



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

**POLİ(LAKTİK ASİT) KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İBRAHİM EKİZ
185101009**

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi H. Aylin KARAHAN TOPRAKÇI

OCAK 2022



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

**POLİ(LAKTİK ASİT) KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İBRAHİM EKİZ
185101009**

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi H. Aylin KARAHAN TOPRAKÇI

OCAK 2022

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans eğitimlerim süresi boyunca gerek bir eğitmen gerekse bir mühendis olarak fikirleri, yol göstericiliği, sevgisi ve saygısıyla bana değer katan, tez çalışmam süresince sabırla ve inançla danışmanlık yapan sevgili danışmanım Dr. Öğr. Üyesi H. Aylin KARAHAN TOPRAKÇI'ya sevgi ve saygılarımı sunarım. Yine yüksek lisans eğitimimde ve tez çalışmalarım süresince benden yardımlarını esirgemeyen M. Şevval ÇETİN arkadaşşıma sevgi ve saygılarımı sunarım.

Hayatı boyunca çocuklarının okuması için bütün fedakârlıkları yapan bizden sevgisini ve desteğini esirgemeyen canım annem Saliha EKİZ'e minnettarım. Sevgili hayat arkadaşım, eşim Şeyma EKİZ'e öz kardeşimden daha yakın hissettiğim Özer ERDOĞAN ve Hasan GÖKKAYA'ya sevgi ve saygılarımı sunarım.

İş hayatım boyunca bana öğrettikleri ve motivasyonları ile kariyerime yön veren genel müdürüm Mehmet YAVANOĞLU Bey'e ve Mert ERSAMUT ağabeyime teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2021/YL/0013 numaralı proje (Pol(laktik asit) Karışımlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu) ile desteklenmiştir. Yalova Üniversitesi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2022

İbrahim EKİZ
Polimer Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	iii
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. POLİ(LAKTİK ASİT)	2
2.1. PLA'nın Sentezi	2
2.2. PLA'nın Kıyaslanması	4
2.3. PLA'nın İşleme Koşulları	5
2.4. PLA'nın Çevresel Etkileri.....	6
2.5. PLA'nın Kullanım Alanları.....	7
3. TERMOPLASTİK ELASTOMERLER	9
3.1. Termoplastik Elastomerlerin Avantajları ve Dezavantajları.....	9
4. STİREN ETİLEN BÜTİLEN STİREN BLOK KOPOLİMERİ.....	11
5. POLİMER KARIŞIMLARI.....	13
6. PLA/SEBS KARIŞIMLARI.....	14
6.1. PLA/SEBS İkili Karışımları.....	14
6.2. PLA/SEBS-g-MAH Karışımları	18
6.3. PLA/SEBS Üçlü Karışımları.....	22
7. MATERYAL ve METOD	25
7.1. Materyaller	25
7.2. Metodlar	25
7.2.1. Polimer Karışımının Hazırlanması	25



7.2.2.	Test Numunelerinin Hazırlanması.....	27
7.2.3.	Morfoloji Analizi.....	28
7.2.4.	FTIR Analizi.....	28
7.2.5.	Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	28
7.2.6.	Mekanik Analiz	28
8.	BULGULAR ve TARTIŞMA	29
8.1.	Morfoloji Analizi	29
8.2.	FTIR Analizi	29
8.3.	Termal Gravimetrik Analiz	31
8.4.	Mekanik Analiz.....	33
9.	SONUÇ ve ÖNERİLER	35
9.1.	Sonuç.....	35
9.2.	Öneriler	35
	KAYNAKLAR	37
	TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR.....	40



KISALTMALAR

3B	: 3 Boyutlu
AYPE	: Alçak Yoğunluklu Polietilen
CNT	: Karbon Nanotüp
CO₂	: Karbondioksit Gazı
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EB	: Etilen-Bütlen
EGMA	: Poli(Etilen-ko-Glisidil Metakrilat)
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
g-MAH	: Graftlanmış Maleik Anhidrit
H₂O	: Su
MA-g-SEBS	: Maleik Anhidrit Graftlanmış Stiren Etilen Bütlen Stiren
MAH	: Maleik Anhidrit
MFI	: Eriyik Akış İndeksi
MLO	: Ketten Tohumu Yağı
MPa	: Megapaskal
N₂	: Azot Gazı
PC	: Polikarbonat
PE	: Polietilen
PET	: Poli(etilen tereftalat)
PHR	: Yüzde Birim Başına
PLA	: Poli(laktik asit)
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
S	: Stiren
SBS	: Stiren Bütadien Stiren
SEBS	: Stiren Etilen Bütlen Stiren
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopu
T_g	: Camı Geçiş Sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofur
T_m	: Erime Sıcaklığı
TPE	: Termoplastik Elastomer
TPE-A	: Poliamit/Elastomer Blok Kopolimeri
TPE-E	: Polieter Ester/Elastomer Blok Kopolimeri
TPE-S	: Stirenik Blok Kopolimer
TPO	: Poliolefin Elastomer
TPU	: Poliüretan/Elastomer Blok Kopolimeri
TPV	: Vulkanize Elastomer
X_c	: Kristallik Derecesi
XRD	: X Işını Difraksiyonu
YYPE	: Yüksek Yoğunluklu Polietilen



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 6.1 : Isıl işlem öncesi ve sonrası PLA ve PLA/SEBS biyokarışımlarının kristallik derecesi (X_c)	14
Çizelge 6.2 : Isıl işlem öncesi ve sonrası PLA ve PLA/SEBS biyokarışımlarının darbe dayanımı	15
Çizelge 6.3 : PLA, PLA/SEBS-10, PLA/SEBS-30 ve SEBS'in TGA değeri	16
Çizelge 6.4 : PLA ve PLA/SEBS karışımlarının DSC değerleri	17
Çizelge 6.5 : Saf PLA, PLA/SEBS ve PLA/MA-g-SEBS karışımlarının mekanik özellikleri	19
Çizelge 6.6 : PLA, PLA/SEBS ve PLA/MA-g-SEBS'in termal özellikleri	21
Çizelge 6.7 : Gerilme modülü (E), maksimum gerilme mukavemeti (σ_{max}), kopma uzaması (ϵ_b), shore D sertlik ve darbe dayanımı sonuçları	22
Çizelge 6.8 : Saf PLA ile ikili ve üçlü karışımların mekanik özellikleri	22
Çizelge 7.1 : Numune kodları ve içerikleri.....	25
Çizelge 8.1 : PLA'nın ve SEBS'in FTIR spektrum değerleri	30
Çizelge 8.2 : PLA, SEBS ve PLA/SEBS karışımların termal bozunma davranışı ..	32
Çizelge 8.3 : PLA, SEBS ve PLA/SEBS karışımlarının ortalama kopma dayanımı ve kopma uzaması değerleri	34

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1	Poli(laktik asit) yaşam döngüsü	2
Şekil 2.2	PLA üretiminde kullanılan yöntemler	3
Şekil 2.3	PLA'nın mekanik özelliklerinin kıyaslaması	5
Şekil 2.4	Çeşitli plastiklerin üretiminde kullanılan enerji miktarları	6
Şekil 2.5	Çeşitli plastiklerin üretiminde oluşan sera gazı emisyonu değerleri	7
Şekil 2.6	PLA ile üretilmiş bazı ürünler	8
Şekil 3.1	Termoplastik elastomerlerin sınıflandırılması	9
Şekil 4.1	Polibütadienin hidrojenasyonu sonucu poli(etilen-bütilen) oluşumu	11
Şekil 4.2	Stiren-Etilen-Bütilen-Stiren (SEBS) polimerinin molekül yapısı	12
Şekil 4.3	Stiren-Etilen-Bütilen-Stiren blok kopolimerinin şematik gösterimi	12
Şekil 6.1	Isıl işlem öncesi PLA/SEBS biyokarışımının SEM mikrografisi. (a) 95/05, (b) 90/10, (c) 85/15 ve (d) 80/20	15
Şekil 6.2	Isıl işlem sonrası PLA/SEBS biyokarışımının SEM mikrografisi. (a) 95/05, (b) 90/10, (c) 85/15 ve (d) 80/20	16
Şekil 6.3	(a) PLA; (b) PLA/SEBS-10; (c) PLA/SEBS-30; (d) SEBS'in SEM görüntüleri	17
Şekil 6.4	PLA ve PLA/SEBS karışımlarının çekme testi özellikleri	18
Şekil 6.5	(a) Saf PLA, (b) PLSE-10, (c) PLSEG-10 karışımlarının SEM görüntüleri	20
Şekil 6.6	TEM mikrografisi (a) PLA/SEBS=70/30 (b) PLA/SEBS/EGMA=70/20/10	23
Şekil 6.7	SEBS İçeriğine Bağlı Olarak Çekme Gerilmesi ve Eğilme Sapması	24
Şekil 7.1	PLA, SEBS ve PLA/SEBS çözeltilerinin karıştırma sonrası görselleri ..	26
Şekil 7.2	PLA, SEBS ve PLA/SEBS karışımlarının kurutma sonrası görselleri....	26
Şekil 7.3	PLA, SEBS ve PLA/SEBS karışımlarının basınçla kalıplama sonrası görselleri.....	27
Şekil 8.1	(a) PLA, (b) SEBS1, (c) SEBS2 (d) 50/50 PLA/SEBS1 (e) 50/50 PLA/SEBS2 FESEM görüntüleri	29
Şekil 8.2	PLA, SEBS1 ve SEBS2, 50/50 PLA/SEBS1 ve 50/50 PLA/SEBS2 karışımlarının FTIR analizleri	31



Şekil 8.3	Numunelerin termal gravimetrik analiz değerleri	32
Şekil 8.4	PLA ve SEBS1 karışımlarının çekme testi	33
Şekil 8.5	PLA ve SEBS2 karışımlarının çekme testi	34





POLİ(LAKTİK ASİT) KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Poli(laktik asit) (PLA), en çok kullanılan biyopolimerlerdendir. PLA'nın biyoparçalanabilir yapısı onun ambalajdan tekstil endüstrisine kadar birçok alan için sürdürülebilir, gelecek vaat eden ve popüler bir hammadde yapmaktadır. Geniş uygulama alanlarının olması PLA'nın işlenebilirliğinden kaynaklanmaktadır. PLA filmler ekstrüzyon film şişirme, ekstrüzyon film dökme yöntemleriyle üretilmektedir. 3D ürünler şişirerek kalıplama, termoform ve enjeksiyon kalıplama ile üretilmektedir. Ayrıca PLA lif üretimi için de uygun bir polimerdir ve eriyikten eğirme ve çözültiden eğirme gibi farklı prosesler kullanılabilir. PLA diğer geleneksel polimerlerle kıyaslandığında enerji gereksinimi ve karbon ayak izi açısından birçok avantaja sahiptir. PLA rijit bir polimer olduğu için, esnekliği düşüktür ve kopma uzama değerleri genellikle düşüktür. Bu PLA esaslı ürünlerin en önemli problemlerinden birisidir. PLA'nın kopma dayanımı ve elastik modül gibi mekanik özellikleri elastik ambalaj uygulamalarındaki kullanımını sınırlandırmaktadır. PLA'nın ısı, morfolojik ve mekanik özelliklerinin modifiye edilmesi için farklı polimerlerle karışımları yapılmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılan poli(stiren-b-(etilen-ko-bütlen)-b-stiren) (SEBS), hem elastomerik hem de termoplastik özellikler göstermesi açısından önemli bir polimerdir. Stiren ve etilen bütlen bloklarından oluşan blok kopolimer yapısındaki SEBS, yüksek rezilyans değerlerine ve yüksek kopma uzamasına sahiptir. Bu çalışmada, PLA'nın özelliklerinin değiştirilmesi amacıyla SEBS, polimeri kullanılmıştır. Farklı oranlarda karıştırılmış PLA/SEBS filmler üretilmiş ve filmlerin morfolojik, yapısal, ısı ve mekanik özellikleri karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polimer karışımları, Poli(laktik asit), Poli(stiren-b-(etilen-ko-bütlen)-b-stiren) (SEBS), Çözültiden karışım



PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLY(LACTIC ACID) BLENDS

ABSTRACT

Poly(lactic acid) (PLA) is one of the most consumed biopolymers. Its biodegradable structure makes it a sustainable, promising and popular raw material for various applications from packaging to the textiles industry. The wide range of applications basically caused by its processability. PLA films can be fabricated by extrusion film blowing, extrusion film casting. 3D products can be produced by blow molding, thermoforming and injection molding. Also PLA is a proper polymer for fiber production and various processes can be used including melt spinning and solution spinning. It has many advantages compared to other traditional polymers in terms of energy requirement and carbon footprint. Since PLA is a rigid polymer, its flexibility is low and tensile strain values are generally low. This is one of the most important problems for PLA-based products. Although PLA has good mechanical properties such as elastic modulus and tensile strength, its low flexibility restricts its applications in flexible packaging. In order to modify the thermal, morphological, and mechanical properties, PLA is blended with other different polymers. Poly(styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene) (SEBS) is one of the commonly used polymers in industrial applications is an important polymer in terms of its elastomeric and thermoplastic properties. SEBS is a block copolymer, that contains styrene and ethylene-butylene blocks have good resilience and high tensile strain values. In this study, SEBS was used in order to tune the properties of PLA. Polymer films, from the blends at various PLA/SEBS ratios, were fabricated and morphological, structural, thermal and mechanical properties of the films were characterized.

Keywords: Polymer blends, Poly(lactic acid), Poly(styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene) (SEBS), Solution mixing



1. GİRİŞ

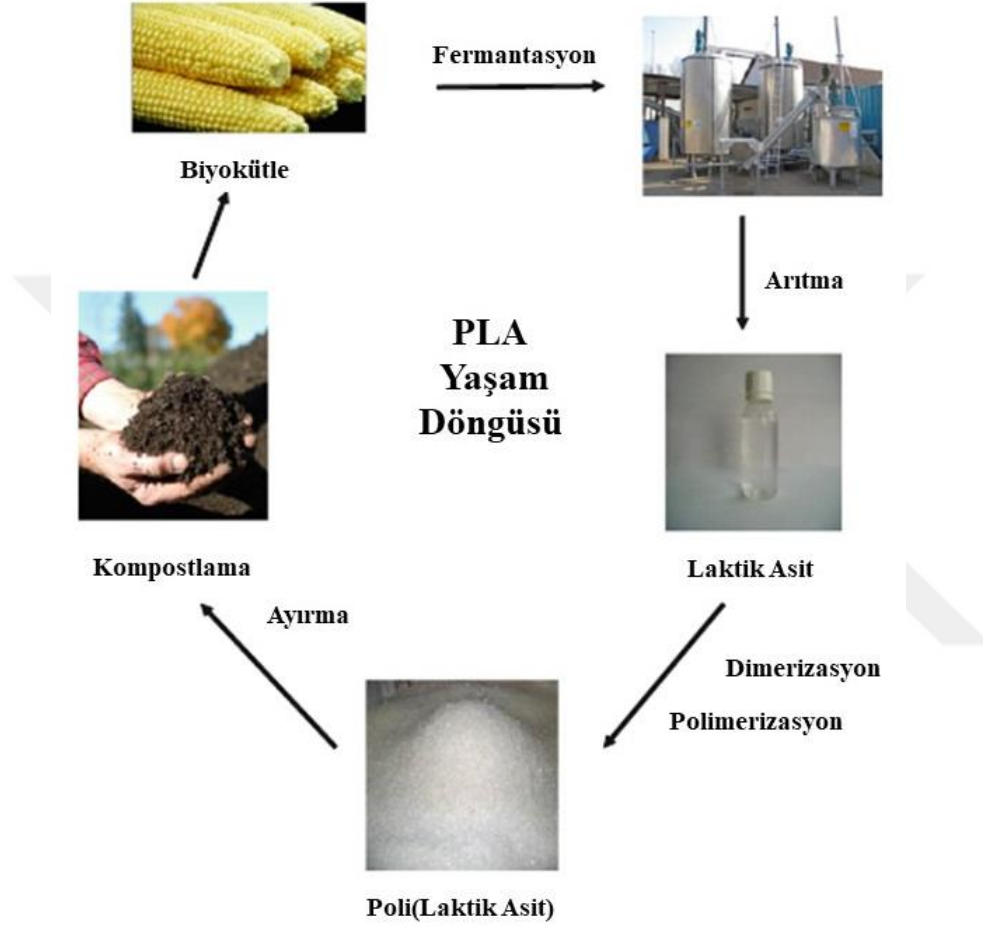
Plastiğin cam, metal ve kâğıt gibi malzemelerin yerini alması dünya genelinde plastik kullanımında hızlı bir artışa sebep olmuştur. Plastik üretimi dünya çapında her geçen yıl artmaktadır. Büyümeye devam eden bu plastik endüstrisinde 1950 yılında 1,5 milyon metrik ton hammadde üretirken, 2002 yılında 200 milyon metrik ton ve 2018 yılında 359 milyon metrik ton plastik hammadde üretilmiştir [1]. Plastik üretimi için petrol ve gaz kaynak olarak kullanılmaktadır. Petrol bazlı plastiklerin çevresel ve ekonomik kaygılar yaratmaya başlaması plastik sektöründe alternatif plastik hammadde veya kaynak ihtiyacına sebep olmaktadır. Son zamanlarda, petrol bazlı plastiklerin yerini alabilecek hammaddeler üzerine yapılan araştırmaların birçoğu Poli(laktik asit) (PLA) üzerine yapılmıştır. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve biyolojik olarak parçalanabilen termoplastik polyester olan PLA diğer birçok özelliğiyle alternatif hammadde olmak için en büyük adaydır [2]. PLA üzerine birçok çalışmanın yapılmasının en büyük sebepleri ise zayıf darbe dayanımı, düşük kopma uzaması ve kristalizasyon hızının yavaş olması gösterilmektedir [3].

Polimer karışımlarında genellikle tokluk arttırıcı olarak kullanılan polimerlerden birisi, stiren (S) etilen/bütlen (EB) stiren (S) (SEBS) kopolimeridir. Bu termoplastik elastomer (TPE) düşük üretim maliyeti, iyi işlenebilirlik, yaşlanma direnci ve mükemmel termal stabilite gibi özellikleriyle PLA için birçok araştırmada kullanılmıştır [3]. SEBS blok kopolimer yapısında olduğu için farklı S/EB oranlarında üretilmektedir. Kraton ve Taipol SEBS üretimi açısından dünyada tanınmış firmalardır. Bu firmaların kataloglarına bakıldığında, yaygın olarak üretilen SEBS polimerlerinde S oranı 13-40, EB oranı ise 87-60 arasında değişmektedir [4],[5]. Endüstride yaygın olarak ise S/EB oranı 30/70 olan SEBS polimeri kullanılmaktadır.

PLA/SEBS karışımları ile yapılan çalışmalar incelendiğinde endüstriyel üretimdeki gibi karışıma genellikle S/EB oranı 30/70 SEBS çıkmaktadır. Ayrıca literatürde yapılan çalışmalarda SEBS morfolojisinin PLA/SEBS karışımlarının morfolojik, yapısal, ısı ve mekanik özelliklerine olan etkisi incelenmemiştir. Bu çalışmada S/EB oranı 13/87 ve 19/81 olan iki farklı SEBS kullanılarak PLA/SEBS oranı 100/0, 25/75, 50/50, 75/25 ve 0/100 olan numuneler hazırlanmış ve bu numunelerin morfolojik, yapısal, ısı ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

2. POLİ(LAKTİK ASİT)

Poli(laktik asit) (PLA) petrol bazlı plastiklerin yerini alabilecek sürdürülebilir kaynaklardan üretilen biyobozunur ve lineer alifatik termoplastik polyester bir polimerdir [6]. PLA mısır, patates ve buğday gibi doğal kaynakların fermentasyonu sonucu elde edilen laktik asitten üretilmektedir (Şekil 2.1) [7].



Şekil 2.1 Poli(laktik asit) yaşam döngüsü [8]

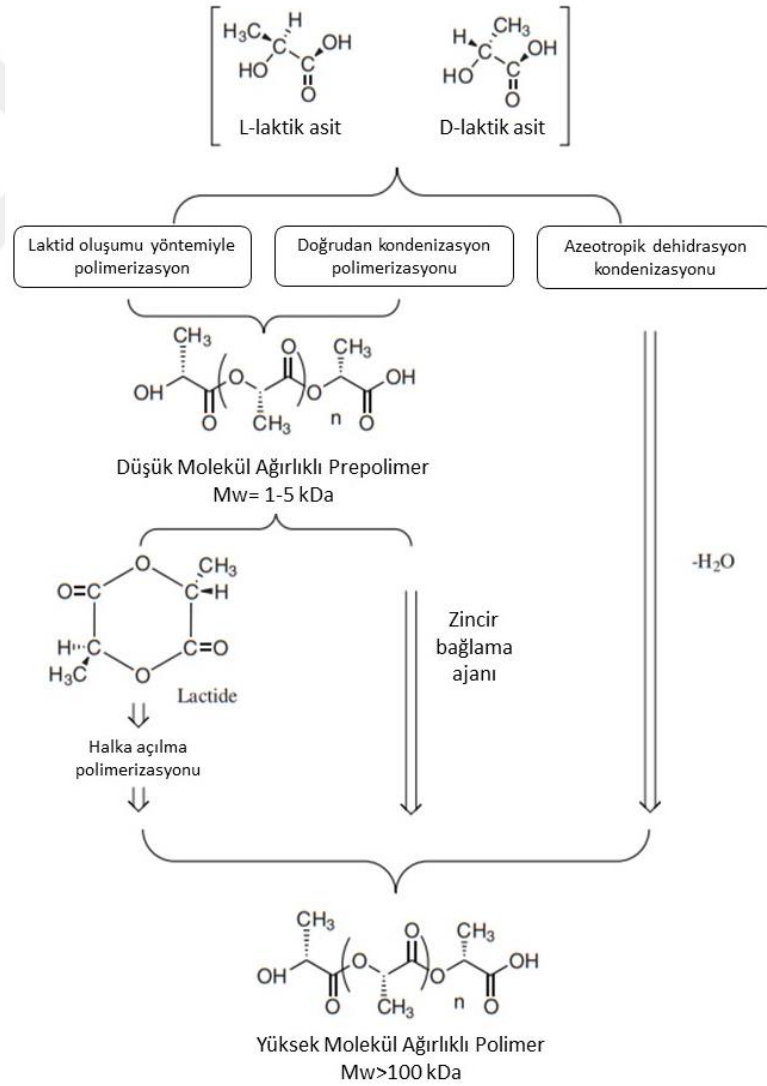
2.1. PLA'nın Sentezi

PLA ilk olarak 1932 yılında DuPont firması tarafından keşfedilmiştir. İlk çalışmalarında laktik asitin ısıtılması ve açığa çıkan suyun vakumla uzaklaştırılmasıyla düşük molekül ağırlıklı PLA üretilenmiştir. PLA'nın sentezlenmesi için 3 farklı yöntem mevcuttur (Şekil 2.2):

1. yöntemde laktik asitin doğrudan kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenmesi, bu yöntem ile düşük molekül ağırlıklı biyobozunur polimer elde edilmektedir.

2. yöntemde bir azeotropik çözelti içerisinde katalizörler kullanılarak kondenzasyon polimerizasyonu ile daha yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilmektedir.
3. yöntem, laktik asitin halkalı dimerinin (laktid) polimerizasyonudur. Bu yöntem endüstriyel üretimde kullanılan bir yöntemdir. Düşük molekül ağırlıklı PLA'nın depolimerizasyonu sonucu elde edilen laktid başlatıcı eklenerek halka açılma polimerizasyonu ile PLA oluşturmaktadır.

Laktid'in 3 farklı izomeri bulunmaktadır; bunlar L-Laktid, D-Laktid ve D,L-Laktid (1 L-Laktid, 1 D Laktid) [9]. PLA'nın mekanik özellikleri, kristal yapısı ve morfolojisi L-Laktid, D-Laktid izomerlerinin oranı ile belirlenmektedir.



Şekil 2.2 PLA üretiminde kullanılan yöntemler [10]

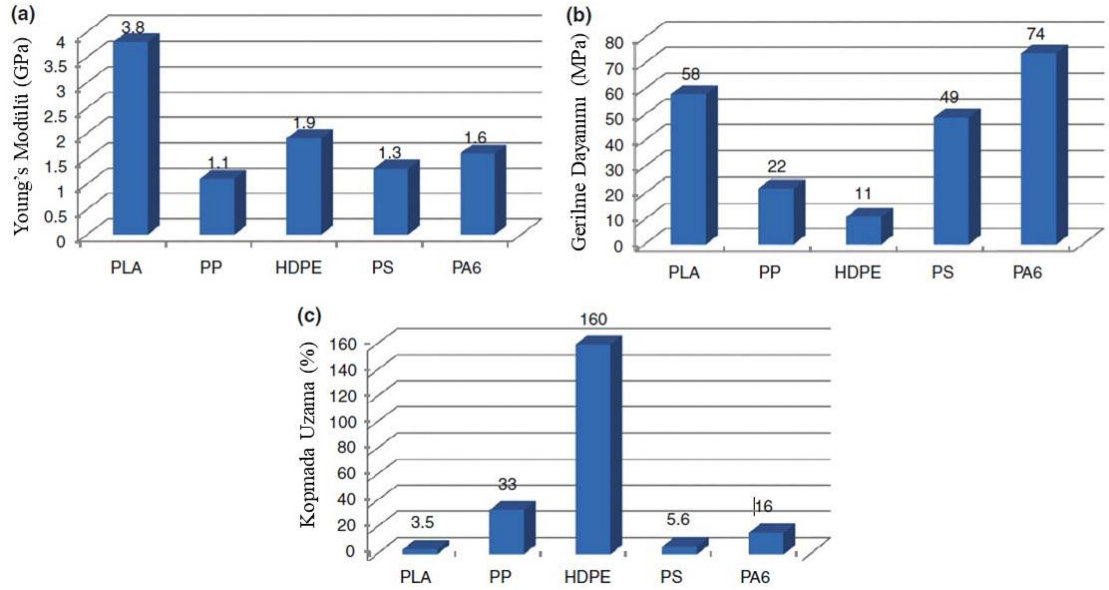
Poli(laktik asit) yüzde yüz amorf veya yüzde 40 kristal yapıya sahip olarak üretilmektedir. %93 L-laktid içeren PLA yarı kristalin yapıdayken, %50-93 L-laktid içeren PLA'lar amorf yapıdadır. L-laktid ve D-laktid oranlarına bağlı olarak PLA polimerinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 50-80 °C ve erime sıcaklığı (T_m) 130-180 °C'dir [11]. PLA yapısındaki L-laktid izomeri azaldıkça T_g, T_m ve kristallik derecesi azalmaktadır. Yüksek bariyer ve ısıya dayanım özelliği gerektiren PLA'da %1 den az D-laktid izomeri bulunmaktadır. Kolay işleme özelliği için daha yüksek (%4-8) D-laktid izomeri bulunan PLA'lar kullanılmaktadır [12].

2.2. PLA'nın Kıyaslanması

Plastiklerin kullanım alanlarının belirlenmesinde etkin rol oynayan başlıca özellikler mekanik özellikler, termal özellikler, bariyer özellikleri ve görsel özellikleridir. PLA'nın polipropilen (PP), polietilen (PE), yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), polistiren (PS), polietilen tereftalat (PET) ve poliamid 6 (PA 6) ile mekanik özelliklerinin kıyaslaması Şekil 2.3'de verilmiştir. PLA bazı petrol bazlı polimerler ile kıyaslandığında ise [8],[12].

- PLA, CO₂, O₂, N₂ ve H₂O geçirgenlik katsayısı PS'den daha düşük, PET'den daha yüksektir.
- PLA, PE, PP ve PS ile kıyaslandığında elastik modülü ve eğilme modülü daha yüksektir. Fakat darbe dayanımı ve kopma noktasındaki uzama değeri daha düşüktür.
- PLA yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında termal bozunma meydana gelmektedir ve laktid monomeri oluşmaktadır.

Poli(laktik asit) mekanik olarak incelendiğinde iyi mukavemete sahip olmasına rağmen kırılğan bir polimer olduğu için kullanım alanı kısıtlanmaktadır. PLA'nın diğer termoplastikler ile rekabetini sürdürebilmesi ve daha geniş kullanım alanına sahip olması için farklı plastikleştiriciler, dolgu malzemeleri, petrol bazlı plastikler ve/veya biyoplastikler ile mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir.



Şekil 2.3 PLA'nın mekanik özelliklerinin kıyaslaması [8]

2.3. PLA'nın İşleme Koşulları

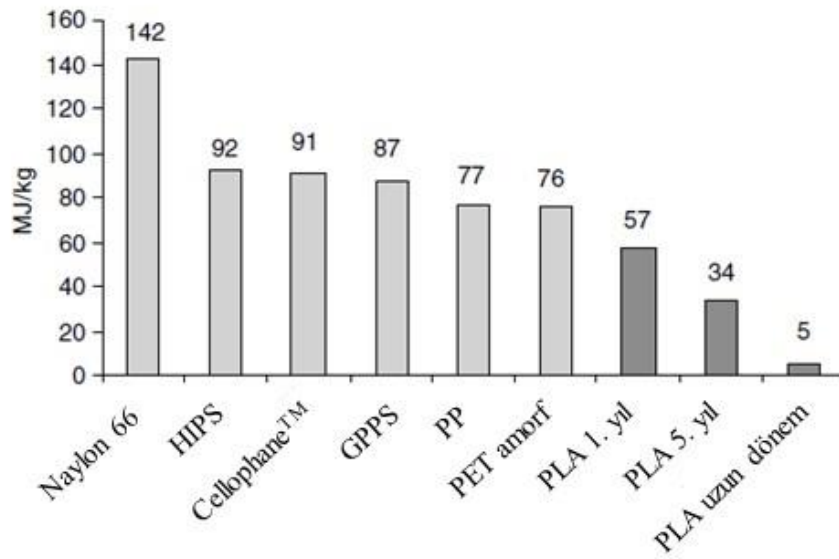
Plastik ekstrüzyon, enjeksiyonlu kalıplama, şişirme ve termoform gibi yöntemler ile kolay işlenebilme özelliğine sahip olan PLA, iyi optik, fiziksel, mekanik ve bariyer özelliklerine sahiptir. Poli(laktik asit) gerek mekanik özelliklerinin korunması gerek ise morfolojik yapısının bozulmaması için ısıyla şekillendirme yöntemleri önemlidir. PLA ısıtıl işlem sırasında hidroliz sonucu molekül ağırlığının azalmaması için yapısındaki nem içeriği ağırlıkça %0.025'e kadar kurutulmalıdır. Ekstrüzyon proseslerinde PET için kullanılan genel amaçlı L/D değeri 24-30 ve sıkıştırma oranı 2-3 olan vida kullanılmaktadır. Ekstrüzyon kovani, ideal eriyik viskozitesine ulaşmak için genellikle 200-210 °C'ye ısıtılmaktadır. Enjeksiyonlu kalıplama prosesinde kristallik oranın etkilenmemesi ve kalıp boşluğunun daha iyi doldurulması için kalıp sıcaklığı 25-30 °C'den daha az olmamalıdır. PLA ile elde edilen ürünler Tg'nin (50-80 °C) oda sıcaklığının (22 °C) üzerinde olmasından dolayı kırılındır [12].

PLA çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Öncelikle sertlik, şeffaflık ve bariyer özelliklerinden dolayı ambalaj sektöründe sıklıkla kullanılmaktadır. Doğada çözünebilir olması, tarım sektöründe malç filmi olarak, yüksek parlaklık özelliğiyle otomotiv ve ev aletlerinde, düşük sürtünme katsayısı ve polarite özelliğiyle boyanabilir ve kaplanabilir yüzey uygulamalarında, insan vücudunda emilebilme özelliğiyle de

kontrollü ilaç salınım sistemleri, implant sistemleri, cerrahi sütürler ve protezler için PLA kullanılmaktadır [9].

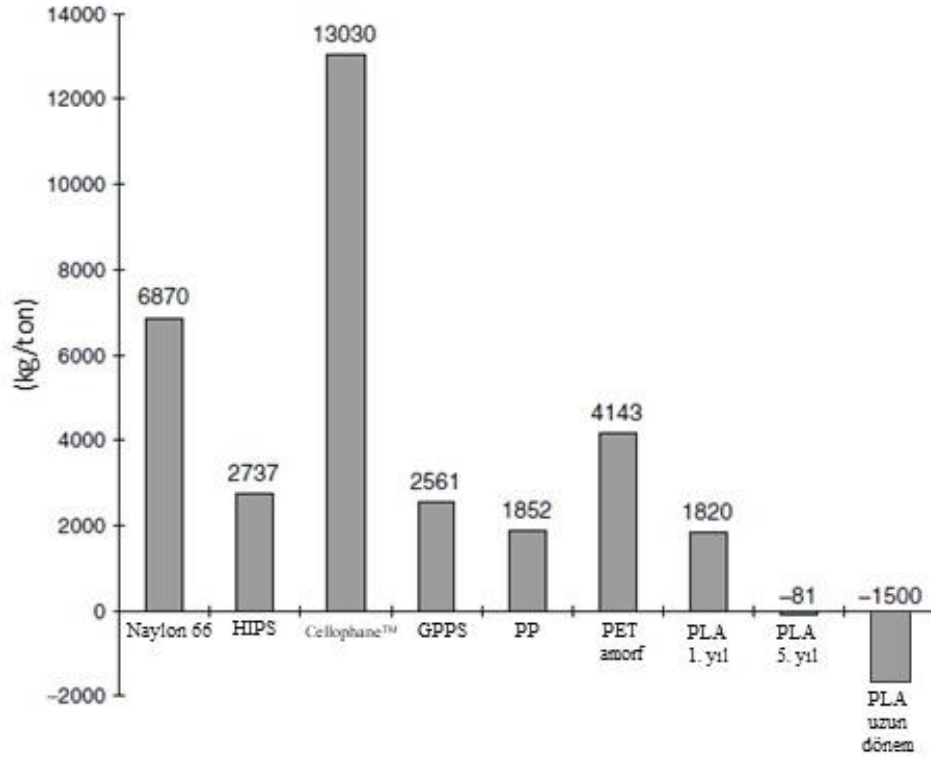
2.4. PLA'nın  evresel Etkileri

Petrol bazlı plastiklerin üretiminde kullanılan enerji miktarları global bir sorun teşkil etmektedir. Bu sebeple Cargill Dow LLC firması ürettiği PLA üzerinden yapt ı çalışmada genel plastiklere oranla %20-50 daha az fosil yakıt kulland ı ını belirtmektedir. PLA  retiminde kullanılan enerji miktarının az olmasının global enerji ihtiya ına fayda sağlayacağı belirtilmiştir [13].



Şekil 2.4 çeşitli plastiklerin üretiminde kullanılan enerji miktarları [13]

Şekil 2.4 bazı ticari plastikler ile PLA'nın üretimde kullanılan enerji miktarını göstermektedir. PLA'nın uzun vadeli yapılan üretimlerinde enerji sarfiyatının 10 kattan daha az olduğu belirtilmiştir. Şekil 2.5'de ise aynı polimerlerin üretimleri için oluşan sera gazı emisyon değerleri bulunmaktadır. PLA'nın uzun vadeli üretiminde kullanılan laktik asitin, biyokütleden elde edilmesiyle gaz emisyonu azaltıcı etki sağladığı belirtilmiştir [13].



Şekil 2.5 Çeşitli plastiklerin üretiminde oluşan sera gazı emisyonu değerleri [13]

2.5. PLA'nın Kullanım Alanları

PLA'dan genel polimer işleme yöntemlerinin hepsi ile nihai ürün elden edilebilmektedir. Enjeksiyon, ekstrüzyon, döküm film ve plaka, lif, termoform, şişirme enjeksiyon ve köpük üretim prosesleri uygulanabilmektedir. Elde edilmek istenen ürün ve kullanılacak üretim yöntemine göre PLA'nın eriyik akış indeksi (MFI), viskozitesi, kristalinitesi ve termal özellikleri belirlenmelidir [10].

Son yıllarda artan çevresel kaygılardan dolayı karbon ayak izi düşük ola ürünlerdeki talep artışı PLA'nın da pazar payını oldukça büyüttü. PLA pazarı başlıca dayanıklı tüketim ürünleri ve dayanıksız tüketim ürünleri üzerine kurulmuştur. Dayanıklı tüketim ürünleri raf ömrü 3 yıldan fazla olan beyaz eşya parçaları, otomotiv parçaları ve tıbbi cihazlardır. Dayanıksız tüketim ürünleri ise kullan-at ürünler ve ambalaj malzemeleridir.

Laktik asidin insan vücudunda toksik olmamasından dolayı tıbbi implant uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Oksijen geçirgenliği ile taze ürünlerin için ambalaj olarak kullanılmaktadır. Rijit yapısı sayesinde et ve tavuk ürünleri için tabak olarak kullanılabilir. Diş ve ortopedi alanlarında kullanılan PLA implantları

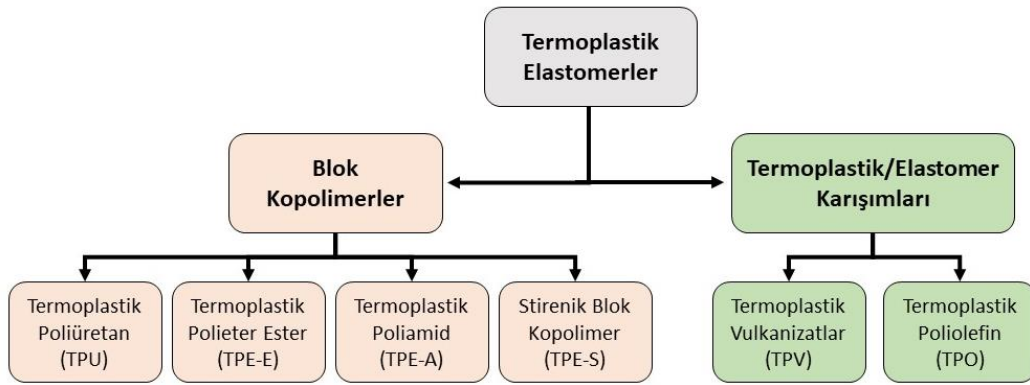
ıkarılmadan vücutta parçalanarak atılmaktadır. Ayrıca kontrollü ilaç salınım sistemlerinde kullanılmaktadır. PLA liflerinin emici olması antibakteriyel mendil olarak kullanılmasına olanak sağlamıştır. Doğada çözünebilmesi tarım mal filmi, p torbası ve kullan-at servis ürünleri olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır (şekil 2.6) [9].



şekil 2.6 PLA ile üretilmiş bazı rnler

3. TERMOPLASTİK ELASTOMERLER

Termoplastikler gibi eriyikten işlenebilen, vulkanize olmadan kauçuklar gibi davranabilen polimerlere termoplastik elastomer (TPE) denilmektedir. TPE'ler yapısında yüksek kristaliniteye ve işleme sıcaklığına sahip sert bölgeler, yumuşak, elastik ve düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip kauçuğumsu bölgeler bulundurmaktadır [14]. Bu bölgelerin yoğunluğu polimerin mekanik özelliklerini belirlemektedir. Termoplastik elastomerler blok kopolimer ve karışım elastomerleri olarak iki ana grupta incelenebilmektedir. Kopolimer yapısındaki TPE'ler, stirenik blok kopolimerleri (TPE-S), poliamit/elastomer blok kopolimeri (TPE-A), polieter ester/elastomer blok kopolimeri (TPE-E), poliüretan/elastomer blok kopolimeri (TPU)'dir. Karışım elastomerleri, poliolefin elastomerler (TPO), vulkanize elastomerler (TPV)'dir (Şekil 3.1) [15].



Şekil 3.1 Termoplastik elastomerlerin sınıflandırılması [15]

3.1 Termoplastik Elastomerlerin Avantajları ve Dezavantajları

Termoplastik elastomerlerin avantajları şu şekildedir [16] ;

- TPE'ler geleneksel işleme yöntemleri (enjeksiyon, ekstrüzyon vb.) ile düşük maliyetli ve verimli bir şekilde nihai ürüne dönüştürülebilmektedir.
- Termoplastik oldukları için hurda parçalar tekrar kullanılabilir.
- Seri üretim için döngü süreleri kısadır. Enerji kullanımı daha azdır.
- Üretimi için ekstra malzemeye gerek duyulmamaktadır.
- Fiziksel özellikleri stabil olduğu için seri imalatı daha az kontrol süreci yeterlidir.
- Toksik değildir ve güvenlidir.

- Kimyasal dayanımları iyidir.

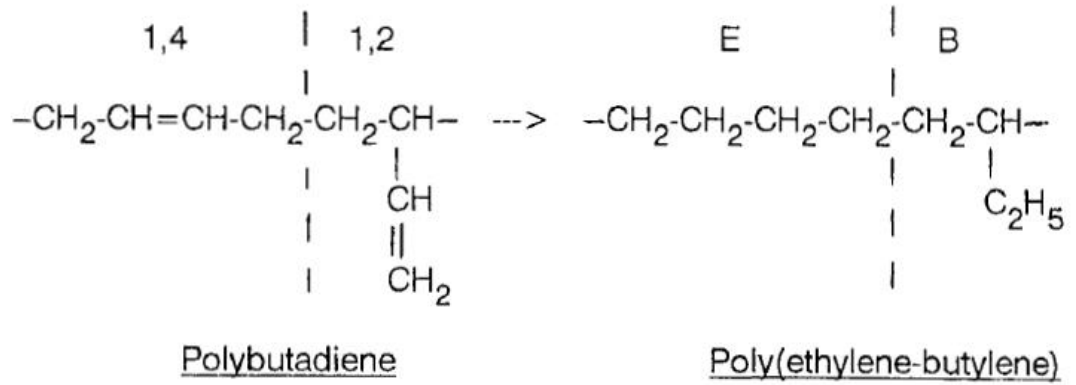
Termoplastik elastomerlerin dezavantajı şu şekildedir;

- Yüksek sıcaklıklarda kullanıma uygun değildir. Genellikle servis sıcaklığı -50 ile 100 °C arasındadır.
- Yüksek sıcaklıklarda mukavemeti ve sertliği azalmaktadır.



4. STİREN ETİLEN BÜTİLEN STİREN BLOK KOPOLİMERİ

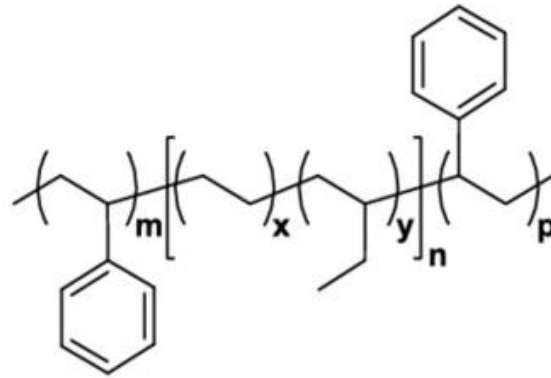
Stirenik blok kopolimerleri çekme mukavemetinin iyi olması ve esneklik ve sürtünme katsayılarının yüksek olması ile ön plana çıkarmaktadır. Ayrıca ısıtıldığında polistiren segmentlerinin yumuşayıp akıcı hale gelmesi veya uygun çözeltilerde (ör. toluen) düşük viskoziteli çözeltiler oluşturması işlenebilirlik açısından avantaj sağlamaktadır. Stirenik blok kopolimerde en çok kullanılan 3 monomer, -stiren, bütadien ve izopren'dir. Bu monomerlerin polimerizasyon oldukça kolaydır fakat bütadien ve izopren yapısındaki çift bağlar oldukça reaktif oldukları için polimerin stabilitesini kısıtlar. Daha stabil bir polimer eldesi için bütadien monomerinden elde edilen stiren-bütadien-stiren (SBS) blok kopolimerinin hidrojenasyonu ile mümkündür. SBS'nin orta segmentindeki polibütadienin Şekil 4.1'deki gibi 1,4 ve 1,2 izomerlerinin hidrojenasyonu ile etilen-bütilen blok kopolimeri elde edilmektedir [17].



Şekil 4.1 Polibütadienin hidrojenasyonu sonucu poli(etilen-bütilen) oluşumu [17]

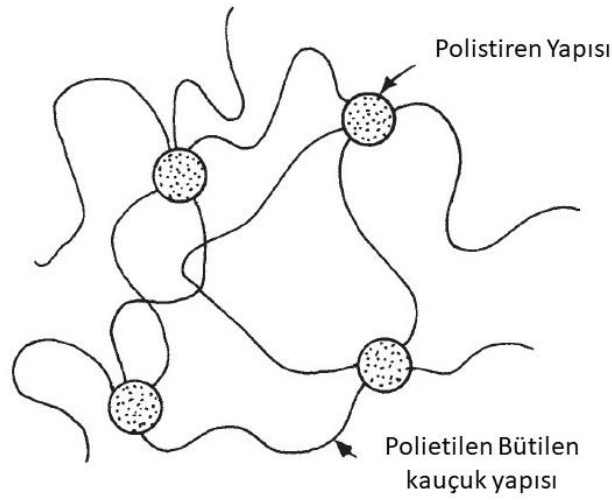
Stiren (S) ile etilen-bütilenin (EB) anyonik kopolimerizasyonu sonucu triblok kopolimer olan stiren etilen bütilen stiren (SEBS) termoplastik elastomeri oluşmaktadır (Şekil 4.2, 4.3) [17]. Kauçuğumsu faz olan etilen-bütilen ile sert faz olan polistiren yarı kristalin bir yapı oluşturmaktadır. Genellikle stiren içeriği %13 ile 40 arasında değişmektedir. Stiren oranı düşük olan SEBS polimerinde etilen-bütilen sürekli ana fazı, stiren ise kesikli fazı oluşturmaktadır, bu durumda EB fazının özellikleri baskın olmakta, sertliği ve elastik modülü düşük olmaktadır. Göreceli olarak stiren oranı yüksek olan SEBS polimerinde etilen-bütilen ve stirenin ikisi de sürekli bir faz oluşturabilmektedir. Bu durumda sertlik ve elastik modül artmakta renk şeffaflaşarak stirenin özellikleri daha fazla belirgin olmaya başlamaktadır. Farklı S/EB

oranlarına sahip kopolimerler üretilerek istenilen optik ve mekanik özelliklere sahip TPE'ler elde edilmiş olmaktadır.



SEBS

Şekil 4.2 Stiren-Etilen-Bütilen-Stiren (SEBS) polimerinin molekül yapısı [18]



Şekil 4.3 Stiren-Etilen-Bütilen-Stiren blok kopolimerinin şematik gösterimi [17]

5. POLİMER KARIŞIMLARI

Polimerlerin özelliklerini modifiye etmek için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisi polimer karışımlarının hazırlanmasıdır. Polimerlerin modifiye edilmesi için beş temel yöntem kullanılır;

- Eriyik karıştırma
- Çözelti karıştırma
- Lateks karıştırma
- Blok veya aşırı kopolimerizasyon
- İç içe geçmiş polimer ağları (IPN)

Eriyik karıştırma en çok kullanılan yöntemdir. Büyük ölçekli üretimler yapılabilmektedir. Çözelti karıştırma yöntemi daha küçük miktarlarda laboratuvar çalışmaları için kullanılan bir yöntemdir. Lateks karıştırma yöntemi kauçukların üretimi için kullanılan bir yöntemdir. Kopolimerizasyon farklı monomerlerin sentezi sonucu yeni bir polimerin elde edilmesidir. IPN yöntemi polimer zincirlerinin birbirleri içerisine girip kovalent bağ ile bağlandığı bir karıştırma yöntemidir.

Çalışmanın laboratuvar ortamında yapılması ve daha hızlı sonuçların alınması için numunelerin hazırlanması için çözelti karıştırma yöntemi kullanılmıştır.

Aşağıdaki kısımda PLA/SEBS karışımları ile ilgili mevcut literatür kısaca verilecektir.

6. PLA/SEBS KARIŞIMLARI

Literatürde PLA/SEBS karışımlarına ilişkin farklı çalışmalar bulunmaktadır. Bunlar üç temel kısımda incelenebilir.

6.1. PLA/SEBS İkili Karışımları

Lima ve arkadaşları yaptıkları çalışmada PLA'yı ağırlıkça % 5, 10, 15, 20 oranında S/EB oranı 30/70 olan SEBS ile ekstrüderde eriyikten karıştırma yöntemi ile karıştırmışlardır. Karakterizasyon için, enjeksiyon kalıplama tekniği ile numuneler hazırlanmıştır. Karakterizasyon için, enjeksiyon kalıplama tekniği ile numuneler hazırlanmıştır. X-ışını difraksiyonu (XRD), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), çentikli izod darbe testi, viskozite ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri yapılmıştır. Bu analizlere göre; SEBS ilavesi ile darbe dayanımının arttığı belirtilmiştir. PLA'nın enjeksiyon kalıplama prosesi sırasında kristallenmesinde yaşanan problemleri önlemek için, 90 °C'de 2,5 saat ısıtma işlemi yapılmıştır. Yapılan çalışma sonunda ısıtma işlemi sonunda PLA'nın kristallinitesinin arttığı fakat PLA/SEBS karışımlarında SEBS'in çekirdeklenme ajanı olarak fonksiyon göstermediği sonucuna varılmıştır. Isıtma işlemi sonunda SEM analizi ile incelenen yüzey morfolojisinin de değişmediği bildirilmiştir [19].

Çizelge 6.1 incelendiğinde ısıtma işlemi sonrasında PLA'nın ve PLA/SEBS karışımlarının kristallik derecesinde önemli bir artış gözlemlenmiştir. PLA'nın kristallinitesinin SEBS oranı arttıkça azalmasının, SEBS'in çekirdeklendirici fonksiyonundan kaynaklandığından ileri geldiği iddia edilmiştir [19].

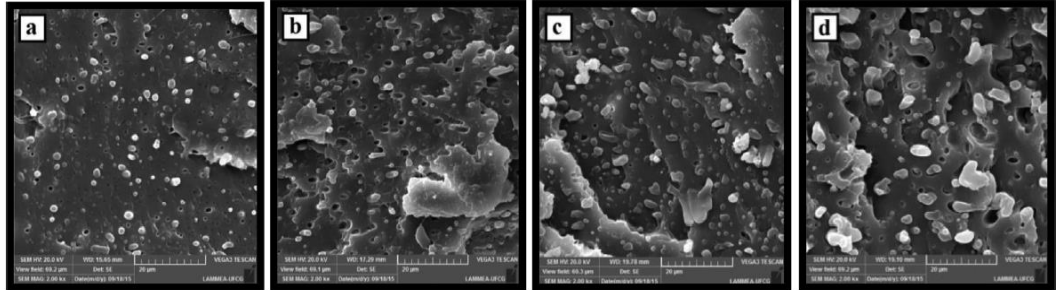
Çizelge 6.1 : Isıtma işlemi öncesi ve sonrası PLA ve PLA/SEBS biyokarışımlarının kristallik derecesi (Xc) [19]

Numune	Isıtma işlemi öncesi			Isıtma işlemi sonrası		
	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	Xc (%)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	Xc (%)
PLA	27.16	20.76	6.87	45.87	-	49.26
PLA/SEBS(95/05)	26.89	20.04	7.36	32.94	-	35.38
PLA/SEBS(90/10)	32.02	27.49	4.87	33.25	-	35.71
PLA/SEBS(85/15)	25.69	19.23	6.94	29.15	-	31.31
PLA/SEBS(80/20)	25.67	19.58	6.54	28.19	-	30.28

Çizelge 6.2’de ısıtıl işlem öncesi %5 ve %10’luk SEBS karışımlarının darbe dayanımları, %15 ve %20’lik karışımlara kıyasla daha fazla olduğu görülmektedir. Isıl işlem sonrası darbe dayanımlarındaki artışın sebebi ise etilen bütülen esnek bloklarından, enjeksiyon sırasında oluşan iç gerilimlerin giderilmesinden ve ısıtıl işlem sonrasında PLA’nın kristalleşmesi olarak belirtilmiştir. %10’dan fazla SEBS içeren karışımlardaki düşüşün sebebinin dağınık SEBS fazlarından kaynaklandığı bildirilmiştir [19].

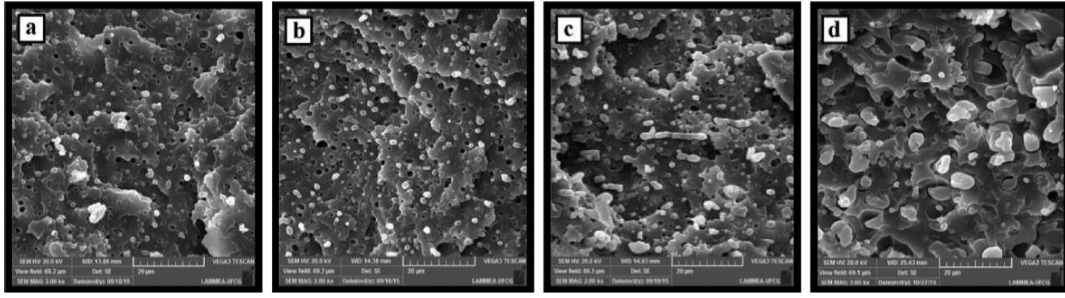
Çizelge 6.2 : Isıl işlem öncesi ve sonrası PLA ve PLA/SEBS biyokarışımlarının darbe dayanımı [19]

Numune	Darbe Dayanımı (Jm^{-1})	
	Isıl işlem öncesi	Isıl işlem sonrası
PLA	28.2 ± 0.9	51.1 ± 5.7
PLA/SEBS(95/05)	56.1 ± 3.3	62.4 ± 4.2
PLA/SEBS(90/10)	58.2 ± 4.3	75.0 ± 8.8
PLA/SEBS(85/15)	46.4 ± 2.6	64.4 ± 3.0
PLA/SEBS(80/20)	49.5 ± 4.7	52.6 ± 4.5



Şekil 6.1 Isıl işlem öncesi PLA/SEBS biyokarışımının SEM mikrofotografisi. (a) 95/05, (b) 90/10, (c) 85/15 ve (d) 80/20 [19]

Şekil 6.1’de faz ayrımı gözlemlenmiştir, bu durum karışmayan polimerler için normal bir durumdur. PLA matrisi içerisinde dağılmış SEBS fazları gözlemlenmiştir. SEBS oranı arttıkça faz boyutları da artmıştır. Daha büyük dağınık fazların oluşması, darbe dayanımında düşüşe sebep vermiştir. Darbe testi sırasında ve/veya işlem sırasında tutulan gazlardan dolayı PLA matrisinden ayrılan SEBS parçacıklarının oluşturduğu düşünülen bazı boşluklar da gözlemlenmiştir [19].



Şekil 6.2 Isıl işlem sonrası PLA/SEBS biyokarışımının SEM mikrofrafisi. (a) 95/05, (b) 90/10, (c) 85/15 ve (d) 80/20 [19]

Şekil 6.2’de ısıt işlem uygulanmamış karışımların morfolojisine benzer bir morfoloji gözlemlenmiştir. Değişiklik gözlenmemesine rağmen darbe dayanımındaki artışın en büyük sebebi iç gerilimlerin azaltılması ve kristalizasyon oranının artması olarak rapor edilmiştir.

Tsou ve arkadaşları ağırlıkça %10 ve 30 SEBS (S/EB oranı 29/71) ile PLA/SEBS karışımlarını ekstrüderde hazırlamışlardır. Termal gravimetrik analiz (TGA), DSC, SEM, ve mekanik testleri yapılmıştır. SEBS ilavesi ile termal stabilitenin arttığı, PLA’nın kristal yapısının değişmediği, kopma uzamasının arttığı, kopma dayanımının azaldığı belirtilmiştir [20].

SEBS’in termal stabilitesinin PLA’dan daha yüksek olması nedeniyle PLA/SEBS karışımlarında SEBS içeriği arttıkça termal bozunma sıcaklığı da artmıştır (Çizelge 6.3). Çizelge 6.4’de Tg değerinin SEBS içeriği arttıkça yavaşça azalmasının sebebi de SEBS’in daha düşük Tg’ye sahip olmasıdır. Bunların yanında SEBS içeriği arttıkça daha düşük ekzotermik (cold) kristalizasyon gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak da SEBS’in PLA kristallerinin oluşumunu engellemesi olarak verilmiştir [20].

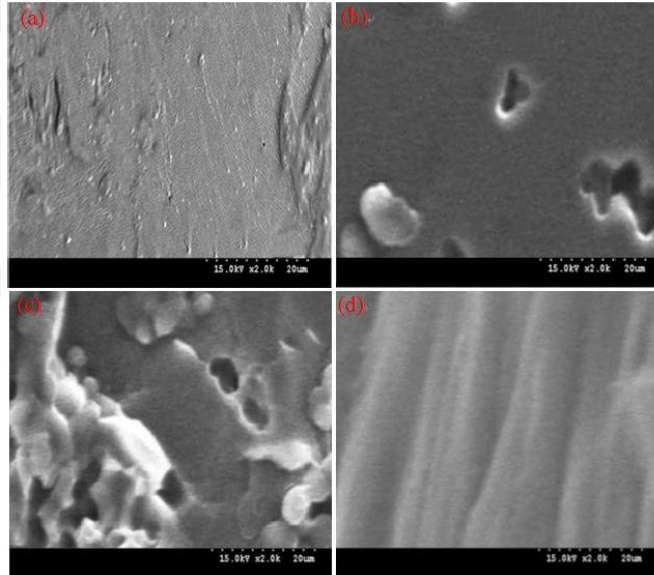
Çizelge 6.3 : PLA, PLA/SEBS-10, PLA/SEBS-30 ve SEBS’in TGA değeri [20]

	Td °C %5 Ağırlık	Td °C %10 Ağırlık	400 °C’de Kömür Kalıntısı
PLA	281.6	311.7	%0.58
PLA-SEBS-10	292.0	312.0	%4.45
PLA-SEBS-30	306.8	324.1	%10.94
SEBS	324.1	338.7	%0.58

Çizelge 6.4 : PLA ve PLA/SEBS karışımlarının DSC değerleri [20]

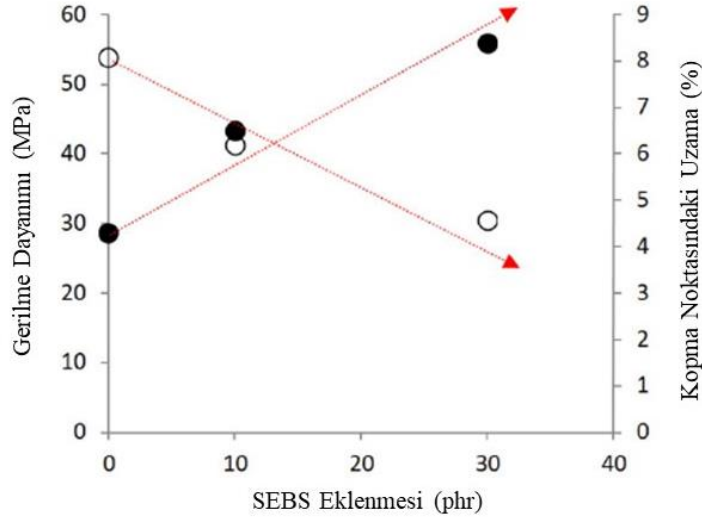
	T _g °C	T _{cc} °C	ΔH _c	T _m °C
PLA	60.2	99.8	23.49	143.8
PLA/SEBS-10	59.8	102.8	22.68	145.1
PLA/SEBS-30	59.7	111.9	21.29	145.8

Şekil 6.3 (a)'da PLA'nın pürüzsüz, kırılğan bir yüzeyi gözlenirken, Şekil 6.3(d)'de SEBS'in daha sünek bir yüzeyi gözlenmektedir. Şekil 6.3(b) SEBS partikülleri ve çekme sonucu SEBS partiküllerinin oluşturduğu boşluklar gözlenmiştir. Şekil 6.3(c) bu partiküller ve boşluklar daha fazla oluşarak PLA ile SEBS arasındaki faz ayrımının olduğu kesinleşmiştir.



Şekil 6.3 (a) PLA; (b) PLA/SEBS-10; (c) PLA/SEBS-30; (d) SEBS'in SEM görüntüleri [20]

Şekil 6.4'de verildiği gibi, PLA'nın kopma mukavemeti 53.9 MPa ve kopma uzaması %4.3 olarak belirlenmiştir. SEBS karışımları ile kopma uzamasında artış gözlenmiştir. Kopma mukavemeti ise önemli ölçüde azalmıştır. SEBS elastik özelliklerinden dolayı darbe dayanımını artırırken, kopma dayanımının azalmasına sebep olmuştur.



Şekil 6.4 PLA ve PLA/SEBS karışımlarının çekme testi özellikleri [20]

6.2. PLA/SEBS-g-MAH Karışımları

Yukarıda verilen çalışmalara ilave olarak maleik anhidritlenmiş SEBS (SEBS-g-MAH) de kullanılmıştır. Buradaki amaç SEBS-PLA arasındaki uyumun, karışabilirliğinin artırılmasıdır. Bu çalışmaların çoğunda görülen en önemli eksiklik MAH derecesinin net bir şekilde verilmemesidir. Bu literatürdeki sonuçların sağlıklı bir şekilde karşılaştırılmasını engellemektedir. Bazı çalışmalarda ise hem SEBS hem de SEBS-g-MAH kullanılmış ve iki polimerin etkisi karşılaştırılmıştır. Bu çalışmalara bakacak olursak;

Sangeetha ve arkadaşları PLA ile ağırlıkça % 5, 10, 15, 20 SEBS ve SEBSg-MAH kullanarak polimer karışımları üretmişlerdir. DSC, TGA, SEM, fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) ve mekanik analizlerini yapmışlardır. Her iki grupta da kopma dayanımında ve elastik modülde düşme, kopma uzaması ve darbe dayanımında artış gözlenmiştir [21].

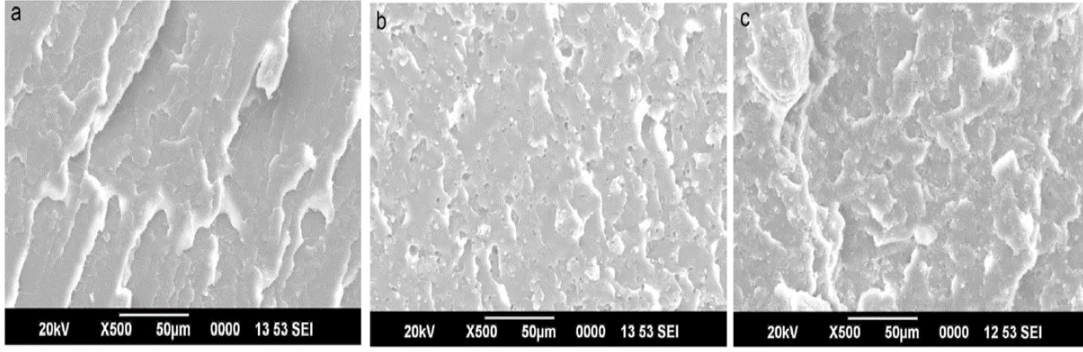
Sangeetha ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, titrasyon metodu kullanılarak graflanma derecesi 1.87 ve asit numarası 0.14 bulunmuştur. Çizelge 6.5’de mekanik özellikleri incelendiğinde karışımlardaki MA-g-SEBS içeriği arttıkça eğilme mukavemeti ve modülü azalmıştır. PLA/SEBS karışımlarının uzama yüzdesi saf PLA’ya kıyasla artmıştır. Darbe dayanımı PLA/SEBS ve PLA/MA-g-SEBS karışımlarında artış göstererek PLA’ya tokluk kazandırmıştır. %10-20 MA-g-SEBS eklenen karışımlarda kırılma mekanizması kırılğan sünek kırılmaya geçiş yapmıştır.

Bu da PLA ile maleatlanmış SEBS arasında güçlü bir ara yüz yapışması olduğunu belirtmektedir [21].

Çizelge 6.5 : Saf PLA, PLA/SEBS ve PLA/MA-g-SEBS karışımlarının mekanik özellikleri [21]

Numune Kodu	Gerilme Direnci (MPa)	Gerilme Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Esneme Dayanımı (MPa)	Esneme Modülü (MPa)	Darbe Dayanımı (kJ/m ²)
PLA	62.85	2883.70	3.50	63.54	2834.80	3.10
PLSE-5	42.68	2553.30	17.89	67.30	2673.30	4.10
PLSE-10	43.78	2560.90	17.40	64.56	2680.54	4.21
PLSE-15	41.41	2552.30	23.82	66.45	2650.20	4.24
PLSE-20	38.47	2420.30	21.54	65.20	2548.70	4.29
PLSEG-5	42.19	2583.76	9.37	67.40	2656.20	5.45
PLSEG-10	39.84	2435.77	15.89	61.83	2390.90	7.21
PLSEG-15	33.33	2220.08	19.52	51.30	2441.01	7.23
PLSEG-20	30.86	2011.27	22.41	44.11	2191.40	7.28

Şekil 6.5 (a) saf PLA'nın daha pürüzsüz ve homojen bir kırılma yüzeyi oluşturduğu, Şekil 6.5 (b)'de karışımında daha pürüzlü ve stres beyazlanmaları içeren bir yüzey görüntüsü elde edilmiştir ve PLA ile SEBS arasında bir faz ayrımının olduğu görülmüştür. Ayrıca matrisden ayrılan elastomerik fazın oluşturduğu kaviteasyonlar mevcuttur bu durum da çok iyi karışmayan bir karışım elde edildiğini göstermektedir. Bu sebeple SEBS'in sadece plastikleştirici etkisi olmuştur. Şekil 6.5 (c)'de ise pürüzlü fakat homojen bir yüzey görüntüsü elde edilmiştir. MA-g-SEBS ile PLA arasında faz ayrımı görülmemiştir. MA, SEBS'in hem plastikleştirme hem de ıslatma özelliklerini iyileştirmiştir. Böylece mekanik özelliklerinde daha fazla bir artış gözlenmiştir [21].



Şekil 6.5 (a) Saf PLA, (b) PLSE-10, (c) PLSEG-10 karışımlarının SEM görüntüleri [21]

Çizelge 6.6’da PLA ile SEBS arasında herhangi bir etkileşim olmamasına rağmen SEBS’in plastikleştirici etkisinden dolayı Tg sıcaklığında azalma gözlenmiştir. MA-g-SEBS karışımlarında ise Tg değerinin biraz daha az azaldığı gözlenmiştir. Bunun sebebi iki bileşen arasındaki uyumluluğun sağlanmasıdır. PLA’nın kristallik oranının SEBS içeriği arttıkça arttığı gözlenmiştir. Bunun sebebinin, SEBS’in serbest hacimi arttırarak PLA moleküllerinin daha fazla yönlenerak kristalleşmesini arttırdığından kaynaklandığı düşünülmüştür. MA-g-SEBS karışımlarında oran arttıkça kristallik oranı azalmıştır. Bu nedenle PLA/MA-g-SEBS karışımlarının darbe mukavemeti artmıştır. Termogravimetrik özellikleri incelendiğinde PLA’nın 347.64 °C, SEBS’in 419.84 °C’de bozunmaya başladığı ve SEBS’in PLA’dan termal olarak daha kararlı olduğu anlaşılmıştır [21].

Çizelge 6.6 : PLA, PLA/SEBS ve PLA/MA-g-SEBS'in termal özellikleri [21]

Numune Kodu	Termal Özellikler					
	T _c (°C)	T _g (°C)	T _a (°C)	ΔH _c (j/g)	ΔH _m (j/g)	X _c (%)
PLA	105.55	62.38	169.56	23.63	32.63	34.86
PLSE-5	109.95	61.27	168.75	21.69	35.50	37.92
PLSE-10	102.05	59.99	167.46	14.42	43.91	46.92
PLSE-15	102.22	59.03	167.24	19.05	53.15	56.79
PLSE-20	106.22	60.74	168.65	46.01	68.31	72.98
PLSEG-5	103.77	60.51	167.98	24.48	45.33	48.43
PLSEG-10	108.80	62.24	169.40	27.81	40.62	45.69
PLSEG-15	107.48	60.88	168.95	25.41	45.69	43.39
PLSEG-20	107.20	60.95	168.36	26.00	39.92	41.79

Oliveros ve ekibinin yaptığı çalışmada, PLA/SEBS karışımlarının karışabilirliğini artırmak için, maleinlenmiş keten tohumu yağı (MLO) kullanılmıştır. Çalışmanın performansını karşılaştırmak için SEBS-g-MAH da diğer grup için kullanılmıştır. PLA oranı %80 olarak sabitlenmiş SEBS %20, 19, 18, SEBS-g-MAH %1 ve 2 olacak şekilde üretilmiştir. MLO ise phr üzerinden 2.5 ve 5 olacak şekilde ilave edilmiştir. Her iki SEBS'e ait S/EB oranları çalışmada verilmemiştir ve bu önemli bir eksiklik. SEBS ilavesiyle tokluğun, darbe dayanımının arttığı belirtilmiştir. MLO ilavesi ile darbe dayanımının daha yüksek bir düzeyde arttığı ve kopma uzamasında ciddi bir artışa sebep olduğu belirtilmiştir [22].

Çizelge 6.7 incelendiğinde saf PLA'nın gerilme modülü ve maksimum gerilme mukavemetinin yüksek olmasının yanı sıra kopmada uzamasının düşük olması PLA'yı sert ve kırılgan bir hammadde yapar. Ağırlıkça %20 SEBS eklenerek gerilme modülü ve mukavemetini düşürse de kopmada uzamasında ve darbe dayanımında artışlar gerçekleşmiştir. Az miktardaki bu artışlar yeterli olmadığı için SEBS-g-MA kullanılarak kopmada uzamasından %36'lık bir artış gerçekleşmiştir. PLA/SEBS/MLO karışımı ise saf PLA'ya kıyasla gerilme mukavemetinin düşmesi ve kopmada uzamasındaki yaklaşık 7 kat artışla esnek davranış sergilemiştir. Bunun sebebi, modifiye edilmiş bitkisel yağlar polyester polimerlerde zincir uzatma, dallanma, çapraz bağlanma ve plastikleştirme gibi çeşitli özellikler sağlaması olarak verilmiştir [22].

Çizelge 6.7 : Gerilme modülü (E), maksimum gerilme mukavemeti ($\sigma_{\max}$), kopmada uzaması (ϵ_b), shore D sertlik ve darbe dayanımı sonuçları [22]

Numune Kodu	E (MPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	ϵ_b (%)	Shore D Sertlik	Darbe Dayanımı (kJ/m ²)
PLA	2977 ± 27	35.8 ± 2.6	7.4 ± 0.8	80.0 ± 0.8	1.3 ± 0.1
PLA/SEBS	1419 ± 32	6.3 ± 0.7	7.8 ± 1.0	63.0 ± 0.7	4.8 ± 0.5
PLA/SEBS/SEBS-g-MA	802 ± 39	4.7 ± 0.6	10.1 ± 1.1	51.6 ± 1.1	4.0 ± 0.1
PLA/SEBS/MLO	1275 ± 61	5.2 ± 0.6	50.2 ± 4.3	58.8 ± 0.4	6.1 ± 0.6
PLA/SEBS/SEBS-g-MA/MLO	897 ± 83	5.9 ± 0.6	23.0 ± 3.0	58.2 ± 0.8	3.5 ± 0.1

6.3. PLA/SEBS Üçlü Karışımları

Hashima ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, ağırlıkça %20 ve 30 SEBS (S/EB oranı 34/66) ile ikili ve üçlü karışımları ekstrüderde hazırlamışlardır. Tensile test, Izod darbe testi, DSC ve TEM analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarda SEBS'in darbe dayanımının ve kopma uzamasının arttığı ortaya çıkmıştır [23].

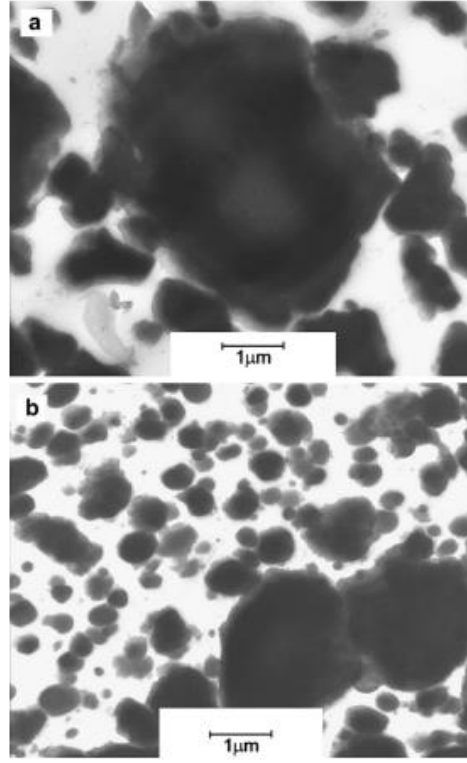
Saf PLA ve SEBS ile yapılan ikili karışımda mekanik özellikleri Çizelge 6.8 incelendiğinde arttığı gözlemlenmiştir. Uyumlaştırıcı olarak poli(etilen-ko-glisidil metakrilat) (EGMA) ile yapılan üçlü karışımlarda da artış devam etmiştir. Yapılan tavlama işlemi sırasında polimer zincirleri zarar gördüğü için mekanik özelliklerde kalıplanmış numunelere kıyasla azalma görülmüştür [23].

Çizelge 6.8 : Saf PLA ile ikili ve üçlü karışımların mekanik özellikleri [23]

	I	II	III
PLA-L	100	70	70
SEBS	-	30	20
EGMA	-	-	10
Kopmada Uzama (%)			
Kalıplanmış	3	178	185
Tavlanmış (80 °C'de 48 saat)	3	98	100
Izod Darbe Dayanımı (kJ/m²)			
Kalıplanmış	3	16	92
Tavlanmış (80 °C'de 48 saat)	3	7	32

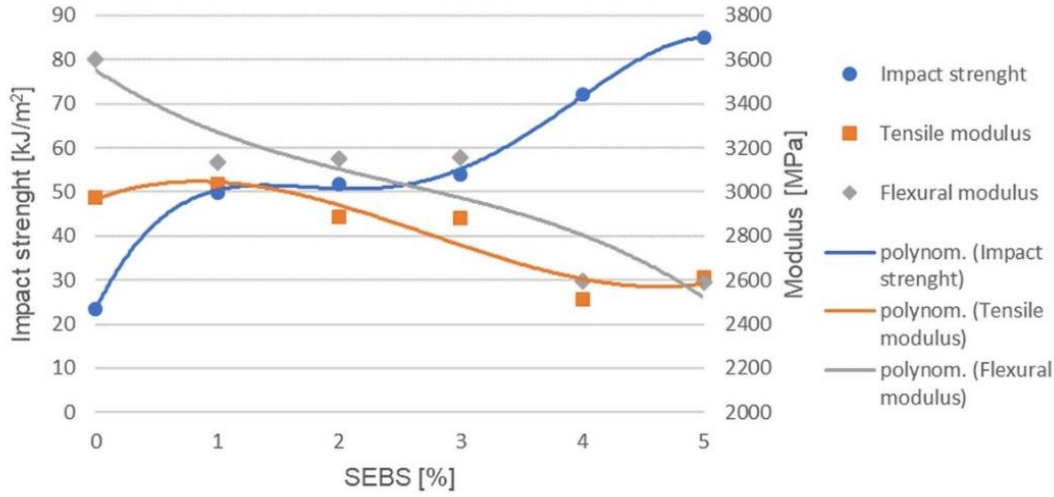
Şekil 6.6 (a) da bulunun siyah bölgeleri oluşturan SEBS'in Şekil 6.6 (b)'de daha ufak boyutlarda olmasının sebebi EGMA'nın PLA ile reaksiyona girmesi ve PLA-EGMA

aşı kopolimerinin oluşmasıdır. Oluşan kopolimer emülgatör görevi görerek SEBS'in parçacık boyutunu küçültmüştür ve mekanik özellikleri iyileştirmiştir [23].



Şekil 6.6 TEM mikrofotografisi (a) PLA/SEBS=70/30 (b) PLA/SEBS/EGMA=70/20/10 [23]

Bir başka çalışmada Adam ve Weltsch PLA'yı ağırlıkça %1-5 oranında SEBS ile karıştırmışlardır. Bir sonraki aşamada ağırlıkça %1 SEBS içeren karışıma ağırlıkça %0.06 ve 0.1 oranında karbon nanotüpleri (CNTs) ilave edilmiştir. Karıştırma işlemi ekstrüderde gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda özel bir kafa ile üç boyutlu (3B) yazıcılar için kullanıma uygun 1.7 mm çapında filamentler üretilmiştir. Daha sonra 3B yazıcı ile numuneler hazırlanmış ve karakterizasyon testleri yapılmıştır. SEBS ilavesi ile kopma uzamasında ve malzemenin esnekliğinde artış gözlemlendiği belirtilmiştir [3].



Şekil 6.7 SEBS İçeriğine Bağlı Olarak Çekme Gerilmesi ve Eğilme Sapması [3]

Şekil 6.7’de %1 SEBS karışımında darbe dayanımının iki katına çıktığı, %3’e kadar artışın minimum olduğu, %4’de üç kat artış ve %5’de dört kat artış olduğu gösterilmektedir. PLA matrisi içerisinde dağılan SEBS partiküllerinin darbe enerjisini emerek darbe direncini arttırdığı ve PLA’nın iç gerilimini azalttığı belirtilmiştir [3].

Yukarıda özetlenen literatür taramasında da görüldüğü gibi, PLA/SEBS karışımlarına ilişkin çalışmalarda genellikle eriyikten karıştırma yöntemi kullanılmıştır. Yapılan çalışmada ise çözeltiden karıştırma ve basınçla kalıplama işlemleri kombine edilmiştir. Ayrıca mevcut literatürde genellikle bir tek SEBS polimeri veya SEBS ve MA-g-SEBS polimerleri kullanılmış ve daha önce düşük stiren içerikli SEBS ile gerçekleştirilen bir çalışmaya rastlanmamıştır. Özetlemek gerekirse, çalışmanın mevcut literatürden en önemli farklılıkları PLA’nın iki farklı morfolojiye sahip düşük stiren içerikli SEBS polimerleri ile çözeltiden karıştırma yöntemine göre üretilmiş olmasıdır. Literatürde bu tür bir çalışmayla karşılaşılmamıştır.

7. MATERYAL ve METOD

7.1. Materyaller

Çalışmada polimer olarak PLA ve iki farklı SEBS kullanılmıştır. PLA'nın eriyik akış indeksi (MFI) 8 g/10dk'dır (210 °C). S/EB oranı 13/87 (SEBS1) ve 19/81 (SEBS2) olan SEBS polimerlerinin MFI değerleri (200 °C) sırasıyla 8 ve 75 g/10dk'dır. PLA'nın çözültisi için tetrahidrofur (THF), SEBS için toluen çözücülerini kullanılmıştır.

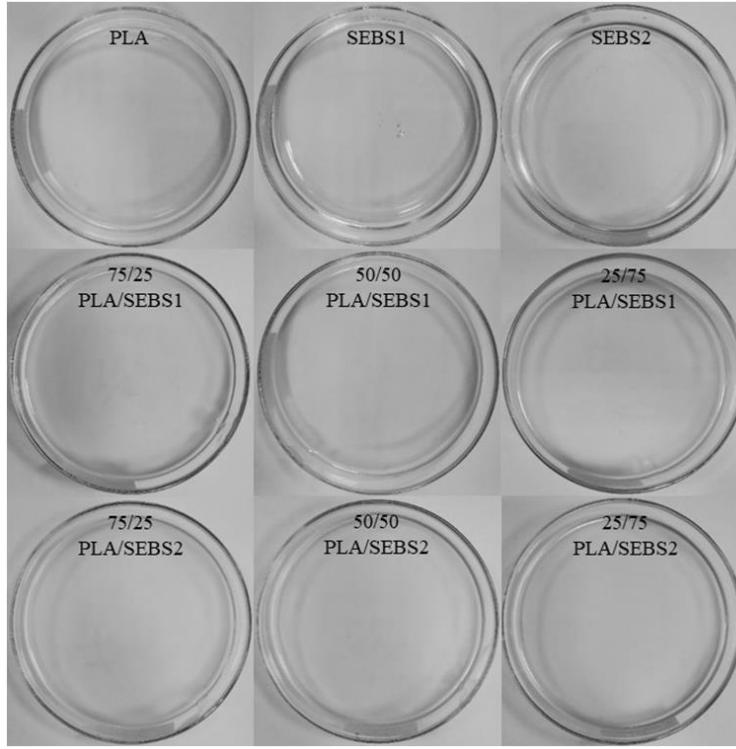
7.2. Metodlar

7.2.1. Polimer Karışımının Hazırlanması

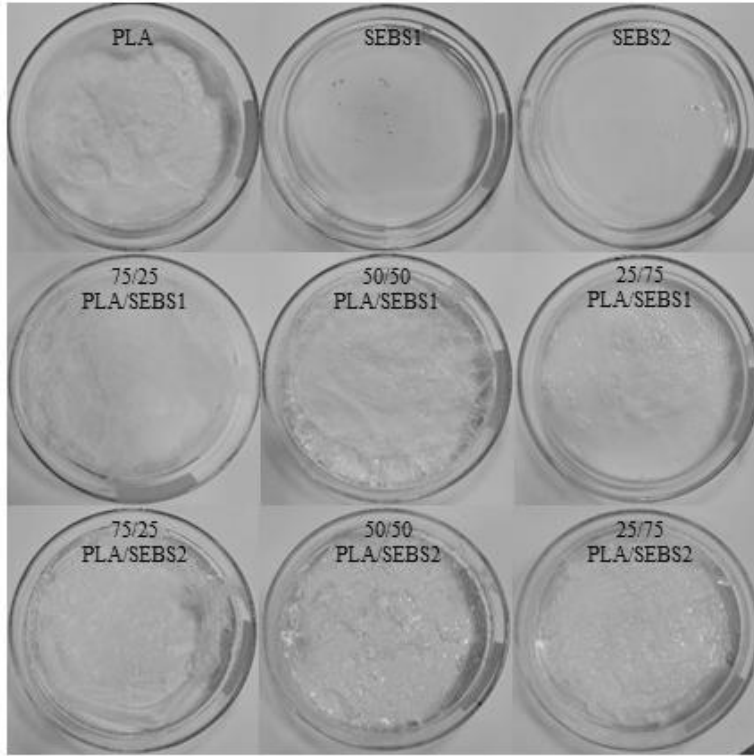
İlk aşamada %17.5'lik PLA/THF ve %20'lik SEBS1/Toluen ve SEBS2/Toluen çözeltileri hazırlanmıştır. PLA/SEBS karışımının kuru ağırlığı 5 gram olacak şekilde, PLA/SEBS1 ve PLA/SEBS2 karışımlarından ağırlıkça 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 ve 0/100 oranlarında karışımlar hazırlanmıştır. Karışımlardaki PLA ve SEBS içerikleri Çizelge 7.1'de verilmiştir. Karışımlar Kurabo Mazerustar KK 250 marka yüksek kayma hızlı karıştırıcıda 90 saniye karıştırılmış ve petri kaplarına dökülmüştür. Karıştırılan çözeltilerin görselleri Şekil 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1 : Numune kodları ve içerikleri

Numune Kodu	PLA (wt %)	SEBS1 (wt %)	SEBS2 (wt %)
PLA	100	-	-
SEBS1	-	100	-
SEBS2	-	-	100
75/25 PLA/SEBS1	75	25	-
50/50 PLA/SEBS1	50	50	-
25/75 PLA/SEBS1	25	75	-
75/25 PLA/SEBS2	75	-	25
50/50 PLA/SEBS2	50	-	50
25/75 PLA/SEBS2	25	-	75



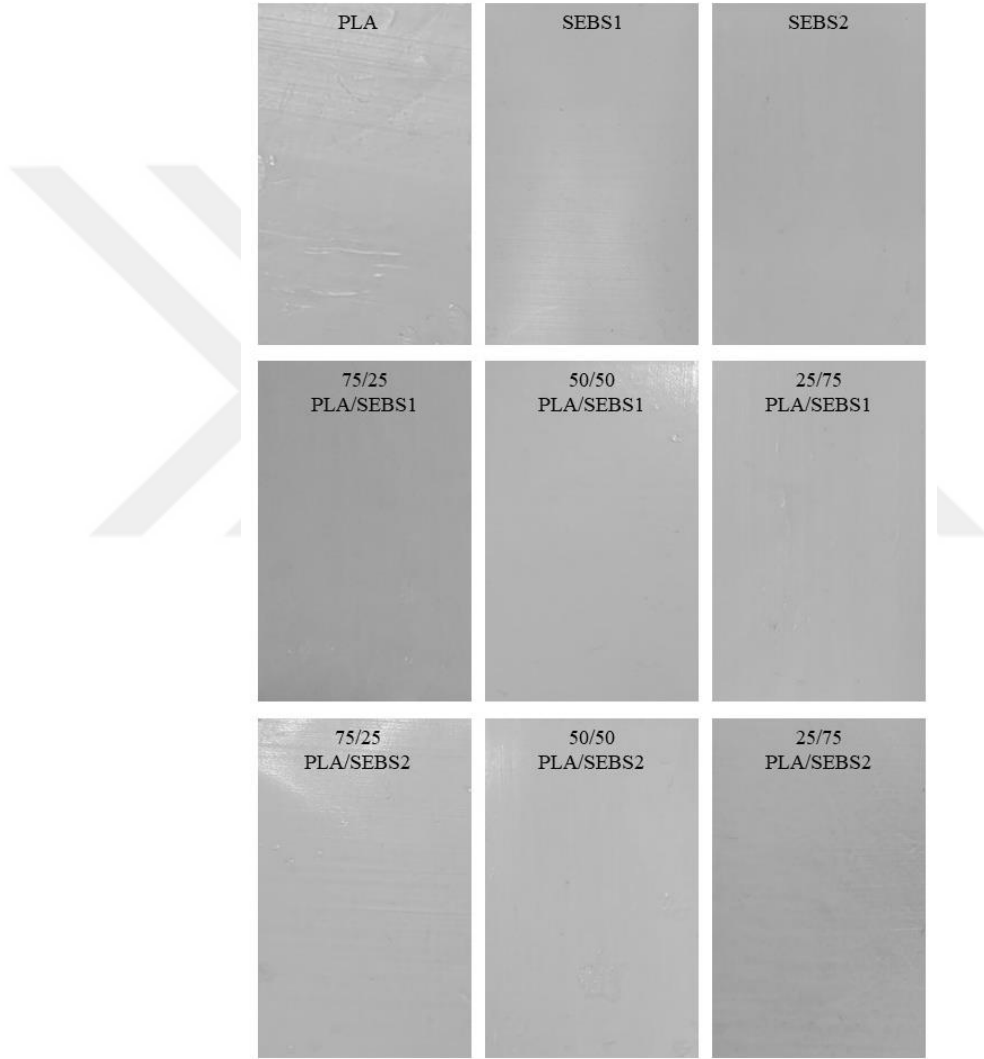
Şekil 7.1 PLA, SEBS ve PLA/SEBS çözeltilerinin karıştırma sonrası görselleri



Şekil 7.2 PLA, SEBS ve PLA/SEBS karışımlarının kurutma sonrası görselleri

7.2.2. Test Numunelerinin Hazırlanması

Petri kaplarına dökülen numuneler etüvde 24 saat kurutulduktan sonra, elde edilen karışımlardan çözgenleri uzaklaştırmak için vakum altında (Wisd, WOV-20) 80 °C’de 4 saat kurutulmuştur. Kurutulan PLA/SEBS karışımının görselleri şekil 7.2’de verilmiştir. Test numunelerinin hazırlanması için vakum kurutmanın hemen ardından basınçlı kalıplama yöntemi ile 190 °C’de 1,5 dakika ısıtma ve 2 dk soğutma işlemi uygulanarak filmler oluşturulmuştur. PLA/SEBS filmleri Şekil 7.3’de verilmiştir.



Şekil 7.3 PLA, SEBS ve PLA/SEBS karışımlarının basınçla kalıplama sonrası görselleri

7.2.3. Morfoloji Analizi

Morfoloji analizi alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılarak 20 kV'de yapılmıştır. Analiz öncesi numuneler sıvı azotta kırılmış ve Au/Pd alaşımı ile 3-6 nm kaplanmış ve enine kesitleri incelenmiştir.

7.2.4. FTIR Analizi

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

7.2.5. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

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

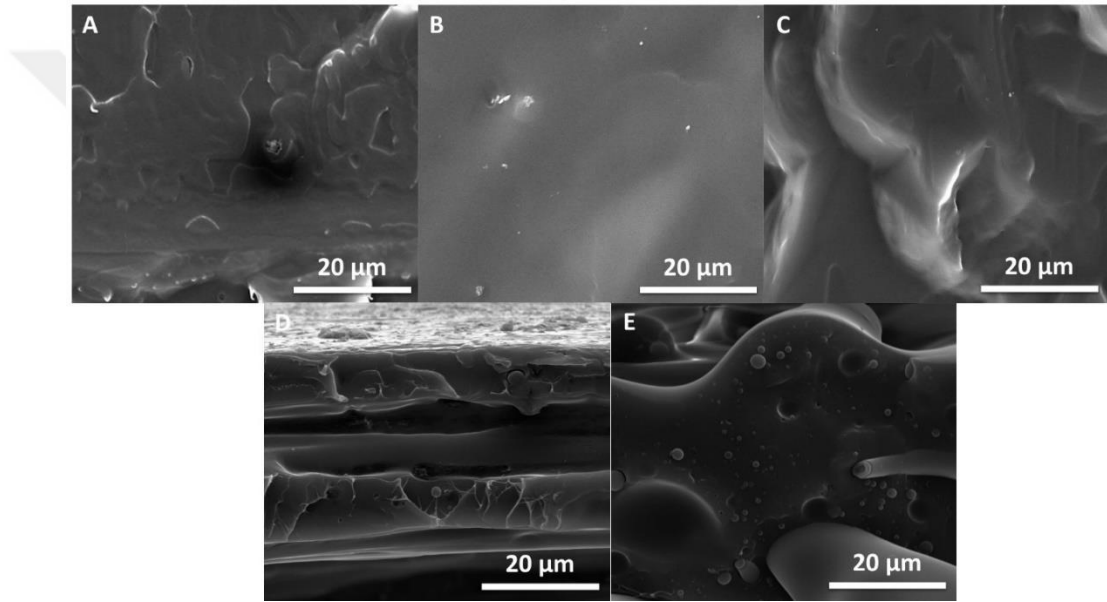
7.2.6. Mekanik Analiz

Numunelerin mekanik testleri için Devotrans DV GPU/RD cihazı kullanılmıştır. Cihazın çeneleri arası mesafe 20 mm ve numunelerin genişliği 5 mm olacak şekilde hazırlanmıştır. Filmlerin kalınlığı mikrometre kullanılarak ölçülmüştür ve ortalama 100-500 mikrondur. Test 50 mm/dk çekme hızında yapılmıştır.

8. BULGULAR ve TARTIŞMA

8.1. Morfoloji Analizi

Şekil 8.1’de PLA ile SEBS arasında ara faz oluşumu görülmektedir. Kırılma yüzeyinde SEBS partiküllerinin oluşturduğu silindirik yapılar görülmektedir. Ayrıntılı incelendiğinde PLA/SEBS1 karışımındaki SEBS fazının silindir şeklindeki kanal morfolojisinde bir faz ayrımına neden olduğu gözlenmiştir. PLA/SEBS2 karışımında ise hem silindirik kanallar hem de küre şeklindeki parçacıklardan oluşan bir faz ayrımı olduğu görülmektedir. Bu durumun SEBS1 ve SEBS2 polimerlerinin S/EB fazlarının farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 8.1 (a) PLA, (b) SEBS1, (c) SEBS2 (d) 50/50 PLA/SEBS1 (e) 50/50 PLA/SEBS2 FESEM görüntüleri

8.2. FTIR Analizi

PLA ve SEBS’lerin yapısını ve ayrıca bileşenler arasındaki olası kimyasal ve fiziksel reaksiyonları kontrol etmek için FTIR analizi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 8.1’de saf PLA’nın FTIR spektrumundaki dalga boylarına karşılık gelen bağ yapıları bulunmaktadır [24].

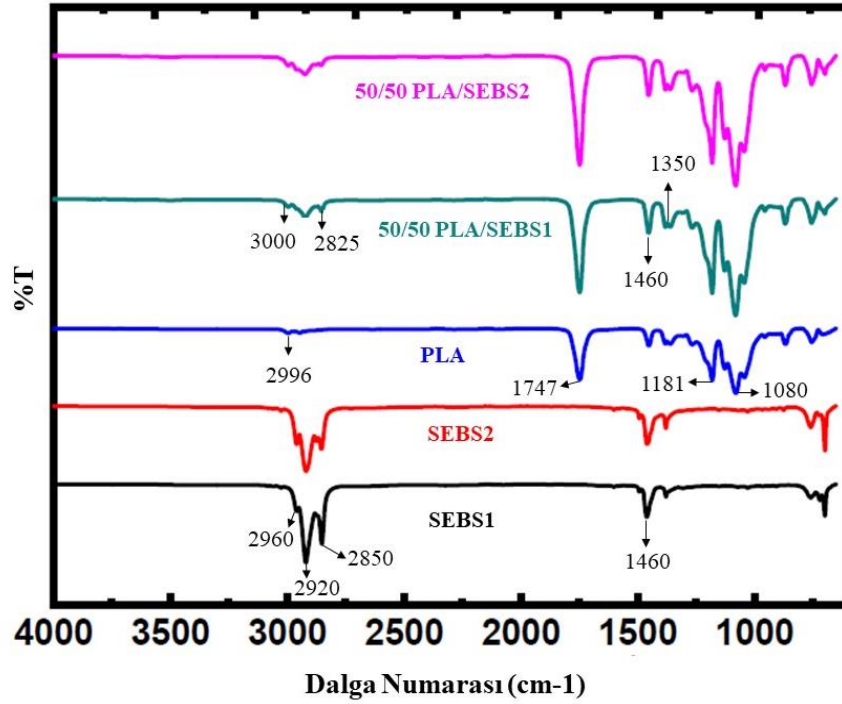
Çizelge 8.1 : PLA'nın ve SEBS'in FTIR spektrum değerleri [24]

Polimer	Dalga Numarası (cm ⁻¹)	Atanan
PLA	2996,2946	C-H gerilmesi
	1747	-C=O karboksil grubun gerilmesi
	1451	-CH ₃ deformasyonu
	1382	-CH- deformasyonu
	1365	C-H metil grubu gerilmesi
	1360	-CH ₃ 'ün gerilmesi
	1213	C-C esnemesi
	1181	C-O-C simetrik gerilmesi
	1127	-C-O gerilmesi
	1080,1043	C-O- bağı deformasyon titreşimi
	957	C-C esnemesi
	869,755	C-H- bağı esnemesi
SEBS	2959,2920,2851	-CH ₂ - ve -CH ₂ - gerilmesi
	1600	Aromatik halkaların deformasyon titreşimi
	1460,138	-CH ₃ bükülmesi ve -CH'in metil gruplarının titreşimi
	1028,758	Aromatik sp ² -CH bükülmesi
	698	Stirenin bükülme titreşimi

Çalışmada hazırlanan saf PLA, saf SEBS1 ve SEBS2, 50/50 PLA/SEBS1 ve 50/50 PLA/SEBS2 karışımlarının FTIR analizlerinin grafiği Şekil 8.2'de verilmiştir.

SEBS'lerin analizinde, 2851, 2920 ve 2959 cm⁻¹ piklerin, sırasıyla stiren bloklarındaki -CH₂'nin C-H simetrik gerilme titreşimine, etilen-bütillen bloğundaki -CH₂'ye bağlı C-H simetrik gerilme titreşimine ve etilen-bütillen bloklarının etil dalının -CH₃'ünün C-H asimetrik gerilme titreşimini ifade ettiği belirtilmiştir [6]. SEBS1 ve SEBS2 analizde de benzer pikler 2850, 2920 ve 2960 cm⁻¹ görülmüştür.

PLA'nın analizinde, 1747cm⁻¹ ve 1080cm⁻¹'de görülen piklerin PLA'nın ester gruplarının C=O ve C-O bağı deformasyon titreşimi pikleri olduğu ve 1181 cm⁻¹'deki pikin C-O simetrik gerilmesi olduğu belirtilmiştir. Ayrıca 2996 cm⁻¹'de C-H gerilmesi görülmüştür [25]. PLA analizinde de 1746 cm⁻¹ ve 1080 cm⁻¹'de ester gruplarının güçlü adsorpsiyon titreşim pikleri ile 1181 cm⁻¹'de C-O germe titreşimi ve 2996 cm⁻¹'de C-H gerilmesi piklerinin benzerleri görülmüştür



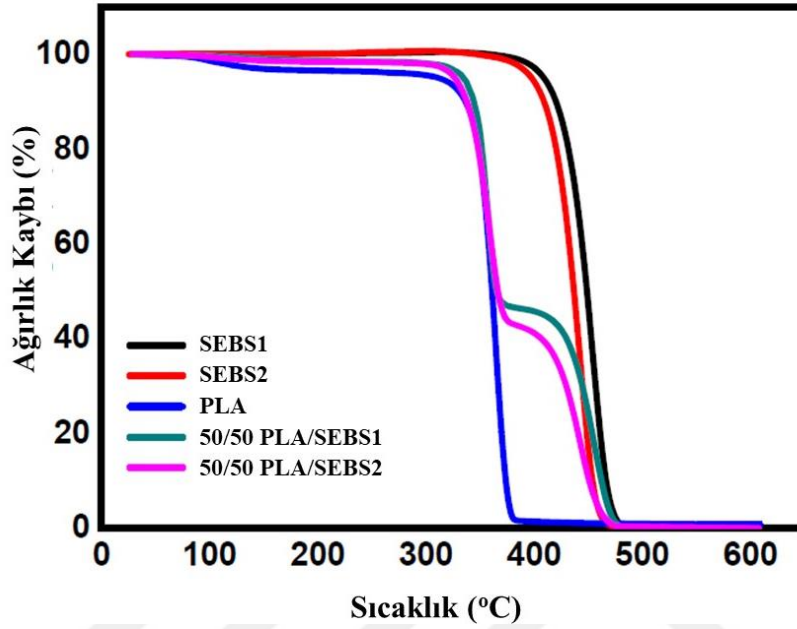
Şekil 8.2 PLA, SEBS1 ve SEBS2, 50/50 PLA/SEBS1 ve 50/50 PLA/SEBS2 karışımlarının FTIR analizleri

Karışımlara bakıldığında $2996-2946\text{ cm}^{-1}$ arasında PLA'da ve $2959-2851\text{ cm}^{-1}$ arasında SEBS'te gözlenen pikler her iki PLA/SEBS karışımında da $3000-2825\text{ cm}^{-1}$ arasında daha geniş bir bant aralığında gözlenmiştir. 1747 cm^{-1} 'deki PLA'ya ait karbonil piki, PLA/SEBS1 karışımında 1748 cm^{-1} 'de ve PLA/SEBS2 karışımında 1747 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Hem PLA hem de SEBS $1460-1350\text{ cm}^{-1}$ arasında pik verdiği için PLA/SEBS karışımlarında da benzer pikler görülmüştür. $1250-750\text{ cm}^{-1}$ arasında PLA'ya ait olan pikler karışımlarda gözlenmiştir. Benzer şekilde 758 cm^{-1} 'deki SEBS'e ait olan pik, her iki karışımında da gözlenmiştir. Hem PLA hem de SEBS'e ait piklerin karışımların spektrumlarında olması homojen ve iyi bir karışım yapıldığının göstergesidir.

8.3. Termal Gravimetrik Analiz

Numunelere ait TGA grafikleri Şekil 8.3'de verilmektedir. Şekil 8.3 ve Çizelge 8.2'den de görüldüğü gibi, PLA'nın termal kararlılığı SEBS'e göre oldukça düşüktür. PLA, SEBS1 ve SEBS2 polimerlerinin termal bozunmaları bir adımda gerçekleşirken, PLA/SEBS1 ve PLA/SEBS2 polimerlerinin bozunması iki adımda gerçekleşmiştir. İlk

adında yapılarındaki PLA bozunmuş sonrasında SEBS bozunmuştur. Her iki SEBS ilavesi ile PLA'nın termal stabilitesi artmıştır. PLA, SEBS1, SEBS2, PLA/SEBS1 ve PLA/SEBS2 numunelerine ait T_{max}. Değerleri sırasıyla 366, 453, 443, 360/456, 358/454 °C şeklindedir.



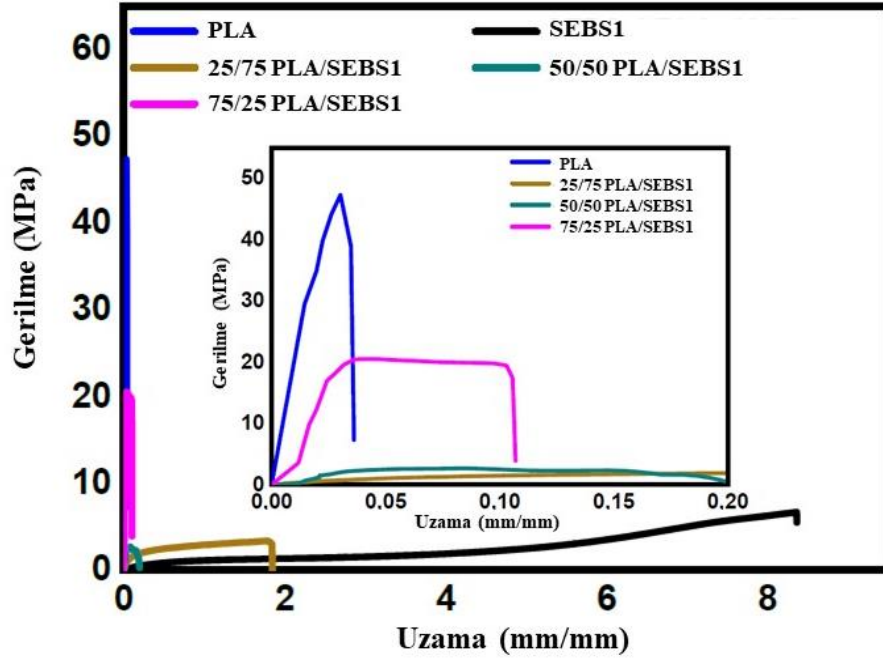
Şekil 8.3 Numunelerin termal gravimetrik analiz değerleri

Çizelge 8.2 : PLA, SEBS ve PLA/SEBS karışımlarının termal bozunma davranışı

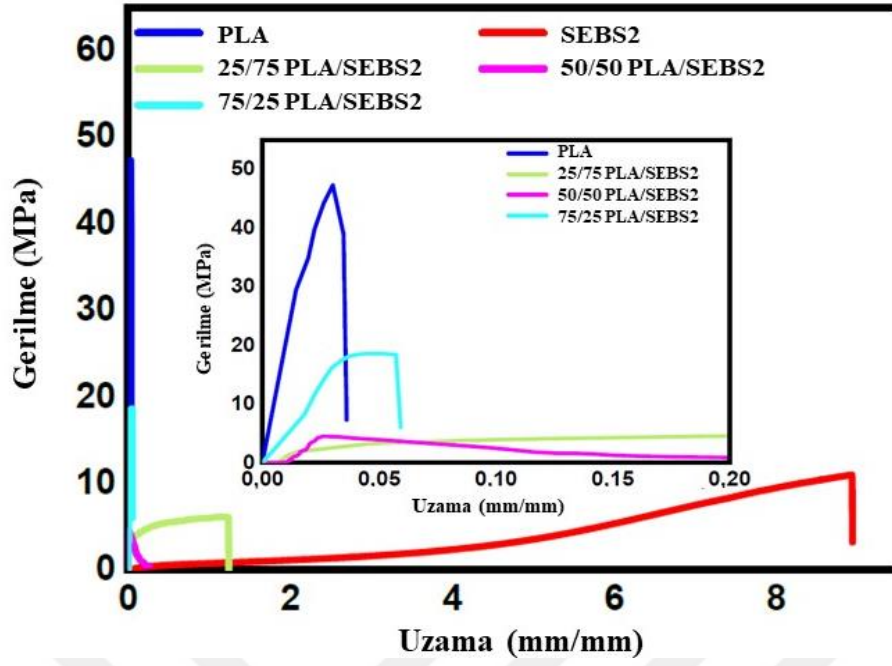
Numune Kodu	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{max bozunma} (°C)
PLA	336.7	361.4	366
SEBS1	420.4	449	453
SEBS2	409.4	437	443
50/50 PLA/SEBS1	310.1	418.5	360/456
50/50 PLA/SEBS2	338	366.7	358/454

8.4. Mekanik Analiz

Şekil 8.4 ve Şekil 8.5’de PLA ile PLA/SEBS karışımlarının gerilme-uzama grafikleri ayrı ayrı verilmiştir. Grafiklerden elde edilen kopma dayanımı ve kopma uzaması değerleri ise Çizelge 8.3’de verilmiştir. Çizelge 8.3’de verildiği gibi PLA’nın kopma dayanımı SEBS1 ve SEBS2’ye göre oldukça yüksek, kopma uzaması ise düşüktür. SEBS2, SEBS1’e göre daha yüksek kopma dayanımı daha düşük kopma uzamasına sahiptir. PLA/SEBS karışımlarındaki SEBS oranının artması ile genellikle kopma dayanımı değerleri düşmüş, kopma uzaması değerleri ise artmıştır. SEBS1 ve SEBS2 kıyaslandığında PLA/SEBS2 karışımlarının daha yüksek kopma dayanımı gösterirken, kopma uzamalarının daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum hem S/EB oranı hem de morfolojik analizde elde edilen sonuçlarla açıklanabilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden görüldüğü gibi, SEBS2 fazı SEBS1 fazına göre PLA içinde daha fazla karışmıştır. S oranının yüksek olması da karışımın dayanımını artırmıştır.



Şekil 8.4 PLA ve SEBS1 karışımlarının çekme testi



Şekil 8.5 PLA ve SEBS2 karışımlarının çekme testi

Çizelge 8.3 : PLA, SEBS ve PLA/SEBS karışımlarının ortalama kopma dayanımı ve kopma uzaması değerleri

Numune Kodu	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (mm/mm)
PLA	45.35	3.83
SEBS1	7.49	832.65
SEBS2	9.67	819.37
75/25 PLA/SEBS1	18.75	7.32
50/50 PLA/SEBS1	3.625	30.25
25/75 PLA/SEBS1	4.07	339.52
75/25 PLA/SEBS2	19.82	6.64
50/50 PLA/SEBS2	3.83	35.5
25/75 PLA/SEBS2	4.16	175.91

9. SONUÇ ve ÖNERİLER

9.1. Sonuç

Rijit bir karaktere ve göreceli olarak daha düşük ısı dayanımına sahip PLA polimerinin SEBS polimeriyle farklı oranlardaki karışımlarıyla darbe ve ısı dayanımı artmıştır. SEBS polimerinin stiren içeriğinin karışımların özelliklerine etkisi morfolojik, mekanik ve termal analizlerle gösterilmiştir. Morfolojik analizde PLA ile SEBS arasında yapısal, kimyasal farklılıktan dolayı faz ayrımı görülmüştür. Ayrıca SEBS'in S/EB oranındaki farklılıktan kaynaklanan morfolojik farklılıklar görüntülenmiştir. Düşük S oranında silindir şeklindeki kanallar faz ayrımı morfolojisini oluştururken, S oranının artması ile SEBS fazı PLA içinde hem kanal hem de küre şeklinde dağılım göstermiştir. FTIR analizinde PLA/SEBS karışımlarının homojen bir şekilde karıştırıldığı gösterilmiştir. PLA'dan daha yüksek termal stabiliteye sahip olan SEBS polimeri PLA/SEBS karışımlarının ısı dayanımını yükselmiştir. S/EB oranları birbirine yakın olduğu için çok ciddi bir farklılık gözlenmemiştir. Karışımların mekanik analiz sonuçlarına göre mekanik özellikler hem S/EB hem de PLA/SEBS oranından etkilenmektedir. Stiren oranı daha yüksek olan SEBS2 polimerinin sert segmentlerin fazla ve kauçuksu yapının az olmasından dolayı kopma dayanımı SEBS1'e kıyasla daha fazla, kopma uzaması ise daha düşüktür. Her iki durumda da karışımlardaki SEBS içeriği arttıkça gerilme dayanımları azalmaktadır.

9.2. Öneriler

Yapılan çalışmanın amacı PLA/SEBS karışımlarında daha önce incelenmemiş olan düşük S oranına sahip SEBS polimerleri ile çözeltiden dökme yöntemine göre karışım yapılması ve elde edilen malzemelerin karakterize edilmesidir. Çalışmanın bir diğer amacı da farklı S/EB oranına sahip SEBS polimerlerinin PLA/SEBS karışımlarının morfolojik, yapısal, ısı ve termal özelliklerine olan etkilerinin incelenmesidir. Çalışmada S/EB oranı 13/87 ve 19/81 olan iki farklı SEBS kullanılmıştır. Farklı S/EB oranına sahip polimerler ile farklı PLA/SEBS oranında hazırlanan karışımlar ile farklı morfolojik, ısı ve mekanik özelliklere sahip karışımlar üretilir. Çalışmanın devamında S/EB oranı 30/70 civarında olan SEBS polimerinin kullanılması ile blok oranının karışma etkinliği üzerine daha detaylı bir çalışma yapılması araştırmanın bilimsel katkısını artıracaktır. Ayrıca çözeltiden dökme yöntemine göre üretilen

karışımların eriyikten karıştırma yöntemine göre hazırlanması da sunulan önerilerden bir diğeridir.

Bu tez çalışması Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2021/YL/0013 numaralı proje Poli(laktik asit) Karışımlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu ile desteklenmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] V. Shanmugam, O. Das, R. Esmaeely Neisiany, K. Babu Nb, S. Singh, M. Hedenqvist, F. Berto, S. Ramakrishna, Polymer Recycling in Additive Manufacturing: an Opportunity for the Circular Economy, Materials Circular Economy 2 (2020) 11.
- [2] R.M. Rasal, A.V. Janorkar, D.E. Hirt, Poly(lactic acid) modifications, Progress in Polymer Science 35(3) (2010) 338-356.
- [3] B. Ádám, Z. Weltsch, Thermal and Mechanical Assessment of PLA-SEBS and PLA-SEBS-CNT Biopolymer Blends for 3D Printing, Applied Sciences 11(13) (2021).
- [4] Kraton, Product and Application Guide, in: <https://www.kraton.com/literature/literature.php> (Ed.). (29.12.2021)
- [5] T.S.R. Corp., Taipol product in: <https://www.tsrc.com.tw/products-services/technical-documents/> (Ed.). (29.12.2021)
- [6] R. Nehra, N. Maiti, J. Jacob, Analytical interpretations of static and dynamic mechanical properties of thermoplastic elastomer toughened PLA blends, Journal of Applied Polymer Science 135 (2017) 45644.
- [7] L.T. Sin, A.R. Rahmat, W.A.W.A. Rahman, 1 - Overview of Poly(lactic Acid), in: L.T. Sin, A.R. Rahmat, W.A.W.A. Rahman (Eds.), Polylactic Acid, William Andrew Publishing, Oxford, 2013, pp. 1-70.
- [8] A. Hassan, H. Balakrishnan, A. Akbari, A. Hassan, Á. Balakrishnan, Á. Akbari, Polylactic Acid Based Blends, Composites and Nanocomposites, 2012, pp. 361-396.
- [9] M. Jamshidian, E. Arab-Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, S. Desobry, Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies, Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety 9 (2010) 552-571.
- [10] E. Castro-Aguirre, F. Iñiguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, R. Auras, Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life, Advanced Drug Delivery Reviews 107 (2016) 333-366.

- [11] R. Auras, B. Harte, S. Selke, R. Hernandez, Mechanical, Physical, and Barrier Properties of Poly(Lactide) Films, *Journal of Plastic Film and Sheeting* 19 (2003) 123-135.
- [12] L.T. Lim, R. Auras, M. Rubino, Processing technologies for poly(lactic acid), *Progress in Polymer Science* 33(8) (2008) 820-852.
- [13] D. Henton, P. Gruber, J. Lunt, J. Randall, *Poly(lactic Acid) Technology*, 2005.
- [14] S.K. De, J.R. White, R.T. Limited, *Rubber Technologist's Handbook*, Rapra Technology Limited 2001.
- [15] R. Shanks, I. Kong, *Thermoplastic Elastomers*, InTech, Rijeka, Croatia, 2012, pp. 137-18.
- [16] J.G. Drobný, 1 - Introduction, in: J.G. Drobný (Ed.), *Handbook of Thermoplastic Elastomers (Second Edition)*, William Andrew Publishing, Oxford, 2014, pp. 1-11.
- [17] A.K. Bhowmick, H.L. Stephens, *Handbook of Elastomers Second Edition*, Marcel Dekker, Inc. 2001.
- [18] D. Perrin, R. Léger, B. Otazaghine, P. Ienny, Hyperelastic behavior of modified sepiolite/SEBS thermoplastic elastomers, *Journal of Materials Science* 52 (2017).
- [19] J. Lima, E. Araújo, P. Agrawal, T. Jefferson, PLA/SEBS Bioblends: Influence of SEBS Content and of Thermal Treatment on the Impact Strength and Morphology, *Macromolecular Symposia* 383 (2019).
- [20] C.-H. Tsou, B.-J. Kao, M.-C. Yang, M.-C. Suen, Y.-H. Lee, J.-C. Chen, W.-H. Yao, S.-M. Lin, C.-Y. Tsou, S.-H. Huang, M. Guzman, W.-S. Hung, Biocompatibility and characterization of polylactic acid/styrene-ethylene-butylene-styrene composites, *Bio-medical materials and engineering* 26 (2015) S147-S154.
- [21] S. V H, T. Varghese, S. Nayak, Toughening of polylactic acid using styrene ethylene butylene styrene: Mechanical, thermal, and morphological studies, *Polymer Engineering & Science* 56 (2016) n/a-n/a.

- [22] R. Tejada-Oliveros, R. Balart, J. Ivorra, J. Gomez-Caturla, N. Montanes, L. Quiles-Carrillo, Improvement of Impact Strength of Polylactide Blends with a Thermoplastic Elastomer Compatibilized with Biobased Maleinized Linseed Oil for Applications in Rigid Packaging, *Molecules* 26 (2021) 240.
- [23] K. Hashima, S. Nishitsuji, T. Inoue, Structure-properties of super-tough PLA alloy with excellent heat resistance, *Polymer* 51(17) (2010) 3934-3939.
- [24] K. Yuniarto, Y.A. Purwanto, S. Purwanto, B. Welt, H. Purwadaria, T. Sunarti, Infrared and Raman studies on polylactide acid and polyethylene glycol-400 blend, 2016.
- [25] Y. Lu, C. Wang, J. Yu, S. Lu, Study on Preparation and Structural Properties of High Toughness Polylactic Acid, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 394 (2018) 022059.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Sözlü Bildiri, Tam Metin Yayın

[1] E. İbrahim, Ç. Mukaddes Şevval, K. T. Hatice Aylin, Poli(laktik asit) Karışımlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu, 6. Uluslararası Mühendislik ve Teknoloji Yönetimi Kongresi, 20-21 Kasım 2021, Türkiye

-

