

**POLİLAKTİK ASİT - SOYA YAĞI BAZLI POLİMER BLENDLERİNİN
BİYOBOZUNURLUK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Elvan AKYOL

**Bülent Ecevit Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

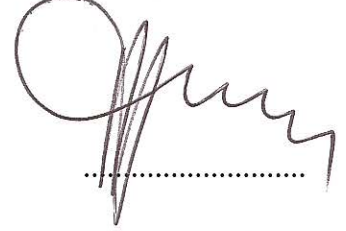
ZONGULDAK

Eylül 2015

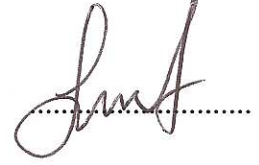
KABUL:

Elvan AKYOL tarafından hazırlanan “POLİLAKTİK ASİT-SOYA YAĞI BAZLI POLİMER BLENDELERİNİN BİYOBOZUNURLUK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir.
29/09/2015

Başkan: Prof. Dr. Baki HAZER
Bülent Ecevit Üniversitesi



Üye: Doç. Dr. R. Seda TIĞLI
Bülent Ecevit Üniversitesi



Üye: Yrd. Doç. Dr. Şenol ALAN
Bülent Ecevit Üniversitesi



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım./....../2015



Prof. Dr. Kemal BÜYÜKGÜZEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

E. Akpöl.

Elvan AKYOL

ÖZET

Yüksek Lisans

POLİLAKTİK ASİT - SOYA YAĞI TÜREVLİ POLİMER BLENDLERİNİN BİYOBOZUNURLUK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Elvan AKYOL

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Baki HAZER

Eylül 2015, 77 Sayfa

Paketleme malzemeleri olarak kullanılan çoğu polimer, yenilenebilen fosil kaynaklardan üretilir. Bu ürünler, doğada bozunduklarında toksit özellik göstererek çevreye zarar verir. Şimdilerde, doğayı korumak için yenilenebilen kaynaklardan üretilen biyobozunur plastik malzemeler üzerine çalışılmaktadır. Polilaktik asit (PLA), biyobozunur bir polimerdir ve petrol bazlı plastiklerin özelliklerine benzer özellikler göstermesinden dolayı alternatif olarak kullanılmaktadır. Soya yağı bitkisel yağ türleri içinde yer alır. Biyobozunur bir maddedir. Polilaktik asitin kullanım koşullarını iyileştirebilmek için soya yağı kullanılacaktır.

Bu çalışmada; ticari soya yağı (Sy), epoksi soya yağı (ESO) ve oda sıcaklığında güneş ışığı altında hava ortamına maruz bırakılarak elde edilen polimerik soya yağı peroksidi (PSy-peroksit) olmak üzere 3 çeşit soya yağının Polilaktik asit ile karıştırılarak PLA-Soya blendleri elde edilmiştir. Meydana gelen polimerler, FT-IR, GPC, SEM, TGA, çekme-germe test analizleri yardımıyla karakterize edilmiştir.

ÖZET (devam ediyor)

Çalışmanın ikinci kısmında, fosfat tamponu ve bakteri oluşmasını engellemek için kullanılan sodyum azitten oluşan çözelti ile hazırlanan PLA-Soya blendlerinin biyobozunurluk testi yapılmıştır. Biyobozunurluk sonrası polimerler GPC, SEM, TGA analizleri yardımıyla karakterize edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Polilaktik asit (PLA), Ticari Soya yağı (Sy), Epoksi Soya yağı (ESO), okside polimerik soya yağı (PSyox), Biyobozunurluk.

Bilim Kodu: 405.04.02

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

INVESTIGATION OF BIODEGRADABILITY PROPERTIES OF PLA- SOYBEAN OIL DERIVATIVES POLYMER BLENDS

Elvan AKYOL

**Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Thesis Advisor: Prof. Dr. Baki HAZER

September 2015, 77 Pages

Most polymers that are used as packaging materials, is produced from renewable fossil sources. These materials are toxic when they decompose in nature and damage to the environment. Currently, to protect the nature it is also being studied biodegradable plastic materials produced from renewable sources. Poly (lactide acid) is biodegradable polymer and due to it shows similar properties of petroleum based plastics are used as an alternative. Soybean oil takes place in vegetable oil species. It's biodegradable material. Soybean oil will be used in order to improve the conditions of Poly (lactid acid).

In this study, PLA-Soybean oil derivatives blends was obtained by mixture with PLA of three varieties soybean oil including commercial soybean oil (Sy), epoxide soybean oil (ESO) and polymeric soybean oil (PSyox) which obtained by exposing to day light in the air at room temperature. Polymers were characterized by FT-IR, GPC, SEM, TGA and strain-stress testing analysis.

ABSTRACT (continued)

In the second step of work, biodegradability testing of PLA-Soybean oil derivatives blends was performed by phosphate buffer and sodium azid solution that is used to prevent the formation of bacteria. After biodegradability testing, polymers were characterized by GPC, TGA and SEM analysis.

Key Words: Polylactic acid (PLA), commercial soybean oil (Sy), epoxied soybean oil (ESO), autoxide polymeric soybean oil (PSyox), biodegradability.

Bilim Kodu: 405.04.02

TEŞEKKÜR

Yüksek lisansım boyunca bilgilerinden yararlanmamı sağlayan, çalışmaktan onur duyduğum, değerli hocalarım, Prof. Dr. Baki HAZER' e, Doç. Dr. R. Seda TIĞLI AYDIN' a ve Yrd. Doç. Dr. Şenol ALAN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca vakit geçirdiğim laboratuvar ortamında birlikte çalışmaktan zevk aldığım bana çok şey öğreten Elvan SULU' ya ve Arş. Gör. Timur ŞANAL' a çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana destek veren, zorluklara karşı sabırlı davranıp, mücadele etmeyi öğreten sevgili aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xx
 BÖLÜM 1 GİRİŞ	 1
 1.2 BİYOBOZUNUR POLİMERLER	 3
 BÖLÜM 2 BİTKİSEL YAĞLAR	 7
 2.1 BİTKİSEL YAĞLARIN YAPISI.....	 7
2.2 SOYA YAĞININ YAPISI	9
2.3 SOYA YAĞININ POLİMERİZASYONU VE YAPILAN ÇALIŞMALAR	11
 BÖLÜM 3 POLİ LAKTİK ASİT	 15
 3.1 POLİ LAKTİK ASİTİN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ	 15
 BÖLÜM 4 PLA VE SOYA YAĞI TÜREVLERİYLE YAPILAN ÇALIŞMALAR	 19
 BÖLÜM 5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	 21

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

5.1 SOYA YAĞININ LABORATUVAR KOŞULLARINDA OKSİDASYONU	21
5.2 POLİ LAKTİK ASİTİN SAFLAŞTIRILMA	21
5.3 PLA- SOYA TÜREVLİ BLENLERİN HAZIRLANIŞI	21
5.4 BİYOBOZUNURLUK ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANIŞI	22
5.5 PLA-SOYA YAĞI TÜREVLİ BLENLERİN BİYOBOZUNURLUK TESTİNİN YAPILIŞI	22
 BÖLÜM 6 BULGULAR VE TARTIŞMALAR	23
 6.1 POLİLAKTİK ASİT-SOYA YAĞI BLENLERİNİN BOZUNMA ÖNCESİ ANALİZ SONUÇLARI	23
6.1.1 Flourier Transformlu Infrared Spektrofotometre (FTIR) Sonuçları	23
6.1.2 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) Analiz Sonuçları	29
6.1.3 Çekme-Germe Analiz Sonuçları	30
6.1.4 Termogravimetrik (TGA) Analiz Sonuçları	31
6.1.5 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analiz Sonuçları	34
6.2 POLİLAKTİK ASİT-SOYA YAĞI BLENLERİNİN BOZUNMA SONRASI ANALİZ SONUÇLARI.....	37
6.2.1 Biyobozunma Sonrası Ağırlık Kayıpları, % Verim	37
6.2.2 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) Analiz Sonuçları	38
6.2.3 Termogravimetrik (TGA) Analiz Sonuçları	40
6.2.4 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analiz Görüntüleri.....	43
6.2.4.1 Biyobozunurluk testi 1. Hafta Sonuçları	43
6.2.4.2 Biyobozunurluk testi 4. Hafta Sonuçları	46
6.2.4.3 Biyobozunurluk testi 8. Hafta Sonuçları	49
 BÖLÜM 7 SONUÇ	53
 KAYNAKLAR.....	55
EK AÇIKLAMALAR A BİYOBOZUNUR ÖNCESİ ÇEKME-GERME EĞRİLERİ	59

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

EK AÇIKLAMALAR B BİYOBOZUNUR TESTİ 1. HAFTA TGA TERMOGRAMLARI.	65
EK AÇIKLAMALAR C BİYOBOZUNUR TESTİ 4. HAFTA TGA TERMOGRAMLARI.	69
EK AÇIKLAMALAR D BİYOBOZUNUR TESTİ 8. HAFTA TGA TERMOGRAMLARI	73
ÖZGEÇMİŞ.....	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Gübrenin (biyobozunur polimer), yaşam döngüsü.....	3
2.1 Triglicerit molekül yapısı	8
2.2 (a) doymuş, (b) doymamış, (c) izole, (d) konjuge yapılarına örnek yağ asiti zincirleri.....	8
2.3 Soya yağının molekül yapısı	10
2.4 Otookside soya yağı polimerinin molekül yapısı (PSy-ox).....	11
2.5 Epoksi Soya yağının molekül yapısı	12
3.1 Laktik asit sentezi.....	16
3.2 Laktid ve Polilaktik Asit'in çeşitli yollardan sentezi	17
3.3 Çözücü kullanılmadan Polilaktik asit hazırlama	18
6.1 PSyox, Ticari Sy, ESO'nun FT-IR spektrumu	24
6.2 %2'lik PLA- soya yağı blendlerinin FTIR spektrumu	25
6.3 %7'lik PLA-Soya yağı blendlerinin FTIR spektrumları	26
6.4 %14'lük PLA- Soya yağı blendlerinin FTIR spektrumları.	27
6.5 %20'lik PLA-soya yağı blendlerinin FTIR spektrumları.....	28
6.6 Saf PLA ve PLA-PSyox blendlerinin TGA termogramları.....	32
6.7 Saf PLA ve PLA-Sy blendlerinin TGA termogramları.....	33
6.8 Saf PLA ve PLA-ESO blendlerinin TGA termogramları	33
6.9 Saf PLA	34
6.10 PLA-PSyox-2	34
6.11 PLA-PSyox-7	34
6.12 PLA-PSyox-14	34
6.13 PLA-PSyox-20	34
6.14 PLA-Sy-2.....	35
6.15 PLA-Sy-7.....	35
6.16 PLA-Sy-14	35
6.17 PLA-Sy-20.....	35
6.18 PLA-ESO-2	36

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
6.19 PLA-ESO-7	36
6.20 PLA-ESO-14	36
6.21 PLA-ESO-20	36
6.22 Biyobuzunma testi sonrası PLA-Soya yağı blendlerinin T_{d50} grafikleri	42
6.23 Biyobuzunma testi sonrası PLA-Soya yağı blendlerinin T_{max} grafikleri.....	42
6.24 PLA	43
6.25 PLA-PSyox-2	43
6.26 PLA-PSyox-7	43
6.27 PLA-PSyox-14	43
6.28 PLA-PSyox-20	43
6.29 PLA-Sy-2.....	44
6.30 PLA-Sy-7.....	44
6.31 PLA-Sy-14.....	44
6.32 PLA-Sy-20.....	44
6.33 PLA-ESO-2	45
6.34 PLA-ESO-7	45
6.35 PLA-ESO-14	45
6.36 PLA-ESO-20	45
6.37 PLA	46
6.38 PLA-PSyox-2	46
6.39 PLA-PSyox-7	46
6.40 PLA-PSyox-14	46
6.41 PLA-PSyox-20	46
6.42 PLA-Sy-2.....	47
6.43 PLA-Sy-7.....	47
6.44 PLA-Sy-14.....	47
6.45 PLA-Sy-20.....	47
6.46 PLA-ESO-2	48
6.47 PLA-ESO-7	48
6.48 PLA-ESO-14	48

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
6.49 PLA-ESO-20	48
6.50 PLA	49
6.51 PLA-PSyox-2	49
6.52 PLA-PSyox-7	49
6.53 PLA-PSyox-14	49
6.54 PLA-PSyox-20	49
6.55 PLA-Sy-2.....	50
6.56 PLA-Sy-7.....	50
6.57 PLA-Sy-14.....	50
6.58 PLA-Sy- 20.....	50
6.59 PLA-ESO-2	51
6.60 PLA-ESO-7	51
6.61 PLA-ESO-14	51
6.62 PLA-ESO-20	51
A.1 %2'lik PLA-Soya yağı blendlerinin çekme- germe eğrileri.....	60
A.2 %7'lik PLA-Soya yağı blendlerinin çekme-germe eğrileri.....	61
A.3 %14'luk PLA-Soya yağı blendlerinin çekme-germe eğrileri.....	62
A.4 % 20'luk PLA-Soya yağı blendlerinin çekme-germe eğrileri.....	63
B.1 PSyox' un 1. hafta TGA termogram eğrileri	66
B.2 Ticari Soya yağının 1. hafta TGA termogram eğrileri	66
B.3 ESO' nun 1. hafta TGA termogram eğrileri	67
C.1 PSyox'un 4. hafta TGA termogram eğrileri	70
C.2 Ticari Soya yağının 4. hafta TGA termogram eğrileri	70
C.3 ESO' nun 4. hafta TGA termogram eğrileri	71
D.1 PSyox'un 8. hafta TGA termogram eğrileri	74
D.2 Ticari Soya yağının 8. hafta TGA termogram eğrileri	74
D.3 ESO' nun 8. hafta TGA termogram eğrileri	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Polimerlerin bozunma tipleri.....	5
2.1 Soya yağının bazı karakteristik özellikleri	9
5.1 PLA-Soya yağı blend türevlerinin sentez miktarı	21
6.1 PLA, PSyox, Sy, ESO ve blendlerinin molekül ağırlığı verileri	29
6.2 Saf PLA ve PLA-soya blendlerinin çekme-germe analiz sonuçları.....	30
6.3 Biyobozunurluk öncesi saf PLA ve PLA-soya yağı blendlerinin erime ve bozunma sıcaklıkları.	31
6.4 PLA-Soya yağı blendlerinin biyobozunurluk öncesi ve sonrası ortalama değerleri	37
6.5 Biyobozunurluk testi sonrası % verim (mg).....	38
6.6 PLA-Soya yağı blendlerinin Ortalama Sayıca Molekül Ağırlığı (Mn)	39
6.7 PLA-Soya yağı blendlerinin Sayıca Molekül Ağırlığı (Mw)	39
6.9 PLA-Soya yağı blendlerinin biyobozunma testi sonundaki T_{max} değerleri.....	41
6.8 PLA-Soya yağı blendlerinin biyobozunma testi sonundaki T_{d50} değerleri	40

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER:

dk	:Dakika
g	:Gram
mg	:Miligram
mL	:Mililitre
mm	:Milimetre
M_n	:Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M_w	:Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
PDI	:Polidispersite İndeksi
T_{cc}	:Soğuk kristalizasyon sıcaklığı
T_{d50}	:%50 kütle kaybı sonrası bozuna sıcaklığı
T_g	:Camsı Geçiş Sıcaklığı
T_m	:Erime Sıcaklığı
T_{max}	:Maximum Bozunma Sıcaklığı
W	:Bozunma sonrası kuru ağırlığı
W_L	:Yüzde ağırlık kaybı
W_O	:Membranın başlangıç kuru ağırlığı
μ	:Mikron
$^{\circ}C$	:Santigrat Derece
%	:Yüzde
%T	:Geçirgenlik

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

KISALTMALAR:

DSC	:Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
ESO	:Epokside Soya Yağı
GPC	:Jel Geçirgenlik Kromatografisi
FT-IR	:Flourier Transformlu Infrared Spektrofotometre
H ₂ O ₂	:Hidrojen Peroksit
NIPAM	:Poli(N-Isopropilakrilamit)
PHA	:Poli(3-hidroksi alkanoat)
PHBV	:Poli(3-hidroksibütirat-co-3hidroksi valerat)
PLA	:Poli Laktik Asit
PSO	:Polimerik Soya Yağı
PSyOH	:Hidroksillenmiş Polimerik Soya Yağı
PSyox	:Otookside Polimerik Soya Yağı
PVC	:Poli(vinil alkol)
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
Sy	:Ticari Soya Yağı
TGA	:Termogravimetrik Analiz

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Plastik olarak nitelendirdiğimiz malzemeler polimerlerden, yani kimyasal yapılardan oluşur. Polimerler yan yana dizilmiş ve birbirlerine kuvvetli kimyasal bağlarla bağlanmış monomer ismi verilen küçük moleküllerden meydana gelir. Polimerin yapıtaşları olan monomerlerden oluşan bu yapıya polimer zinciri adı verilir. Bir polimer zinciri, yüz binlerce monomerin yan yana dizilmesiyle oluşabileceği gibi çok daha az sayıda monomerden de oluşabilmektedir. Pek çok monomerin bir araya gelmesinden oluştuğu için polimer molekülleri genellikle hayli büyük moleküllerdir. Plastik, üç boyutlu düzlemde bir arada bulunan ve birbiriyle etkileşim içinde olan pek çok polimer zincirinin bir araya gelmesiyle oluşur (Bahçegöl 2011).

2015 yılında dünya çapında üretilen yıllık plastik miktarı küresel ekonomide trilyonlarca dolara mal olacağı ve yıllık plastik miktarı 300 milyon tonu aşacağı tahmin edilmektedir. Üretilen plastiklerin büyük miktarı petrole dayalı malzemelerden yapılmaktadır ve petrol kaynaklarından yapılan bu polimerik maddeler atık olarak çevreye zarar vermektedir (Reddy et al. 2013). Son yıllarda, atıkların kullanımı, yenilenebilir olmayan kaynaklar ve çevresel problemlerin çözümü için doğal ürünlerin kullanımına talep artmaktadır. Yenilenebilir kaynakların, çevreye olumlu etkisinin olması mevcuttur. Maliyet-performans bazında yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, biyo temelli malzemeler, kısmen ya da bazı durumlarda tamamen petrol temelli malzemelerin yerine geçebilir (Lligadas et al. 2013). Şu sıralar; azalan fosil kaynaklar ve sera gaz emisyonu gibi çevresel problemlerin artmasıyla, çevre dostu polimer bileşiklerin geliştirilmesine odaklanılmıştır (Chieng et al. 2014).

Şimdiler de çoğu yaygın polimerler, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerlerden ve yağlardan türetilir (Gramlich et al. 2010). Biyoplastikler hem biyolojik kaynaklardan hem de fosil kaynaklardan elde edildiğinden termoplastik alanında geniş bir yer kaplar. Araştırmaların çoğu, hem endüstriyel biyoteknoloji hem de kimyasal metotlarla biyolojik kaynaklı yeni bileşikler elde etmek için yapılmaktadır (Reddy et al. 2013). Bu da fosil

yakıtların tüketilmesini ve zararlı maddelere bağılılığı azaltır (Chieng. et al. 2014). Günlük hayatta kullanılan polimerlerin yerini, yenilenebilir kaynaklı polimerlerin alması arzu edilmektedir (Gramlich et al. 2010).

Yenilenebilir kaynaklı biyoplastik sınıfında; nişasta, selüloz, proteinler, lignin, kitosan, polilaktik asit ve polihidroksialkanoatlar/polihidroksibütiratlar yer alır (Reddy et al. 2013). Yüksek performansı, çevre dostu, biyobozunur polimerlerin üretimi için favori malzemelerden biri alifatik poliesterlerdir. Liner alifatik poliester olan polilaktik asit (PLA), polietilenteraftalat (PET) ve naylon'a benzer gerilme direnci ve Young modülü gibi mekanik karakteristiği yüzünden petrol temelli polimerler yerine en umut verici polimer olarak kabul edilir (Chieng et al. 2014).

Polilaktik asit, mısırdaki şeker kullanılarak fermantasyon yoluyla, halka açılma polimerizasyonu ve kondenzasyon polimerizasyonu olmak üzere 3 ayrı yoldan elde edilebilir. Enzimsel faaliyet sayesinde kolayca biyobozunurdur (Sawai et al. 2002).

Yüksek mekanik direnci, şeffaf olması, bozunabilmesi gibi mükemmel özelliğine rağmen PLA'nın kırılabilirliğinin yüksek olması uygulanabilirliğini sınırlandırır (Chieng et al. 2014). Bu nedenle uygulamalara elverişli olması için yüksek elastik özelliğe sahip PLA örnekleri elde edilmesi gerekir (Hazer 2014).

Bitkisel yağlar, bitkilerden türetilen, gliserol esterleri ve yağ asitlerinin yani farklı triağılgiserollerin kimyasal bileşikleridir. Bitkisel yağlar, yenilebilir kaynaklardan türetilmesi, biyobozunur, çevre dostu, kolayca kullanılabilir ve maliyetinin düşük olması çoğu endüstriyel uygulamalar için cazip ham madde niteliğindedir (Chieng et al. 2014). Bitkisel yağlar, biyolojik uygulamalar, biyoyuymululuk ya da biyobozunmada büyük bir rol oynarlar (Kılıçay et al. 2010).

Doymamış bitkisel yağlardan biri olan soya yağı %51 linoleik asit, %25 oleik asit, %11 palmitik asit, %9 linolenik asit ve %4 stearik asit kalıntıları içerir (İlter et al. 2001). Poli doymamışlığı yüzünden soya yağı kolayca oksitlenerek vinil monomerinin serbest radikal polimerizasyonu için makro başlatıcı olarak davranan polimerik soya yağı peroksitleri üretilir. (Keleş et al. 2008). Soya yağı, hava oksijeni ve güneş ışığı altında otooksidasyonla peroksidasyon, epoksidasyon ve perepoksidasyon üzerinden polimerleşebilir (Çakmaklı et al.

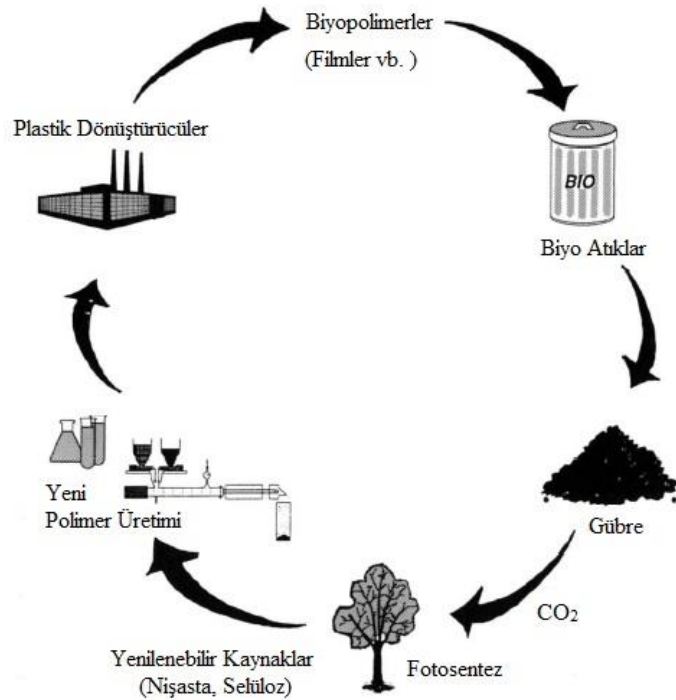
2005). Polidoymamış yağların otooksidasyonu, çift bağ arasındaki bir metilen grubundan hidrojen ayrılmasıyla peroksitlenmiş polimerik yağ oluşur (Allı et al. 2010).

Polidoymamış yağların otooksidasyonu, biyo temelli malzemeler elde etmek için çok yönlü bir araçtır. Bu polimerizasyon sistemi, çevre için zararlı olabilecek çözücü ya da herhangi bir metal katalist gerektirmez. Böylece bu polimerizasyon sistemi ‘green kimya’ için elverişlidir (Kılıçay et al. 2010). Yenilenebilir malzeme olan soya yağı, polilaktik asit için blend partneri olarak kullanılabilir (Hazer 2014).

Bu çalışmada, Polilaktik asit (PLA) ile ticari, epoksi ve polimerik soya yağı türevlerinin farklı yüzdelere kadar meydana gelen blend filmleri hazırlandı. Bunların FT-IR, GPC, SEM, TGA ve Çekme-Germe analizleriyle karakterizasyonu yapıldı. Daha sonra biyobozunurluk testi ve biyo bozunurluktan sonra GPC ve TGA analizleriyle blendlerin karakterizasyonunda meydana gelen değişimlere bakıldı.

1.2 BİYOBOZUNUR POLİMERLER

Biyobozunma, doğaya bırakılan bir maddenin zamanla çeşitli mikroorganizmalar tarafından yapıtaşlarına ayrılması ve tüketilmesidir



Şekil 1.1 Gübrenin (biyobozunur polimer), yaşam döngüsü (Mohanty et al. 2000).

Biyobozunur, yani doğada bozulan malzemeler; nişasta, selüloz, protein gibi doğal polimerlerden üretilmektedir. Doğada bozulabildikleri için çevreyi daha az kirletmesinden dolayı atık sorununu azalttığı için tercih edilmektedir (Gupta et al. 2007). Biyopolimerler kökenine ve üretimine göre üç ana kategoride sınıflandırılmaktadır;

- I. Sentetik biyo polimerler; kimyasal yöntemlerle biyo kökenli kaynaklardan üretilen ve alifatik yapıda bulunan polyesterlerdir. Örneğin; polilaktid, tarımsal kaynaklardan elde edilen laktik asit monomerlerini kullanarak halka açılma polimerizasyon tekniği ile üretilmektedir.
- II. Polihidroksibütirat ve kopolimeri gibi polimerler ise fermantörler yardımıyla ortam koşulları ayarlanarak mikro organizmalardan elde edilirken
- III. Zein, selüloz, kalojen gibi polimerler kimyasal özelliğinde hiçbir değişiklik yapılmadan hayvansal ya da bitkisel kaynaklardan basit ayırma işlemleriyle elde edilmektedir (Tıhmınlıoğlu et al. 2010).

Biyobozunur malzemeler birçok kaynaktan elde edilebilir. Örneğin sentetik polimerlerin yerine geçebilecek bakteriyel poliestерler; bitki ve balık yağlarıyla bakterileri besleyerek poli3-hidroksialkanoat (PHA) elde edilebilir (Hazer et al. 1998).

Marketteki ticari biyo bozulan polimerlere, Polilaktid (PLA), Poly(3-hidroksi butirat-ko-3 hidrovalerat) (PHBV), termoplastik bazlı nişastalar ve polikaprolakton gibi bazı örnekler verilebilir. İlk üç polimer tarımsal maddelerden türetilmiştir ve son bir tanesi petrol kimyasal bazlıdır. Bunların tamamı bozulduğunda gübre görevi görür (Sugsanit et al. 2011).

Biyobozunmanın gerçekleşebilmesi için bozunmaya uğrayacak maddenin mikroorganizma için işe yarar olması, bir diğer deyişle mikroorganizmanın bu maddenin parçalanmasından bir kazancı olması gerekiyor. Çoğu zaman bu kazanç mikroorganizmanın, biyobozunmaya uğraması istenilen maddeyi parçalayınca enerji ya da işine yarayacak çeşitli yapıtaşları elde edecek olmasıdır. Biyobozunma için gereken bir diğer ön koşul ise mikroorganizmanın, özellikle polimerler gibi uzun ve büyük moleküler yapılar söz konusu olduğunda, bu yapıları meydana getiren yapıtaşları arasındaki kuvvetli kimyasal bağları parçalayabilecek enzimlere sahip olmasıdır (Bahçegül 2011).

Çizelge 1.1 Polimerlerin bozunma tipleri (ExcelPlas Australia et al. 2004)

Polimer sınıfları, Bozulma yolları	Bileşim	Yenilenebilir ya da Yenilenmeyen kaynaklar
Biyobozunur nişasta bazlı polimerler	Katkılar (plastikleştiriciler) ile mısır, patates ya da buğday karışımından elde edilen termoplastik nişastalar	Çoğunlukla yenilenebilir.
	Poliester (PLA ya da PCL) ile mısır, patates ya da buğday karışımından elde edilen termoplastik nişastalar	Nişasta yenilenebilir bileşendir. Ama hidrokarbon bazlı plastikler yenilenmezler.
	Poliester ile tapyoka, mısır, patates ya da buğday karışımından elde edilen termoplastik nişastalar	Yukarıdaki gibi
	PVOH ile mısır karışımından elde edilen termoplastik nişastalar	Yukarıdaki gibi
Biyobozunur poliesterler	Polibütillen süksinat (PBS)	Yenilenemeyen
	Poli(bütillen süksinat-ko-adipat) (PBSA) kopolimerler	Yenilenemeyen
	Polibütirat adipat tereftalat (PBAT)	Yenilenemeyen
	Adipik asit alifatik/ aromatik kopolimerler (AAC)	Yenilenemeyen
	Polilaktik asit (PLA)	Yenilenebilir
	Polikaprolakton (PCL)	Yenilenemeyen
	Polihidroksi-bütirat-valerat (PHB/V)	Yenilenebilir
	Modifiye edilmiş PET	Yenilenemeyen
Kontrollü bozunma	Termal ya da UV gibi bozunma katkılarıyla Polietilen	Yenilenemeyen
Suda çözünen polimerler	Polivinil alkol (PVOH) ve etilen vinil alkol (EVOH)	Yenilenemeyen
Işıktaki bozulan polimerler	Termoplastik sentetik polimerler ya da kopolimerler	Yenilenemeyen

Bir polimerin biyobozunmaya uğrayabilmesi için uzun polimer zincirinin daha küçük parçalara ayrılması şarttır, çünkü polimer molekülleri mikroorganizmaların hücre zarından geçemeyecek kadar büyüktür. Yeteri kadar küçültülmüş moleküller mikroorganizmaların hücre zarından geçerek hücre içinde daha ileri düzeyde parçalanabilir ve mikroorganizmanın çeşitli işlevleri için kullanılabilir duruma gelir (Bahçegöl 2011).

Biyobozunur polimerler, bakteri, mantar ve alg gibi doğal mikroorganizmaların hareketleriyle bozunmaya uğrarlar. Plastikler, aynı zamanda ışıktaki bozunma, oksidatif parçalanma, hidrolitik bozunma gibi bozunma çeşitleriyle parçalanırlar. Bu polimer malzemeler, tüketiciler ve endüstri tarafından genel plastik sınıfı için referanstır. Polimerlerin bozunması sıcaklık, ışık ya da kimyasal gibi çevresel faktörlerin biri ya da çoğunun etkisi altında polimer ya da polimer bazlı ürünlerin uzama kuvveti, rengi, şekli gibi özellikleriyle değişir (Kumar et al. 2011).

Sentetik polimerler ise insan eliyle sentezlenmiş ve doğada bulunmayan kimyasal yapılardır. Mikroorganizmalar tarafından bozunmaya uğratılabilir fakat doğal koşullar altında sentetik polimer zincirlerinin parçalanması çok uzun sürer. Bir diğer değişle aslında sentetik polimerler doğada yüzyıllar boyunca hiç bozulmadan kalmazlar. Polimer zincirleri zamanla parçalanır ancak bu süreç son derece yavaştır (Bahçegöl 2011).

Biyobozunur polimerlerin gıda ambalajlarında kullanılması, sentetik polimer atıklarının azalmasında önemli rol oynamasına rağmen biyopolimerlerin kullanım alanına yönelik su buharı ve O₂ geçirgenliği ve mekanik dayanım gibi özelliklerinin belirli kriterleri sağlaması gerekmektedir (Chean et al. 2003).

BÖLÜM 2

BİTKİSEL YAĞLAR

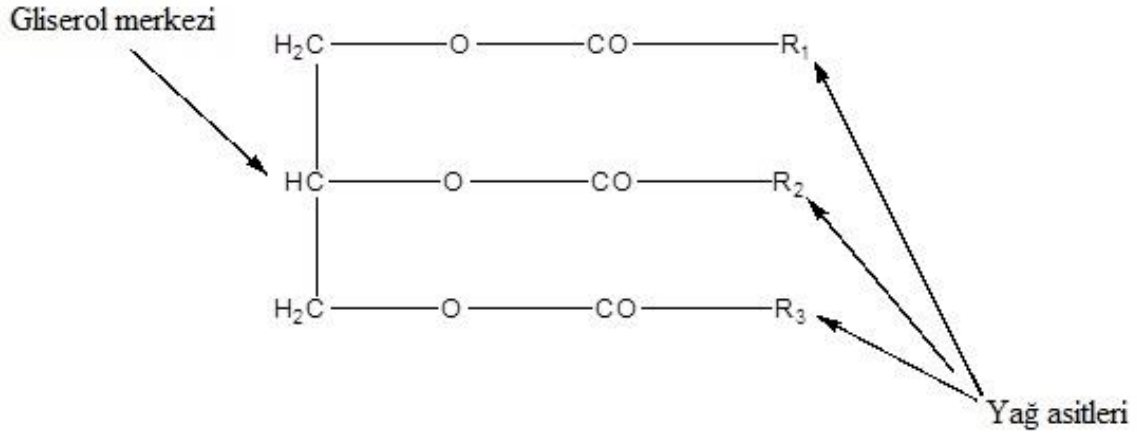
2.1 BİTKİSEL YAĞLARIN YAPISI

Bitkisel yağlar ve yağ asit türevleri doğal olduğundan, kimya endüstrisinde kullanımına ve biyo temelli polimerler ve polimerik malzemelerin hazırlanmasına önemli katkı sağlamıştır (Güner et al. 2006). Bitkisel yağların büyük bir kısmının yıllık küresel üretimi, 1999/2000 yıllarında yaklaşık 84.6 milyon tondur. Bu 2009/2010'da 137.3 milyon ton olarak artmıştır (yaklaşık %62 artış). Üretim her geçen yıl artmayada devam edecektir (Biermann et al. 2011).

Bitkisel yağlar;

- 1) Bitkisel yağlar polimer olarak doğada var olmamasına rağmen, poliüretan, poliester, polieter ve poliolefin içeren çeşitli polimerlerin sentezinde kullanılabilir.
- 2) Bitkisel yağlar hidrofobik polimerlerin ve doğal hidrofilik olan karbonhidrat ve proteinler gibi diğer biyolojik kaynaklı tamamlayıcıların sentezi için uygundur.
- 3) Bitkisel yağlar petrol temelli monomerlere benzerlikleri nedeniyle o monomerlerin yerini alabilir (Miao et al. 2014).

Doğal yağlar, yağ asitlerinin trigliserit esterleridir. Trigliseritler, bir gliserol merkezine katılan 3 yağ asitinden meydana gelir. Bitkisel yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri yağ asit zincirlerin uzunluğuna, sayısına ve yağ asitleri zincirlerindeki çift bağların yerleriyle belirlenir (Miao et al. 2014). Yaygın yağların çoğu 1-3 çift bağ ile karbon zincirleri 14'den 22'ye değişen uzunlukta yağ asitleri içerirler. Ek olarak bazı yağlar farklı tipte fonksiyonel gruplara (epoksiler, hidroksiler, siklik gruplar ve furanoid gruplar) sahip yağ asitleri içerebilir (Sharma et al. 2006).



Şekil 2.1 Triglicerit molekül yapısı

Genelde düz zincirli bileşikler olan yağ bileşikleri, doymuş ve doymamış yağ asitleri olarak iki çeşittir. Hiç çift bağ içermeyen yağ asitleri doymuş, bir veya daha fazla çift bağ içeren yağ asitleri doymamış olarak adlandırılır. Birden fazla doymamış çift bağ içeren yağ asitlerde, çift bağlar arasında en az iki karbon atomu varsa bu çift bağlar ‘izole’, mümkün olduğunca birbirine yakın bir şekilde gruplanmış ve sadece C-C bağı ile ayrılmışsa bu dizilime ‘konjuge’ adı verilir (Güner et al. 2006).

- a) —CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—
- b) —CH₂—CH=CH—CH₂—
- c) —CH₂—CH=CH—CH₂—CH=CH—CH₂—
- d) —CH₂—CH=CH—CH=CH—CH₂—

Şekil 2.2: (a) doymuş, (b) doymamış, (c) izole, (d) konjuge yapılarına örnek yağ asiti zincirleri

Bitkisel yağlar, yenilebilir kaynaklardan türetilmesi, biyobozunur, çevre dostu, kolayca kullanılabilir ve maliyeti düşük olması çoğu endüstriyel uygulamalar için cezbedici ham madde olmasını sağlamıştır (Chieng et al. 2014).

Kuruma diğer bir değişle otooksidasyon yağın bir yüzeye sürülüp hava ile temas etmesi sonucunda, yavaş yavaş sert ve yapışkan bir film oluşturmasıdır. Yağların doymamışlık derecesi arttıkça, kuruma özelliği de artar. Kurumada, çift bağ sayısı dışında çift bağların konumu da önemlidir. Konjuge çift bağlar, izole çift bağlara göre daha hızlı kuruyup

polimerize olurlar. Kuruyan yağlara; ayçiçeği yağı, haşhaş, ceviz, keten tohumu yağı yarı kuruyan yağlara; pamuk, mısır, susam, soya yağı, kurumayan yağlara; zeytin, hint, fındık yağı gibi yağlar örnek olarak verilebilir (Güner et al. 2006).

Genelde yarı kuru yağlar (havaya maruz kaldığında kısmen sertleşen) bazı uygulamalar da kullanımı bulunmasına rağmen, kuru yağlar (bunlar sert elastik bir film için havada polimerize edilirler) endüstrilerde geniş ölçüde kullanılırlar (Sharma et al. 2006). Bitkisel yağlar, biyolojik uygulamalar, biyouyumluluk ya da biyobozunmada büyük bir rol oynarlar (Kılıçay et al. 2010).

2.2 SOYA YAĞININ YAPISI

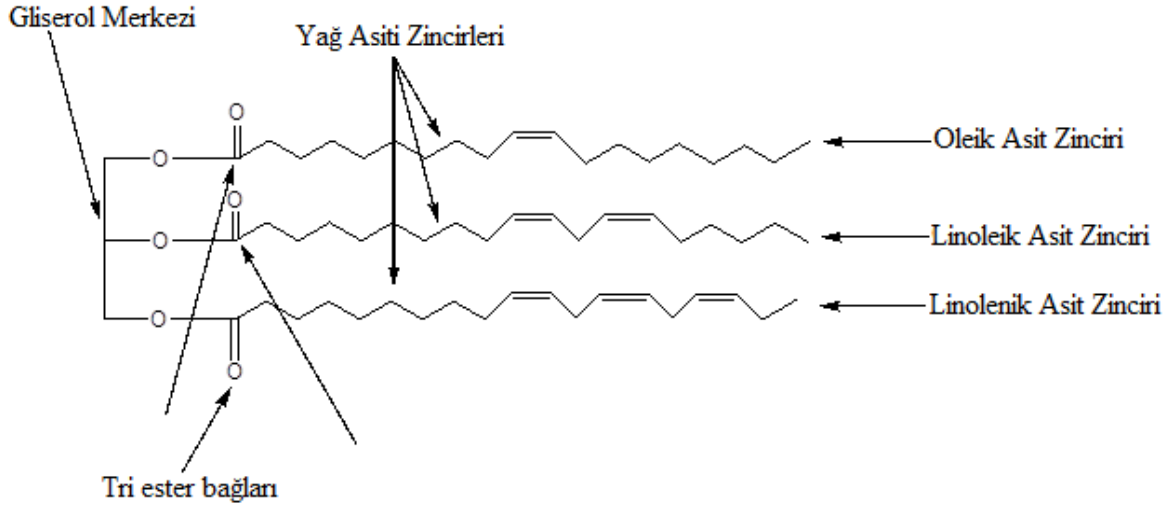
Soya yağı, Fabaceae familyasından *Glycine max* türlerinin tohumlarından elde edilir. Soya ziraatin yaygın olarak yapıldığı başlıca ülkeler; Amerika, Brezilya, Arjantin, Çin ve Japonya'dır. Soya yağının ülkemizde ayçiçeği yağının liderliğinin sürdüğü sıvı yağ pazarı içindeki payı ise %1'den daha düşüktür (Biktisel yağ sanayiciler derneği 2014).

Çizelge 2.1 Soya yağının bazı karakteristik özellikleri

Analizler	Değerler
Özgül ağırlık, 25°C	0.917-0.921
Kırılma indeksi, 25°C	1.470-1.476
İyon sayısı	120-141
Sabunlaşma sayısı	185-195
Sabunlaşmayan madde miktarı, %	<1.5

Polidoymamış bitkisel yağlar sınıfında olan soya yağı, hidrofobik, ucuz ve yenilenebilen bir kaynaktır (Allı et al. 2010). Soya yağları, linoleik asit (%51), oleik asit (%25), palmitik asit (%11), linolenik asit (%9) ve stearik asit (%4) içerir (İlter et al. 2001). Soya yağının çift bağ sayısı molekül başına kabaca 4.6'dır (Shida et al. 2014) ve ortalama molekül ağırlığı yaklaşık

olarak 874 g/mol' dır (Çakmaklı et al. 2005). Soya yağının toplam doymuş yağ asidi içeriği ise %9-20 arasında değişmektedir (Biktisel yağ sanayiciler derneği 2014).



Şekil 2.3 Soya yağının molekül yapısı (Sharma et al. 2006)

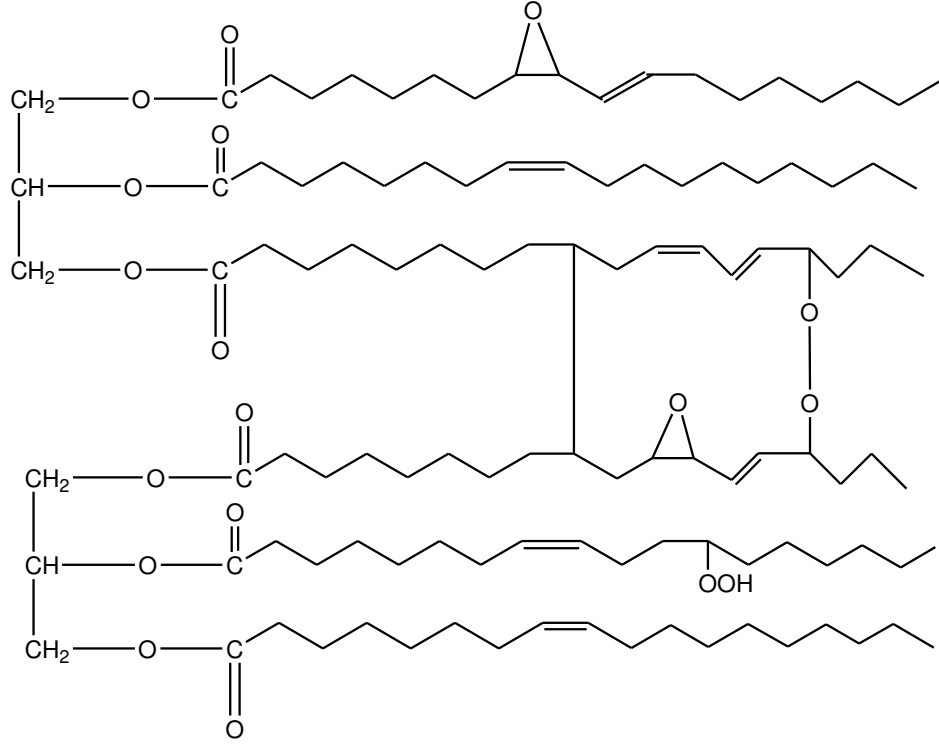
Polidoymamışlık içerdiğinden dolayı, soya yağları vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı makroperoksit olarak davrandığından polimerik soya yağı peroksitleri üretimi için kolaylıkla otookside olabilirler (Keleş et al. 2008).

Bu polimerizasyon sistemi çevre için zararlı olabilen herhangi bir metal katalist ya da çözücü gerektirmez. Böylece bu polimerizasyon sistemi 'green kimya' için önemli derecede uygundur (Çakmaklı et al. 2013).

Termal polimerizasyon, çok yüksek sıcaklıkta (290-330 °C), katalizistsiz soya yağının basit ısıtmasıyla gerçekleştirilir (Erhan et al. 1994). Soya yağının vizkoz sıvı polimerler termal bozulma sonucunda uçucu organik bileşiklerin %20-25'i kaybolur (Bernstein 1946).

2.3 SOYA YAĞININ POLİMERİZASYONU VE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Soya yağları, okside soya yağı polimerleri için peroksidasyon, epoksidasyon ve perepoksidasyon üzerinden hava oksijeni ve güneş ışığı altında otooksidasyonla polimerleşir (PSyox). Perokside soya yağı polimerleri, otookside polimerik soya yağı ve dietanol amin arasındaki reaksiyonla tamamen suda çözünebilen hidroksillenmiş soya yağı polimerlerine dönüştürülür (PSy-OH) (Hazer 2014).



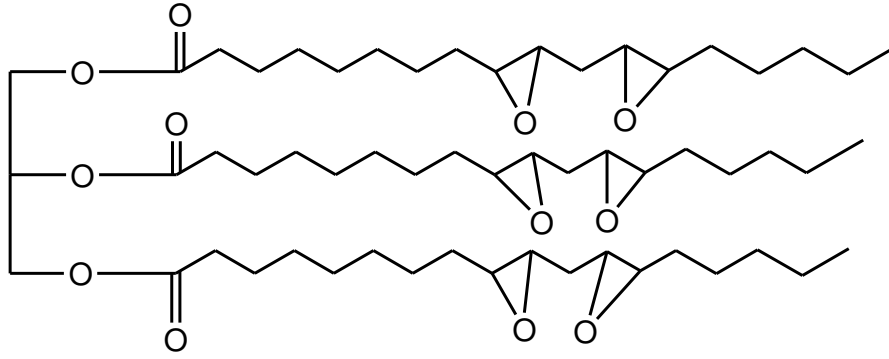
Şekil 2.4 Otookside soya yağı polimerinin molekül yapısı (PSy-ox)(Hazer 2014)

Ticari olarak epokside soya yağı; soya yağı ile hidrojen peroksit ve ya asetik asit ya da formik asit ile oksidasyonu sonucu meydana gelir (The chemical company 2015).

Epokside soya yağı epoksi reçineleri sertleştirmek için kullanılmıştır. Tris-2,4,6-(N,N-dimetil amino metil) fenol ile 48 saat polimerizasyonu sonucunda sağlam epokside soya yağlı reçine elde edilmiştir (Ratna 2012).

Kouroosh ve arkadaşları soya yağını epoksitlendirme üzerine çalışma yapmışlardır. Bu çalışmanın içeriği; Cam şişenin içine konulan soya yağı ve formik asit, 550 RPM hızında ve 50 °C ± 2 sıcaklığında ki su banyosunda metal bir kelepçe ile sabit tutularak mekanik karıştırıcıda karıştırmıştır. Epoksidasyonun başlaması için, %30'luk H₂O₂ çözeltisi,

reaksiyonun ilk 5 saati sonunda yavaş yavaş karışıma eklenmiştir. H_2O_2 eklendikten sonra 5 saat daha $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ su banyosunda reaksiyon tamamlanana kadar karıştırmaya devam edilmiş ve toplam 10 saatlik reaksiyondan sonra karışım soğutulmuş ve su ile nötralize edilmiştir. Su fazını yağ fazını ayırmak için Dietil eter kullanılmıştır. Son ürün, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' den daha az sıcaklıkta kurutulmuştur. Epoksi grupları, epoksidasyon soya yağını oluşturmak için epoksitlenme reaksiyonunda çift bağlarıyla reaksiyona girer. (Kouroosh et al. 2012).



Şekil 2.5 Epoksi Soya yağının molekül yapısı (Belhassen et al 2014)

Epoksit soya yağı, soya yağı moleküllerinin uzun alifatik zincir parçalarında ki karbon-karbon bağlarının epoksidasyon sürecinde üretilir (Ishiaku et al. 1998). Transesterleşmiş yağ asidi esterleri, şimdilerde soya temelli dizel yakıt uygulamaları için desteleniyor. Ayrıca epoksi soya yağı karışımlar, epoksi temelli termoset malzemeler ve plastizerler olarak ürünlere uygulanmasında yüksek değerlerde katkı sağlayabilir. Epoksidede soya yağı Poly vinil klorür (PVC) için plastizer olarak tercih edilir. Çünkü malzemeyi plastikleştirmesine ek olarak, malzemede termal dengeyi sağlar (Ramani 1994).

Soya yağı; poli laktik asiti, poli (3-hidroksibütirat-co-3hidroksi valerat) (PHBV) gibi poliesterler için bir karışım partnerleri olarak hem soya yağı hem de epoksidede soya yağı ile karışımları araştırılan yenilenebilir malzemelerden biridir. Çalışma sonucunda, soya yağı PHBV ile karışmamıştır ve iyileştirici bir etki sağlamamıştır. ESO, PHBV'yi plastikleştirdiği görülmüş ve dayanıklılığında artışla sonuçlanmıştır (Choi et al. 2003).

Yağ asitlerinden üretilen otokside ve okside olmamış orta- uzun zincir uzunluklu ko-poli-3-hidroksialkonat ile biyoyumluluk çalışmaları yapılmıştır. Otoksidasyon, endüstriyel ve medikal uygulamalar için umut vaadeden, hem substrat karışımların sentezi hem de doymamış kopoliesterlerin karışımları sayesinde elde edilen doymamış PHA'lardan oluşan

yeni biyo elastomerleri hazırlamak için çok kullanışlı bir araçtır. Elastomer kopolimerler medikal uygulamalarda yaşayan sistem için zarar verici olabilen herhangi bir katkı olan inorganik katalist içermeyen otooksidasyon tarafından elde edilir (Hazer et al. 2009).

Makrobaşlatıcı olarak peroksit soya yağı kullanılarak serbest polimerizasyon yöntemiyle PSO-g-Stiren biyouyumlu yeni bir kopolimer sentezlenmiştir. Bu membran biyomedikal uygulamalarda kullanılmak için hücre proliferasyon ve yapay ortamda bozunma yüzünden destekleyici bir zar adayı olmuştur (Tıǧlı et al. 2013).

Otookside soya yağı ile NIPAM ile polimerleştirilerek, yeni sıcaklığa duyarlı polimer elde edilmiştir. Bu polimerdeki soya yağı bloklarının yüksek pH aralıklarında hidroliz olduğu gözlenmiştir (Allı et al. 2008).

Çözünebilir polimerik yağ /yağ asit peroksitleri başlatıcı olarak kullanılarak poly (metil metakrilat), polystiren ve poly (n-bütıl metakrilat)'ın kopolimerizasyonu ile çeşitli yeni polimerik malzemeler hazırlanmıştır. Bu kopolimerlerin temas açısı testi ve DNA absorpsiyonu üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bunun sonucunda, trigliserit/yağ asit moleküllerinin varlığı hidrofobitenin ve DNA absorpsiyonun azalmasında önemli bir rol oynar. Biyouyumlu polimerik yağ/yağ asiti kopolimerler, düşük bakteriyel yapışma ve protein absorblama ile medikal ve endüstriyel uygulamalarda vaadeden biyomalzemeler olabilir (Çakmaklı et al. 2012).

Soya yağı peroksitlerinin Fe(III) katalizörü ile hidroksillenmesi sonucu suda şişebilen yeni polimerik malzemeler sentezlenmiştir. Bu malzemeler, paketlenme ve biyomedikal uygulamalar için umut vaateden malzemelerden yapıldığından yumuşak ve yaygın organik çözücülerde çözünürler (Keleş et al. 2008).

Bu çalışmada; Otookside (PSyox), ticari (Sy) ve epoksi (ESO) soya yağı türevleri kullanılmıştır. Bu yağ türevlerini Polilaktik asit (PLA) ile karışımları sonucunda filmler hazırlanıp karakterizasyonu yapılmıştır.

BÖLÜM 3

POLİ LAKTİK ASİT

3.1 POLİ LAKTİK ASİTİN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

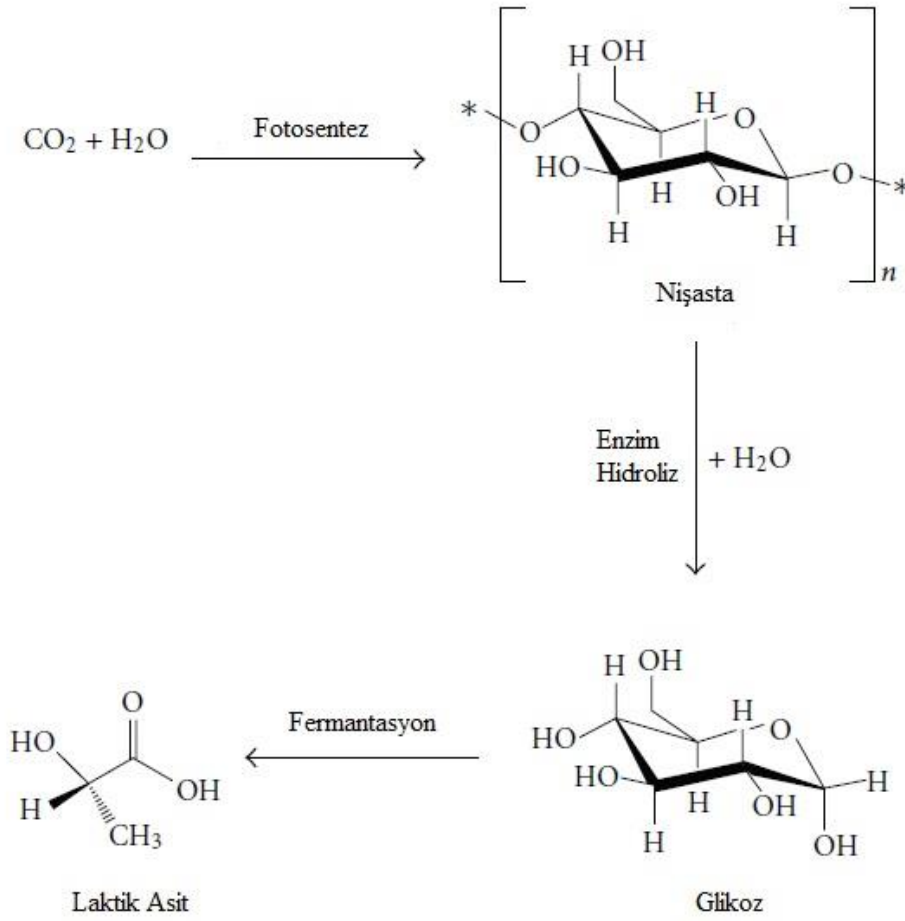
Poli laktik asitler yarı kristalin ya da amorf yapıda olan, rijit termoplastik ve alifatik polimerlerdir. PLA, petro-kimyasal temelli yapılara benzer özelliklere sahiptir (Gupta et al. 2007). Bu polimer hem polietilenteraftalat (PET) karakteristiğine sahip olması hem de polipropilen (PP) özelliğini sergilemesiyle benzersiz bir özellik içermektedir (Henton et al. 2005). Polilaktik asidin diğer özelliği mısır, şeker kamışı ve buğday gibi nişasta zengini bitkisel kaynaklardan üretilen biyobozunur bir polimer olmasıdır. Bu özelliklerin yanı sıra PLA'nın, çevre dostu olması ve biyouyumluluk gibi özelliklere sahip olması da; plastik uygulamalarında, paketlenme alanında, ziraat ürünlerinde, tek kullanımlık ürünlerde ve medikal alanda potansiyel kullanım imkanı sağlamaktadır (Gupta et al. 2007).

Poli laktik asit, blok temelli laktik asittir. Optikçe aktif, L ve D laktik olarak iki enantiyomer karşımıza çıkar ve bunlar tekli kiral moleküldür. PLA alifatiktir ve hidrolizlenebilen bir poliesterdir (Cargill Dow. LLC website 2015). Sıcaklığa ve suya maruz kaldığında, polimerler düşük molekül ağırlıklı oligomerlere dönüşürler (Drumright et al. 2000). Bozunma mikroorganizmaların hareketleriyle gerçekleşir ve ürünler doğada karbondioksit ve suya kadar parçalanır. PLA, parlak, şeffaftır ve elastik ya da sert olabilirler. Fermantasyon ve kimyasal sentezler sayesinde üretilir (Gupta et al. 2007).

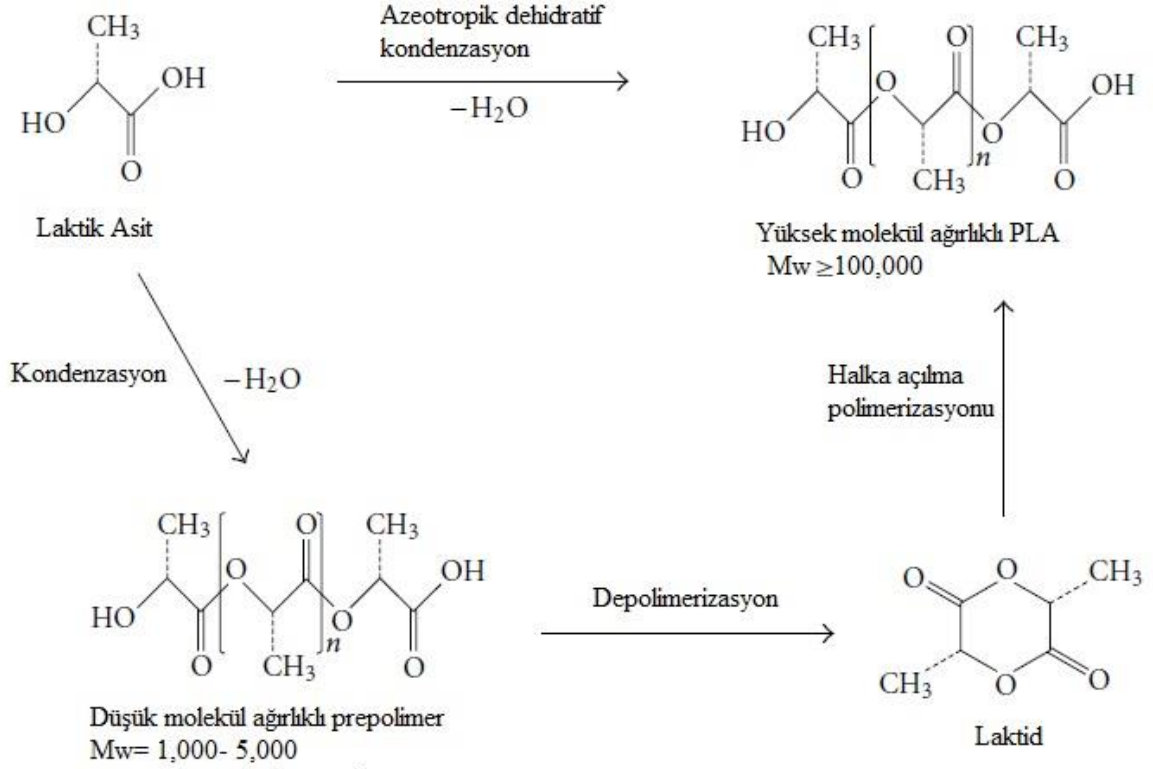
PLA sentezi için iki önemli metot vardır. Bunlar; laktik asitin direk polikondenzasyonu ve laktid olarak bilinen laktik asit siklik dimerlerinin halka açılma polimerizasyonudur. Direk kondenzasyonda çözücü kullanılır ve yüksek reaksiyon zamanı gerektirir. Sonuçta oluşan polimer düşük-orta molekül ağırlığına sahip malzemeler oluşur. Laktid'in halka açılma polimerizasyonunda katalize ihtiyaç vardır (Gupta et al. 2007).

Bu polimerizasyon çeşitinde de metal halojenler, oksitler, aril ve karboksilatlar gibi Lewis asit tipli katalistler kullanılır. Bu katalist gruplarından, erimiş laktitteki iyi çözünürlüğü ve katalitik aktivitesi yüksek olduğundan en çok kalay(II) bis (2-etil hekzanoat) tercih edilir (Chae et al. 2012).

Fermantasyon sonucu PLA, şekerler ve nişastalar *Lactobacillus* bakterisi kullanılarak bakteriyel fermantasyon sayesinde laktik aside dönüştürülür (Gupta et al. 2007).

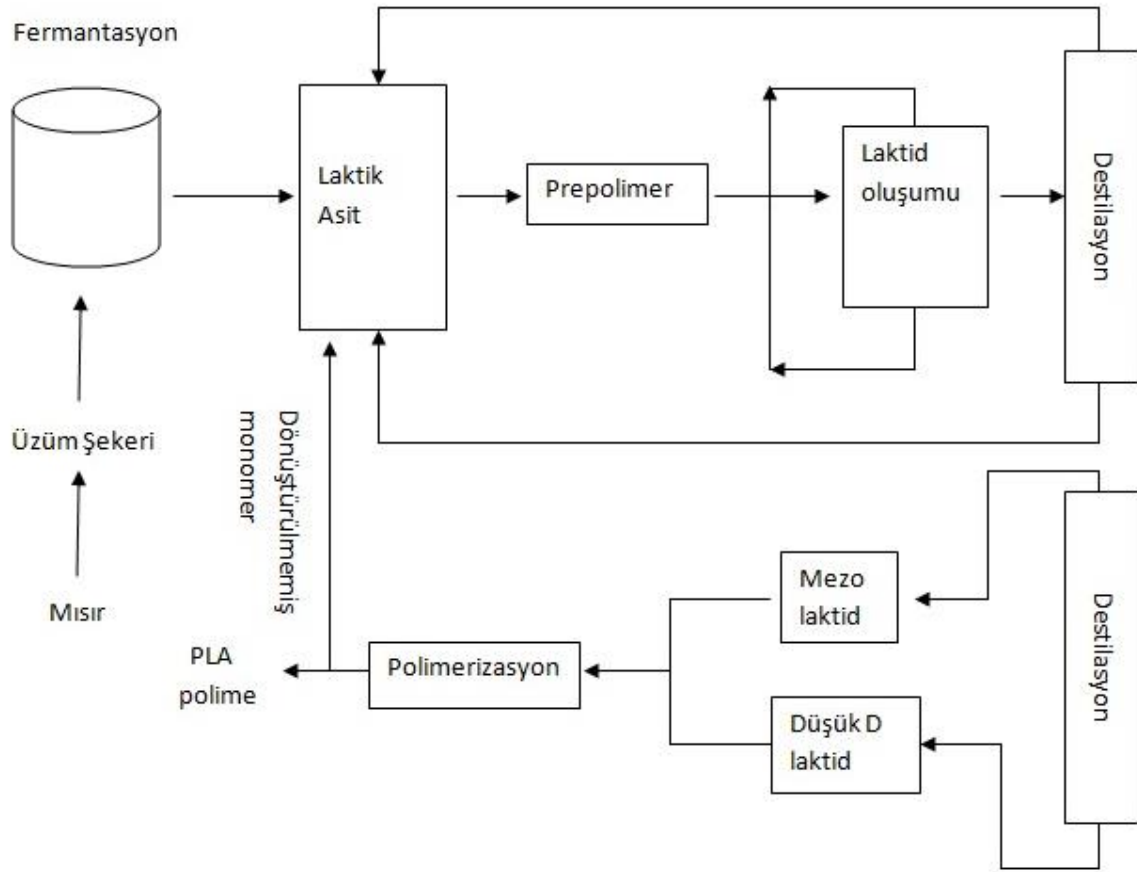


Şekil 3.1 Laktik asit sentezi (Chae et al. 2011).



Şekil 3.2 Laktid ve Polilaktik Asit'in çeşitli yollardan sentezi (Chae et al. 2011).

PLA, camı geçiş sıcaklığı 55-59 °C ve erime noktası 174-184 °C olan yarı kristalin polimerdir. Mekanik dayanıklılığı iyi, yüksek young modülü, termal plastisite ve iyi işlenebilirlik özelliğine sahip olduğu görülür (Auras et al. 2010). Poli kaprolakton, poli (bütilen süksinat), poli (eterüretan) gibi diğer polimerler ile PLA'nın karışımları sayesinde esnekliğin ve diğer mekanik özelliklerin artırılması için girişimler yapılabilir (Nijenhuis et al. 1996). Poli (etilen glikol), poli (propile glikol) ve sitrat esterleri gibi düşük molekül ağırlıklı plastikleştiriciler PLA'nın termal ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için kullanılmıştır (Baiarda et al. 2003). PLA'lar oda sıcaklığında film olduğundan paketlenme malzemesi oluşturmaya elverişlidir (Drumright et al. 2000).



Şekil 3.3 Çözücü kullanılmadan Polilaktik asit hazırlama (Henton et al. 2005).

Laktik asidin polimerleşmesiyle oluşan poli (laktik asit)'in en çok ve en geniş uygulama alanı, tıp alanındaki cerrahi dikişlerdir. PLLA lifleri çok yavaş çözüldükleri için cerrahi dikiş uygulamalarında gerekli özelliği sergileyememişlerdir. Fakat uzun süre mukavemet gerektiren uygulamalarda bu lifler tercih edilmiştir. Tercih edilen bu uygulamalar bağ doku, tendon yapıları, vasküler ve ürolojik cerrahi için olan stent uygulamalarıdır (Auras et al. 2010).

Polilaktik asit (PLA), polimerinden glikolikasit ve diğer monomerlerinden kopolimer veya türevleri de elde edilebilir. PLA polimerinden elde edilen bu kopolimer doğada kolaylıkla ayrışıp, çözünebilir. Poli-L-laktik asit doğada çözünmesi için yıllar gerekirken, poliglikolik asit için aylar, polilaktik –D ve L-laktik için birkaç hafta, yeterli olmaktadır (Arıkan 2009).

Biyoçözünür PLA bu özelliklerinden dolayı ayrıca, kum torbaları, yabancı ot önleme ağları, bitki ağları, saksılar gibi uygulamalarda da kullanılmaktadır. Bu tip uygulamalar için önemli özellikler; kullanım esnasında yapısal bütünlüğün sürdürülmesi ve kullanımdan sonra toprak altındaki bozulma sürecidir (Auras et al. 2010).

BÖLÜM 4

PLA VE SOYA YAĞI TÜREVLERİYLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Buoing ve arkadaşları, epoksida palmiye yağı ve epoksida palmiye ve soya yağı karışımı olmak üzere iki tip epoksit bitkisel yağları karışımları eritme tekniği üzerinden PLA için plastizer olarak kullanmıştır. Bu çalışmanın amacı, PLA ve plastizerler arasındaki etkileşmeyi araştırmasının yanı sıra PLA'nın mekanik ve termal özelliklerinde plastizerlerin yüklenmesiyle etkileri araştırılmıştır. Bu malzeme, paket endüstrisinde biyobozunur ve 'green biyokompozitler' olarak polipropilen gibi ticari polimerlerin yerine alternatif olarak kullanılabileceği bulunmuştur (Chieng et al. 2014).

Baki Hazer, tamamen yenilenebilir polimer temelli yeni polimer blendleri raporlamıştır. Polilaktik asit temelli polimer blendleri ve okside ve hidroksilli soya yağı polimerleri hazırlamıştır. PLA'da soya yağı polimerlerini plastikleştirici ve mekanik dayanıma etkilerini gözlemlemiştir. Yeni metotla, ağırlıkta %20 kadar soya yağı türevi polimer blendleri sayesinde elastikiyeti yüksek polimer filmleri hazırlamak için değerlendirilmiştir. Soya yağı polimerleri ile yeni çevre dostu PLA-blendleri tamamen yenilenebilir kaynaklardan elde edilen malzemeleri paketlemede film olarak kullanılabilir (Hazer 2014).

Emad ve arkadaşları, plastikleştirici olarak epoksi soya yağı kullanarak PLA ile nanobileşik blendleri oluşturulmuş ve yağlı azot bileşikleriyle hazırlanan blendler kullanılarak killerin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Meydana gelen nanobileşikler tekstil endüstrisinde, otomotiv ve klinik uygulamalara ek olarak, iyi mekanik, termal, biyobozunur, çevre ile dost ve kolay uygulanabilir olduğundan tek kullanımlık paket üretimi için iyi bir aday olarak gösterilmiştir (Emad et al. 2011).

Zhu ve arkadaşları, sertleştirici olarak epoksi soya yağı kullanarak polilaktik asit ve nişasta bileşiklerini hazırlamış ve karakterize etmiştir. Epoksi soya yağı ile karıştırılan PLA-Nişasta blendlerinde uzama miktarı, PLA-Nişasta blendlerine oranla arttığı görülmüştür. Ayrıca

epoksi soya yağının aktifliğini arttırmak için nişasta tanecikleri maleik anhidrit ile graft polimerizasyon yöntemiyle graftlanarak maleik anhidrit graft nişasta polimeri elde edilmiştir. Oluşan bu yapı PLA'nın son karboksilik asit grubuyla uyum sağlayarak maleik anhidrit graft nişasta/ ESO/ PLA bileşiği elde edilmiştir. Bu polimerik yapının PLA-nişasta ve PLA-nişasta-ESO polimerlerine göre yüksek uzama kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir (Xiong et al. 2013).

Fathilah ve arkadaşları, PLA/epoksi soya yağı blendlerinin termal, mekanik ve akışkanlık özelliğini incelemişlerdir. Epoksi soya yağının miktarı arttıkça PLA'nın camsı geçiş sıcaklığını (T_g) ve soğuk kristalizasyon sıcaklığını (T_{cc}) düşürdüğünü, ESO eklendikten sonra PLA'nın esnekliğinin arttığı ve PLA'nın viskozitesinin düştüğü gözlemlemişlerdir (Fathilah et al. 2009).

Megan ve arkadaşları, polimerize ediletilen soya yağını (PSy) sertleştirici olarak kullanarak Polilaktid ile blendler hazırlamış ve karakterizasyonunna bakmıştır. Burada polimerik soya yağı ürünlerini, serbest radikal çapraz bağlayıcı ajan ekleyerek ya da oksijen varlığında yağların ısıtılmasıyla çapraz bağlı soya yağından hazırlanmışlardır. Elde edilen blendlerin, Polilaktid'in polimerik soya yağı ile modifiye edilmemiş halinden 6 kat daha esnek olduğu sonucuna varmışlardır (Megan et al. 2009).

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 SOYA YAĞININ LABORATUVAR KOŞULLARINDA OKSİDASYONU

Petri kabına yayılan 2.7g soya yağı, oda sıcaklığında havada güneş ışığına maruz bırakıldı. 40 gün sonunda soya yağı yapışkan, jölemsi bir hal aldı. 48 saat vakumda 50 °C’ de kurutuldu.

5.2 POLİ LAKTİK ASİTİN SAFLAŞTIRILMA

PLA-Cargill 30 g tartıldı. 300 mL kloroformda çözöldü. Metanol ile çöktürölerek saflaştırıldı. ($\gamma = 1.2$). 48 sat vakumda 50 °C’ de kurutuldu.

5.3 PLA- SOYA TÜREVLİ BLENDLERİN HAZIRLANIŞI

Blendler hazırlanırken Polilaktik asitle, polimerik soya yağının, epoksi soya yağının ve ticari olarak kullanılan soya yağının %2,%7,%14 ve %20’lik çözeltileri hazırlanmıştır. Bu yüzdeler soya yağına göre ayarlanmış Polilaktik asitin miktarı sabit kalmıştır.

Çizelge 5.1 PLA-Soya yağı blend türevlerinin sentez miktarı

%	Code	PLA (mg)	PSyox (mg)	Ticari Soya (mg)	Ticari ESO (mg)
2	PLA-PSyox	700	17	---	---
	PLA-Soya	700	---	17	---
	PLA-ESO	700	---	---	17
7	PLA-PSyox	700	55	---	---
	PLA-Soya	700	---	55	---
	PLA-ESO	700	---	---	55
14	PLA-PSyox	700	116	---	---
	PLA-Soya	700	---	116	---
	PLA-ESO	700	---	---	116
20	PLA-PSyox	700	180	---	---
	PLA-Soya	700	---	180	---
	PLA-ESO	700	---	---	180

700 mg Polilaktik asit ve 17 mg polimerik soya yağı bir tüpe konulurdu. Üzerine 20 mL kloroform çözücüsü eklendi. Oda sıcaklığında 1 gece boyunca karıştırıldı. Ertesi gün çözelti süzülerek film haline getirmek için petri kaplarına boşaltıldı. Bir gün boyunca çeker ocakta çözücünün uçması beklendi. Oluşan film vakuma konularak 1 hafta vakumda bekletildi. Farklı yüzdelerdeki ve farklı yağlarda ki Polilaktik asit –Soya yağı blendleri aynı yöntemle hazırlandı

5.4 BİYOBOZUNURLUK ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANIŞI

Fosfat tampon tablet 200 mL saf su içine atıldı ve manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Tablet çözüldükten sonra üzerine 0.04g Sodyum azit eklendi. Manyetik karıştırıcıyla karışmaya devam edildi. Fosfat tamponunun pH'ı 7. 4'dir. Sodyum azit ortama bakteriyel aktiviteyi önlemek amacı ile ilave edildi. Çünkü bakteri ortamı oluşursa, polimerlerin bozulmasına bakterilerinde yardımı olacağından deneyimizde hatalar meydana gelecektir. Sodyum azit bir nevi sterilizasyon görevi gösterir.

5.5 PLA-SOYA YAĞI TÜREVLİ BLENLERİN BİYOBOZUNURLUK TESTİNİN YAPILIŞI

Film haline getirilen PLA-soya yağı türevlerinden oluşan blendler 1 cm daireler olacak şekilde kesilir. Saf PLA ile birlikte 13 türde polimerlerden her yüzde için 3'er adet olmak üzere 120 örnek çıkarıldı. Ağırlıkları önceden ölçülen 120 polimer örneği tüplere konuldu. Bu örnekler üzerine önceden hazırlanan fosfat tampon çözeltisi eklendi. 8 hafta süreyle maddeler 37 °C çalkalamalı etüvde inkübasyona bırakılmıştır. İnkübatörü 37°C'de sabit tutmamızın nedeni, laboratuvar koşullarında vücut ortamı sağlamak içindir. 8 haftalık inkübasyon süresinde her hafta sonunda fosfat tamponu teker teker değiştirildi. İnkübe edilmiş olan filmler 1., 4. Ve 8. Haftalarda dehidre edilerek kuru ağırlıkları ölçülmüştür. Ve bu ağırlıklar inkübasyon öncesindeki kuru kuru ağırlıklarla karşılaştırılarak yüzde ağırlık kaybı hesaplandı.

Yüzde ağırlık kaybı Eşitlik 5.1' de ki formüle göre hesaplanmıştır.

$$W_L (\%) = [(W_0 - W) / W_0] \times 100 \quad (5.1)$$

Eşitlikteki W_0 = membranın başlangıç kuru ağırlığını, W = bozunma sonrası kuru ağırlığını göstermektedir.

BÖLÜM 6

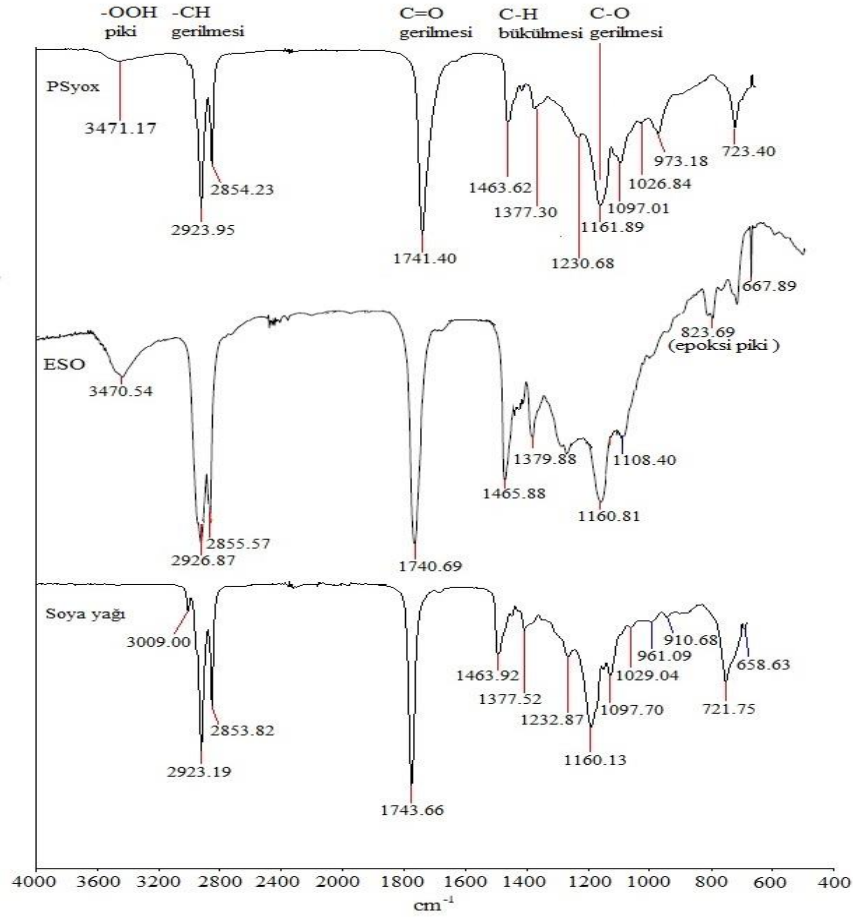
BULGULAR VE TARTIŞMALAR

6.1 POLİLAKTİK ASİT-SOYA YAĞI BLENDLERİNİN BOZUNMA ÖNCESİ ANALİZ SONUÇLARI

6.1.1 Flourier Transformlı Infrared Spektrofotometre (FTIR) Sonuçları

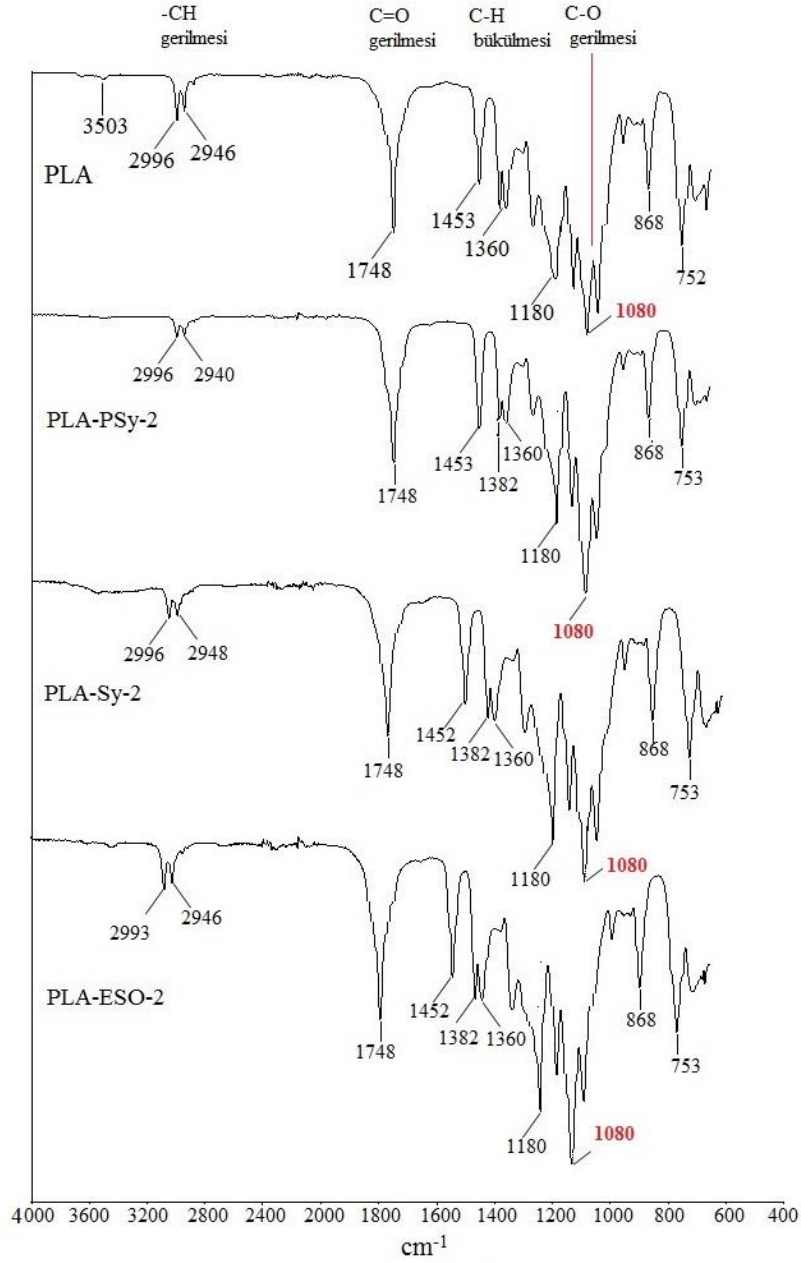
FT-IR spektroskopisi, PSyox, ticari Sy, ESO, PLA ve soya yağı türevlerinin birleşimi sonucu oluşan blendlerin içindeki fonksiyonel grupların yerlerinin belirlemek için kullanıldı.

PSyox, ticari Sy ve ESO' nun FT-IR spektrumunda, C=O gerilme piki yaklaşık 1750-1740 cm^{-1} arasında, -C-O gerilme piki yaklaşık 1161 cm^{-1} olarak gözlenir. PSyox ve ESO' da -OOH piki 3500-3400 cm^{-1} arasında, ESO' nun epoksi piki de yaklaşık olarak 823.69 cm^{-1} olarak gözlenmiştir.



Şekil 6.1 PSyox, Ticari Sy, ESO'nun FT-IR spektrumu

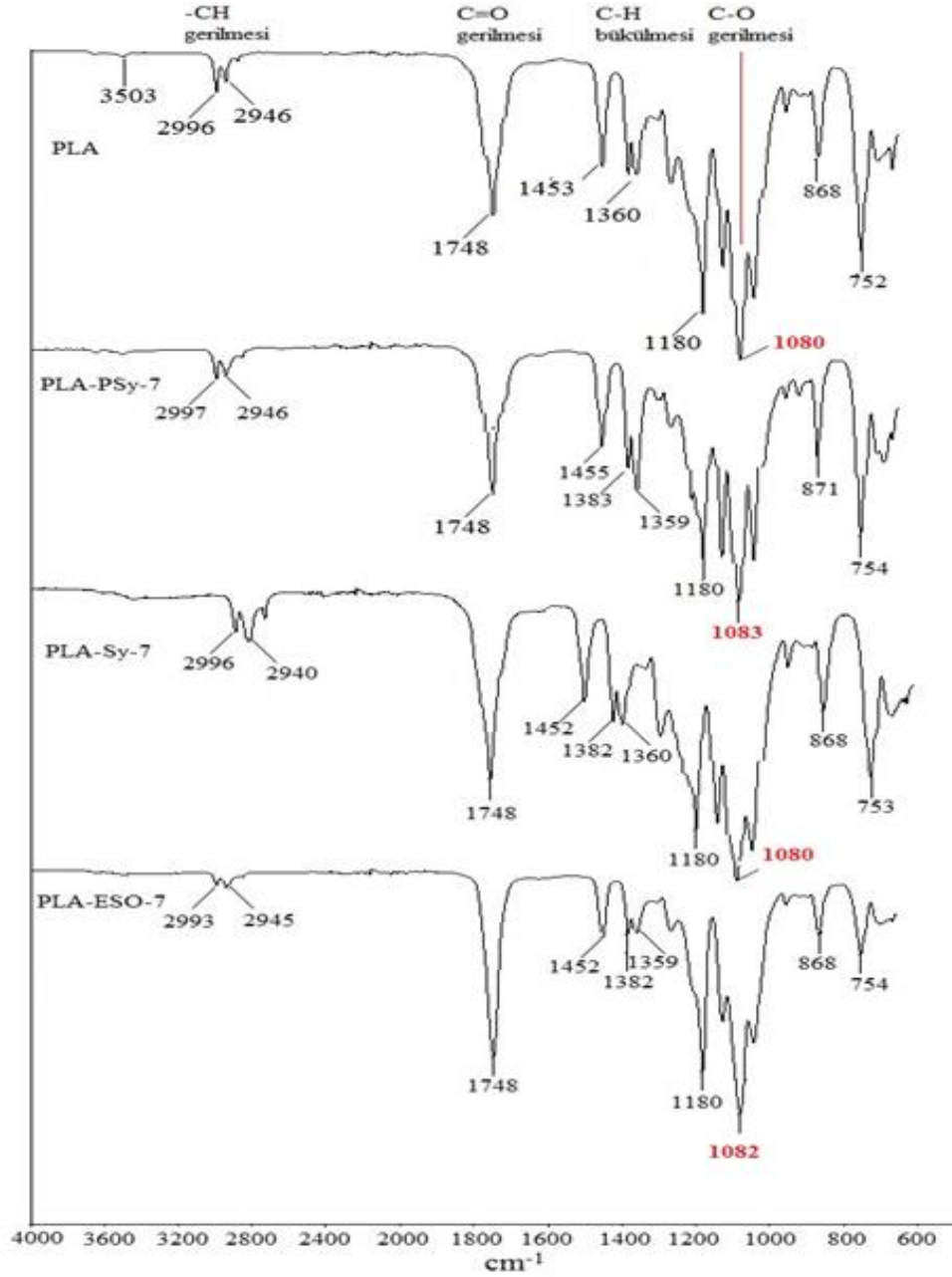
Saf PLA ve Soya yağı türevli blendlerin FT-IR spektrumunda, $-\text{CH}$ gerilme pikleri $3000\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ arasında, $\text{C}=\text{O}$ gerilme piki yaklaşık $1750\text{--}1745\text{ cm}^{-1}$, C-H bükülme piki yaklaşık $1500\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, $-\text{C-O}$ gerilme piki yaklaşık $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ olarak gösterilmiştir. Epoksilerin karakteristik C-O-C gerilme piki 816 'da %14'lük ve % 20'Lik PLA-ESO blendlerinde görülür. PLA' nın spektroskopisinde gözlenen 3500cm^{-1} 'deki pik serbest O-H gerilme pikidir.



Şekil 6.2 %2'lik PLA- soya yağı blendlerinin FTIR spektrumu

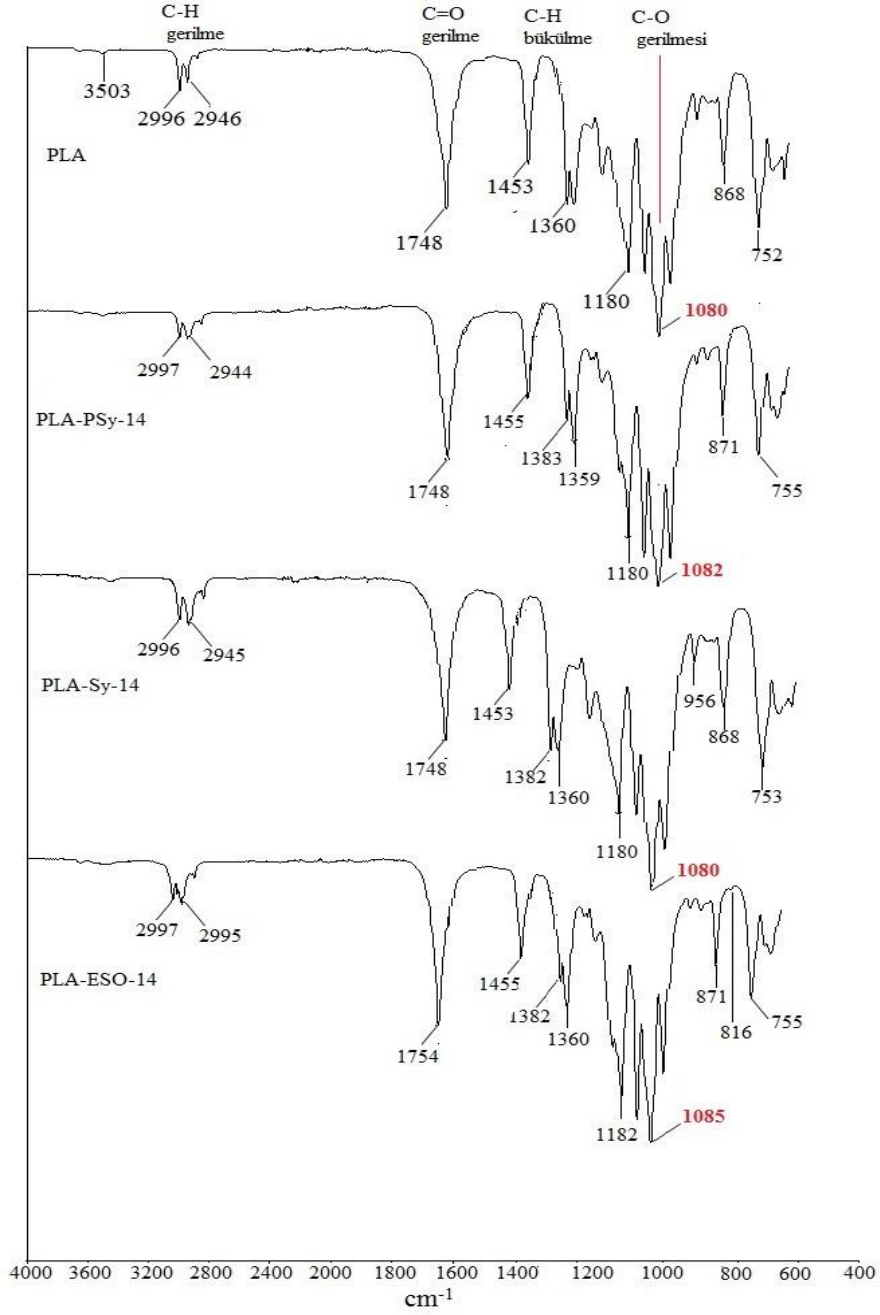
Polimerik soya yağının otooksidasyonundan doğan eterik oksijen ve ESO daki epoksi grubunun 1100 cm^{-1} de pik verdiği bilinmektedir. Dolayısıyla PLA nın 1080 cm^{-1} deki pikinin ESO ve PSyox yağ blendleriyle beraber yukarı doğru kayacağı düşünülmektedir. Soya blendlerinde ise herhangi bir eterik oksijen veya epoksi grubunun olmayışından dolayı bu blendlerden elde edilecek spektrumlarda herhangi bir değişim olmayacaktır. Bununla beraber, Şekil 6.2 den de anlaşılacağı gibi 1080 cm^{-1} deki pikin yukarı doğru herhangi bir değişim

göstermediği saptanmıştır. Bu bulgu, blendlerdeki yağ miktarının az oluşuyla ilişkilendirilebilir.



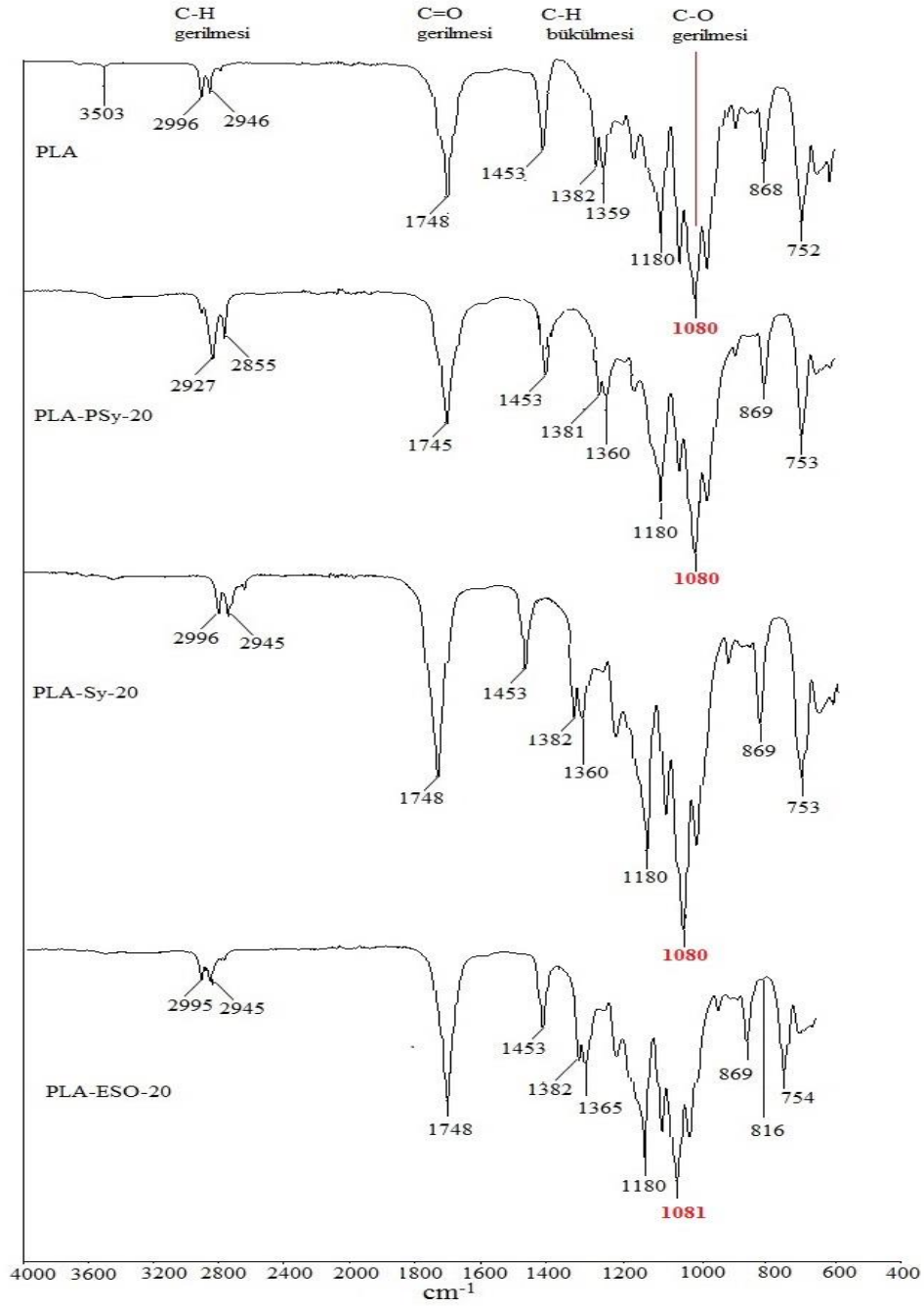
Şekil 6.3 %7’lik PLA-Soya yağı blendlerinin FTIR spektrumları

Şekil 6.3’den de anlaşılacağı gibi, PLA’nın 1080 cm^{-1} deki piki PLA/PSyox ve PLA/ESO membranlarda eterik oksijen ve epoksi gruplarının varlığı nedeniyle yukarı doğru kaydı (1082 cm^{-1}) görülmektedir. PLA/soya membranların ise herhangi bir değişim yoktur. Bu durum PLA/soya membranlarında eterik oksijen veya epoksi gruplarının bulunmamasıyla ilişkilendirilebilir.



Şekil 6.4 %14'lük PLA- Soya yağı blendlerinin FTIR spektrumları.

Şekil 6.4' den de anlaşılacağı gibi, PLA'nın 1080 cm^{-1} deki piki PLA/PSyox ve PLA/ESO membranlarda eterik oksijen ve epoksi gruplarının varlığı nedeniyle yukarı doğru kaydığı (1082 cm^{-1} ve 1085 cm^{-1}) görülmektedir. PLA/soya membranların ise herhangi bir değişim yoktur. Bu durum PLA/soya membranlarında eterik oksijen veya epoksi gruplarının bulunmamasıyla ilişkilendirilebilir. Özellikle ESO gruplarında yağ miktarının artışıyla piklerdeki kayma artmıştır. Bununla beraber, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'deki $-\text{C}-\text{O}$ gerilme piklerindeki kaymalar membranlarda ki yağ içeriklerinin önemli bir kanıtıdır.



Şekil 6.5 %20'lik PLA-soya yağı blendlerinin FTIR spektrumları

Şekil 6.5 'da PLA ve %20 yağ içeren PLA/PSyox20 (PSy-20), PLA/soya20 (Soya-20) ve PLA/ESO20 (ESO-20) membranların FTIR spektrumları verilmiştir. Şekil 6.5'den de anlaşılacağı gibi, PLA'nın 1080 cm^{-1} deki pikinde PLA/ESO membran pikindeki hafif bir kayma (1081 cm^{-1}) dışında PLA blenlerinde herhangi bir değişiklik görülmemektedir.

Bu bulgu PLA/yağ20 polimerlerinin yapısal olarak tam bir blend oluşturamaması ile açıklanabilir. Dolayısıyla PLA'nın söz konusu konsantrasyonda ki (%20) yağlar ile karıştırılabilirliğinin düşük olduğu düşünülmektedir.

6.1.2 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) Analiz Sonuçları

30-50 mg arasında tartılan blend numuneleri 10 mL BHT'li THF'de çözüldü. 0.2 μ 'luk filtrelerde süzüldü ve Viscotek OmniSEC Omni-01 marka cihazla dakika da 1.0 mL'lık akış hızında analiz edildi. Biyobozunurluk öncesi analiz sonuçları Çizelge 6.1'de verilmiştir.

PLA – Psyox filmlerinin yaklaşık molekül ağırlık aralığı 96.0-113.7 kDa, PLA-Soya filmlerinin yaklaşık molekül ağırlık aralığı 128.3-136.5 kDa ve PLA-ESO blend filmlerinin yaklaşık molekül ağırlık aralığı 11.1-142.2 kDa olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 6.1 PLA, PSyox, Sy, ESO ve blendlerinin molekül ağırlığı verileri

%	Örnek	Mn(kDa)	Mw(kDa)	PDI
	PLA	78.3	138.1	1.8
	PSyox	6.6	9.1	1.4
	Sy	2.6	3.2	1.2
	ESO	2.6	3.0	1.1
	PLA-PSyox- 2	39.7	113.7	2.9
%2	PLA-Sy- 2	67.4	136.5	2.0
	PLA-ESO- 2	54.7	119.1	2.2
	PLA-PSyox- 7	40.9	105.7	2.6
%7	PLA-Sy- 7	61.4	131.9	2.2
	PLA-ESO- 7	67.1	133.2	2.0
	PLA-PSyox- 14	97.1	96.0	2.6
%14	PLA-Sy- 14	62.3	128.3	2.1
	PLA-ESO- 14	65.1	129.4	2.0
	PLA-PSyox- 20	45.1	111.6	2.5
%20	PLA-Sy- 20	64.1	133.0	2.1
	PLA-ESO- 20	66.5	142.2	2.3

6.1.3 Çekme-Germe Analiz Sonuçları

Bu ölçüm için 100mm/dk'daki çekiş hızında 50 kg yük hücreleri kullanılan Zwick/Roell marka çekme test makinesi kullanıldı. PLA-soya yağı blend filmleri 5-8 mm genişliğindeki şeritler halinde kesildi. Filmler makinenin kısıkaçlarına tutturularak analiz gerçekleştirildi.

Çizelge 6.2'deki verilere bakılarak soya yağı türevlerinin PLA ile karıştırılmasıyla PLA-soya yağı blendlerinin uzama verileri saf PLA'nın uzama verisine oranla daha yüksektir. %2'den %20'ye oranla yağ miktarının artmasıyla verilerde artışlar ve azalışlar değişmektedir

Polimerik soya yağı ve ticari soya yağının uzamaya etkisi, epoksi soya yağının uzamaya etkisinden daha yüksektir. Böylece ESO'nun, saf PLA'ya göre blendlerde mekanik özellikleri değiştirdiği, ancak plastikleştirici etkisinin düşük olduğunu söyleyebiliriz. Çekme-Germe analiz sonuçları Çizelge 6.2'de, eğriler de Ek-A'da gösterilmektedir.

Çizelge 6.2 Saf PLA ve PLA-soya blendlerinin çekme-germe analiz sonuçları

	Örnek	Çekme Muk. MPa	Kopma uz. %	ε- Break mm
	PLA	13.25	19.67	13.89
	PLA-PSyox-2	27.64	27.29	9.16
%2	PLA-Sy-2	24.41	33.22	11.16
	PLA-ESO-2	18.59	15.60	5.24
	PLA-PSyox-7	18.54	38.97	13.09
%7	PLA-Sy-7	17.68	31.99	10.73
	PLA-ESO-7	15.3	13.62	4.57
	PLA-PSyox-14	13.15	21.59	7.25
%14	PLA-Sy-14	16.48	35.00	11.76
	PLA-ESO-14	12.86	13.60	4.57
	PLA-PSyox-20	12.19	43.54	14.62
%20	PLA-Sy-20	12.56	19.22	6.45
	PLA-ESO-20	12.09	20.90	7.02

6.1.4 Termogravimetrik (TGA) Analiz Sonuçları

Maddelerin termal bozunma davranışları termogravimetrik analiz ile ölçülür. Termal denge faktörleri, baştaki bozunma sıcaklığı (T_{onset}), maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) ve %50 ağırlık kaybındaki bozunma sıcaklığını TGA'dan belirlenir. Saf PLA ve PLA-Soya yağı blendler 0°C'den 700°C'ye kadar ki sıcaklık aralığında ısıtılarak bozunma sıcaklıkları kaydedilmiştir.

Yağların erime sıcaklığını azaltıcı etkisi mevcuttur. Filmlerdeki, yağ miktarının artışı ile erime sıcaklığı azalıyor. Faz ayrımı yok, ayrı bir erime piki gözlenmedi. DSC'de camsı geçiş sıcaklığı (T_g) gözlenmemiştir.

Çizelge 6.3'de PLA- Soya yağı blendlerinin erime ve bozunma sıcaklıkları verilmektedir. DSC analiz sonucunda camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri belirgin değildir. O yüzden T_g değerleri sunulamamıştır.

Çizelge 6.3 Biyobozunurluk öncesi saf PLA ve PLA-soya yağı blendlerinin erime ve bozunma sıcaklıkları.

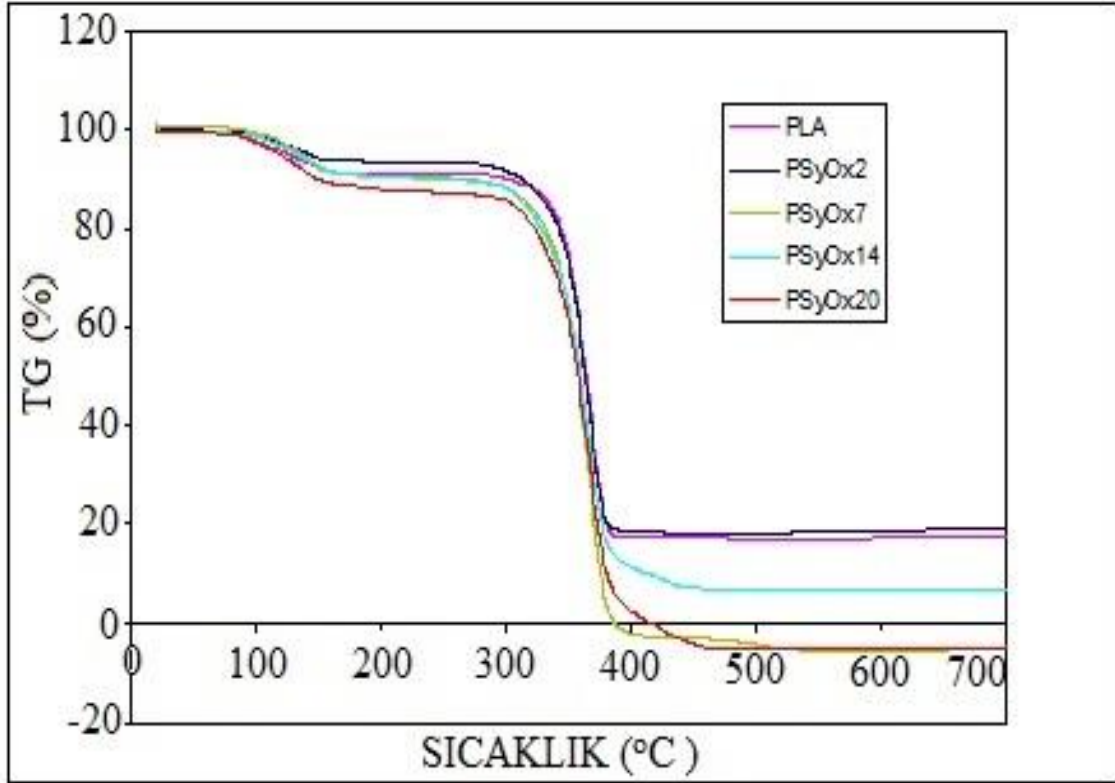
%	Örnek	$T_m(^{\circ}C)^*$	$T_{d50}(^{\circ}C)^{**}$
	PLA	156.7	364.2
	PLA-PSyox-2	150.7	363.4
2	PLA-Sy-2	150.9	362.4
	PLA-ESO-2	151.6	356.9
	PLA-PSyox-7	148.7	359.2
7	PLA-Sy-7	148.0	359.4
	PLA-ESO-7	151.0	335.0
	PLA-PSyox-14	146.7	359.5
14	PLA-Sy-14	146.5	359.1
	PLA-ESO-14	150.5	334.9
	PLA-PSyox-20	146.3	357.7
20	PLA-Sy-20	144.0	357.6
	PLA-ESO-20	145.7	327.7

*DSC analiz sonuçları (erime sıcaklığı)

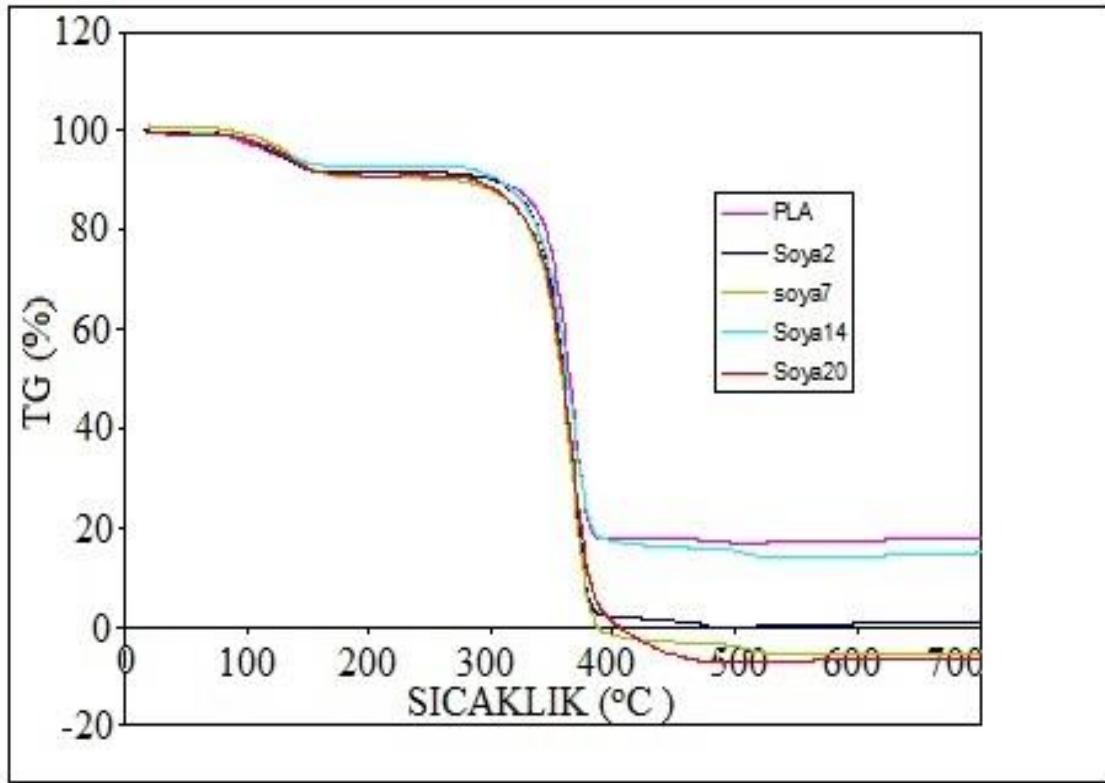
** TGA analiz sonuçları (%50 ağırlık kaybındaki bozunma sıcaklığı)

DSC termogramlarında (veri gösterilmemiştir) her hangi bir ayrı erime piki gözlenmediğinden oluşan filmlerde farz ayrımı olmadığı düşünülebilir.

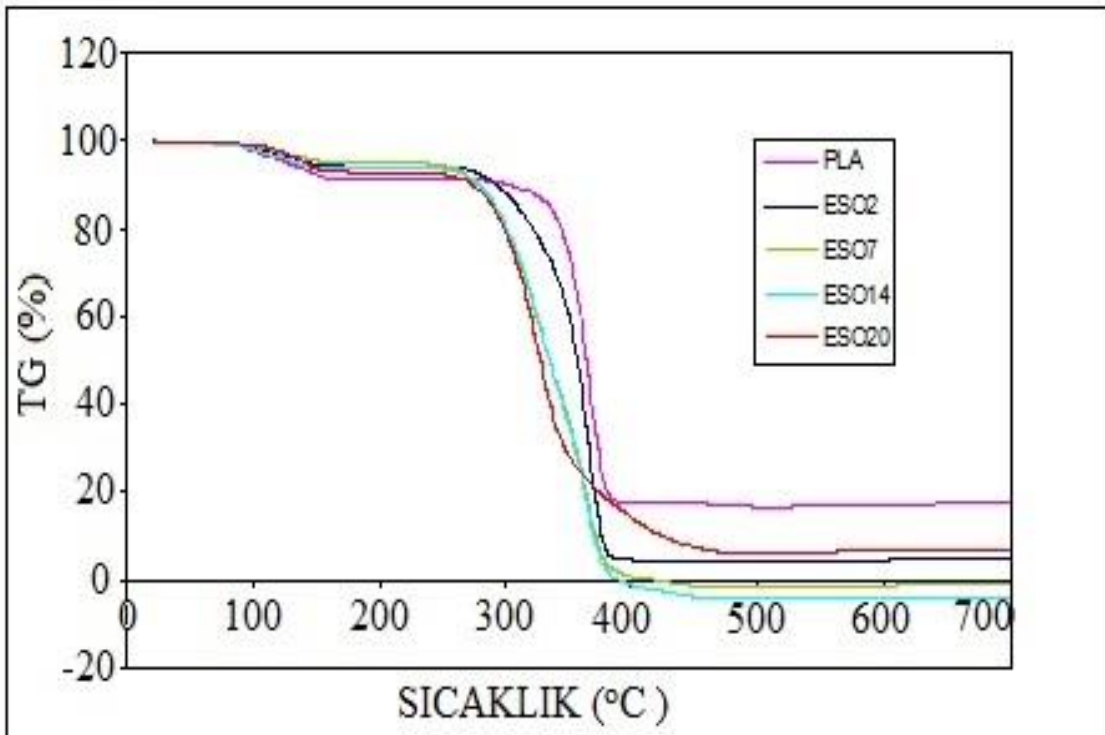
Sıcaklık arttıkça ilk önce polimer üzerindeki kararsız gruplar ayrılarak parçalanma meydana gelir. Filmlerin %50 kütle kaybı sırasındaki bozunma sıcaklıkları artan yağ miktarıyla azalmaktadır. Bu da yağın filmde var olduğunu gösterir. ESO katkıli filmlerde, PSyox ve Sy katkıli filmlere göre sıcaklıktaki düşüş belirgin olarak gözlenir. Bu durumda ESO katkıli filmlerin ısıya karşı diğer soya yağı bazlı filmlere göre sıcaklığa karşı daha dayanıksız olduğunu gösterebilir.



Şekil 6.6 Saf PLA ve PLA-PSyox blendlerinin TGA termogramları



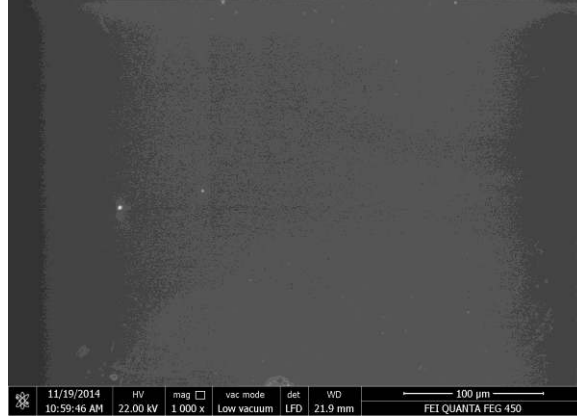
Şekil 6.7 Saf PLA ve PLA-Sy blendlerinin TGA termogramları



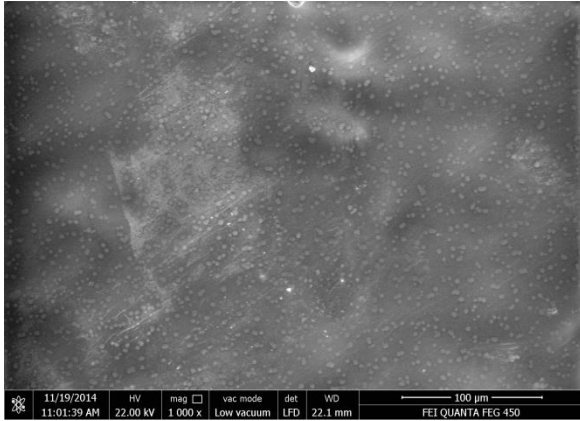
Şekil 6.8 Saf PLA ve PLA-ESO blendlerinin TGA termogramları

6.1.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

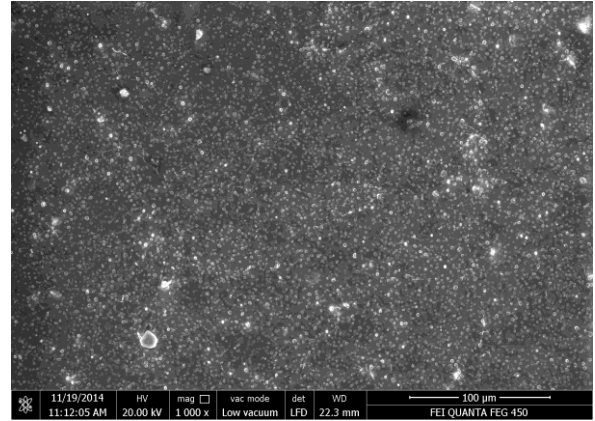
Saf PLA ve PLA-Soya yağı blendlerinden oluşan filmlere taramalı elektron mikroskobuyla morfolojik özelliklerin belirlenmesi için yüzey kısmının topografik görüntüsüne bakılmıştır.



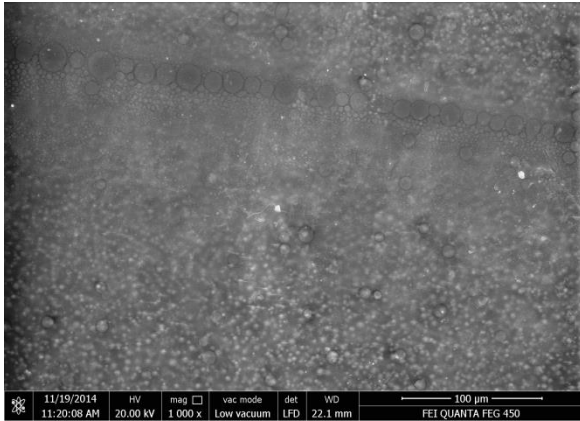
Şekil 6.9 Saf PLA



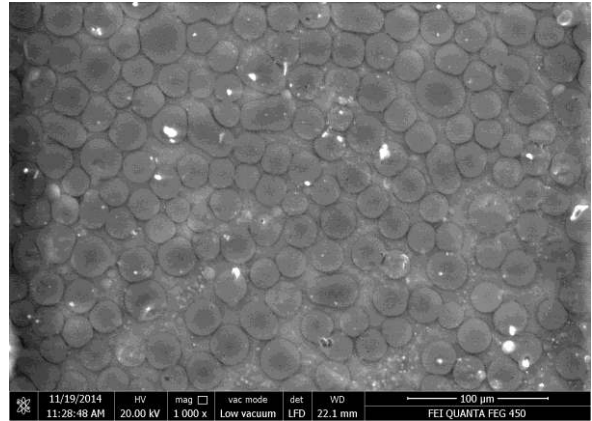
Şekil 6.10 PLA-PSyox-2



Şekil 6.11 PLA-PSyox-7

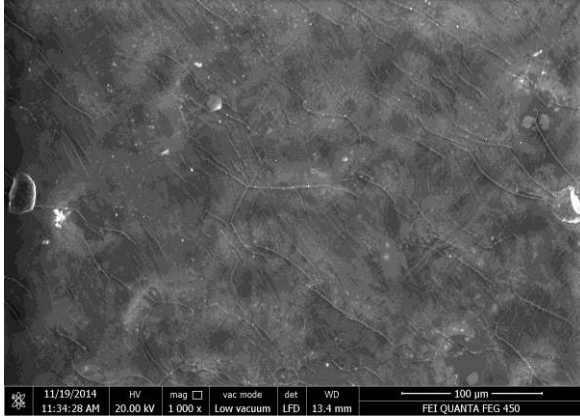


Şekil 6.12 PLA-PSyox-14

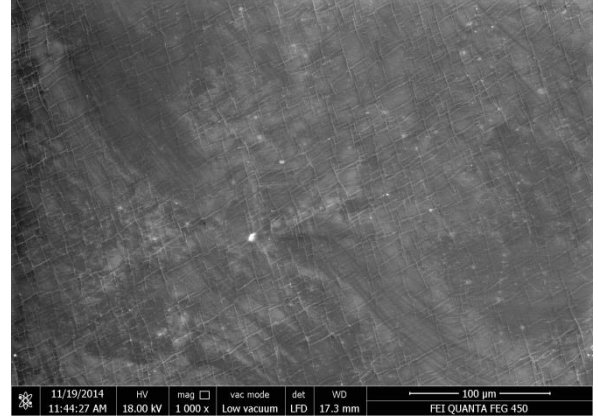


Şekil 6.13 PLA-PSyox-20

Saf PLA'nın yüzeyi pürüzsüzken, PLA-PSyox blendlerinde yağ miktarı arttıkça yüzeyde yağların varlığı iri tanecikler halinde belirgin olarak gözlenmektedir. PSyox yüzeye damlacık halinde ve homajen olarak dağıldı görülmektedir.



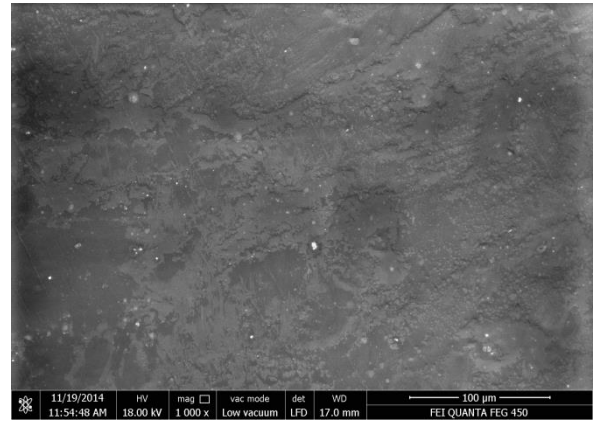
Şekil 6.14 PLA-Sy-2



Şekil 6.15 PLA-Sy-7

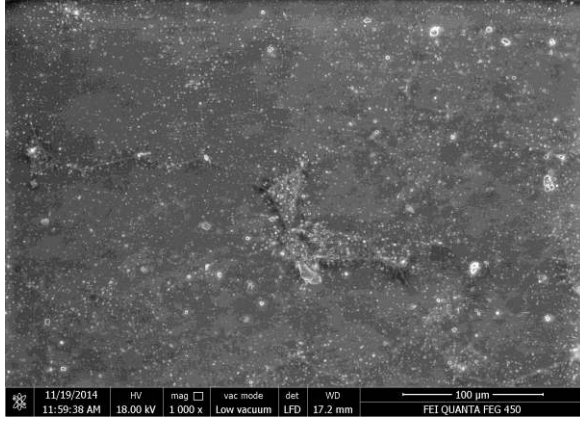


Şekil 6.16 PLA-Sy-14

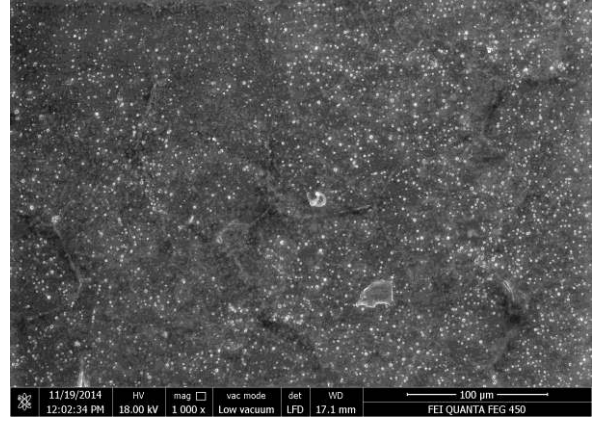


Şekil 6.17 PLA-Sy-20

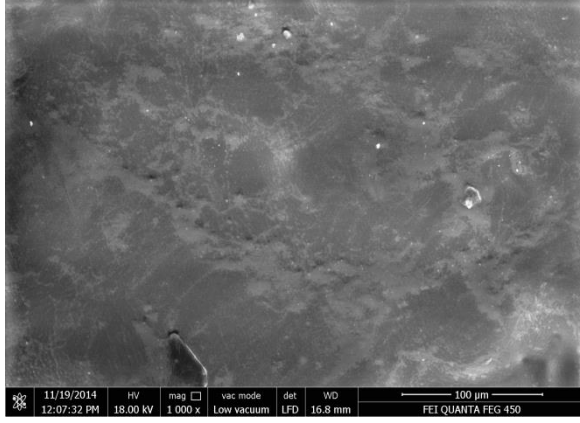
PLA-Sy-2'deki şeritler halindeki yapılar yağ miktarı arttıkça dağılmış olduğu görülür. Görüntülerden yola çıkarak PLA-Sy-2'deki şeritlerin yağdan kaynaklandığı sonucu çıkarılabilir. PLA-Sy blendlerindeki yağların varlığı PLA-PSyox'ta ki gibi net olarak belli değildir. Daha çok blend filminin içine gömülmüş gibidir.



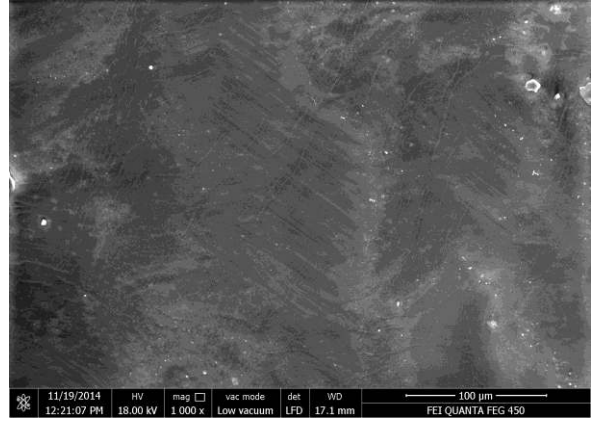
Şekil 6.18 PLA-ESO-2



Şekil 6.19 PLA-ESO-7



Şekil 6.20 PLA-ESO-14



Şekil 6.21 PLA-ESO-20

PLA-ESO-2’de ve PLA-ESO-7’de ESO küçük yağ damlacıkları yüzeyde homojen oralar dağıldığı görülürken, PLA-ESO-14 ve PLA-ESO-20’de yağ miktarının artmasından dolayı yağların yüzeyi kapladığı ve damarlı yapıların oluştuğu gözlenir.

Sonuç olarak; PLA-PSyox blendlerinde yağ miktarı arttıkça yağ taneciklerin varlığı net olarak gözlenirken, Sy ve ESO yağları ile hazırlanan blendlerde yüzeyi tamamen kaplandığı gözlenmiştir. Sy ve ESO’dan hazırlanan blendlerin yüzey topografları birbirine daha yakındır.

6.2 POLİLAKTİK ASİT-SOYA YAĞI BLENDLERİNİN BOZUNMA SONRASI ANALİZ SONUÇLARI

6.2.1 Biyobozunma Sonrası Ağırlık Kayıpları, % Verim

Biyobozunurluk için 37°C inkübatöre hazırlanan fosfat tamponun da bekletilen PLA-Soya blendleri istenilen hafta sonunda inkübatörden çıkarıldı. Daha sonra tampon çözeltisinden alınan filmler saf suda 15 dk bekletilerek tampondan arındırıldı. Daha sonra oda sıcaklığında (25°C) vakumlu etüvde 1 hafta kurutuldu. Kuruyan filmlerin ağırlıkları tartıldı, biyobozunurluk öncesi ağırlıklarına bakılarak verim hesabı yapıldı. Deney, her bir blend filminden 3'er adet örnek alınarak 1., 4. ve 8. hafta olmak üzere 3 farklı haftada biyobozunurluk testi yapıldı ve sonuçların ortalama değerler hesaplandı. Çizelge 6.4' de ki sonuçlar ortalama değerlerdir.

Çizelge 6.4 PLA-Soya yağı blendlerinin biyobozunurluk öncesi ve sonrası ortalama değerleri

Örnek	Biyobozunur Öncesi			Biyobozunurluk Haftası		
	(mg)			(mg)		
	1.Hafta	4. Hafta	8.hafta	1.Hafta	4.Hafta	8. Hafta
	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)
PLA	32.4	31.6	29.7	30.9	29.3	27.4
PLA-PSyox-2	28.3	30.0	29.8	27.7	28.6	28.3
PLA-Soya-2	32.8	28.1	29.8	32.4	27.0	28.3
PLA-ESO-2	26.0	30.0	30.3	25.7	28.6	28.9
PLA-PSyox-7	28.5	28.2	29.6	28.2	26.9	27.8
PLA-Soya-7	28.0	26.8	29.9	27.5	25.9	28.4
PLA-ESO-7	35.6	36.1	33.7	32.6	33.8	31.7
PLA-PSyox-14	34.1	34.4	32.7	33.3	32.3	30.5
PLA-Soya-14	39.9	40.2	42.8	39.2	38.3	40.7
PLA-ESO-14	48.6	44.2	44.7	46.9	41.2	41.5
PLA-PSyox-20	31.4	29.5	29.5	30.7	27.7	27.4
PLA-Soya-20	40.4	36.5	38.0	39.6	35.0	35.9
PLA-ESO-20	43.4	43.3	43.5	42.1	40.4	40.3

Blendlerin ağırlığında haftalar ilerledikçe azalmalar meydana gelmiştir. Bu verilerden yola çıkarak biyobozunurluk testinde 8. Hafta sonunda PLA-Soya blendleri yaklaşık %5 biyobozunurluğa ulaşırken, PLA-PSyox ve PLA-ESO blendlerinde yüksek yağ oranlarında (%14, %20) biyobozunurluk PLA'ya benzer bir şekilde %7 civarındadır. Bu verilerden yola çıkarak hesaplanan % verim sonuçları aşağıdaki Çizelge 6.5' de verilmiştir

Çizelge 6.5 Biyobozunurluk testi sonrası % verim (mg)

% Verim	% Örnek	% Verim		
		1.Hafta	4.Hafta	8. Hafta
2	PLA	4.6	7.3	7.8
	PLA-PSyox-2	2.1	4.5	4.9
	PLA-Sy-2	1.0	3.9	5.1
	PLA-ESO-2	1.2	4.7	4.7
7	PLA-PSyox-7	1.0	4.6	5.9
	PLA-Sy-7	1.8	3.4	5.0
	PLA-ESO-7	8.4	6.4	5.9
14	PLA-PSyox-14	2.3	6.1	6.6
	PLA-Sy-14	1.8	4.7	5.0
	PLA-ESO-14	3.5	6.8	7.2
20	PLA-PSyox-20	2.2	6.1	10.8
	PLA-Sy-20	2.0	4.1	5.4
	PLA-ESO-20	3.0	6.7	7.4

6.2.2 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) Analiz Sonuçları

Biyobozunurluk testi sonrası bütün blendlerin ortalama molekül ağırlığındaki değişikliklere görmek için GPC analizi yapılmıştır.

Biyobozunurluk testi sonrasında blendlerin molekül ağırlığında 1. Haftadan 8. Haftaya kadarki süreçte azalmalar gözlenmektedir. Bu yüzde ağırlık kaybı sonuçlarına bakarsak PSyox ile hazırlanan blendler de ESO ve Sy ile hazırlanan blendlere göre ağırlık kaybı daha fazladır. ESO ve Sy arasında ise 1. Ve 4. Hafta verilerinde fazla ayırım gözlenmezken 8. Hafta verilerinde Sy ile hazırlanan blendler de ağırlık kayıplarının fazla olduğu görülür. 8. Hafta sonunda PSyox ve soya grupları PLA ya benzer şekilde %60 civarında Mn ve Mw kaybı hesaplanırken, ESO grubu için yaklaşık %45- 50 civarında kayıp olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 6.6 PLA-Soya yağı blendlerinin Ortalama Sayıca Molekül Ağırlığı (Mn)

Örnek	Biyobozunurluk	Biyobozunurluk Sonrası Mn			Ortalama Sayıca Molekül		
	Öncesi Mn (kDa)	(kDa)			Ağırlık (Mn) % kaybı (kDa)		
		1.Hafta Mn	4.Hafta Mn	8.Hafta Mn	1.Hafta Mn	4.Hafta Mn	8.Hafta Mn
PLA	78.3	78.2	52.7	25.6	0.2	32.7	67.4
PLA-PSyox2	43.4	39.7	27.8	13.5	8.5	30.1	66.0
PLA-PSyox7	40.9	36.6	21.8	13.6	10.5	46.8	66.8
PLA-PSyox14	51.9	37.1	26.1	14.9	28.5	29.8	59.7
PLA-PSyox20	45.1	31.1	21.6	13.5	31.2	52.2	70.0
PLA-Soya2	67.4	65.9	38.2	19.6	2.2	43.3	71.0
PLA-Soya7	61.4	58.9	34.6	22.0	4.0	43.6	64.2
PLA-Soya14	63.3	62.3	43.4	23.4	1.5	30.4	62.5
PLA-Soya20	66.4	64.1	45.8	28.0	3.4	28.6	56.3
PLA-ESO2	54.7	52.0	37.8	28.8	4.9	32.0	47.4
PLA-ESO7	67.1	61.1	47.1	39.2	8.9	29.8	41.5
PLA-ESO14	65.1	63.5	51.0	40.8	2.4	21.6	37.3
PLA-ESO20	67.9	66.5	53.0	39.4	2.0	20.4	40.8

Çizelge 6.7 PLA-Soya yağı blendlerinin Sayıca Molekül Ağırlığı (Mw)

Örnek	Biyobozunurluk	Biyobozunurluk Sonrası			Sayıca Molekül Ağırlık (Mw)		
	Öncesi Mw (kDa)	Mw (kDa)			% kaybı (kDa)		
		1.Hafta Mw	4.Hafta Mw	8.Hafta Mw	1.Hafta Mw	4.Hafta Mw	8.Hafta Mw
PLA	138.1	136.7	103.9	54.7	1.0	24.7	60.4
PLA-PSyox2	133.7	105.9	65.5	31.2	20.8	51.0	76.6
PLA-PSyox7	105.7	90.6	54.0	28.5	14.3	48.9	73.0
PLA-PSyox14	115.7	96.0	63.8	30.6	17.0	33.6	68.1
PLA-PSyox20	111.6	94.5	56.4	30.2	15.3	49.4	73.0
PLA-Soya2	136.5	133.0	85.4	61.3	2.5	37.4	55.1
PLA-Soya7	131.9	125.8	88.0	46.8	4.6	33.2	64.5
PLA-Soya14	128.3	125.7	92.6	52.3	2.1	27.8	59.3
PLA-Soya20	132.3	131.0	94.9	55.6	1.0	28.3	58.0
PLA-ESO2	119.1	113.4	83.9	57.4	4.8	29.5	51.8
PLA-ESO7	133.2	126.9	103.5	73.8	4.7	22.3	44.5
PLA-ESO14	129.4	126.9	107.4	78.0	1.9	17.0	39.7
PLA-ESO20	142.2	129.8	110.1	78.0	8.8	22.6	45.2

6.2.3 Termogravimetrik (TGA) Analiz Sonuçları

Saf PLA ve PLA-Soya yağı blendler 0°C'den 700°C'ye kadar ki sıcaklık aralığında ısıtılarak bozunma sıcaklıkları kaydedilmiştir.

Biyobozunurluk testi sonucunda zamana bağlı olarak bozunma sıcaklıklarında artan yağ miktarıyla orantılı olarak düşüş gözlenmektedir.

Çizelge 6.8 PLA-Soya yağı blendlerinin biyobozunma testi sonundaki T_{d50} değerleri

%	Örnek	Biyobozunurluk Öncesi	1.Hafta	4.Hafta	8. Hafta
		T _{d50} (°C)	T _{d50} (°C)	T _{d50} (°C)	T _{d50} (°C)
	PLA	364.2	354.7	349.1	344.8
	PLA-PSyox-2	363.4	348.1	347.0	344.8
2	PLA-Sy-2	362.4	355.3	346.4	345.9
	PLA-ESO-2	356.9	342.7	340.8	338.8
	PLA-PSyox-7	359.2	345.5	343.3	344.6
7	PLA-Sy-7	359.4	353.3	345.5	341.8
	PLA-ESO-7	335.0	328.7	324.9	316.3
	PLA-PSyox-14	359.5	345.0	342.5	342.1
14	PLA-Sy-14	359.1	348.9	342.9	343.3
	PLA-ESO-14	334.9	324.3	313.9	319.1
	PLA-PSyox-20	357.7	344.9	341.5	341.9
20	PLA-Sy-20	357.6	348.9	342.9	339.2
	PLA-ESO-20	327.7	317.7	312.3	315.7

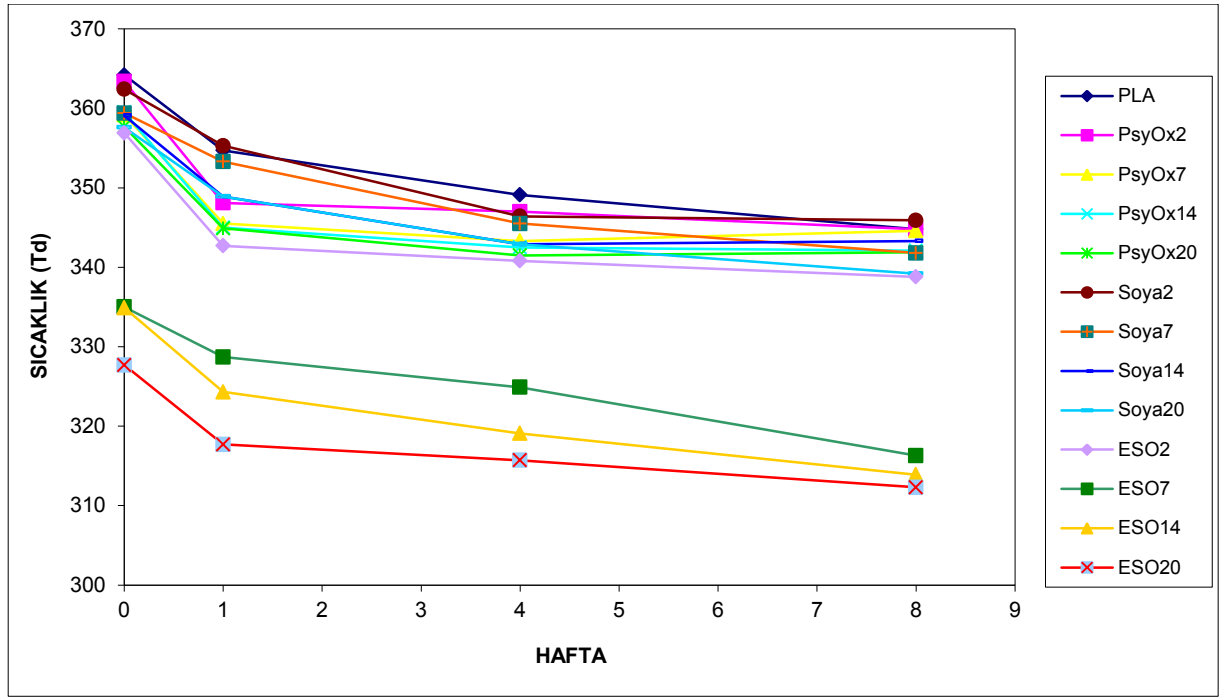
T_{d50}: %50 ağırlık kaybı için bozunma sıcaklığı (TG eğrisi)

Çizelge 6.9 PLA-Soya yağı blendlerinin biyobozunma testi sonundaki T_{max} değerleri

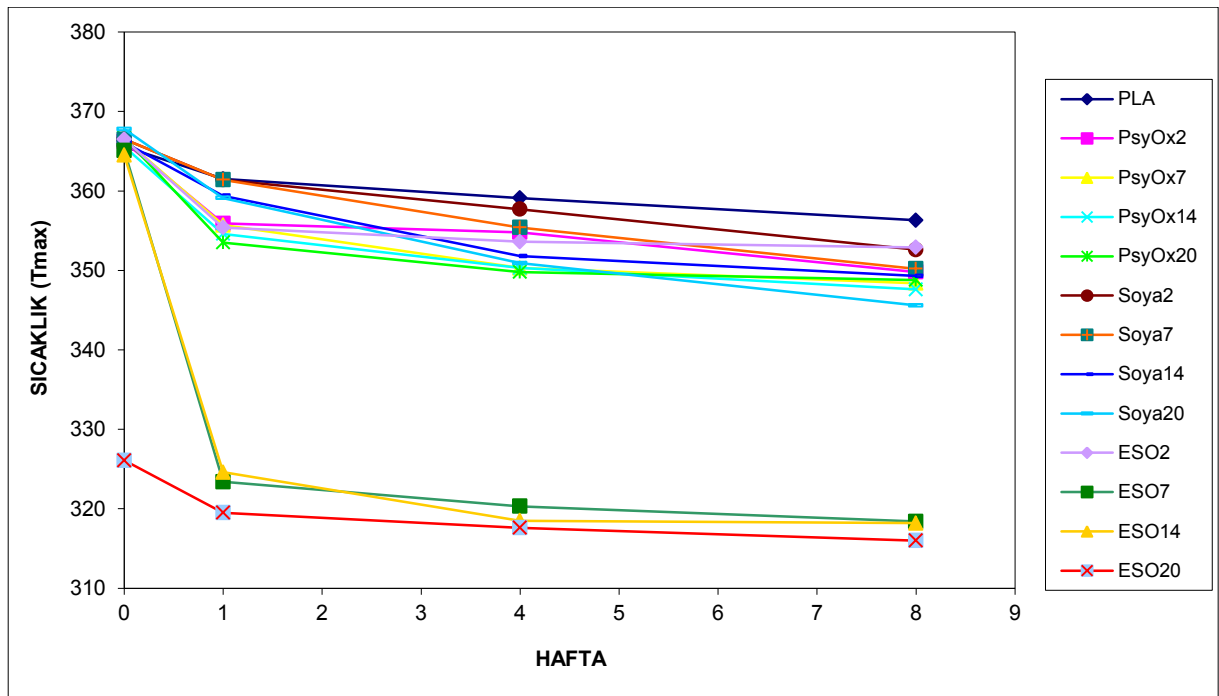
%	Örnek	Biyobozunurluk	1.Hafta	4.Hafta	8. Hafta
		Öncesi			
		$T_{max}(^{\circ}C)$	$T_{max}(^{\circ}C)$	$T_{max}(^{\circ}C)$	$T_{max}(^{\circ}C)$
	PLA	365.6	361.5	359.1	356.3
	PLA-PSyox-2	366.2	355.9	354.8	349.8
2	PLA-Sy-2	366.5	361.4	357.7	352.6
	PLA-ESO-2	366.5	355.4	353.6	352.9
	PLA-PSyox-7	366.5	355.7	350.3	348.4
7	PLA-Sy-7	366.5	361.4	355.4	350.2
	PLA-ESO-7	365.1	323.4	320.3	318.4
	PLA-PSyox-14	365.6	354.6	350.3	347.6
14	PLA-Sy-14	366.1	359.4	351.8	349.3
	PLA-ESO-14	364.5	324.6	318.5	318.2
	PLA-PSyox-20	366.7	353.5	349.8	348.8
20	PLA-Sy-20	367.8	359.1	350.9	345.6
	PLA-ESO-20	326.1	319.5	317.6	316.0

T_{max} : Maksimum bozunma hızı için sıcaklık (DTG eğrisi)

1. hafta sonunda ESO7, ESO14 ve ESO20 için belirlenen bozunma ve T_{max} sıcaklıkları çok düşüktür. ESO grubu için bu düşüşten sadece ESO-2 etkilenmemektedir. 1. haftada PSyox ve ESO gruplarında Sy gruplarına göre daha keskin düşüş gözlenmiştir. 4. ve 8. haftalarda ise istatistiksel olarak fark yaratmayacak şekilde yakın T_{d50} ve T_{max} değerleri belirlenmiştir. ESO (ESO-2 hariç) katkılı filmlerin tüm bozunma sürecinde termal kararlılıkların düşük olduğu saptanmıştır. PLA-Soya yağı blendlerin 1. , 4. ve 8. haftalara ait TGA termogramları Ek B’de gösterilmektedir.



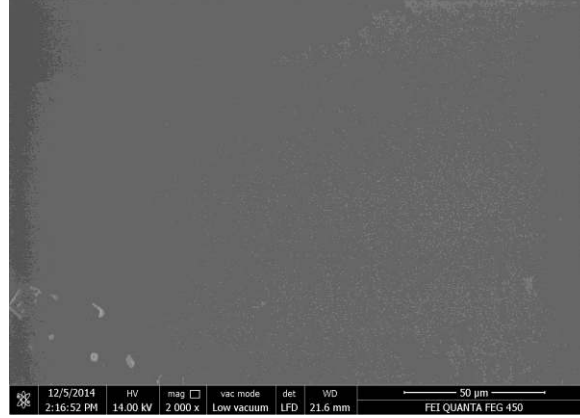
Şekil 6.22 Biyobuzunma testi sonrası PLA-Soya yağı blendlerinin T_{d50} grafikleri



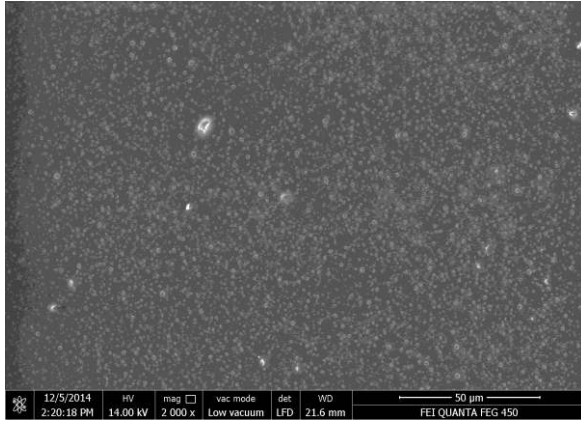
Şekil 6.23 Biyobuzunma testi sonrası PLA-Soya yağı blendlerinin T_{max} grafikleri

6.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Görüntüleri

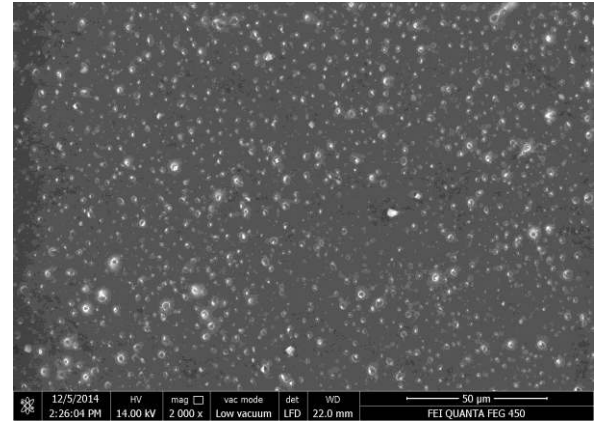
6.2.4.1 Biyobozunurluk testi 1. Hafta Sonuçları



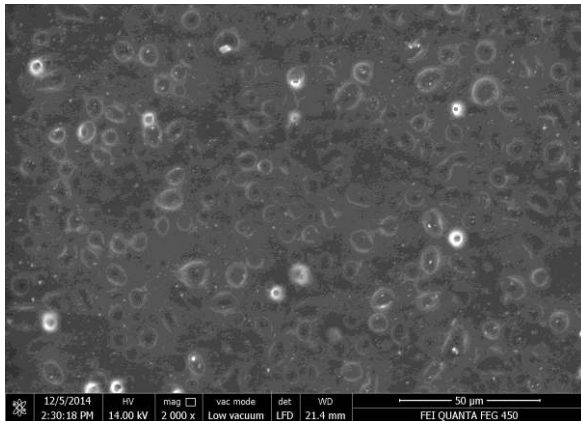
Şekil 6.24 PLA



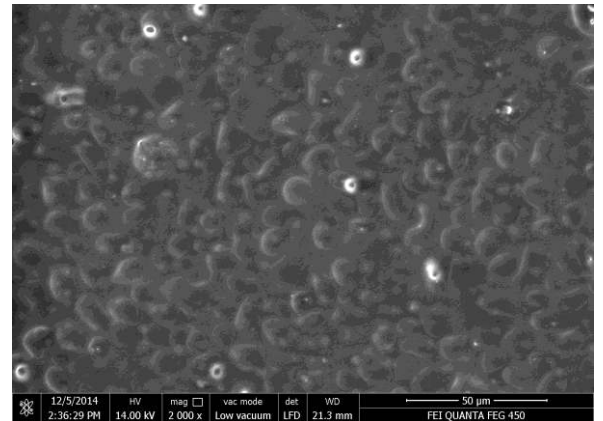
Şekil 6.25 PLA-PSyox-2



Şekil 6.26 PLA-PSyox-7



Şekil 6.27 PLA-PSyox-14

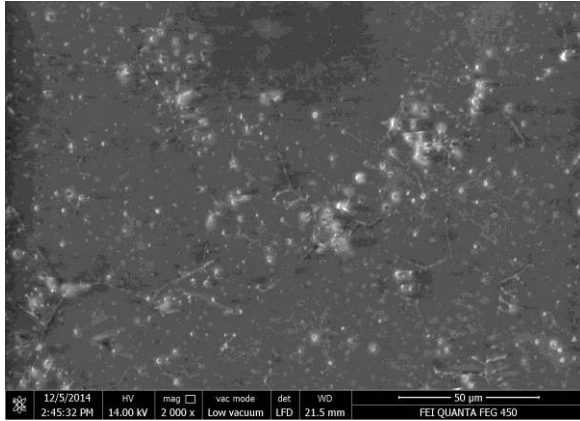


Şekil 6.28 PLA-PSyox-20

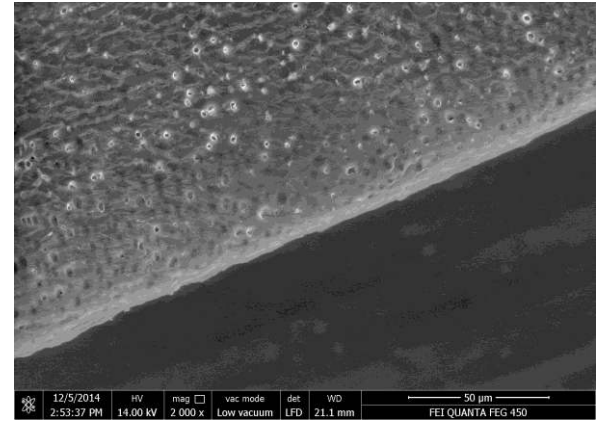
PLA-PSyox blendlerinde yağ miktarı arttıkça yağların iri taneler halinde PLA'nın yüzeyini kapladığı görülmüştü. Biyobozunurluğun 1. Haftasında;

%2'lik blendlerde, yağlarına varlığı biyobozunurluk öncesine göre daha belirgin görülür. Biyobozunurluk sonucunda yağlar yüzeyden ayrılarak küçük tanecikler açığa çıktığı görülür.

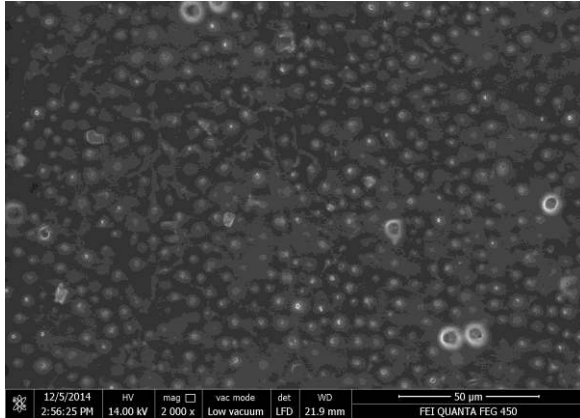
%7, %14, %20 'lik blendlerde, biyobozunurluk öncesine göre yağ miktarları azalmıştır. Ve bu parçacıkların içleri delinmeye başlamıştır.



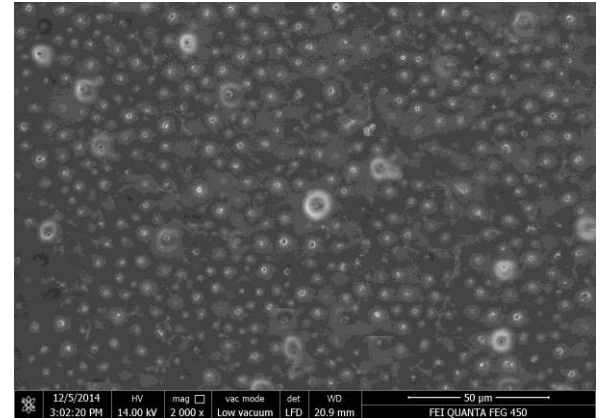
Şekil 6.29 PLA-Sy-2



Şekil 6.30 PLA-Sy-7



Şekil 6.31 PLA-Sy-14

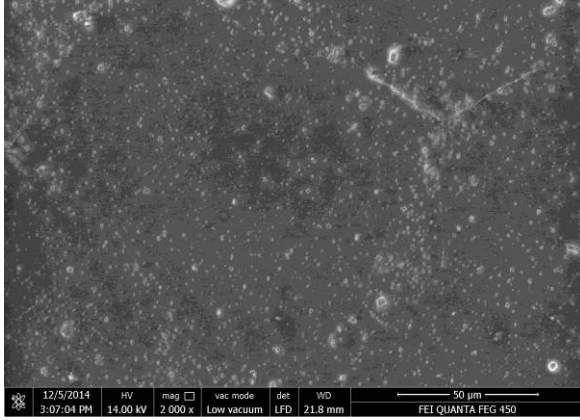


Şekil 6.32 PLA-Sy-20

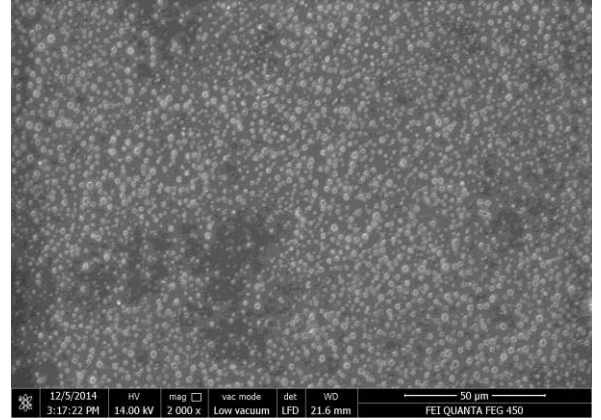
PLA-Sy blendlerinde biyobozunurluk öncesinde yüzeyinde silik halde kaplı olan soya yağlarının varlığı biyobozunurluk testi sonucunda yüzeyde net bir şekilde ortaya çıkmıştır.

%2'lik blendlerde dalgalar halinde gözlenen yağlar yüzeyden ayrılmak için kabarcıklar oluşturduğu görülür. %7'lik blendlerde, yağlar yüzeyden ayrılırken yüzeye yapışık içleri boş kabarcıklar oluşturduğu görülür.

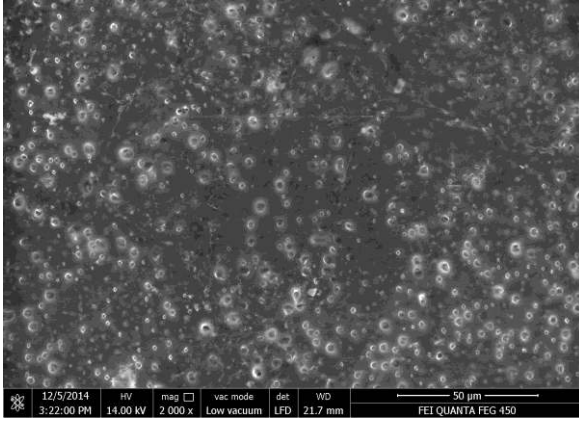
%14'lük ve %20'lik blendlerde, yüzeyden ayrılan iri yağ damlacıkları ve içleri boşalmış delik halinde kabarcıklar görülür. %20'likte %14'lüğe göre ayrılan yağ damlacığı miktarı fazladır.



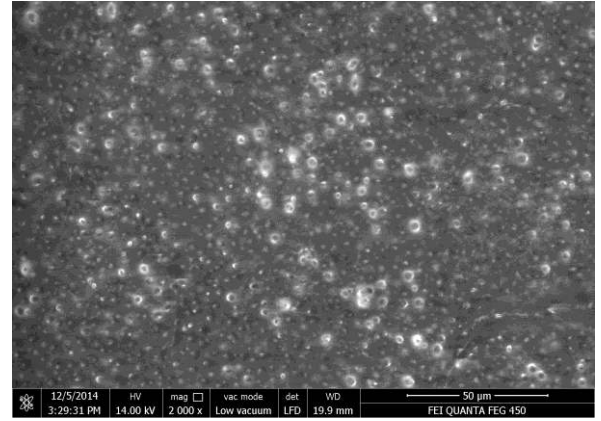
Şekil 6.33 PLA-ESO-2



Şekil 6.34 PLA-ESO-7



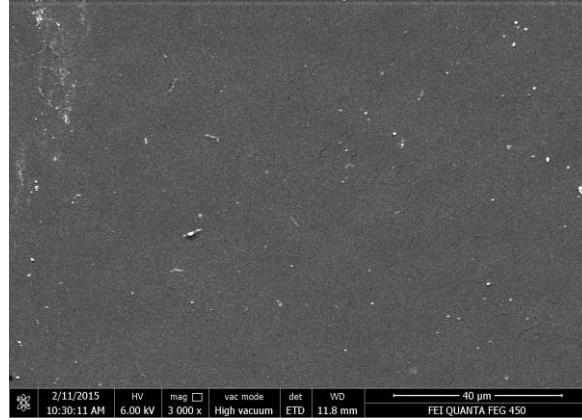
Şekil 6.35 PLA-ESO-14



Şekil 6.36 PLA-ESO-20

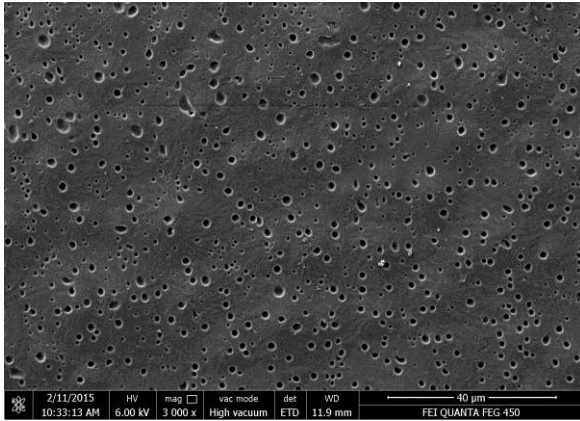
%2'lik blendlerde yüzeyde yağ miktarlarının azaldığı görülür. %7'lik blendlerde, biyobozunurluk öncesi yüzeylerde küçük tanecikler halinde PLA'ya gömülen yağlar ortaya çıkarak yüzeyi tanecikler halinde kapladığı görülür. %14'lük ve %20'lik blendlerde, biyobozunurluk öncesi PLA'yı tabaka halinde kaplayan yağlar yapıdan büyük tanecikler halinde ayrılırken arkalarında içi çukurlu yüzey bıraktığı görülür. Bu çukurlu yapıların belirginliği %14'lük blendlerde daha net görülür.

6.2.4.2 Biyobozunurluk testi 4. Hafta Sonuçları

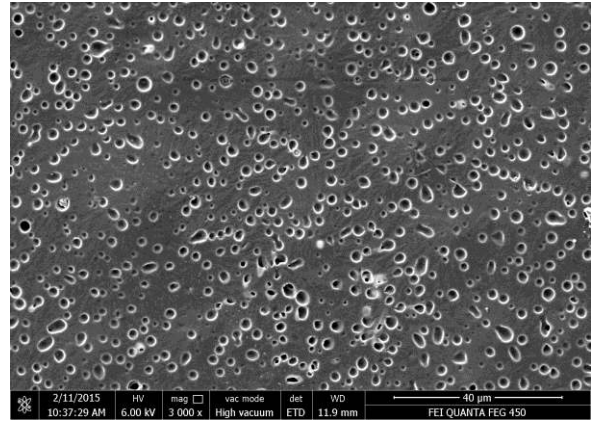


Şekil 6.37 PLA

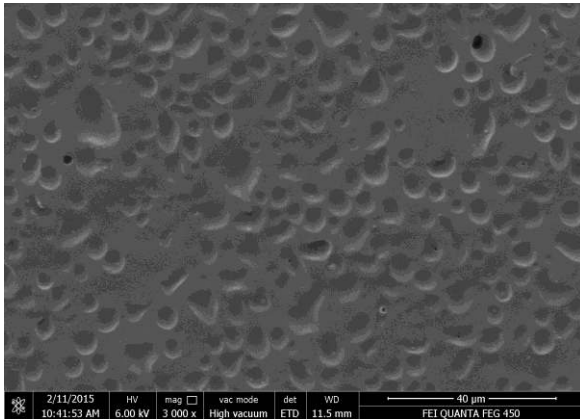
4. Haftada PLA'nın yüzeyinde yapıdan ayrılan parçacıklar görülmüştür.



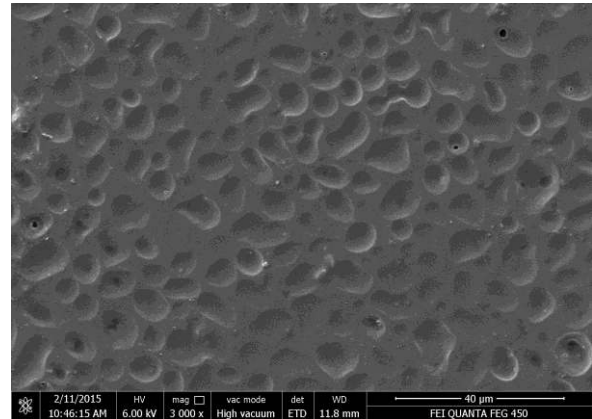
Şekil 6.38 PLA-PSyox-2



Şekil 6.39 PLA-PSyox-7



Şekil 6.40 PLA-PSyox-14

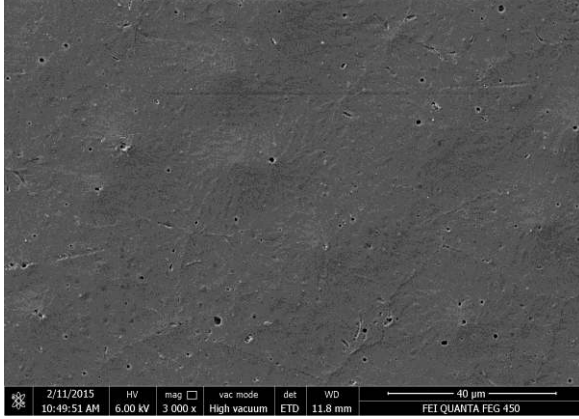


Şekil 6.41 PLA-PSyox-20

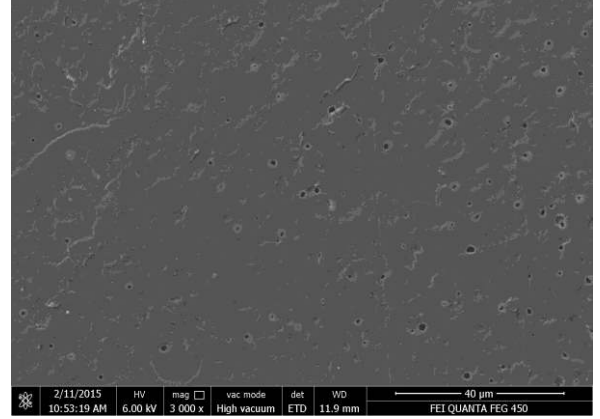
Biyobozunurluğun 4. Haftasında; PLA-PSyox blendlerinin SEM görüntülerinde PSyox'ın yapıdan ayrılırken bıraktığı izler görülür.

%2'lik ve %7'lik blendlerde yağların bıraktığı izler derin ve küçükken, %14'lik ve %20'lik blendlerde bu izler geniş ve yüzeyseldir.

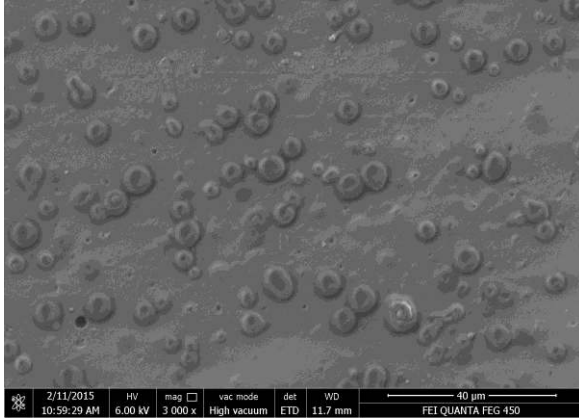
Yüzdelere göre yağ miktarı arttığı için biyobozunurluk sonrası yağların bıraktığı izlerin sayısı miktara göre fazlalaşır.



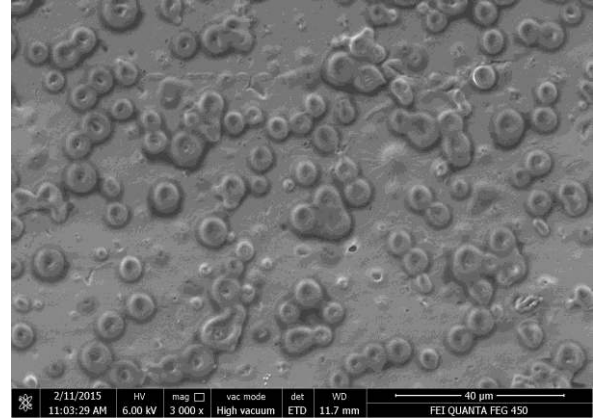
Şekil 6.42 PLA-Sy-2



Şekil 6.43 PLA-Sy-7

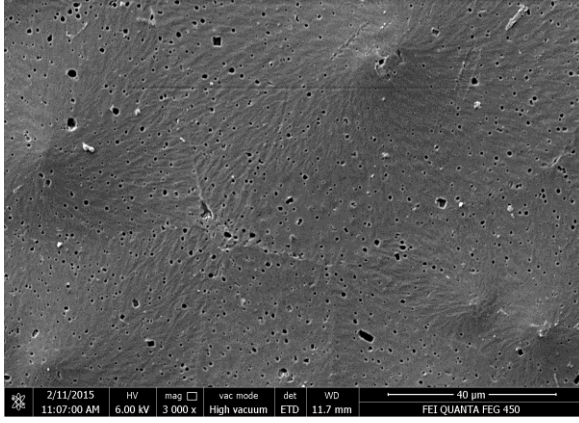


Şekil 6.44 PLA-Sy-14

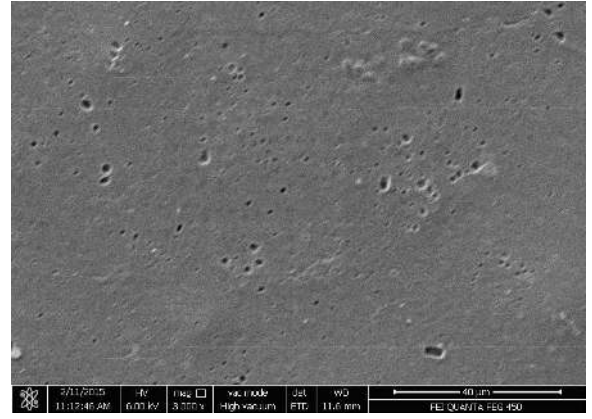


Şekil 6.45 PLA-Sy-20

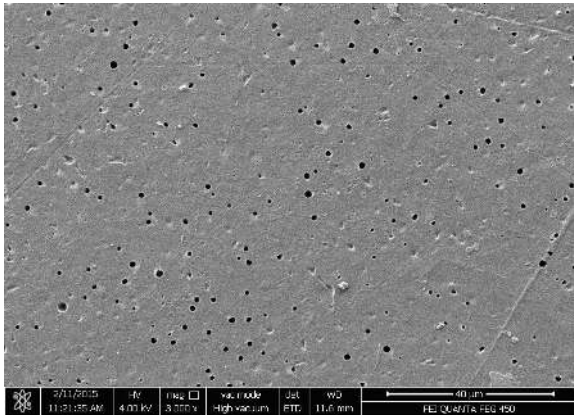
Biyobozunurluk sonrası soya yağının blend tabakasından ayrılırken bıraktığı izlerde %2'lik ve %7'likte çok azken, %14'lük ve %20'lik blendlerde çok miktarda gözlenir. %20'lik blendlerde bu izler %14'lük blendlere göre daha fazla ve biribiri içine dağılarak birleştiği görülür.



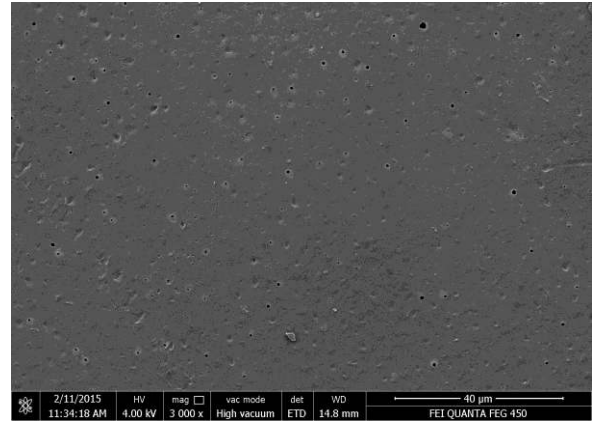
Şekil 6.46 PLA-ESO-2



Şekil 6.47 PLA-ESO-7



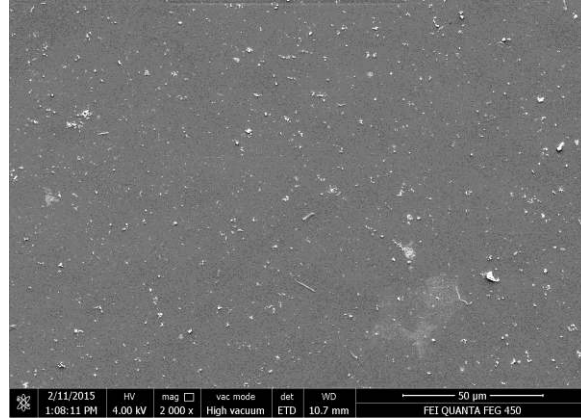
Şekil 6.48 PLA-ESO-14



Şekil 6.49 PLA-ESO-20

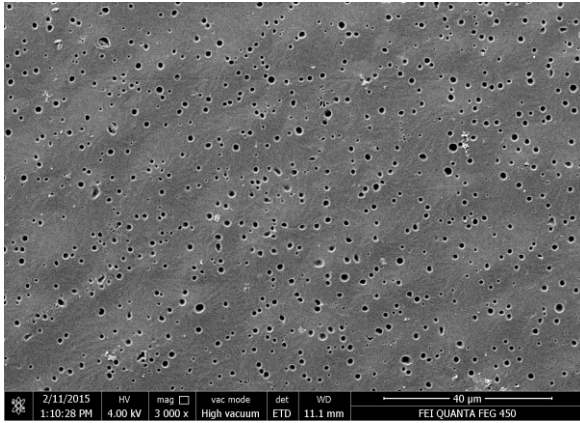
%2'lik blendlerde, ESO' nun yapıdan ayrılırken tabakada bıraktığı izler tepecik halinde ve bu tepeciklerin içlerinin boş olduğu yapılar gözlenir.%7'lik blendlerde, ESO' nun ayrılırken bıraktığı tek tük yapılar ve yağların açığa çıkmaya hazırlandığı kabarcıklı yapılar görülür. %14'lük blendlerde; içleri tamamen boş ESO' dan arınmış delikler gözlenir. %20'lik blendlerde, yağların bıraktığı deliklerin kaybolduğu çok azının kaldığı görülür.

6.2.4.3 Biyobozunurluk testi 8. Hafta Sonuçları

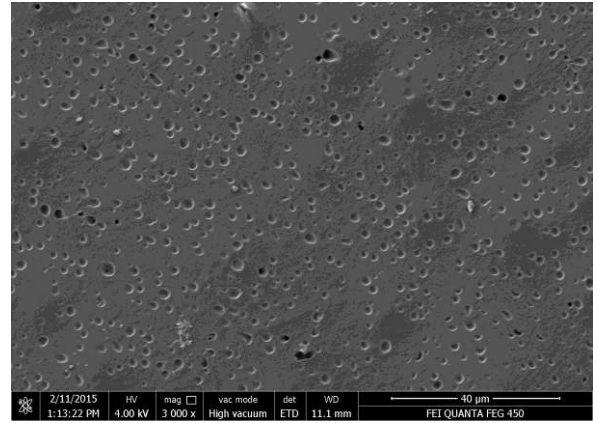


Şekil 6.50 PLA

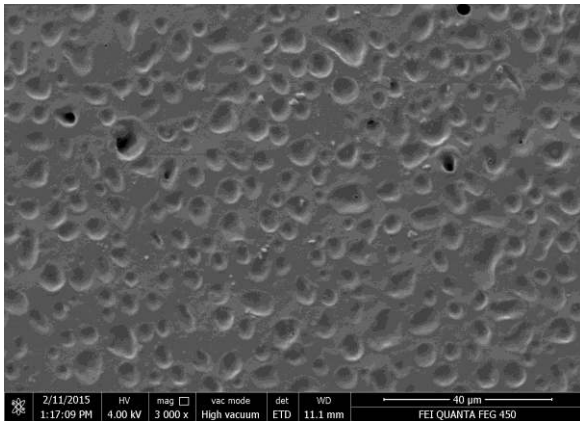
8. Haftada; PLA'nın yüzeyinde parçalanma net bir şekilde gözlenmektedir.



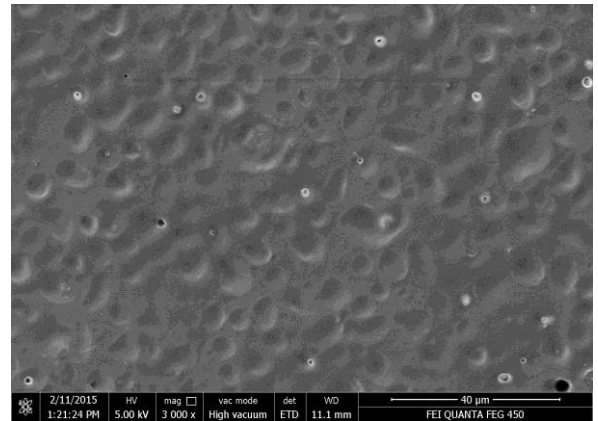
Şekil 6.51 PLA-PSyox-2



Şekil 6.52 PLA-PSyox-7



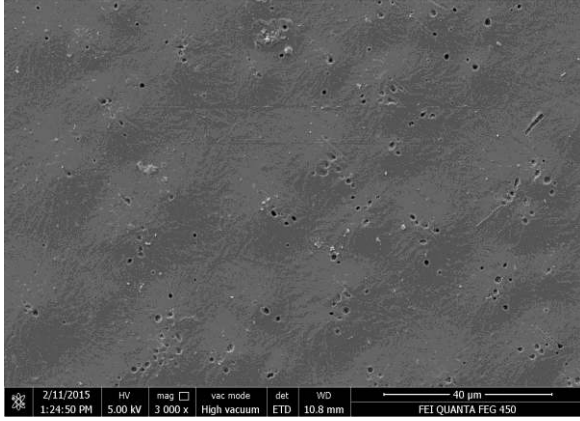
Şekil 6.53 PLA-PSyox-14



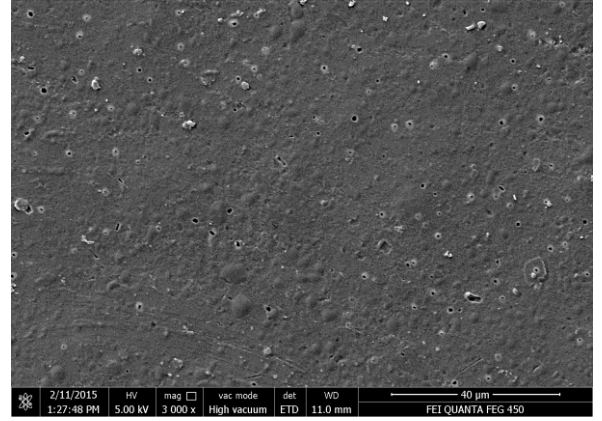
Şekil 6.54 PLA-PSyox-20

%2'lik blendlerde, PSyox yapıdan ayrılırken bıraktığı izler derin ve çok küçükken %7'lik blendlerde bu izlerin boyutu aynı kalırken derinliği azalmış yüzeye yaklaşmıştır. %14'lük ve %20'lik blendlerde, izler genişlemişken yüzeye çok yakındır.

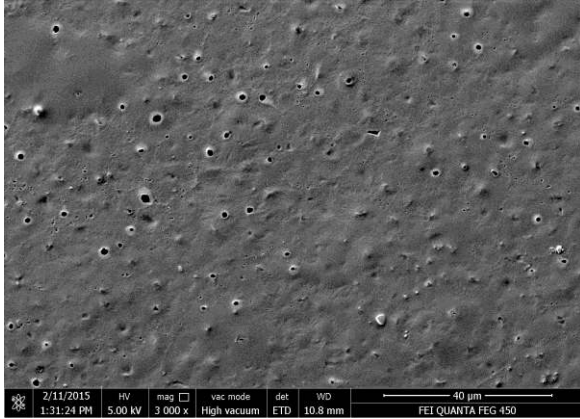
%14'lük blendlerde geniş ve yer yer derin kısımlar mevcutken, %20'lik blendlerde bu genişliklerin yüzeye bütünleştiği kısımlar da gözlenmiştir.



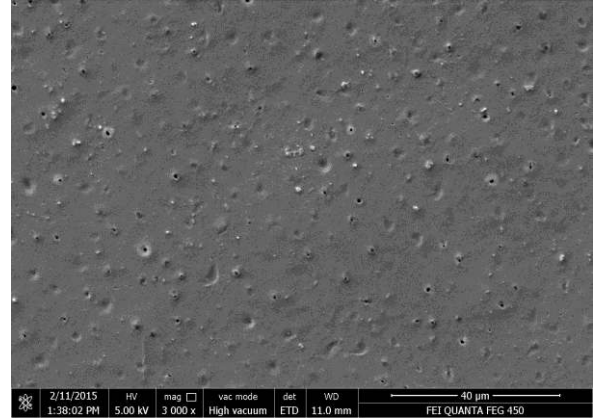
Şekil 6.55 PLA-Sy-2



Şekil 6.56 PLA-Sy-7

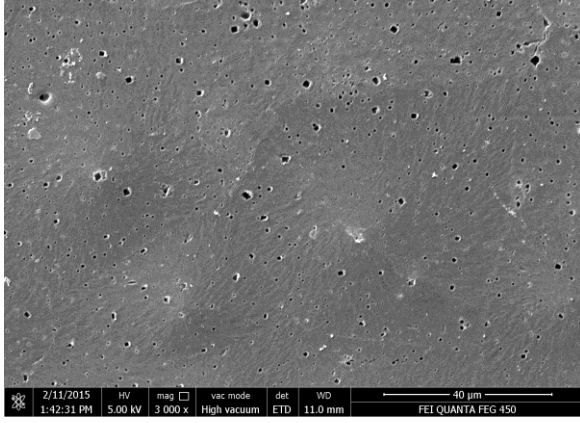


Şekil 6.57 PLA-Sy-14

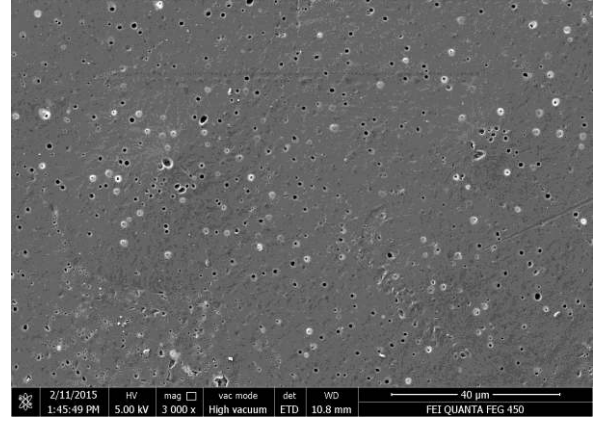


Şekil 6.58 PLA-Sy- 20

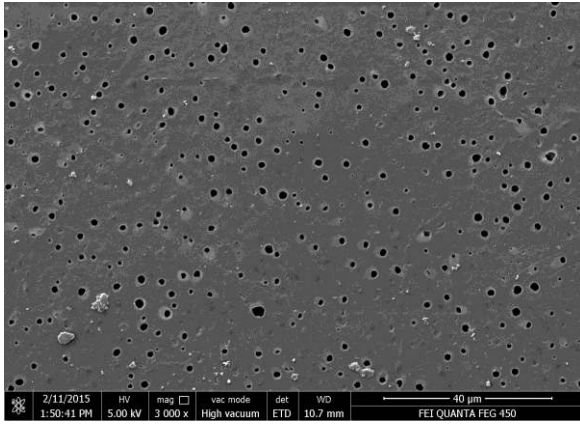
%2'li blendlerde Sy tabakadan ayrılırken küçük derin tepecikler gözlenirken, %7, %14, %20'lik blendlerde tepecikler yerini derin çukurlara bıraktığı gözlenir. Bu çukurlar %7'den %20'ye doğru yüzeye yaklaşmış hatta bütünleşmiş olup boyutlarında bir değişiklik gözlenmemiştir.



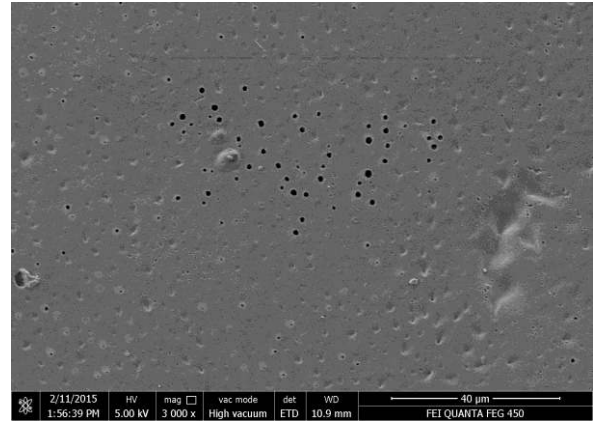
Şekil 6.59 PLA-ESO-2



Şekil 6.60 PLA-ESO-7



Şekil 6.61 PLA-ESO-14



Şekil 6.62 PLA-ESO-20

%2'lik blendlerde ESO tabakadan ayrılırken küçük derin tepecikler gözlenirken, %7'lik blendlerde bu tepeciklerin yanında küçük derin çukurlar ve yüzeye yakın yapılar gözlenir. %14'luk blendlerde derin küçük çukurlar, %20'lik blendlerde derin küçük çukurların büyük bir kısmı yerini yüzeye yakın meyilli yapılara bırakmıştır.

1. haftadan 8. haftaya kadar ki süreçte tüm PLA blendlerinde yağların yüzeyden ayrıldığı gözlenmektedir. PSyox ile hazırlanan blendlerde yağların tanecik boyutları Sy ve ESO' ya göre daha fark edilebilir boyuttadır. Sy ve ESO' nun tanecik boyutu 1. Haftada benzerken diğer haftalarda fark edilebilir ki düzeyi Sy' de fazladır. 4. Ve 8. Haftaya bakarsak ESO, Sy ve PSyox' a göre PLA' ya daha az tutunur bir şekil sergilemiştir. PSyox PLA yüzeyine daha sıkı tutunduğu söylenebilir.

BÖLÜM 7

SONUÇ

Biyobozunur polimer sınıfında yer olan Polilaktik asit (PLA) saflaştırılarak, soya yağı türevleri olan otookside olmuş polimerik soya yağı (PSyox), ticari soya yağı ve epoksi soya yağı ile 3 ayrı türde farklı yüzde yağ miktarlarıyla karıştırılarak çeşitli blendler hazırlanmıştır. Hazırlanan çeşitli PLA-soya yağı türevli blendlerin biyobozunur öncesi ve biyobozunurluk sonrasında yapılan analizlerin sonuçları birbiriyle karşılaştırılmıştır. Blendlerin ağırlığında haftalar ilerledikçe azalmalar meydana gelmiştir. Biyobozunurluk testinde 8. Hafta sonunda PLA-Soya blendleri yaklaşık %5 biyobozunurluğa ulaşırken, PLA-PSyox ve PLA-ESO blendlerinde yüksek yağ oranlarında (%14, %20) biyobozunurluk PLA'ya benzer bir şekilde %7 civarındadır.

PLA-Soya yağı türevlerinin FTIR spektrumlarında; %7 ve %14 lük blendlerde polimerik soya yağının otooksidasyonundan doğan eterik oksijen ve ESO' daki epoksi grubundan dolayı PLA'nın 1080 cm^{-1} deki pikinin ESO ve PSyox yağ blendleriyle beraber yukarı doğru kaydığı gözlenmektedir. %2'lik blendlerde yağ miktarının az olmasından %20'lik blendlerde ise fazla yağ miktarından maddenin yağı kusmasından dolayı tam blend oluşamadığı söylenebilir. PLA/soya membranlarında eterik oksijen veya epoksi gruplarının bulunmamasından dolayı bir değişiklik gözlenmemiştir.

Çekme-germe analizlerinde ise, polimerik soya yağı (PSyox) ve ticari soya (Sy) yağının uzamaya etkisi, epoksi soya yağının (ESO) uzamaya etkisinden daha yüksektir. Böylece ESO'nun, saf PLA'ya göre blendlerde mekanik özellikleri değiştirdiği, ancak plastikleştirici etkisinin düşük olduğunu söyleyebiliriz.

Biyobozunurluk testi 8. Hafta sonuçlarına bakıldığında, ticari Soya ve PSyox ile hazırlanan blendlerinde saf PLA'ya benzer şekilde M_n ve M_w kayıpları %60 civarında hesaplanırken, PLA-ESO blendlerinde bu kayıp %45-50 civarında hesaplanmıştır.

Bozunma ve T_{max} değerlerinde biyobozunma sonucu düşüş gözlenir. 1. Haftada, ESO ile hazırlanan blendlerde bozunma ve T_{max} sıcaklıklarında PSyox ve Sy ile hazırlana blendlere göre düşüşler daha net gözlemlenirken, 4. Ve 8. Haftalarda ise bu düşme diğer blendlerinkiye yakın olduğu görülür. Buradan biyobozunurluk öncesi ve sonrası bozunma verileri de göz önünde bulundurularak ESO ile hazırlanan blendlerin termal kararlılıkların düşük olduğu saptanmıştır.

Biyobozunurluk öncesi blendlerin yüzeyinde gözlenen yağlar, biyobozunurluk sonrası 1. Haftadan başlayarak 8. Haftaya kadar geçen sürelerde yağların blend yüzeyinde çukurumsu yapılar bırakarak ayrıldığı görülür. 8. Hafta sonunda PSyox ile hazırlanan blendlerde geniş, yüzeye yakın çukurumsu yapılar, Sy ile hazırlanan blendlerde yüzeye yakın küçük çukurumsu yapılar ve ESO ile hazırlanan blendlerde PSyox ve Sy ile hazırlanan blendlerin yüzeyine göre daha az yüzeye yakın çukurumsu yapılar gözlenmiştir. 8. Hafta sonunda ESO ile hazırlanan blendlerin yüzeyi PLA'nın yüzeyine benzetilmektedir. ESO, Sy ve PSyox' a göre PLA' ya daha az tutunur bir şekil sergilemiştir. PSyox PLA yüzeyine daha sıkı tutunduğu söylenebilir. Tüm analizler sonucunda ESO ile hazırlanan blendlerin verimli olmadığı, polimerik soya yağı (PSyox) ile hazırlanan blendlerin PLA'nın karakteristik özelliklerinin değişimine daha katkı sağladığı sonucuna varılabilir.

KAYNAKLAR

- Allı A and Hazer B** (2010) Synthesis and Characterization of Poly(N-Isopropyl Acryl Amide)-g-Poly(Linoleic Acid)/Poly(Linolenic Acid) Graft Copolymers. *Journal of oil & Fat Industries*, 88: 255-263.
- Allı A and Hazer B** (2008) Poly(N-isopropylacrylamide) thermoresponsive cross-linked conjugates containing polymeric soybean oil and/or polypropylene glycol. *European Polymer Journal*, 44: 1701–1713.
- Arıkan A** (2009) Biyoplastikler. *Ambalaj bülteni*, Ocak-Şubat : 26-29.
- Auras R, Lim L T, Selke S M and Tsuji H** (2010) ‘Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications.’ A John Wiley & Sons Inc. Publication.
- Baiardo M, Frisoni G, Scandola M, Rimelen M, Lips D and Ruffieux K** (2003) Thermal and mechanical properties of plasticized poly(l-lactic acid). *J. Appl. Polym. Sci.*, 90: 1731–1738.
- Bahçegül E** (2011) Tarımsal Atıkların Çevre Dostu Plastiklere Dönüşümü. *Bilim ve Teknik*, Nisan, 251.
- Belhassen R, Vilaseca F, Mutje P and Boufi S** (2014) Thermoplasticized starch modified by reactive blending with epoxidized soybean oil. *Industrial Crops and Products*, 53: 261-267.
- Bernstein I M** (1946) Heat Polymerization of Nonconjugated Vegetable Oils. *Journal of Polymer Science*, ISSN:0887-624X, 3(6): 495-528.
- Bitkisel Yağlar Sanayiciler Denerneyi** < <http://www.bsyd.org.tr>. > (10.08.2015).
- Biermann U, Bornscheuer U, Meier M A R, Metzger O J and Schäfer J H** (2011) Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry, Angewandte. *Chemie International Editio*, 50: 3854–3871.
- Cargill Dow LLC website** < http://www.natureworkslc.com/corporate/nw_pack_home.asp>, (24.07.2015).
- Chae H H, Kim H S, Seo Y J and Han S D** (2012) Development of Four Unit Processes for Biobased PLA Manufacturing. *ISRN Polymer Science*, 938261, 6.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Chieng W B, İbrahim N A, Then Y Y and Loo Y Y** (2014) Epoxidized Vegetable Oils Plasticized Poly(lactic acid) Biocomposites: Mechanical, Thermal and Morphology Properties. *Molecules*, 19: 16024-10638.
- Choi J S and Park W H** (2003) Thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) plasticized by biodegradable soybean oils. *Macromol Symp*, 197: 65-76.
- Çakmaklı B, Hazer B, Erdoğan T and Mutlu A G** (2013) DNA adsorption and dynamic mechanical analysis of polymeric oil/oil acid copolymers. *J Polym Res.*, 20: 93.
- Çakmaklı B, Hazer B, Tekin Ö İ and Cömert B F** (2005) Synthesis and Characterization of Polymeric Soybean Oil-g-Methyl Methacrylate (and n-Butyl Methacrylate) Graft Copolymers: Biocompatibility and Bacterial Adhesion. *Biomacromolecules*, 6: 1750-1758.
- Drumright R E and Gruber P R** (2000) Polylactic Acid Technology. *Adv. Mater.*, 12: 23-1841.
- Emad A, Al-Mulla J, Suhail H A and Aowds A S** (2011) New biopolymer nanocomposites based on epoxidized soybean oil plasticized poly(lactic acid)/fatty nitrogen compounds modified clay: Preparation and characterization. *Industrial Crops and Products*, 33: 23–29.
- Erhan S Z and Bugby M O** (1994) Polymerization of Vegetable Oils and Their Uses in Printing Inks. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 71(11): 1223-1226.
- Espinosa M de L and Meier M A R** (2011) Plant Oils: The Perfect Renewable Resource for Polymer. *Science Eur. Polym. J.*, 47: 837–852.
- ExcelPlas Australia, Centre for Design (RMIT) & ITU N** (2004) The impacts of degradable plastic bags in Australia. *Final Report to Department of the Environment and Heritage*, Canberra: Department of the Environment and Heritage, Commonwealth Government of Australia.
- Fathilah A, Young-Wook C, Shin C K and Joon Y Y** (2009) Thermal, mechanical and rheological properties of poly(lactic acid)/epoxidized soybean oil blends. *Polymer Bulletin*, 62: 91–98.
- Gramlich M W, Robertson M L, and Hillmyer M A** (2010) Reactive Compatibilization of Poly(L-lactid) and Conjugated Soybean Oil. *Macromolecules*, 43: 2313-2321.
- Gupta B, Revagade N and Hilborn J** (2007) Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Progress in Polymer Science*, 34(4): 455-482.
- Güner F S, Yağcı Y and Erciyes A T** (2006) Polymers from triglyceride oils. *Prog. Polym. Sci.*, 31: 633–670.
- Hazer B** (2014) The Properties of PLA/Otoxidized Soybean Oil Polymer Blends. *J. Polym Environ*, 22: 200-208.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

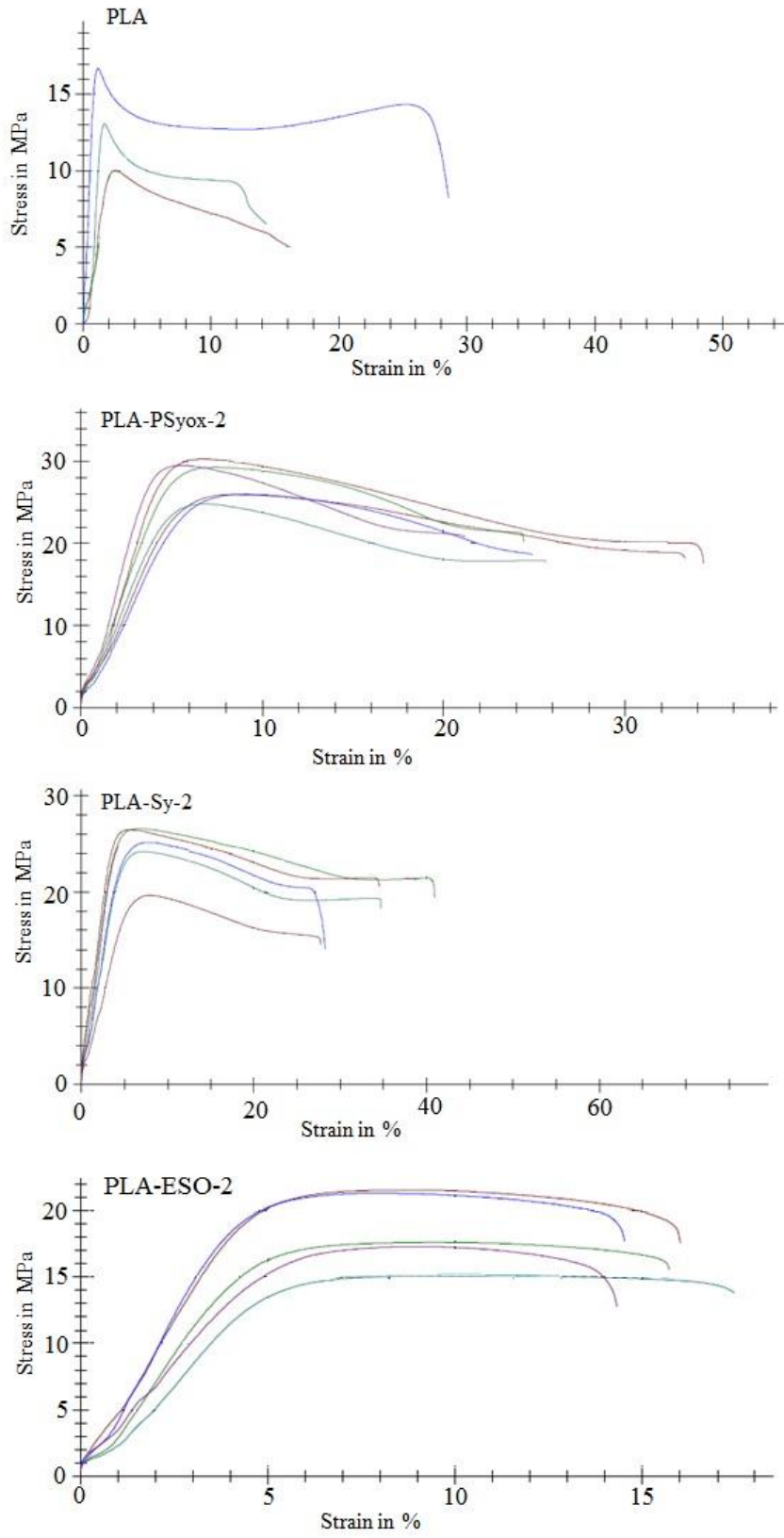
- Hazer B D, Hazer B and Kaymaz F** (2009) Synthesis of microbial elastomers based on soybean oily acids: Biocompatibility studies. *Biomedical. Material.*, 4(9): 035011.
- Hazer B, Torul O, Borcaklı M, Lenz R, Fuller R C and Goodvin S D** (1998) Bacterial production of polyesters from free fatty acids obtained from natural oils by *Pseudomonas oleovorans*. *J. Environ. Polym. Degrad.*, 6: 109.
- Henton E D, Gruber P, Lunt J, and Randall J** (2005) *Polylactic Acid Technology*, 16: 527.
- İlter S, Hazer B, Borcaklı M and Atici O** (2001) Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto a Bacterial Polyester Containing Unsaturated Side Chains. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 11: 2281-2286.
- Ishiaku U S, Shaharum A, Ismail H and Ishak Z A** (1998) The effect of an epoxidized plasticizer on the thermo-oxidative ageing of poly(vinyl chloride)/epoxidized natural rubber thermoplastic elastomers. *Polym Interational*, 45: 83-91.
- Keleş E and Hazer B** (2008) Autooxidized Polyunsaturated Oil/Oily Acids: Post-it Application and Reaction with Fe(III) and Adhesion Properties. *Macromolecular Symposia*, 269: 154-160.
- Kılıçay E, Çakmaklı B, Hazer B, Denkbaş B E and Açıkgöz B** (2010) Acetylsalicylic Acid Loading and Release Studies of the PMMA-g-Polymeric Oils/Oily Acids Micro and Nanospheres. *Journal of Applied Polymer Science*, 3: 1610-1618.
- Kumar A A, Karthick K, and Arumugam K P** (2011) Biodegradable Polymers and Its Applications. *International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics*, 3: 173-176.
- Lentonu E D, Gruber P, Lunt J, and Randall J** (2005) Polylactic Acid. *Polylactic Acid Technology*, 527.
- Lligadas G, Ronda J C, Galia M And Cadiz V** (2013) Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective. *Materials Today*, 9.
- Mohanty K A, Misra M and Hinrichsen G** (2000) Biofibres, biodegradable polymers and Biocomposites: An overview. *Macromol. Mater. Eng.*, 276/277: 1-24.
- Narayan R** (1994) Polymeric Materials from Agricultural Feedstocks. *Michigan Biotechnology Institute*, 3900 Collins Road, Lansing, MI 48910.
- Nijenhuis A J, Colstee E, Grijpma D W and Pennings A J** (1996) High molecular weight poly(l-lactide) and poly(ethylene oxide) blends: thermal characterization and physical properties. *Polymer*, 37: 5849–5857.
- Ratna D and Ajit K B** (2000) Epoxidized soybean oil toughened epoxy adhesive. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 14: 15-25.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

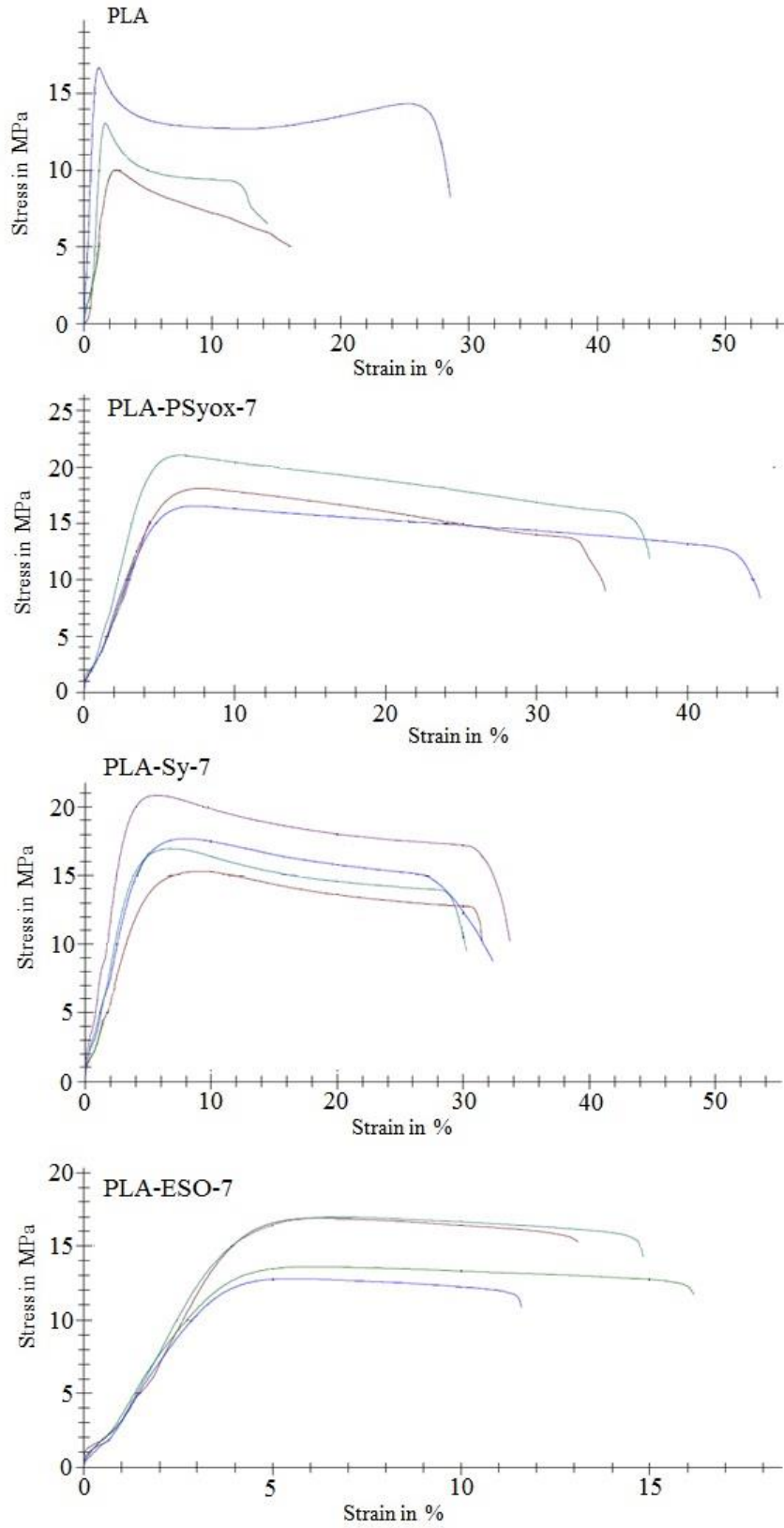
- Reddy M M, Vivekannandhan S, Misra M, Bhatia K S and Mohanty K A** (2013) Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. *Progress in Polymer Science*, 38: 1653-1689.
- Robertson L M, Chang K, Gramlich M W and Hillmyer A M** (2010) Toughening of Polylactide with Polymerized Soybean Oil. *Macromolecules*, 43: 1807–1814.
- Saremi K, Tabarsa T, Hakeri A, and Babanalbandi A** (2012) Epoxidation of Soybean Oil. *Scholars Research Library Annals of Biological Research*, 3 (9): 4254-4258.
- Sawai D, Takahashi K, Imamura T, Nakamura K, Kanamoto T, Hyon S H J** (2002) Preparation of oriented form poly(l-lactic acid) by solid-state extrusion. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 40: 61–95.
- Sharma V and Kundu P P** (2006) Addition Polymers from Natural oils- A review. *Prog. Polym. Sci.*, 31: 983-1008.
- Shida M, Ping W, Zhiguo S and Songping Z** (2014) Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Acta Biomaterialia*, 10: 1692-1704.
- Sugsanit K** (2011) Rheological and Mechanical Behaviour of Poly(Lactic Acid)/Polyethylene Glycol Blends. *PhD Thesis*, Engineering and Health RMIT University, School of Civil, Environmental and Chemical Engineering College of Science, Melbourne, Australia, 305.
- Tıǧlı Aydın R S, Hazer B, Acar M and Gümüşdereoğlu M** (2013) Osteogenic activities of polymeric soybean oil-g-polystyrene membranes. *Polym. Bull.*, 70: 2065-2082.
- Tihmınlioğlu F, Oğuzlu H, Özçalık O and Akın O** (2010) “Biyobozunur polimer tabakalı silikat nanokompozitler ve gıda ambalajı uygulamaları konusundaki gelişmeler.” *Pagev plastik dergisi Kasım –Aralık*.
- The Chemical Company** < <http://www.thechemco.com> > (24.07.2015).
- Xiong Z, Yang Y, Feng J, Zhang X, Zhang C, Tang Z and Zhu J** (2013) Preparation and characterization of poly(lactic acid)/starch composites toughened with epoxidized soybean oil. *Carbohydrate Polymers*, 92: 810-815.

EK AÇIKLAMALAR A

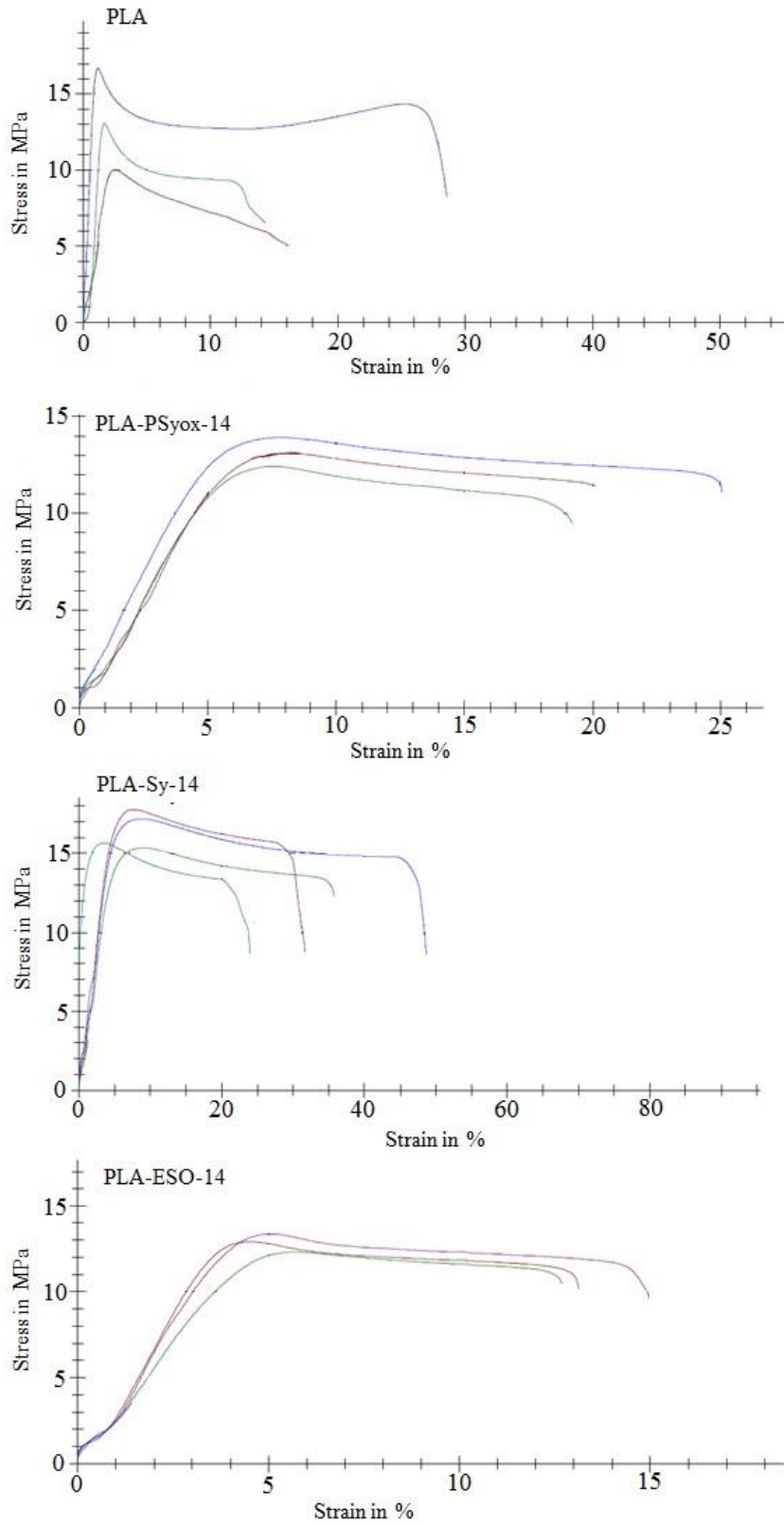
BİYOBOZUNUR ÖNCESİ ÇEKME-GERME EĞRİLERİ



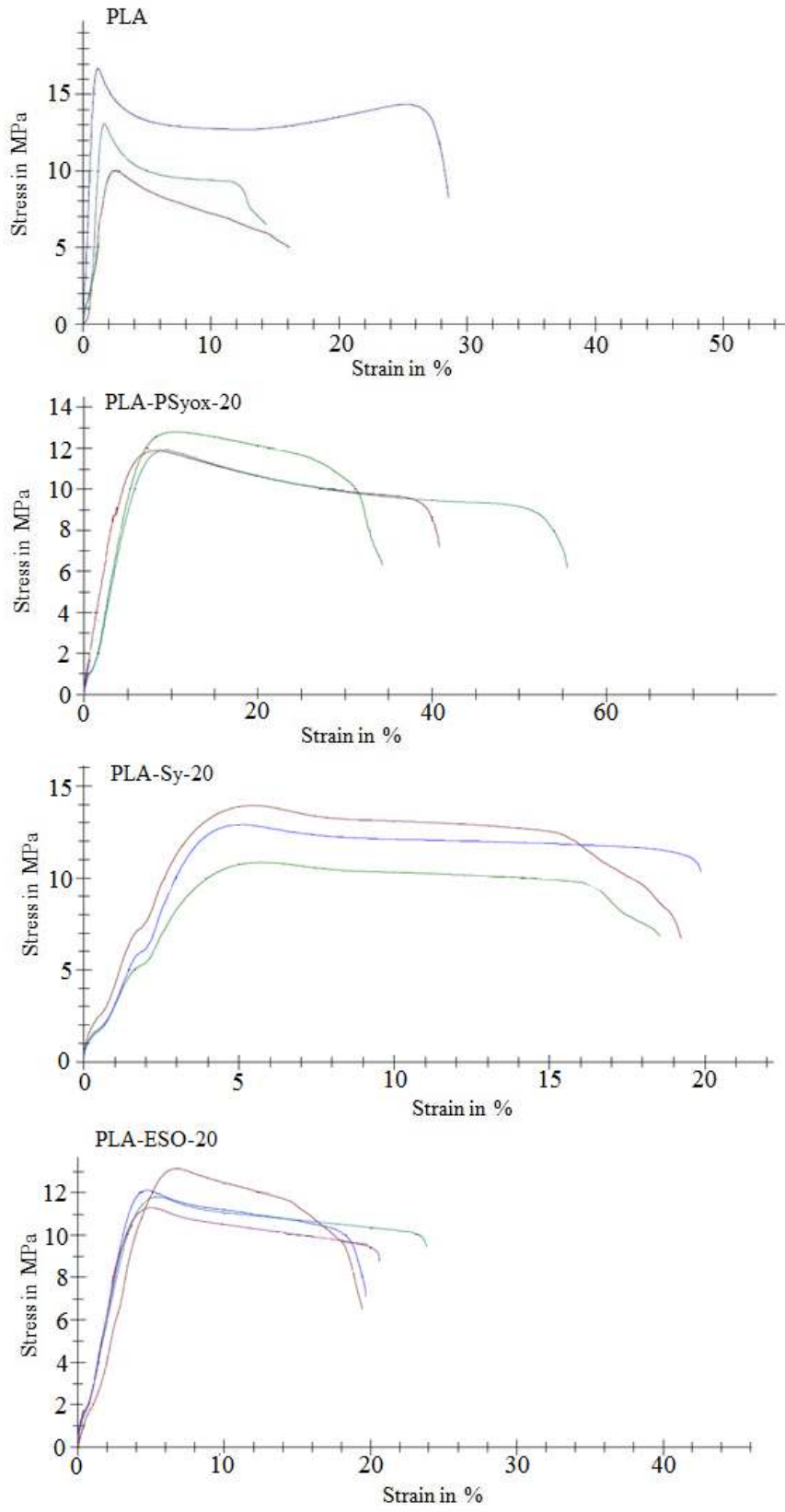
Şekil A.1 %2'lik PLA-Soya yağı blendlerinin çekme- germe eğrileri



Şekil A.2 %7'lik PLA-Soya yağı blendlerinin çekme-germe eğrileri



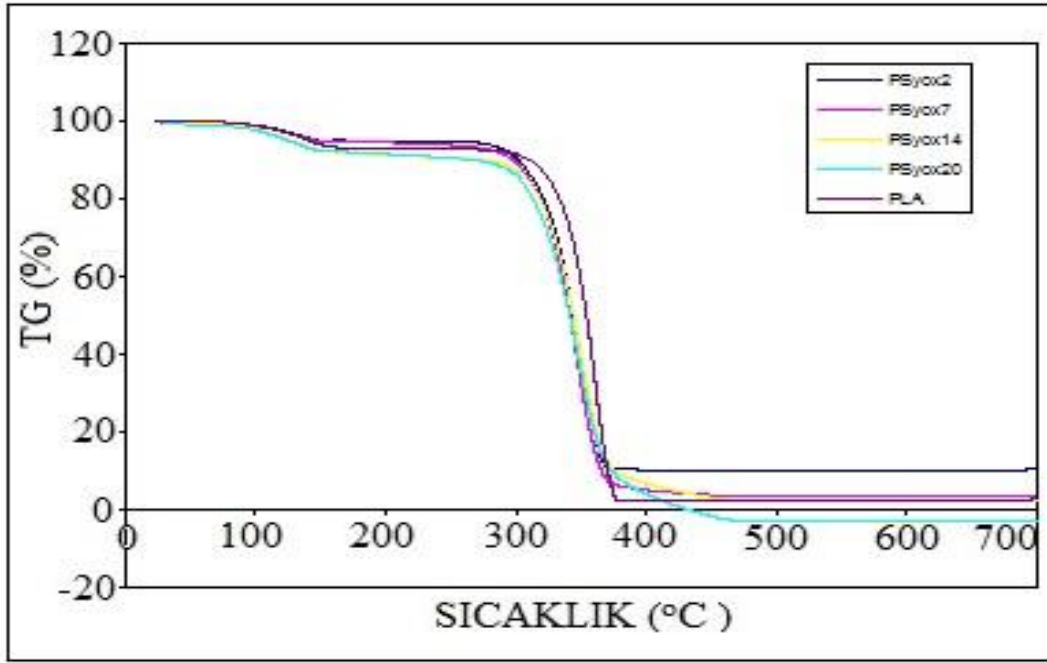
Şekil A.3 %14'luk PLA-Soya yağı blendlerinin çekme-germe eğrileri



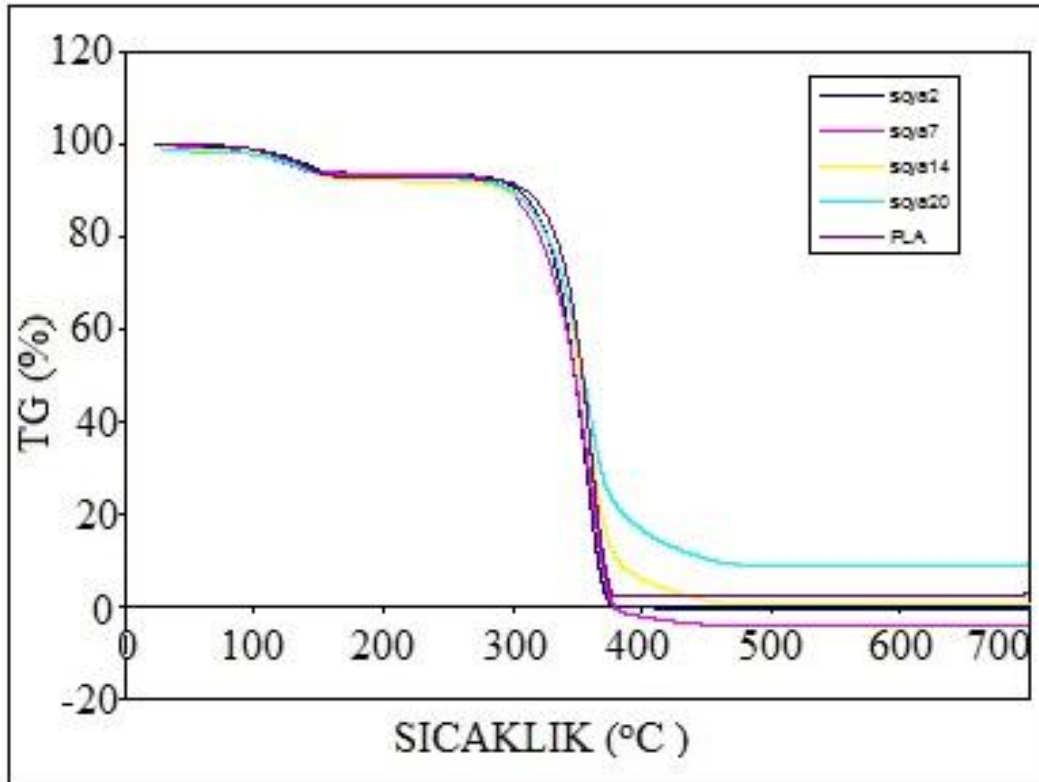
Şekil A.4 % 20'luk PLA-Soya yağı blendlerinin çekme-germe eğrileri

EK AÇIKLAMALAR B

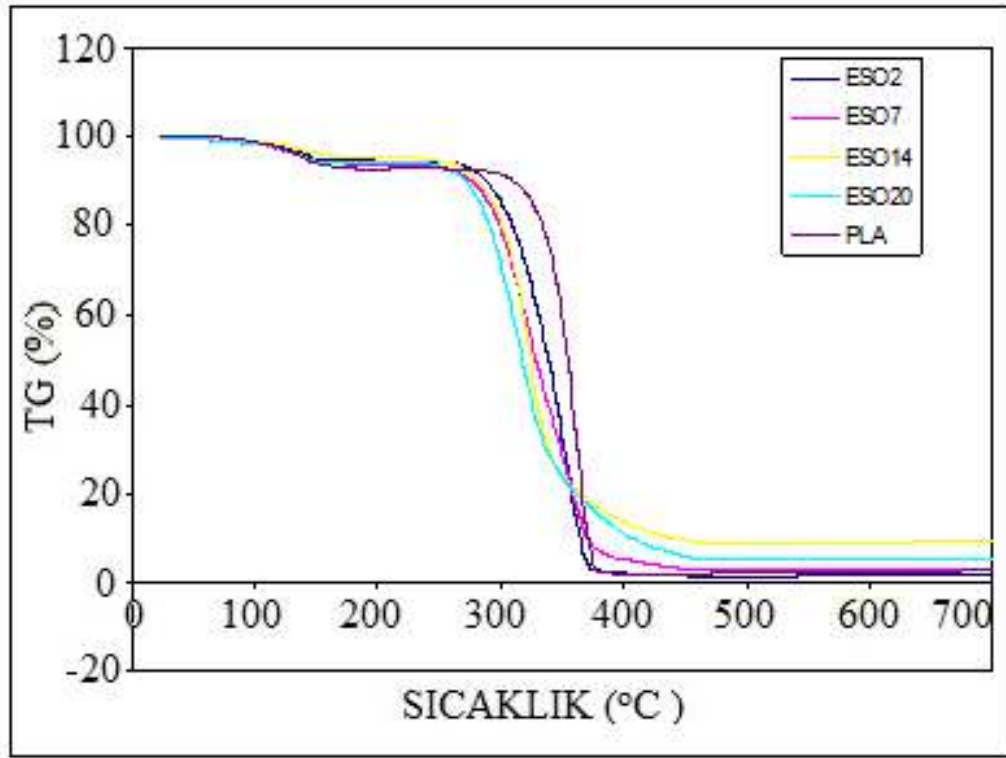
BİYOBOZUNUR TESTİ 1. HAFTA TGA TERMOGRAMLARI



Şekil B.1 PSyox' un 1. hafta TGA termogram eğrileri



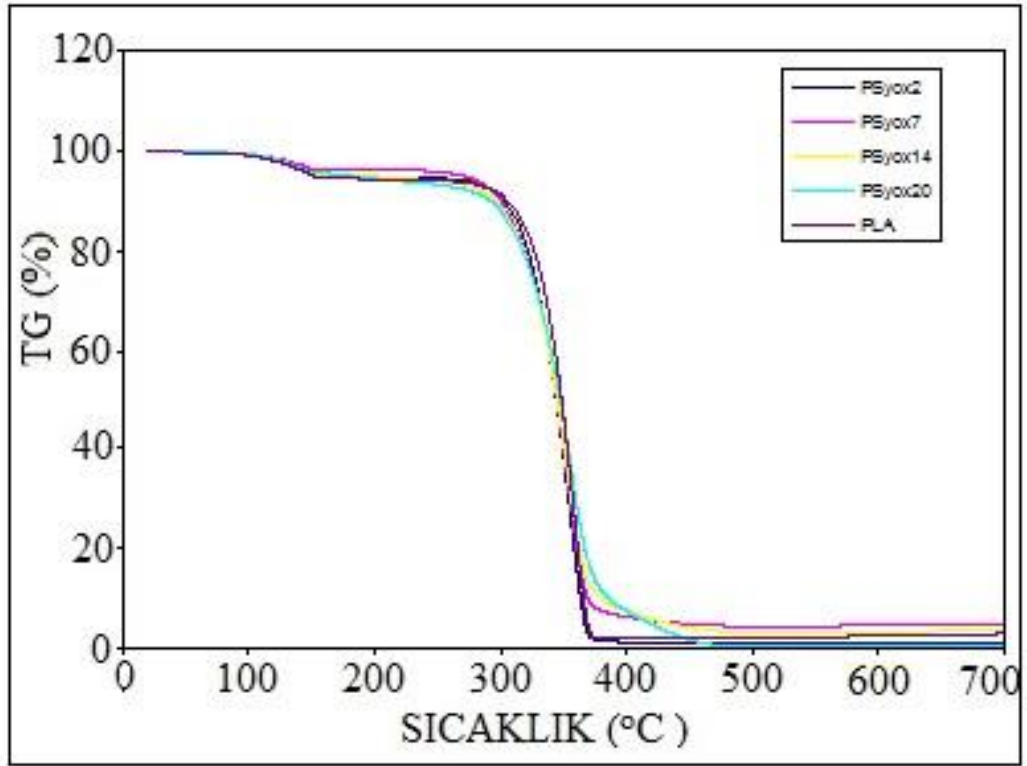
Şekil B.2 Ticari Soya yağının 1. hafta TGA termogram eğrileri



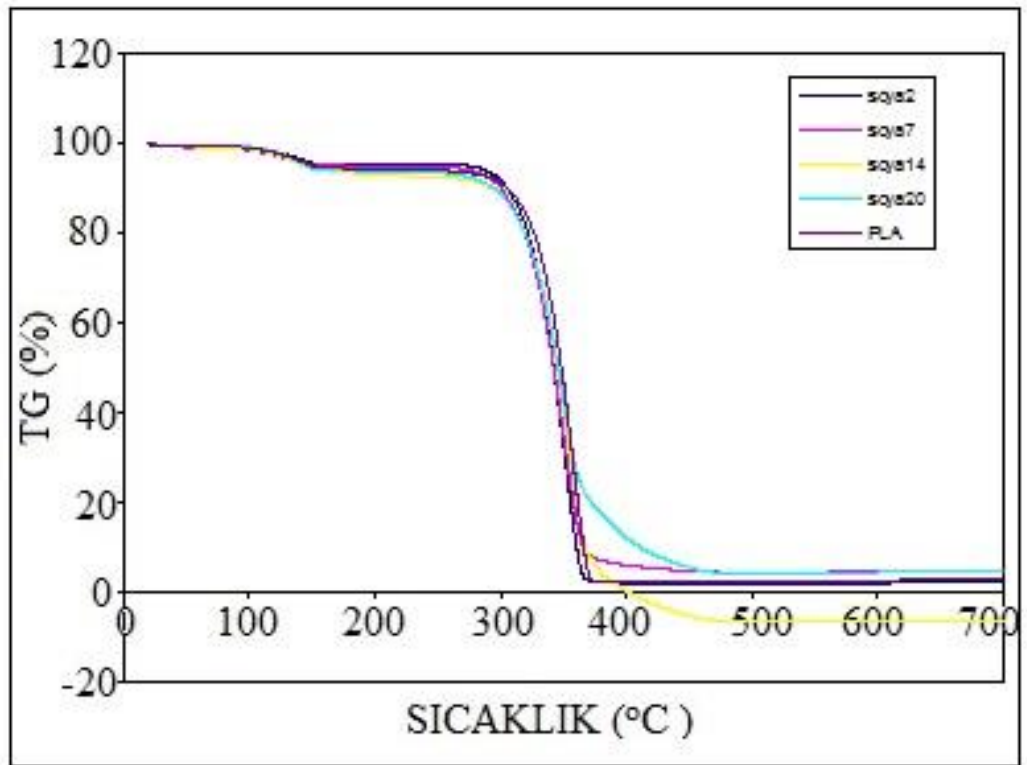
Şekil B.3 ESO' nun 1. hafta TGA termogram eğrileri

EK AÇIKLAMALAR C

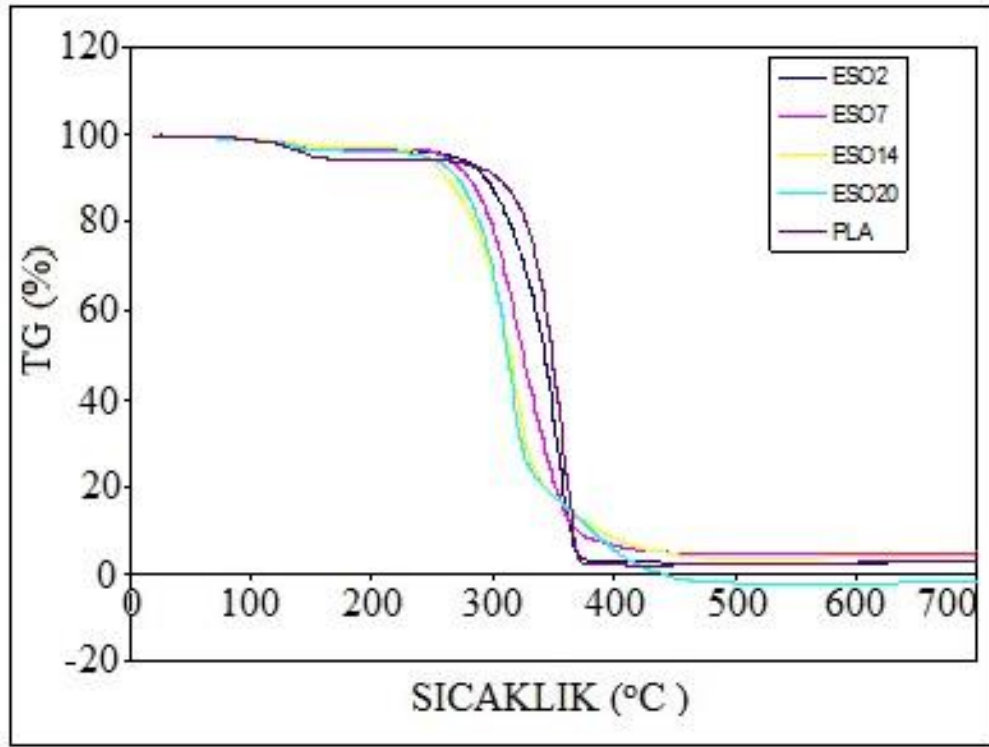
BİYOBOZUNUR TESTİ 4. HAFTA TGA TERMOGRAMLARI



Şekil C.1 PSyox'un 4. hafta TGA termogram eğrileri



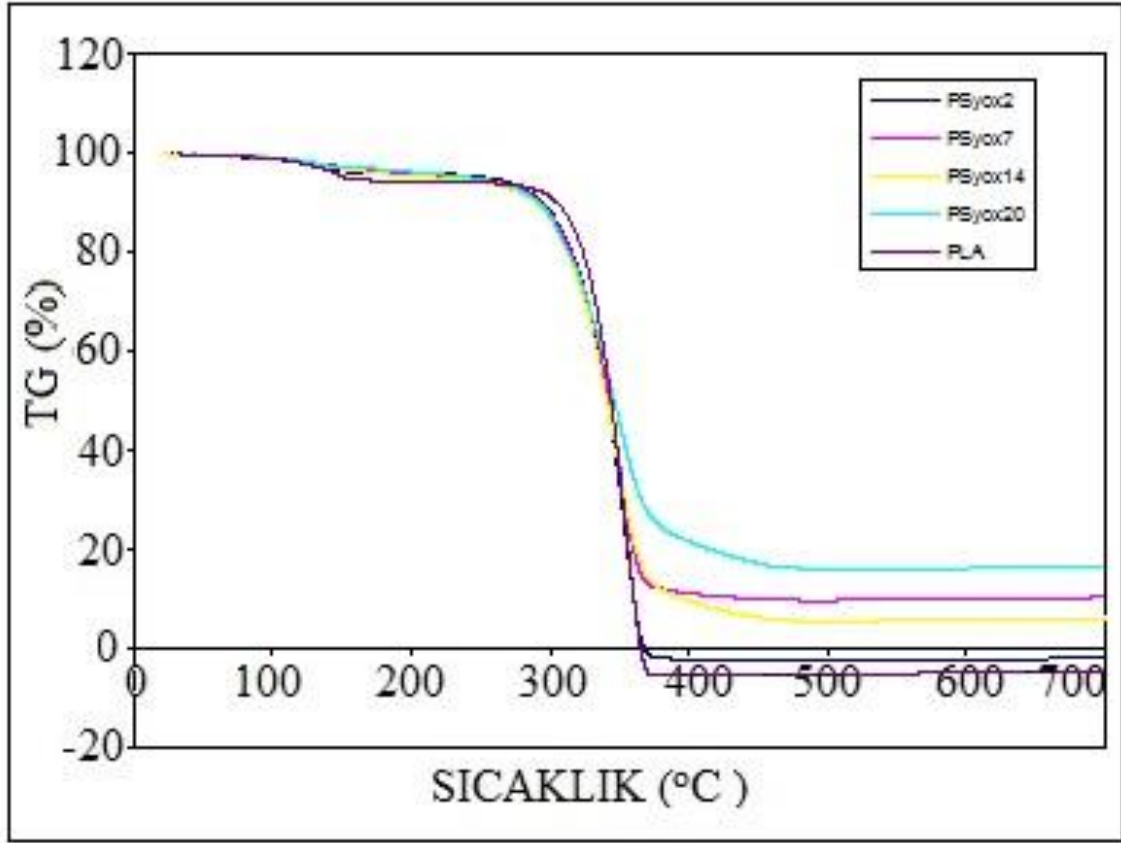
Şekil C.2 Ticari Soya yağının 4. hafta TGA termogram eğrileri



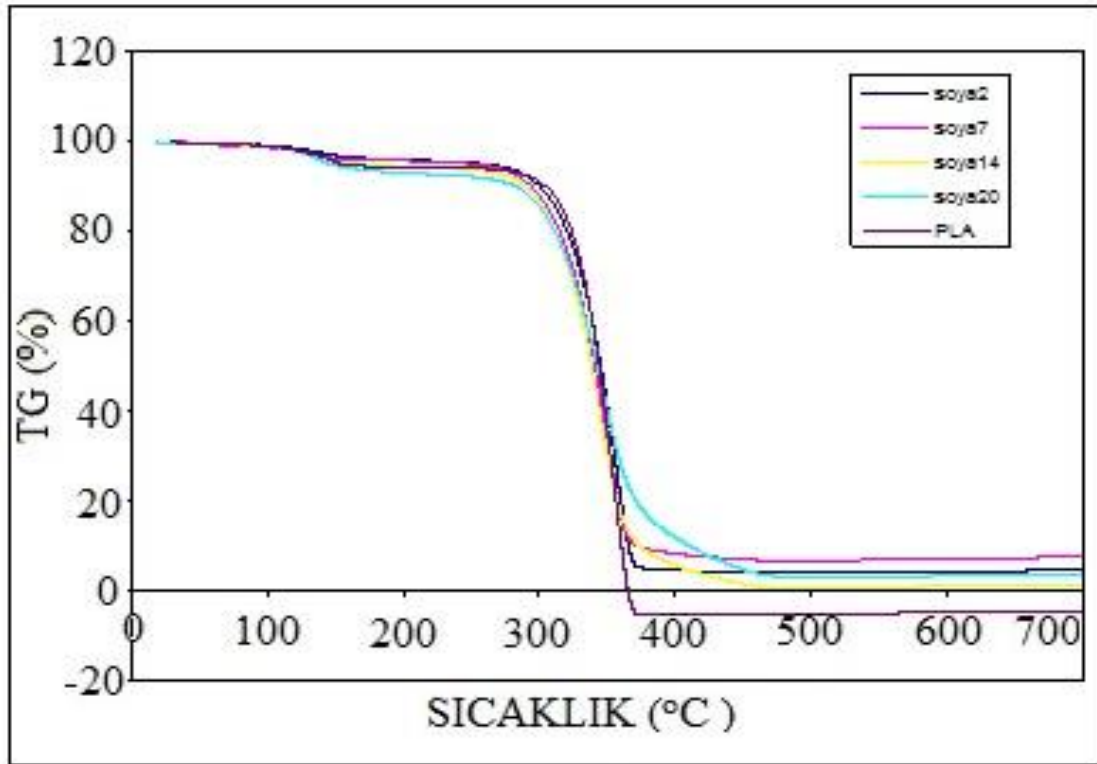
Şekil C.3 ESO' nun 4. hafta TGA termogram eğrileri

EK AÇIKLAMALAR D

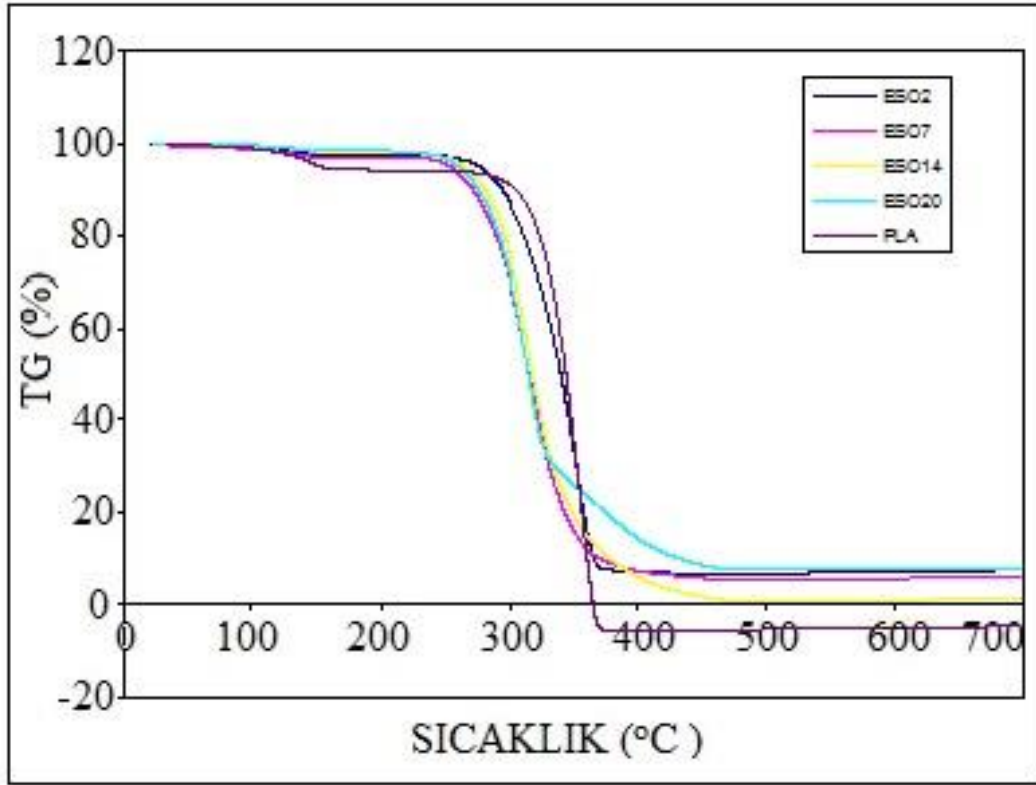
BİYOBOZUNUR TESTİ 8. HAFTA TGA TERMOGRAMLARI



Şekil D.1 PSyox'un 8. hafta TGA termogram eğrileri



Şekil D.2 Ticari Soya yağının 8. hafta TGA termogram eğrileri



Şekil D.3 ESO' nun 8. hafta TGA termogram eğrileri

ÖZGEÇMİŞ

Elvan AKYOL; 1991 yılında Kocaeli’nde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Değirmendere Donanama İlköğretim Okulunda, Liseyi Gölcük Barbaros Hayrettin Lisesinde tamamladı. 2009 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Kimya Bölümüne girdi ve 2013 yılında Fen-Edebiyat Fakülte birincisi olarak mezun oldu. 2013 yılında Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans yapmaya başladı.

ADRES BİLGİLERİ:

Merkez Mah. Plevne Cad. 75. Yıl Sitesi F Blok ½

Değirmendere-Gölcük/ KOCAELİ

Tel: 0537 769 57 47

E-posta: elvan.akyol@hotmail.com