



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**PERLİT KATKILI POLİ(LAKTİK ASİT) KOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DENİZ YILMAZ SAVCI

DANIŞMAN: DOÇ. DR. HATİCE AYLİN KARAHAN TOPRAKÇI

**YALOVA
TEMMUZ 2023**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

PERLİT KATKILI POLİ(LAKTİK ASİT) KOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DENİZ YILMAZ SAVCI
205101001

DANIŞMAN: DOÇ. DR. HATİCE AYLİN KARAHAN

YALOVA
TEMMUZ 2023

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez/Proje Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım “PERLİT KATKILI POLİ(LAKTİK ASİT) KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Deniz YILMAZ SAVCI



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, akademik anlamda bana her zaman destek olan ve doğru yolu gösteren sayın danışman hocam Doç. Dr. Hatice Aylin KARAHAN TOPRAKÇI'ya teşekkür ederim. Her zaman yanımda oldukları ve benden desteklerini hiçbir zaman esirgemedikleri için aileme teşekkür ederim.

Bu tez çalışması desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No: 2023/BAP/0007) teşekkür ederim.

Temmuz – 2023

Deniz YILMAZ SAVCI





İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
PERLİT KATKILI POLİ(LAKTİK ASİT) KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU	xiii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
1. GİRİŞ	1
2. PLASTİKLEŞTİRME	3
3. POLİ (LAKTİK ASİT) (PLA)	7
4. PLA'NIN PLASTİKLEŞTİRİLMESİ	9
5. PERLİT	15
6. PLA/ PERLİT KOMPOZİTLERİ	17
7. MATERYAL VE METOD	21
7.1. Materyaller	21
7.2. Metodlar	22
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	25
8.1. Morfolojik Analiz	25
8.2. FTIR Analizi	26
8.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	27
8.4. Mekanik Analiz	28
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	31
KAYNAKLAR	33
ÖZGEÇMİŞ	37
TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER	37



SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

Cm : Santimetre

KISALTMALAR

ATBC	: Asetil Tribütil Sitrat
CPLA	: Dökme Filmler
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spectroskopisi
HepG2	: Karaciğer Hücresi
MMT	: Montmorillonit
Pe	: Perlit
PLA	: Poli(Laktik Asit)
pPLA	: Plastikleştirilmiş Poli(Laktik Asit)
TA	: Triasetin
TBC	: Tributil Sitrat
T _g	: Camı Geçiş Sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik Analiz
T _m	: Erime Sıcaklığı
TPLA	: Termal İşleme Maruz Bırakılan Filmler
PEG	: Polietilen Glikol
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
XRD	: X Işını Difraksiyonu



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 7.1. Numune kodları ve içerikleri	22
Çizelge 8.1. PLA, Pe, Pe/PLA ve Pe/pPLA numunelerinin termal bozunma davranışı	28
Çizelge 8.2. Mekanik analiz sonuçları	30



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. PLA'nın polimerizasyon yöntemleri	8
Şekil 5.1. Perlitin farklı boyutları.....	15
Şekil 6.1. PLA/MMT ve PLA/perlit kompozitlerin XRD grafikleri	17
Şekil 6.2. Eriyikten hazırlanan a) PLA b) PLA/MMT c) PLA/perlit SEM görüntüleri	18
Şekil 6.3. Çözeltiden hazırlanan PLA/perlit kompozitlerinin görüntüleri a) tip 1 and b) tip 2.....	18
Şekil 6.4. Eriyikten hazırlanan kompozitlerin ağırlıkça inorganik oran değişimine göre Tg değerleri.....	19
Şekil 6.5. Numune içerik ve özellikleri.....	20
Şekil 6.6. Numune içerik, ısı ve yapısal özellikleri	20
Şekil 6.7. Numunelere ait TGA sonuçları.....	20
Şekil 7.1. Perlitin parçacık dağılım histogramı ve optik mikroskop görüntüsü.....	21
Şekil 7.2. PLA/Perlit ve pPLA/Perlit karışımlarının kurutma öncesi halleri.....	23
Şekil 7.3. Kurutma sonrası PLA/Perlit ve pPLA/Perlit	23
Şekil 8.1. a) PLA b) 95/5 PLA/Perlit c) 90/10 PLA/Perlit d) 85/15 PLA/Perlit e)80/20 PLA/Perlit	25
Şekil 8.2. a) pPLA b) 95/5 pPLA/Perlit c) 90/10 pPLA/Perlit d) 85/15 pPLA/Perlit e) 80/20 pPLA/Perlit.....	25
Şekil 8.3. PLA, Perlit, pPLA, 20Pe/80pPLA ve 20Pe/80PLA FTIR analiz sonuçları	26
Şekil 8.4. Numunelerin TGA grafiği.....	27
Şekil 8.5. Gliserolün plastikleştirici olarak zincir arasındaki temsili gösterimi	29



PERLİT KATKILI POLİ(LAKTİK ASİT) KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Son yıllarda dünyanın dengesi açısından önem taşıyan ekolojik kirliliklerin iklim değişikliği olarak hissedilebilir boyutlara ulaşması insanlığı çevre dostu, sürdürülebilir hammadde ve proseslere yönlendirmektedir. Dünyada en çok kullanılan hammaddelerden birisi olan polimerlerin geri dönüştürülebilir veya doğada kısa sürede parçalanabilir olmaları doğaya verilen zararı ciddi şekilde azaltacağı için tüketicilerden gelen talep doğrultusunda üreticiler bu tür ürünlerin geliştirilmesine ilişkin girişimlerde bulunmaktadır.

Piyasada en çok tüketilen biyobozunur polimerlerden olan poli(laktik asit) (PLA) bilimsel arenada da en çok araştırılan biyopolimerlerdendir. PLA enjeksiyon, ekstrüzyon gibi tekniklerle plastik parça, film veya lif gibi farklı formlarda ürünün geliştirilmesinde kullanılabilmektedir. PLA doğa dostu bir polimer olmasına rağmen, rijit yapısı nedeniyle özellikle film üretiminde çeşitli sorunlar yaşanmaktadır. Bu dezavantajı minimize etmek için PLA karışımlarının hazırlanması veya PLA'nın plastikleştirilmesi en çok tercih edilen yöntemlerdendir.

Perlit, yüksek oranda su içeriğine sahip, amorf volkanik silika esaslı doğal bir mineraldir. Alüminosilikat yapı, ısıya maruz kaldığında yapısındaki suyun uzaklaşması sayesinde genişlemekte ve yoğunluğu azalmaktadır. Ülkemizde perlit yataklarının bulunması bu ürünü daha sürdürülebilir kılmaktadır. Farklı boyutlarda üretebilen perlit gıdadan inşaata, ziraattan polimere kadar farklı endüstrilerde kullanılabilmektedir.

Bu çalışmanın amacı esnekliği artırılmış, sürdürülebilir doğal malzemelerle üretilmiş PLA kompozit üretilmesi ve karakterize edilmesidir. Bu kapsamda doğal bir katkı malzemesi olan perlit kullanarak gliserol ile plastikleştirilmiş PLA ve plastikleştirilmemiş PLA ile kompozitler hazırlanmış ve bunların morfolojik, ısıl ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Poli(laktik asit) (PLA), Plastikleştirme, Plastikleştirilmiş PLA (pPLA), Perlit, Polimer kompozitler



PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PERLITE FILLED POLY(LACTIC ACID) COMPOSITES

ABSTRACT

In recent years, ecological pollution, which is important for the balance of the world, has reached palpable dimensions as climate change, leading humanity to environmentally friendly, sustainable raw materials and processes. Since the fact that polymers, one of the most widely used raw materials in the world, can be recycled or degraded in nature in a short time can significantly reduce the damage to nature, manufacturers are taking initiatives to develop such products in line with the demand from consumers.

Poly(lactic acid) (PLA), one of the most consumed biodegradable polymers in the market, is also one of the most researched biopolymers in the scientific arena. PLA can be used in the development of products in different forms such as plastic parts, films or fibers by techniques such as injection and extrusion. Although PLA is an environmentally friendly polymer, there are various problems especially in film production due to its rigid structure. To minimize this disadvantage, the preparation of PLA blends or plasticization of PLA are the most preferred methods.

Perlite is a natural mineral based on amorphous volcanic silica with high water content. When exposed to heat, the aluminosilicate structure expands and its density decreases due to the removal of water in its structure. The presence of perlite deposits in our country makes this product more sustainable. Perlite, which can be produced in different sizes, can be used in different industries from food to construction, agriculture to polymers.

The aim of this study is to produce and characterize PLA composites with increased flexibility and produced with sustainable natural materials. In this context, glycerol-plasticized PLA and unplasticized PLA composites were prepared using perlite, a natural additive, and their morphological, thermal, and mechanical properties were investigated.

Keywords: Poly(lactic acid) (PLA), Plasticization, Plasticized PLA (pPLA), Perlite, Polymer composites



1. GİRİŞ

Dünya ekosistemi canlı cansız birçok bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler birbirine direkt veya dolaylı şekilde bağlı ve/veya bağımlı oldukları için etkileşim halindedir ve ekosistemin dengesi bunların devamlılığına bağlıdır. Temelde ekosistemin kendi devamlılığını sağlaması noktasında karşımıza çıkan sürdürülebilirlik kavramı, ekolojik dengenin bozulmaması için mevcut olan kaynak ve imkanların israf edilmeden optimum şekilde kullanılması ve gelecek nesillere yeterli olacak şekilde aktarılması olarak tanımlanabilmektedir. Bu kapsamda üretim, tüketim, ekonomik denge sağlanacak hem de doğa ve doğal kaynaklar bir sonraki nesillere daimî olacak bir şekilde, toplumsal dengeler gözetilerek aktarılmalıdır. Yani mühendislik açısından sürdürülebilirliğin dengesi ekolojik, ekonomik ve toplumsal olmak üzere üç temel kriterle değerlendirilmektedir. Mesela çok ekolojik bir yöntem, ekonomik olmadığı için kullanılmayabilir. Benzer şekilde çok ekonomik olan bir malzeme ekolojik olmadığı için tercih edilmeyebilir veya hem ekolojik hem de ekonomik olan bir işlem toplumsal normlarla çelişiyorsa kabul görmeyebilir. Bu yüzden sürdürülebilir mühendislik kapsamında özellikle malzeme teknolojilerinde geliştirilen ürünlerin hem ekonomik hem ekolojik olması hem de toplumsal fayda sağlaması her geçen gün önem kazanmaktadır [1].

Polimer malzeme mühendisliği kapsamında sürdürülebilir ürün geliştirme aşamasında ilk karşımıza çıkan aşama malzemelerin sürdürülebilir olmasıdır. Günümüzde yüzde yüz sürdürülebilir hammaddelerden üretilen ürün sayısı oldukça azdır. Yapılan bu çalışmanın en önemli amacı sürdürülebilir malzemelerin geliştirilmesidir. Sürdürülebilir malzeme, hammaddesi sürdürülebilir olan doğal veya sentetik malzemelerden elde edilmektedir. Çalışmada kullanılan PLA polimeri sürdürülebilir bir tarım ürünü olan mısırdan elde edilmekte, perlit (Pe) yer altından çıkarılan bir mineraldir, gliserol ise biyolojik tekniklerle üretilen, biyobozunur ve gıdalarda da kullanılan yenilebilir saflıkta bulunabilen bir malzemedir [1],[2],[3],[4].

Pe/PLA kompozitler incelendiğinde karşımıza çok az çalışma çıkmaktadır. Bu çalışmaların birinde yerinde polimerizasyon ile Pe/PLA kompozitleri hazırlanmış (REF), bir diğesinde ise Pe/PLA kompozitleri hazırlanmıştır. Mevcut literatürden de anlaşıldığı gibi daha önce plastikleştirilmiş PLA (pPLA) ve plastikleştirilmemiş PLA ile hazırlanan perlit içeren kompozitlerin özellikleri incelenmemiştir. Bu çalışmada,

Pe/pPLA, Pe/PLA kompozitler hazırlanmış ve bunların morfolojik, ısı ve mekanik özellikleri incelenmiştir.



2. PLASTİKLEŞTİRME

Plastikleştiriciler, polimerin camlaşma noktasının düşürülüp daha kolay bir şekilde işlenebilmesini sağlayan ve nihai ürünün esnekliğini artıran malzemelerdir. Plastikleştiriciler kimyasal yapılarına göre Fitalatlar, sebakatlar, fosfatlar ve epoksiler vb. fonksiyonel gruplarına göre sınıflandırılmaktadır. Her grubun kimyasal özellikleri farklı olduğu için; polarite, moleküler ağırlık, zincir uzunluğu ve lineerlik, viskozite vb. gibi plastikleştirici özellikleri kullanılarak nihai ürün özelliklerinin ayarlanması için kullanılmaktadır. Plastikleştirme işleminin etkinliği, plastikleştiricinin polimerin içinde homojen bir şekilde dispers edilmesine ve diğer bileşenlerle etkileşim halinde olmasına bağlıdır [5],[6],[7],[8].

Plastikleştirici malzemenin oranına bağlı olarak temelde plastikleştirme ve antiplastikleştirme olarak adlandırılan iki durum söz konusudur. Antiplastikleştirmede genellikle düşük oranda plastikleştirici kullanılmakta ve makromolekül zincirlerin hareketleri sınırlandırılmaktadır. Bu durumda kopma dayanımı, elastik modül, sertlik, kırılma dayanımı artmaktadır. Plastikleştirme ise plastikleştirici malzemelerin uygun oranlarda polimer ile karıştırılıp, ısıtılarak polimerin yapısındaki makromolekül zincirlerin arasına girip, polimerik ürünün esnekliğinin artırılması işlemidir [5],[6],[7],[8] .

Son yıllardaki çevresel kaygılar plastikleştiricilerin yenilenebilir, sürdürülebilir, doğal kaynaklardan elde edilmesi, ürünün performansını etkilemeden kullanım ömrü sonunda biyobozunur olması, fitalat içermemesi gibi gereksinimleri gündeme getirmektedir. Kullanılan plastikleştiricinin yapısına ve özelliklerine göre performansı değişse de plastikleştirme prosesi sırasında, polimerin yapısında ve işlem sonunda elde edilen nihai üründe meydana gelen değişiklikler aşağıdaki şekilde özetlenebilir [5],[6],[7],[8] :

Polimerin yapısında meydana gelen değişimler: Plastikleştiricinin polimerin amorf bölgelerindeki makromolekül zincirlerinin arasına girmesi ile [5],[6],[7],[8] :

- Polimerin camsı geçiş sıcaklığının (T_g) düşmesi,
- Jelleşme ve füzyon sıcaklıklarının düşmesi,
- Erime noktasının düşmesi,

- Eriyik viskozitesinin düşmesi,
- Eriyik akış indeksinin artması.

İşleme sırasındaki değişimler: Polimerin yapısında meydana gelen (yukarıda belirtilen) değişimlere bağlı olarak [5],[6],[7],[8] :

- Eriyik viskozitesinin düşmesi ve eriyik akışının artmasına bağlı olarak işlenebilirliğin kolaylaşması (işleme sıcaklığının ve basıncının azalması vb.),
- Baskı, kaplama, laminasyon, gibi proseslerde malzemenin substrata adhezyonun artırması,
- Sürtünmenin azalması, kayganlığın artması,
- Karıştırma süresinin azalması,
- Ön karıştırmada katkıların polimerle karıştırılmadan önce katkı malzemeleri ile karıştırılması ile katkı-polimer etkileşiminin ve karışma etkinliğinin artması,

Nihai ürün özelliklerindeki değişimler: Polimerin yapısındaki değişimler ve işleme performansındaki iyileşmelere bağlı olarak [5],[6],[7],[8] :

- Esnekliğinin artması,
- Kopma uzamasının artması,
- Kopma dayanımının azalması,
- Elastik modülünün azalması,
- Kırılma dayanımının azalması,
- Darbe dayanımının artması,
- Yırtılma dayanımının artması,
- Polimerin Tg'nin düşmesi sebebiyle ürünün kullanılabilir sıcaklık aralığının ve düşük sıcaklıklardaki performansının artması,

Plastikleştirme işleminin gerçekleşmesinde kullanılan üç temel teori vardır. Bunlar kaydırıcı teori, jel teorisi ve serbest hacim teorisidir. Bunlardan kaydırıcı ve jel teorileri polimerlerin plastikleşmesini açıklamaya çalışan ilk iki teoridir. Bunlardan sonra serbest hacim teorisi geliştirilmiş ve bu alana oldukça önemli katkılar sağlamıştır.

Kaydırıcı Teori: Kaydırıcı teoriye göre, plastikleştiricinin işlevi, polimer molekülleri arasındaki moleküller arası sürtünmeyi azaltmaktır. Bu teori farklı şekillerde sunulmuştur fakat hepsinin ortak noktası plastik bir parçanın esnetildiğinde makromoleküler zincirlerin birbiri üzerinden kaymasının kabulüdür. Bu durumda

plastikleştirici zincirler arasında kayganlaştırıcı görevini üstlenmekte ve kaymaya karşı makromoleküler zincirler tarafından gösterilen iç direnci azaltmaktadır [5],[6],[7],[8].

Jel Teorisi: Jel teorisi, polimerlerin rijitliğinin iç yapıdaki üç boyutlu bir bal peteği yapısından kaynaklandığını kabul etmektedir. Jel, polimer zincirleri boyunca gevşek bağlantılardan oluşmaktadır. Plastikleştirici, polimer zincirlerini seçici olarak çözerek ikincil etkileşimleri maskeleymektedir. Bu durum, başlangıçta makromoleküller arasında daha az etkileşim olmuş, daha az bağlantı noktası sağlanmış gibidir ve jelin sertliğini azaltmakta ve esnekliğin elde edilmesi için yeterlidir. Polimer zinciri ile etkileşime geçmiş plastikleştirici moleküllerin dışında, zincirler arasında polimer ile etkileşime girmemiş serbest plastikleştirici moleküller de bulunmaktadır. Bu serbest moleküller, jelin şişmesinde ve polimer makromoleküllerinin hareketini kolaylaştırmakta yani esnekliğin artırmasını sağlamaktadır [5],[6],[7],[8].

Serbest Hacim Teorisi: Serbest hacim teorisine göre plastikleştirme işlemi sonunda T_g 'nin azalması serbest hacimin artmasına dayandırılmaktadır. Boyutsal olarak polimerlere kıyasla daha düşük boyuta sahip olan plastikleştiriciler, ilk olarak amorf bölgelerdeki zincirlerle etkileşim haline geçmektedir. Bu etki sıcaklığın artması ve hacmin genişmesi ile daha belirgin olmaktadır. Serbest hacim teorisi plastikleştirmenin mekanizmalarından en önemlisidir [5],[6],[7],[8].

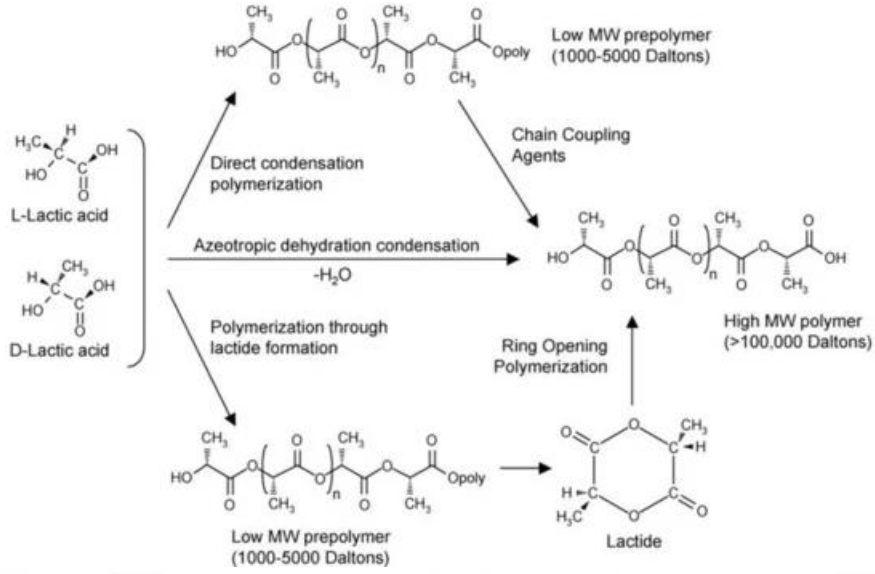
3. POLİ (LAKTİK ASİT) (PLA)

Özellikle Avrupa Birliği üye ülkelerindeki tek kullanımlık plastik ürünlere getirilen sınırlamalar PLA'nın popülaritesini artırmaktadır. Biyokütleden elde edilen biyobozunur polimerler grubuna ait olan şu anda ambalaj endüstrisinde büyük ilgi görmektedir. PLA, geleneksel polimerlere kıyasla iyi mekanik özelliklere sahiptir. Son yıllarda üretiminin artması ile fiyatında olan düşüş, PLA'nın hem ekonomik hem sosyal hem de ekolojik açıdan avantajlı hale gelmiş ve döngüsel ekonomiye uyan bir alternatif haline gelme yolunda ilerlemektedir [1]

PLA kimyasal formülü $(C_3H_4O_2)_n$ olan bir polimer olmasının yanı sıra birçok özelliğe sahiptir [2],[9],[10],[11],[12],[13],[14] :

- Mısır nişastası gibi yüzde yüz yenilebilir kaynaklardan üretilir,
- Doğal, yenilenebilir hammaddelerden üretilir,
- Sürdürülebilir bir polimerdir,
- Biyolojik olarak parçalanabilir,
- Kompostlanabilir,
- Yapısal olarak lineer alifatik termoplastik polyesterdir,
- Medikal ürünlerde kullanılabilecek düzeyde saflaştırılabilir, biyouyumludur, toksit değildir,
- Birçok endüstriyel ürün için yeterli mekanik, termal ve bariyer özelliklere sahiptir,
- Plastik parça, tüp, boru, film ve lif gibi farklı formlarda enjeksiyon ve ekstrüzyon gibi tekniklerle şekillendirilebilir.

İlk PLA 1932 yılında Dupont firması tarafından düşük yoğunluklu olarak sentezlenmiştir. Ancak bu yüksek sentez maliyeti ve kötü ürün kararlılığı dolayısıyla istenilen başarı yakalanamamıştır. 1954 yılında Dupont firması bu kez yüksek molekül ağırlığında olan versiyonunu patentini almıştır ve bu ürün daha başarılı bulunmuştur [2,15,16]. Şekil 3.1'de gösterildiği gibi üç şekilde PLA polimerizasyonu doğrudan kondenzasyon, azotropik dehidrasyon kondenzasyonu ve halka açılması yöntemleriyle gerçekleştirilebilmektedir [10]



Şekil 3.1. PLA'nın polimerizasyon yöntemleri [2]

Doğrudan kondenzasyonda iki adımlı şekilde polimerizasyon gerçekleşir. Polimerizasyonun ikinci adımında zincir büyütme ajanı kullanılarak polimerizasyon yapılmaktadır. Azotropik kondenzasyonda katalizör ve solvent altında polimerizasyon gerçekleştirilmektedir. Solvent olarak dibazik asitler ve glikoller kullanılmaktadır. Halka açılması yöntemi ise yüksek saflıktaki laktik yapısıyla beraber katalizör eklenerek katyonik, anyonik, enzimatik gibi farklı mekanizmalarla gerçekleştirilebilir [2],[14].

PLA'nın en önemli avantajları düşük enerji tüketimi ve düşük gaz emisyonuyla üretilmesidir. Biyobozunur olmasından dolayı üretimi esnasında su ve karbondioksit açığa çıkmaktadır. PLA'nın market hacmi 2022 yılında yaklaşık olarak 1.5 milyar Amerikan dolarıdır. Gelecek 10 yıl içinde ise bu pazarın yıllık en az %10 artış ile 3.5-4 milyar dolar civarında olacağı beklenmektedir. Başlıca kullanım alanları içinde ambalaj, tarım, ilaç sanayi, tekstil, elektronik, biyomedikal ve biyoteknoloji gibi endüstriler gelmektedir [11].

4. PLA’NIN PLASTİKLEŞTİRİLMESİ

PLA gerek üretiminin kolay olması gerekse farklı özelliklerde üretilebilir olması sayesinde dünyada en çok kullanılan biyopolimerlerdendir. Biyobozunur olması ve kolay işlenebilirliği PLA’nın üç boyutlu yazıcılardan, enjeksiyona, bariyer kaplamalardan, lif ve film üretimine kadar geniş bir yelpazede kullanımına sebep olmaktadır. Bu gibi avantajlarının olması yanında PLA rijit bir polimerdir ve düşük kopma uzamasına ve esnekliğe sahiptir. PLA’nın esnekliğinin artırılması için, plastikleştirme son zamanlarda en çok kullanılan yöntemdir [17]. Plastikleştirme, polimer esnekliğinin artırılmasına ek olarak Tg ve Tm’de düşmeye kristalleşme oranlarının değişmesine ve işlenebilirliği de kolaylaşmasını sağlamaktadır. Ayrıca, optik berraklık, elektriksel iletkenlik, gaz geçirgenliği, biyobozunma süresi ve mekanizması gibi diğer özellikler de modifiye edilebilmektedir. Plastikleştiriciler iç veya dış plastikleştiriciler olarak sınıflandırılabilir. İç plastikleştiriciler polimer yapısına polimerize olabilirken dış plastikleştiriciler plastikleştiriciler polimer zincirine kovalent bağlarla değil ikincil bağlarla etkileşime girmektedir. Bu plastikleştiriciler genellikle 600 g/mol’den daha düşük moleküler kütleye sahip yüksek kaynama noktalı sıvılardır. Plastikleştiricilerin polimer matrisi ile karışabilirliği ve yapı içindeki difüzyon hızı amorf bölgede kalıcılıkları için önemlidir. Migrasyon, plastikleştiricinin malzemeden çıkarılması, komşu bir gaz (buharlaşma), sıvı veya katı faza (ekstraksiyon) ekstrakte edilmesi anlamına gelmektedir ve dış plastikleştirici seçiminde veya geliştirilmesinde dikkat edilmesi gereken zorluklardan biridir. Migrasyonun fizikokimyasal mekanizması, moleküllerin katı fazlar içinde taşınması (difüzyon) ve komşu fazlar arasında paylaşılmasıdır. Plastik malzemeler genellikle sabit veya akan sıvılarla veya katı maddelerle temas etmesi halinde plastikleştiriciler dışarı sızabilir. Buna benzer bir sebeple başlayan migrasyon plastikleştirici moleküllerinin difüzyon ile yapıdan uzaklaşmasıdır. Bu nedenle, plastikleştirici düşük buhar basıncına ve polimer içinde düşük difüzyon hızına sahip olmalıdır. Plastikleştiricinin dışarı sızması, sağlık için belirgin potansiyel riskler içerdiği için, çevre ve insan sağlık açısından sorun yaratabilmektedir. PLA ayrıca biyolojik olarak parçalanabilen bir polimerdir ve kullanım ömrü sonunda kompostlama gibi işlemlerde toprağa karışmaktadır. Bu yüzden PLA’nın plastikleştirilmesinde gıda ile temas eden malzemeler için kabul edilen

plastikleştiricilerin kullanılmasına dikkat edilmelidir. Migrasyon sorunlarını azaltmak ve plastikleştiricinin kalıcılığı artırmak için, moleküllerin polimer matrisinin içindeki difüzyon hızının yavaşlatılması gerekmektedir ve bunun için polimer ile ikincil etkileşimi ve moleküler ağırlığı daha yüksek olan plasikleştiriciler kullanılabilir. Küçük moleküler yapıda olan plastikleştiriciler söz konusu olduğunda, dikkate alınan en önemli kriter moleküllerin karışabilir olması, yani polimer ile güçlü moleküller arası etkileşim göstermeleridir. Kısmi karışabilirlik durumunda, plastikleştiricinin karışabilirlik sınırı aşıldığında faz ayrımı meydana gelebilmekte ve plastikleştirici fazı ve plastikleştirilmiş polimer fazı olmak üzere farklı fazlar bulunabilmektedir. Bu da ısı özellikleri açısından iki farklı camsı geçişin gözlenmesine ve özellikle yaşlanma sırasında yüzeyde plastikleştirici damlacıklarının varlığına yol açabilmektedir. Polimerik plastikleştiriciler düşük uçuculuk ve yüksek kalıcılık avantajlarına karşın düşük karışabilirlik ve düşük verim gibi dezavantajlara sahiptir. Monomerik plastikleştiricilerle karşılaştırıldığında, zincir uç sayısı daha az olduğu için uç kaynaklı serbest hacim artma oranı daha azdır. Aynı molekül ağırlığına sahip dallanmış yapılar sisteme daha fazla serbest hacim kazandıracak için doğrusal yapılara kıyasla daha fazla esneklik sağlayabilmektedir [12]

Literatürde yapılan çalışmalarda PLA'nın plastikleştirilmesinde gliserol [17], triasetin (TA, gliserol triasetat, tributil sitrat (TBC) [17], polietilen glikol (PEG) [17], gliseril laktat, yumurta sarısı yağı [18], epoksida soya yağı [19], adipatlar [20], epoksida palm yağı [21], epoksida kauçuk tohumu yağı [22] gibi farklı malzemeler kullanılmıştır.

Grigale ve Dzene'nin yaptıkları çalışmada [17], ester ve hidroksil grupları içeren gliserol triasetat (TA), tributil sitrat (TBC), polyethylene glikol (PEG) gibi farklı düşük moleküler ağırlıklı plastikleştiricilerin PLA üzerindeki etkileri stres-gerinim özellikleri (elastikiyet modülü, gerilme mukavemeti, nihai uzama, vb.) ve biyobozunurluğu açısından araştırılmıştır. PLA kloroformda çözülmüş, dökme filmler üretilmiş (CPLA) ve bunun ardından bir grup da termal işleme maruz bırakılmıştır (TPLA). Yapılan termal sonunda CPLA'nın neredeyse tamamen amorf olduğu, TPLA'nın ise yüksek oranda kristal olduğu bulunmuştur. TPLA yaklaşık üç kat daha küçük modül değeri ve 30 kattan fazla kopma uzamasına sahiptir. Plastikleştirme, CPLA'nın deforme olma kapasitesini önemli derecede artırmıştır ve plastikleştirici oranının artması ile bu durum daha belirgin olmuş ve kopma dayanımı ve elastik

modül düşmüştür. Yapılan çalışma sonunda PLA ile daha benzer molekül yapısına sahip TA'nın en verimli plastikleştirici olduğu ortaya çıkmıştır. Ayrıca plastikleştiricilerin fosfat tampon çözeltisinde ve toprakta CPLA'nın bozunma sürecini kolaylaştırdığı rapor edilmiştir [17].

Ljungberg ve Wessle'n PLA'nın plastikleştirilmesi amacıyla TBC ve dietil bishidroksimetil malonat (DBM) esaslı monomerik ve oligomerik plastikleştiricilerle işlenmiştir. Ağırlıkça %15 plastikleştirici, %85 PLA ekstruderde 180-220°C'de karıştırılmış ve plastikleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Filmler 200°C'de hot preste elde edilmiştir. Kullanılan plastikleştiricinin PLA'ya olan etkilerini incelemek için, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), dinamik mekanik analiz (DMA), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve çekme testi yapılmıştır. TBC ve DBM gibi monomerik plastikleştiriciler PLA'nın Tg'sini büyük ölçüde azaltmıştır, ancak hızlı soğuk kristalleşme PLA'daki amorf alanların boyutunda bir azalmaya neden olduğundan karışımlar zaman içinde morfolojik stabilite göstermemiştir. Bunun sonucunda kristalinitedeki artış, PLA-plastikleştirici etkileşimini azaltmış ve plastikleştiricinin migrasyonu artmıştır. Oligoesterleri ve oligoesteramidleri sentezleyerek plastikleştiricilerin moleküler ağırlığının artırılması ile, monomerik plastikleştiricilerden biraz daha yüksek Tg değerleri elde edilmiştir. Yapılan çalışma sonunda PLA ile uyumluluk, oligomerlerin molekül ağırlığına ve PLA-polar grup etkileşimine bağlanmıştır. Malzemelerin ortam sıcaklığında yaşlandırılması, daha yüksek moleküler ağırlık ve PLA ile polar etkileşimlerin bir sonucu olarak, oligomerlerle plastikleştirilen filmlerin morfolojik stabilitesinin yanı sıra artan esnekliği korunabileceğini ortaya çıkarmıştır [23]

Courgneau ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, plastikleştirici olarak asetil tributil sitrat (ATBC) ve PEG kullanmışlardır. Plastikleştirici oranı ağırlıkça %2,5-17 arasında değiştirilmiş ve eriyikten karıştırma ile plastikleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. PEG kullanılması durumunda, ağırlıkça %5'ten daha yüksek plastikleştirici içerikleri için faz ayrımı gözlemlenmiştir. PEG'nin aksine, ATBC'de ağırlıkça %17'ye kadar plastikleştiricinin faz ayrımının olmaması PLA ve ATBC'nin daha iyi bir şekilde karışabilirliğini doğrulamıştır ATBC'nin ağırlıkça %13'üne ve daha yüksek olan oranlarda, kopma uzamasında önemli bir gelişme sağlamış ve bu değer %300'ün üzerine çıkmıştır. Mekanik özellikleri, özellikle esnekliği iyileştirmek için PLA'nın

plastikleştirmesi gerekli iken, plastikleştirme PLA filmlerin bariyer özelliklerinde genellikle azalmaya neden olmaktadır. PEG ve ATBC'nin PLA'nın bariyer özelliklerine olan etkisi, helyum, oksijen ve su buharı gibi gazlarla incelenmiştir. Saf numune ile karşılaştırıldığında, ağırlıkça %17'ye kadar ATBC içeren filmin helyuma karşı bariyer özellikleri korunmuştur. Aynı numune için, oksijen geçirgenlik katsayısı ve su buharı iletim hızı iki katına çıkarken, PEG ile plastikleştirilmiş numunelerde beş kat artmıştır. Bu durum, büyük olasılıkla, PEG fazında oksijen ve suyun artan çözünürlüğünden kaynaklanmaktadır [24]

Petchwattana ve arkadaşları yaptıkları çalışmada PLA ile farklı moleküler boyuta sahip dört plastikleştirici kullanmışlardır. Bu plastikleştiriciler gliserol, tributirin, trilaurin ve tristearindir. Bunların içinde tributirin PLA için en uygun plastikleştirici olarak belirlenmiştir. Ağırlıkça %10 tributirin ilave edilmesiyle kopma uzamasını ve darbe mukavemetini sırasıyla yaklaşık on ve üç kat arttırdığı belirtilmiştir. Ayrıca morfoloji analizinde gliserol, trilaurin ve tristearin ile plastikleştirilen PLA'nın bazı faz ayrımlarını gösterirken, tributirinin kullanılan numnede daha homojen bir morfoloji gözlenmiştir. Dinamik yük altında gliserol ve tributyrin kullanıldığında 10-40 °C civarında E' düşüşü ve tanδ pikinde bazı kaymalar gözlenmiştir. DSC analizinde geçiş sıcaklıklarında bazı önemli kaymalar gözlenirken, kristalinitenin arttığı bildirilmiştir. Ayrıca karışımların ısıl bozulma sıcaklıklarının çok değişmediği, 2–3°C gibi küçük bir aralıkta dalgalandığı ve bu ürünlerinin 60 °C'nin üzerinde kullanımının uygun olmadığı belirtilmiştir [25]

Halloran ve arkadaşları, PLA'nın plastikleştirilmesi amacıyla biyo kaynaklı gliserol, süksinik anhidrit ve değişen zincir uzunluklarında alkoller kullanarak biyo kaynaklı plastikleştiriciler üzerine çalışmışlardır. Çalışmada kullanılan malzemelerin kimyasal yapısının plastikleştirme performansına, migrasyona, karışım morfolojisine ve toksisite üzerindeki etkileri değerlendirilmiş ve ticari bir plastikleştirici olan asetil tributil sitrat ile karşılaştırılmıştır. Plastikleştirici/PLA karışımları, ince filmler üretmek için hem eriyikten hem de çözeltiden dökme teknikleriyle hazırlanmıştır. Ağırlıkça %20'lik gliserol oranında, saf PLA'ya (%6 uzama) göre gliserol plastikleştiricilere sahip filmlerde %435'e kadar uzama gözlemlenirken, Tg'ler saf PLA'nın Tg'sine kıyasla 45 °C'ye kadar azalmıştır (Tg ~ 60 °C).Taramalı elektron mikroskobu ile değerlendirilen faz morfolojileri, plastikleştiricilerin PLA matrisine iyi

bir şekilde karıştığını göstermiştir. Plastikleştirilmiş karışımların migrasyon davranışı, farklı gıda benzerlerinde değerlendirilmiş ve dallı veya daha uzun alkil zincirlerinden oluşan plastikleştiricilerin, kısa alkil zincirli olanlara kıyasla iki-altı kat daha düşük oranda olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, plastikleştiricilerin toksik olmadığı ve bir in vitro memeli hücre analizinde 7 günlük bir süre boyunca HepG2 hücre canlılığını etkilemediği gösterilmiştir [26].

Yuan ve arkadaşları, gliserolün laktik asit ile esterifikasyonu, ile gliseril laktatı elde etmişler ve bunu PLA'nın plastikleştirilmesinde kullanmışlardır. Plastikleştirme performansını detaylandırmak için plastikleştirilmiş PLA'nın yapısal, morfolojik, termal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar, gliseril laktat ile plastikleştirilen PLA'nın daha düşük bir Tg ve daha iyi bir sünekliğe sahip olduğunu göstermektedir. Artan plastikleştirici içeriği ile PLA'nın kristalliliğinin de arttığı bildirilmiştir. Kopma uzaması %380'e ulaşmış ve darbe dayanımı, saf PLA'nınkinin 1,7 katına çıkmıştır. Aynı zamanda, migrasyon hızı ölçümleri, gliseril laktatın, gliserol ve sitrat esterleri ile karşılaştırıldığında, yüzeye doğru nispeten daha düşük migrasyon sergilediğini göstermiştir [27].



5. PERLİT

Perlit camsı yapıda ısıtıldığında hacmi genişleyen (20-30 kat) volkanik bir kayadır. Perlitin düşük yoğunluğu, düşük termal iletkenliği, kimyasallarla etkileşime girmeyen, yüksek yüzey alanlı ve yüksek ses absorpsiyonundan dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Rengi transparan griden siyaha kadar değişebilmektedir. Yapısında yüzde 2 ve 5 aralığında yüksek su içeriği bulunmaktadır. Perlitin bildirilen ilk kullanımı 1800 yıllarında başlamıştır. Ancak 2300 yıl önceden beride kullanılmış olabildiği düşünülmektedir. Perlit üretiminin büyük bir kısmı on ülkeye yayılmıştır. Bu ülkeler sırasıyla Yunanistan, Çin, İran, Türkiye, ABD, Japonya, Macaristan, İtalya, Rusya ve Ukrayna'dır [28]

Perlit üretim prosesi, maden ocağında patlama ve parçalama işleminden sonra cevher işleme tesisine gönderilir. Tesiste kırma, kurutma, öğütme, eleme ve boyutlandırma işlemi yapılır. Cevher zenginleştirme işlemi sırasında diğer madenlerdeki ürünlere göre nispeten daha az çevresel etkiye sebep olur. Fırınlama işleminden sonra perlit renk ve özelliklerine göre sınıflandırılır. Perlit yapı sektöründe ızalasyon özelliklerinden dolayı yalıtım malzemesi olarak, boya ve plastik malzemelerde dolgu meteryali olarak, tarım sektöründe bitki kültürü olarak ve filtre uygulamalarında kullanılır [28].



Şekil 5.1. Perlitin farklı boyutları

Şekil 5.1’de verilen kaba perlit yeraltından çıkarıldığı halini ifade ederken orta ince ve ekstra ince perlitler genişleme sonrası olan halini ifade etmektedir. İnce ve ekstra ince olanlar öğütme ve eleme işlemlerine tabi tutulmaktadır. Perlit kimyasal yapısında temel olarak silisyum oksit ve alüminyum oksit bulunur. Bunlara ek olarak farklı metallerde alabilir. Potasyum, demir oksit, magnezyum gibi metallerde ana yapıda bulunmaktadır. Bu temel yapı yer altında oluşma koşullarına, süresine ve maruz

kaldığı diğer etkilere göre değişebilmektedir. Ülkemizde çıkarılan perlitin içeriği yapılan araştırmalar sonunda yaklaşık olarak şu şekilde belirlenmiştir:

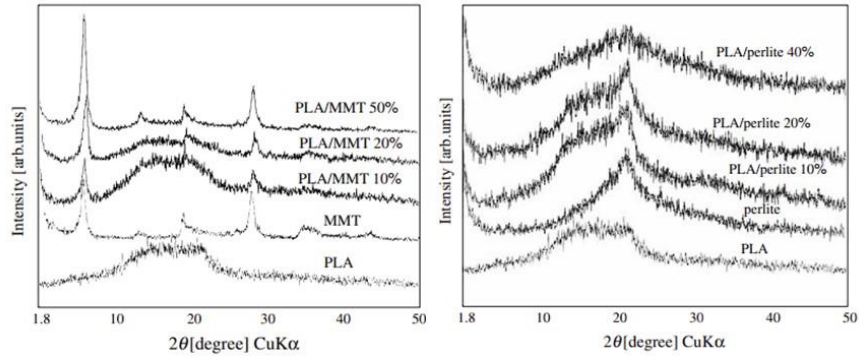
%71-75 SiO₂, %12.5-18 Al₂O₃, %2,9-4 Na₂O, %4-5 K₂O, %0.1-1.5 Fe₂O₃, %0.03-0.5 MgO, % 0.5-2 CaO, %4.1 sıcaklık etkisi ile kayıp[28],[29],[30].



6. PLA/ PERLİT KOMPOZİTLERİ

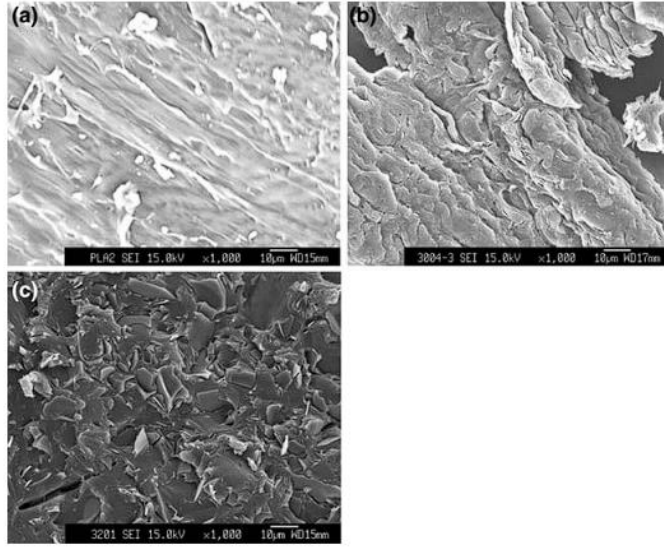
Literatür incelendiğinde PLA kompozitlere ve perlit katkılı kompozitlere ilişkin geniş bir literatür mevcutken perlit katkılı PLA kompozitlere ilişkin çok sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmalardan birisinde perlit (Pe) ve montmorillonit (MMT) katkı malzemeleri olarak kullanılmış ve PLA kompozitlerin performansları karşılaştırılmıştır[31]. Bir diğer çalışmada ise Eğri, mikro perlit ve laktik asit kullanarak yerinde polimerizasyonla kompozitler hazırlanmış ve karakterize etmiştir[32]. Bu çalışmalara ilişkin detaylar aşağıda verilmektedir.

Tian ve Tagaya yaptıkları çalışmada PLA/MMT ve PLA/perlit kompozitleri eriyikten ve çözeltiden olmak üzere iki şekilde hazırlanmış ve kompozitin içeriğindeki organik ve inorganik oranının kompozitin özelliklerine olan etkilerini karşılaştırmışlardır. Materyallerin termal kararlılığı termal gravimetrik analiz (TGA) ve DSC ile değerlendirilmiş ve SEM ile morfoloji, dinamik mekanik özellikleri DMA ile değerlendirilmiştir. Yapısal analiz ise X Işını Difraktometresi (XRD) ile yapılmıştır [31].



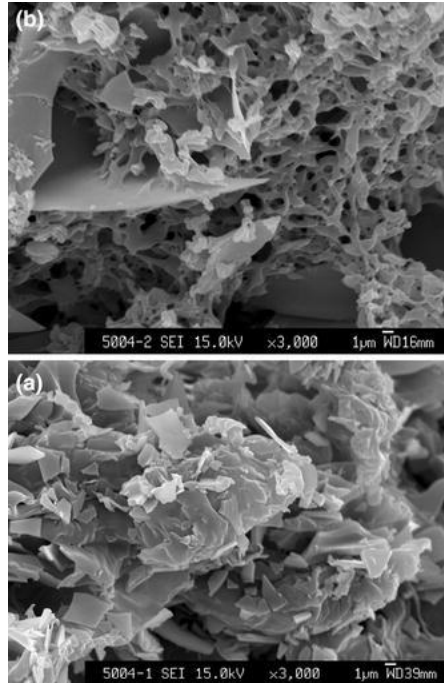
Şekil 6.1. PLA/MMT ve PLA/perlit kompozitlerin XRD grafikleri [31]

Şekil 6.1'deki PLA/MMT ve PLA/perlit kompozitlerine ait XRD paternleri verilmektedir. MMT'de gözlenen 7.5° civarındaki pik PLA/MMT kompozitlerinde de gözlenmiştir. PLA/perlit kompozitlerinde de benzer şekilde perlitte gözlenen 20° civarındaki pik gözlenmiştir [31].



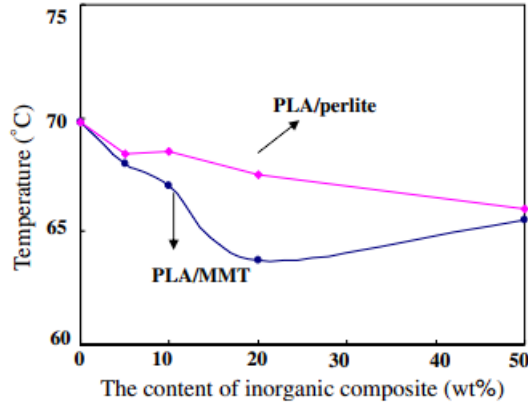
Şekil 6.2. Eriyikten hazırlanan a) PLA b) PLA/MMT c) PLA/perlit SEM görüntüleri [31]

Şekil 6.2’de eriyikten elde edilen PLA ve kompozitlerinin SEM görüntüleri görülmektedir. PLA ve PLA/MMT kompoziti benzer şekilde gözükmemektedir. PLA/Perlit kompoziti ise PLA içerisinde dağılmış olarak gözükmemektedir [31].



Şekil 6.3. Çözeltiden hazırlanan PLA/perlit kompozitlerinin görüntüleri a) tip 1 and b) tip 2 [31]

Şekil 6.3’de çözeltiden hazırlanan PLA/perlit kompozitlerin görüntüleri verilmektedir. Perlitin PLA matris içinde dağıldığı gözlenmiştir [31].



Şekil 6.4. Eriyikten hazırlanan kompozitlerin ağırlıkça inorganik oran değişimine göre Tg değerleri [31]

Şekil 6.4’de eriyikten hazırlanan PLA/MMT ve PLA/perlit kompozitlerin dolgu konsantrasyonuna bağlı olarak Tg değerleri verilmektedir. Her iki grupta da dolgu konsantrasyonunun artması ile Tg değeri düşmüştür. Perlit içeren kompozitlerin Tg değerleri MMT içerenlere kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Son olarak mekanik testler sonucunda, inorganik bileşiğin artışı ile modülde artış gözlenmiştir. PLA/perlit kompozisyonunda PLA/MMT kompozitlere benzer mekanik özellikler gözlenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre karıştırma tekniğini, dolgu türünün ve oranının hem morfolojik hem de ısı özelliklerine etkisi olduğu görülmüştür [31]

Eğri’nin yaptığı çalışmada ise, bu çalışmada PLA’nın termal özelliklerini geliştirilmek için mikro perlit ve laktik asit kullanarak direk kondenzasyon yöntemiyle PLA kompozit yapılar sentezlemiştir. Sentezlenen polimerin molekül ağırlığı jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile kimyasal yapısı FTIR ile değerlendirilmiştir. Yapısal analiz XRD, termal analiz ise DSC ve TGA ile belirlenmiştir. Çalışmada polimerizasyon ortamına ağırlıkça % 0, 0.4, 0.8, 1.2 oranlarında perlit ve kataliz ilave edilmiştir. Numune detayları, molekül ağırlıkları ve PDI değerleri Şekil’de verilmektedir [32].

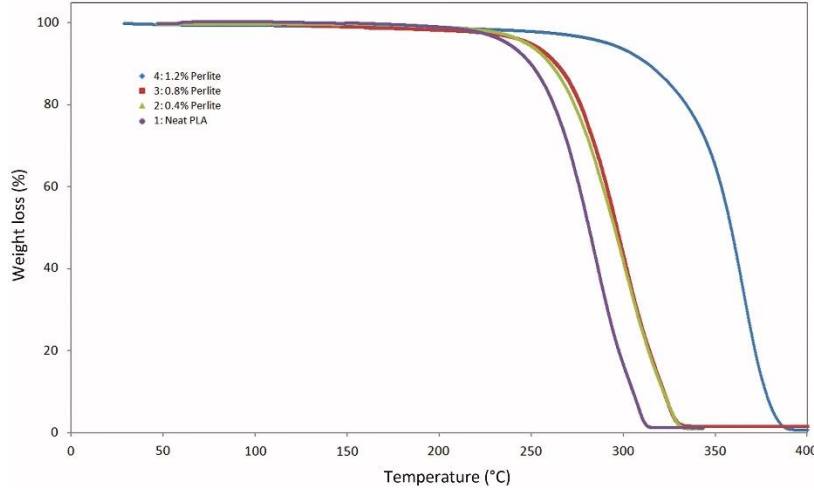
Sample No	Catalyst (Sn(Oct) ₂) % (w/w)	Perlite % (w/w)	M _n (Dalton)	M _w (Dalton)	PDI (M _w /M _n)
1	0.3	0.0	3516	11708	3.33
2	0.3	0.4	3712	12907	3.48
3	0.3	0.8	4124	15421	3.74
4	0.3	1.2	6265	18422	2.96
5	0.0	1.2	1966	5616	2.86

Şekil 6.5. Numune içerik ve özellikleri [32]

FTIR analizi sonunda, PLA'nın başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve kompozitlerde 786 cm⁻¹ ve 1020 cm⁻¹ değerlerinde perlitin içeriğindeki inorganik bileşikler gözlenmiştir. Şekil 6.6'da verildiği gibi, XRD ve DSC analizlerine göre perlit oranının artması sonucunda kristalinite ve ısı dayanımının artırdığı gözlemlenmiştir.

Sample No	Catalyst (Sn(Oct) ₂) % (w/w)	Perlite % (w/w)	T _g (°C)	T _m (°C)	T _d (°C) (at 50% weight loss)	ΔH _{melting} (J/g)	Crystallinity	
							X _{c-m} (%)	X _c (%)
1	0.3	0.0	59.7	141.4	281.1	7.9	8.48	11.7
2	0.3	0.4	59.4	142.8	295.1	28.2	30.27	31.3
3	0.3	0.8	60.1	144.6	296.2	24.9	26.70	32.5
4	0.3	1.2	59.0	148.4	358.3	31.6	33.94	38.4

Şekil 6.6. Numune içerik, ısı ve yapısal özellikleri [32]



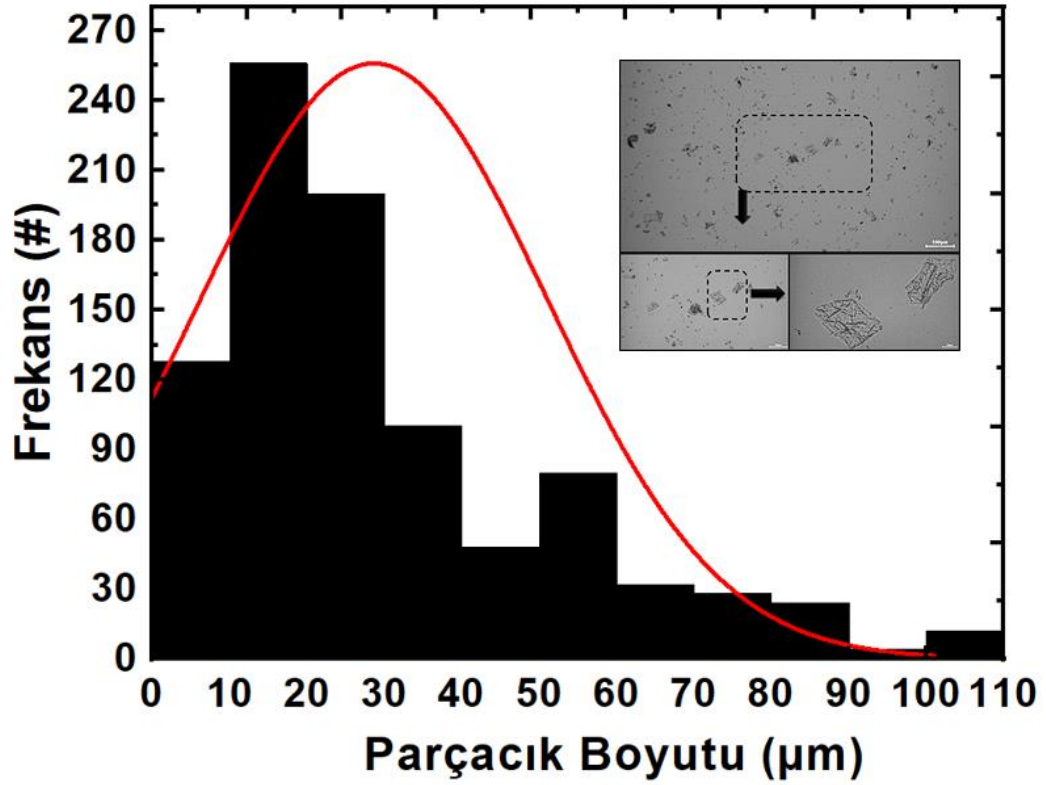
Şekil 6.7. Numunelere ait TGA sonuçları [32]

Şekil 6.7'de numunelere ait TGA sonuçları verilmektedir. Buna göre perlit oranının artması, thermal bozunma sıcaklığının artmasına sebep olmuştur. Sonuç olarak bu çalışmada yapılan incelemeler sonucunda PLA ile perlitin kullanımı kimyasal yapının oryantasyonunu artırmıştı, termal kararlılığı önemli bir ölçüde geliştirmiştir [32].

7. MATERYAL VE METOD

7.1. Materyaller

Deneyisel işlemler sırasında polimer olarak PLA, katkı malzemesi olarak perlit, çözücü olarak kloroform ve plastikleştirici olarak gliserin kullanılmıştır. PLA (96% L-laktik asit) (Luminy LX175) Total Corbion (Hollanda)'dan temin edilmiştir. Perlit, Genper Genleştirilmiş Perlit San.Ve Tic .Ltd Şti'nden temin edilmiştir. Çözeltiler hazırlanmadan önce, PLA ve perlit vakum etüvde Before 80 °C'de 1 gece kurutulmuştur.



Şekil 7.1. Perlitin parçacık dağılım histogramı ve optik mikroskop görüntüsü

Şekil 7.1'de perlitin ortalama partikül boyut dağılım histogramı verilmiştir. Elde edilen değerler, ışık mikroskobu ile görüntüsü analiz programıyla anlık olarak kaydedilerek ve kayıtlardan cetvel ile ölçülerek bulunmuştur. Daha sonra veri seti OrginLab programına girilmiş ve Şekil 7.1'deki grafik elde edilmiştir. Şekil 7.1'deki perlit numunesinden görüntüsü alınan kısım resim olarak gösterilmiştir. Grafikte parçacık boyutu 10 ile 30 mikron arasında sayısal olarak en yoğun olduğu bölge olarak

gözükmemektedir. Bulgularımıza göre 1 ile 110 mikron arasında partikül boyutu yayılmıştır ve ortalama partikül boyutu 33.59 μm 'dir.

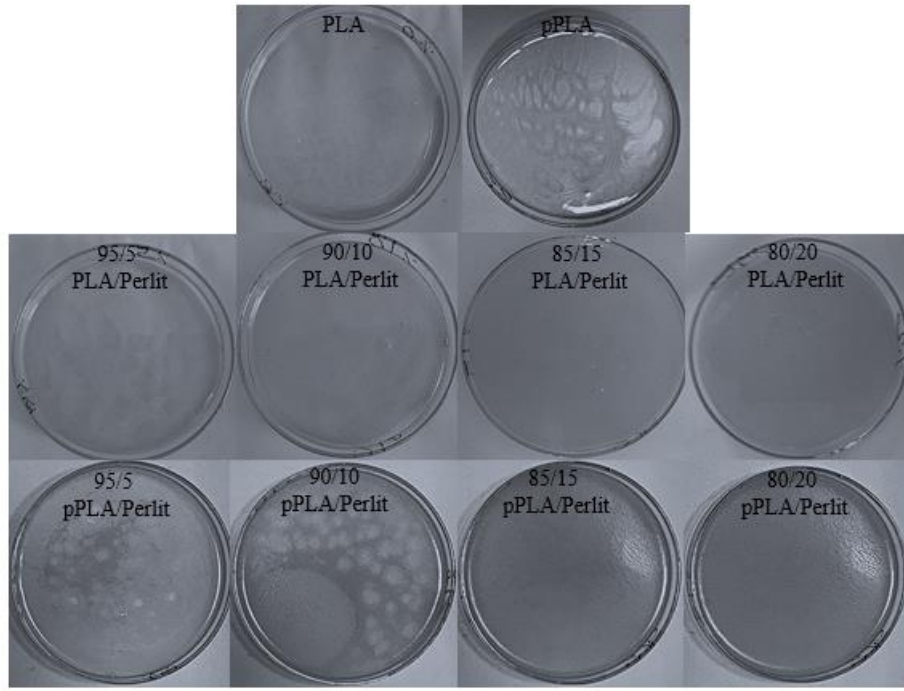
7.2. Metodlar

PLA kompozitlerin hazırlanması: Ağırlıkça %10 PLA içeren stok çözelti kloroform ile oda sıcaklığında bir gece karıştırma işlemi ile hazırlanmıştır. Perlit %5, 10, 15, 20 ve 30 olacak şekilde hassas terazide tartılmıştır ve Çizelge 6.1'deki oranlarda polimer çözeltisi ilave edilmiştir. Karıştırma işlemi Kurabo Mazerustar KK 250 marka yüksek kayma hızlı karıştırıcıda 90 saniyede hazırlanmış ve bu karışımlar ve petri kaplarına dökülmüş, 1 gün oda sıcaklığında solventin uzaklaşması beklenmiştir. Dökme numunelere ait görüntüler Şekil 7.2'de verilmiştir.

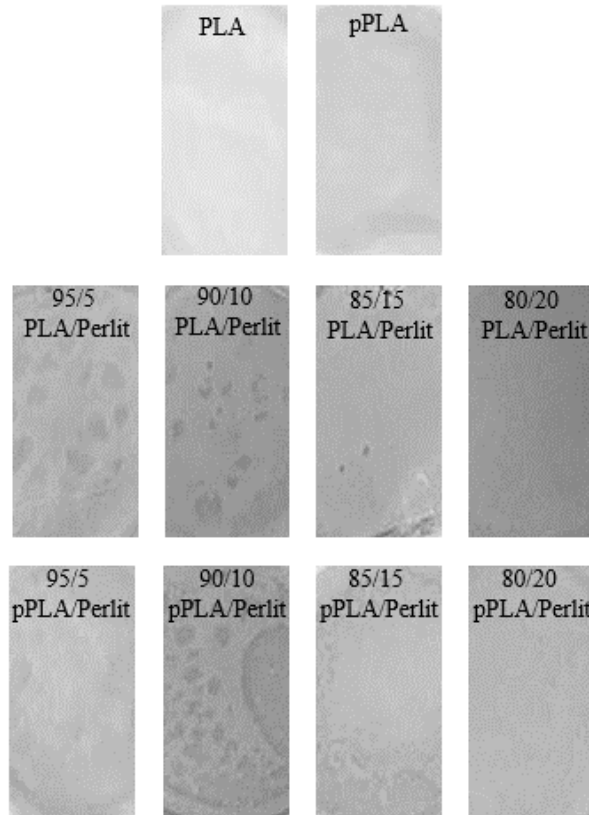
Çizelge 7.1. Numune kodları ve içerikleri

Numune Kodu	PLA (wt %)	Gliserol (wt %)	Perlit (wt %)
PLA	100	-	-
pPLA	90	10	-
5Pe/95PLA	95	-	5
10Pe/90PLA	90	-	10
15Pe/85PLA	85	-	15
20Pe/80PLA	80	-	20
5Pe/95pPLA	85.5	9.5	5
10Pe/90pPLA	81	9	10
15Pe/85pPLA	76.5	8.5	15
20Pe/80pPLA	72	8	20

*PLA/Gliserol karışımında ağırlıkça %10 oranında gliserol bulunmaktadır.



Şekil 7.2. PLA/Perlit ve pPLA/Perlit karışımlarının kurutma öncesi halleri



Şekil 7.3. Kurutma sonrası PLA/Perlit ve pPLA/Perlit

Plastikleştirilmiş PLA kompozitlerin hazırlanması: Ağırlıkça %10 PLA içeren stok çözelti kloroform ile oda sıcaklığında bir gece karıştırma işlemi ile hazırlanmıştır. Bunun içine PLA+gliserol karışımının %10'u oranında gliserol ilave edilmiştir. Perlit %5, 10, 15, 20 ve 30 olacak şekilde hassas terazide tartılmıştır ve tablo 7.1'deki oranlarda polimer çözeltisi ilave edilmiştir. Karıştırma işlemi Kurabo Mazerustar KK 250 marka yüksek kayma hızlı karıştırıcıda 90 saniyede hazırlanmış ve bu karışımlar ve petri kaplarına dökülmüş, 1 gün oda sıcaklığında solventin uzaklaşması beklenmiştir.

Filmlerin Sıcak Pres ile Şekillendirilmesi

Hem PLA hem de pPLA filmler 200 °C'de 2 MPa basınç altında 60 s basılmıştır.

Morfolojik Analiz

Morfolojik analiz ışık mikroskobu (AmScope 40X-2500X LED Digital Binocular Compound Microscope) ile yapılmıştır.

FTIR Analizi

FTIR analizi, Perkin Elmer, Spectrum 100 IR spectrometre ile attenuated total internal reflectance (ATR) modunda 650-4000 cm⁻¹ arasında gerçekleştirilmiştir.

Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

TGA analizi Seiko, TG/DTA 6300 marka cihazla 25-600 °C arasında azot atmosferinde yapılmıştır.

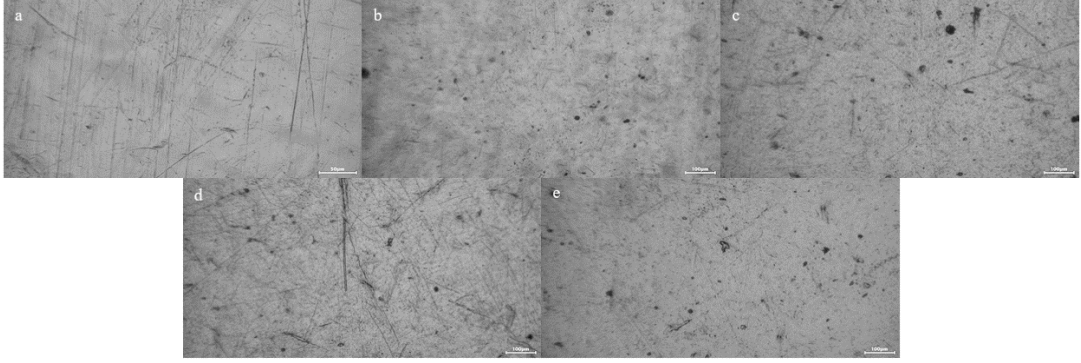
Mekanik Analiz

Numunelerin mekanik analizleri Devotrans DV GPU/RD cihazında çeneler arası mesafe 20 mm olacak şekilde genişliği 5 mm olan numuneler ile yapılmıştır. Test hızı 50 mm/dk olacak şekilde ayarlanmıştır.

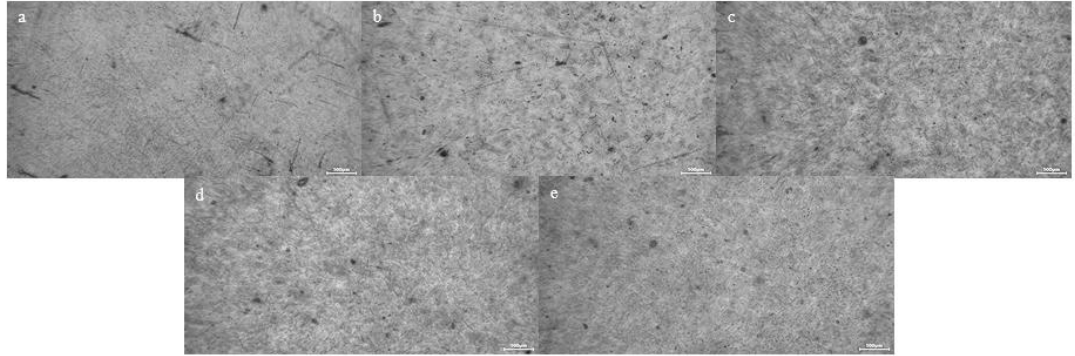
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

8.1. Morfolojik Analiz

Işık mikroskobu görüntüleri aşağıda verilmektedir.



Şekil 8.1. a) PLA b) 95/5 PLA/Perlit c) 90/10 PLA/Perlit d) 85/15 PLA/Perlit
e) 80/20 PLA/Perlit



Şekil 8.2. a) pPLA b) 95/5 pPLA/Perlit c) 90/10 pPLA/Perlit d) 85/15 pPLA/Perlit e)
80/20 pPLA/Perlit

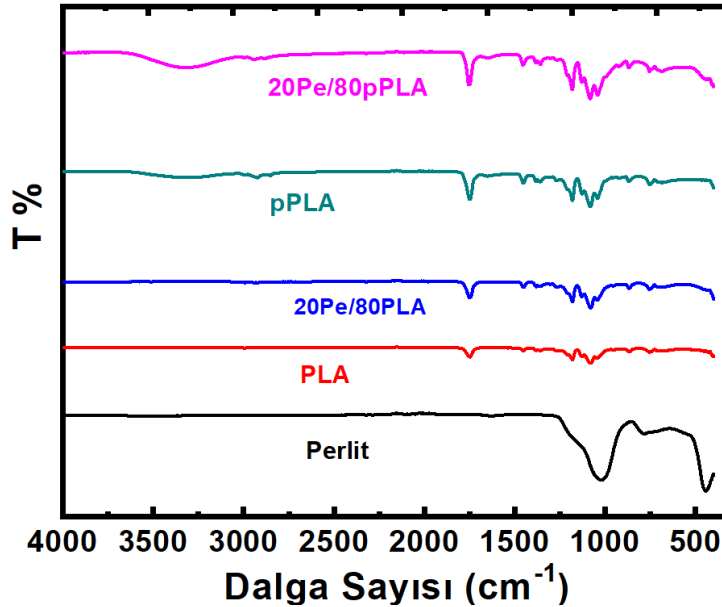
Şekil 8.1’de ve Şekil 8.2’de PLA ve pPLA ile hazırlanan film ve kompozit filmler görülmektedir. Şekil 8.1’de PLA içeren numunelerin film formunda olduğu ve sıcak pres sırasında erimenin meydana geldiği görülmektedir. Perlit katkıli numunelerde koyu renkli parçacıklar gözlenmiştir, konsantrasyonun artması ile bunların yoğunluğu artmıştır.

Şekil 8.2’de plastikleştirici kullanılan numuneler verilmektedir. pPLA/Perlit kompozitinde polimerin matriksinde perlit fazının daha homojen bir şekilde dağıtıldığı

görülmektedir. Bunun sebebinin plastikleştiricinin PLA'nın karıştırma etkinliğini artırdığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

8.2. FTIR Analizi

FTIR analizine ilişkin sonuçlar Şekil 8.3'de gösterilmiştir. Yüksek enerjili C-H bağları 2800 cm^{-1} ve 3000 cm^{-1} arasında gözükmemektedir. C=O karbonil bağları 1750 cm^{-1} , CH₃ metil bağları 1452 cm^{-1} , C-O ester bağı 1270 cm^{-1} , C-O-C ester yapısı 1180 cm^{-1} , C-C bağı amorf olanlar 865 cm^{-1} , kristalin olan bağlar 751 cm^{-1} de gözükmemiştir[33],[34]. Perlitte ise Si-O-Si bağları ve Si-O-Al bağları sırasıyla 1043 cm^{-1} ve 793 cm^{-1} pik vermiştir. Düşük enerjili O-Si-O silisyum oksit bağları 473 cm^{-1} de yoğun bir pik vermiştir [35]. PLA ve pPLA karşılaştırıldığında gliserol yapısı katıldığında pPLA için bir kaç farklılık göze çarpmıştır. OH hidroksi bağı $2800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ civarında pik vermiştir. Ayrıca $2850\text{-}2925\text{ cm}^{-1}$ civarında yağ asitlerinin uzun alkil zincirlerine ilişkin C-H aksiyal deformasyonlarına bağlı pik gözlenmiştir. Bu pikler hem pPLA'da hem de perlit içeren pPLA kompozitte gözlenmiştir. Ayrıca 1750 cm^{-1} civarında görülen C=O bağı pPLA ve perlit içeren pPLA kompozitte daha yüksek bir yoğunlukta pik zirvesi vermiştir. Bunun sebebi gliserolün yapısından kaynaklanmaktadır [36].



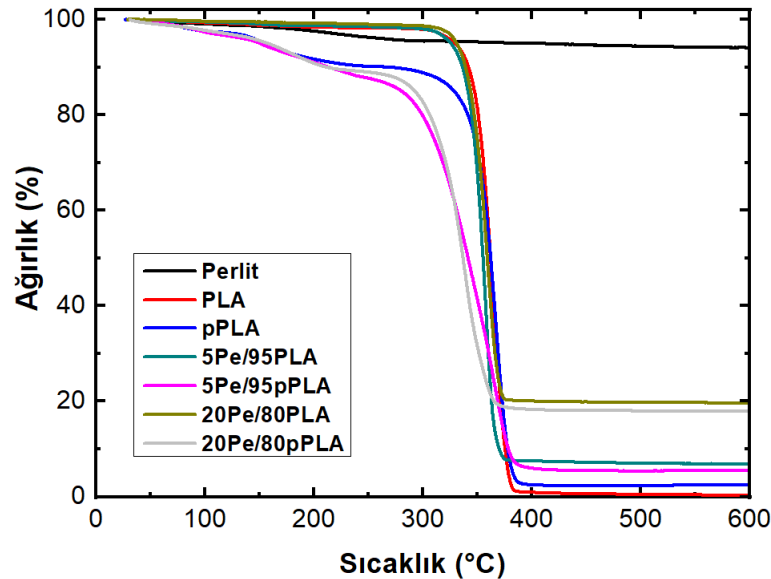
Şekil 8.3. PLA, Perlit, pPLA, 20Pe/80pPLA ve 20Pe/80PLA FTIR analiz sonuçları

8.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Numunelere ait termal gravimetrik analiz sonuçları Şekil 8.4'te gösterilmiştir. 5Pe/95pPLA, 20Pe/80pPLA ve pPLA numunelerinde plastikleştirici olarak gliserol kullanılmıştır. Bu numunelerde termal bozunma üç adımlıdır. Düşük molekül ağırlıklı gliserol ve su moleküllerinin zayıf etkileşimleri 25-70 °C arasında ve kuvvetli etkileşimleri 70-180 °C yapıdan ayrılmıştır. Devamında gliserolün termal degradasyonu 200-260 °C gerçekleşmiştir [37]. Bu numunelerin termal kararlılığı plastikleştiricisiz olana göre daha düşük çıkmıştır. Çizelge 8.1'de 5Pe/95pPLA, 20Pe/80pPLA ve pPLA $T_{10\%}$ sıcaklıklarına bakıldığında bu durum net olarak görülmektedir.

Saf PLA termal degradasyonu literatürde de daha önce belirtildiği gibi tek adımda 330-400 °C arasında meydana gelmiştir. Çizelge 8.1'de saf PLA'nın T_{final} sıcaklık değerinin 386 °C olduğunu görülmektedir [33],[34],[37].

Saf perlitte 600 °C kadar önemli bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Perlit içine absorplanan su kütlelerinin sadece yapıdan uzaklaşması gözlenmiştir. Çizelge 8.1'de perlitin kütlelerinde 600 °C kadar önemli bir değişim olmadığı için bozunma sıcaklıkları gözlenememiştir [38].



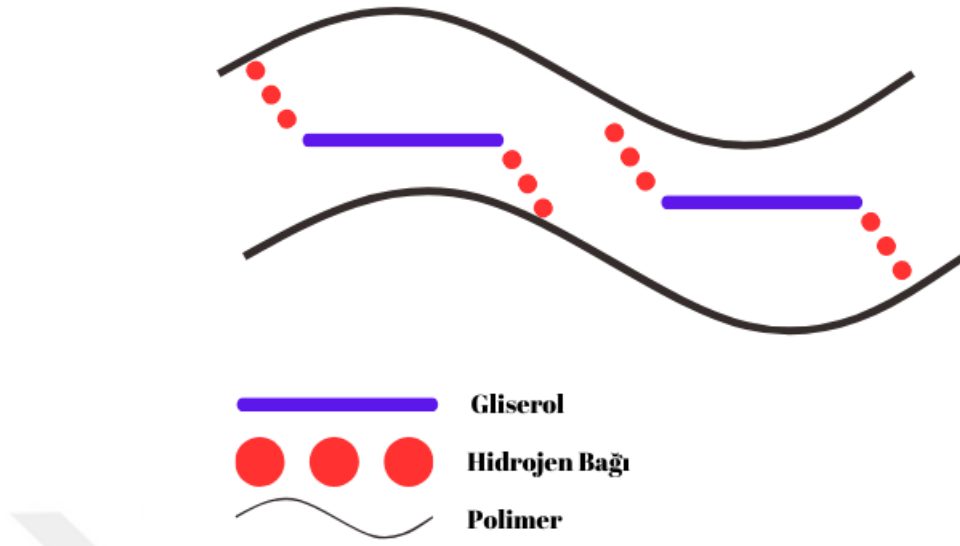
Şekil 8.4. Numunelerin TGA grafiği

Çizelge 8.1. : PLA, Pe, Pe/PLA ve Pe/pPLA nununelerininin termal bozunma davranışı

Numune Kodu	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{final bozunma} (°C)
Perlit	-	-	-
PLA	341,9	362,1	386
pPLA	270,5	362,2	389
5Pe/95PLA	336,3	355,1	374,2
5Pe/95pPLA	213,8	341,4	389,6
20Pe/80PLA	339,1	359	376
20Pe/80pPLA	212,2	336,8	369

8.4. Mekanik Analiz

Mekanik aniliz sonuçları Çizelge 8.2’de verilmiştir. PLA’nın ve pPLA’nın kopma dayanımı/kopma uzaması sırasıyla 41.72/7.09, 37.51/8.01 MPa/% olarak ölçülmüştür. Buradan da görüldüğü gibi, plastikleştirici ilavesiyle kopma dayanımı azalmış, kopma uzaması artmıştır. Gliserol plastikleştirici özelliği göstermektedir ve polimer yapısındaki zincirler arasına girip, Şekil 8.5’deki gibi buradaki mevcut bağların yerine yeni ikincil bağlarının (hidrojen köprü bağlarını) oluşmasını sağlamaktadır. Serbest hacmin artması ile zincir hareketliliği artmaktadır. Bu da kopma uzamasının artmasına ve kopma dayanımının azalmasına sebep olmaktadır [5],[6],[7],[8],[39].



Şekil 8.5. Gliserolün plastikleştirici olarak zincir arasındaki temsili gösterimi

PLA, 5Pe/95PLA, 10Pe/90PLA ve 15Pe/85PLA numunelerinin kopma dayanımı/kopma uzaması sırasıyla 41.72/7.09, 30/4.72, 30.27/5.27 ve 31.22/5.11 MPa/% olarak ölçülmüştür. Buradan da anlaşıldığı gibi, kompozitlerin kopma dayanımı ve kopma uzaması saf PLA'ya göre düşmüştür. Perlit ilavesi ile mekanik özelliklerde %25-30 civarı bir düşüş gözlenmiştir. Bunun sebebi matris-perlit etkileşiminin yeterli düzeyde olmamasıdır. Konsantrasyon arttıkça perlit aglomerat oluşturmakta, polimer matrisin kompozit içindeki sürekliliği azalmakta ve dayanım düşmektedir. Bu aglomeratlar zayıf noktalar oluşturmakta ve uygulanan kuvvet karşısında mekanik özellikler düşmektedir [39].

PLA içeriğine plastikleştirici ilave edilmesi durumunda hazırlanan pPLA, 5Pe/95pPLA, 10Pe/90pPLA ve 15Pe/85pPLA numunelerinin kopma dayanımı/kopma uzaması sırasıyla 37.51/8.01, 23.81/7.87, 20.47/7.69 ve 22.61/10.74 MPa/% ölçülmüştür. Numunelerin kopma dayanımları plastikleştirici olmayan hallerine göre düşerken, kopma uzaması değerleri artırmıştır. Bunun sebebi daha önce de belirtildiği gibi perlitin aglomerat oluşturması ve plastikleştiricinin yapıyı tamamen örtmesiyle PLA arasındaki etkileşimi azaltması olarak düşünülmektedir [39].

20Pe/80pPLA kompozisyonunda ise numuneler kırıldığı için ölçüm alınamamıştır. Perlit miktarı artığı için aglomerasyon artmış ve numune çok kırılgan bir hal almıştır.

Çizelge 8.2. Mekanik analiz sonuçları

Numune Kodu	Kopma Dayanımı (Mpa)	Kopma Uzunluğu (%)
PLA	41.72	7.09
pPLA	37.51	8.01
5Pe/95PLA	30.00	4.72
10Pe/90PLA	30.27	5.27
15Pe/85PLA	31.22	5.11
20Pe/80PLA	34.56	6.91
5Pe/95pPLA	23.81	7.87
10Pe/90pPLA	20.47	7.69
15Pe/85pPLA	22.61	10.74
20Pe/80pPLA	Ölçüm alınamadı	Ölçüm alınamadı

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmanın amacı tüm bileşenleri doğaya zarar vermeyen kompozit üretimi olan çalışmada genel amaca ulaşılmış ve perlit içeren PLA kompozitler çözeltiden dökme ve basınçla kalıpla teknikleriyle üretilmiştir. Çalışmanın hedeflerinden birisi olan PLA'nın plastikleştirilmesi de gerçekleştirilmiş ve pPLA film ve perlit içeren pPLA kompozitler hazırlanmıştır. Yapılan morfoloji incelemesinde her iki grupta da homojen filmler elde edildiği, kompozitlerde ise perlitin polimer matrisin içinde homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir. FTIR analizlerine göre, gliserol ilavesi PLA yapısında değişime sebep olmuş, perlit ilavesi ile perlite ait pikler kompozit yapısında gözlenmiştir. Perlit konsantrasyonu arttıkça pik yoğunluğu artmıştır. TGA analizinde plastikleştirme sonunda bozunmanın daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği gözlenmiştir. Perlitin ısı dayanımı her iki grupta da çok önemli bir katkı sağladığı gözlenmemiştir. Ancak plastikleştirici termal kararlılığı düşürmüştür. Gliserolün molekül ağırlığı daha düşük olması sebebiyle bu sonuç meydana gelmiştir. Mekanik özellikler incelendiğinde ise, plastikleştirme ile PLA'nın dayanımı azalmış, uzaması ve esnekliği artmıştır. Kompozitlerde de benzer şekilde plastikleştirici içeren kompozitlerin dayanımı içermeyenlere kıyasla daha düşük çıkmıştır. Bunun sebebi plastikleştiricinin iç katmanları katılıp perlitin yapıya girmesini engellemesi düşünülmektedir. Ek olarak perlit yığında oluşturduğu için plastikleştiriciyle birlikte kopma dayanımını daha kötü etkilemiştir. Ayrıca zincir içindeki mobilitayı artırdığı için daha yüksek kopma uzaması gözlenmiştir. Yığın sebebiyle perlit konsantrasyonunun artması ile mekanik özelliklerde bir trend gözlenmemiş, filmlere kıyasla düşüş gözlenmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] K. Gzyra-Jagiela, K. Sulak, Z. Draczyński, S. Podzimek, S. Gałęcki, S. Jagodzińska ve D. Borkowski, “Modification of Poly (lactic acid) by the Plasticization for Application in the Packaging Industry,” *Polymers*, cilt 13, p. 3651, 2021.
- [2] G. Li, M. Zhao, F. Xu, B. Yang, X. Li, X. Meng, L. Teng, F. Sun ve Y. Li, “Synthesis and biological application of polylactic acid,” *Molecules*, cilt 25, p. 5023, 2020.
- [3] A. Petrella, S. De Gisi, M. E. Di Clemente, F. Todaro, U. Ayr, S. Liuzzi, M. Dobiszewska ve M. Notarnicola, “Experimental investigation on environmentally sustainable cement composites based on wheat straw and perlite,” *Materials*, cilt 15, p. 453, 2022.
- [4] K. Raghunandan, S. Mchunu, A. Kumar, K. S. Kumar, A. Govender, K. Permaul ve S. Singh, “Biodegradation of glycerol using bacterial isolates from soil under aerobic conditions,” *Journal of Environmental Science and Health*, cilt 49, no. 1, pp. 85-92, 2014.
- [5] E. H. Immergut ve H. F. Mark, “Principles of plasticization,” ACS Publications, 1965.
- [6] J. K. Sears and J. R. Darby, “Mechanism of Plasticizer Action,” In: J. K. Sears and J. R. Darby, Eds., *The Technology of Plasticizers*, Wiley-Interscience, New York, 1982, pp. 35-77.A.
- [7] A. Wypych, Databook of plasticizers, Elsevier, 2017.
- [8] G. Wypych, Handbook of plasticizers, ChemTec Publishing, 2017.
- [9] R. Auras, L. T. Lim, S. E. M. Selke ve H. Tsuji, “Modification of PLA properties by process aids and other additives,” *Poly (lactic acid), synthesis, structures, properties, processing, and applications*. Wiley, Hoboken, cilt 499, 2010.
- [10] R. A. Auras, L. T. Lim, S. E. M. Selke ve H. Tsuji, *Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, applications, and end of life*, John Wiley & Sons, 2022.
- [11] F. Fattahi ve T. Zamani, “Hemocompatibility poly (lactic acid) nanostructures: A bird's eye view,” *Nanomedicine Journal*, cilt 7, 2020.
- [12] A. Jiménez, M. Peltzer ve R. Ruseckaite, *Poly (lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications*, *Royal Society of Chemistry*, 2015.
- [13] K. Masutani ve Y. Kimura, “Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)”. vol. 279, 2018

- [14] J. Ren, Biodegradable poly (lactic acid): synthesis, modification, processing and applications, Springer Science & Business Media, 2011.
- [15] J. Nicolas, S. Mura, D. Brambilla, N. Mackiewicz ve P. Couvreur, "Design and functionalization strategies for biodegradable/biocompatible polymer-based nanoparticles applied in targeted drug delivery," *Chem. Soc. Rev*, cilt 42, p. 1147–1235, 2013.
- [16] C. Peres, A. I. Matos, J. Conniot, V. Sainz, E. Zupančič, J. M. Silva, L. Graca, R. S. Gaspar, V. Preat ve H. F. Florindo, "Poly (lactic acid)-based particulate systems are promising tools for immune modulation," *Acta biomaterialia*, cilt 48, p. 41–57, 2017.
- [17] Z. Kalnins, M. Dzene, A. Tupureina ve V. Grigale, "Biodegradable Plasticized Poly (lactic acid) Films," *Material Science & Applied Chemistry*, no. 21, 2010.
- [18] M. Carpintero, I. Marcet, M. Rendueles ve M. Díaz, "Egg Yolk Oil as a Plasticizer for Polylactic Acid Films," *Membranes*, cilt 12, p. 46, 2021.
- [19] Y. Q. Xu ve J. P. Qu, "Mechanical and rheological properties of epoxidized soybean oil plasticized poly (lactic acid)," *Journal of applied polymer science*, cilt 112, p. 3185–3191, 2009.
- [20] V. P. Martino, A. Jiménez ve R. A. Ruseckaite, "Processing and characterization of poly (lactic acid) films plasticized with commercial adipates," *Journal of Applied Polymer Science*, cilt 112, p. 2010–2018, 2009.
- [21] E. A. J. Al-Mulla, W. M. Z. W. Yunus, N. A. B. Ibrahim ve M. Z. A. Rahman, "Properties of epoxidized palm oil plasticized polytlactic acid," *Journal of materials science*, cilt 45, p. 1942–1946, 2010.
- [22] J. Kantee ve S. Kajorncheappunngam, "Properties of Plasticized Polylactic Acid Films with Epoxidized Rubber Seed Oil," *Chiang Mai Journal of Science*, cilt 44, no. 4, pp. 1591-1600, 2017.
- [23] N. Ljungberg ve B. Wesslén, "Preparation and properties of plasticized poly (lactic acid) films," *Biomacromolecules*, cilt 6, p. 1789–1796, 2005.
- [24] C. Courgneau, S. Domenek, A. Guinault, L. Avérous ve V. Ducruet, "Analysis of the structure-properties relationships of different multiphase systems based on plasticized poly (lactic acid)," *Journal of Polymers and the Environment*, cilt 19, p. 362–371, 2011.
- [25] N. Petchwattana, J. Sanetuntikul ve B. Narupai, "Plasticization of biodegradable poly (lactic acid) by different triglyceride molecular sizes: A comparative study with glycerol," *Journal of Polymers and the Environment*, cilt 26, p. 1160–1168, 2018.
- [26] M. W. Halloran, L. Danielczak, J. A. Nicell, R. L. Leask ve M. Marić, "Highly flexible polylactide food packaging plasticized with nontoxic, biosourced

- glycerol plasticizers,” *ACS Applied Polymer Materials*, cilt 4, p. 3608–3617, 2022.
- [27] Y. Yuan, Z. Hu, X. Fu, L. Jiang, Y. Xiao, K. Hu, P. Yan ve J. Lei, “Poly (lactic acid) plasticized by biodegradable glyceryl lactate,” *Journal of Applied Polymer Science*, cilt 133, 2016.
- [28] L. D. Maxim, R. Niebo ve E. E. McConnell, “Perlite toxicology and epidemiology—a review,” *Inhalation toxicology*, cilt 26, p. 259–270, 2014.
- [29] M. Doğan and M. Alkan, “Some physicochemical properties of perlite as an adsorbent,” *Fresenius Environ Bull*, vol. 13, no. 3 B, 2004.
- [30] S. Kabra, S. Katara ve A. Rani, “Characterization and study of Turkish perlite,” *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, cilt 2, p. 4319–4326, 2013.
- [31] H. Tian ve H. Tagaya, “Preparation, characterization and mechanical properties of the polylactide/perlite and the polylactide/montmorillonite composites,” *Journal of materials science*, cilt 42, p. 3244–3250, 2007.
- [32] Ö. Eğri, “Use of microperlite in direct polymerization of lactic acid,” *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, cilt 24, p. 142–149, 2019.
- [33] İ. Ekiz, M. S. Cetin, O. Toprakci ve H. K. Toprakci, “Effects of S/EB ratio on some properties of PLA/SEBS blends,” *Bulletin of Materials Science*, cilt 45, p. 251, 2022.
- [34] E. Kocak, M. S. Cetin, O. Kizilirmak Esmer ve H. A. Karahan Toprakci, “Effects of tomato peel extract on morphological, chemical, thermal, and mechanical properties of poly (lactic acid),” *Iranian Polymer Journal*, p. 1–14, 2023.
- [35] H. Chen, S. Fu, L. Fu, H. Yang ve D. Chen, “Simple synthesis and characterization of hexagonal and ordered al–mcm–41 from natural perlite,” *Minerals*, cilt 9, p. 264, 2019.
- [36] J. L. Guimarães, A. C. T. Cursino, C. K. Saul, M. R. Sierrakowski, L. P. Ramos ve K. G. Satyanarayana, “Evaluation of castor oil cake starch and recovered glycerol and development of “green” composites based on those with plant fibers,” *Materials*, cilt 9, no. 2, p. 76, 2016.
- [37] S. Rojas-Lema, L. Quiles-Carrillo, D. Garcia-Garcia, B. Melendez-Rodriguez, R. Balart ve S. Torres-Giner, “Tailoring the properties of thermo-compressed polylactide films for food packaging applications by individual and combined additions of lactic acid oligomer and halloysite nanotubes,” *Molecules*, cilt 25, p. 1976, 2020.
- [38] K. Lakshminarayanan, T. H. Oh, K. J. Shah, K. Saranraj, A. Parasuraman ve K. Balu, “NbCl₅ Functionalized Perlite: A Potent and Recyclable Catalyst for Synthesis of Pyrans,” *Sustainability*, cilt 15, no. 4, p. 3678, 2023.

- [39] N. P. Risyon, S. H. Othman, R. K. Basha ve R. A. Talib, “Effect of halloysite nanoclay concentration and addition of glycerol on mechanical properties of bionanocomposite films,” *Polymers and Polymer Composites*, cilt 24, no. 9, pp. 795-802, 2016.



ÖZGEÇMİŞ

Deniz Yılmaz Savcı, ilk ve orta öğretimimi İstanbul'da tamamladıktan sonra Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümü'nde eğitimine devam etti. Bölümden mezun olduktan sonra Yalova Üniversitesinde Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı ve 2023 yılında programdan mezun oldu.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

S. Y. Deniz, K. T. Hatice Aylin, T. Ozan, Poli(Laktik Asit) Plastikleştirilmesi, 8. Uluslararası Mühendislik ve Teknoloji Yönetimi Kongresi, 08-09-10 Aralık 2022, İstanbul/Türkiye