. Ekstrüzyon sisteminin tamamı, Şekil 2.8'de gösterildiği gibi soğutma, germe ve kesme için ek makinelerle desteklenebilmektedir [34].

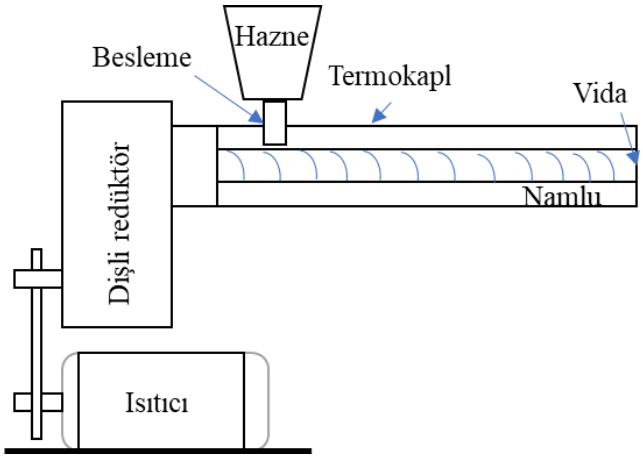
Tek vidalı ekstrüder, en yaygın ekstrüder türüdür. Tek vidalı konfigürasyonların etkisiz olduğu bazı durumlarda, çok vidalı ekstrüderler kullanılmaktadır. Çift vidalı bir ekstrüderde vidanın hareketi, birlikte veya ters yönde dönebilmektedir. Bu tip ekstrüderler, birbirine geçme bölümündeki yer değiştirme özellikleri nedeniyle tedarik edilmesi zor olan malzemelerin işlenmesi için uygundur [40].



Şekil 2. 8 Ekstrüder yardımcı ekipmanları [24]

Ekstrüder üç işleme bölgesinden oluşmaktadır: (i) malzemenin hazneye verildiği besleme bölgesi; (ii) yoğurma bölgesi; (iii) bitmiş ürün dokusu, rengi, yoğunluğu ve fonksiyonel özellikleri ile yüksek kesme, sıcaklık ve basınçların elde edildiği ısıtma bölgesi.

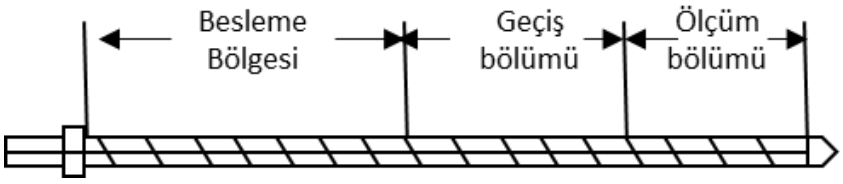
Ekstrüderin hareketli bileşeni olan vida; polimeri, hazneden ayrıldıktan sonra katı parçacıklardan viskoz bir eriyiğe geçerken kalıplamak, karıştırmak, sıkıştırmak ve taşımak için tasarlanmıştır. Bitmiş ürünün şekli, vida hızı, vida konfigürasyonu, vida uzunluğu-çap oranı (L/D), kovan sıcaklığı, ilerleme hızları ve kalıp şekli/boyutu gibi değişkenler değiştirilerek programlanabilir veya kontrol edilebilmektedir [41]. Şekil 2.9'da ekstrüdere ait ana parça çizimleri paylaşılmıştır.



Şekil 2. 9 Ekstrüder ana parçaları [24]

Besleme, sıkıştırma (geçiş) ve ölçüm, namlunun üç bölgesini oluşturmaktadır (Şekil 2.10). Vidanın dönüşü, besleme malzemesini besleme bölümünden geçiş bölümüne taşımaktadır. Namlu üzerindeki elektrikli ısıtıcılar, besleme malzemesinin eritilmesini sağlamaktadır. Polimer, ölçüm kısmına ulaştığında tamamen erir ve vidanın uyguladığı kesme işlemi, polimerin kalıptan çıkmasına neden olmaktadır. Kalıp, erimiş malzemeyi gerekli forma sokar ve uygun şekilde soğutur.

PLA'nın ısıtılmış bir vidada ekstrüzyonu; PLA'nın enjeksiyon, ısıyla şekillendirme veya eğirme gibi herhangi bir başka işlem yapılmadan önceki ilk adımdır. Ticari PLA reçineleri, L/D oranı (vidanın uzunluğunun dış çapına oranı) 24-30'luk bir vida ile donatılmış geleneksel vidalar kullanılarak işlenebilmektedir. PLA'nın işlenmesinde tork oranı önemlidir. Düzenli olarak polyesterler veya PS için kullanılan ekstrüderlerde benzer performans profiline sahip olarak işlenmelidir.



Şekil 2. 10 Ekstrüder namlu bölgeleri [24]

Ekstrüzyonun, nanokompozit malzemelerin üretimini mümkün kılmak için diğer işleme yöntemleriyle birlikte kullanılması önemlidir. Ekstrüzyon, genellikle nanokompozit lifler üretmek için eriyik tekniği kullanılarak nanokompozit peletleri üretmek için uygulanmaktadır. SNK yapılarının varlığının ve işlevselleştirilmesinin liflerin şeklini etkilediği iyi bilinmektedir. Mathew ve ark. tarafından mikrofiber nanokompozitler oluşturmak için üç adım kullanılmıştır: (i) Masterbatch hazırlama,

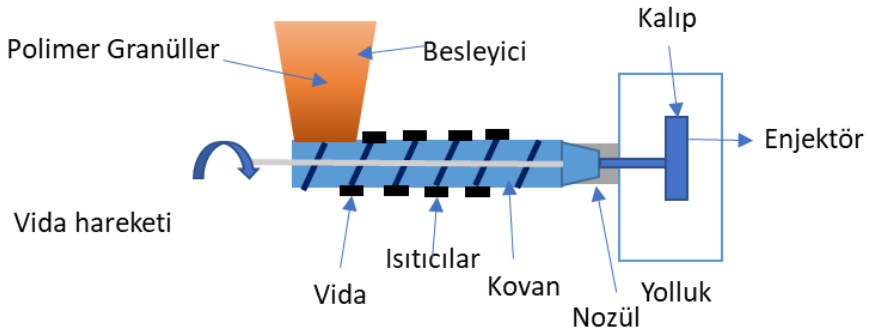
(ii) nanokompozit peletler oluşturmak için ekstrüzyon ve (iii) peletlerden nanokompozit lifler oluşturmak için eriterek döndürme [42]. Raporlarında, SNK yapıların sisteme eklenmesiyle liflerin viskozitesinin arttığını ve dolayısıyla 91 μm'den 92,5–94,6 μm'ye kadar lif çapında bir artış gözlemlendiğini bildirmişlerdir. Ayrıca, SNK yapıların artan içeriği ile yüzey pürüzlülüğünün, liflerin yüzeyinde kümelerin oluşmasına neden olan agregasyonlar nedeniyle arttığını gözlemlemişlerdir [43].

SNK yapıların yüzey modifikasyonunun dağılmalarını iyileştirebileceği literatür çalışmalarında yer almaktadır. SNK yapısı yüzey modifikasyonunun PLA lifleri üzerindeki etkisi Blaker ve diğerleri tarafından araştırılmıştır. SNK yapıları, solventin metanol aracılığıyla sudan piridin'e dönüştürülmesini içeren organik asit esterleştirmesiyle değiştirilmiştir. Heksanoik asit ($C_6H_{12}O_2$) veya dodekanoik asit ($C_{12}H_{24}O_2$) daha sonra p-toluensülfonil varlığında esterlenerek istenen modifikasyonlar elde edilmiştir. SNK yapılarının eklenmesi, tahmin edildiği gibi liflerin pürüzlülüğünü arttırırken, eriyik viskozitesindeki artışla, selüloz içeriği ve çaplarda artış sağlanmıştır. Heksanoik asit ile modifiye edilmiş SNK elyafları, saf PLA için %44,4 ve dodekanoik asit ile modifiye edilmiş SNK takviyeli PLA elyaflar için %38,3 ile karşılaştırıldığında en yüksek çekme oranını (%46,7) sergilemiştir [36, 44].

2.7.3 Enjeksiyon kalıplama

En popüler işleme yöntemi, özellikle karmaşık şekillere ve yüksek boyutsal doğruluk gereksinimlerine sahip termoplastik ürünler için enjeksiyon kalıplamadır. Tüm enjeksiyon kalıplama makinelerinde, polimer eriyiğinin plastikleştirilmesi için öncesinde ekstrüder kullanılmaktadır. Standart bir ekstrüderden farklı olarak, enjeksiyonlu kalıplama makinesi için ekstrüder ünitesi, polimer eriyiği kalıp boşluklarına iletmek amacıyla yeterli enjeksiyon basıncını sağlamak için vidanın namlu içinde ileri geri hareket edebileceği şekilde tasarlanmıştır [45]. Pelet formunda kalıplanacak bileşik, bir huni yardımıyla malzemenin eritildiği elektrikle ısıtılan bir kovan içine beslenmektedir. Eriyik malzeme yüksek basınçla kalıba gönderilip katılaşana kadar basınç altında soğutulmaktadır. Daha sonra kalıp açılarak ürün elde edilmektedir. Aşağıdaki faktörler, enjeksiyon kalıplama ile yapılan ürünlerin kalitesini etkileyebilmektedir: Enjeksiyon, karşı basınçlar, erime, sıcaklık ve numune boyutu. Kalıplanan parçanın kalınlığı en önemli faktördür ve

soğutma adımı, toplam işlem süresini etkileyen ana faktör olarak bilinmektedir [46]. Örnek enjeksiyon sistemi Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 11 Enjeksiyon cihazı

2.8 PLA Nanokompozit ve Uygulama Alanları

Gelişen teknoloji ile artan çevre kirlilikleri, biyopolimer matrislerinde takviye ajanları olarak doğal liflerin araştırılması, bilim dünyasında ilgi görmektedir. Bu tür elyaf/lif esaslı kompozitler iyi mekanik özellikler göstermektedir ve yenilenebilir olmayan kaynaklardan (fosil esaslı) elde edilen malzemelere olan bağımlılığı azaltarak hem ekonomik hem de çevresel fayda sağlamaktadır.

Doğal liflerin cam veya karbon gibi sentetik liflere göre avantajları; düşük maliyet, düşük yoğunluk, kabul edilebilir spesifik mukavemet, ayırma kolaylığı ve biyolojik olarak parçalanabilirlik olarak bilinmektedir. Doğal lifler, bitkilerden veya hayvanlardan elde edilebilmektedir. Kenevir, keten, bambu ve sisal gibi bitki esaslı kompozitler; otomotiv, medikal ve beyaz eşya gibi uygulamalarda çok sayıda kullanılmaktadır. Biyobazlı lifler; PLA, selüloz esterler, polihidroksialkaoatlar (PHA) gibi biyolojik olarak parçalanabilen polimerleri ve çevreye yardımcı olan "yeşil kompozitler" oluşturmak için polimerleri güçlendirmek amacıyla kullanılabilmektedir.

Literatür çalışmalarında polimer esaslı kompozitlerin geliştirilmesinin, daha geniş bir uygulama alanı için yüksek özelliklere sahip ürünler sunabilen polimerlerin çeşitli eksikliklerini iyileştirmede etkili bir yöntem olduğu gösterilmiştir. Kompozitler, güçlü arayüzey yapışmasına sahip kimyasal ve fiziksel olarak farklı bileşen fazlardan oluşmaktadır. Polimer nanokompozitler için takviye, 100 nm'nin altında en az bir boyuta sahip olmalıdır. Mikro boyutlu katkı maddelerine kıyasla, nano yapıştırıcıların daha yüksek bir spesifik alan ve daha yüksek bir en-boy oranı dahil olmak üzere bir dizi avantajı bulunmaktadır. Sonuç olarak, daha az nano

takviye aynı güçlendirme etkilerine sahip olabilmektedir. Nanopartiküllerin PLA bazlı nanokompozitlere dahil edilmesi, yalnızca PLA ürünlerinin mukavemetini, sertliğini ve hatta dayanıklılığını değil, aynı zamanda PLA'nın ergime mukavemetini ve kristalleşme davranışını da arttırmaktadır. Sonuç olarak, PLA'nın işlenebilirliği de artmaktadır. PLA şimdiye kadar çeşitli şekil ve işlevlere sahip çeşitli nanoparçacık türleri ile güçlendirilmiştir. Son zamanlarda, Raquez ve ark. (2013), PLA esaslı nanokompozitleri kapsamlı bir şekilde incelemişlerdir. Çalışmalarında nano takviyelendiricileri şekillerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırmışlardır:

Katmanlı nano takviyelendiriciler: Nano katmanlı malzemelerdir. Kalınlıkları yaklaşık 1 nm'dir. Alışılmış tek boyutlu nano takviyelendiriciler, silikat tabakaları, farklı killer ve grafendir.

Nanolifler: Bu takviyelerin ortalama çapı 100 nm'nin altındadır. Karbon nanotüpler (CNT) ve nanoselüloz bilinen örnekleridir.

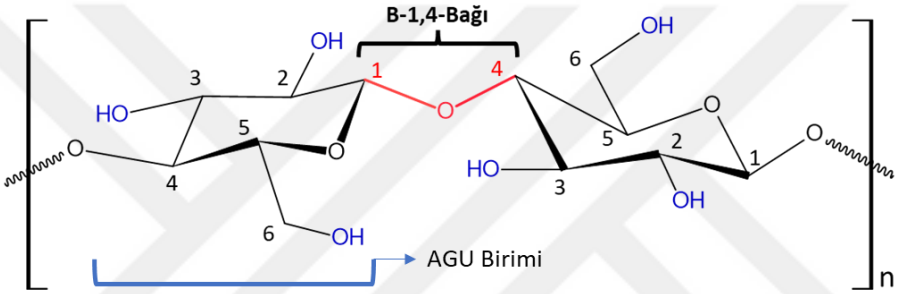
Nanoparçacıklar: Bu takviyelendiricinin de ortalama çapı 100 nm'nin altında olmalıdır. Silika parçacıkları, çokyüzlü oligomerik silseskioksan (POSS) ve metal oksitler en yaygın olanlarıdır [47].

Bununla birlikte, yukarıda bahsedilen PLA bazlı kompozitlerden bazıları, biyolojik olarak uyumlu veya biyolojik olarak parçalanabilir olmamaktadır. Bu bağlamda, tamamen biyolojik olarak parçalanabilen PLA esaslı "yeşil kompozitler" veya "biyo kompozitler" üretmek için tamamen biyolojik olarak parçalanabilen, yenilenebilir ve toksik olmayan nanotakviye maddelerinin kullanımı araştırmacıların büyük ilgi odağı haline gelmiştir. Doğadaki bol bulunabilirliği, toksik olmama ve biyouyumluluk gibi özellikleri nedeniyle selüloz, ambalajlama ve biyomedikal gibi uygulamalarda PLA biyo kompozitleri geliştirmek için takviyelendirici adaylarından biri olarak kabul edilmiştir.

3
SELÜLOZ

3.1 Selüloz

Selülozun işlevselleştirilmesinin mekanizmalarını ve kinetiğini anlamak için selülozun yapısını derinlemesine tanımlamak önemlidir. Şekil 3.1'e göre selüloz, eksenler etrafında dönüşümlü olarak 180° döndürülen ve glikozidik bağlar olarak bilinen (1-4)-eter bağları ile kovalent olarak bağlanan tekrar eden -D anhidroglukopiranoz birimlerinden (AGU'lar) oluşmaktadır.



Şekil 3. 1 Selüloz kimyasal yapısı [48]

Selüloz, anomerik karbon (C-1 etiketli) ve bir oksit dahil olmak üzere beş karbondan oluşan bir heterosikliktir. Selülozun kıvrılmaması ve uzun, düz zincir halinde kalmasını, temel birimlerin ters çevrilmesi sağlamaktadır. Selüloz, polikondenzasyon yoluyla yapılan bir polimer olduğundan, zincirin iki ucu kimyasal olarak farklılık göstermektedir. Bir uçta, aynı zamanda bir açık zincirli aldehit biçimini benimseyen bir indirgeyici madde (yani "indirgeyici uç" olarak hareket edebilen ikame edilmemiş bir hemiasetal grup) bulunurken, diğer uçta "indirgeyici olmayan uç" bulunmaktadır. Her bir anhidroglikoz biriminde (AGU) üç hidroksil grubu bulunur ve tüm AGU'lar iskele şeklini almaktadır. AGU'ya doğrudan bağlı hidroksil grupları halka düzleminde konumlandırılırken, hidrojen atomları eksenel düzlemde konumlanmaktadır. Selüloz zincirlerinin daha kararlı bir molekül oluşturmak için molekül içi, moleküller arası, hidrojen ve van der Waals bağları ile bağlanmasıyla selülozik lifler oluşmaktadır. Devamında selüloz zincirlerinin çeşitli üç boyutlu yapıları oluşur, bu da kristalin ve amorf bölgelerin birlikte ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Bir selüloz zinciri içindeki bağlar, bir susuz glikoz ünitesindeki C-3 hidroksil grubunun hidrojeni ve başka bir AGU'daki eter –

O- ve C-6'daki hidroksil grubundaki oksijen ile C-3'teki hidrojen arasında meydana gelmektedir. Moleküller arası bağ oluşturmak için ise C-3 oksijen ve C-6 hidrojen arasında hidrojen bağları oluşmaktadır (Şekil 3.1) [48].

Düzensiz hidroksil grubu reaktivitesi, yüksek kristallik ve kısıtlı çözünürlük gibi birçok özellik hidrojen bağlarının kimyasal yapısından etkilenmektedir. Düşük polariteli matrislere selüloz nanopartiküller eklendiğinde, kısıtlı çözünürlük zorluk teşkil etmektedir. Bu nedenle, selüloz nanoparçacık yüzeylerinin hidrofobik yapıya gelme mekanizmasını anlamak çok önemlidir. Literatür çalışmalarında, modifikasyonu takiben dağılabilirlikteki (ε) gelişmeleri göstermek için etil asetat (ε = 6.0), kloroform (ε = 4.8), toluen (ε = 2.4), stiren (ε =2.4) ve mineral gibi düşük dielektrik sabitlerine sahip solventler sıklıkla kullanılmaktadır. Dağılabilirlik, farklı modifikasyon yöntemleriyle ile değişmektedir. Örneğin, asetillenmiş selüloz nanokristallerini (SNK yapıları) toluen veya sikloheksan içinde dağıtmak neredeyse imkansızdır. Ancak etil asetat ve suda kararlı bir dağılım oluşturabilirken yüksek asetil içeriği daha iyi dağılıma neden olmaktadır [49]. Buna karşılık, alkenile edilmiş SNK yapıları, mineral yağ, toluen, stiren ve kloroform içinde kolaylıkla dağılabilmektedir [50]. Yaygın olarak kullanılan bir polimer matris olan PLA'da modifiye SNK yapıların ve modifiye edilmemiş SNK yapıların dağılabilirliğinin karşılaştırılması Spinella ve diğerleri tarafından gösterilmiştir. Modifiyeli PLA/SNK nanokompozitinin morfolojisi modifiye edilmemiş SNK yapılara kıyasla daha homojen dağılıma sahip olduğu doğrulanmıştır. Modifikasyon işlemi, dinamik reoloji sayesinde, PLA matrisindeki dağılımı olumlu yönde etkilemektedir. Sonuç olarak, selüloz nanoparçacıkları; çözücüler ve matrisler içinde doğal olarak dağılamadıklarından, hidrofobik değişikliklerin bu tür ortamlarda dağılabilirlik üzerinde olumlu bir etkisi vardır [51].

Selüloz nanomalzemeler (SNM yapılar) doğada bol miktarda bulunabilirlik, yenilenebilirlik, biyolojik olarak parçalanabilirlik, yüksek mukavemet ve sertlik gibi özellikleri nedeniyle yukarıda bahsedilen nano boyutlu parçacıkların uygun ikameleri olarak kabul edilmektedir [52].

SNM yapıları; farklı boyutlarda, şekillerde, yüzey kimyasında ve özelliklerinde tüm selüloz bazlı nanoparçacıkları içermektedir. SNM yapıları, odunsu ve odunsu olmayan organizmalar, tunikatlar, algler ve bakteriler dahil olmak üzere çeşitli kaynaklardan elde edilebilmektedir. Bu kaynakların biyosentezi farklı olduğundan, üretilen selüloz nanomalzemelerin kristallik seviyeleri, en boy oranları ve

morfolojileri de farklıdır. SNM yapılar, çeşitli yüzey kimyaları ve morfolojilerine yol açan mekanik işlem, asit hidrolizi veya bu yöntemlerin bir kombinasyonu yoluyla izole edilebilmektedir. Bu bağlamda, selüloz nanomalzemeler yüksek mekanik özellik, bol bulunabilirlik, düşük yoğunluk, yenilenebilirlik, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve biyouyumluluk gibi özellikleri sayesinde biyo kompozitler için ideal bir nano takviye olarak kabul edilmektedir [53]. Selüloz nanopartikül olarak bilinen selüloz türevi en az bir nano ölçekli boyuta sahiptir. Bakteriyel selüloz (BC), selüloz nanokristaller (SNK) ve selüloz nanofibriller (SNF) olarak farklı formlarda bulunabilmektedir. Bununla birlikte, USDA Orman Servisi, Kağıt Hamuru ve Kağıt Endüstrisi Teknik Birliği ve Kanada'daki ilgili kuruluşlar tarafından selülozik nanomalzemelerin sadece iki gruba ayrılması önerilmiştir: Bu gruplar bakteriyel selüloz fibriller şeklinde olduğundan SNK ve SNF yapılar olarak bilinmektedir [54].

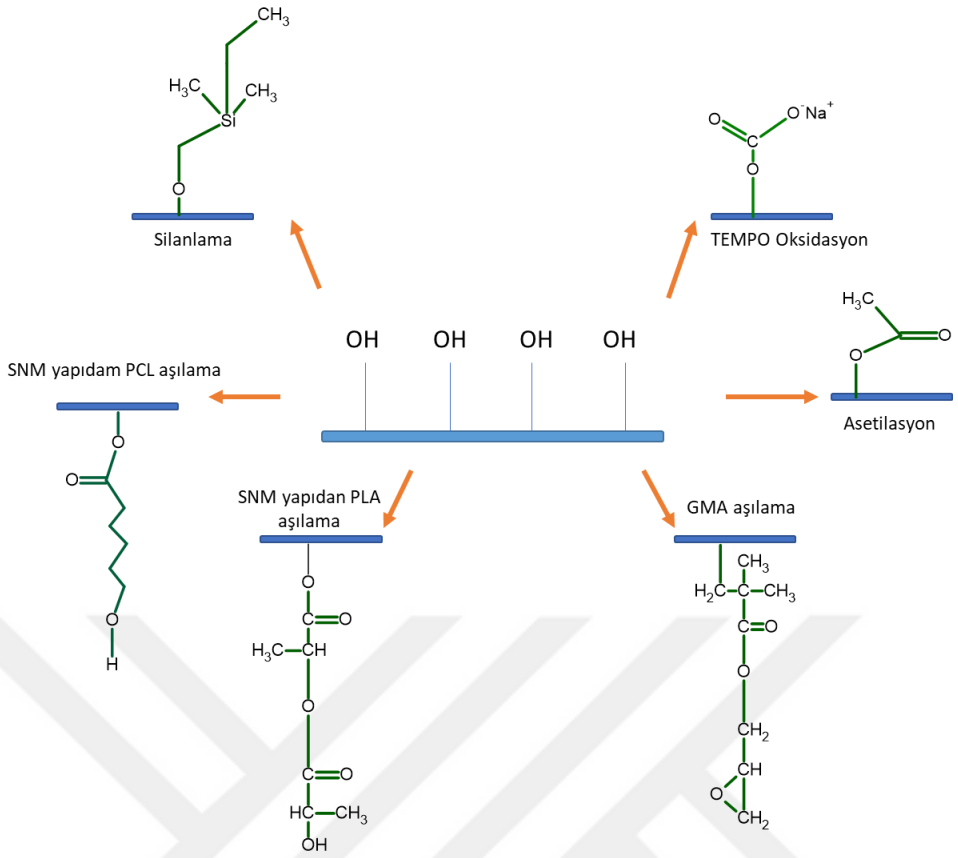
Nanoselüloz, tamamen biyobazlı ve biyobozunur nanokompozitler oluşturmak için selüloz formundan üretilmektedir. Lignoselülozik biyokütledeki selülozun hiyerarşik yapısı sayesinde (Şekil 3.1), yukarıdan aşağıya (top down) strateji kullanılarak SNK ve SNF gibi farklı selüloz nanotakviye türleri elde edilebilmektedir. Nanokristallerin kristal yapılarında orijinal liflerine göre daha az kusur olması nedeniyle, SNK daha güçlü mekanik özelliklere sahiptir. Ayrıca, SNK yapılar arasında yüksek yoğunluklu hidroksil gruplarından kaynaklanan güçlü hidrojen bağlarının varlığı, üstün mekanik özellikleri sağlamaktadır. Ek olarak, literatürde SNK'nın 140–220 GPa'lık yüksek bir elastisite modülüne ve 7,5–77 GPa'lık bir gerilme mukavemetine sahip olduğu kaydedilmiştir. 1,45 $g.cm^{-3}$'lük bir yoğunluk ile SNK, cam elyafı veya çelikten daha çok kevlar benzeri özelliklere sahiptir [55, 56].

3.2 Selüloz Nanokristal Modifikasyonu

Literatürdeki araştırmalarda, SNM yapılarının yüzey özellikleri, selüloz ağının lif-lif bağı ve lif ile matris arasındaki ara yüzey yapışması için çok önemlidir. Bu durum nanokompozitlerin nihai özelliklerini etkilemektedir. 125 GPa kadar yüksek bir Young modülü ile ve yüksek spesifik yüzey alanı ile SNK yapılar, düşük takviye oranlarında dahi polimerlerin fiziksel özelliklerini önemli ölçüde geliştirebilmektedir. Bununla birlikte, hidrofilik yapıları ve hidroksil gruplarının

bolluğu nedeniyle, SNK yapıların polar olmayan çözücülerde ve çoğu organik polimerde homojen dağılımını elde etmek zor olmaktadır. Bu nedenle SNK yapılar dağılım esnasında aglomere olmakta ve takviye maddesi ile hidrofobik polimer matrisi arasında zayıf etkileşime neden olmaktadır. Takviye ve matris arasındaki arayüz, kompozitlerde mikro ölçekli yük transferi için çok önemlidir ve selüloz-su etkileşiminin neden olduğu nem emilimi, arayüzey yapışmasında bir azalmaya yol açmaktadır [53].

Birçok araştırmacı, PLA matrisinde dağılabilirliğini ve etkileşimlerini geliştirmek için PLA bazlı nanokompozitlerdeki SNK yapılarının işlevselleştirilmesi üzerine çalışmalar yayınlamışlardır [57, 58]. Bu çalışmalara göre SNM yapıların yüzey modifikasyonu stratejileri; hidroksil gruplarının küçük moleküllerle yer değiştirmesi, farklı bağlama maddeleriyle "aşılama" stratejisi ve halka açma polimerizasyonu (ROP) olarak üç genel gruba ayrılmaktadır. Yüzey modifikasyonu için sıklıkla kullanılan iki kimyasal işlem, esterleştirme ve silanlamadır. Alternatif reaksiyonlar, polimerizasyon, yüzey aktivasyonu ve organometalik kimya kullanımını içermektedir. Bu modifikasyonların birçoğu, malzemelerin çeşitli çözücüler veya matrisler içindeki uyumluluğunu ve dağılabilirliğini artırmaktadır. Nanokompozitler, biyomalzemeler, kişisel bakım vb. gibi çeşitli endüstriyel sektörler, modifiye nano selüloz yapılar için potansiyel uygulamalardır [59]. Şekil 3.2'de, selüloz yüzeyinin bazı önemli modifikasyonları sunulmaktadır [60, 61].



Şekil 3. 2 Selüloz yüzeyine uygulanan modifikasyon yöntemleri [21]

3.2.1 Modifikasyon kinetiği

Selüloz nanomalzemenin yüzeyindeki hidroksil gruplarının yüksek yoğunluğu, doğal hidrofilikliğine yol açmaktadır. Araştırmalarda, polar olmayan matrislerde dağılımını artırmak için en umut verici yöntemin yüzey değişiklikleri olduğu görülmektedir. Selüloz nanoparçacıklarının kimyasal modifikasyonu için uygun olduğu kanıtlanmış reaksiyon türleri; asetilasyon, esterleştirme, karbamasyon, eterifikasyon, silanlama, soğuk argon plazması, monomerlerin daha sonra eklenmesiyle birleştirilmiş oksijen plazması ve florokarbon plazma işlemi olarak bilinmektedir [62].

Selüloz yapısındaki diğer hidroksil gruplarından on kat daha reaktif olduğu kabul edilen C-6'daki hidroksil grubu, reaksiyonların birincil olarak gerçekleştiği yerdir (Şekil 3.1). C-3'teki hidroksil grubuna göre iki kat daha reaktif olan, C-2'deki hidroksil grubudur [63]. Selüloz nanolif veya nanokristal yüzeyinde meydana gelen işlemler, tek bir polimer yapı taşına çok benzer temel aşamaları takip etmektedir. Molekül ve (nano)selüloz arasındaki temel fark; fibrilasyon, kristallik, agregasyon, ön arıtma, şişme vb. gibi selüloz nanoparçacıklarının formuna ve durumuna büyük ölçüde bağlı olan modifikasyon ve kinetik etkinliğinden kaynaklanmaktadır.

Modifikasyonun etkinliği AGU'lardaki tüm hidroksil gruplarının reaksiyona girmesi durumunda meydana gelen, en yüksek 3 değeri olan ikame derecesi ile ölçülmektedir. Yüzey modifikasyonlarında, yüzey ikame derecesi geçerli olmaktadır [64]. Her iki AGU'da sadece üç hidroksil grubunun mevcut olduğu göz önüne alındığında, bu durumda ikame derecesi 1,5'ten büyük olamaz. Bununla birlikte, C-3 O-H'nin düşük reaktivitesi göz önüne alındığında, tam ikamenin gerçekleşmesi muhtemel değildir [65]. Buna benzer şekilde, selüloz nanomalzemenin yapısı, daha yüksek reaktan konsantrasyonları ve daha uzun reaksiyon süreleri gibi reaksiyon koşullarından etkilenebilmektedir. Selüloz yapısı, artan reaktan konsantrasyonları ve uzayan reaksiyon süreleri ile zarar görebilmektedir. Reaksiyon, yüzeyden selüloz nanoparçacık yığınına doğru ilerledikçe kristallik veya boyut kaybına neden olur ve sonuç olarak malzemenin fiziksel özellikleri etkilenmektedir [62, 64].

3.3 Asetilasyon ile Modifikasyon

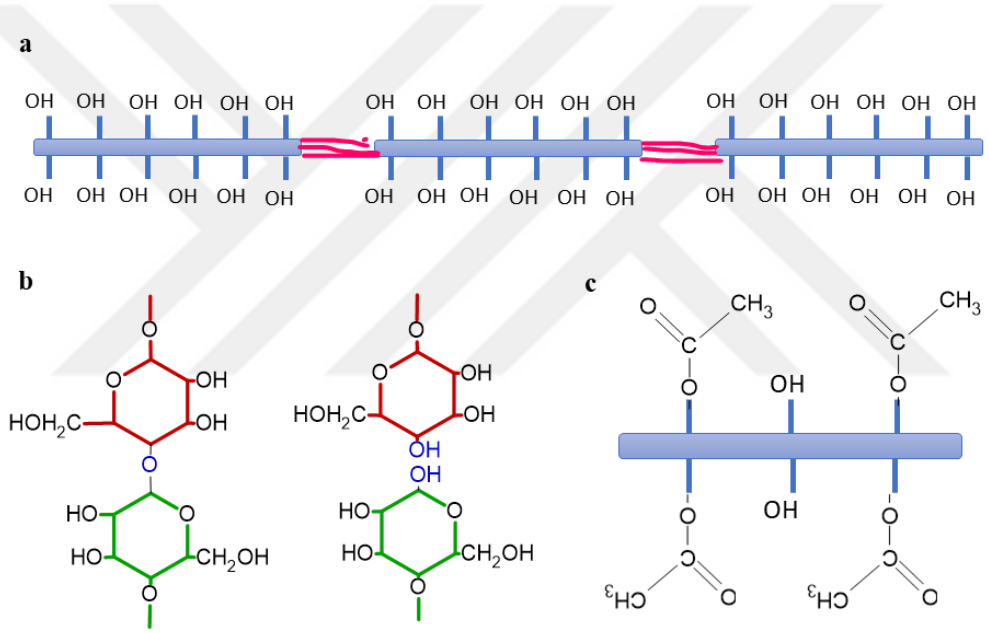
Asetilasyon, SNM yüzeyinde asetil grupları [-CH3-C (=O)-] oluşturan ve uzun yıllardır selüloz türevleri üretmek için ticari olarak kullanılan iyi bilinen bir prosestir.

Tipik olarak asetilasyon, asetik anhidrit içeren organik çözücülerde gerçekleşmektedir. Asetilasyon reaksiyonunda, yüksek sıcaklıkta (30-100°C) birkaç saat karıştırma, kalan kimyasalları uzaklaştırmak için yıkama ve kurutma ile gerçekleşmektedir [60, 65, 66]. Selülozun asetilasyonu, selülozun çözünürlük derecesi ile belirlenen homojen ve heterojen koşullar ile mümkün olmaktadır. Reaksiyon sadece SNK yüzeyinde bulunan selüloz zincirlerinde meydana gelmektedir. Tek adımda Fischer esterleştirme işlemi gibi basit bir reaksiyon kullanılarak SNK sentezlenebilmektedir [61, 67]. Asetilasyon ile modifikasyon prosesinde gerçekleşen genel reaksiyon Şekil 3.3'te verilmiştir.

Naharullah Jamaluddin ve ark. çalışmalarında asetilasyon sürecini ilk olarak asetik anhidrit ve ardından aseton ile muamele ederek gerçekleştirmişlerdir. Ortam kloroform ile değiştirilerek kloroform içinde asetillenmiş selüloz nanofiber (ASNF) elde etmişlerdir. PLA kompozit filmlerinin hazırlanmasında solüsyon döküm yöntemini kullanmışlardır. Sonuç olarak ise PLA filmlerinin, ASNF ile uyumluluğu, SEM görüntüleriyle kanıtlanmış, hiçbir belirgin aglomerasyonun

gözlenmediği bildirilmiştir. Ayrıca ağırlıkça %1 ASNF ilavesi, filmlerin gerilme mukavemetini %25 arttırmış ve matrise ağırlıkça %2 ASNF eklendiğinde ise PLA kompozit filmlerin temas açıları %22,4 oranında iyileşmiştir. PLA/ASNF kompozit filmlerinin hidrofobikliği ASNF ilavesinden sonra artmıştır [68].

Diğer modifikasyon yöntemlerinden biri olan esterleştirmede ise J. Shojaeiarani ve ark. benzoik asit ile modifikasyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. PLA/SNK nanokompozitlerinin Young modülünü %44, gerilme mukavemetini %14, kopma uzamasını ise %29 arttırdıklarını bildirmişlerdir. Benzer bir çalışmada ise J.S. Dilpreet ve ark. PLA matrise valerik asit ile modifiye edilmiş SNK takviye etmişler ve Young modülünün %60, gerilme mukavemetinin %23 ve son olarak kopma uzamasının %70 arttığını gözlemlemişlerdir.



Şekil 3. 3 Asetilasyon yöntemi ile modifikasyon aşamaları [63]
a: Selüloza ait hidroksil grupları, b: Asetil gruplar, c: Selüloz yüzeyine asetil modifikasyonu

3.4 Polimer Aşılama ile Modifikasyon

SNK yapıların polimer aşılama modifikasyonu, fonksiyonel polimerlerin SNK yapıların yüzeyine eklendiği kimyasal bir süreci ifade etmektedir. Polimer aşılama, selüloz yapıya hidrofobiklik, aşınma direnci gibi istenen özellikleri kazandırabilmektedir. En yaygın yöntem, monomerlerin ilk olarak SNK yüzeyine eklendiği aşılama ve ardından polimerizasyon sürecidir. Bu yöntemde, polimerizasyon esnasında polimerin aktif ucu ile reaksiyon kolay alacağından yüksek verim ile sonuçlanmaktadır.

Mariano Pracella ve ark. çalışmalarında selüloz nanofiberlerini glisidil metakrilat (GMA) ile işlevselleştirmişlerdir. PLA (2 g), 100 ml toluen içinde çözündürülüp, ardından çözeltiye 100 mg başlatıcı benzoil peroksit (DBPO) ve 1 g GMA eklenmiştir. Hem PLA hem de SNK yapıların, epoksi grubu içeren doymamış bir monomerin aşılanmasıyla fonksiyonel modifikasyonu ve SNK yapıların PVAc (Polivinil Asetat) emülsiyonunda dağıtılması gibi farklı yaklaşımlar uygulanmıştır. SEM, TEM ve AFM analizleri, GMA ile işlevselleştirilmiş PLA ve SNK içeren kompozitlerde SNK'da ince bir nano fiber dağılımını ortaya çıkartmıştır. Nanokompozitlere ait Tg (camsı geçiş sıcaklığı) ve Tm (ergime sıcaklığı), artan PVAc miktarı ile azalmıştır. Ayrıca PLA'nın PVAc'a kıyasla yüksek çekme modülü ve mukavemeti gözlemlenmiştir. PLA nanokompozit üretimini eriyik karıştırma (melt mixing) yöntemi ile gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir [60, 66, 69]. Başka bir çalışmada ise ekstrüzyonla üretilen PLA/SNK nanokompozitleri için SNK yapılara uygulanan TEMPO aşılama yöntemi incelenmiştir. Amin sonlu polietilen oksit (PEO)'nun 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil (TEMPO) oksitlenmiş SNK yapılar üzerinde aşılanması araştırılmış ve PLA kompozitler, kloroform kullanılarak çözücü döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Mekanik özelliklerde bir gelişme sağlanmış, ancak matris camsı geçiş sıcaklığının (Tg) azaldığı bildirilmiştir [51].

3.5 Silanlama ile Modifikasyon

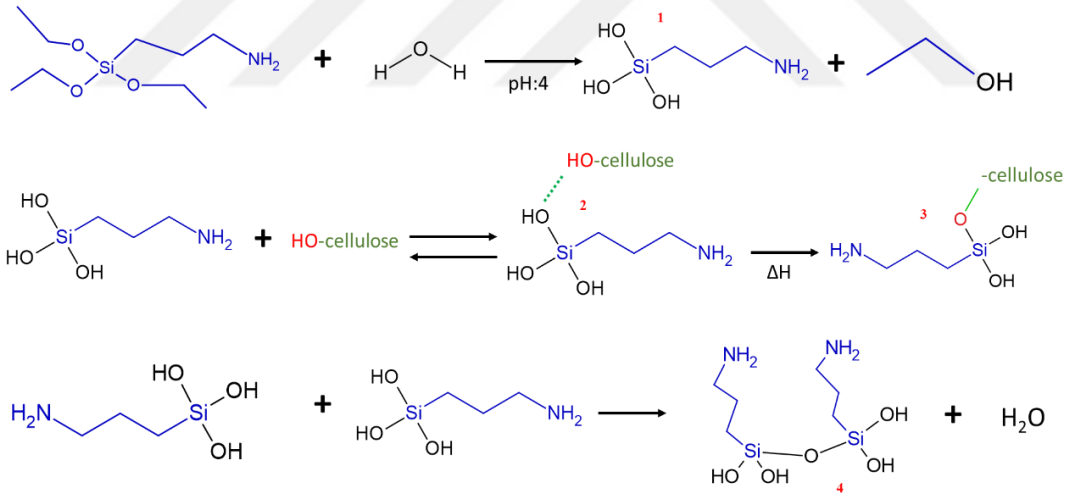
Silanlar, lifler ve polimer matris arasındaki arayüz uyumluluğunu iyileştirmek için polimer kompozitlerde kullanılan yaygın birleştirme ajanlarıdır. Silan kullanmanın avantajları arasında, reaksiyon ortamında zararlı organik çözücüler yerine su/alkol sistemi olmasıdır. Yapısal olarak, suyla karışmayan silanlar, iki işlevli gruplar içermektedir. Silanın bir ucu, yani alkoksi, selüloz üzerindeki hidroksil gruplarıyla reaksiyona girmeden önce silanollere dönüştürülmektedir [60, 66].

Çeşitli fonksiyonel gruplara sahip olan silanın diğer ucu, istenen polimer matrisinin fizikokimyasal özelliklerine göre seçilmektedir. Vinil gruplu silanlar, polar olmayan polimerler için potansiyel olarak serbest radikalleri polimerin matrisine aşılamak için kullanılabilmektedir. Silanların kimyası, çözücü, sıcaklık, pH ve konsantrasyon dahil olmak üzere çeşitli değişkenlere bağlı olarak oldukça karmaşık olabilmektedir [60, 66]. İki tip reaktif gruba sahip olan çeşitli fonksiyonel

trialkoksisilanlar örn. γ-metakriloksipropiltrimetoksisilan (MPS), γ – aminopropiltrietoksisilan (APS), γ-dietilentriaminopropiltrimetoksisilan (TAS), 3-glisidoksipropiltrimetoksisilan ve metiltrimetoksisilan silanlar en yaygın kullanılanlarıdır [70, 71].

Silanlama reaksiyonlarının su veya su/alkol karışımında pH 3-5 arasında (nötr pH: en düşük hız) gerçekleştirilmesi önerilmektedir [72]. Şekil 3.4 silanlamanın dört aşamasını göstermektedir:

1. Silanın alkoksi grupları, su varlığında hidrolize uğrayarak silanol oluşturur [73].
2. Silanol, üzerindeki -OH grupları ve selüloz nanomateryaller üzerindeki -OH grupları arasındaki hidrojen bağı yoluyla selüloz nanopartikülleri -OH bakımından zengin yüzeylere adsorbe edilir [73].
3. Termal aktivasyonu, silanolün Si-OC- bağı yoluyla selüloz nanopartiküllerin yüzeyine aşılanmasına yol açan kimyasal yoğunlaşma takip eder [73].
4. Son aşamada, siloksan kendiliğinden yoğunlaşır ve Si-O-Si köprüleri oluşturarak selüloz nanopartiküllerin yüzeyinde bir polisiloksan ağının gelişmesine katkıda bulunur.



Şekil 3. 4 Silanlama yöntemi ile modifikasyon aşamaları [64]

E.Robles ve ark. tarafından 3-aminopropil trietoksisilan ile yapılan silanlama işleminde, modifikasyon yapılmış selüloz nano fibriller içeren PLA nanokompozitin ilk değerlere göre Young modülünün %35, gerilme mukavemetinin %2 ve kopma uzamasının da %56 arttığı ilgili çalışmada bildirilmektedir [74]. Norhidayu Zainuddin ve ark., 2020 yılında nanoselülozu sentezledikten sonra onu katyonik yüzey aktif madde setiltrimetilamonyum bromür (CTMAB) ile yüzeyini modifiye etmiştir. Nanoselüloz ve CTMAB kaplı

nanoselülozun stabiliteleri zeta potansiyeli ile test edilmiş ve nanoselülozun CTMAB solüsyonunda iyi bir dağılım ve stabilite gösterdiği belirtilmiştir [75].

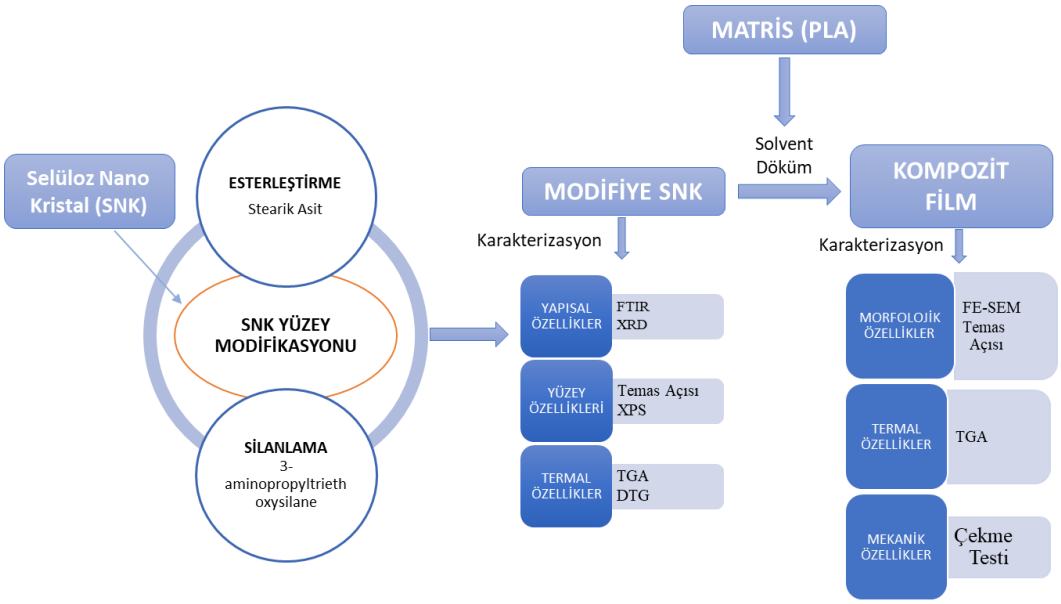
Silanlama, solvent kullanımını ortadan kaldırdığı için bazı karbamasyon ve esterleştirme yöntemlerinden daha sürdürülebir bir yöntemdir. Bununla birlikte, silan içeren reaktifler pahalı olabilmekte ve modifikasyondan sonra bile selüloz nanomateryalde silan hala bulunabilmektedir. Bu da bazı uygulamalar için endişe kaynağı olabilmektedir [64].

Özellikle endüstriyel uygulamalarda, SNK yapıların yüzey modifikasyonu için uygun yöntemler, polar olmayan bir matriste aglomerasyonlar olmaksızın, kolay uygulanabilir ve ekonomik olmalıdır. O yüzden bu tez çalışmasında SNK'nin yüzey modifikasyonu için hızlı, uygulanabilir ve uygun maliyetli bir yöntem için farklı modifikasyon yöntemleri kullanılmıştır. Çalışmada SNK yapıların yüzey modifikasyon özellikleri ve ardından PLA matrisli kompozit filmin mekanik, termal ve morfolojik özellikleri değerlendirilmiştir.

4
DENEYSEL YÖNTEM

Tez çalışması kapsamında; PLA matrisli selüloz nano kristal (SNK) katkılı kompozit film üretimi konusunda çalışılmıştır. Bu hedef doğrultusunda öncelikle selüloz lifi, SNK yapısı ve kimyası incelenmiştir. Ardından PLA matris içinde homojen dağılımını sağlamaya yönelik modifiye SNK içeren literatür çalışmaları analiz edilmiştir. Devamında ise en etkili modifikasyon yöntemlerine ait araştırma verileri incelenmiş ve optimum özellikleri sağlayan yöntemler belirlenmiştir. Bu yöntemler içerisinde maliyet ve performans açısından dikkat çeken silanlama ve esterleştirme modifikasyonları uygun görülmüş ve çalışılmıştır. Silanlama ve esterleştirme yöntemleri kullanılarak optimum takviye ajanı (SNK) oranı ve en yüksek verim sağlayan koşulları sunan numuneler elde edilerek SNK ve modifiye SNK içeren kompozit filmler üretilmiştir. Üretilen filmlerin; mekanik, termal, kimyasal, fiziksel özellikleri incelenmiş ve sonuçlar değerlendirilerek optimum özelliklerdeki bileşimler belirlenmiştir. Üretim süreci Şekil 4.1'de verilmiştir. Tez kapsamında gerçekleştirilen işlemler sırasıyla aşağıda verilmiştir:

- SNK ile polimer matris arasındaki uyumun iyileştirilmesi için iki farklı modifikasyon ajanları; 3-(Aminopropyl) triethoxysilane (ATS) ve Stearik asit (SA) ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir.
- Modifiye SNK yapıların özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.
- Elde edilen modifiye SNK yapıların PLA polimer matrisine ilavesi ile kompozit filmler hazırlanmıştır.
- Hazırlanan PLA kompozit filmlerin XRD, TEM, SEM, TGA, Temas Açısı ve Çekme Dayanımı gibi yüzey, mekanik ve fiziksel analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. 1 SNK modifikasyonu ile PLA/SNK kompozit film üretim süreci

4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler (sarf ve kimyasallar), Cihazlar ve Gereçler

Modifikasyon ve kompozit üretim çalışmaları kapsamında kullanılan sarf ve kimyasallar Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de listelenmiştir.

Tablo 4. 1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar

Malzeme Adı	Marka	Cas.No	Saflık (%)	Kullanım Amacı
3-(Aminopropyl) triethoxysilane	Sigma	919-30-2	99	Silanlama
Stearik Asit	Acros Organics	57-11-4	97	Esterleşme
Etanol	Sigma	64-17-5	97	Silanlama/ Esterleşme
Asetik asit	Merck	64-19-7	100	Silanlama
Selüloz Nano Kristal	CelluForce	-	-	Silanlama/ Esterleşme
Polilaktik Asit	Corbion/ L275	-	-	Kompozit Film Üretimi
PEG 200	Merck	25322-68-3	-	Kompozit Film Üretimi
Kloroform	Sigma		99	Kompozit Film Üretimi

Tablo 4. 2 Deneysel çalışmalarda kullanılan alet ve teçhizatlar

Kullanılan Cihaz	Marka/Model	Kullanım Amacı
Etüv	JP SELECTA/ 2005141	Modifiye ürünlerin kurutulması
Santrifüj	NÜVE/ NF800R	Reaksiyona girmemiş modifikasyon ajanlarının uzaklaştırılması
Hassas Terazi	AND/GR-200	Kullanılan malzemelerin tartılabilmesi
Manyetik Karıştırıcı	Heıdolph Instruments	Çözeltilerin karıştırılması
pH Metre	INOLAB/ PH 730	pH ölçümü
Ultra Saf Su Cihazı	Ultra Pure Water/Dırect-Q 3uv	Saf suyun eldesi
Desikatör	-	Deneysel numunelerin saklanması
Vakum Pompası	-	Vakum işlemi
Mekanik Test Cihazı	Labotek	Film numunelerinin çekme testi

4.2 Selüloz Nano Kristal Yapıların Yüzey Modifikasyonu

Polimer matrisinde takviye dolgu maddesi olarak doğal yapıların kullanımında; parçacık dağılımı, bariyer ve geçirgenlik özellikleri ile zayıf ara yüzey yapışması gibi çeşitli sınırlamalar bulunmaktadır. SNK, yüzeyinde bol miktarda hidroksil gruplarının bulunması nedeniyle güçlü birleşme eğilimine sahiptir, bu da topaklaşmaya neden olmakta ve potansiyel uygulamaları sınırlamaktadır. Ayrıca SNK yapıların hidrofilik özelliği, herhangi bir ortam ve matris içerisinde homojen olarak dağılmasını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, SNK yapıların uyumsuz doğası, zayıf ara yüzey bağlanması ve polimer matriste zor dağılması gibi olumsuzlukların üstesinden gelmek için, SNK yapılara yüzey modifikasyonu uygulanmaktadır. SNK yapılar, 100 m^2/g değerinden daha yüksek bir yüzey alanı sergilemektedir. Bu, hedeflenen yüzey işlevselliğini sağlamak amacıyla yüzey modifikasyonu için SNK yapıya avantaj sağlamaktadır [76].

Hedeflenen uygulamaya bağlı olarak SNK yapıların kimyasal modifikasyonu, kristalin iskemle konformasyonunda bulunan glikoz birimlerinin hidroksil gruplarında gerçekleştirilebilir. SNK yapıların yüzey modifikasyonuna yönelik yaklaşım, büyük ölçüde polisakkarit ana yapısında doğal olarak bulunan tek

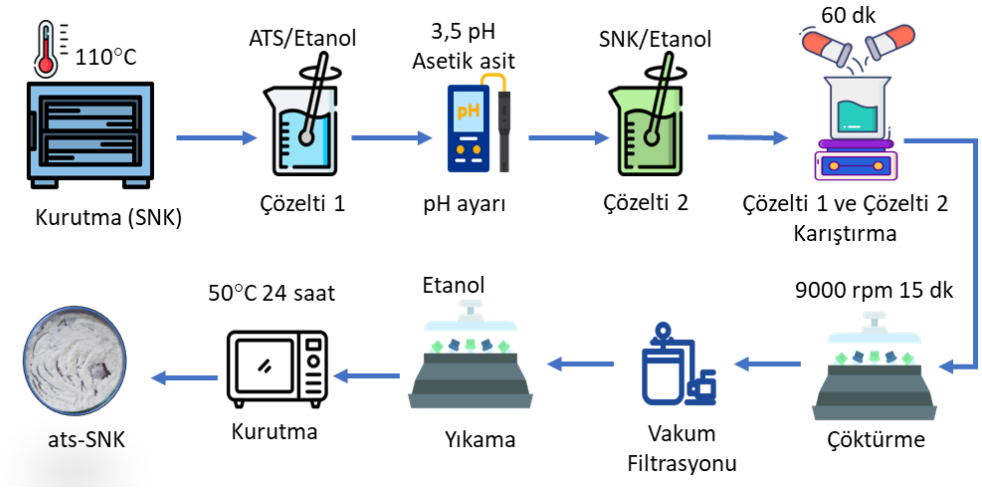
fonksiyonel grup olan hidroksil gruplarının reaktivitesine dayanmaktadır. 6. pozisyondaki hidroksil grubunun (6. Karbon grubu) diğer hidroksil gruplarından 10 kat daha reaktif olduğu bildirilirken, 2. pozisyondaki hidroksi grubunun reaktivitesinin 3. pozisyondaki hidroksil grubunun iki katı olduğu tespit edilmiştir [77]. Bu tür modifikasyonları gerçekleştirmek amacıyla sülfonasyon, oksidasyon, katyonizasyon, esterleştirme ve silanlama yöntemleri kullanılmaktadır [78].

Tez çalışması kapsamında nispeten daha pratik ve PLA matrisine kimyasal olarak daha uygun olan silanlama ve esterleştirme yöntemleri kullanılmıştır. Silanlama ajanı olarak 3-aminopropiltrietoksisilan (ATS), esterleştirme ajanı olarak ise stearik asit (SA) seçilmiştir. Sonuçlar kullanılan iki yöntem için de değerlendirilmiş ve literatüre ilgili alanda katkı sağlamıştır.

4.2.1 Selüloz Nano Kristal Yapıların 3-aminopropiltrietoksisilan (ATS) ile Yüzey Modifikasyonu

Diğer silan ajanlarına göre nispeten düşük maliyet, yüksek reaktivite ve sahip olduğu amino grupları nedeniyle 3-aminopropiltrietoksisilan (ATS) en yaygın kullanılan silan ajanlarından biridir. ATS ile gerçekleştirilen modifikasyon çalışması aşağıda özetlenmiştir (Şekil 4.2):

- SNK, sahip olduğu nemin uzaklaştırılması için 1 saat boyunca 110°C'de etüvde bekletilmiştir.
- 5 ml ATS, 100 ml etanol/su içerisinde 2 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılarak aktive edilmiştir. (Çözelti 1)
- Silanı aktifleştirmek için asetik asit ile ortam pH 3,5'e ayarlanmıştır.
- 33 ml etanol içerisinde 1 g SNK 30 dk boyunca manyetik karıştırıcıda dağıtılarak ikinci çözelti hazırlanmıştır. (Çözelti 2)
- Hazırlanan ikinci çözelti ilk çözeltiye ilave edilmiş ve karışım 60 dk boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. (Çözelti 1 + Çözelti 2)
- Reaksiyon bitiminde çözelti 9000 rpm'de 15 dk boyunca santrifüj edilmiştir.
- Santrifüj sonunda çözelti vakumlu filtrasyon yöntemi ile süzülmüş ve elde edilen çamur oluşan zayıf bağları kovalent bağlara dönüştürmek için 105°C'de 10 dk etüvde kürlenmiştir.
- Reaksiyona girmeyen silanın uzaklaştırılması için karışım etanol/su çözeltisi ile yıkanmıştır.
- Son ürün 50°C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur.

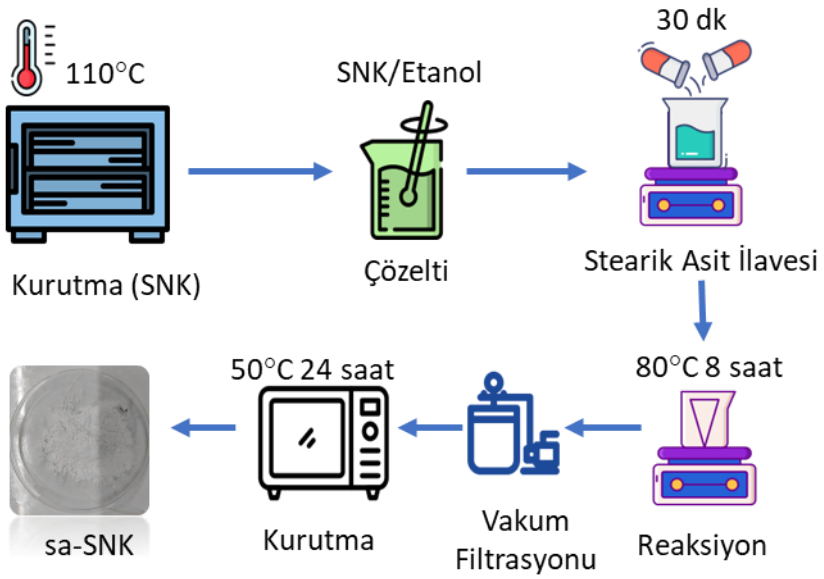


Şekil 4. 2 SNK yüzeyinin ATS ile modifikasyon aşamaları

4.2.2 Selüloz Nano Kristal Yapıların Stearik Asit (SA) ile Modifikasyonu

Diğer modifikasyon ajanlarına göre düşük maliyet stearik asit için en dikkat çeken özelliktir. Stearik asit ile gerçekleştirilen modifikasyon çalışması aşağıda özetlenmiştir (Şekil 4.3):

- SNK, bünyesindeki nemin uzaklaştırılması için 1 saat boyunca 110°C'de etüvde bekletilmiştir.
- Etanol:su (3:2 v/v) çözeltisinde 1 g SNK tozu manyetik karıştırıcıda 30 dk boyunca dağıtılmıştır.
- 30 dk sonunda 1 g SA eklenmiş ve 80°C'de 8 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.
- Elde edilen karışım vakumlu filtrasyon sisteminde süzülmüştür.
- Reaksiyona girmeyen stearik asidin uzaklaştırılması için karışım etanol/su çözeltisi ile yıkanmıştır.
- Son ürün 50°C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur.



Şekil 4. 3 SNK yüzeyinin stearik asit ile modifikasyon aşamaları

4.3 PLA-SNK Film Üretimi

Bu tez çalışmasında kullanılan PLA filmler (Tablo 4.3), çözücü döküm tekniği (solvent casting) ile hazırlanmıştır. PLA reçinesi, kullanımdan önce nem içeriğini ayarlamak için 60°C'de 48 saat etüvde ön şartlandırılmıştır.

Tablo 4. 3 Üretilen kompozit filmler

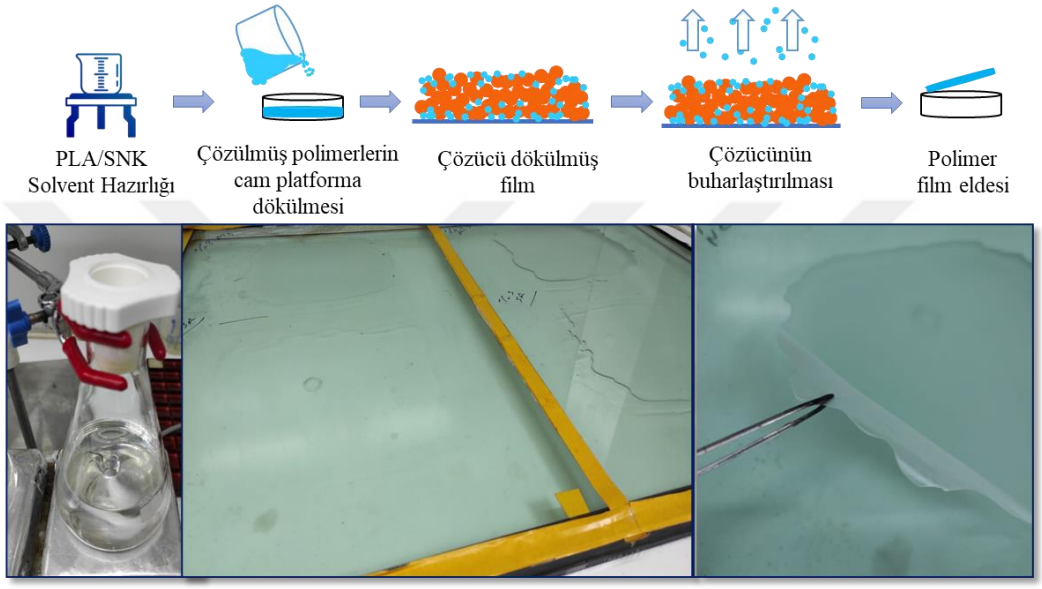
Kompozit Film Numune Kodları	PLA (%)	SNK (%)	PEG 200 (%)
PLA	100	0	5
PLA- %1 SNK	99	1	5
PLA- %3 SNK	97	3	5
PLA- %5 SNK	95	5	5
PLA- %1 ATS	99	1	5
PLA- %3 ATS	97	3	5
PLA- %5 ATS	95	5	5
PLA- %1 SA	99	1	5
PLA- %3 SA	97	3	5
PLA- %5 SA	95	5	5

Solvent hazırlama işlemi aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir:

- 0.05 g PEG 200 2 saat boyunca 20 ml kloroform içinde dağıtılmıştır.
- 1 g PLA, hazırlanan kloroform içinde 8 saat çözündürülmüştür. (1. Çözelti)

- SNK yapılar toplam PLA miktarının ağırlıkça %1, %3 ve %5 oranında 5 ml kloroform içinde ultrasonik banyoda 30 dk boyunca dağıtılmıştır. (2. Çözelti)
- Hazırlanan iki çözelti (çözelti 1 + çözelti 2) 8 saat birlikte karıştırılmıştır.
- Son çözelti düz bir cam platforma dökülmüştür.
- Filmler oda sıcaklığında 24 saat kurutulmuş ve sonrasında PLA filmler elde edilmiştir.

Yönteme ait aşamalar Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4. 4 PLA, PLA-SNK, PLA/modifiye SNK film üretim aşamaları

Üretilen filmler Şekil 4.5 ile Şekil 4.8 arasında paylaşılmıştır.



Şekil 4. 5 PLA kompozit film çekme numunesi



Şekil 4. 6 PLA/SNK kompozit film çekme numunesi



Şekil 4. 7 PLA/ats-SNK kompozit film çekme numunesi



Şekil 4. 8 PLA/sa-SNK kompozit film çekme numunesi

5
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

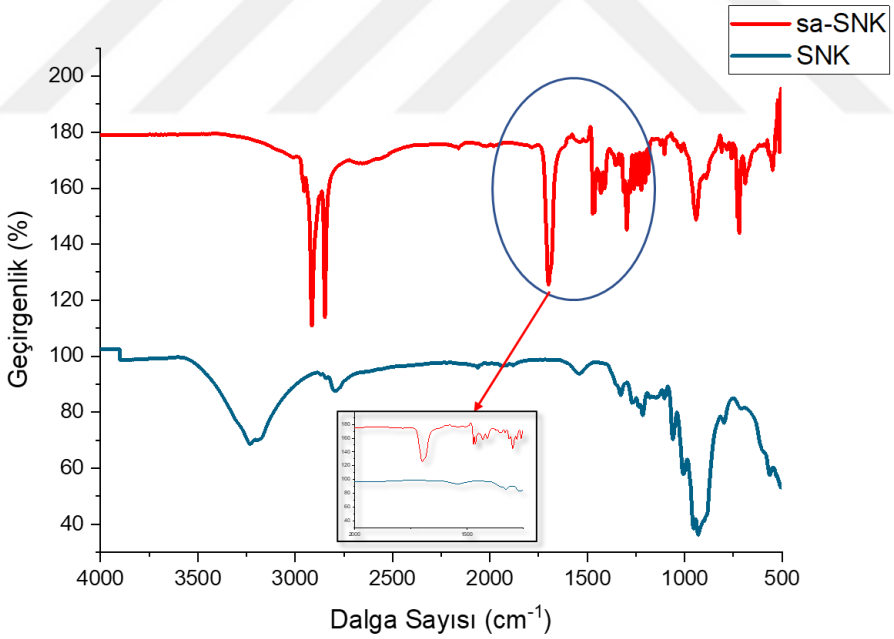
5.1 Modifiye Edilmiş Selüloz Nano Kristal Yapılarına Ait Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

SNK, modifiye SNK ve üretilen kompozit filmlerin karakterizasyonu için XRD, FT-IR, Temas Açısı Ölçümü, XPS, TGA, DTG, FE-SEM ve çekme testleri kullanılmıştır.

5.1.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Spektroskopisi

SNK yapıların silanlama ve esterleştirme ile yüzey modifikasyonu sonucunda kimyasal bağlanmanın değerlendirilmesi için FT-IR (Spectrum One, PERKİN ELMER) analizi (4 cm^{-1} çözünürlük ve 500-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığı) gerçekleştirilmiştir.

SNK ve sa-SNK yapılara ait FTIR spektrumları Şekil 5.1'de sunulmuştur.



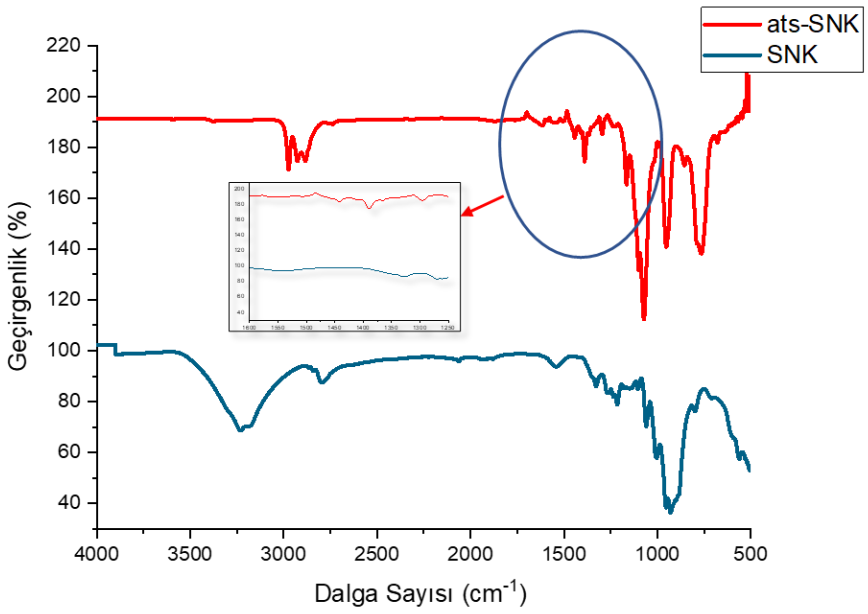
Şekil 5. 1 SNK ve sa-SNK yapılarına ait FTIR spektrumları

SNK yapıya ait spektrumda 3257 cm^{-1} civarında güçlü bir geniş bant gözlemlenmektedir. Bu aralık, selülozun O-H molekülleri arasında hidrojen bağlarının neden olduğu gerilmeyi göstermektedir. Ancak sa-SNK'nın yaklaşık 3000 cm^{-1}'de nispeten dar bir banda sahip olduğu görülmektedir ve bu pikin stearik asitteki -COOH ve selüloz yüzeyindeki hidroksil gruplarının reaksiyona girmesiyle

ilişkili olduğu düşünülmektedir. Hem SNK yapılara hem de sa-SNK yapılara ait spektrumda 2962 cm^{-1} civarında C-H bağlarının gerilme titreşim pikine karşılık gelen küçük bir absorpsiyon piki bulunmaktadır. Ancak bu pikin sa-SNK'da daha belirgin olması, bunun stearik asit ve SNK yapının bir kombinasyonunun sonucu olduğu varsayılmaktadır.

Modifikasyondan önce SNK'nın 1641 cm^{-1}'de bir piki bulunduğu görülmektedir. Bu pik selülozdaki kristal suyun O-H titreşimine aittir. 1701 cm^{-1}'de, ester [-C=O] kısımlarına ait pikler mevcuttur. Bu yapı Q.Chen ve ark.'nın çalışmalarında, stearik asit içindeki -COOH ve modifiye nano selülozdaki -OH arasındaki esterleşmeyle oluştuğu belirtilmiştir. Bu da stearik asidin nano selüloz ile kimyasal reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca sa-SNK yapıya ait 943 cm^{-1}'deki tepe noktası, stearik asidin polar olmayan kısmındaki uzun karbon zincirli gruplarını göstermektedir [79]. Yapıdaki -COO'nun karakteristik piki 1582 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır. Bu bulgu, SNK yüzeyindeki hidroksil gruplarının, ester grupları üretmek için uzun zincirli yağ asitlerinin asit grubu ile reaksiyona girdiğini, SNK ve uzun zincirli yağ asitlerinin başarıyla esterleştiğini göstermektedir [80].

Şekil 5.2, ATS ile modifikasyon öncesi ve sonrasında SNK yapıların FTIR spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 5. 2 SNK ve ats-SNK yapılarına ait FTIR spektrumları

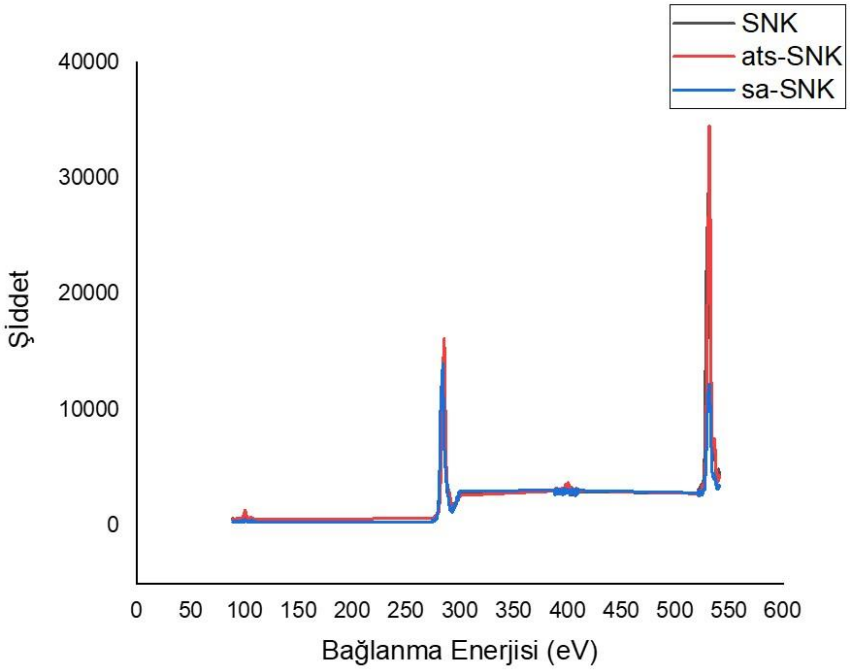
Beklendiği gibi modifiye edilmemiş ve edilmiş SNK, selülozun karakteristik piklerini göstermektedir. Modifiye edilmemiş SNK yapılar, selülozun hidroksil gruplarının gerilme titreşimine atanan 3500-3000 cm^{-1} aralığında soğurma pikleri

ile karakterize edilir. 3000 ve 2800 cm^{-1} arasındaki bant, asimetrik ve simetrik C-H gerilme titreşimine, yaklaşık 1640 cm^{-1}'deki pik ise adsorbe edilen suyun hidroksil gruplarının bükülme moduna karşılık gelmektedir.

FTIR numuneleri kurutulmuş olmasına rağmen, selüloz moleküllerinde adsorbe edilen suyun tamamen uzaklaştırılması mümkün olmamaktadır. CH_2'nin simetrik bükülmesi ve C-H ve C-O gruplarının bükülme titreşimleri, SNK ve ats-SNK yapılarının spektrumlarında yaklaşık 1430 ve 1314 cm^{-1}'deki tepe noktaları ile ilişkilendirilmektedir. Ek olarak, 1162-1030 cm^{-1} aralığındaki soğurma tepe noktaları, piranoz halka iskeletinin C-O gerilmesi ve C-H sallanma titreşimleri ile ilişkilendirilmektedir. ATS'nin modifikasyonu ile 1550 cm-1 civarında yeni bir tepe noktası oluşmuştur. Bu tepe, aminin N-H bükülme titreşimine bağlı olabilmektedir. Xuwang Tian ve ark.'nın SNK yüzeyini ATS ile modifiye ettikleri çalışmalarında ~1548 cm^{-1}'de bu tepe noktasını tespit etmişlerdir [81]. FTIR analizinde tespit edilen bu tepe noktası fonksiyonel grupların SNK yapıların yüzeyine bağlandığını göstermektedir. Selülozun yoğun C-O-C titreşim bantları, aynı alandaki Si-O-Si ve Si-O-Selüloz bağlarına karşılık gelen belirli aralıklarla (sırasıyla yaklaşık 1135 ve 1150 cm^{-1}) çakışmıştır. Dolayısıyla, bu tepe noktalarının tespiti zordur ve FTIR spektrumlarından doğru bir şekilde yorumlanamamaktadır [7].

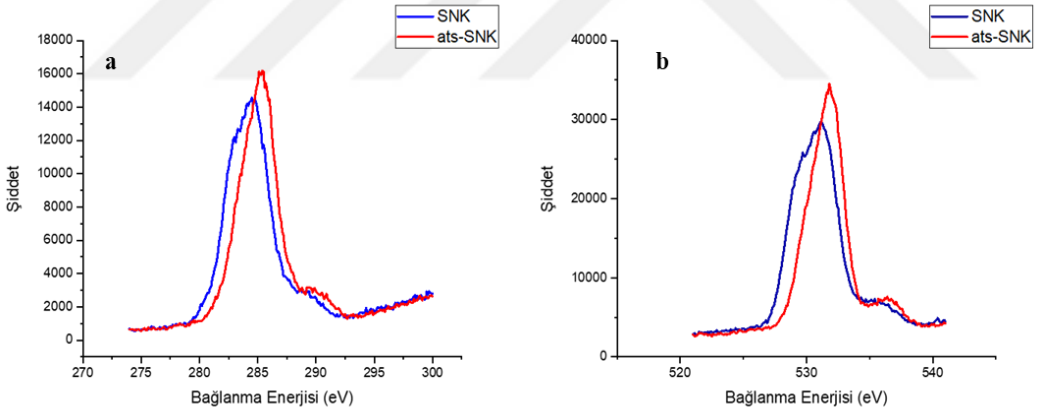
5.1.2 X-Ray Fotoelektron Spektrometresi Analizi

SNK yüzeyine uygulanan yüzey modifikasyonundan kaynaklanan kimyasal değişikliklerin tespiti için SNK, sa-SNK ve ats-SNK numunelerinin yüzey bileşimi Specs-Flex cihazı kullanılarak XPS ile doğrulanmış ve sonuçlar Şekil 5.3'te verilmiştir. Analizi gerçekleştirilen SNK numuneleri için C 1s (284 eV) ve O1s (532 eV) pikleri tespit edilmiştir.



Şekil 5. 3 SNK, sa-SNK ve ats-SNK numunelerine ait XPS spektrumları

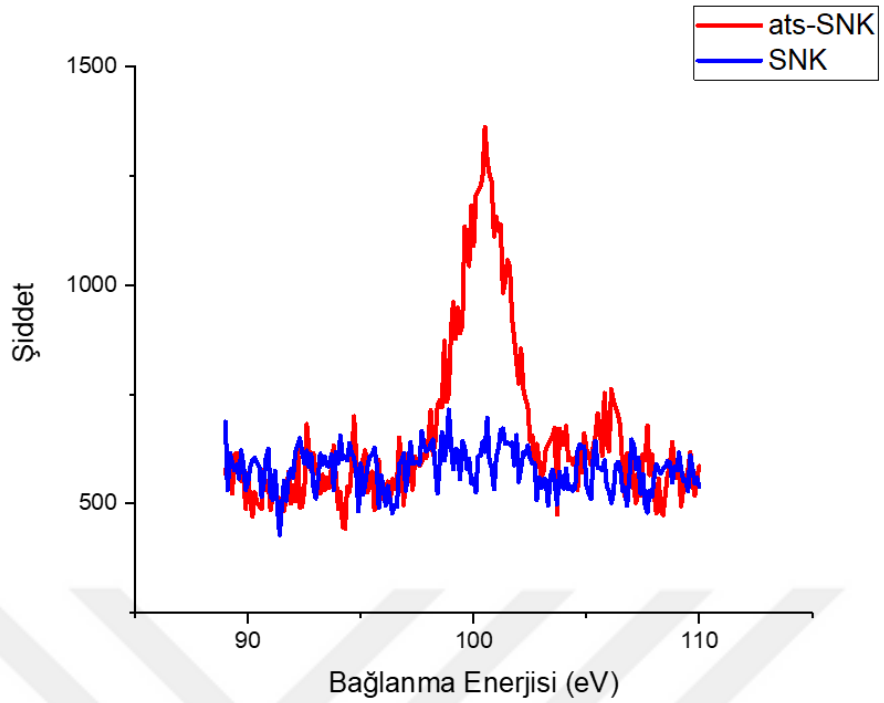
Şekil 5.4'te karbon (C 1s) ve oksijen (O 1s) atomlarına karşılık gelen 286.5 eV ve 532.9 eV bölgesindeki pikler görülmektedir.



Şekil 5. 4 SNK ve ats-SNK yapılarına ait XPS spektrumları
Şekil 5.4 a: C 1s, Şekil 5.4 b: O 1s

Her iki pikte de ats-SNK piklerinin ötelendiği görülmektedir. Karbon konsantrasyonundaki artış, ATS üzerindeki propil gruplarının varlığı ile ilişkilendirilmiştir.

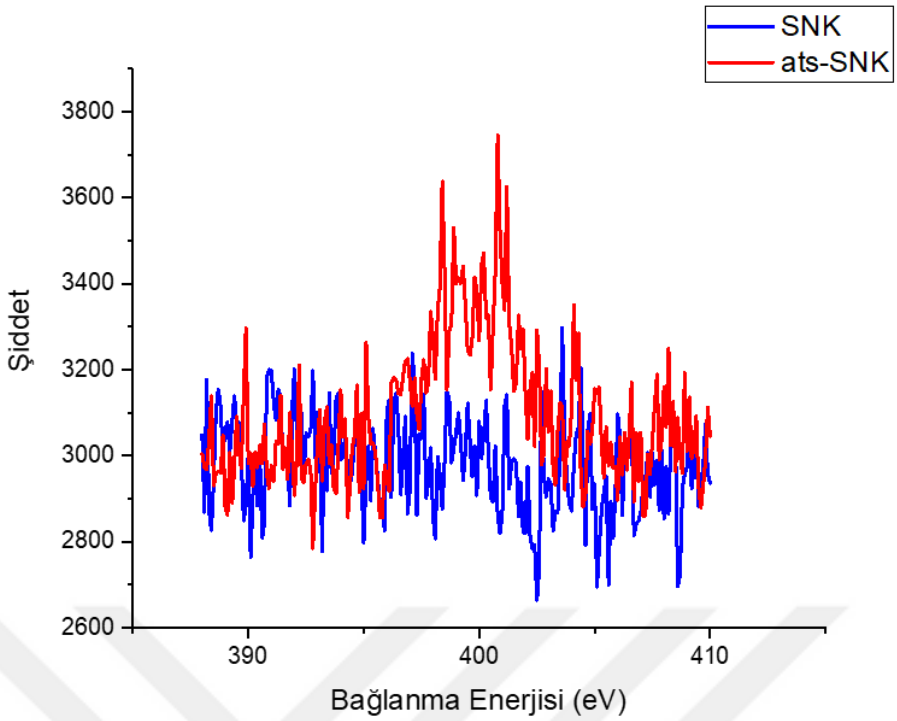
SNK yapı ile ATS arasında oluşan yüzey modifikasyonu sonucunda ATS yapısında bulunan silikon atomlarının varlığı XPS analizi ile incelenmiştir. (Şekil 5.5)



Şekil 5. 5 SNK ve ats-SNK yapılarına ait Si 2p XPS spektrumları

Şekil 5.5'de SNK yapıya uygulanan modifikasyonun sonrasında 102 eV'de yeni bir pik oluştuğu görülmektedir. Bu oluşan pik Si 2p'ye aittir ve H.Khanjanzadeh'in gerçekleştirdiği çalışmada bu pik aynı değerde (102 eV) ortaya çıkmıştır [7]. Bu da silisyum atomlarının yapıdaki varlığını doğrulamaktadır. Böylece SNK yüzeyindeki ATS yapısı doğrulanmıştır.

Şekil 5.6'da SNK yapı ile ATS arasında oluşan yüzey modifikasyonu sonucunda ATS yapısında bulunan azot atomlarının varlığı XPS analizi ile gösterilmiştir.

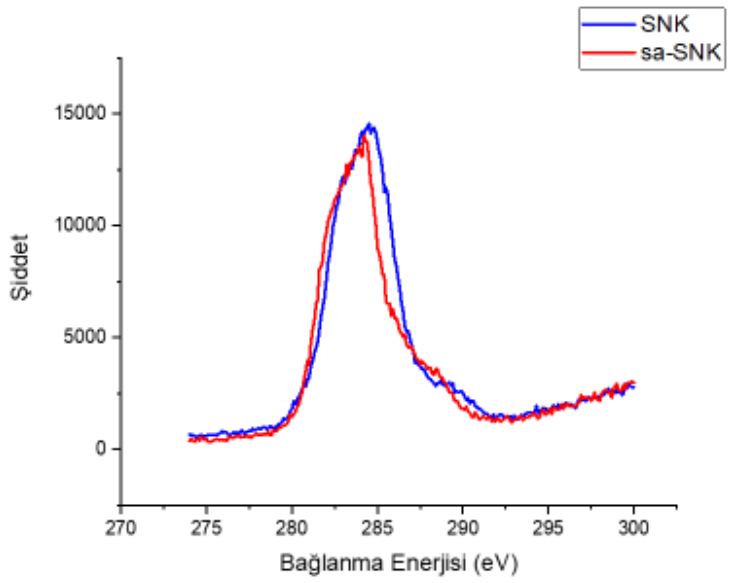


Şekil 5. 6 SNK ve ats-SNK yapılarına ait N 1s XPS spektrumları

H.Khanjanzadeh ve ark. yaptığı çalışmada modifikasyon 399 eV'de oluşan N 1s bölgesiyle kanıtlanmıştır [82]. SNK yapıya uygulanan modifikasyon sonrasında 397 eV'de yeni iki pik oluştuğu görülmektedir. Bu oluşan tepe N 1s'e aittir ve bu da azot atomlarının yapıdaki varlığını doğrulamaktadır.

Modifikasyon sonucunda C, N, Si miktarı artmıştır. Karbon konsantrasyonundaki artış, ATS üzerindeki propil gruplarının varlığına bağlanmıştır [7].

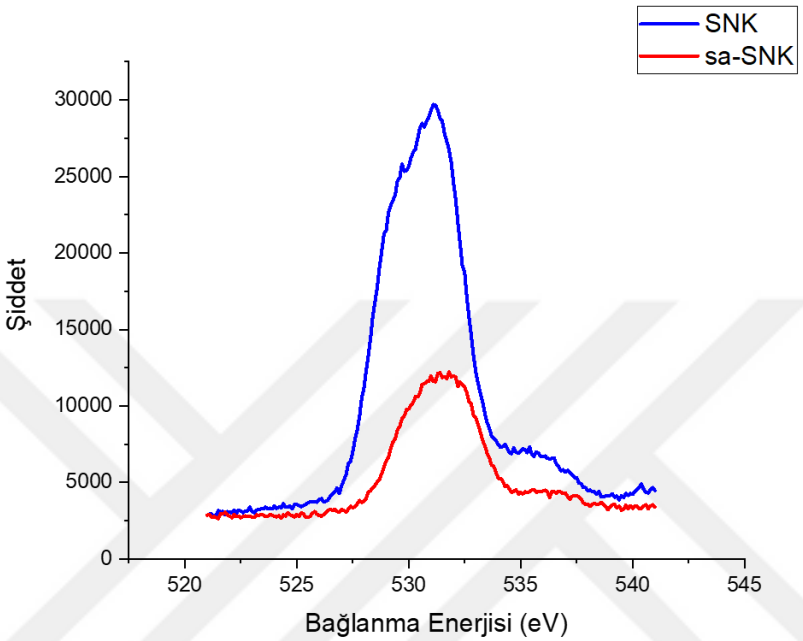
SNK ve sa-SNK için oluşturulan XPS spektrumları Şekil 5.7'de gösterilmektedir.



Şekil 5. 7 SNK ve Sa-SNK yapılarına ait C 1s XPS spektrumları

287.7 eV'deki C3 pik noktası, asetal grupları ile ilişkilendirilmektedir. Bu pik, AGU biriminin birinci karbonunun (C1) katkısıdır. sa-SNK yapıları, ester bağlantılarından O–C=O karakteristik bağ sinyallerine ait 288.9 eV'de C-4 (dördüncü karbon) tepe noktası göstermiştir.

Şekil 5.8'de SNK ve sa-SNK yapıya ait O 1s XPS spektrumları paylaşılmıştır.

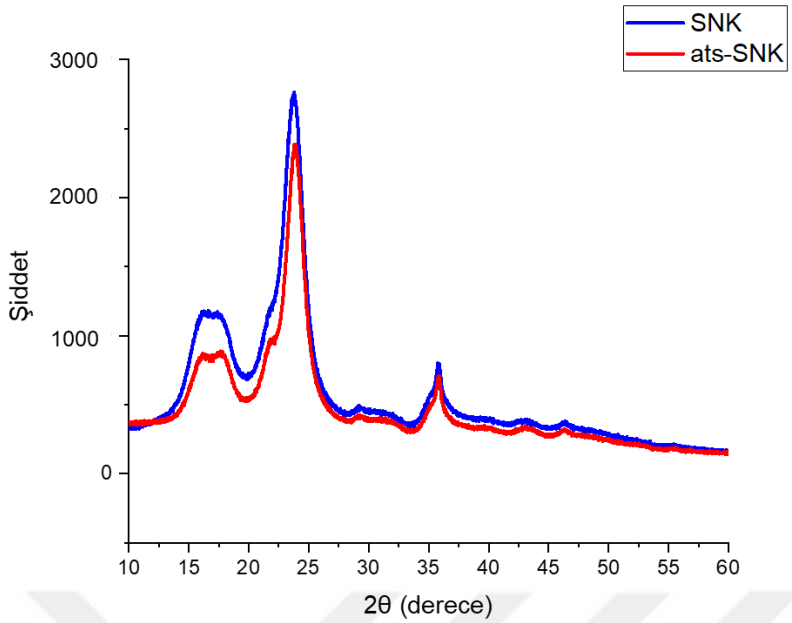


Şekil 5. 8 SNK ve sa-SNK yapılarına ait O 1s XPS spektrumları

Modifikasyon sırasında oksijen atomları stearik asit ile reaksiyona girmiştir. Modifikasyondan sonra oksijen pik şiddetinin azalması, yapıya eklenen stearik asit sonucunda çok fazla karbon zincirinin bulunmamasının bir sonucudur.

5.1.3 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

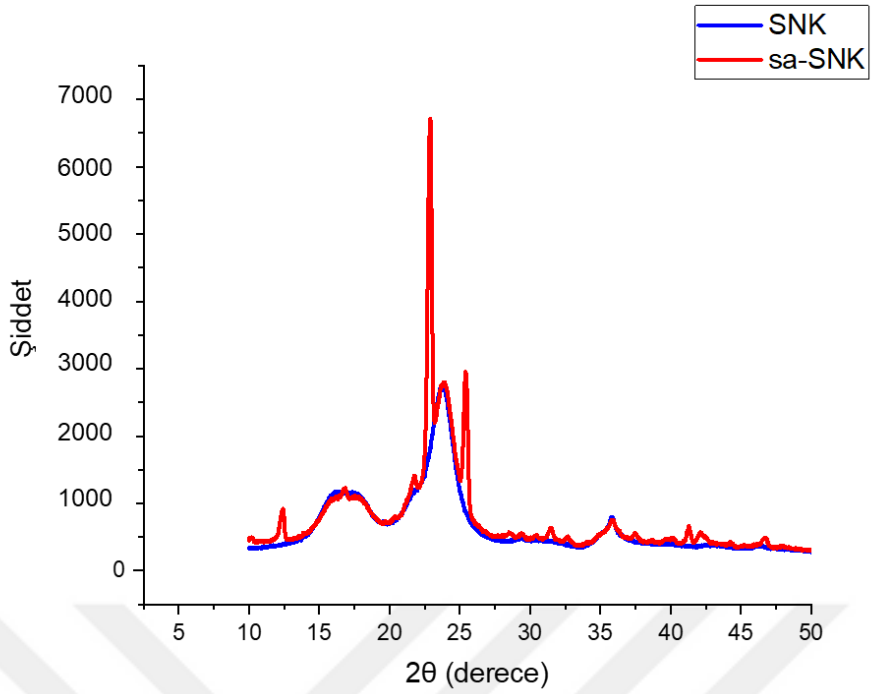
SNK'nın kimyasal yüzey modifikasyonu, SNK kristalliğini azaltabilmekte ve polimer kompozitlerdeki güçlendirme potansiyelinin azalmasına yol açabilmektedir. Bu nedenle, SNK'nın kristal yapısı, SNK'nın takviye elemanı olarak kullanıldığı matrislerde önemli bir rol oynar ve bu özelliğin modifikasyon sırasında korunması büyük önem taşımaktadır. SNK ve modifiye SNK yapıların kristalliklerinin belirlenmesi amacıyla PANalytical Empyrean marka XRD cihazı ile analizler gerçekleştirilmiştir. Tarama aralığı 5-60°, tarama hızı ise 1°/dk olarak seçilmiştir. Şekil 5.9 ve Şekil 5.10, SNK/ats-SNK ve SNK/sa-SNK yapıların X-ışını kırınım spektrumlarını göstermektedir [7].



Şekil 5. 9 SNK ve ats-SNK yapılarına ait X-ışını difraktogramları

Modifiye edilmemiş SNK ve modifiye edilmiş (ats-SNK) numunelerin X-ışını difraksiyon analizi, Şekil 5.9'da gösterilmektedir. SNK, yaklaşık 2θ =16,7° ve 22,9° değerinde selüloz I'in tipik piklerini göstermiştir. Bu sonuç, ats-SNK numunesinin genel olarak selülozun temel kristal yapısını koruduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, yukarıdaki numuneler için kırınım modellerinde bazı küçük farklılıklar bulunabilmektedir. 2θ= 21-23 arasında küçük bir tepe oluşmuştur. Robles ve ark. bu pikin silanlardan gelen amorf bölgeye (Si-O-Si) ait olduğunu çalışmalarında belirtmişlerdir [83]. SNK'nın aksine, ats-SNK'nın kırınım tepe yoğunluğu azalmıştır. Bu da ats-SNK'nın kristalliğinin silanlama işleminden sonra azaldığını göstermiştir. Bunun nedeni, ats-SNK yüzeyinin amorf silan bazlı yan zincirlerle aşılanmış olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum kristallik miktarını azaltmaktadır.

Modifiye edilmemiş SNK ve modifiye edilmiş sa-SNK numunelerin X-ışını difraktogram analizi Şekil 5.10'da gösterilmektedir.

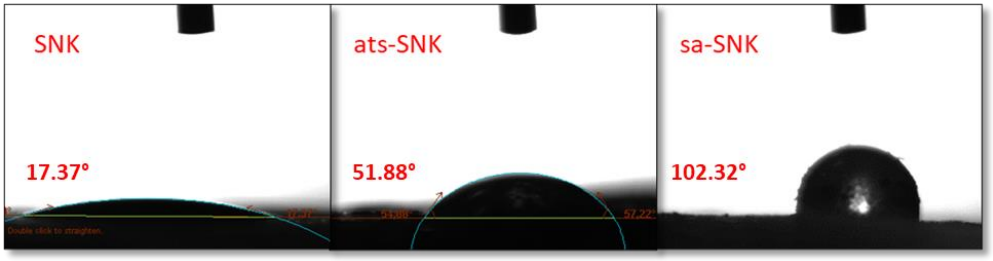


Şekil 5. 10 SNK ve sa-SNK yapılarına ait X-ışını difraktogramları

sa-SNK pikleri 2θ=22° değerinde SNK tarafından üretilen piklerden çok daha keskin ve küçük kırınım pikine sahiptir. Bu sonuçlar, stearik asit ile yüzey modifikasyonun gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Ancak literatür incelemeleri, kristalliğin beklenenden daha fazla düştüğünü belirtmektedir. Bunun nedeni Q.Chen ve ark.'nın çalışmalarında belirttiği gibi modifikasyon işleminde SA:SNK oranının fazla olması veya yetersiz yıkama sonucunda reaksiyona girmeyen SA'ların yapıda bulunması olarak değerlendirilmiştir [84].

5.1.4 Su ile Yüzey Temas Açısı Analizi

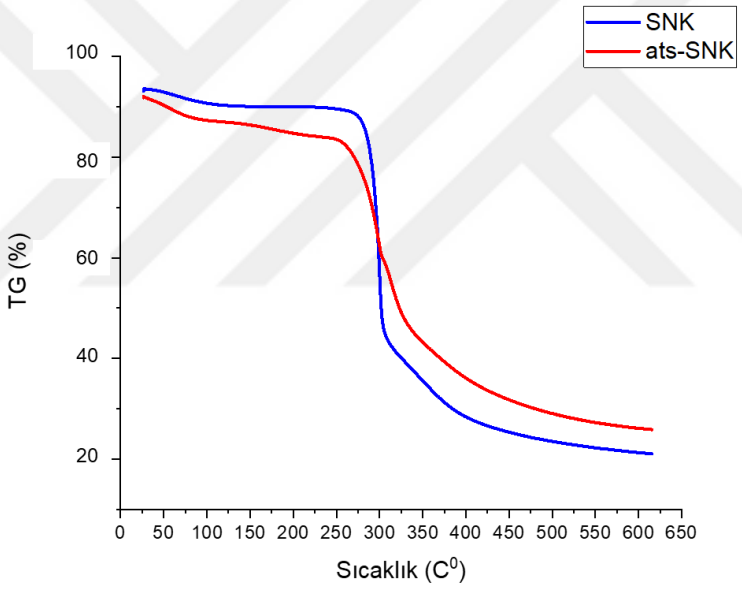
SNK, ats-SNK ve sa-SNK numuneleri preslenerek tablet haline getirilmiştir. Daha sonra su ile temas açıları ölçülmüştür. Şekil 5.11'de, modifikasyon işlemi yapılmamış SNK yüzeyinde su damlacıklarının yayıldığı gösterilmektedir. ats-SNK ve sa-SNK'nın temas açıları sırasıyla 51,88° ve 102,32°'dir. Sonuçlar, stearik asit ile aşılanmış SNK'nın hidrofobik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir [85].



Şekil 5.11 Temas açısı ölçümüne ait görüntüler

5.1.5 Termal Analiz (TG/DTG)

Termogravimetrik analiz (TGA), polimerlerin termal ayrışma analizi için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Sıcaklık değişiminin bir fonksiyonu olarak maddelerin ağırlık kaybı TGA verileri ile gösterilirken, eğrinin birinci türevi (DTG) birim zamandaki ağırlık kaybı oranını göstermektedir. Birkaç malzemenin termal stabilite özelliklerini karşılaştırırken, bu eğrinin tek bir termal ayrışma sıcaklığı olarak ifade edilebilen maksimum tepe noktası (DTGmax) kullanılabilir [69]. Modifiye SNK'nın modifiye edilmemiş SNK yapılara kıyasla termal bozunma davranışı, azot atmosferi altında TA Instruments Q500 HI-RES TGA model cihaz yardımıyla ölçülmüştür. İlk sıcaklık: 50°C Son sıcaklık: 900°C Isıtma hızı: 10°C/dk olarak analiz gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş SNK'nın eğrileri Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'de verilmiştir [8].

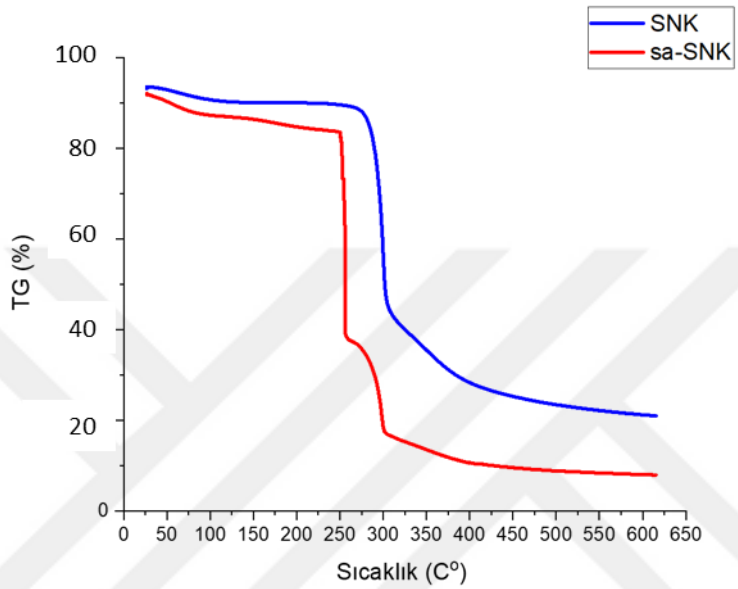


Şekil 5. 12 SNK/ ats-SNK yapılarına ait TGA diyagramı

T~100°C'deki ilk ağırlık kaybının, SNK yapılarında bulunan suyun buharlaşmasından kaynaklandığı TGA analizi ile belirlenmiştir. Bununla birlikte, SNK'nın ATS ile modifikasyonu sonucunda ilk termal bozunma sıcaklığında bir düşüş, maksimum bozunma hızında ise bir artış gözlenmiştir. Şekil 5.12'den de görülebileceği gibi, modifiye SNK'nın ilk bozunma sıcaklığı (Ti), modifiye edilmemiş SNK'nınkiyle karşılaştırıldığında yaklaşık 301.5°C, 303.2°C'dir. Ana bozunma, değiştirilmemiş ve değiştirilmiş SNK için sırasıyla %60,7 ve %47,4'e karşılık gelen 300-320°C ve 330-350°C aralığında meydana gelmiştir. Analiz sonucunda ats-SNK'nın SNK yapılara oranla termal özelliklerinin geliştiği

görülmektedir [7, 86]. Bu gelişme R.Neves ve ark.'nın çalışmalarında açıklandığı gibi silanlamadan kaynaklanan kristallikte azalmanın termal olarak daha az kararsız bağlardan kaynaklandığını, yani amorf içerikteki artışın numune boyunca ısı difüzyonunu kolaylaştırdığını düşündürmektedir [87].

SNK ve sa-SNK numuneleri termogravimetrik analiz sonuçları Şekil 5.13'te paylaşılmıştır.

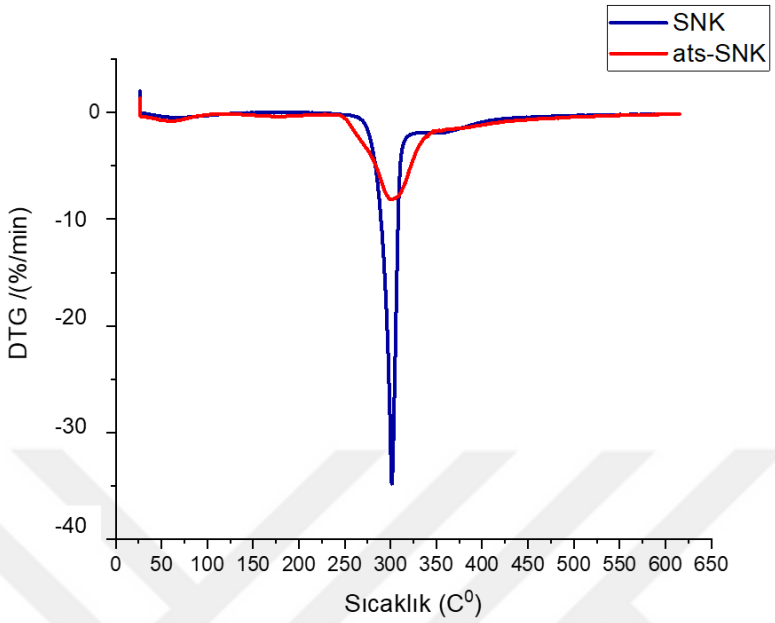


Şekil 5. 13 SNK ve sa-SNK yapılarına ait TGA diyagramı

SNK ve sa-SNK kütlesinin 100°C'de kısmi pirolize uğradığı görülmektedir. Bunun ana nedeni numuneler tarafından taşınan bağıl sudur. Sıcaklık 206°C'den yüksek olduğunda, birim zamandaki kütle kaybı daha hızlı hale gelir ve numuneler bozulmaya devam eder. sa-SNK'de, 252.1 ve 299.8°C'de %28.86 ve %37.91 olmak üzere iki ana ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. Bu ağırlık kayıplarından ilki stearik aside ikincisi ise selüloza ait bozunmadır. SNK'nin ağırlık kaybı sa-SNK'ye göre daha az olmuştur. Bu davranış, selüloz kristalliği ile ilişkili olabilir. Kristalin bölgeler termal kararlılığı iyileştirebilir. sa-SNK numunesinde modifikasyonu ile XRD kristallik oranı büyük oranda azalmıştır. Termal özelliklerin düşüşü bununla açıklanabilmektedir [84, 88].

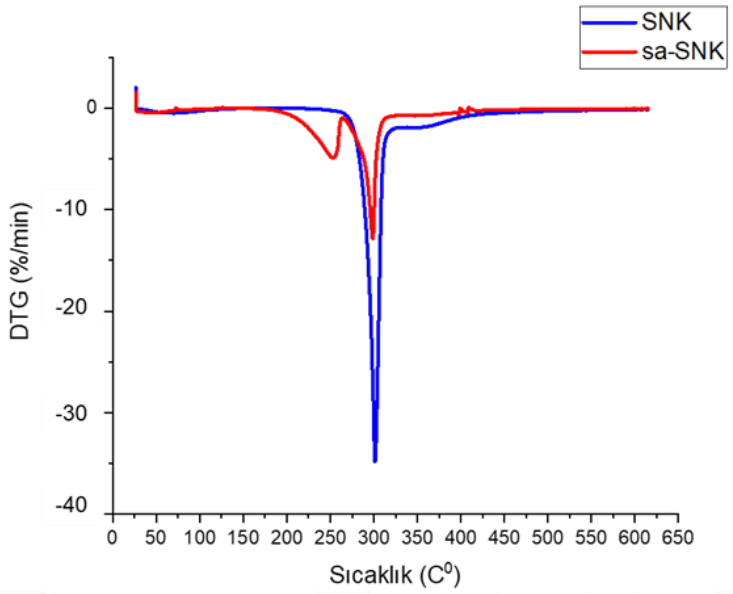
5.1.6 Diferansiyel Termal Termogravimetrik (DTG analizi)

Şekil 5.14'de SNK ve ats-SNK yapılara ait DTG diyagramı verilmiştir.



Şekil 5. 14 SNK ve ats-SNK yapılarına ait DTG diyagramı

DTG eğrisinden, ats-SNK ana ayrışmasının, SNK'dan daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği açıkça görülmektedir. Şekil 5.14'deki DTG eğrilerine dayanarak, başlangıçtaki ağırlık kaybının termal ayrışma pik noktaları SNK ve ats-SNK için sırasıyla 300°C ve 320°C'de ortaya çıkmıştır. Genel olarak, ats-SNK'nın gelişmiş termal kararlılığı, ATS ve SNK arasındaki etkileşime bağlanabilmektedir. ATS ve SNK arasındaki etkileşim, ats-SNK'nın artan termal kararlılığını sağlamıştır. Yukarıdaki sonuçlar, ats-SNK numunelerinin termal stabilitesinin SNK'nınkinden daha yüksek olduğuna dair doğrudan kanıt sağlamıştır. Benzer bir çalışmada ana bozunma değerleri SNK=283.9°C ve ats-SNK=292.5°C olarak belirtilmiştir [82]. Ek olarak, SNK ve ats-SNK için kömür kalıntılarının miktarları sırasıyla %37 ve %39 olarak görülmüştür. Şekil 5.15'de sa-SNK ve SNK yapıya ait DTG eğrisi paylaşılmıştır.



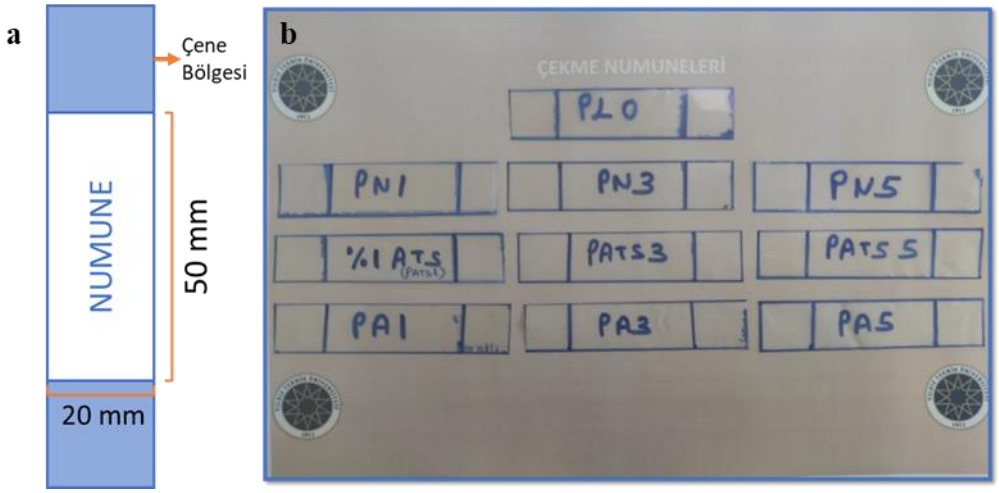
Şekil 5. 15 SNK ve sa-SNK yapılarına ait DTG diyagramı

Şekil 5.15'deki sa-SNK ve SNK yapıya ait DTG eğrisine göre sa-SNK yapının iki bozunma geçirdiği görülmektedir. İlk bozunma SA'ya ikincisi ise selüloza aittir. Stearik asitin 270 °C civarında bozunması, beklenen ve literatürle eşleşen bir durumdur.

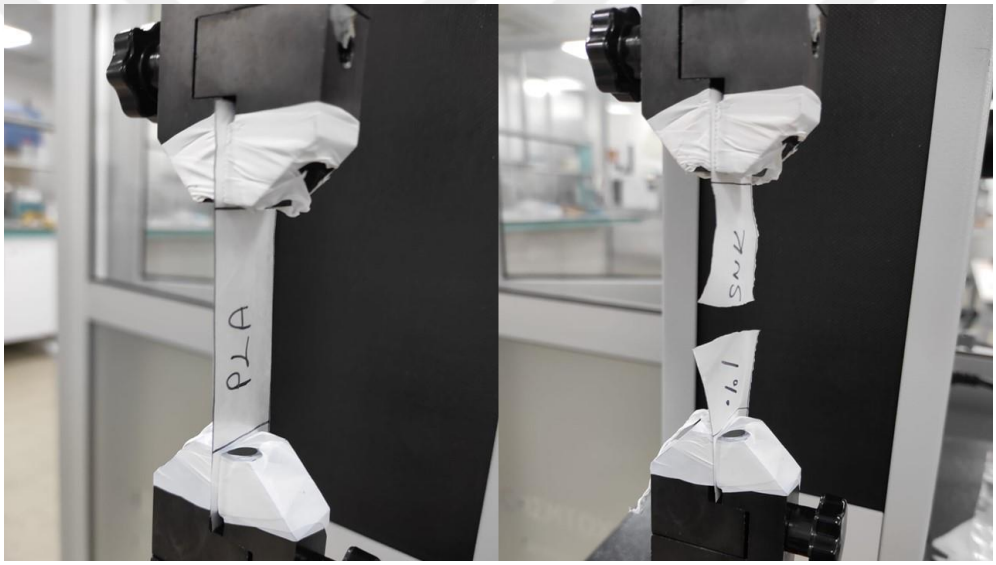
5.2 Kompozit Filmlere Ait Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

5.2.1 Kompozit Filmlere ait Mekanik Özellikler

Tüm PLA filmlerin çekme testi, bir çekme test cihazı kullanılarak ASTM D882 standardına göre yapılmıştır. Her kompozit filmden elde edilen 20 mm genişliğe sahip dikdörtgen şekilli numuneleri 50 mm'lik bir ölçü uzunluğu ile 25 mm/dak'lık bir çene hızında test edilmiştir. Ayrıca filmlerin plastiklik özellikleri için her filme %5 oranında PEG eklenmiştir [39]. Hazırlanan çekme numunelerine ait görsel Şekil 5.16'da paylaşılmıştır.



Şekil 5. 16 Kompozit film çekme test numuneleri
a: ASTM D882 standart çekme numunesi örneği, b: Hazırlanan kompozit film örnekleri

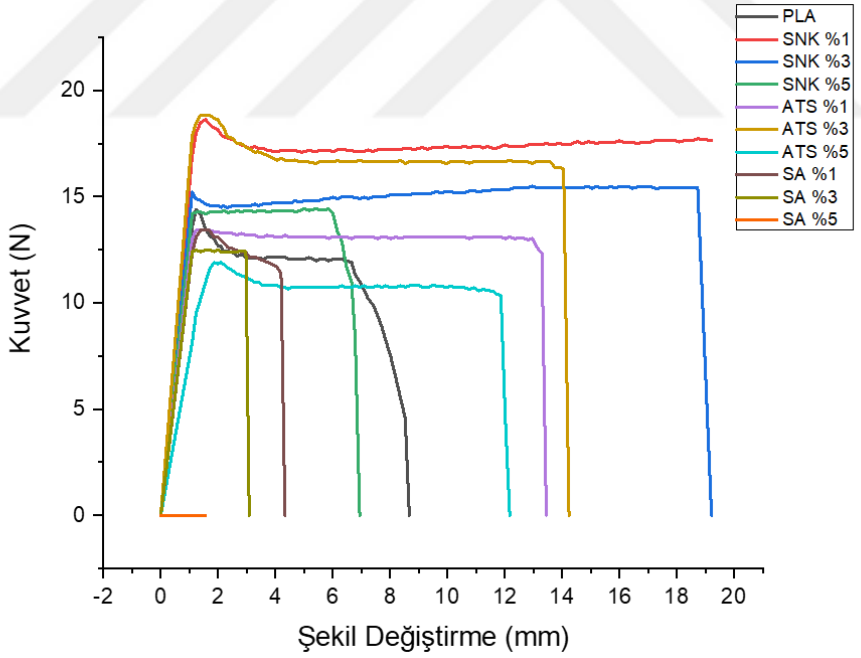


Şekil 5. 17 Kompozit film çekme testi görüntüsü

Azalan kristallik mekanik özellikleri de düşürmesine rağmen uzama değerleri arttığı için mekanik kabiliyet artabilmektedir. Tez çalışmasında, PLA ve SNK katkılı filmler arasında mekanik özellik açısından önemli farklılıklar olduğu görülmüştür. PLA filmi, ortalama 14,4 MPa gerilme mukavemeti ve 5.12 mm kopma uzaması göstermektedir. Bu kırılganlığı nedeniyle beyaz eşya uygulamaları için uygun değildir. Çekme özelliklerini iyileştirmek amacıyla, PLA filme ağırlıkça %1, %3 ve %5 oranında SNK ve modifiye SNK ilavesinin etkisi araştırılmıştır. Tüm numuneler için çekme testi sonuçları Tablo 5.1'de verilmiştir [89].

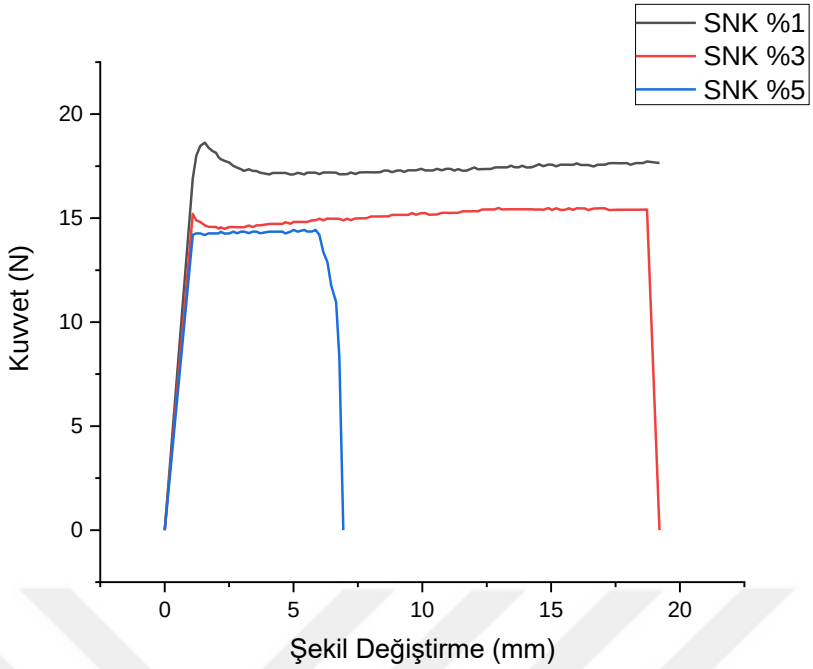
Tablo 5. 1 Filmlere ait çekme testi sonuçları

Numune Kodları	Çekme Mukavemeti (MPa)	Uzama (mm)	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Uzaması (mm)
PLA	14.4	0.86	7.5	5.12
SNK %1	18.6	1.13	17.7	13.4
SNK %3	15.5	12.95	15.4	18.29
SNK %5	14.4	3.37	12.9	3.92
ats-SNK %1	13.4	1.09	13.0	7.79
ats-SNK %3	18.8	1.03	16.6	8.50
ats-SNK %5	11.9	1.36	10.6	7.23
sa-SNK %1	13.4	1.02	12.0	2.42
sa-SNK %3	12.5	1.56	12.4	2.67
sa-SNK %5	-	-	-	-



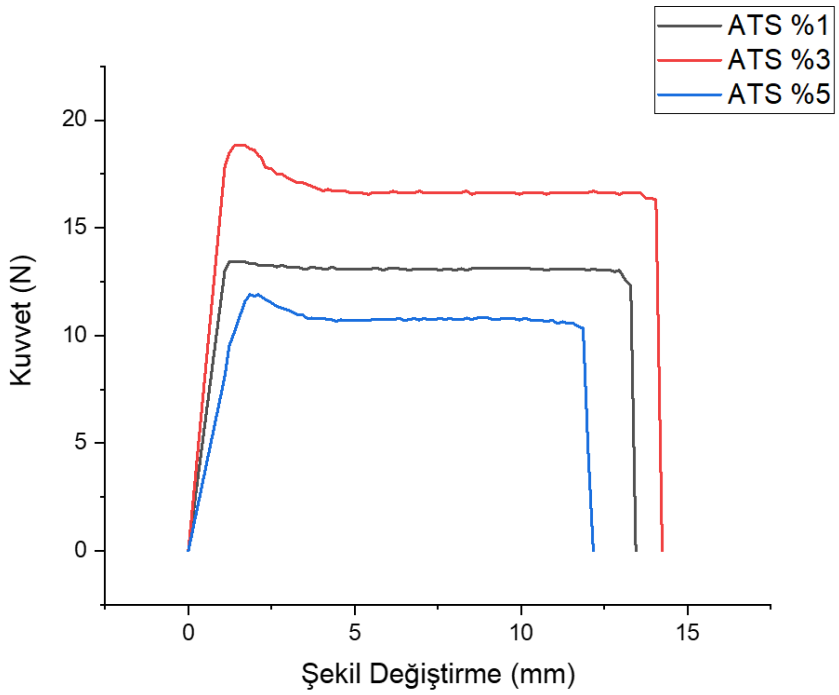
Şekil 5. 18 Kompozit film numunelerine ait kuvvet-şekil değiştirme diyagramı

Şekil 5.18'de tüm film numunelerine ait çekme eğrileri görülmektedir. Kontrol numunesi olan PLA 14.4 MPa çekme mukavemeti sergilemiştir. En yüksek değeri gösteren %3 ats-SNK (18.8 MPa) tüm gruplar arasında dikkat çekmiştir. %5 sa-SNK için görüleceği gibi gevrek yapısından dolayı veri alınamamıştır.



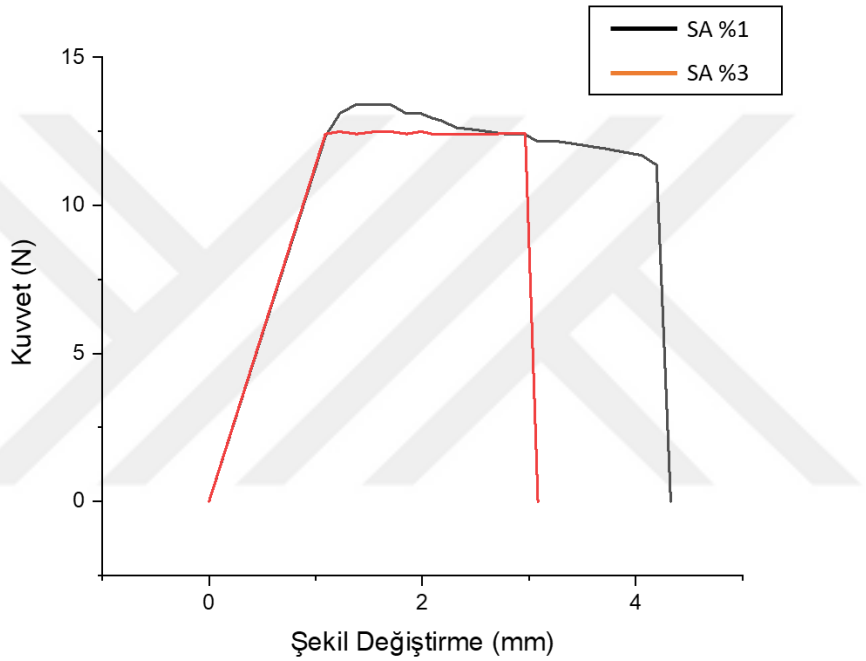
Şekil 5. 19 %1, %3 ve %5 SNK içeren kompozit filmlere ait kuvvet-şekil değiştirme diyagramı

Şekil 5.19'da %1, %3 ve %5 modifiye edilmemiş SNK katkılı kompozit filmlerin çekme eğrileri görülmektedir. Katkı oranı arttıkça çekme özelliklerinde ve uzama değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Bu grup içerisinde en iyi özellikler %1 SNK içeren numuneye aittir.



Şekil 5. 20 %1, %3 ve %5 ats-SNK içeren kompozit filmlere ait kuvvet-şekil değiştirme diyagramı

Şekil 5.20'de %1, %3 ve %5 ATS ile modifiye edilmiş SNK katkılı kompozit filmlerin çekme eğrileri görülmektedir. Kaiyan Jin ve ark. PLA matrisini SNK ile takviyelendirdikleri çalışmalarında, çekme dayanımı ve Young modülünde artış gözlemlemişlerdir [90]. Aynı çalışmada en yüksek dayanım değerini %0.5 katkılı modifiye SNK ile ulaşmışlardır. Artan SNK oranı ile oluşan düşüşü miktar arttıkça zorlaşan dispersiyon özellikleri olduğunu belirtmişlerdir. İlgili tez çalışmasında ise %5 ats-SNK katkılı yapı en düşük özellikleri gösterirken %3 ats-SNK katkılı kompozit film en yüksek özellikleri sergilemiştir.



Şekil 5. 21 %1 ve %3 sa-SNK içeren kompozit filmlere ait kuvvet-şekil değiştirme diyagramı

Şekil 5.21'de %1, %3 ve %5 katkılı SA ile modifiye edilmiş SNK katkılı kompozit filmlerin çekme eğrileri görülmektedir. %5 katkılı yapı gevrekliğinden dolayı çekme özellikleri alınamamıştır. sa-SNK yapı genel olarak istenilen özellikleri sağlayamamıştır. Q. Chen ve ark.'nın gerçekleştirdiği çalışmada da tez çalışmasına benzer şekilde en yüksek dayanım değeri %1 takviye oranında elde edilmiştir [8]. Ancak çalışmalarında %5 dahil tüm oranlar ilk matristen daha yüksek sonuç vermiştir.

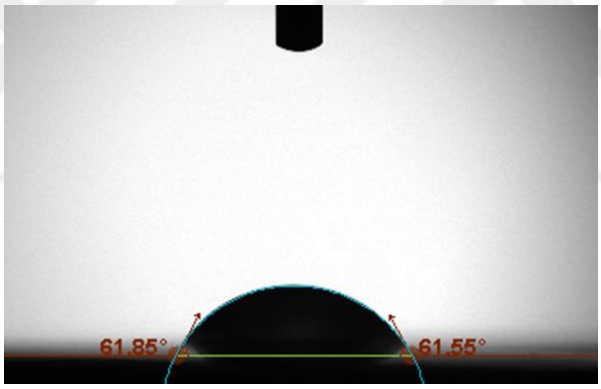
5.2.2 Kompozit Filmlere ait Temas Açısı Analizi

Hazırlanan film numunelerin su ile temas açıları ölçülmüştür. Şekil 5.22-Şekil 5.25 arasındaki sonuçlara göre SNK filmleri ortalama 70°, ats-SNK içeren filmleri 70° ve sa-SNK içeren filmler 99° temas açısı sergilemiştir. Sonuçlar, stearik asit ile

hazırlanmış filmlerin hidrofobik özellikler gösterdiğini ortaya koymuştur. Tablo 5.2'de temas açısı ölçümlerine ait sonuçlar verilmiştir.

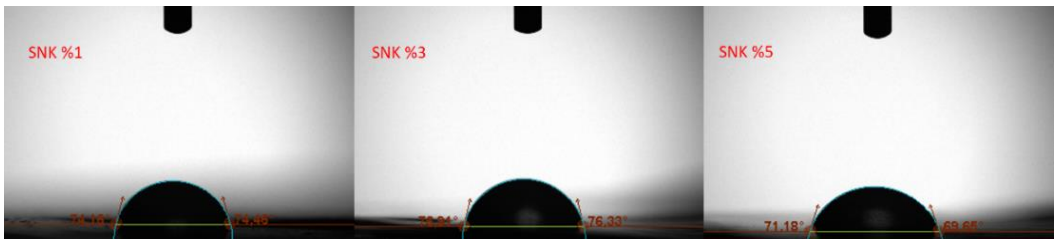
Tablo 5. 2 PLA kompozit filmlerine ait temas açısı ölçüm sonuçları

Kompozit Film Numune Kodu	Temas Açısı (°)
PLA	61.55
PLA/ %1 SNK	74.46
PLA/ %3 SNK	76.33
PLA/ %5 SNK	69.65
PLA/ %1 ats-SNK	72.56
PLA/ %3 ats-SNK	69.42
PLA/ %5 ats-SNK	68.38
PLA/ %1 sa-SNK	86.28
PLA/ %3 sa-SNK	99.47
PLA/ %5 sa-SNK	72.99



Şekil 5. 22 PLA filme ait temas açısı

Hazırlanan PLA filmi, numuneler arasındaki kontrol grubudur. PLA'ya ait temas açısı 61.55° olarak ölçülmüştür.



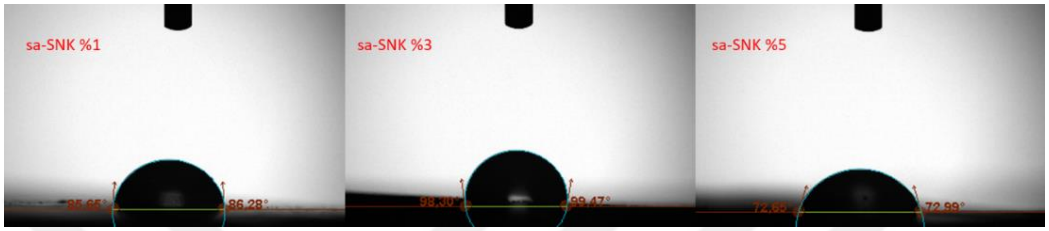
Şekil 5. 23 PLA/ SNK filme ait temas açısı

SNK yapısı ile üretilen filmlerin temas açısında anlamlı bir fark görülmemiştir. %1, %3 ve %5 takviyeli PLA filmleri 74°-76° arasında temas açısı göstermiştir.



Şekil 5. 24 PLA/ ats-SNK filme ait temas açısı

ats-SNK ile üretilen PLA filmlerinde PLA yapıya ait filme göre daha yüksek ancak SNK takviyeli filmlere göre daha düşük temas açısı sergilemiştir.

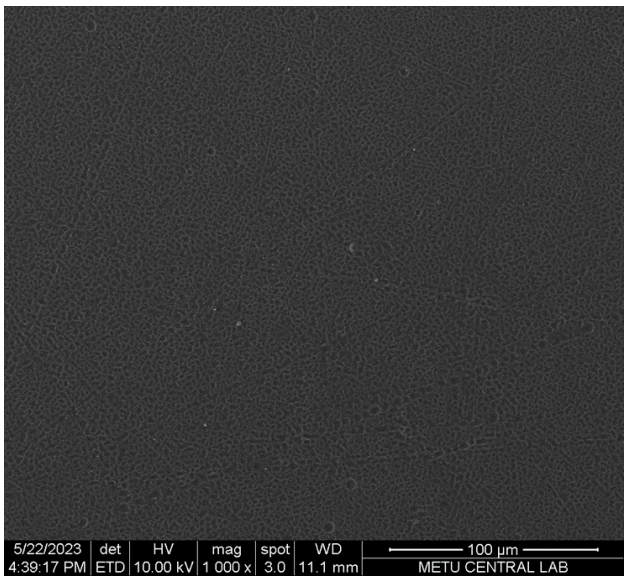


Şekil 5. 25 PLA/ sa-SNK filme ait temas açısı

sa-SNK takviyeli filmler 95° üstü temas açısı sergilemiştir. Stearik asitin süper hidrofobik yapısından dolayı beklenen bir durumdur. Ancak %5 SA takviyeli filmin temas açısı %1 ve %3'e göre daha düşük oluşmuştur.

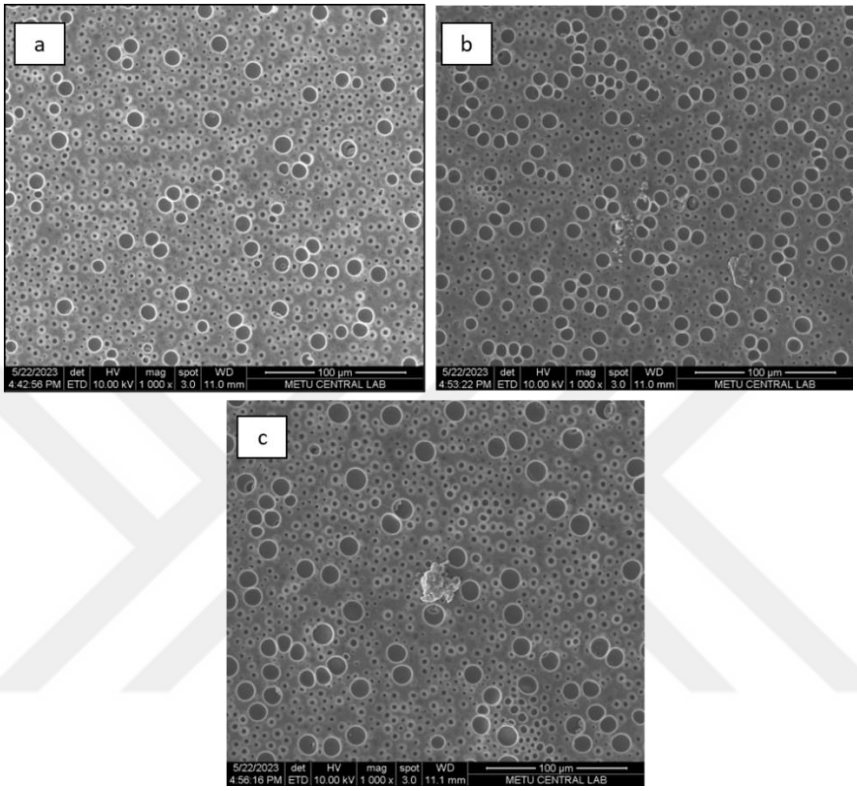
5.2.3 FE-SEM Analizi

SNK ve PLA arasındaki arayüz uyumsuzluğu, yüksek performanslı kompozitlerin üretilmesinin önündeki en büyük engel olarak literatürde incelenmektedir. Arayüz uyumunu geliştirmek için farklı oranlarda SNK ve modifiye SNK'ların PLA matrisine takviye olarak katılması, FE-SEM analizi ile değerlendirilmiştir. Şekil 5.26'da takviyelendirilmemiş PLA filmlerine ait FE-SEM görüntüleri verilmiştir.



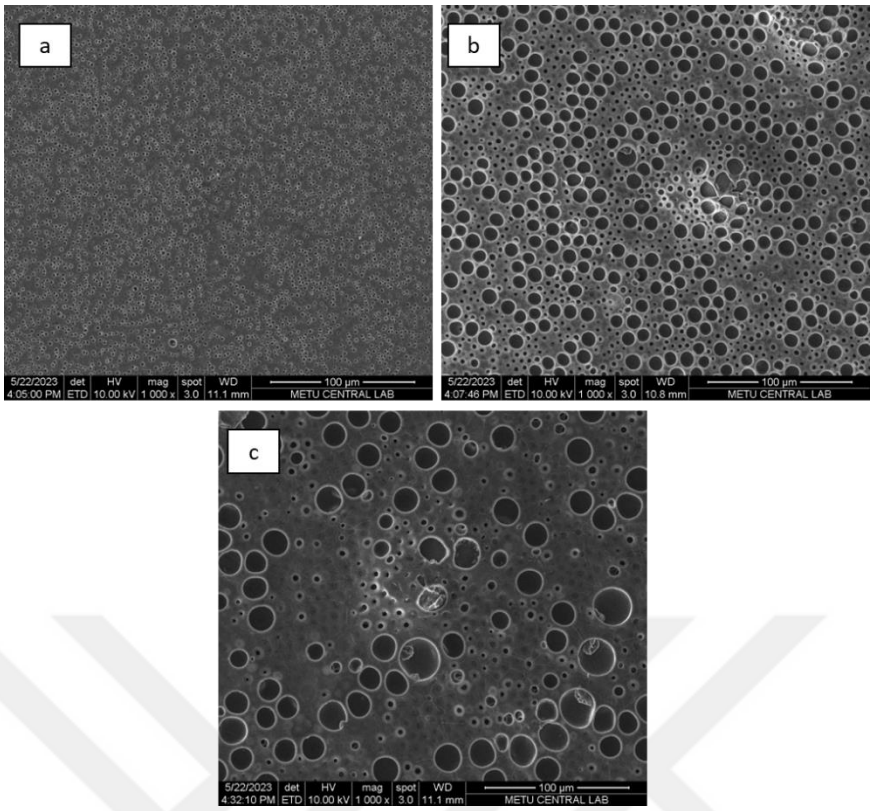
Şekil 5. 26 PLA filmin FE-SEM görüntüsü

Şekil 5.26, PLA filmlerine ait yüzeylerin FESEM mikrograflarını göstermektedir. Beklendiği gibi PLA, amorf polimerlerin düzenli ve pürüzsüz bir yüzeyini sergilerken filmlerin yüzeyinde kurutma sırasındaki boşluklar görülmektedir [91].
Şekil 5.27'de %1, %3 ve %5 SNK Katkılı PLA filmlerine ait FE-SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5. 27 %1, %3 ve %5 SNK katkılı PLA filmlerin FE-SEM görüntüleri
(a: %1 SNK/PLA, b: %3 SNK/LA, c: %5 SNK/PLA)

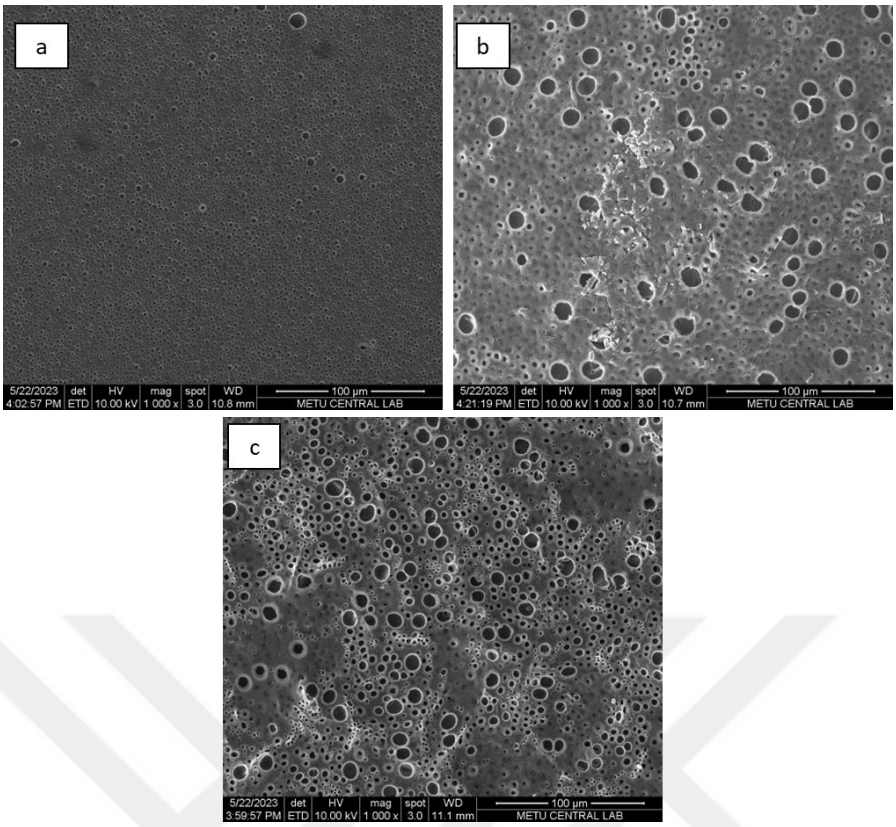
PLA ve SNK yapılar arasındaki düşük kontrastın bir sonucu olarak, FESEM'e göre SNK'ların dağılımının incelenmesi zordur. %1 SNK katkılı PLA kompozit filmlerde (Şekil 5.27 a) dağılımın kısmen homojen olduğu görülmektedir. Şekil 5.27 b'de %3 SNK katkılı PLA filmlerine ait FESEM görüntülerinden dağılımın sağlandığı ancak oluşan bazı aglomerasyonların varlığı da görülmektedir. Şekil 5.27 c %5 SNK katkılı filmlerde aglomerasyonun daha fazla alana yayıldığı beyaz bölgelerin yoğunluğundan görülmektedir [83].
Şekil 5.28'de %1, %3 ve %5 ats-SNK Katkılı PLA filmlerine ait FE-SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5. 28 %1, %3 ve %5 ats-SNK katkılı PLA filmlere ait FE-SEM görüntüleri (a: %1 ats-SNK-PLA, b: %3 ats-SNK-PLA, c: %5 ats-SNK-PLA)

Şekil 5.28 a %1 ats-SNK katkılı filmleri göstermektedir. Aglomerasyonlar beklenenden daha fazla oluşmuştur. Bunun nedeni solvent döküm işleminden önce dağılımın iyi sağlanamaması olabilir. %3 ats-SNK katkılı PLA filmlerinde (Şekil 5.28 b) iyi dağılımın yanı sıra aglomerasyonlarda görülmektedir. Ancak bu aglomerasyonların daha düşük boyutlarda olması film kalitesi açısından önemlidir. PLA/ats-SNK filmler homojen dağılımının bir sonucu olarak daha net bir plastik deformasyon göstermiştir. %5 ats-SNK katkılı PLA filmlerinde (Şekil 5.28 c) dağılım %3 ats-SNK katkılı filmlere göre daha az gerçekleşmiştir. Aglomerasyonlar filmlerdeki boşluklarda rastlanmıştır [91].

Şekil 5.29'da %1, %3 ve %5 sa-SNK Katkılı PLA filmlerine ait FE-SEM görüntüleri verilmiştir.



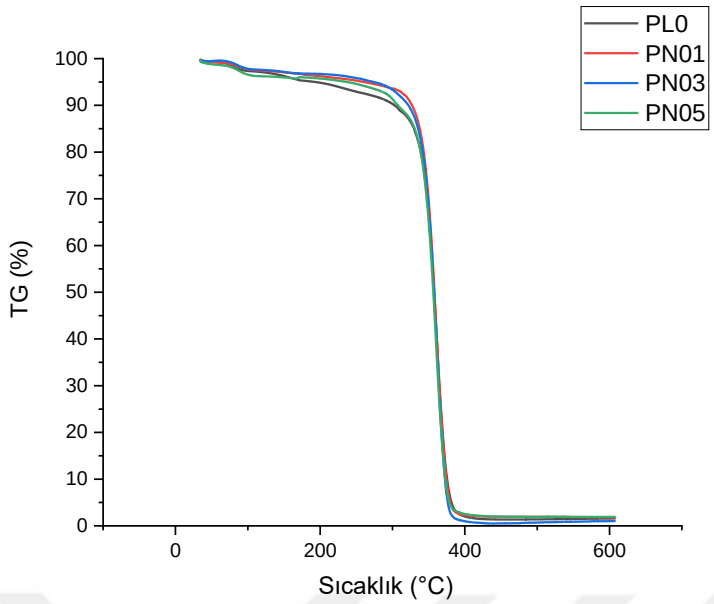
Şekil 5. 29 %1, %3 ve %5 ats-SNK katkılı PLA filmlerin FE-SEM görüntüleri (a: %1 sa-SNK-PLA, b: %3 sa-SNK-PLA, c: %5 sa-SNK-PLA)

Şekil 5.29 a- %1 sa-SNK katkılı filmleri göstermektedir. Dağılım istenildiği gibi sağlanamamış ve filmde boşluklar fazla oluşmuştur. %3 sa-SNK ve %5 sa-SNK katkılı PLA filmlerinde (Şekil 5.29 b ve Şekil 5.29 c) büyük aglomerasyonlar görülmektedir. Düzenli görünen gözenek yapısının deformasyonu, modifiye SNK konsantrasyonu arttırıldığında PLA matrisindeki SNK'nın zayıf dağılımından kaynaklanıyor olabilir. Literatürde de benzer bulgular bildirilmiştir [8].

5.2.4 Termal Analiz (TGA)

Polimerlerin termal bozunmasını analiz etmek için termogravimetrik analiz (TGA) kullanılmıştır. Tüm film numunelerinin termal bozunma davranışı, azot atmosferi altında TA Instruments marka Q500 HI-RES TGA model cihazı ile ölçülmüştür. Kompozit filmlere ait eğriler Şekil 5.30- 5.32 arasında paylaşılmıştır.

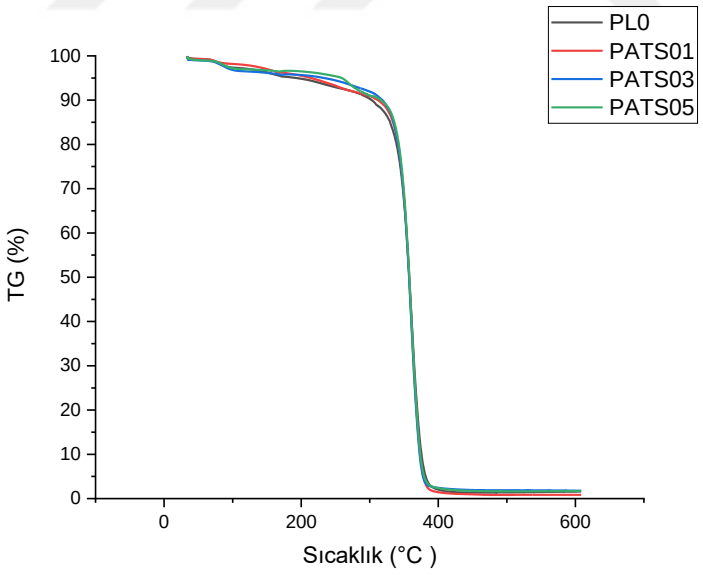
TGA diyagramlarına göre filmlerin termal özelliklerinde anlamlı bir fark görülememiştir.



Şekil 5. 30 PLA ve %1, %3, %5 SNK katkılı PLA kompozit filmlere ait TGA diyagramı

Örnekler arasında anlamlı bir fark olmasa da PN01 numunesinin ilk bozunma sıcaklığında diğer örneklere göre bir artış olduğu gözlemlenmiştir.

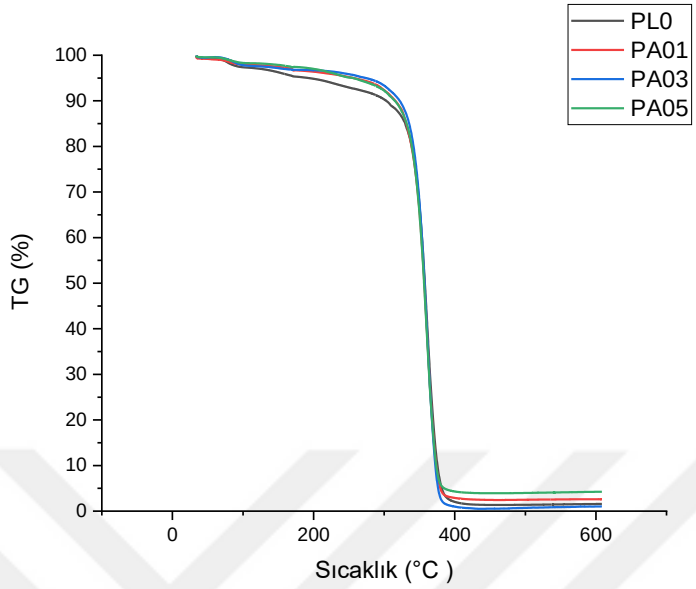
Şekil 5.31'de PLA ve ats-SNK yapılara ait TGA analiz eğrileri paylaşılmıştır.



Şekil 5. 31 PLA ve %1, %3, %5 Ats-SNK katkılı PLA kompozit filmlere ait TGA diyagramı

Analiz sonucuna göre %3 ats-SNK ile katkılanan PLA filmlerinin ilk bozunma sıcaklığının diğer örneklere göre daha yüksek oluştuğu görülmektedir.

Şekil 5.32'de PLA ve sa-SNK yapılara ait TGA analiz eğrileri paylaşılmıştır.



Şekil 5. 32 PLA ve %1, %3, %5 Sa-SNK katkılı PLA kompozit filmlere ait TGA diyagramı

Analiz sonuçlarına göre büyük değişimler gözlemlenmezken katkılanmamış PLA filmi ilk bozunma sıcaklığında en düşük ve ana bozunma sıcaklığında en yüksek ağırlık kaybını göstermiştir.

6
SONUÇ

Tez çalışması kapsamında; selüloz nano kristal yüzeyine uygulanan modifikasyon sonucunda SNK yüzeyi ile modifikasyon ajanlarının arasında meydana gelmesi beklenen kimyasal bağlanma FT-IR ve XPS analizleri ile doğrulanmıştır.

SNK yapının kristalliği XRD analizi ile incelenmiştir. İnceleme sonucunda ats-SNK numunesinde dikkate değer bir değişim gözlemlenmezken, sa-SNK numunesine ait kristalite alanında düşüş gözlemlenmiştir. Kullanılan sa:SNK oranının bu durumu etkilediği düşünülmektedir.

SNK ve modifiye SNK yapıların termal özellikleri TG/DTG analizi ile değerlendirilmiştir. Analiz sonuçlarında ats-SNK yapının termal kararlılığında dikkate değer bir değişiklik olmadığı sonucuna varılmıştır. sa-SNK yapıya ait TG/DTG sonuçlarından ise yapıya ait termal özelliklerde düşüş gözlemlenmektedir. Bu durumun kristalliğin düşmesi sonucu ile bağlantılı olduğu düşünülmektedir.

SNK ve modifiye SNK yapıların yüzey hidrofobikliği, temas açısı ölçümleri ile incelenmiştir. İnceleme sonucunda ats-SNK yapıya ait temas açısı değişmezken sa-SNK yapıya ait temas açısının yükselerek hidrofobik özelliğin arttığı gözlemlenmiştir. Ancak bu özellik sonucunda diğer analizlere dayanarak modifikasyon işleminin etkin bir şekilde gerçekleştirildiği söylenemez. Stearik asit yapıya kimyasal bağlanma dışında kaplama şeklinde de dahil olabileceği kanısına varılmıştır.

SNK ve modifiye SNK yapılar ile üretilen kompozit filmlere uygulanan mekanik çekme testi sonucunda; SNK ve modifiye SNK yapılar ile üretilen kompozit filmlerin mekanik çekme değerleri ats-SNK numuneleri için hedeflenen özelliklerde elde edilmiştir (ats-SNK %3 > SNK ve PLA). sa-SNK yapıya ait mekanik testlerin sonucu, kristallik değerinin düşük olması nedeniyle çekme değerinin düştüğünü göstermiştir (sa-SNK %3: 12.5 N).

Modifiye edilmiş ve edilmemiş yapılara ait çekme testi sonuçları, %5 katkılı PLA matrisli kompozit filmin çekme mukavemetinin düşük olduğunu göstermiştir.

Tüm numuneler incelendiğinde %3 ats-SNK yapı içeren kompozitin çekme özelliklerinin yüksek olduğu gözlemlenmiştir. sa-SNK yapı; SNK yapısının zarar

görmüş olması nedeniyle tüm gruplara kıyasla en düşük çekme performansı göstermiştir.

Modifiye edilmiş ve edilmemiş yapıların matris içerisindeki morfolojisi ve dağılımı FE-SEM ile incelenmiş, dağılım hakkında yorumlar yapılmıştır. Her gruptaki %1 ve %3 katkılı PLA filmleri daha iyi dağılım göstermiştir. Genel olarak filmlerin yapısından ve kontrast zorluğundan dolayı filmlerden iyi görüntüler alınamamıştır. Ayrıca çekim işleminin kesitten alınamaması dağılımın yorumlanmasını zorlaştırmıştır.

PLA ve SNK katkılı filmlere ait TG analizleri sonuçlarında termal özelliklerde anlamlı bir fark olmadığı anlaşılmıştır.

Tez çalışması kapsamında selüloz nano kristal modifikasyonu ve çözelti döküm yöntemi kullanılarak kompozit filmlerin üretimi hedeflendiği gibi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca nano SNK esaslı takviyelendirici içeren PLA filmlere ait çalışmalar literatüre kazandırılmıştır. Fakat sa-SNK yapısına ait modifikasyonun XRD ve TGA sonuçlarına dayanarak çalışmanın tekrarlanması gereği görülmüştür. %1 SNK ve %3 ats-SNK içeriğine sahip filmlerde homojen dağılım, dolayısıyla çekme özelliklerinde gelişme sağladığı görülmüştür. Ancak PLA matrisinde SNK ve modifiye SNK oranı arttıkça topaklanma problemlerinin görüldüğü ve bu durumun kompozit filmlerin mekanik ve termal özelliklerini zayıflatabileceği yorumu yapılmıştır. Bundan sonraki süreçte çözücü döküm yöntemi yerine ekstrüzyon ve enjeksiyon yöntemleri ile kompozit üretimi çalışmayı güçlendirecektir. Böylece dağılım özellikleri de daha iyi açıklanmış olacaktır.

SNK katkılı PLA kompozitlerin petrol esaslı kompozitlere yakın mekanik ve termal özellikler gösterebilmesi petrol kaynaklı polimer kompozitlere bir alternatif olabileceği öngörülmektedir.

KAYNAKÇA

[1] E. A. Jaffar Al-Mulla and N. A. Bt Ibrahim, "Poly(Lactic Acid) as a Biopolymer-Based Nano-Composite," in *Products and Applications of Biopolymers*, InTech, 2012.

[2] C. A. Murphy and M. N. Collins, "Microcrystalline cellulose reinforced polylactic acid biocomposite filaments for 3D printing," *Polym Compos*, vol. 39, no. 4, pp. 1311–1320, 2018.

[3] O. Mohammad, "Lehigh Preserve Institutional Repository Processing of Bio-Polymer Based Nanocomposite for Fused Filament Fabrication," 2018. [Online]. Available: https://preserve.lib.lehigh.edu/

[4] N. Lin and A. Dufresne, "Physical and/or chemical compatibilization of extruded cellulose nanocrystal reinforced polystyrene nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 46, no. 14, pp. 5570–5583, 2013.

[5] S. A. Kedzior, H. S. Marway, and E. D. Cranston, "Tailoring Cellulose Nanocrystal and Surfactant Behavior in Miniemulsion Polymerization," *Macromolecules*, vol. 50, no. 7, pp. 2645–2655, 2017.

[6] J. Shojaeiarani, "Improving Performance Characteristics of Poly (Lactic Acid) (Pla) Based Nanocomposites By Enhanced Dispersion Of Modified Cellulose," 2018.

[7] H. Khanjanzadeh *et al.*, "Surface chemical functionalization of cellulose nanocrystals by 3-aminopropyltriethoxysilane," *Int J Biol Macromol*, vol. 106, pp. 1288–1296, 2018.

[8] K. Jin, Y. Tang, X. Zhu, and Y. Zhou, "Polylactic acid based biocomposite films reinforced with silanized nanocrystalline cellulose," *Int J Biol Macromol*, vol. 162, pp. 1109–1117, 2020.

[9] T. Mekonnen, P. Mussone, H. Khalil, and D. Bressler, "Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications," *J Mater Chem A Mater*, vol. 1, no. 43, pp. 13379–13398, 2013.

[10] V. Bátori, D. Åkesson, A. Zamani, M. J. Taherzadeh, and I. Sárvári Horváth, "Anaerobic degradation of bioplastics: A review," *Waste Management*, vol. 80, pp. 406–413, 2018.

[11] S. Nanda, B. R. Patra, R. Patel, J. Bakos, and A. K. Dalai, "Innovations in applications and prospects of bioplastics and biopolymers: a review," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 20, no. 1. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, pp. 379–395, 2022.

[12] Ezgi Bezirhan Arikan and Havva Duygu Ozsoy, "A Review: Investigation of Bioplastics," *Journal of Civil Engineering and Architecture*, vol. 9, no. 2, 2015.

[13] M. Karamanlioglu, R. Preziosi, and G. D. Robson, "Abiotic and biotic environmental degradation of the bioplastic polymer poly(lactic acid): A review," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 137. Elsevier Ltd, pp. 122–130, 2017.

[14] L. Shen, E. Worrell, and M. Patel, “Present and future development in plastics from biomass,” pp. 25–40, 2010.

[15] T. Mukherjee and N. Kao, “PLA Based Biopolymer Reinforced with Natural Fibre : A Review,” pp. 714–725, 2011.

[16] M. Sedničková *et al.*, “Changes of physical properties of PLA-based blends during early stage of biodegradation in compost,” *Int J Biol Macromol*, vol. 113, pp. 434–442, 2018.

[17] X. Pang, X. Zhuang, Z. Tang, and X. Chen, “Polylactic acid (PLA): Research, development and industrialization,” *Biotechnology Journal*, vol. 5, no. 11. pp. 1125–1136, 2010.

[18] A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, “Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources : Opportunities and Challenges in the Green Materials World,” vol. 10, no. 2002, pp. 19–26, 2020.

[19] R. A. Ilyas, S. M. Sapuan, M. M. Harussani, M. Y. A. Y. Hakimi, M. Z. M. Haziq, and M. S. N. Atikah, “Polylactic Acid (PLA) Biocomposite : Processing , Additive,” 2021.

[20] E. Açik, “Poly(Lactic Acid) Based Nanocomposites: Mechanical, Thermal And Rheological Properties And Morphology A Thesis Submitted To The Graduate School Of Natural And Applied Sciences Of Middle East Technical University In Partial Fulfillment Of The Requirements For The Degree Of Doctor Of Philosophy In Chemical Engineering,” 2014.

[21] E. Balla *et al.*, “Poly(lactic acid): A versatile biobased polymer for the future with multifunctional properties-from monomer synthesis, polymerization techniques and molecular weight increase to PLA applications,” *Polymers*, vol. 13, no. 11. MDPI AG, 2021.

[22] Rafael. Auras, *Poly(lactic acid) : synthesis, structures, properties, processing, and applications*. Wiley, 2010.

[23] E. Kim, E. W. Shin, I. K. Yoo, and J. S. Chung, “Characteristics of heterogeneous titanium alkoxide catalysts for ring-opening polymerization of lactide to produce polylactide,” *J Mol Catal A Chem*, vol. 298, no. 1–2, pp. 36–39, 2009.

[24] L. W. McKeen, “Plastics Used in Medical Devices,” in *Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices*, Elsevier Inc., 2014, pp. 21–53.

[25] S. Farah, D. G. Anderson, and R. Langer, “Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 107. Elsevier B.V., pp. 367–392, 2016.

[26] J. M. Reverte, M. ángel Caminero, J. M. Chacón, E. García-Plaza, P. J. Núñez, and J. P. Becar, “Mechanical and geometric performance of PLA-based polymer composites processed by the fused filament fabrication additive manufacturing technique,” *Materials*, vol. 13, no. 8, 2020.

[27] A. Haleem, V. Kumar, and L. Kumar, “Mathematical Modelling & Pressure Drop Analysis of Fused Deposition Modelling Feed Wire,” *International Journal of Engineering and Technology*, vol. 9, no. 4, pp. 2885–2894, 2017.

[28] D. Garlotta, “A Literature Review of Poly(Lactic Acid),” 2001.

[29] A. So, È. Êrd, and M. Stolt, “Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition,” 2002. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/ppolysci

[30] K. van de Velde and P. Kiekens, “Material Properties Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications,” 2002. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/polytest

[31] F. Schu, “Biopolymers from renewable resources. Edited by D L Kaplan Springer-Verlag, Heidelberg, 1998. pp 417, Price DM278.00 ISBN 3-540-63567-X,” *Polym Int*, vol. 49, no. 5, pp. 472–473, 2000.

[32] T. Casalini, F. Rossi, A. Castrovinci, and G. Perale, “A Perspective on Polylactic Acid-Based Polymers Use for Nanoparticles Synthesis and Applications,” *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, vol. 7. Frontiers Media S.A., 2019.

[33] R. M. Rasal, A. V. Janorkar, and D. E. Hirt, “Poly(lactic acid) modifications,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 35, no. 3. pp. 338–356, 2010.

[34] E.Açik, “THERMAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES AND MORPHOLOGY”, 2014.

[35] E. AYDIN, “Yildiz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Selüloz Esasli Takviyelendirici İçeren Yeşil Kompozit Üretimi”, 2018.

[36] T. C. Mokhena, J. S. Sefadi, E. R. Sadiku, M. J. John, M. J. Mochane, and A. Mtibe, “Thermoplastic processing of PLA/cellulose nanomaterials composites,” *Polymers*, vol. 10, no. 12. MDPI AG, 2018.

[37] U. K. Sanivada, G. Mármol, F. P. Brito, and R. Fangueiro, “Pla composites reinforced with flax and jute fibers—a review of recent trends, processing parameters and mechanical properties,” *Polymers*, vol. 12, no. 10. MDPI AG, pp. 1–29, 2020.

[38] J. W. Rhim, A. K. Mohanty, S. P. Singh, and P. K. W. Ng, “Effect of the processing methods on the performance of polylactide films: Thermocompression versus solvent casting,” *J Appl Polym Sci*, vol. 101, no. 6, pp. 3736–3742, 2006.

[39] S. Norbaya Kasa *et al.*, “Effect of Unmodified and Modified Nanocrystalline Cellulose Reinforced Polylactic Acid (PLA) Polymer Prepared by Solvent Casting Method Morphology, mechanical and thermal properties,” 2017. [Online]. Available: http://www.revmaterialeplastice.ro

[40] L. T. Lim, R. Auras, and M. Rubino, “Processing technologies for poly(lactic acid),” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 33, no. 8. pp. 820–852, 2008.

[41] T. Standau, C. Zhao, S. M. Castellón, C. Bonten, and V. Altstädt, “Chemical modification and foam processing of polylactide (PLA),” *Polymers*, vol. 11, no. 2. MDPI AG, 2019.

[42] M. J. John, R. Anandjiwala, K. Oksman, and A. P. Mathew, “Melt-spun polylactic acid fibers: Effect of cellulose nanowhiskers on processing and properties,” *J Appl Polym Sci*, vol. 127, no. 1, pp. 274–281, 2013.

[43] T. Aouat *et al.*, “Morphological, Mechanical, and Thermal Characterization of Poly(Lactic Acid)/Cellulose Multifilament Fibers Prepared by Melt Spinning,” *Advances in Polymer Technology*, vol. 37, no. 4, pp. 1193–1205, 2018.

[44] J. J. Blaker, K. Y. Lee, M. Walters, M. Drouet, and A. Bismarck, “Aligned unidirectional PLA/bacterial cellulose nanocomposite fibre reinforced PDLLA composites,” *React Funct Polym*, vol. 85, pp. 185–192, 2014.

[45] Jie Ren, “Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications,” 2010.

[46] Y. Yang, M. Murakami, and H. Hamada, “Molding Method, Thermal and Mechanical Properties of Jute/PLA Injection Molding,” *J Polym Environ*, vol. 20, no. 4, pp. 1124–1133, 2012.

[47] A. Sharif, S. Mondal, and M. E. Hoque, “Polylactic acid (PLA)-based nanocomposites: Processing and properties,” in *Bio-based Polymers and Nanocomposites: Preparation, Processing, Properties & Performance*, Springer International Publishing, 2019, pp. 233–254.

[48] C. Calvino, N. Macke, R. Kato, and S. J. Rowan, “Development, processing and applications of bio-sourced cellulose nanocrystal composites,” *Progress in Polymer Science*, vol. 103. Elsevier Ltd, 2020.

[49] Y. Habibi, L. A. Lucia, and O. J. Rojas, “Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications,” *Chem Rev*, vol. 110, no. 6, pp. 3479–3500, 2010.

[50] C. Miao and W. Y. Hamad, “In-situ polymerized cellulose nanocrystals (CNC)—poly(L-lactide) (PLLA) nanomaterials and applications in nanocomposite processing,” *Carbohydr Polym*, vol. 153, pp. 549–558, 2016.

[51] S. Spinella *et al.*, “Polylactide/cellulose nanocrystal nanocomposites: Efficient routes for nanofiber modification and effects of nanofiber chemistry on PLA reinforcement,” *Polymer (Guildf)*, vol. 65, pp. 9–17, 2015.

[52] D. Trache, M. H. Hussin, M. K. M. Haafiz, and V. K. Thakur, “Recent progress in cellulose nanocrystals: Sources and production,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 5. Royal Society of Chemistry, pp. 1763–1786, 2017.

[53] T. C. Mokhena, J. S. Sefadi, E. R. Sadiku, M. J. John, M. J. Mochane, and A. Mtibe, “Thermoplastic processing of PLA/cellulose nanomaterials composites,” *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 12, 2018.

[54] N. Grishkewich, N. Mohammed, J. Tang, and K. C. Tam, “Recent advances in the application of cellulose nanocrystals,” *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 29. Elsevier Ltd, pp. 32–45, 2017.

[55] D. Trache, M. H. Hussin, M. K. M. Haafiz, and V. K. Thakur, “Recent progress in cellulose nanocrystals: Sources and production,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 5. Royal Society of Chemistry, pp. 1763–1786, 2017.

[56] M. Mariano, N. El Kissi, and A. Dufresne, “Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges,” *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 52, no. 12. John Wiley and Sons Inc., pp. 791–806, 2014.

[57] J. H. Lee, S. H. Park, and S. H. Kim, “Surface alkylation of cellulose nanocrystals to enhance their compatibility with polylactide,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 1, pp. 1–16, 2020.

[58] L. Zhou, K. Ke, M. B. Yang, and W. Yang, “Recent progress on chemical modification of cellulose for high mechanical-performance Poly(lactic acid)/Cellulose composite: A review,” *Composites Communications*, vol. 23, 2021.

[59] A. Dufresne, “Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial,” *Materials Today*, vol. 16, no. 6. Elsevier B.V., pp. 220–227, 2013.

[60] L. Wang *et al.*, “Towards industrial-scale production of cellulose nanocomposites using melt processing: A critical review on structure-processing-property relationships,” *Compos B Eng*, vol. 201, p. 108297, 2020.

[61] M. Alavi, “Modifications of microcrystalline cellulose (MCC), nanofibrillated cellulose (NFC), and nanocrystalline cellulose (NCC) for antimicrobial and wound healing applications,” *E-Polymers*, vol. 19, no. 1. De Gruyter, pp. 103–119, 2019.

[62] S. Ifuku, M. Nogi, K. Abe, K. Handa, F. Nakatsubo, and H. Yano, “Surface modification of bacterial cellulose nanofibers for property enhancement of optically transparent composites: Dependence on acetyl-group DS,” *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 6, pp. 1973–1978, 2007.

[63] S. P. Rowland, P. S. Howley, Southern, “Hydrogen Bonding on Accessible Surfaces of Cellulose from Various Sources and Relationship to Order within Crystalline Regions,” vol. 26, 1769-1778, 1988.

[64] A. Oberlintner, B. Likozar, and U. Novak, “Hydrophobic functionalization reactions of structured cellulose nanomaterials: Mechanisms, kinetics and in silico multi-scale models,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 259. Elsevier Ltd, 2021.

[65] A. Iwatake, M. Nogi, and H. Yano, “Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid,” *Compos Sci Technol*, vol. 68, no. 9, pp. 2103–2106, 2008.

[66] Y. Habibi, “Key advances in the chemical modification of nanocelluloses,” *Chem Soc Rev*, vol. 43, no. 5, pp. 1519–1542, 2014.

[67] Y. Habibi, L. A. Lucia, and O. J. Rojas, “Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications,” *Chem Rev*, vol. 110, no. 6, pp. 3479–3500, 2010.

[68] N. Jamaluddin, T. Kanno, T. A. Asoh, and H. Uyama, “Surface modification of cellulose nanofiber using acid anhydride for poly(lactic acid) reinforcement,” *Mater Today Commun*, vol. 21, p. 100587, 2019.

[69] M. Pracella, M. M. U. Haque, and D. Puglia, “Morphology and properties tuning of PLA/cellulose nanocrystals bio-nanocomposites by means of

reactive functionalization and blending with PVAc," *Polymer (Guildf)*, vol. 55, no. 16, pp. 3720–3728, 2014.

[70] S. Pujiasih, Kurnia, A. Masykur, T. Kusumaningsih, and O. A. Saputra, "Silylation and characterization of microcrystalline cellulose isolated from indonesian native oil palm empty fruit bunch," *Carbohydr Polym*, vol. 184, pp. 74–81, 2018.

[71] M. Dilamian and B. Noroozi, "Rice straw agri-waste for water pollutant adsorption: Relevant mesoporous super hydrophobic cellulose aerogel," *Carbohydr Polym*, vol. 251, 2021.

[72] F. D. Osterholtz and E. R. Pohl, "Kinetics of the Hydrolysis and Condensation of Organofunctional Alkoxysilanes: A Review," *J Adhes Sci Technol*, vol. 6, no. 1, pp. 127–149, 1992.

[73] M. C. Brochier Salon, M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, and A. Gandini, "Silane adsorption onto cellulose fibers: Hydrolysis and condensation reactions," *J Colloid Interface Sci*, vol. 289, no. 1, pp. 249–261, 2005.

[74] E. Robles, I. Urruzola, J. Labidi, and L. Serrano, "Surface-modified nano-cellulose as reinforcement in poly(lactic acid) to conform new composites," *Ind Crops Prod*, vol. 71, pp. 44–53, 2015.

[75] N. Zainuddin, I. Ahmad, M. H. Zulfakar, H. Kargarzadeh, and S. Ramli, "Cetyltrimethylammonium bromide-nanocrystalline cellulose (CTAB-NCC) based microemulsions for enhancement of topical delivery of curcumin," *Carbohydr Polym*, vol. 254, p. 117401, 2021.

[76] R. A. Ilyas *et al.*, "Production, Processes and Modification of Nanocrystalline Cellulose from Agro-Waste: A Review," in *Nanocrystalline Materials*, IntechOpen, 2020.

[77] S. Tortorella, V. V. Buratti, M. Maturi, L. Sambri, M. C. Franchini, and E. Locatelli, "Surface-modified nanocellulose for application in biomedical engineering and nanomedicine: A review," *International Journal of Nanomedicine*, vol. 15. Dove Medical Press Ltd, pp. 9909–9937, 2020.

[78] E. Lam, K. B. Male, J. H. Chong, A. C. W. Leung, and J. H. T. Luong, "Applications of functionalized and nanoparticle-modified nanocrystalline cellulose," *Trends in Biotechnology*, vol. 30, no. 5. pp. 283–290, 2012.

[79] L. Huang *et al.*, "Preparation and mechanical properties of modified nanocellulose/PLA composites from cassava residue," *AIP Adv*, vol. 8, no. 2, 2018.

[80] H. Zhang, H. Yang, J. Lu, J. Lang, and H. Gao, "Study on stability and stability mechanism of styrene-acrylic emulsion prepared using nanocellulose modified with long-chain fatty acids," *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 7, 2019.

[81] X. Tian, M. Wu, Z. Wang, J. Zhang, and P. Lu, "A high-stable soybean-oil-based epoxy acrylate emulsion stabilized by silanized nanocrystalline cellulose as a sustainable paper coating for enhanced water vapor barrier," *J Colloid Interface Sci*, vol. 610, pp. 1043–1056, 2022.

[82] H. Khanjanzadeh *et al.*, “Surface chemical functionalization of cellulose nanocrystals by 3-aminopropyltriethoxysilane,” *Int J Biol Macromol*, vol. 106, pp. 1288–1296, 2018.

[83] E. Robles, L. Csóka, and J. Labidi, “Effect of reaction conditions on the surface modification of cellulose nanofibrils with aminopropyl triethoxysilane,” *Coatings*, vol. 8, no. 4, 2018.

[84] Q. Chen, Y. Shi, G. Chen, and M. Cai, “Enhanced mechanical and hydrophobic properties of composite cassava starch films with stearic acid modified MCC (microcrystalline cellulose)/NCC (nanocellulose) as strength agent,” *Int J Biol Macromol*, vol. 142, pp. 846–854, 2020.

[85] J. Lu *et al.*, “Evalution of surface activity of hydrophobic modified nanocrystalline cellulose,” *Cellulose*, vol. 27, no. 16, pp. 9299–9309, 2020.

[86] M. Nurul, A. M. Taib, T. S. Yee, and M. H. Hussin, “Modication on nanocellulose extracted from kenaf (Hibiscus cannabinus) with 3-aminopropyltriethoxysilane for thermal stability in poly (vinyl alcohol) thin lm composites,” 2022.

[87] R. M. Neves, H. L. Ornaghi, A. J. Zattera, and S. C. Amico, “The influence of silane surface modification on microcrystalline cellulose characteristics,” *Carbohydr Polym*, vol. 230, 2020.

[88] H. Zhang, J. Lu, J. Lang, N. Wang, X. Wang, and P. Lan, “Preparation and thermostability of hydrophobic modified nanocrystalline cellulose,” *Nord Pulp Paper Res J*, vol. 36, no. 1, pp. 157–165, 2021.

[89] S. Sharma, A. A. Singh, A. Majumdar, and B. S. Butola, “Tailoring the mechanical and thermal properties of polylactic acid-based bionanocomposite films using halloysite nanotubes and polyethylene glycol by solvent casting process,” *J Mater Sci*, vol. 54, no. 12, pp. 8971–8983, 2019.

[90] K. Jin, Y. Tang, X. Zhu, and Y. Zhou, “Polylactic acid based biocomposite films reinforced with silanized nanocrystalline cellulose,” *Int J Biol Macromol*, vol. 162, pp. 1109–1117, 2020.

[91] M. P. Arrieta, E. Fortunati, F. Dominici, J. López, and J. M. Kenny, “Bionanocomposite films based on plasticized PLA-PHB/cellulose nanocrystal blends,” *Carbohydr Polym*, vol. 121, pp. 265–275, 2015.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. B.Çağdaş, E.Aydın, O.Sazcı, A.B. Hazar, "Beyaz Eşya Endüstrisinde Kullanıma Uygun Özelliklere Sahip Modifiye Edilmiş Selüloz Nanokristal Katkılı Polilaktik Asit (PLA) Kompozitlerin Üretimi" 9. Uluslararası Mühendislik ve Teknoloji Yönetimi Kongresi, 2023.

Projeler

1. Beyaz Eşya Endüstrisinde Kullanıma Uygun Özelliklere Sahip Modifiye Edilmiş Selüloz Nanokristal Katkılı Polilaktik Asit (PLA) Kompozitlerin Üretimi, FYL-2021-4794, Prof.Dr. Afife Binnaz HAZAR (yürütücü), Berkay ÇAĞDAŞ (araştırmacı)