

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**SIKIŞTIRMALI KALIPLAMA YÖNTEMİ İLE PLA ESASLI POLİMERİK
KOMPOZİT KÖPÜKLERİNİN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Sibel TUNA

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

TEMMUZ, 2022

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**SIKIŞTIRMALI KALIPLAMA YÖNTEMİ İLE PLA ESASLI POLİMERİK
KOMPOZİT KÖPÜKLERİNİN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Sibel TUNA
(161081001)**

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Meral AKKOYUN

TEMMUZ, 2022

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 161081001 numaralı Doktora Öğrencisi Sibel TUNA, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SIKIŞTIRMALI KALIPLAMA YÖNTEMİ İLE PLA ESASLI POLİMERİK KOMPOZİT KÖPÜKLERİNİN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Meral AKKOYUN**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ayşe BEDELOĞLU**
Bursa Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Şeyma DUMAN
Bursa Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Murat ERDEM
Eskişehir Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Fatih SÜVARI
Bursa Uludağ Üniversitesi

Teslim Tarihi **:**
Savunma Tarihi **: 01 Temmuz 2022**



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 190D001 ve 210ÖAP07 numaralı projeleri ile desteklenmiştir.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Sibel TUNA

İmzası :

X X X X



Kızıma,

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bilgisiyle, ilgisiyle, sabrıyla her zaman yanımda olan, desteğini ve güvenini her daim hissettiğim, öğrencisi olmaktan mutluluk ve gurur duyduğum çok değerli danışmanım Doç. Dr. Meral AKKOYUN’a,

Değerli yorum ve katkılarını benimle paylaşan tez izleme komiteme,

Numunelerimin hazırlanması konusunda desteklerini esirgemeyen Bursa Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği ve Peyzaj Mimarlığı bölümlerine,

Prototip üretimlerimin gerçekleştirilebilmesi için bana kapılarını açan Demo Plastik Ürünleri San. Tic. A.Ş. yönetimine ve çalışanlarına,

Tez sürecimin büyük ve önemli bir kısmını birlikte geçirdiğim Bursa Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı’ndaki yöneticilerime ve mesai arkadaşlarıma,

Yaptığım her işte bana benden çok inanan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen anne ve babama, abime,

Bu zorlu süreçte her zaman yanımda olan sevgili eşim Umut TUNA’ya ve hiç farkında olmasa da bana en büyük gücü ve desteği veren biricik kızım Sude TUNA’ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2022

Sibel TUNA

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	x
SEMBOLLER	xii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxii
SUMMARY	xxiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı, Kapsamı ve Hedefleri	2
1.2 Polimer Esaslı Kompozit Malzemeler.....	3
1.3 Polimer Esaslı Köpük Kompozit Malzemeler.....	4
1.4 Biyopolimer Esaslı Köpük Kompozit Malzemeler	6
1.5 Polimer Karışımı Esaslı Köpük Kompozit Malzemelerde Uyumlaştırıcı Ajanın Önemi	8
1.6 Polimer Esaslı Köpük Kompozit Malzemelerin Uygulama Alanları.....	9
1.7 Polimer Esaslı Köpüklerde Köpük Oluşumunun Temel Mekanizmaları.....	11
1.7.1 Polimer/gaz çözeltisinin oluşumu	12
1.7.2 Hücre çekirdeklenmesi	13
1.7.3 Hücre büyümesi.....	15
1.7.4 Hücre kararlılığı	15
1.8 Polimer Esaslı Köpük Kompozit Malzemelerin Üretim Yöntemleri	15
1.8.1 Fiziksel köpürme yöntemi	16
1.8.2 Kimyasal köpürme yöntemi	19
1.8.3 Cam kürecik yöntemi	21
1.9. Kimyasal Köpürme Ajanları	22
1.9.1 Ekzotermik ajanlar	23
1.9.2 Endotermik ajanlar	23
1.10 Polipropilen Esaslı Köpük Kompozit Malzemeler.....	24
1.10.1 Polipropilen	24
1.10.2 Polipropilen esaslı kompozit malzemeler.....	26
1.10.2.1 PP/Termoplastik karışımları.....	27
1.10.2.2 PP/Termoset karışımları.....	27
1.10.2.3 PP/Termoplastik elastomer karışımları	28
1.10.3 Polipropilen esaslı köpük kompozit malzemeler.....	28
1.11 Poliamid 6 Esaslı Köpük Kompozit Malzemeler	31
1.11.1 Poliamid 6.....	31
1.11.2 Poliamid 6 esaslı kompozit malzemeler	32
1.11.2.1 PA6/Poliölefin karışımları	33
1.11.2.2 PA6/Etilen esaslı termoplastik ve elastomer karışımlar.....	33

1.11.2.3 PA6/Elastomer karışımları	34
1.11.3 Poliamid 6 esaslı köpük kompozit malzemeler	34
1.12 Polilaktik Asit Esaslı Köpük Kompozit Malzemeler	36
1.12.1 Polilaktik asit	36
1.12.2 Polilaktik asit esaslı kompozit malzemeler	38
1.12.3 Polilaktik asit esaslı köpük kompozit malzemeler	39
1.13 Polilaktik Asit/Polipropilen Esaslı Köpük Kompozit Malzemeler	41
1.14 Polilaktik Asit/ Poliamid 6 Esaslı Köpük Kompozit Malzemeler.....	44
1.15 Uyumlaştırıcı Ajanlar	45
1.15.1 Maleik anhidrit aşılانmış polipropilen.....	45
1.15.2 Maleik anhidrit aşılانmış polilaktik asit	47
1.15.3 Termoplastik poliüretan	49
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	50
2.1 Malzemeler	50
2.1.1 Polilaktik asit	50
2.1.2 Polipropilen	50
2.1.3 Poliamid 6.....	50
2.1.4 Hydrocerol ITP 812	50
2.1.5 Hydrocerol ITP 822	54
2.1.6 Maleik anhidrit aşılانmış polilaktik asit	58
2.2 Kullanılan Cihazlar	59
2.2.1 Yoğunluk ölçüm cihazı	59
2.2.2 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi	59
2.2.3 Mekanik test cihazı.....	60
2.2.4 Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı	60
2.2.5 Termal gravimetrik analiz cihazı.....	61
2.2.6 Taramalı elektron mikroskopu	62
2.2.7 Stereo mikroskop.....	62
2.2.8 Temas açısı ölçüm cihazı	62
2.2.9 Çift vidalı ekstrüder.....	63
2.2.10 Sıkıştırılmalı kalıplama cihazı	63
2.2.11 Lazer kesim cihazı.....	64
2.3 Polimer Karışımlarının Formülasyon Oranlarının Belirlenmesi ve Çift Vidalı Ekstrüder ile Üretimlerinin Gerçekleştirilmesi	64
2.4 Polimer Karışımlarında Kullanılacak Kimyasal Köpürtücü Ajan Oranının Belirlenmesi ve Çift Vidalı Ekstrüder ile Üretimlerinin Gerçekleştirilmesi.....	65
2.5 Polimer Karışımlarında Kullanılacak Uyumlaştırıcı Ajan Oranının Belirlenmesi ve Çift Vidalı Ekstrüder ile Üretimlerinin Gerçekleştirilmesi	67
2.6 Sıkıştırılmalı Kalıplama Yöntemi ile Plakaların Üretilmesi	68
2.7 Köpürtücü ve Uyumlaştırıcı Ajan Oranları Belirlenen PLA/PP ve PLA/PA6 Karışımlarının Prototip Üretimleri Gerçekleştirilmesi.....	69
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	71
3.1 PLA/PP ve PLA/PA6 Polimer Karışımlarının Özelliklerinin İncelenmesi.....	71
3.1.1 Yoğunluk analizi sonuçları.....	71
3.1.2 FT-IR analizi sonuçları.....	72
3.1.3 Mekanik test sonuçları.....	74
3.1.4 Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi sonuçları	76
3.1.5 Termal gravimetrik analiz sonuçları.....	80
3.1.6 Taramalı elektron mikroskop analizi sonuçları	83
3.1.7 Temas açısı analizi sonuçları.....	86

3.1.8 Sonuçlar.....	88
3.2 Kimyasal Köpürtücü Ajan içeren PLA/PP ve PLA /PA6 Polimer Karışımlarının Özelliklerinin İncelenmesi	89
3.2.1 Yoğunluk analizi sonuçları.....	89
3.2.2 FT-IR analizi sonuçları.....	90
3.2.3 Mekanik test sonuçları.....	92
3.2.4 Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi sonuçları	95
3.2.5 Termal gravimetrik analiz sonuçları.....	104
3.2.6 Mikroskop analizi sonuçları	107
3.2.7 Temas açısı analizi sonuçları.....	112
3.2.8 Sonuçlar.....	115
3.3 Uyumlaştırıcı ve Köpükleştirici Ajan içeren PLA/PP ve PLA/PA6 Karışımlarının Özelliklerinin İncelenmesi	115
3.3.1 Yoğunluk analizi sonuçları.....	115
3.3.2 FT-IR analizi sonuçları.....	116
3.3.3 Mekanik test sonuçları.....	117
3.3.4 Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi sonuçları	119
3.3.5 Termal gravimetrik analiz sonuçları.....	123
3.3.6 Mikroskop analizi sonuçları	125
3.3.7 Temas açısı analizi sonuçları.....	127
3.3.8 Sonuçlar.....	128
3.4 Köpürtücü ve Uyumlaştırıcı Ajan Oranları Belirlenerek Prototip Üretimleri Gerçekleştirilen PLA/PP ve PLA/PA6 Karışımlarının Özelliklerinin İncelenmesi	129
3.4.1 Yoğunluk analizi sonuçları.....	129
3.4.2 FT-IR analizi sonuçları.....	129
3.4.3 Mekanik test sonuçları.....	131
3.4.4 Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi sonuçları	132
3.4.5 Termal gravimetrik analiz sonuçları.....	135
3.4.6 Mikroskop analizi sonuçları	137
3.4.7 Temas açısı analizi sonuçları.....	138
3.4.8 Sonuçlar.....	139
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	140
KAYNAKLAR	142
ÖZGEÇMİŞ.....	156

KISALTMALAR

5-PT	: 5-phenly tetrazole
ABS	: Akrilonitril bütadien stiren
ADC	: Azodikarbonamit
C₆H₈O₇	: Sitrik asit
CFC	: Klor-florkarbon
CO	: Karbon monoksit
CO₂	: Karbon dioksit
CR	: Kloropren kauçuk
DCP	: Dikünil peroksit
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
EAA	: Etilen akrilik asit
EBA-g-MA	: Maleik anhidrit aşılantı etilen bütül akrilat
EMA-GMA	: Etil metakrilat glisidil metakrilat
EPDM	: Etilen propilen dien monomer
EPDM-g-MA	: Maleik anhidrit aşılantı etilen propilen dien monomer
EPR	: Etilen propilen kauçuğu
EVA	: Etilen vinil asetat
EVA-g-MA	: Maleik anhidrit aşılantı etilen vinil asetat
EVOH	: Etilen vinil alkol
FKA	: Fiziksel köpürtücü ajan
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi
GF	: Cam elyaf
HDPE	: Yüksek yoğunluklu polietilen
HPP	: Homopolimer polipropilen
Hyd 812	: Hydrocerol ITP 812
Hyd 822	: Hydrocerol ITP 822
ICP	: Darbe dayanımlı kopolimer
KKA	: Kimyasal köpürtücü ajan
LA	: Laktik asit
LDPE	: Alçak yoğunluklu polietilen
LDPE-g-AcA	: Asetik asit aşılantı alçak yoğunluklu polietilen
LLDPE	: Lineer düşük yoğunluklu polietilen
MA	: Maleik anhidrit
N₂	: Azot
Na₂CO₃	: Sodyum karbonat
Na₂HCO₃	: Sodyum bikarbonat
NH₃	: Amonyak
OBSH	: 4,4'-oxybis (benzensülfonhidrazide)
OMMT	: Organik montmorillonit
PA6	: Poliamid 6
PBAT	: Poli (bütülen adipat-co-tereftalat)
PBS	: Polibütülen süksinat

PBSA	: Poli (bütilen süksinat-co-adipat)
PBT	: Polibütilen tereftalat
PC	: Polikarbonat
PCL	: Polikaprolakton
PDLA	: Poli (D-laktik asit)
PE	: Polietilen
PE-g-AcA	: Asetik asit aşılانmış polietilen
PE-g-MA	: Maleik anhidrit aşılانmış polietilen
PES	: Poli (etilen süksinat)
PET	: Polietilen tereftalat
PETG	: Etilen tereftalat glikol
PHA	: Polihidroksialkanoatlar
PHB	: Poli (3-hidroksi bütirat)
PLA	: Polilaktik asit
PLLA	: Poli (L-laktik asit)
PMMA	: Polimetil metakrilat
POE	: Poliolefin elastomer
PP	: Polipropilen
PPC	: Poli (propilen karbonat)
PP-g-MA	: Maleik anhidrit aşılانmış polipropilen
PS	: Polistiren
PSU	: Polisülfon
PTFE	: Politetrafloroetilen
PTT	: Politrimetilen tereftalat
PU	: Poliüretan
PVAc	: Polivinil asetat
PVC	: Polivinil klorür
PVOH	: Polivinil alkol
RCP	: Rastgele kopolimer
SBR	: Polistiren bütadien kauçuk
SBS	: Stiren bütadien stiren
SEBS	: Stiren etilen bütilen stiren
SEBS-g-MA	: Maleik anhidrit aşılانmış stiren etilen bütilen stiren
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termal gravimetrik analiz
TPE	: Termoplastik elastomer
TPO	: Termoplastik olefin
TPU	: Termoplastik poliüretan
TPV	: Termoplastik vulkanizat
TSH	: p-Toluensülfonil-hidrazid
TSS	: p-Toluensülfonil-semikarbazid
UA	: Uyumlaştırıcı ajan
XRD	: X-ışını kırınımı analizi

SEMBOLLER

%	: Yüzde
ΔE	: Enerji değişimi
ΔG_m	: Serbest enerji değişimi
ΔH_c	: Kristalizasyon entalpisi
ΔH_m	: Entalpi değişimi
ΔH_s	: Molar ısı adsorpsiyonu
ΔS_m	: Entropi değişimi
$^{\circ}C$	: Santigrat derece
μL	: Mikrolitre
Au	: Altın
C	: Konsantrasyon
cm^{-1}	: Dalga sayısı
cm^3	: Santimetreküp
c_s	: Polimer içerisindeki gazın çözünürlüğünü
d	: Yoğunluk
D_0	: Difüzyon katsayısı sabiti
dk	: Dakika
E_d	: Difüzyon için gerekli aktivasyon enerjisi
g	: Gram
H	: Henry katsayısı
$H^{\circ}f$	: %100 kristal örneklerin erime entalpisi değeri
J	: Joule
k_D	: Henry çözünürlük katsayısı
k_{D0}	: Çözünürlük çarpanı
kg	: Kilogram
kJ	: Kilojoule
kN	: Kilonewton
kV	: Kilovolt
m^2	: Metrekare
m_{hava}	: Malzemenin havadaki ağırlığı
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mm^2	: Milimetrekare
MPa	: Megapaskal
m_{su}	: Malzemenin saf su içindeki ağırlığı
N	: Newton
nm	: Nanometre
$^{\circ}$	: Derece
Pa	: Paskal
$P_{bub,cr}$	: Kritik yarıçapa sahip kabarcığın iç basıncı
Pd	: Paladyum
P_s	: Gazın kısmi basıncı
P_{sys}	: Sistem basıncı

R	: Gaz sabiti
R_{cr}	: Kritik yarıçap
s	: Saniye
T	: Sıcaklık
T₁₀	: %10 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
T_c	: Kristalizasyon sıcaklığı
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
T_{m1}	: Birinci erime sıcaklığı
T_{m2}	: İkinci erime sıcaklığı
T_{max}	: Maksimum bozunma sıcaklık değeri
w	: Ağırlık
w_i	: Polimerin karışım içerisinde ağırlıkça bulunma yüzdesi
X_c	: Kristalinite oranı
η	: Viskozite
λ_{lg}	: Sıvı ve gaz ara yüzeyinde oluşan ara yüzey gerilimi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Polimer esaslı köpük kompozitlerin tarihsel gelişimi [5].....	4
Çizelge 1.2 : Polimer esaslı köpük kompozitlerin avantaj ve dezavantajları [18].	5
Çizelge 1.3 : Polimer esaslı köpük kompozitlerin sınıflandırılması [5].	6
Çizelge 1.4 : En yaygın kullanılan kimyasal köpürtücü ajanlar [26].	22
Çizelge 1.5 : PP polimerinin sahip olduğu avantaj ve dezavantajlar [71].	26
Çizelge 2.1 : “Hydrocerol 812” kodlu köpürtücü ajanının DSC analizi verileri.	53
Çizelge 2.2 : “Hydrocerol 812” kodlu köpürtücü ajanının TGA analizi verileri.....	54
Çizelge 2.3 : “Hydrocerol 822” kodlu köpürtücü ajanının DSC analizi verileri.	57
Çizelge 2.4 : “Hydrocerol 822” kodlu köpürtücü ajanının TGA analizi verileri.....	57
Çizelge 2.5 : En uygun polimer oranlarının belirlenmesi amacıyla üretilen formülasyonlar.	65
Çizelge 2.6 : PLA/PP polimer karışımları için en uygun kimyasal köpürtücü ajan oranlarının belirlenmesi amacıyla üretilen formülasyonlar.	66
Çizelge 2.7 : PLA/PA6 polimer karışımları için en uygun kimyasal köpürtücü ajan oranlarının belirlenmesi amacıyla üretilen formülasyonlar.	66
Çizelge 2.8 : PLA/PP polimer karışımları için en uygun UA oranlarının belirlenmesi amacıyla üretilen formülasyonlar.....	67
Çizelge 3.1 : PLA, PP, PA6 polimerleri ile PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarının yoğunluk değerleri.	71
Çizelge 3.2 : PLA, PP ve PA6 polimerleri ile PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarının mekanik test sonuçları.	75
Çizelge 3.3 : PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP polimer karışımlarının erime davranışlarına ilişkin değerleri.....	77
Çizelge 3.4 : PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP polimer karışımlarının kristalizasyon davranışlarına ilişkin değerler.	77
Çizelge 3.5 : PLA ve PA6 polimerleri ile PLA/PA6 polimer karışımlarının erime davranışlarına ilişkin değerleri.....	79
Çizelge 3.6 : PLA ve PA6 polimerleri ile PLA/PA6 polimer karışımlarının kristalizasyon davranışlarına ilişkin değerleri.....	79
Çizelge 3.7 : PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP polimer karışımlarının TGA analizi verileri.	81
Çizelge 3.8 : PLA ve PA6 polimerleri ile PLA/PA6 polimer karışımlarının TGA analizi verileri.	82
Çizelge 3.9 : PLA, PP ve PA6 polimerleri ile PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarının temas açısı değerleri.	88
Çizelge 3.10 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP polimer karışımlarının yoğunluk ölçüm sonuçları.	89
Çizelge 3.11 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA ve PA6 polimerleri ile PLA/PA6 polimer karışımlarının yoğunluk ölçüm sonuçları.	90

Çizelge 3.12 : KKA içeren PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP polimer karışımlarının mekanik test sonuçları.....	93
Çizelge 3.13 : KKA içeren PA6 polimeri ile PLA/PA6 polimer karışımlarının mekanik test sonuçları.	94
Çizelge 3.14 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA ve PP polimeri ile PLA/PP polimer karışımlarının erime davranışlarına ilişkin değerleri.	100
Çizelge 3.15 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP polimer karışımlarının kristalizasyon davranışlarına ilişkin değerleri.	101
Çizelge 3.16 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA ve PA6 polimerleri ile PLA/PA6 polimer karışımlarının erime davranışlarına ilişkin değerleri.....	103
Çizelge 3.17 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA ve PA6 polimerleri ile PLA/PA6 polimer karışımlarının kristalizasyon davranışlarına ilişkin değerleri.....	104
Çizelge 3.18 : KKA katkılı PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP polimer karışımlarının TGA analizi verileri.	106
Çizelge 3.19 : KKA katkılı PLA ve PA6 polimerleri ile PLA/PA6 polimer karışımlarının TGA analizi verileri.....	107
Çizelge 3.20 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP polimer karışımlarının temas açısı değerleri.	114
Çizelge 3.21 : Farklı oranlarda KKA içeren PA6 polimeri ve PLA/PA6 polimer karışımlarının temas açısı değerleri.	114
Çizelge 3.22 : Farklı oranlarda PLA-g-MA içeren PLA/PP + %1,5 KKA ve PLA/PA6 + %1,5 KKA karışımların yoğunluk ölçüm sonuçları.	116
Çizelge 3.23 : Farklı oranlarda UA içeren PLA/PP+%1,5 KKA ve PLA/PA6+%1,5 KKA karışımların mekanik test sonuçları.....	118
Çizelge 3.24 : Farklı oranlarda UA içeren KKA katkılı PLA/PP karışımlarının erime davranışlarına ilişkin değerleri.....	120
Çizelge 3.25 : Farklı oranlarda UA içeren KKA katkılı PLA/PP karışımlarının kristalizasyon davranışlarına ilişkin değerleri.....	121
Çizelge 3.26 : Farklı oranlarda UA içeren KKA katkılı PLA/PA6 karışımlarının erime davranışlarına ilişkin değerleri.....	122
Çizelge 3.27 : Farklı oranlarda UA içeren KKA katkılı PLA/PA6 karışımlarının kristalizasyon davranışlarına ilişkin değerleri.....	123
Çizelge 3.28 : Farklı oranlarda uyumlaştırıcı ajan içeren KKA katkılı PLA/PP ve PLA/PA6 karışımlarının TGA analizi verileri.	125
Çizelge 3.29 : Farklı oranlarda UA içeren KKA katkılı PLA/PP ve PLA/PA6 karışımlarının temas açısı değerleri.	128
Çizelge 3.30 : Köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı ve katkısız PLA/PP (30:70) ile PLA/PA6 (30:70) karışımlarının yoğunluk ölçüm sonuçları.....	129
Çizelge 3.31 : Köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı ve katkısız PLA/PP (30:70) ile PLA/PA6 (30:70) karışımlarının mekanik test sonuçları.....	131
Çizelge 3.32 : PLA/PP (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PP (30:70) karışımlarının erime davranışlarına ilişkin değerleri.....	134
Çizelge 3.33 : PLA/PP (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PP (30:70) karışımlarının kristalizasyon davranışlarına ilişkin değerleri.	135
Çizelge 3.34 : PLA/PA6 (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PA6 (30:70) karışımlarının erime davranışlarına ilişkin değerleri.....	135
Çizelge 3.35 : PLA/PA6 (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PA6 (30:70) karışımlarının kristalizasyon davranışlarına ilişkin değerleri.	135
Çizelge 3.36 : Köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı ve katkısız PLA/PP (30:70) ile PLA/PA6 (30:70) karışımlarının TGA analizi verileri.	136

Çizelge 3.37 : Köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı ve katkısız PLA/PP (30:70) ile PLA/PA6 (30:70) karışımlarının temas açısı değerleri.....	139
---	------------



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Köpürme prosesinin şematik gösterimi [33].	12
Şekil 1.2 : Klasik çekirdeklenme teorisine göre kritik yarıçap değerindeki değişimin şematik gösterimi [36].	14
Şekil 1.3 : Ekstrüzyon prosesinde fiziksel köpürme işlemi [46].	18
Şekil 1.4 : Enjeksiyon prosesinde fiziksel köpürme işlemi [46].	18
Şekil 1.5 : Ekstrüzyon prosesinde kimyasal köpürme işlemi [52].	21
Şekil 1.6 : Enjeksiyon prosesinde kimyasal köpürme işlemi [52].	21
Şekil 1.7 : Polipropilen polimerinin yapısal gösterimi.	24
Şekil 1.8 : İzotaktik, sindiyotaktik ve ataktik PP yapıları [67].	25
Şekil 1.9 : Poliamid 6 polimerinin yapısal gösterimi.	31
Şekil 1.10 : Polilaktik asit polimerinin yapısal gösterimi.	36
Şekil 1.11 : a) L(+) ve b) D(-) laktik asit yapıları.	36
Şekil 1.12 : Yüksek moleküler ağırlıklı PLA üretim prosesleri [127].	37
Şekil 1.13 : PP-g-MA yapısal gösterimi [171].	46
Şekil 1.14 : PLA-g-MA üretim mekanizması.	48
Şekil 1.15 : PLA-g-MA yapısal gösterimi.	48
Şekil 1.16 : TPU'nun yapısal gösterimi.	49
Şekil 2.1 : "Hydrocerol 812" kodlu köpürtücü ajanın FT-IR spektrumu.	51
Şekil 2.2 : "Hydrocerol 812" kodlu köpürtücü ajanın DSC termogramı.	51
Şekil 2.3 : "Hydrocerol 812" kodlu köpürtücü ajanın TGA termogramı.	51
Şekil 2.4 : "Hydrocerol 812" kodlu köpürtücü ajanın külüne ait XRD difraktogramı.	52
Şekil 2.5 : "Hydrocerol 822" kodlu köpürtücü ajanın FT-IR spektrumu.	54
Şekil 2.6 : "Hydrocerol 822" kodlu köpürtücü ajanın DSC termogramı.	55
Şekil 2.7 : "Hydrocerol 822" kodlu köpürtücü ajanın TGA termogramı.	55
Şekil 2.8 : "Hydrocerol 822" kodlu köpürtücü ajanın külüne ait XRD difraktogramı.	55
Şekil 2.9 : Sentezlenen maleik anhidrit aşılانmış polilaktik asit.	58
Şekil 2.10 : PLA, MA ve PLA-g-MA'e ilişkin FT-IR spektrumları.	58
Şekil 2.11 : Hassas terazi ve yoğunluk ölçüm kiti.	59
Şekil 2.12 : FT-IR spektrofotometresi.	59
Şekil 2.13 : Mekanik test cihazı.	60
Şekil 2.14 : DSC cihazı.	60
Şekil 2.15 : TGA cihazı.	61
Şekil 2.16 : SEM cihazı.	62
Şekil 2.17 : Stereo mikroskop cihazı.	62
Şekil 2.18 : Temas açısı ölçüm cihazı.	63
Şekil 2.19 : Çift vidalı ekstrüder.	63
Şekil 2.20 : Sıkıştırılmalı kalıplama cihazı.	64
Şekil 2.21 : Lazer kesim cihazı.	64

Şekil 2.22 : Enjeksiyon makinesi.	69
Şekil 3.1 : PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP polimer karışımlarının FT-IR spektrumları.	72
Şekil 3.2 : PLA ve PA6 polimerleri ile PLA/PA6 polimer karışımlarının FT-IR spektrumları.	73
Şekil 3.3 : PLA ve PA6 polimerleri arasında oluşan hidrojen bağı etkileşiminin şematik gösterimi.	73
Şekil 3.4 : PLA ve PP oranlarına göre PLA/PP polimer karışımlarının maksimum gerilme ve kopma uzaması değerlerindeki değişimler.	75
Şekil 3.5 : PLA ve PA6 oranlarına göre PLA/PA6 polimer karışımlarının maksimum gerilme ve kopma uzaması değerlerindeki değişimler.	76
Şekil 3.6 : PLA/PP karışımlarının a) camısı geçiş, b) kristalizasyon, c) birinci erime ve d) ikinci erime geçişlerine ilişkin DSC termogramları.	78
Şekil 3.7 : PLA/PA6 polimer karışımlarının a) camısı geçiş, b) kristalizasyon, c) birinci erime ve d) ikinci erime geçişlerine ilişkin DSC termogramları.	80
Şekil 3.8 : PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP polimer karışımlarının TGA termogramları.	81
Şekil 3.9 : PLA ve PA6 polimerleri ile PLA/PA6 polimer karışımlarının TGA termogramları.	82
Şekil 3.10 : PLA/PP (20:80) polimer karışımının a) $\times 500$ ve b) $\times 1000$ büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri.	83
Şekil 3.11 : PLA/PP (30:70) polimer karışımının a) $\times 500$ ve b) $\times 1000$ büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri.	84
Şekil 3.12 : PLA/PP (40:60) polimer karışımının a) $\times 500$ ve b) $\times 1000$ büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri.	84
Şekil 3.13 : PLA/PP (70:30) polimer karışımının a) $\times 500$ ve b) $\times 1000$ büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri.	84
Şekil 3.14 : PLA/PA6 (20:80) polimer karışımının a) $\times 500$ ve b) $\times 1000$ büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri.	85
Şekil 3.15 : PLA/PA6 (30:70) polimer karışımının a) $\times 500$ ve b) $\times 1000$ büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri.	85
Şekil 3.16 : PLA/PA6 (40:60) polimer karışımının a) $\times 500$ ve b) $\times 1000$ büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri.	85
Şekil 3.17 : PLA/PA6 (70:30) polimer karışımının a) $\times 500$ ve b) $\times 1000$ büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri.	86
Şekil 3.18 : a) PLA, b) PP ve c) PA6 polimerlerinin temas açısı görüntüleri.	87
Şekil 3.19 : a) PLA/PP (20:80), b) PLA/PP (30:70), c) PLA/PP (40:60) ve d) PLA/PP (70:30) polimer karışımlarının temas açısı görüntüleri.	87
Şekil 3.20 : a) PLA/PA6 (20:80), b) PLA/PA6 (30:70), c) PLA/PA6 (40:60) ve d) PLA/PA6 (70:30) polimer karışımlarının temas açısı görüntüleri.	88
Şekil 3.21 : Farklı oranlarda KKA içeren a) PLA, b) PP ve c) PA6 polimerlerinin FT-IR spektrumları.	91
Şekil 3.22 : Farklı oranlarda KKA içeren a) PLA/PP (30:70) ve b) PLA/PP (70:30) polimer karışımlarının FT-IR spektrumları.	91
Şekil 3.23 : Farklı oranlarda KKA içeren a) PLA/PA6 (30:70) ve b) PLA/PA6 (70:30) polimer karışımlarının FT-IR spektrumları.	92
Şekil 3.24 : Değişen KKA oranlarına göre PLA/PP (30:70) polimer karışımlarının maksimum gerilme ve kopma uzaması değerlerindeki değişimler.	93
Şekil 3.25 : Değişen KKA oranlarına göre PLA/PA6 (30:70) polimer karışımlarının maksimum gerilme ve kopma uzaması değerlerindeki değişimler.	94

Şekil 3.26 : Değişen KKA oranlarına göre PLA/PA6 (70:30) polimer karışımının maksimum gerilme ve kopma uzaması değerlerindeki değişimler.	95
Şekil 3.27 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA karışımlarının a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma geçişlerine ilişkin DSC termogramları.	97
Şekil 3.28 : Farklı oranlarda KKA içeren PP karışımlarının, a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma geçişlerine ilişkin DSC termogramları.	98
Şekil 3.29 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA/PP (30:70) karışımlarının, a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma geçişlerine ilişkin DSC termogramları. .	99
Şekil 3.30 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA/PP (70:30) karışımlarının, a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma geçişlerine ilişkin DSC termogramları.	100
Şekil 3.31 : Farklı oranlarda KKA içeren PA6 karışımlarının a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma geçişlerine ilişkin DSC termogramları.	101
Şekil 3.32 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA/PA6 (30:70) karışımlarının, a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma geçişlerine ilişkin DSC termogramları.	102
Şekil 3.33 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA/PA6 (70:30) karışımlarının, a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma geçişlerine ilişkin DSC termogramları.	103
Şekil 3.34 : Farklı oranlarda KKA içeren a) PLA, b) PP ve c) PA6 karışımlarının TGA termogramları.	105
Şekil 3.35 : Farklı oranlarda KKA içeren a) PLA/PP (30:70) ve b) PLA/PP (70:30) polimer karışımlarının TGA termogramları.	106
Şekil 3.36 : Farklı oranlarda KKA içeren a) PLA/PA6 (30:70) ve b) PLA/PA6 (70:30) karışımlarının TGA termogramları.	107
Şekil 3.37 : a) PLA+%1 KKA, b) PLA+%1,5 KKA ve c) PLA+%2 KKA karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri.	108
Şekil 3.38 : a) PP+%1 KKA, b) PP+%1,5 KKA ve c) PP+%2 KKA karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri.	109
Şekil 3.39 : a) PLA/PP (30:70)+%1 KKA, b) PLA/PP (30:70)+%1,5 KKA ve c) PLA/PP (30:70)+%2 KKA karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri.	109
Şekil 3.40 : a) PLA/PP (70:30)+%1 KKA, b) PLA/PP (70:30)+%1,5 KKA ve c) PLA/PP (70:30)+%2 KKA karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri.	110
Şekil 3.41 : a) PA6+%1 KKA, b) PA6+%1,5 KKA ve c) PA6+%2 KKA karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri.	110
Şekil 3.42 : a) PLA/PA6 (30:70)+%1 KKA, b) PLA/PA6 (30:70)+%1,5 KKA ve c) PLA/PA6 (30:70)+%2 KKA karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri.	111
Şekil 3.43 : a) PLA/PA6 (70:30)+%1 KKA, b) PLA/PA6 (70:30)+%1,5 KKA ve c) PLA/PA6 (70:30)+%2 KKA karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri.	111
Şekil 3.44 : a) PLA+%1 KKA, b) PLA+%1,5 KKA ve c) PLA+%2 KKA karışımlarının temas açısı ölçüm görüntüleri.	112
Şekil 3.45 : a) PP+%1 KKA, b) PP+%1,5 KKA ve c) PP+%2 KKA karışımlarının temas açısı ölçüm görüntüleri.	112
Şekil 3.46 : a) PLA/PP (30:70)+%1 KKA, b) PLA/PP (30:70)+%1,5 KKA ve c) PLA/PP (30:70)+%2 KKA karışımlarının temas açısı ölçüm görüntüleri.	113
Şekil 3.47 : a) PLA/PP (70:30)+%1 KKA, b) PLA/PP (70:30)+%1,5 KKA ve c) PLA/PP (70:30)+%2 KKA karışımlarının temas açısı ölçüm görüntüleri.	113
Şekil 3.48 : a) PA6+%1 KKA, b) PA6+%1,5 KKA ve c) PA6+%2 KKA karışımlarının temas açısı ölçüm görüntüleri.	113

Şekil 3.49 : a) PLA/PA6 (30:70)+%1 KKA, b) PLA/PA6 (30:70)+%1,5 KKA ve c) PLA/PA6 (30:70)+%2 KKA karışımlarının temas açısı ölçüm görüntüleri. ...	113
Şekil 3.50 : a) PLA/PA6 (70:30)+%1 KKA, b) PLA/PA6 (70:30)+%1,5 KKA ve c) PLA/PA6 (70:30)+%2 KKA karışımlarının temas açısı ölçüm görüntüleri. ...	114
Şekil 3.51 : Farklı oranlarda UA içeren PLA/PP + %1,5 KKA karışımların FT-IR spektrumları.	117
Şekil 3.52 : Farklı oranlarda UA içeren PLA/PA6 + %1,5 KKA karışımların FT-IR spektrumları.	117
Şekil 3.53 : Farklı oranlarda UA içeren PLA/PP + %1,5 KKA karışımlarının maksimum gerilme ve kopma uzaması değerlerindeki değişimler.	119
Şekil 3.54 : Farklı oranlarda UA içeren PLA/PA6 + %1,5 KKA karışımlarının maksimum gerilme ve kopma uzaması değerlerindeki değişimler.	119
Şekil 3.55 : Farklı oranlarda UA içeren KKA katkılı PLA/PP karışımlarının, a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma geçişlerine ilişkin DSC termogramları.	121
Şekil 3.56 : Farklı oranlarda UA içeren KKA katkılı PLA/PA6 karışımlarının, a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma geçişlerine ilişkin DSC termogramları.	122
Şekil 3.57 : Farklı oranlarda UA içeren KKA katkılı PLA/PP karışımların TGA termogramları.	124
Şekil 3.58 : Farklı oranlarda UA içeren KKA katkılı PLA/PA6 karışımların TGA termogramları.	124
Şekil 3.59 : Farklı oranlarda UA katkılı köpürtülmüş PLA/PP + %1,5 KKA karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri: a) %1 b) %3 ve c) %5.	126
Şekil 3.60 : Farklı oranlarda UA katkılı köpürtülmüş PLA/PA6 + %1,5 KKA karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri: a) %1 b) %3 ve c) %5.	126
Şekil 3.61 : Farklı oranlarda UA katkılı köpürtülmüş PLA/PP + %1,5 KKA karışımlarının temas açısı ölçüm görüntüleri: a) %1 b) %3 ve c) %5.	127
Şekil 3.62 : Farklı oranlarda UA katkılı köpürtülmüş PLA/PA6 + %1,5 KKA karışımlarının temas açısı ölçüm görüntüleri: a) %1 b) %3 ve c) %5.	127
Şekil 3.63 : PLA/PP (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PP (30:70) karışımlarının FT-IR spektrumları.	130
Şekil 3.64 : PLA/PA6 (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PA6 (30:70) karışımlarının FT-IR spektrumları.	130
Şekil 3.65 : PLA/PP (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PP (30:70) karışımlarının maksimum gerilme ve kopma uzaması değerleri.	132
Şekil 3.66 : PLA/PA6 (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PA6 (30:70) karışımlarının maksimum gerilme ve kopma uzaması değerleri.	132
Şekil 3.67 : PLA/PP (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PP (30:70) karışımlarının, a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma geçişlerine ilişkin DSC termogramları.	133
Şekil 3.68 : PLA/PA6 (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PA6 (30:70) karışımlarının, a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma geçişlerine ilişkin DSC termogramları.	134
Şekil 3.69 : PLA/PP (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PP (30:70) karışımlarının TGA termogramları.	136
Şekil 3.70 : PLA/PA6 (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PA6 (30:70) karışımlarının TGA termogramları.	136
Şekil 3.71 : a) PLA/PP (30:70), b) PLA/PP (30:70)+%1,5 KKA+%1 UA karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri.	137

Şekil 3.72 : a) PLA/PA6 (30:70), b) PLA/PA6 (30:70)+%1,5 KKA+%3 UA karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri.....	138
Şekil 3.73 : a) PLA/PP (30:70), b) PLA/PP (30:70)+%1,5 KKA+%1 UA karışımlarının temas açısı ölçüm görüntüleri.....	138
Şekil 3.74 : a) PLA/PA6 (30:70), b) PLA/PA6 (30:70)+%1,5 KKA+%3 UA karışımlarının temas açısı ölçüm görüntüleri.....	139



SIKIŞTIRMALI KALIPLAMA YÖNTEMİ İLE PLA ESASLI POLİMERİK KOMPOZİT KÖPÜKLERİNİN ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Büyük çoğunluğu fosil yakıtlardan üretilen polimerler, kullanım ömürlerini tamamladıktan sonra bozunmaya uğramadıkları çevre ortamlarında atık haline gelmekte, her yeni hammadde üretim sürecinde gerek çevreye verilen zarar, gerekse sınırlı fosil yakıt kaynaklarının tüketimi bakımından benzer süreçler tekrarlanmaktadır. Ortaya çıkan bu kısır döngü son yıllarda yenilenebilir kaynaklardan elde edilen çevreci, biyo esaslı ve biyobozunur polimerlere ağırlık verilmesine neden olmuştur. Biyopolimerler, biyoyumumlulukları ve biyobozunurlukları sebebiyle başlangıçta sadece biyomedikal uygulamalarda kullanım alanı bulsalar da yapılan çalışmalarla daha iyi anlaşılmaya başlanan fiziksel ve mekanik davranışları sebebiyle otomotiv uygulamalarında da petrol esaslı polimerlere alternatif olarak değerlendirilmeye başlanmıştır.

Polilaktik asit (PLA), son yıllarda pek çok uygulama alanında kullanılabilirliği incelenen yüksek çekme dayanımı ve sertliği, kolay işlenebilirliği ile geleneksel petrol esaslı polimerler ile kıyaslanabilir özelliklere sahip olan alifatik bir polyesterdir. PLA kendisine avantaj sağlayan özelliklerinin yanı sıra yüksek maliyet, düşük tokluk, düşük ısıl direnç ve düşük kristalizasyon hızı gibi sınırlayıcı bir takım özelliklere de sahiptir. Ancak yapılan çalışmalarda bu sınırlamaların farklı polimerlerin, dolgu ve katkı sistemlerinin kullanılabildiği kompozit karışımların hazırlanmasıyla giderilebildiği görülmüştür. Literatür çalışmaları incelendiğinde özellikle otomotiv sektörü için önemli olan hafiflik ve karbon dioksit (CO₂) emisyonu sınırlamaları sonucunda çalışmalarına ağırlık verilen köpük malzeme üretimlerinin biyopolimerler için de araştırılan ve üzerinde çalışılan bir alan olduğu, bu konuda hem fiziksel hem kimyasal köpürtme ajanları ile gerçekleştirilen çalışmalara son yıllarda ağırlık verildiği görülmektedir.

Bu tez çalışmasında, otomotiv sektöründe kullanılabilecek hafif, çevreci, yüksek performanslı PLA esaslı polimerik kompozit köpüklerinin çift vidalı ekstrüder ve sıkıştırırmalı kalıplama yöntemleri kullanılarak geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Bu amaçla, PLA ile birlikte poliamid 6 (PA6) ve polipropilen (PP) polimerleri kullanılarak, ilk aşamada polimer oranlarının belirlenmesi amacıyla 20:80, 30:70, 40:60 ve 70:30 oranlarında polimerik kompozit yapılar hazırlanmıştır. Sıkıştırırmalı kalıplama yöntemi kullanılarak hazırlanan bu kompozit yapıların fiziksel, termal, mekanik ve morfolojik özellikleri ve bu özelliklerdeki değişimler incelenip en uygun polimer oranlarına karar verilmiştir. PLA/PP ve PLA/PA6 karışımları için en uygun polimer oranının 30:70 olduğu belirlenmiş, bu aşamadan sonraki çalışmalara bu oranlar ile hazırlanan karışımların kullanılarak devam edilmesi kararlaştırılmıştır. Ancak kimyasal köpürtücü ajan ve uyumlaştırıcı ajanın etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için 30:70 oranı ile birlikte 70:30 oranı ile de çalışılmasına karar verilmiştir.

Bu çalışmanın ikinci aşamasında, kimyasal köpürtücü ajan oranının belirlenmesi amacıyla ağırlıkça %1, %1,5 ve %2 oranlarında kimyasal köpürtücü ajan kullanılarak

Çift vidalı ekstrüder ve sıkıştırılmalı kalıplama yöntemleri ile polimerik köpük yapılar hazırlanmıştır ve elde edilen numunelerin fiziksel, termal, mekanik ve morfolojik özellikleri ve kimyasal köpürtücü ajan oranına bağılı olarak bu özelliklerdeki değışimler değlendirilmiştir. En uygun kimyasal köpürtücü ajan oranı PLA/PP ve PLA/PA6 karışımları için %1,5 olarak bulunmuştur.

Son aşamada ise, köpürtülmüş ikili polimer sistemlerinde uyumsuzluğu gidermek amacıyla polimer oranları ve kimyasal köpürtücü ajan oranları belirlenen yapılar için son olarak en uygun uyumlaştırıcı ajan oranının belirlenmesi için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Uyumlaştırıcı ajan kullanımının fiziksel, termal, mekanik ve morfolojik özellikler üzerindeki etkilerinin değlendirilmesi amacıyla ağırlıkça %1, %3 ve %5 oranlarında uyumlaştırıcı ajan içeren PLA/PP ve PLA/PA6 karışımları hazırlanarak analizleri gerçekleştirilmiştir. Köpük yapıdaki PLA/PP karışımları için en uygun uyumlaştırıcı ajan oranı ağırlıkça %1 olarak belirlenirken, bu oran köpük yapıdaki PLA/PA6 karışımları için ağırlıkça %3 olarak belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Polilaktik asit, polipropilen, poliamid 6, PLA-g-MA, kimyasal köpürtme, polimerik köpük kompozitler.

PRODUCTION OF PLA BASED POLYMERIC COMPOSITE FOAMS BY COMPRESSION MOULDING AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

SUMMARY

The vast majority of polymers which are produced from fossil fuels, become waste in the environment where they do not degrade after the end of their service life, and similar processes are repeated in terms of both environmental damage and consumption of limited fossil fuel resources in each new raw material production process. This vicious cycle has caused that given rise to the investigations of environmental, bio based and biodegradable polymers from renewable sources in recent years. Although biopolymers initially were used only in biomedical applications due to their biocompatibility and biodegradability, they have started to be considered as an alternative to petroleum based polymers in long-term automotive and electronic applications due to their physical and mechanical behaviors, which has been better understood in recent years.

Poly(lactic acid) (PLA) is an aliphatic polyester which has been investigated in many applications in recent years with high tensile strength, high hardness, easy processability and has comparable properties with conventional petroleum-based polymers. In addition to its advantages, PLA has a number of limiting properties such as high cost, low toughness, low thermal resistance and low crystallization rate. However, it has been found in the studies that these limitations can be solved by preparing mixtures of different polymers, reinforcing fibers, micro and/or nano fillers and selected additives, and composite materials can be prepared for the desired purpose. When the literature studies are evaluated, it has been seen that the production of foam materials which are focused on as a result of the lightness and CO₂ emission limitations, which are especially important for the automotive sector, is a field that has been researched and studied for biopolymers and the studies carried out with both physical and chemical foaming agents have more important in recent years.

In this thesis, it is aimed to develop lightweight, environmentally friendly, high performance PLA polymeric composite foams which can be used in automotive sector by using twin screw extruder and compression moulding methods.

For this purpose, polyamide 6 (PA6) and polypropylene (PP) polymers were used together with PLA and firstly PLA/PP and PLA/PA6 polymeric composite structures were prepared at 20:80, 30:70, 40:60 and 70:30 ratios in order to determine the optimum polymer ratios. Optimum polymer ratios were detected after the evaluation of the physical, thermal, mechanical and morphological properties and the changes in these properties of these composite structures prepared by compression moulding. The optimum polymer ratio was determined as 30:70 for PLA/PP and PLA/PA6 mixtures, and it was decided to continue the studies after this stage by using the mixtures prepared with these ratios. However, in order to better understand the effects of the chemical foaming agent and the compatibilizing agent, it was decided to work with the ratio of 70:30 as well as 30:70.

In the second stage of this study, in order to determine the chemical foaming agent ratio, polymeric foam structures were prepared by twin screw extruder and compression molding methods using 1%, 1.5% and 2% by weight of chemical foaming agent and the physical, thermal, mechanical and morphological properties of the samples and changes in these properties were evaluated. The optimum chemical blowing agent ratio was found to be 1.5% for PLA/PP and PLA/PA6 blends.

In the last stage, after the optimum polymer ratios and optimum chemical foaming agent ratios are determined for the structures, in order to eliminate the incompatibility in foamed binary polymer systems, studies have been conducted on the use of compatibilizing agents. For this purpose foamed PLA/PP and PLA/PA6 blends were prepared using 1, 3 and 5% compatibilizing agents and the effects of the use of compatibilizing agent on physical, thermal, mechanical and morphological properties were evaluated. While the optimum ratio of compatibilizing agent was determined as 1% by weight for PLA/PP mixtures in foam structure, this ratio was determined as 3% by weight for PLA/PA6 mixtures in foam structure.

Keywords: Polylactic acid, polypropylene, polyamide 6, PLA-g-MA, chemical foaming, polymeric foam composites.

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artması ve bu nüfusun artan ihtiyaçları ciddi sorunları da beraberinde getirmiş, doğal kaynakların hızlı ve bilinçsiz tüketimi sonucu çevreye verilen zararlar gün geçtikçe ileri boyutlara taşınmaya başlanmıştır. Bu konu ile ilgili gündeme gelen düzenlemeler doğrultusunda üreticilere ve hatta tüketicilere bazı görevler düşmeye başlamıştır. Günümüzde kullanılan endüstriyel ürünlerin bir çoğunun petrol esaslı olması, petrol esaslı hammaddelerin elde edilmesi, işlenmesi gibi süreçlerde yüksek enerji gerektirmeleri, kullanım ömürlerini tamamladıktan sonra doğada atık haline gelmeleri ve uzun yıllar bozunmadan kalarak çevreye zarar vermeleri araştırmacıları biyo esaslı polimerlere yöneltmiştir. Gelişen bilim ve teknoloji ile mevcut ihtiyaçları bir araya getirerek doğal kaynaklardan uygun maliyetli polilaktik asit (PLA) üretmek ve geri dönüşümlerini sağlayabilmek, fosil yakıtlara bağımlılığı ve sera gazı emisyonlarını azaltma şansı sağlamaktadır. PLA üretimi, petrol kaynaklı polimerlerin üretiminden ortalama %25-55 daha az fosil enerjisi ve %20-50 daha az fosil yakıt kaynağı gerektirmektedir. Bu doğrultuda, biyo esaslı ve biyobozunur PLA'nın bir çok uygulama alanında kullanılabilmesi için özelliklerinin geliştirilmesi, istenen amaca uygun hale getirilmesine yönelik çalışmaların yapılması gerekmektedir. Otomotiv sektöründe kullanılan polimerlerin büyük kısmı petrol esaslı olup polipropilen (PP), poliamid (PA), akrilonitril bütadien stiren (ABS), polietilen (PE), polikarbonat (PC), poliüretan (PU) sıklıkla kullanılan polimerlerdir. Tüm dünyada bu plastik kompozitlerin üretim miktarı yılda yaklaşık 10 milyon tondur. Otomotiv üretiminde kullanılan plastikler; %48 oranında araçların iç kısım parçalarında, %27 oranında araçların dış kısımlarında ve %14 oranında kaporta altı parçalarda kullanılmakta olup plastiklerin kalan miktarı ise elektrik ve kablo malzemelerinde yer almaktadır. Araçlarda bu denli yüksek oranlarda kullanımları, çevre yönetmelikleri, petrolün azalması ve fiyat dalgalanmaları gibi nedenlerle kullanılmakta olan petrol esaslı malzemelerin biyo esaslı malzemeler ile ikame edilebilmesi üzerine çalışmalar yapılmasına neden olmuş, alternatif biyopolimer sistemlerinin geliştirilmesi ticari açıdan da önem kazanmıştır. Dünya genelinde büyük firmalar da bu konu ile ilgili çalışmalar başlatmış ve bu anlamda Toyota firması 2015 yılı itibarıyla kullandığı cam elyafı plastik kompozitleri, %20 oranında biyofiber katkılı plastik kompozitlerle değiştirme adımı atmıştır.

Dünya genelinde artık çevre dostu, hafif, yüksek performanslı malzemelerin kullanımına olan talep gün geçtikçe artmakta olup bu durum otomotiv endüstrisi için büyük önem taşımaktadır. Özellikle karbon dioksit (CO₂) gazı düzenlemeleri kapsamında otomotiv sektöründe gündeme gelen araç ağırlığını hafifletme çalışmaları kapsamında gözenekli/mikro gözenekli hafif köpük yapıların üretilmesi önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir. Belirli proseslerle fiziksel ya da kimyasal ajanlar ile köpük yapıdaki ürünlerin üretilmesi ile köpürtülmemiş diğer ürünlere kıyasla hafiflik elde edilmekte, hammadde kullanımının azaltılması ile maliyet düşürülmekte ve yakıt verimi artırılarak sera gazı emisyonunun azaltılması sağlanabilmektedir.

1.1 Tezin Amacı, Kapsamı ve Hedefleri

Bu tez çalışmasında otomotiv sektöründe kullanılabilecek geleneksel petrol esaslı polimerlere alternatif olarak biyopolimer karışımlarının hazırlanması, sıkıştırılmalı kalıplama yöntemi ile kimyasal köpürtme ajanları kullanılarak polimerik kompozit köpüklerin hazırlanması ve bu aşamalarda petrol esaslı ve biyo esaslı polimerler arası gerçekleştirilecek uyumsuzlukların uyumlaştırıcı ajan kullanımı ile en aza indirilmesi amaçlanmıştır. Son yıllarda hafiflik konusunun önem kazanmasıyla enjeksiyon, ekstrüzyon gibi endüstriyel proseslerle çalışmalar yapılmaya başlansa da bu ekipmanlar yüksek yatırım, sermaye ve iş gücü gerektirdiğinden küçük ölçekli araştırma çalışmalarının gerçekleştirilmesinde zorluklar yaşanmaktadır. Bu nedenle farklı olarak bu çalışmada gerek proses kolaylığı, gerekse kolay erişilebilir olması sebebiyle köpürtme çalışmalarının sıkıştırılmalı kalıplama kullanılarak gerçekleştirilmesi, kimyasal köpürtme ajanlarının kullanımı ile hazırlanacak köpük yapılarının fiziksel, termal, mekanik ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Projede geliştirilecek PLA esaslı uyumlaştırılmış polimer kompozit köpük yapıların sıkıştırılmalı kalıplama metodu kullanılarak üretiminde kimyasal köpürtme yöntemi ile hafifletme çalışmalarının yapılması ile farklı bir köpük hazırlama teknolojisi geliştirilerek hem ağırlık düşüşü elde edilecek hem de düzenlemeler uyarınca ağırlık düşüşü kaynaklı CO₂ emisyonlarında azalma sağlanabilecektir. Bu kapsamda öncelikle PLA ile birlikte PP ve PA6 polimerlerinin kullanımı ile hazırlanan karışımlarda en uygun polimer oranlarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri ile en uygun oranları belirlenen PLA/PP ve PLA/PA6 karışımlarına köpürtücü ajan ilavesi ile karışımların kimyasal olarak köpürtülmesinin sağlanması ve en uygun köpürtücü ajan oranının belirlenmesi amaçlanmıştır. Polimer oranları ve kimyasal köpürtücü ajan oranları belirlenen karışımlarda PLA/PP ve PLA/PA6 polimerleri arasında meydana gelebilecek uyumsuzlukların giderilmesi için ise son aşamada karışımlara uyumlaştırıcı ajan

eklenmesi ve bu oranının da optimize edilmesi hedeflenmiştir. Polimer, köpürtücü ajan ve uyumlaştırıcı ajan oranları optimize edilen karışımların daha büyük ölçekte üretilebilirliklerinin ve özelliklerinin değerlendirilebilmesi amacıyla prototip üretimlerinin gerçekleştirilmesi de elde edilen sonuçların değerlendirilmesi açısından önemli bir aşama olacağından nihai formülasyonların prototip üretimlerinin de gerçekleştirilmesi planlanmıştır.

1.2 Polimer Esaslı Kompozit Malzemeler

Kompozit malzemeler, yapısal olarak birbiri içerisinde çözünmeyen, istenen özellikleri tek başına sağlayamayan ancak oluşan yapı içerisinde de kendi özelliklerini kaybetmeyen bir matris ve takviye fazının birleşimi ile oluşan malzemelerdir. Takviye fazı olarak partikül ya da lif formunda bir malzeme kullanılabilirken bu malzemenin çevresinde hacimsel olarak çoğunlukta olan bir matris fazı kullanılır. Kullanılan matris ve takviye fazlarının seçiminde hafiflik, mukavemet, maliyet gibi nedenler etkili olmaktadır. Genel olarak kompozit malzemelerin, geleneksel malzemeler ile yarışabilir özellikte olması hatta daha üstün özelliklere sahip olması hedeflenmekte ve bu doğrultuda çalışmalar gerçekleştirilmektedir [1, 2].

Polimer esaslı kompozitler son yıllarda en yaygın şekilde kullanılan ve en çeşitli uygulamaya sahip olan malzemelerin başında gelmekte olup organik olan polimer malzemeler temel olarak hidrojen, karbon ve diğer metalik olmayan elementlerin oluşturduğu farklı tür ve belirli sayıda küçük moleküllerin birleşimi ile meydana gelen büyük moleküller olup yüksek moleküler ağırlıklarından dolayı benzersiz özelliklere sahip olan bir malzeme grubudur. Düşük yoğunluğa sahip olmaları, korozyona karşı dayanıklı olmaları, kolay işlenebilirlikleri, ısı ve elektriği iletmemeleri sahip oldukları avantajların başında gelmekte olup bu özellikleri pek çok yöntemle üretilebilmelerine ve pek çok alanda kullanılabilmelerine olanak sağlamaktadır.

Polimerler termoset ve termoplastik olarak iki temel gruba ayrılabilir. Lineer formdaki zincirlerden oluşan termoplastikler belli sıcaklıklara ısıtıldıklarında yapılarındaki karakteristik camsı geçiş sıcaklıklarına bağlı olarak yumuşayıp eriyik forma geçebilmekte, bu özelliklerinden dolayı da ısı ve basınç altında yeniden şekillendirilebilir olduklarından geri dönüştürülebilir olma özelliği de taşımaktadırlar. Kauçuk kadar esnek, metal kadar sert, cam kadar şeffaf yapıda olabilen termoplastikler yüksek tokluk özelliğine sahip olup enjeksiyon, ekstrüzyon gibi geleneksel plastik üretim teknikleriyle diğer kompozitlere nazaran daha düşük maliyet ve yüksek üretim hızı ile üretilebilmektedirler [3].

Termosetler ise genellikle oda sıcaklığında sıvı haldeyken bir sertleştirici varlığı ve ısı etkisiyle katılaşıp (kürleşen), kovalent bağlı, çözünmez ve ergimez üç boyutlu bir ağ yapısına sahip olan, ısı ile yumuşama belirtisi göstermeyen polimer grubudur. Geri dönüşümü olmayan kürleşme prosesi ile moleküller arasında çok güçlü bağlar olduğundan termosetler ısıya ve alkol, keton, hidrokarbon gibi pek çok kimyasala karşı dirençli, termoplastiklere kıyasla daha sert ve mukavimdirler [4].

1.3 Polimer Esaslı Köpük Kompozit Malzemeler

Yirminci yüzyılın başından itibaren tüm üretim sektörlerinde yaygın şekilde kullanılmaya başlanan petrol esaslı polimerler, üretim teknolojilerindeki gelişmeler doğrultusunda daha farklı çalışmaların da gerçekleştirilmesi için önemli bir alan haline gelmiştir. Kimya ve mühendislik teknolojilerinin bir arada kullanılması ile özellikle İkinci Dünya Savaşı döneminde ve sonrasında gelişmeye başlayan köpürtme teknolojisi, polimerik malzemeler için Avrupa ve Kuzey Amerika’da uygulama alanları bulmaya başlamış; ekstrüzyon, enjeksiyon, reaktif köpürme, jelleşme gibi yöntemlerle üretim olanaklarının da sağlanmasıyla polimer endüstrisinde gelişmekte olan bir dal haline gelmiştir. 1930’lu yıllarda üretim denemeleri başlayan polimer esaslı köpük kompozit malzemelerin 1980’li yıllarda üretimleri ve uygulama alanları hızlı bir şekilde artmış, hafiflik, ucuzluk ve daha az hammadde tüketimi ihtiyaçlarının da gündeme gelmesi ile polimerik malzemelerin köpürtülmesi üzerine yapılan çalışmalar genişletilerek, gelişmiş mukavemet/ağırlık oranları, üstün termal ve ses yalıtımı gibi özellikleri de sağlayabilen polimer esaslı köpük malzemelerin otomotiv, savunma, ulaşım, havacılık, inşaat, tıp, askeri, petrol, denizcilik gibi alanlarda kullanımları yaygınlaşmıştır [5]. Polimerik köpüklerin tarihsel gelişimine örnekler Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1 : Polimer esaslı köpük kompozitlerin tarihsel gelişimi [5].

Yıl	Köpük	Referans
1931	Polistiren Köpük	[6]
1937	Poliüretan Köpük	[7]
1941	Polietilen Köpük	[8]
1967	ABS Köpük	[9]
1967	PVC Köpük	[10]
1971	PET Köpük	[11]
1972	Polipropilen Köpük	[12]

Polimerik köpükler, uçucu yapıya dönüşebilen inert bir gaz, sıvı ya da kimyasal bir karışım halindeki köpürtücü ajanlarının genleşmesi yoluyla üretilen, yoğun bir polimer matris ile çevrilmiş, gözenekli hücresel yapılar formundaki gaz boşlukları içeren malzemeler olarak tanımlanmakta ve genellikle minimum iki fazdan oluşmaktadırlar [13]. Bunlardan birincisi katı polimerik matris, diğeri ise köpürtücü ajan ile elde edilen gaz fazıdır. Polimer içinde oluşan boşluklar malzemenin yoğunluğunu azaltırken daha az oranda hammadde kullanımı sağlanmakta, bu durum ise ürünün fiyatında düşüşe sebep olmaktadır. Ayrıca polimer malzeme içindeki boşluk oranı kontrol edilerek polimerin yoğunluğu ayarlanabilmekte ve değişik özelliklerde ve farklı yerlerde kullanılabilecek polimerik köpükler üretilmektedir [14-17]. Geleneksel malzemelere ve hücresel olmayan polimerlere oranla daha düşük yoğunluk, malzeme tasarrufu, fiyat uygunluğu, üstün dayanım/ağırlık oranı, yüksek ısı ve ses yalıtımı, darbe dayanımı, tokluk, uzun yorulma ömrü, ısı kararlılık, düşük dielektrik sabiti gibi özelliklere sahip olan polimerik köpükler, özellikle otomotiv sektöründe parçalarda ağırlık tasarrufu ve bunun sonucunda azalan yakıt tüketimi sağlaması sebebiyle dikkat çekici bir araştırma konusu haline gelmiştir. Polimer esaslı köpük kompozit malzemelerinin başlıca avantajları ve dezavantajları Çizelge 1.2’de verilmiştir.

Çizelge 1.2 : Polimer esaslı köpük kompozitlerin avantaj ve dezavantajları [18].

Avantajlar	Dezavantajlar
Hafiflik	Değişken yoğunluk
Yüksek termal izolasyon	Mekanik özelliklerde zayıflama
Gelişmiş dayanım/ağırlık oranı	-
Kalıplama kolaylığı	-
Darbe dayanımı	-
Düşük dielektrik sabiti	-

Polimerik köpükler, polimer matris malzemesine, hücre morfolojisine, camsı geçiş sıcaklığına, genleşme oranına ve köpük hücre boyutuna bağlı olarak farklı gruplar altında sınıflandırılabilir (Çizelge 1.3). Polimer matris malzemesine göre, polimerik köpükler termoplastikler ve termoset esaslı köpükler olmak üzere iki grupta incelenirken köpüğün kimyasal bileşenine, kristallenme derecesine ve çapraz bağlanma derecesine göre değişen camsı geçiş sıcaklığına bağlı olarak rijit, esnek veya yarı-rijit (yarı-esnek) olarak sınıflandırılmaktadırlar. Camsı geçiş sıcaklığı, oda sıcaklığının altında ise esnek köpükler, camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının üstünde ise rijit köpükler olarak adlandırılırlar. Hem

yoğunluk hem de fonksiyonellik açısından bu iki sınıf arasında yer alan köpüklere de yarı rijit köpükler adı verilir. Hücre morfolojisine göre polimerik köpükler, kapalı hücreli veya açık hücreli köpükler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bu sınıflandırmada hücre geometrisi, hücre boyutu ve hücre şekli önemli olup köpüklenecek malzeme cinsi ve uygun köpüklenme işlemi ile açık hücreli veya kapalı hücreli yapının oluşumu kontrol edilebilmektedir. Polimer esaslı köpükler köpük yapıda oluşan hücre boyutlarına göre mikrogözenekli ve gözenekli, genleşme oranı esas alınarak elde edilen yoğunluklarına göre ise düşük ve yüksek yoğunluklu olarak sınıflandırılabilirler [19, 20].

Çizelge 1.3 : Polimer esaslı köpük kompozitlerin sınıflandırılması [5].

Sınıflandırma Türü	Köpük Yapının Türü
Polimer türü	Termoplastik/termoset
Sertlik	Esnek/rijit
Hücre yapısı	Açık hücreli/kapalı hücreli
Hücre boyutu	Mikrogözenekli/gözenekli
Yoğunluk	Yüksek yoğunluklu/düşük yoğunluklu

1.4 Biyopolimer Esaslı Köpük Kompozit Malzemeler

Yirmi birinci yüzyılın başlangıcı ile birlikte hızla tükenen doğal kaynaklar, iklim değişikliği, sosyal ve çevresel farkındalıklar üretim ve tüketim sektörlerinde de farkındalıkların yaşanmasına sebep olmuş, küresel ısınma, geri dönüştürülebilirlik, enerji verimliliği ve kaynakların sürdürülebilirliği giderek daha önemli hale gelmeye başlamıştır. 1990'lı yılların ortalarında geri dönüşüm çalışmaları popüler hale gelmeye başlarken, diğer taraftan uzun yıllardır istikrarlı şekilde seyreden petrol fiyatlarının 2000'li yılların başlarında son derece hızlı bir şekilde yükselmeye başlaması petrol esaslı polimer hammadde fiyatlarına da yansımıştır. Yaşanan bu gelişmeler petrol esaslı polimerlere alternatif olarak kullanılabilecek hammadde geliştirme gereksinimini ortaya çıkarmıştır.

Biyopolimerlerin ortaya çıkışı ve geleneksel petrol esaslı malzemelerin yerine kullanılabilirliklerine ilişkin çalışmaların başlaması son on yılın en önemli gelişmelerinden biridir. Bir yandan yaşamımızı kolaylaştıran teknolojinin, diğer yandan küresel ısınmaya neden olabilecek seviyede CO₂ emisyonuna neden olduğunun ve özellikle sanayileşmiş ülkelerdeki üretim süreçlerinde CO₂ emisyonunun kaçınılmaz olduğunun farkına varılması ile biyopolimer esaslı kompozit malzemeler ile yapılan çalışmalar daha da artmaya başlamıştır.

Her ne kadar çalışmaların odak noktası “karbon ayak izi”ne, özellikle otomotiv sektöründe CO₂ emisyonlarına ilişkin uygulanması beklenen düzenlemelere dayansa da ortaya çıkan biyopolimer kompozit malzeme sınıfının oldukça iyi özellikler sergileyebileceği, otomotiv, sağlık, elektronik, ulaşım gibi sektörlerde kullanım alanı bulabileceği görülmüştür. Bu yeni malzeme sınıfı sadece geleneksel petrol esaslı polimerlerin yerini almakla kalmamış, farklı polimer ve dolgular ile özellikleri daha da gelişmiş yeni bir biyokompozit sınıfının da ortaya çıkmasına neden olmuştur [21, 22].

Biyopolimerler genel olarak biyo esaslı, biyo bozunur ya da bu iki grubu da kapsayan polimerler olarak tanımlanmaktadır. Biyopolimerler temel olarak üç sınıfa ayrılmaktadır [23]:

- Yenilenebilir kaynaklardan üretilen biyo esaslı ve biyobozunur biyopolimerler: PLA, polihidroksialkanoatlar (PHA), nişasta, kitosan...
- Yenilenebilir kaynaklardan üretilen biyo esaslı olan ancak biyobozunur olmayan biyopolimerler: biyo esaslı polietilen, biyo esaslı polipropilen, biyo esaslı polietilen tereftalat...
- Fosil yakıtlardan üretilen ancak biyobozunur olan biyopolimerler: polikaprolakton (PCL), polibütilen süksinat (PBS)...

Artan hafiflik ihtiyacı ve daha az CO₂ gazı emisyonu zorunlulukları biyopolimerler için de köpürtme çalışmalarının başlatılmasına neden olmuş, son yıllardaki çalışmalarda ticari olarak en yaygın şekilde kullanılan PLA'nın köpürme davranışları incelenmeye başlanmıştır. PLA'nın düşük köpüklenme eğilimi, esas olarak düşük erime mukavemeti ve yavaş kristallenme hızından kaynaklanmakta, köpürme işlemleri sırasında, polimerin düşük erime mukavemeti hücre birleşmesine ve hücre duvarlarının ortadan kalkmasına neden olabilmektedir. Konu ile ilgili yapılan çalışmalar, ekstrüzyon ve enjeksiyon prosesleri ile köpürtme sırasında PLA'nın artan kristalizasyon hızının hücre yoğunluğu ve genleşme oranı gibi nihai köpürme davranışlarını önemli ölçüde iyileştirilebileceğini, düzgün morfoloji ve kontrollü genleşme oranına sahip kapalı hücreli köpüklerin üretilebildiğini göstermiştir. Köpürtme ajanlarının kristalleşme kinetiğini ne şekilde etkilediği, bu durumun köpük kalitesi ve köpük yapılarının nihai özelliklerine ne şekilde etki ettiği üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

1.5 Polimer Karışımı Esaslı Köpük Kompozit Malzemelerde Uyumlaştırıcı Ajanın Önemi

Polimer esaslı kompozit malzemelerin hazırlanması birden fazla polimerin gelişmiş özelliklerinin bir araya getirildiği yeni polimerik malzemelerin geliştirilmesi için uygun ve sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntemle yeni monomerler ya da polimerizasyon teknikleri kullanılarak geliştirilecek polimerlerden daha kısa sürede ve daha uygun maliyetle istenen özelliklere sahip malzemeler elde edilebilmektedir. Tek başlarına sahip oldukları özellikler doğrultusunda uygun alanlarda kullanılabilen polimerlerin mekanik ve termal özelliklerini arttırmak, sertlik, tokluk, darbe direnci, aşınma direnci gibi özelliklerini iyileştirmek amacıyla bir arada kullanımları ile elde edilecek olan kompozit malzemelerin hazırlanmasında genellikle çift vidalı ekstrüderler kullanılmaktadır.

Genel olarak polimer karışımları, homojen (moleküler düzeyde karışabilir) veya heterojen (birbirleri ile karışmaz) karışımlar olarak sınıflandırılmaktadır [24]. Homojen karışımlarda her iki polimer de özelliklerinin bir kısmını kaybederken oluşan nihai yapı her iki polimerin özelliklerini de eşit oranda taşıyabilmektedir. Heterojen karışımlarda ise her iki polimerin özellikleri de nihai yapıda gözlenebilmekte, bir polimerin zayıf yönleri diğer polimerin güçlü yönleri ile dengelenebilmektedir. Heterojen karışımların morfolojisi genellikle karışımların oranına, viskozitelerine, proses koşullarına bağlı olabilmektedir [25].

Polimer karışımlarının karışabilir ve karışamaz yapıda olmaları Denklem 1.1'de yer alan serbest enerji değişimi değerlerine (ΔG_m) göre belirlenmekte, karışımlar ΔG_m değerlerine bağlı olarak tamamen karışabilir, kısmen karışabilir veya birbirleri ile karışmaz olabilmektedir [24]. Polimer karışımının karışma sürecine ilişkin serbest enerji değişimi değeri $\Delta G_m < 0$ ise yapı karışabilir, $\Delta G_m > 0$ ise karışmaz özelliktedir [25].

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1.1)$$

Denklemden, ΔS_m entropi değişimi olup düzensizliği ifade etmekte ve her zaman pozitif olmaktadır. Bu sebeple özellikle düşük moleküler ağırlıklı polimerlerin karışımları için tek başına anlamlı olabilen bu değer polimer karışımları yüksek moleküler ağırlığa sahip monomerlere sahip olduğundan ihmal edilebilir olmakta, bu durumda karışma entalpisi değişimi değeri (ΔH_m) belirleyici olmaktadır. ΔH_m , polimerlerin karıştırılması sırasındaki entalpi değişimini ifade etmektedir. Karışma süreci ekzotermik ise ΔH_m negatif olacağından ΔG_m de negatif olacak ve sistem karışabilirliğe doğru eğilim gösterecektir. ΔH_m , yalnızca karışım bileşenleri arasında güçlü spesifik etkileşimler meydana geldiğinde ekzotermiktir.

Polimer karışımlarında bulunan en yaygın spesifik etkileşimler hidrojen bağı, dipol-dipol, Van der Waals ve iyonik etkileşimlerdir.

Polimerlerin çoğu faz ayırımına, zayıf ara yüzey etkileşimlerine ve nihai özelliklerin bozulmasına neden olan pozitif ΔG_m değeri nedeniyle birbirleri ile karışmamaktadır. Bu nedenle yüksek performanslı polimer karışımlarının tasarımı sırasında birbirleri ile karışmayan polimer çiftlerinin uyumu dikkate alınmalıdır. Uyumlaştırma önceden sentezlenmiş kopolimer eklenmesi ile ya da proses sırasında polimerler arasındaki ara yüzeyde gerçekleşecek kimyasal reaksiyonlarla gerçekleştirilebilmektedir [26]. Uyumluluğu geliştirmek, ara yüzey gerilimini azaltmak ve daha küçük alan boyutu ile daha homojen bir dağılım elde etmek için karışımlara genellikle uygun uyumlaştırıcı ajanlar eklenmektedir. Çoğu durumda fiziksel, mekanik ve termal özellikleri bir araya gelmiş olan polimerlerden daha düşük olan heterojen karışımlarda uyumlaştırıcı ajan kullanımı ile iyileştirilmiş özellikler elde edilebilmektedir [27].

Karışımların hazırlanması sırasında karışım morfolojisinin karışımdaki polimer oranlarından, viskozitelerinden, uyumlaştırıcı ajan türünden ve miktarından, proses koşullarından etkilendiği bilinmektedir. Karışmayan polimer karışımlarında oluşan dağınık faz yapısının doğrudan ara yüzey gerilimi ile ilişkili olduğu, ara yüzey gerilimi azalırsa azalacağı ifade edilmektedir. Uyumlaştırıcı ajanlar da yüksek bir ara yüzey aktivitesine sahip olan ve karışım içerisindeki polimerlerin arasındaki ara yüzey gerilimini azaltan ve homojenliği destekleyen malzemelerdir. Bu malzemelerin kullanımı morfolojiyi önemli ölçüde etkilemektedir. Uyumlaştırıcı ajan kullanımı ile köpük yapıdaki hücre boyutlarının azaldığı, köpürtücü ajanın çekirdek oluşumunu teşvik ederek çekirdeklenme bölgeleri oluşturduğu belirtilmektedir [28].

1.6 Polimer Esaslı Köpük Kompozit Malzemelerin Uygulama Alanları

Sahip oldukları düşük yoğunluk, ısı ve ses yalıtımı, gelişmiş dayanım/ağırlık performansı, tokluk, darbe direnci gibi özelliklere sahip olan polimer esaslı köpük kompozit malzemelerin kullanımları son derece yaygın olup herhangi bir uygulamaya sahip olmadıkları tek bir endüstri dalı olabileceğini düşünmek zordur. Otomotiv, havacılık, ulaşım, denizcilik, yapı, inşaat, savunma, ambalaj, beyaz eşya, mobilya, elektrik elektronik, spor ve eğlence gibi bir çok alanda kullanımlarına rastlanılan köpük yapılar günlük yaşamın her noktasında uygulama alanına sahiptir. Köpük yapıların kullanım alanları bu malzemelerin özelliklerine bağlı olup, esnek yapıdaki köpükler darbe sönümleme özelliklerinin ön planda olduğu otomotiv parçalarında ve paketleme uygulamalarında kullanılırken, rijit yapıdaki köpükler inşaat, ulaşım, havacılık sektörlerinde ve hafiflik ile birlikte mukavemetin önemli olduğu otomotiv sektöründe kullanım

alanı bulmaktadırlar. Polimer esaslı köpük malzemeler kullanılacakları alanlara göre sahip olmaları gereken özellikler doğrultusunda geliştirilerek üretilebilirliklerine ve kullanılabilirliklerine yönelik çalışmalar yapılmaktadır [26, 29, 30].

Polimer esaslı köpük malzemelerin yaygın şekilde kullanıldığı alanların başında gelen otomotiv sektöründe köpük yapıların güvenlik şartnamelerine ilişkin beklenen gereklilikleri sağlayabilmesi koşuluyla kullanılabilmesi durumunda bu malzemeler araçlarda ağırlık tasarrufu sağlarken yakıt tüketiminin azaltılmasına da katkı sağlamaktadırlar. Darbe dayanımının önemli olduğu güvenlik parçalarında poliolefin esaslı köpük kompozit yapılar tercih edilmektedir. Bu amaçla otomotiv sektöründeki köpük kompozit yapılarda en çok tercih edilen polimer polipropilendir. Araçlara sağlayacağı hafiflik katkısının yanında darbe sönümleyici özelliğe de sahip olan PP esaslı köpük malzemeler araç tamponlarında, tavan döşemelerinde, direklerde ve destek parçalarda son yıllarda artan oranlarda kullanılmaya başlanmıştır. PP esaslı köpük yapıların tamponlarda kullanımı ile %40 oranına kadar bir hafifleme sağlanırken otomotiv üreticileri için kritik olan darbe sönümlenmesine ilişkin yasal gerekliliklerin de karşılandığı ifade edilmektedir. Diğer bir kritik güvenlik alanı olan tavan döşemelerinde kullanımlarında ise kafa yaralanma kriterlerinin karşılanabildiği rapor edilmiştir [29, 31]. Polimer esaslı köpük kompozit yapılar ayrıca sızdırmazlık parçaları, destek parçaları, havalandırma kanalları, kapı panelleri, gösterge panoları, iç kaplamalar, zemin döşemelerinin alt destekleri, titreşim sönümleme pedleri gibi parçalarda da yeterli güvenlik kriterlerini sağlamak koşuluyla yalıtım ve konfor sağlamak amacı ile kullanılabilir.

Yapı ve inşaat sektöründe özellikle sağladıkları ses ve ısı yalıtımı, uzun ömürlü olmaları ve yüksek dayanım özellikleri ile tercih edilen polimer esaslı köpükler yalıtım malzemesi olarak binalarda, iç ve dış cephe kaplamalarında, çatılarda, yük desteğinin gerekli olduğu zemin blokları altında, duşakabin sistemlerinde ve su kanalları gibi boru sistemlerinde de kullanılabilir. Alev geciktirici katkıları ile hazırlanan uygun yanmazlık sınıfındaki türleri ise bina yönetmeliklerine uygun şekilde inşaat malzemesi olarak tercih edilebilir.

Ağır kriterlere sahip olan havacılık ve savunma endüstrilerinde hafiflikleri ve gelişmiş mekanik özellikleri ile kullanım alanı bulan polimerik köpükler yolcu uçakları, savaş uçakları ve insansız hava araçlarının gövde, kuyruk, kapı, kanat, pervane, koltuk gibi yapısal ve destek parçalarında, zırh ve kasklarda kullanılabilir. Havacılıkta kullanılan polimer esaslı köpük kompozit malzemelerin hemen hemen her parça için önemli olan ve standartlar ile keskin şekilde tanımlanmış güç tutuşur özelliğe sahip olması beklenmektedir.

Denizcilik alanında polimer esaslı köpük malzemelerin kullanımı ise bu malzemelerin hafif, yüksek mekanik değerlere ve gelişmiş korozyon dayanımlarına sahip olmaları nedeniyle önemlidir. Kompozit malzemelerin denizcilik sektöründe ilk kullanımları, çelik ve alüminyum ile ilgili yaşanan korozyon sorunlarına çözüm üretilebilmek amacıyla başlamış, sonrasında sağladıkları ağırlık tasarrufları nedeniyle çalışmalar genişletilmiştir. Polimer esaslı kompozit malzemeler gemi, tekne ve yatların gövdelerinde, rulmanlarda, kapaklarda, şamandıralar ve hortumlarda kullanılabilmektedir.

Polimer esaslı köpük kompozitler, sahip oldukları yüksek mukavemet ve aşınma dirençleri sebebiyle sağlık sektöründe de kullanılmakta, ortopedide bağlantı ve dolgu malzemesi olarak, ağız ve diş sağlığı alanında dolgu ve implant malzemesi olarak kullanılabilmektedir.

Yüksek dayanım gücüne sahip, hafif, mukavim, bakım isteği düşük olan polimer esaslı kompozit malzemeler spor, oyun ve eğlence alan ve ekipmanlarında tercih edilmekte, havuz gövdelerinde, kaydıraklarda, lunaparklar ve çocuk parklarındaki oyuncaklarda kullanılmaktadırlar. Ayrıca sahip oldukları tasarım esnekliklerinden dolayı bisiklet, kano, kayak, kayak, golf sopası, tenis raketi gibi ekipmanlar polimer esaslı köpük malzemelerden üretilebilmekte, kullanıcılara hafiflik, sağlamlık sağlarken can güvenliği de dikkate alınmaktadır.

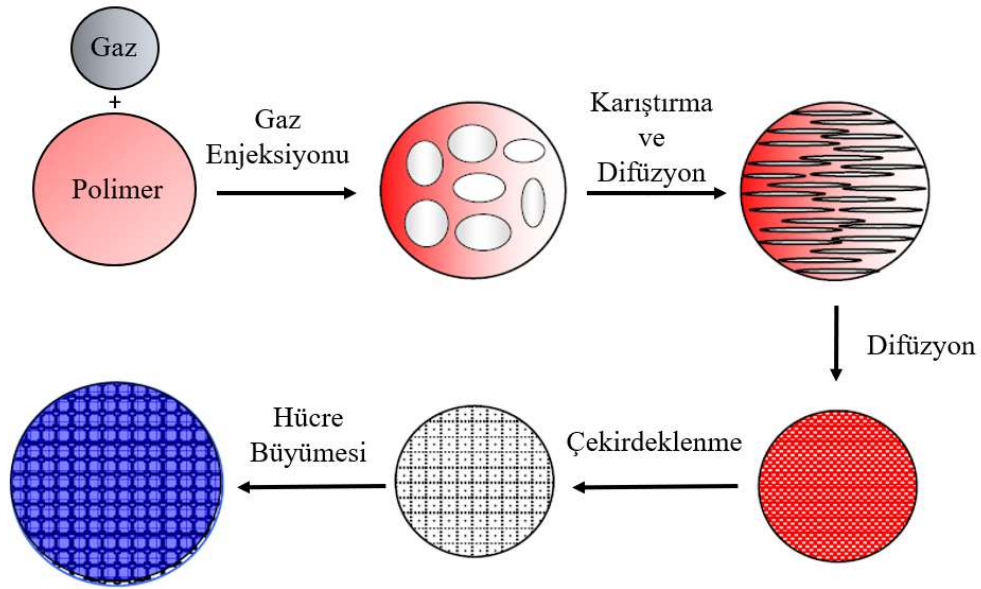
Elektrik ve ısı yalıtımları ile termal dayanımları nedeniyle elektrik ve elektronik alanında elektrik panellerinde, panolarda, kablo kutularında kullanılan polimer esaslı köpük kompozit malzemeler, hafif ve dayanımlarının yüksek olması nedeniyle enerji alanında da yer bulmuş, rüzgar türbinleri ve güneş panelleri için avantajlı bir malzeme sınıfı olmuştur. İletkenlik gereken elektrik elektronik uygulamalarında ise karbon siyahı, karbon nanotüp kullanımı ile kompozit malzemelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yürütülmektedir.

Paketleme ve ambalaj sektöründe ise genellikle hafiflikleri ve düşük maliyetleri sebebiyle seçilen ancak bazı özel ambalaj uygulamalarında darbe emici özelliklerinden de yararlanan polimer esaslı köpük malzemelerde genellikle düşük yoğunluklu polimerler ile üretilen köpük yapılar tercih edilmektedir [26, 29-32].

1.7 Polimer Esaslı Köpüklerde Köpük Oluşumunun Temel Mekanizmaları

Polimer esaslı köpük malzemelerde, köpük oluşumu genellikle çekirdeklenme, kabarcık büyümesi ve stabilizasyon olmak üzere üç ana adımda gerçekleşir. Çekirdeklenme, bir köpükleştirici ajan ile doygunluğa ulaştırılmış polimer eriyiği içerisinde genleşebilir

kabarcıkların oluşumu ile başlamaktadır. Bu köpükleştirici ajan azot ya da karbondioksit gibi bir fiziksel köpürtücü ajan ise gazın polimer içerisinde çözünmesi yüksek basınç altında gerçekleşecektir. Azodikarbonamid gibi bir kimyasal köpürtücü ajan ise, belirli bir bozunma sıcaklığında gaz salınımı gerçekleştirecek ve oluşan gaz daha sonra polimer içerisinde çözünecektir. Çekirdeklenme aşamasından sonra, köpürtücü ajan stabilize olana ya da oluşan gözenek parçalanana kadar gözeneklerin büyümesi devam edecektir [32]. Köpürme prosesinin şematik gösterimi Şekil 1.1’de verilmiştir.



Şekil 1.1 : Köpürme prosesinin şematik gösterimi [33].

1.7.1 Polimer/gaz çözeltisinin oluşumu

Polimer/gaz karışımının homojenliği, mekanik özelliklerin yanı sıra nihai hücre morfolojisini de önemli ölçüde etkileyeceğinden köpürmenin ilk adımı, homojen bir polimer ve köpürtücü ajan karışımı elde etmektir. Köpük oluşumu mekanizmasında gazın difüzyonu sıcaklık değişimine bağlı olduğundan ve polimer matrisine fazla miktarda enjekte edilen gazın çözünmeden kalması mümkün olduğundan gazın polimer içinde tamamen karışmasını ve çözünmesini sağlamak için enjekte edilen köpürtücü ajan miktarı, proses basıncının ve sıcaklığının doğrudan etki ettiği çözünürlük sınırının altında olmalıdır. Çözünürlük sınırı aşıldığında polimer matrisine aşırı doygunluk yaratacak şekilde köpürtücü ajan eklendiğinde yapıda kontrolsüz büyük boşluklar oluşacağından köpürtücü ajan oranının uygun şekilde belirlenmesi oluşacak gözenekli yapılar için son derece önemlidir [33]. Polimer esaslı köpük sistemlerinde gazın çözünürlük limiti Henry yasasına (Denklem 1.2) göre belirlenebilmektedir [34].

$$c_s = k_D P_s = \frac{1}{H} P_s \quad (1.2)$$

Denklem 1.2’de c_s polimer içerisindeki gazın çözünürlüğünü (cm^3/g ya da $g_{\text{gaz}}/g_{\text{polimer}}$), k_D ($1/H$) Henry çözünürlük katsayısını ($\text{cm}^3/\text{g-Pa}$) ve P_s ise gazın kısmi basıncını (Pa) ifade etmektedir. k_D çözünürlük katsayısı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Denklem 1.3’te yer alan formül ile hesaplanabilmektedir [34].

$$k_D = k_{D_0} \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (1.3)$$

Denklem 1.3’te R gaz sabitini (J/K), T sıcaklık değerini (K), k_{D_0} çözünürlük çarpanını ($\text{cm}^3/\text{g-Pa}$), ΔH_s ise molar ısı adsorpsiyonunu (J) ifade etmektedir. ΔH_s polimer-gaz sistemine göre negatif ya da pozitif olabilmektedir. 1.2 ve 1.3 numaralı denklemler belirli bir sıcaklık ve basınç değerinde köpürtücü ajanın polimer matris içerisindeki çözünürlüğünü belirlemede kullanılabilmektedir.

Polimer matris içerisindeki gaz difüzyonu ise sıcaklığın temel bir fonksiyonu olmakla birlikte Denklem 1.4 ile belirlenebilmektedir [34].

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (1.4)$$

Denklem 1.4’te yer alan D_0 difüzyon katsayısı sabiti (cm^2/s) olup E_d ise difüzyon için gerekli aktivasyon enerjisidir (J). Buna göre difüzyon hızı polimer/gaz karışımının daha yüksek sıcaklıklarda proses edilmesiyle arttırılabilmektedir.

1.7.2 Hücre çekirdeklenmesi

Polimerlerin köpürme proseslerinde gaz kabarcıklarının oluşmaya başlaması için polimer matris içerisinde çözünmüş gazın doymunluğa ulaşması gerekmektedir. Bu esnada sıcaklık ve basıncın da etkisi ile birlikte gazın çözünürlüğünde meydana gelen hızlı bir düşüş sonucu oluşan termodinamik kararsızlık hücre çekirdeklenmesini tetiklemektedir. Köpük oluşumu mekanizmasında homojen çekirdeklenme ve heterojen çekirdeklenme olmak üzere iki tür çekirdeklenme mekanizması vardır. Homojen çekirdeklenme hücrelerin polimer matris içerisinde rastgele çekirdeklendikleri daha yüksek çekirdeklenme enerjisi gerektiren çekirdeklenme türü iken, heterojen çekirdeklenme matris içerisinde farklı ajanların ya da

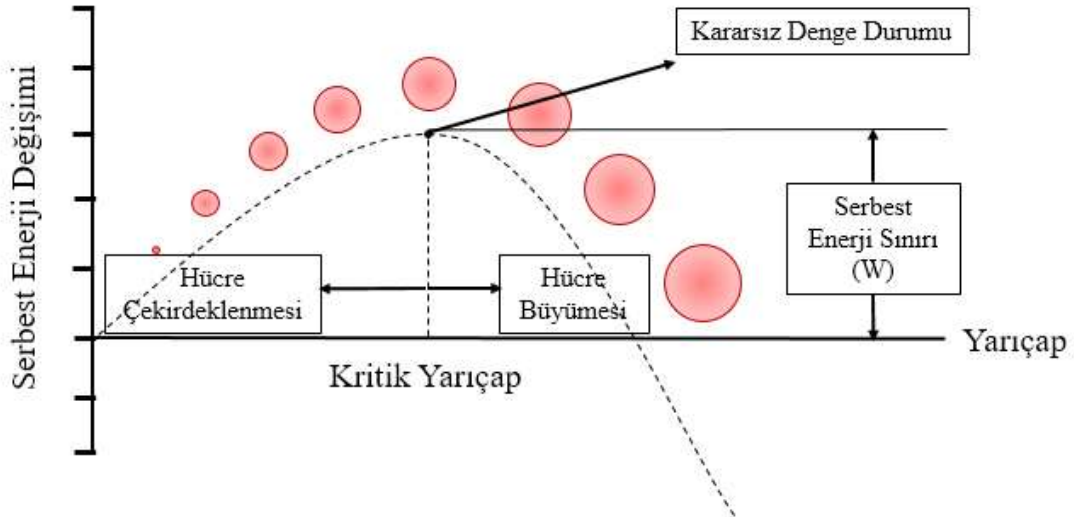
katkıların da olduğu, çekirdeklenmenin bu fazların sınırlarında daha kolay gerçekleşebileceği, daha düşük enerji gerektiren çekirdeklenme türüdür [35].

Klasik çekirdeklenme teorisine göre [21, 36] kritik yarıçaptan (R_{cr}) büyük olan hücresel kabarcıklar kendiliğinden büyürken, R_{cr} 'den küçük olanlar çökmektedir (Şekil 1.2). R_{cr} Denklem 1.5 ile belirlenebilmektedir.

$$R_{cr} = \frac{2\lambda_{lg}}{P_{bub,cr} - P_{sys}} \quad (1.5)$$

Burada λ_{lg} sıvı ve gaz ara yüzeyinde oluşan ara yüzey gerilimini, $P_{bub,cr}$ kritik yarıçapa sahip kabarcığın iç basıncını ve P_{sys} ise sistem basıncını ifade etmektedir. $P_{bub,cr} - P_{sys}$ ifadesi doygunluk seviyesini belirtmektedir. Polimer/gaz karışımının zayıf bir çözelti olduğu varsayıldığında $P_{bub,cr}$ terimi Henry yasası ile ifade edilebilmekte, bu durumda Denklem 1.6 elde edilmektedir. Burada H , Henry katsayısı, C ise polimer içerisinde çözünmüş gazın konsantrasyonudur.

$$R_{cr} = \frac{2\lambda_{lg}}{HC - P_{sys}} \quad (1.6)$$



Şekil 1.2 : Klasik çekirdeklenme teorisine göre kritik yarıçap değerindeki değişimin şematik gösterimi [36].

1.7.3 Hücre büyümesi

Hücre çekirdeklenmesinin ardından hücrelerin içerisindeki basınç dış basınçtan büyük olduğundan hücreler iç ve dış basınç farkını düşürecek şekilde büyümeye başlarlar. Hücrelerin büyüme mekanizmaları viskozite, difüzyon katsayısı, gaz konsantrasyonu ve çekirdeklenmiş hücre sayısına bağlıdır [37, 38]. Köpürme prosesinde önemli parametrelerden biri olan sıcaklık da difüzyon ve erime viskozitesi üzerinde doğrudan etkilidir. Sıcaklık azaldığında gazın difüzyonu azalır polimer matrisinin viskozitesi artacak, bunun sonucunda da hücrelerin büyüme hızı azalacaktır. Bu nedenle köpürme prosesinde gazın polimer matrisine yakın sıcaklıkta tutulması iyi bir hücre büyümesi ve daha yüksek hacimsel genişleme elde edilebilmesi açısından önemlidir. Mikrogözenekli köpüklerde hücrelerin boyutu son derece küçük, yoğunlukları ise yüksek olduğundan hücreleri ayıran hücre duvarları geleneksel köpük malzemelere kıyasla daha küçük, hücrelerin büyüme hızı ise daha yüksektir.

Ancak bu durum hücre yoğunluğunun bozulmasına da neden olabilmektedir. Çekirdeklenmiş hücreler büyüdükçe bitişik hücreler birbirleri ile temas etmeye başlayacaklar, toplam serbest enerji hücrelerin birleşmesi sonucu yüzey alanlarının azaltılması ile düşeceğinden hücreler birleşme eğilimi göstereceklerdir [38].

1.7.4 Hücre kararlılığı

Köpüklenme prosesinde çok sayıda hücrenin oluşması ve büyümesi nedeniyle köpük sisteminin yüzey alanı ve hacmi sürekli olarak artmakta, bunun sonucunda da hücre duvarı incelmektedir. Bu durumda köpük sistemi kararsız hale geleceğinden hücreler genellikle soğutularak ya da yüzey aktif maddeler eklenerek stabilizasyonları sağlanmaktadır [39].

1.8 Polimer Esaslı Köpük Kompozit Malzemelerin Üretim Yöntemleri

Plastik köpük malzeme üretiminde, polimer esaslı matriste gaz kabarcıklarının oluşması için fiziksel köpürtücü ajanlar (FKA) veya kimyasal köpürtücü ajanlar (KKA) kullanılmaktadır. Her iki yöntem de benzer işlemi yapsa da aralarındaki farklılık gazın üretim kaynağıdır. Köpüklenme esnasında gaz üreten kimyasal köpürtücü ajanlar, genellikle bir reaksiyon sonucu bozunma ile oluşan tepki ürünleridir. Fiziksel köpürtücü ajanlar ise, köpüklenme şartları altında polimer matrisin önemli bir bölümünü gaz haline getiren gazlar ya da sıvılardır. Köpük yapıcının miktarı ve tipi bitmiş ürünün yoğunluğunu ve hücre oluşumunu doğrudan etkilemektedir [13, 26].

Köpük proseslerinde hacimsel genleşme oranı göz önünde bulundurulduğunda FKA'lar KKA'lara kıyasla daha avantajlı olsa da gerek uygulama kolaylığı, gerekse inorganik gazların serbest bırakılması ile daha ince hücre yapılarının oluşabilmesi KKA kullanımını daha tercih edilebilir kılmaktadır. Ayrıca FKA'ların kullanıldığı proseslerde gazın sisteme verilebilmesi için yüksek basınç sağlayabilecek ekipman gereksinimi proses maliyetini arttıran dezavantajlardan birisidir. KKA kullanımı çevresel emisyon kısıtlamaları düşünüldüğünde de FKA'lara göre daha çevreci olarak değerlendirilebilmektedir. Diğer yandan çekirdekleştirici ajan olarak kullanılan talk, kalsit gibi dolgu maddeleri ile kıyaslandıklarında hiçbir kalıntı bırakmayan KKA'lar, köpürtücü ajan olarak FKA kullanılan sistemlere çekirdekleştirici ajan olarak eklenebilmektedir. İşlenmeleri ve kullanılan cihaza uyumları kolay olan KKA'ların tüm avantajlarına rağmen kullanımlarını sınırlandıran unsur ise özellikle termoplastik polimerlerin köpürtülmesi için uygun çözünürlüğe sahip inorganik gaz üretebilen spesifik bir köpürtücü ajanın bulunmamasıdır [5].

1.8.1 Fiziksel köpürme yöntemi

Hücresel yapının şekillenmesi için işlem süresince faz değiştiren FKA'lar, uçucu gazla dönüşebilen düşük kaynama noktasına sahip sıvılar veya sıkıştırılmış gazlardır. Polimer içerisinde uçucu gazla dönüşebilen sıvılar, ısı ve basınçtaki azalma ile buharlaşmaktadır. Sıvı fiziksel köpük yapıcılarının en yaygın olanı alifatik veya lineer zincirli hidrokarbonlar, klorlu karbonlar ve klor-flor-hidrokarbonlar olmak üzere üç genel sınıfa ayrılabilen hidrokarbonlardır. Alifatik hidrokarbonlar oda sıcaklıklarında sıvı olduklarından kolay taşınabilen, çevresel olarak büyük ölçüde zararlı etkileri bulunmayan bir FKA grubu olup bütan, heptan, hekzan, propan gibi gazlardır [32, 40, 41].

Uçucu gazla dönüşebilen metil klorür ve metilen klorür gibi klorlu hidrokarbonlar, zararlı, zehirli ve insan sağlığı açısından tehlikeli olduklarından köpürtme işlemlerinde fazla tercih edilmemektedirler.

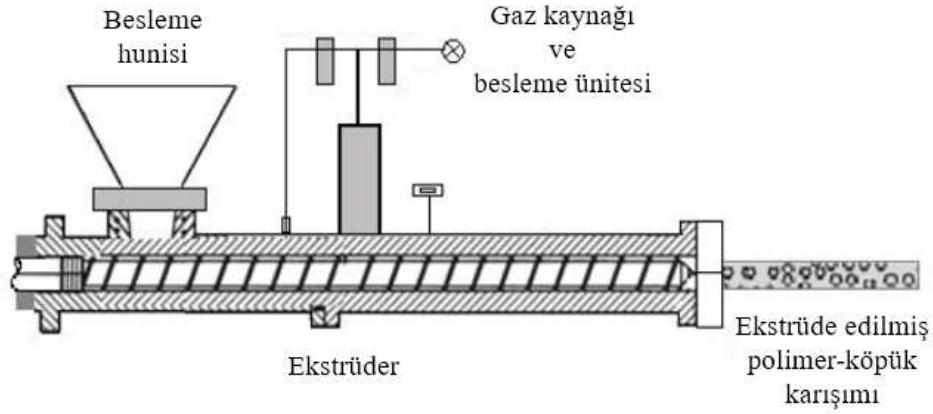
Diğer bir grup ise klor-flor-hidrokarbonlar (CFC) olup, düşük difüzyon hızı, yüksek genleşme oranı gibi özelliklere sahip olduklarından köpürtme işlemlerinde büyük avantajlar sağlarlar. Ancak CFC'lar avantajlarının yanı sıra çevresel olarak da zararlı malzemelerdir. Bu malzemelerin atmosfer ortamında serbest kalmaları sonucu küresel ısınmayı arttırdıkları ve ozon tabakasına zarar verdikleri belirlenmiş, bunun sonucunda da 1987 yılında "Montreal Protokolü" ve 1992 yılında "Kopenhag Değişiklikleri" gereği kullanımları yasaklanmıştır [16, 40, 42, 43].

FKA olarak kullanılan inert gazların başında ise karbondioksit, hava, azot, oksijen ve helyum gelmektedir. Bu gazlar polimer içerisinde çözünerek basıncın serbest kalması yolu ile köpük yapıları oluşturmaktadırlar. Karbondioksit ve azot gibi gaz formundaki FKA'lar ozon tabakasına zarar vermediklerinden çevre dostu olarak değerlendirilebilmekte ancak ekstrüzyon ve enjeksiyon proseslerinde kullanılabilimleri için yüksek basınçlı besleme sistemleri kullanımı gerektiğinden kullanımları sınırlı kalabilmektedir [40, 44, 45].

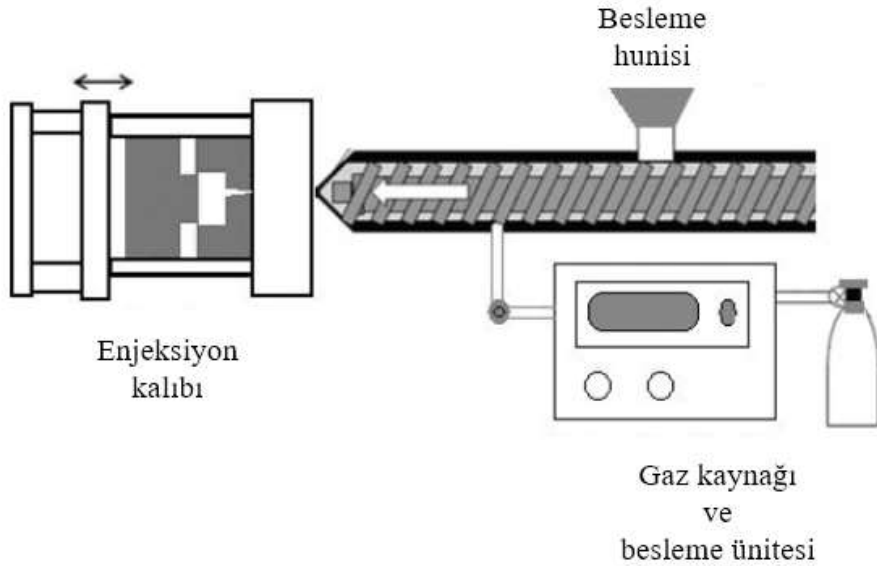
Sıvı ya da gaz olması fark etmeksizin FKA seçiminde önemli ve dikkat edilmesi gereken bazı ortak özellikler bulunmaktadır. FKA'lar,

- Çevreye zararlı olmamalıdır.
- Yanıcı olmamalıdır.
- Toksik olmamalıdır.
- Yeterli çözünürlüğe sahip olmalıdır.
- Reaktif olmamalıdır.
- Düşük termal iletkenliğe sahip olmalıdır.
- Düşük difüzyon hızına sahip olmalıdır.
- Uygun ısı kapasitesine sahip olmalıdır.
- Moleküler ağırlığı düşük olmalıdır.
- Düşük maliyetli olmalıdır.

Kullanılan gazlar, basınç yoluyla doğrudan ekstrüzyon (Şekil 1.3) ya da enjeksiyon (Şekil 1.4) prosesindeki eriyik polimer içerisine pompalanmakta ve bu sistemlere uygun olarak tasarlanmış vidalar tarafından büyük kabarcıklar küçük kabarcıklara dönüştürülerek malzeme kalıp çıkışına ulaşmadan homojen bir polimer eriyiği ve gaz karışımı oluşumu sağlanmaktadır. Kalıp çıkışında, yüksek basınç düşüşü, kabarcıkların çekirdeklenip büyümesine neden olmaktadır. Enjeksiyon prosesinde kalıbın doldurulması sonrası soğutma aşamasına geçildiğinde baloncukların içerisindeki basınç dış basınç ile dengelenmekte, hücre kararlılığı sağlanarak köpüklü yapı oluşumu gerçekleşmiş olmaktadır.



Şekil 1.3 : Ekstrüzyon prosesinde fiziksel köpürme işlemi [46].



Şekil 1.4 : Enjeksiyon prosesinde fiziksel köpürme işlemi [46].

Şekil 1.3'te gösterildiği üzere köpürme prosesinde kullanılacak FKA polimer eridiği zaman yüksek basınçla sisteme enjekte edilmelidir. Vidanın dönmesi ile oluşan kayma kuvvetine bağlı olarak gaz ve polimer eriyiği homojen olarak karışmakta, oluşan bu homojen karışımın geçişi süresince köpürme işlemi gerçekleşmektedir. Kalıp çıkışında gerçekleşen basınç düşüşü sonucunda polimer eriyiğindeki gazın çözünürlüğü azalmakta, bu durumda da çözünen gaz polimerden kabarcık formunda ayrılmaktadır. Bu aşamada polimer matriste çekirdek alanları oluşumu ile hücre çekirdeklenmesi gerçekleşmektedir. Karışım içerisinde mevcut gaz tükenene kadar şekillenmiş olan çekirdekler büyümeye devam etmektedir [47-49].

FKA'ların ekstrüzyon prosesinde kullanımlarında önemli noktalardan biri polimer matrisinin erimesinin tamamlaması için besleme hunisinden gaz besleme ünitesine kadar yüksek sıcaklık uygulanırken, ekstrüder kafasına kadar azalan sıcaklık programının uygulanmasıdır. FKA sisteme enjekte edildiğinde viskozite azalacağından düşük kovan sıcaklığı tercih edilmelidir [40].

Şekil 1.4'te şematik olarak gösterimi yer alan enjeksiyon prosesinde FKA ile köpürme işleminde ise ekstrüzyon prosesine benzer şekilde FKA'nın yüksek basınçta sisteme enjekte edilebilmesi için ilave bir besleme ünitesinin enjeksiyon makinesine entegrasyonu gerekmektedir. Bu yöntemde köpürmenin gerçekleşebilmesi için hacimsel olarak kalıp hacminin tam olarak doldurulmaması, gözenek oluşumu için hacim boşluğu bırakılması önemlidir. İçerisinde yer alan FKA sebebiyle genleşen polimer kalıp hacmini dolduracak ve böylece gözenekli, düşük yoğunluklu parçaların üretimi gerçekleştirilecektir [50, 51].

Enjeksiyon yöntemi ile mikro gözenekli yapıların oluşturulması prosesi Trexel firması tarafından "MuCell" teknolojisi olarak geliştirilmiştir. Bu yöntemde, FKA polimer içerisinde çözelti haline getirilmekte, elde edilen tek fazlı karışım kalıp içerisine enjekte edilerek genleşme sonucu homojen bir mikro köpük yapısının oluşumu sağlanmaktadır [52]. MuCell teknolojisinin geleneksel yöntemden en büyük farkı kovan içerisinde tek fazlı polimer-gaz çözeltisinin oluşturulması ve korunması ile mikro gözenek yapısının oluşabilmesi için kalıplama fazı süresince sıcaklık ve basınçtaki değişimin kontrol altında tutulmasıdır [53].

FKA prosesinde gazın polimer matrisinde daha iyi dağılımı için çekirdekleştirici ajanlar da kullanılabilmektedir. Bu çekirdekleştirici ajanlar talk, silika, kalsiyum karbonat gibi ince mineraller; sodyum, kalsiyum ya da magnezyum esaslı karbonat yapılar; sitrik asit, tartarik asit gibi organik asitler; borik asit, asidik fosfatlar gibi inorganik fosfatlar olabilmektedir [40].

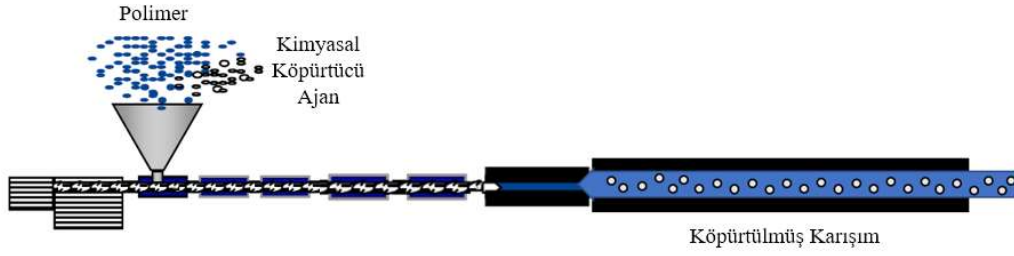
1.8.2 Kimyasal köpürme yöntemi

Kimyasal köpürtücü ajanlar, proses süresince ısının artmasıyla bozunan katkı maddeleri olup bu katkıların ayrışması ile gaz üretilmektedir. KKA'ların termal bozunma süreci proses sıcaklığının artması ile başlamakta olup enjeksiyon ve ekstrüzyon süresince uygulanan sıcaklık ile tam bozunma gerçekleşmektedir. Bozunma sonucu köpük kabarcıklarını oluşturan azot ve karbondioksit gibi gaz esaslı kimyasal ürünler ve çekirdekleştirici ajan olarak görev yapan ve polimer eriyiği içerisinde heterojen çekirdeklenmeyi sağlayan katı atıklar oluşmaktadır [40, 54, 55].

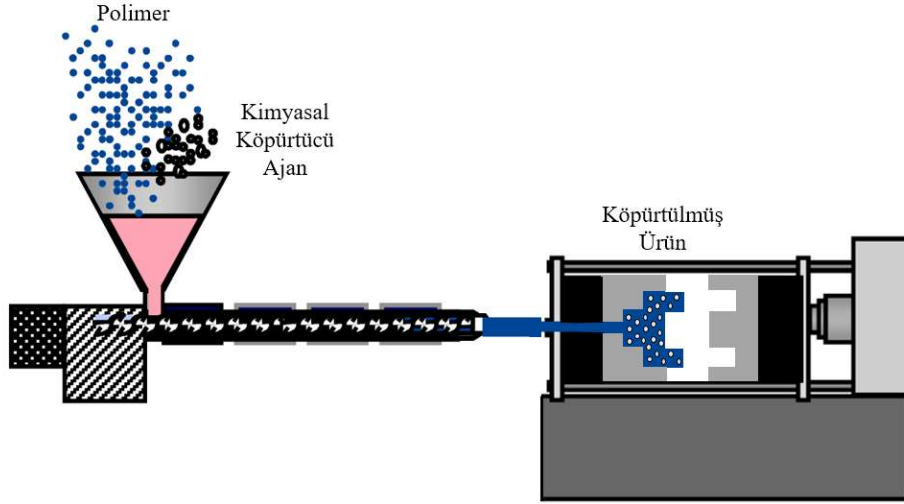
Kimyasal köpürmenin gerçekleşebildiği ekstrüzyon (Şekil 1.5) ve enjeksiyon (Şekil 1.6) proseslerinde öncelikle polimer matrisine uygun oranlarda karıştırılan KKA ile hazırlanan polimer/KKA karışımı besleme hunisinden sisteme verilir. Karışımın vidada ilerlemeye başladığı kısımda basıncın yüksek tutulması oluşmaya başlayan gazı polimer eriyiği içerisinde çözünmüş halde tutmak için önemli bir nokta olup, basınç düşmesi durumunda istenmeyen ön-köpürme gerçekleşebilmektedir. Bunun yanı sıra proses sıcaklıklarının KKA'nın bozunma sıcaklığını en az bir kere sağlayabilecek ancak polimer bozunmasına da imkan vermeyecek şekilde optimize edilmesi önemlidir.

KKA kullanımı ilave bir ekipman ya da sisteme herhangi bir besleme ünitesi entegrasyonu gerektirmediğinden standart ekstrüzyon ve enjeksiyon cihazlarının neredeyse tamamı ile köpürtme işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Enjeksiyon prosesi ile kimyasal köpürme işleminde ekstrüzyon yönteminden farklı olarak kalıp parametrelerinin de optimize edilmesi önemlidir. Bu aşamada aşağıda sıralanan hususlara dikkat edilmesi önemlidir:

Vida içerisinde uygun sıcaklık ve basınçta ilerleyen polimer/KKA karışımı, kalıbı köpük oluşumuna izin verecek daha düşük bir hacimde, gazın erken genişlemesini önlemek amacıyla mümkün olduğunca yüksek bir enjeksiyon hızı ile doldurur. Daha sonra köpürme işleminin erkenden başlamasını engelleyecek bir geri basınç uygulanması ve nozul kısmının kapalı tutulması gerekmektedir. Çözünmüş gazın çekirdeklenmesine ve oluşan hücrelerin genişlemesine olanak sağlamak amacıyla mümkün olduğunca düşük bir bekleme basıncı uygulanmalı, soğutma işlemi başlamadan önce kalıp bir miktar açılarak hacim genişlemesine olanak sağlanmalıdır [56]. İşlem sonunda iç kısımda köpürme işleminin gerçekleştiği bir merkez bölge ve dış kabuk tabakasından oluşan sandviç formunda şekillenmiş parçalar elde edilmektedir [51]. Enjeksiyon prosesi ile köpürme işleminde ekstrüzyon prosesi ile köpürme işlemine kıyasla daha karmaşık geometrilere sahip yapıların üretilmesi mümkün olmaktadır. Enjeksiyon prosesinde KKA kullanımı ile malzemenin akış hızında artış elde edilirken, standart enjeksiyon prosesinde uygulanan ve eriyik malzeme kalıbı doldurup soğumaya başladığında oluşabilecek hacim azalması sonucu malzemede meydana gelebilecek çökme durumunu engellemek için bir miktar daha eriyik malzemenin kalıba enjekte edildiği tutma/ütüleme basıncı uygulanmasının eliminasyonu ve soğutma sürelerinin kısılması sebebiyle çevrim süresinde yaklaşık %25 oranında bir düşüş meydana gelmektedir [40].



Şekil 1.5 : Ekstrüzyon prosesinde kimyasal köpürme işlemi [52].



Şekil 1.6 : Enjeksiyon prosesinde kimyasal köpürme işlemi [52].

1.8.3 Cam kürecik yöntemi

Fiziksel ve kimyasal köpürme ajanlarının yanı sıra yeni bir teknoloji olan ve üçüncü tip köpürme ajanı olarak kabul edilen cam küreler, çapları genellikle 15-65 mikrometre aralığında değişen, 0,5-1,5 mikrometre kalınlığında termoplastik kabuk ve propan, bütan, pentan, izobütan, izopentan gibi hidrokarbon dolgulardan oluşan yapılardır. Prosesteki sıcaklık artışı hidrokarbonun genişlemesine ve kürecik içerisindeki basıncın artmasına sebep olmakta, bunun sonucunda da termoplastik kabuk yumuşayarak küreciğin hacminde artış meydana gelmeye başlamaktadır. Bu genişleme sonucunda polimerin yoğunluğu %30'a kadar azaltılabilmektedir. Genişleme sırasında küreciğin çapı 3-4 kata kadar artabilmekte, kabuk kalınlığı ise 0,1 mikrometre değerine kadar düşebilmektedir [57]. Küreciğin kabuk kısmında kullanılan termoplastik türü oluşan köpük yapının mekanik özellikleri üzerinde etkilidir. Cam kürecik yönteminin FKA ve KKA'lara göre avantajı hücre boyutu belirli, düzgün ve stabil olan kapalı hücre yapısına sahip köpük yapıların üretilmesidir. Proses sırasında optimum olarak belirlenen sıcaklıktan daha düşük bir sıcaklık uygulanması daha düşük köpürme oranına, daha

yüksek bir sıcaklık uygulanması köpük hücrelerinin çökmesine neden olabileceğinden optimum sıcaklığa bağlı kalınması zorunluluğu ve cam küreciklerin yüksek maliyeti yöntemin dezavantajlarıdır [58].

1.9. Kimyasal Köpürme Ajanları

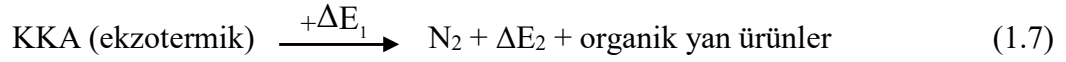
Termal bozunma reaksiyonları sonucu bir ya da daha fazla gaz ürünü oluşumu ile köpürmeyi sağlayan toz ya da masterbatch formunda olabilen kimyasallar kimyasal köpürtücü ajan (KKA) olarak adlandırılmakta, hem organik hem de inorganik kimyasallar, KKA olarak kullanılabilir [26]. Gaz oluşumunun polimerlerin işleme sıcaklıklarına yakın bir sıcaklık aralığında gerçekleşmesi ve bozunma ürünlerinin polimer ile uyumlu olması KKA seçiminde önemlidir. KKA'lar, FKA'larının aksine polimerler ile oda sıcaklığında karıştırılabilir olup özel bir ekipman gereksinimi bulunmamaktadır. Normal depolama koşullarında kararlı olan KKA'lar proses sırasında sıcaklığın etkisi ile çekirdeklenmeye başlarlar. KKA, gaz üretmek için bozunma süresince ısı üretirse ekzotermiktir ve bozunma KKA tükenene kadar kendiliğinden devam etmektedir. Reaksiyon süresince ilave ısıya ihtiyaç duyan endotermik köpük yapıcılarda ise reaksiyon daha fazla kontrol edilebilmekte, bozunma daha uzun sürmekte ve ekzotermik KKA'lara göre daha küçük hücre yapısı oluşturulabilmektedir. Son dönemlerde köpürme proseslerinde ekzotermik ve endotermik KKA karışımları da kullanılabilir. Köpürme proseslerinde en fazla kullanılan KKA'lar Çizelge 1.4'te verilmiştir.

Çizelge 1.4 : En yaygın kullanılan kimyasal köpürtücü ajanlar [26].

Kimyasal Adlandırma	Kısaltma	Reaksiyon Türü	Bozunma Sıcaklığı (°C)	Gaz İçeriği
Azodikarbonamid	ADC	Ekzotermik	200-220	N ₂ , CO, CO ₂ , NH ₃
Modifiye edilmiş ADC	-	Ekzotermik	155-220	N ₂ , CO, CO ₂ , NH ₃
4, 4'- oksibis (benzensülfonilhidrazid)	OBSH	Ekzotermik	140-165	N ₂ , H ₂ O
5-feniltetrazol	5-PT	Ekzotermik	240-250	N ₂
p-Toluensülfonil-semikarbazid	TSS	Ekzotermik	215-235	N ₂ , CO ₂
p-Toluensülfonil-hidrazid	TSH	Ekzotermik	110-140	N ₂ , H ₂ O
Sodyum bikarbonat	Bicab	Endotermik	120-150	CO ₂ , H ₂ O
Sitrik asit	-	Endotermik	90-120	CO ₂ , H ₂ O

1.9.1 Ekzotermik ajanlar

Ekzotermik KKA'lar, bozunma reaksiyonları süresince ısı üreten, bozunma ürünü olarak yüksek hacimde azot ve/veya amonyak gazı oluşturan KKA türleridir. Ekzotermik KKA'ların bozunma reaksiyonları Denklem 1.7'de verilmiştir [56]. En yaygın kullanılan ekzotermik KKA türleri azo ve diazo bileşenleri, N-Nitrozo bileşenleri, hidrazidler, tetrazoller ve karbazidlerdir [40, 59].



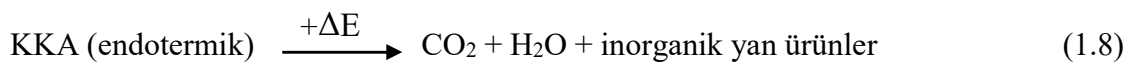
$\text{H}_2\text{N-OC-N=N-CO-N}_2\text{H}$ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$) yapısal formülüne sahip sarı-turuncu renkli bir toz olan azodikarbonamid tüm KKA'lar içerisinde yaklaşık %90'lık bir kullanım oranı ile en yaygın kullanılan KKA olup genellikle ADC, AZ, ACZ veya ABFA olarak adlandırılmaktadır. 200-210°C aralığında bozunan ve yaklaşık 220 cm³/g gaz verimi olan azodikarbonamid oldukça zararsızdır ve köpük oluşumunda sistemden ayrılan ürünleri daha tehlikesizdir. Azodikarbonamidin bozunması sonucu katı atıklar ile hacimsel olarak %62 oranında azot (N₂), %35 oranında karbon monoksit (CO), %3 oranında ise CO₂ ve amonyak (NH₃) oluşmaktadır [40]. ADC; PVC, PE, PP, ABS gibi bir çok polimer ile kullanılabilir [60].

Diğer önemli ekzotermik KKA'lar, OBSH, 5-PT ve TSS'dir [43, 61]. OBSH, düşük sıcaklık uygulamaları için en çok tercih edilen KKA'lardan olup alçak yoğunluklu polietilen (LDPE), etilen vinil asetat (EVA), polivinil klorür (PVC), epoksiler, fenoller ve özellikle kauçukların köpüklendirilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [62, 63].

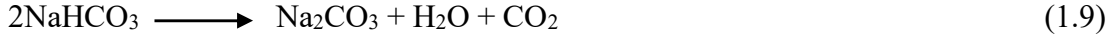
Son yıllarda mühendislik plastiklerinin artan kullanımları ile bu malzemelerin proses sıcaklıklarına uygun daha yüksek bozunma sıcaklıklarına sahip köpürtücü ajan ihtiyacı da artmıştır. Yaklaşık 250°C civarında bir bozunma sıcaklığına sahip beyaz kristal bir toz olan 5-PT sahip olduğu yüksek bozunma sıcaklığı ile PC, ABS, termoplastik polyester ve diğer yüksek sıcaklığa dirençli plastikler ile kullanılmaktadır [60].

1.9.2 Endotermik ajanlar

Bozunma reaksiyonları sırasında ısı ihtiyacı olan endotermik kimyasal köpürme ajanlarından (Denklem 1.8) en yaygın kullanılanları sodyum karbonatlar ve bikarbonatlar ile sitrik asit karışımlarıdır [59, 64].



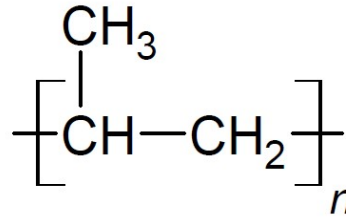
Sodyum bikarbonat (NaHCO_3) yaklaşık 160°C 'de bozunmaya başlarken sitrik asitin bozunma sıcaklığı 210°C civarındadır. Farklı sıcaklık aralığında çalışan KKA'lar bu iki bileşenin farklı oranlarda karıştırılması ile elde edilebilmektedir [65]. Bu tür KKA'ların bozunma ürünlerinden biri su olduğundan, eğer köpürtülmesi hedeflenen polimer suya ya da neme duyarlı ise (polikarbonatlar ya da polyesterler), ortamda su oluşumu gerçekleştirmeyen KKA kullanımı gerekmektedir. NaHCO_3 'ın bozunma reaksiyonu Denklem 1.9'da, sitrik asitin bozunma reaksiyonu ise Denklem 1.10'da verilmiştir.



1.10 Polipropilen Esaslı Köpük Kompozit Malzemeler

1.10.1 Polipropilen

Polipropilen, propilen monomerlerinin çok uzun polimer zincirleri oluşturacak şekilde polimerize edilmesiyle üretilen termoplastik bir malzemedir (Şekil 1.7).



Şekil 1.7 : Polipropilen polimerinin yapısal gösterimi.

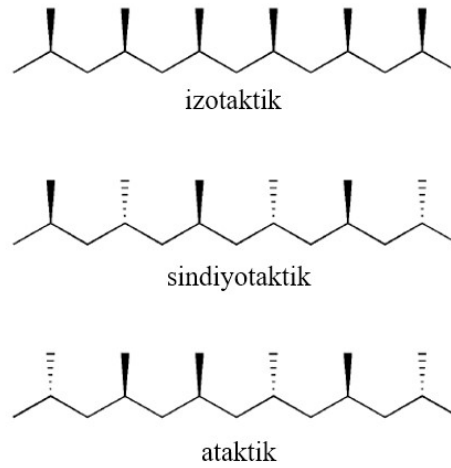
Propilen monomerlerinden PP sentezi için çeşitli yöntemler mevcut olsa da en yaygın kullanılan yöntem kristalleşebilir PP zincirleri üretebilen katalizörlerle gerçekleştirilmektedir. Bunun sonucunda da gelişmiş fiziksel, mekanik ve termal özelliklere sahip “izotaktik” yarı-kristal PP üretimi gerçekleşmiş olur. Yarı-kristal PP üretiminin bir yan ürünü olarak daha düşük hacimlerde üretilen ve son derece zayıf mekanik ve termal özelliklere sahip olan kristalize edilemeyen “ataktik” PP ise daha çok yapıştırıcılarda, sızdırmazlık ürünlerinde kullanılan yumuşak ve yapışkan bir malzemedir [26].

PP, α , β ve γ olmak üzere en az üç kristal formu olan polimorfik bir malzemedir. Ticari olarak kullanılan PP sınıfı, normal termal koşullar altında öncelikli olarak α -kristal formunda kristalleşmektedir. α -kristal formu ile karşılaştırıldığında gelişmiş darbe mukavemeti gibi bir

çok özelliğe sahip olan β -kristal formu ise çekirdekleştirici ajanların kullanımı ile elde edilebilmektedir [66].

Yarı-kristal PP, hem kristal hem de amorf fazlar içeren termoplastik bir ürün olup bu fazların miktarları polimer zincirlerinin yapısal ve stereokimyasal özellikleri ile polimer matrisinin nihai ürüne dönüştürüldüğü enjeksiyon, ekstrüzyon, termoform gibi proseslerin koşullarına bağlıdır. PP oda sıcaklığında son derece gelişmiş fiziksel, mekanik ve termal özelliklere sahip olup yoğunluğu düşük, sertliği yüksek, erime noktası yüksek ve darbe dayanımı gelişmiş bir polimerdir. PP'nin sahip olduğu bu genel özellikler zincir düzenliliği (taktikliği), dağılımı ya da uzunluğu değiştirilerek, polimer zincirine etilen gibi bir ko-monomer ya da darbe dayanımı arttırıcı gibi bir katkı eklenerek değiştirilebilmektedir [66].

Polipropilen, ana zincirde yer alan metil gruplarının oryantasyonuna bağlı olarak izotaktik, sindiyotaktik veya ataktik olabilmektedir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8 : İzotaktik, sindiyotaktik ve ataktik PP yapıları [67].

Ticari olarak en yaygın kullanılan izotaktik polipropilende ana zincirdeki metil gruplarının tümü aynı konfigürasyonda olup polimer zincirinin aynı tarafında yer aldığından PP'nin yüksek bir kristallik derecesine sahip olmasını sağlamaktadır. Sindiyotaktik PP'de metil grupları polimer zincirine zıt şekilde bağlanırken ataktik PP'de rastgele bir dizilişe sahiptir. Çoğu polimer az miktarda ataktik içeriği ile birlikte ağırlıklı olarak izotaktik olup sindiyotaktik PP üretimi ticari olarak metaloson katalizörleri ile gerçekleştirilebilmektedir [68]. Ataktik PP'nin zayıf mekanik özellikleri ve sindiyotaktik PP'nin üretimindeki zorluklar nedeniyle, izotaktik PP endüstriyel uygulamalarda en yaygın şekilde kullanılan PP türüdür [69].

Yarı-kristal katı formda sadece propilen monomeri içeren ve büyük ölçüde izotaktik yapıda olan polipropilen, homopolimer PP (HPP) olarak adlandırılırken, PP zincirlerinde yaklaşık %1-8 aralığında etilen gibi bir ko-monomer bulunması durumunda PP rastgele kopolimer (random copolymer-RCP) olarak adlandırılmaktadır. %45-65 etilen içeriğine sahip karışık bir RCP fazı içeren HPP ise darbe dayanımlı kopolimer (impact copolymer-ICP) olarak isimlendirilmektedir. HPP, ticari olarak en yaygın kullanılan PP türüdür [70].

Çizelge 1.5 : PP polimerinin sahip olduğu avantaj ve dezavantajlar [71].

Avantajlar	Dezavantajlar
Kolay işlenirler.	UV ışınlarından etkilenirler.
Gelişmiş darbe dayanımları vardır.	Yanıcıdır, sadece belirli türleri gecikmiş yanma özelliği gösterir.
Yüksek sertliğe sahiptirler.	Bağ yapmaları zordur.
Homopolimer PP türlerinin gıda temaslari kabul edilebilirdir.	Düşük sıcaklıkta darbe dayanımları zayıftır.

Polimer endüstrisinde yaygın olarak kullanılan polimerlerin başında gelen PP sahip olduğu gelişmiş özelliklerin yanında uygun fiyatlı olması ile birlikte enjeksiyon, ekstrüzyon, şişirerek kalıplama ve termoform gibi bir çok proses ile işleme kolaylığına da sahip olduğundan otomotiv, ambalaj, inşaat, yapı, ulaşım, beyaz eşya gibi bir çok sektörde kullanım alanı bulmaktadır [68].

1.10.2 Polipropilen esaslı kompozit malzemeler

Polipropilen, düşük yoğunluğu, uygun fiyatı, gelişmiş kimyasal ve nem direnci, fiziksel, termal ve mekanik özellikleri ile otomotiv, ambalaj ve beyaz eşya uygulamalarında yaygın olarak kullanılan ticari plastiklerin başında gelmektedir [72]. Bununla birlikte özellikle düşük sıcaklıktaki zayıf darbe tokluğu PP'nin kullanımını gelişmiş darbe özelliklerinin gerekli olduğu uygulamalarda sınırlandırmaktadır. Bu amaçla PP'nin elastomerler ve olefinik kopolimerler ile karışımlarının hazırlanarak kullanılması geleneksel çözüm yollarından biri olmuştur [73]. Polimer karışımların hazırlanarak kompozit malzemelerin üretilmesi mevcut polimerlerin bazı temel özelliklerini değiştirerek daha yüksek performanslı malzemeler geliştirilmesi amacıyla endüstriyel olarak kullanılan önemli bir uygulamadır. Son yıllarda özellikle otomotiv sektöründe kullanımları artarak tampon, torpido, destek parçaları, iç ve dış kaplamalar gibi bir

çok parçada kullanabilen PP'nin özelliklerinin daha da geliştirilmesi amacıyla PP esaslı kompozit malzemelerin üretilerek özelliklerinin ve kullanımlarının araştırılması önemli bir çalışma alanı olmuştur [67]. Bu amaçla PP'nin termoplastikler, termosetler ve elastomerler ile hazırlanan karışımları ile gerçekleştirilen çalışmalar yıllardır üzerinde çalışılan önemli bir konu olmuştur.

1.10.2.1 PP/Termoplastik karışımları

PP'nin diğer termoplastik malzemeler ile birlikte kullanılması, karışımdaki her iki polimerin de avantajlarının ve gelişmiş özelliklerinin değerlendirilip istenen özellikler doğrultusunda bir kompozit malzeme geliştirilmesi amacıyla gerçekleşmektedir. Bu amaçla literatürde PP/PA, PP/PC, PP/PE, PP/polistiren (PS), PP/poli(metil metakrilat) (PMMA), PP /poli(etilen tereftalat) (PET) gibi farklı termoplastik malzemelerin kullanıldığı çalışmaların örnekleri bulunmaktadır [67].

PP/PA karışımlarında, PP kompozit malzemeye kolay işlenebilirlik ve neme karşı dayanım sağlarken PA'nın mekanik ve termal özelliklere katkıda bulunduğu, boyanabilirlik ve bariyer özelliklerinde iyileşme sağladığı gözlenmiştir [74]. PP/PS karışımlarında PP'nin rijitliğinin arttığı, PS'nin tokluğunun ve kimyasal dayanımının geliştirildiği gözlenmiştir [75]. PP/PET karışımlarında ise PET'in gazlara karşı daha düşük olan geçirgenliği ile PP'nin suya karşı olan düşük geçirgenliği birbirini tamamlamakta, bu iki polimerin birlikte kullanımı çözücülere, kimyasallara ve havaya karşı direnç sağladığından özellikle ambalaj sektöründeki uygulamalarda önemli bir avantaj sağlanmaktadır [76].

1.10.2.2 PP/Termoset karışımları

PP ile birlikte kullanılabilecek doymamış polyester ya da epoksi gibi reçineler ile hazırlanan karışımlarda çapraz bağlanmanın dinamik bir vulkanizasyon prosesi ile karıştırma sırasında erimiş PP fazı içerisinde gerçekleşebildiği ve bu reçinelerin özellikle çeşitli uyumlaştırıcı ajanların kullanımı ile PP'nin özelliklerini geliştirdiği belirlenmiştir [67].

PP ve düşük moleküler ağırlıklı çapraz bağlanabilir doymamış polyester reçinenin peroksit esaslı serbest radikal başlatıcı ile hazırlanan karışımlarının özellikleri incelendiğinde düşük viskoziteye sahip PP matrisine çapraz bağlanmış doymamış polyester içeren homojen dağılıma sahip bir morfoloji elde edildiği belirlenmiştir. Bu karışımlarda çapraz bağlanma karışımın özellikleri üzerinde etkili olduğundan karıştırma süresi ve oranı gibi proses parametreleri, proses verimi ve nihai karışımın özellikleri üzerinde doğrudan etkilidir [77].

PP ve epoksi karışımları incelendiğinde ise PP matrisi içerisinde homojen şekilde dağılarak çapraz bağlanmış epoksi reçine içeren karışımların elde edildiği ve dinamik bir vulkanizasyon prosesinin gerçekleştiği gözlenmiştir. PP ve epoksi reçine içeren karışımlarda uyumlaştırıcı ajan olarak maleik anhidrit aşılanmış PP (PP-g-MA) kullanımı ile iki faz arasındaki uyumun daha da arttığı, matris içerisindeki parçacık dağılımının daha homojen ve küçük alanlara sahip olduğu belirlenmiştir [78].

1.10.2.3 PP/Termoplastik elastomer karışımları

PP/termoplastik elastomer (TPE) karışımları termoplastik olefinler (TPO) ve termoplastik vulkanizatlar (TPV) olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. TPO'lar genel olarak vulkanize olmayan malzeme grubu iken TPV'ler elastomer fazın vulkanizasyonunun plastik ve kauçuk malzemenin karışımı sırasında eriyik fazda gerçekleştiği malzeme grubudur [67].

PP matrise EVA, etilen propilen dien monomer (EPDM) ve stiren bütadien stiren (SBS) elastomerleri eklendiğinde mekanik özelliklerin iyileştiği, darbe dayanımı değerlerinde %3-15 aralığında artış olduğu gözlenmiştir [79]. EVA, EPDM ve SBS ile kıyaslandığında PP ile daha iyi bir ara yüzey uyumu sergilemesi ve daha esnek özellikte olması sebebiyle karışıma daha yüksek tokluk değeri katmaktadır.

EPDM ve PP karışımlarında sülfonatlaştırılmış EPDM, maleikleştirilmiş EPDM, maleikleştirilmiş PP, akrilatlaştırılmış PP gibi uyumlaştırıcı ajanların kullanımı ile hazırlanan TPE kompozit malzemelerde maksimum stres, kopma uzaması, elastisite modülü ve gerilim değerleri gibi mekanik analiz sonuçlarında gelişmiş özellikler gözlenmiştir [80]. Kloropren kauçuk (CR) ve PP ile polistiren-bütadien kauçuk (SBR) karışımlarında da benzer sonuçlar elde edilirken karışımdaki CR oranı arttıkça kopma uzaması değerlerinin arttığı belirlenmiş, SBR/PP karışımlarında özellikle maleikleştirilmiş PP varlığında darbe dayanımı ve elastisite modülü değerlerinin dikkat çekici şekilde arttığı bulunmuştur [80, 81].

1.10.3 Polipropilen esaslı köpük kompozit malzemeler

Termoplastik esaslı köpük malzemeler, sahip oldukları düşük yoğunlukları, gelişmiş dayanım/ağırlık oranları, yalıtım yetenekleri ve darbe dayanımları sebebiyle otomotiv, ulaşım, inşaat, mobilya gibi bir çok endüstriyel alanda kullanılmaya başlandığından bu sektörlerde yaygın şekilde kullanılan polipropilenin köpürtülmesi ile ilgili çalışmalar da önemli bir çalışma konusu olmuştur. PP esaslı köpük malzemeler özellikle polietilen esaslı köpük malzemelerden daha yüksek mukavemet ve polistiren esaslı köpük malzemelerden daha iyi darbe mukavemeti

gösterirken, kimyasallara ve çözücülere karşı daha dirençlidirler [68, 82]. Üstün özelliklerinden dolayı endüstriyel uygulamalarda avantajlar sağlayan PP esaslı köpük malzemeler özellikle hafiflikleri ile CO₂ emisyonu sınırlamaları ve yakıt verimliliği açılarından farklı malzeme grupları ile ilgili çalışmaların önem kazandığı otomotiv endüstrisi için de dikkat çekici bir konu olmuştur.

Ancak PP'nin sahip olduğu lineer hidrokarbon yapısı düşük erime mukavemetine ve düşük viskoelastisiteye neden olduğundan bu yapı yüksek performanslı bir köpük malzeme üretimi için çok elverişli olmamaktadır. Köpürme sırasında çekirdekleştirilmiş hücrelerin korunmasında zorluklar yaşanmakta, hücrelerin çökmesi ve birleşmesi meydana gelmekte ve bu durum zayıf mekanik özelliklere sahip köpük yapıların elde edilmesine neden olmaktadır [83-85]. Bu sebeple PP esaslı köpük malzemelerin hücre yapılarının iyileştirilerek mekanik özelliklerin geliştirilmesinde farklı polimerler ve katkı malzemeleri ile kompozit yapıların geliştirilmesi üzerine pek çok çalışma yapılmıştır.

PP'nin eriyik mukavemetini arttırmanın bilinen yollarından biri çapraz bağlanma eğiliminin arttırılması olup PP reçinelerinin çapraz bağlanması ile köpük yapıdaki hacimsel genleşmenin arttığı, boşluk yapılarının daha düzenli bir şekilde oluştuğu ve ısıyla şekillenebilirliğin önemli ölçüde iyileştiği belirlenmiştir [86]. PP ile trimetakrilatın çapraz bağlanmak suretiyle oluşturdukları kompozit yapının köpürme performansı incelendiğinde yoğunluğun azaldığı, tek tip ve homojen bir hücre yapısının elde edildiği, uzama değerlerinin arttığı gözlenmiştir [69]. Ancak oluşan çapraz bağlar sebebiyle nihai ürünün geri dönüştürülebilirliğinin mümkün olmaması nedeniyle alternatif kompozit yapıların geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır.

Son dönemlerde birbirleri ile karışmayan poliolefin karışımlarının köpürtülmesi çalışmalarında önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. PP ile yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) içeren kompozit yapının CO₂ varlığında fiziksel olarak köpürtülmesi sonucu elde edilen köpük kompozit malzemenin saf polimerlerden daha kolay köpürdüğü, bu durumun birbiri ile karışmayan iki polimerin ara yüzeyinde meydana gelen heterojen çekirdeklenmeden kaynaklı olabileceği ifade edilmiştir [87]. Saf HDPE ve PP polimerlerinin kristal yapılarındaki farklılıklar nedeniyle karışımlarında faz ayrımının oluştuğu optik görüntüler ile belirlenirken, HDPE/PP karışımlarının sahip oldukları düşük aktivasyon enerjilerinin ve zayıf ara yüzey etkileşimlerinin çekirdeklenmenin başlamasını ve hücre oluşumunu kolaylaştırdığı belirtilmiştir. Proses şartlarının optimizasyonu sonucu 175°C sıcaklık ve 30 s süre en uygun parametreler olarak belirlenirken, HDPE oranı yüksek olan karışımlarda matrisin daha yumuşak yapıda olmasının bir sonucu olarak hücre birleşmelerinin gerçekleştiği, 50:50 ya da 30:70 HDPE/PP oranlarında

matrisin sertliği ve viskozitesi daha uygun olduğundan daha uygun köpük yapıların elde edildiği ifade edilmiştir. Darbe dayanımı performansının oluşan köpük yapının hücre boyutu ve köpük dağılımı ile doğrudan bir ilişkinin olduğu ifade edilmiş, daha yüksek sıcaklık ve süre ile daha gelişmiş bir köpük yapının elde edilebildiği matrislerde darbe dayanımı performansının artış gösterdiği bildirilmiştir [87].

PP/HDPE polimer karışımlarının azodikarbonamid varlığında kimyasal olarak köpürtölmesi sonucu oluşan köpük yapının özellikleri incelendiğinde son derece küçük boyutlara sahip homojen dağılmış bir köpük yapının oluştuğu, bu durumun ana matris içerisinde yer alan ikinci bir polimer fazının köpük yapı oluşumunda çekirdeklenme bölgesi olarak davranması ile ilgili olduğu ifade edilmiştir [88]. Yoğunluk değerlerinde %50 oranında azalma gözlenirken çekme dayanımı değerlerinin karışımdaki HDPE oranı arttıķa azaldığı, köpük kompozit yapıların çekme dayanımı değerlerinin köpüksüz karışımlara kıyasla %59,7-67,1 oranlarında daha düşük bulunduğu belirlenmiştir. Genel olarak saf polimerlerin köpük yapılarının mekanik değerleri daha yüksek bulunurken farklı morfolojilere ve yoğunluklara sahip polimer karışımlarının köpük yapılarının daha kırılgan davranış sergiledikleri, kopma uzaması ve darbe dayanımı değerlerinin düştöğü ifade edilmiştir [88].

PP'nin TPO'ler ile olan karışımlarının köpürme davranışları incelendiğinde ise PP matrisine TPO ilavesinin esasen morfolojik yapıyı ve ara yüzey gerilimini önemli ölçüde değiştirmediği ancak yüksek TPO oranlarında elastikiyeti artan matrisin de etkisiyle daha yavaş hücre büyüme oranlarının ve hücre çökmelerinden kaynaklanan daha düşük hücre yoğunluklarının elde edildiği tespit edilmiş, hücre bütönlüğünün korunabildiği en yüksek poliolefin elastomer (POE) oranı %30 olarak belirlenmiştir. Köpük yapıların mekanik davranışları incelendiğinde PP matrisine POE ilavesi ile hazırlanan köpük yapıların elastikiyet modölü değerlerinin belirgin oranda düştöğü, kopma uzaması değerlerinin ise önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir [69].

PP/politetrafloroetilen (PTFE) karışımlarının geleneksel enjeksiyon prosesi ve kalıp-aķma enjeksiyon prosesi ile hazırlanan nano-köpük yapılarında PP köpük yapılara kıyasla önemli ölçüde geliştirilmiş mekanik özellikler sergilendiği, hatta mukavemet ve süneklik değerlerinin köpüksüz PP'den bile daha yüksek bulunduğu belirtilmiştir. Nano gözenek yapısına sahip nano-köpüklerin darbe mukavemeti değerlerinin normal köpüğe göre %700, köpüksüz PP'ye göre %200 daha yüksek bulunduğu ifade edilmiştir [89].

PP esaslı kompozit malzemelerin köpürtölmesinde sodyum bikarbonat ve sitrik asit ile azodikarbonamid kimyasal köpürtme ajanları kullanılabilmektedir. Farklı KKA'lar ile elde

edilen köpük kompozit malzemelerin yoğunluk değerleri birbirlerine yakın bulunmakta, KKA'nın kullanım oranının ve oluşan hücre yapısının yoğunluk değerleri ve mekanik özellikleri konusunda belirleyici parametre olduğu ifade edilmektedir [26, 89, 90].

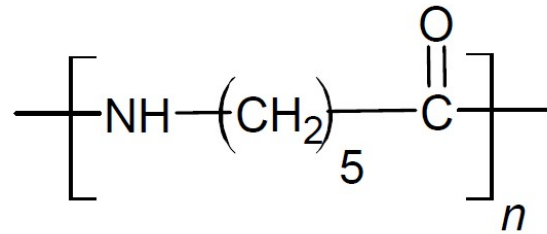
1.11 Poliamid 6 Esaslı Köpük Kompozit Malzemeler

1.11.1 Poliamid 6

Poliamidler (PA) ana zincirinde tekrarlayan amid grupları içeren, üstün mekanik özellikleri, termal ve kimyasal dayanımları ile mühendislik plastikleri arasında yaygın olarak kullanılan termoplastiklerdir [91].

PA ilk polikondenzasyon polimerlerinden olup halka açılması polimerizasyonunun yanı sıra kondenzasyon polimerizasyonu ile üretilmektedir. Kaprolaktam, diamin, dikarboksilik asit gibi monomerlerden üretilen poliamidler alifatik ya da aromatik yapıya sahip olabilmektedir. Alifatik poliamidler genellikle nem çeken higroskopik özellikte olup, monomer yapısına aromatik halka eklenmesi ile PA'nın sahip olduğu bu özellik azaltılabilmektedir. PA polimerleri için su önemli bir safsızlık olup yapısında su ihtiva eden PA'ler için üretim proseslerinde problemler yaşanmaktadır. PA polimerleri Nylon olarak da isimlendirilmekte, ardından gelen sayı karbon atomlarının sayısını ifade etmektedir [92].

Nylon 6 olarak da bilinen Poliamid 6 (PA6), genel olarak kaprolaktamdan halka açılma polimerizasyonu ile üretilen, monomer yapısında altı adet karbon atomu içeren bir poliamid türüdür [93].



Şekil 1.9 : Poliamid 6 polimerinin yapısal gösterimi.

Moleküler ağırlığı ve yapısı nedeniyle darbe dayanımı yüksek, sert ve tok olan PA6 sağlamlığı, gelişmiş mekanik dayanımı, yorulma ve sürtünme mukavemeti ile pirinç, bronz, çelik ile ikame edilebilmekte, mekaniksel dayanımın yüksek olması gereken bir çok uygulamada tercih edilmektedir. Düşük ve normal kayma hızlarında ve toz, kum gibi aşındırıcı içeren ortamlarda PA6'nın çalışma ömrü çelikten 2-10 kat daha fazladır [93]. Ortam sıcaklığı ve nem

oranı PA6 özelliklerine önemli ölçüde etki ettiğinden nihai ürünlerin mekanik özellikleri de sıcaklık ve nem parametrelerinden etkilenmektedir. Sıcaklık artışı ile elastisite modülünde gözle görülür bir azalma olan PA6, cam elyaf katkılı karışımlarının kullanımı ile daha yüksek sıcaklıklarda gelişmiş mekanik davranışlar sergilemeye devam edebilmektedir [93].

PA6, diğer polimerlere göre yüksek bir erime noktasına sahip olup yaklaşık 220-225°C’de erime davranışı göstermekte, camsı geçiş sıcaklığı ise 57-60°C olarak bilinmektedir. Yüksek ısıl dayanımları ve termal kararlılıkları ile mekanik özelliklerin yanında ısıl olarak da dirençli davranmaktadırlar. Alkol, hidrokarbon, ester, keton, yağ ve bazlara direnci yüksek olan PA6’nın kuvvetli asitlere karşı direnci zayıftır [94].

Otomotiv, tekstil, ulaşım, inşaat, beyaz eşya, elektrik ve elektronik gibi bir çok sektörde uygun maliyetli, yüksek mukavemetli, rijit ve kararlı özellikler gerektiğinde yaygın olarak kullanılan ve problemsiz işleme kolaylığı sağlayan, hem enjeksiyon ile kalıplanabilen hem de ekstrüde edilebilen PA6 boyutsal kararsızlığa neden olabilecek nem tutma özelliğine dikkat edilip gerekli önlemler alındığı durumlarda sahip olduğu avantajlar ile mükemmel özelliklere sahip ürünlerin üretilmesi olanağını sunmaktadır [94]. Otomotiv sektöründe dişliler, burçlar, emme manifoldları, soğutma vantilatörleri, turbo hava kanalları, yağ karterleri, darbeye duyarlı motor kapakları ve kaput altı parçaları ile kapı kolları gibi hareketli parçalarda; beyaz eşya sektöründe ürünlerin kontrol modüllerinde; elektrik-elektronik sektöründe fotovoltaiik konektörler ve devre kesici pimlerde, tekstil ve medikal tekstil uygulamalarında pek çok ip, lif ve dokuma giyim eşyalarının üretiminde, tıpta cerrahi dikiş ipliklerinde, müzik endüstrisinde gitar, keman, viyola ve çello gibi akustik ve geleneksel enstrümanların tellerinin üretimlerinde kullanılmaktadır [94-96].

1.11.2 Poliamid 6 esaslı kompozit malzemeler

PA6, üstün mekanik ve termal özellikleri, yüksek darbe dayanımı ve işlenebilirliği nedeniyle çeşitli mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmakta ancak higroskopik özelliği sebebiyle neme karşı duyarlılığı ve çentik hassasiyeti nedeniyle kullanımının kısıtlandığı alanlar bulunmaktadır [25, 97, 98]. Polimerlerin kendi başlarına sahip olduğu özelliklerin yetersiz kaldığı durumlarda polimer karışımlarının hazırlanarak geliştirilmesi istenen özelliklerin iyileştirilmesine yönelik kompozit malzemelerin geliştirilmesi yaygın olarak başvurulmuş bir yöntemdir.

PA6’nın dezavantajlarının üstesinden gelmek için de başka polimerler ile hazırlanan PA6 esaslı kompozit malzemeler üretilmiş ve özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla PP, PC, ABS, EPDM

gibi çeşitli polimerler ile karışımları hazırlanmıştır [99, 100]. PA6 esaslı kompozit malzemeler üç alt başlıkta incelenebilmektedir.

1.11.2.1 PA6/Poliolefin karışımları

PA6'nın nem tutma özelliğini azaltmak, maliyeti düşürmek ve proses edilebilirliği daha da iyileştirmek amacıyla hazırlanan PA6/poliolefin karışımlarında PA6 ve poliolefinler birbirleri ile karışmayan uyumsuz polimerler olduklarından karışımların mekanik değerlerinde düşüş gerçekleşmektedir. PA6 ile poliolefinleri uyumlu hale getirmek, geliştirilmesi istenen özellikler iyileştirilirken mekanik değerlerdeki düşüşü de minimize etmek amacıyla uygun tür ve orandaki uyumlaştırıcı ajanların kullanılmasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. PA6 ile birlikte kullanılarak karışımları hazırlanan poliolefinler arasında PP, PE, HDPE, LDPE ve lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) bulunmaktadır [27].

PA6/PP karışımlarında, uyumlaştırıcı ajan olarak yaygın olarak maleik anhidrit (MA) aşılansız PP, stiren-etilen-bütillen-stiren (SEBS) ve etilen-propilen kauçuğu (EPR) kullanılmakta, uyumlaştırıcı ajanın türüne ve kullanım oranına göre değişen sonuçlar elde edilmektedir. Genel olarak uyumlaştırıcı ajan kullanımı ile elastisite modülü ve çekme dayanımı değerlerinde artış gözlenirken, kauçuk esaslı uyumlaştırıcı ajan kullanımlarında darbe dayanımı değerlerinde de dikkat çekici iyileşmeler meydana gelmiştir [100-102].

PA6/PE karışımlarında ise uyumlaştırıcı ajan olarak MA aşılansız PE (PE-g-MA), asetik asit aşılansız PE (PE-g-AcA), etil-metakrilat-glisidil metakrilat (EMA-GMA), MA aşılansız EPDM (EPDM-g-MA), asetik asit aşılansız LDPE (LDPE-g-AcA) kullanılmaktadır. PA6/LDPE karışımları için LDPE-g-AcA'nın matris içerisinde oluşturduğu ağ yapı ile daha yüksek mekanik özellikler sağlanırken, PA6/HDPE karışımları için PE-g-MA ve EMA-GMA iyileştirilmiş tokluk özellikleri ile en iyi uyumlaştırıcılar olarak değerlendirilmektedirler [103, 104]. PA6/LLDPE karışımları için de LLDPE-g-MA kullanımının darbe dayanımı ve çekme dayanımı özelliklerini iyileştirdiği belirlenmiştir [105, 106].

1.11.2.2 PA6/Etilen esaslı termoplastik ve elastomer karışımlar

PA6 ile birlikte kullanılarak karışımları hazırlanan etilen esaslı termoplastik polimerler etilen vinil alkol (EVOH) ve etilen akrilik asit (EAA); etilen esaslı elastomerler ise EVA, etilen bütillen akrilat (EBA) ve etilen propilen kauçuğudur (EPR). Farklı oranlarda hazırlanan PA6/EVOH karışımlarının özellikleri incelendiğinde özellikle 50:50 oranlarında hazırlanan karışımların en yüksek çekme dayanımı değerine sahip olduğu, bu durumun iki polimerin de sahip olduğu hidroksil gruplarının etkileşimlerinin mekanik özellikler üzerindeki etkisi ile

alakalı olduğu belirtilmiştir [107]. PA6/EAA karışımlarında asetik asit gruplarının uyumlaştırıcı ajan gibi davrandığı, artan EAA içeriği ile mekanik değerlerde de iyileşme olduğu ifade edilmiştir [108].

PA6/EVA karışımlarında polimerler arası uyumsuzluk nedeniyle MA aşılınmış EVA (EVA-g-MA) ilavesi ile çalışmalar gerçekleştirilmiş, %0-6 oranlarında kullanılan MA ile hazırlanan karışımlarda MA kullanımı ile mekanik değerlerin iyileştiği, en uygun uyumlaştırıcı ajan kullanım oranının ise %2 olarak belirlendiği tespit edilmiştir [109]. PA6/EBA karışımlarında da MA aşılınmış EBA (EBA-g-MA) kullanımı ile çekme dayanımı ve çatlak yayılma direncinin iyileştiği ifade edilmiştir [109, 110]. PA6/EPR karışımları için ise diğer etilen esaslı elastomerlerde olduğu gibi uyumlaştırıcı ajan kullanımı ile mekanik değerlerde iyileşme kaydedilmiştir [111, 112].

1.11.2.3 PA6/Elastomer karışımları

Elastomerlerin sahip oldukları yüksek tokluk ve yüksek kopma uzaması özelliklerinin PA6 polimerine katkı sağlaması ve özellikle düşük sıcaklık tokluğu davranışının geliştirilmesi amacıyla SEBS, TPV ve polisülfon (PSU) kullanıldığı karışımlar hazırlanarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir [27].

PA6/SEBS karışımlarında özellikle MA aşılınmış ikincil bir SEBS-g-MA fazının da kullanımı ile darbe dayanımı özelliklerinin dikkat çekici şekilde geliştiği belirtilmiştir [113]. PA6/PSU ve PA6/TPV karışımlarında da benzer şekilde MA kullanımı ile gelişmiş tokluk özelliklerinin elde edildiği ifade edilmiştir [113, 114].

1.11.3 Poliamid 6 esaslı köpük kompozit malzemeler

PA6 köpükler hem PA6'ın sahip olduğu gelişmiş özellikleri hem de köpük yapıların sağlayacağı avantajların birleştiği, üstün özellikleri nedeniyle son yıllarda bir çok farklı alanda kullanılmaya başlanmış, ilgi çekici bir malzeme sınıfıdır. PA6 polimerinin başarılı şekilde köpürtülmesi ile malzemenin sahip olduğu mekanik özellikler korunurken daha yüksek darbe dayanımı, tokluk, ses ve ısı yalıtımı, enerji adsorpsiyonu gibi spesifik özellikler de elde edilebilmektedir [115-118]. Ancak köpürtme işleminde PA6'nın erime mukavemeti ve viskozitesi oluşan hücre morfolojilerinin korunması için düşük kalabilmekte, bu durum da hücrelerin çökmesine ya da yırtılmasına neden olabilmektedir. Bu nedenle yüksek performanslı ve ideal yapıya sahip PA6 köpüklerin elde edilmesi ve ticarileşmesi detaylı şekilde çalışılması gereken bir konu haline gelmiştir.

PA6 esaslı köpük yapıların elde edilmesinde azodikarbonamid, sodyum bikarbonat ve sitrik asit içeren kimyasal köpürtücü ajanlar en yaygın kullanılan köpürtücü ajan türleridir. PA6'nın köpürme davranışlarının iyileştirilmesi amacıyla epoksi reçineler ile karışımları hazırlandığında başarılı köpük yapıların elde edildiği, oluşan çapraz bağlar sebebiyle erime mukavemetinde artış gözlenen yapıda hücre yapısının iyileştirilirken mekanik özelliklerin de geliştirildiği belirtilmiştir [119].

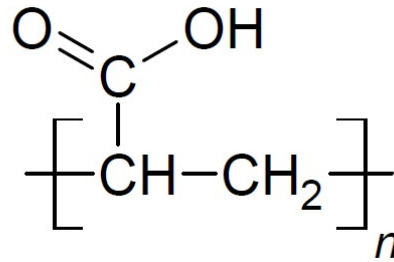
PA6'nın erime mukavemetinin ve viskozitesinin artırılmasına yönelik yapılan çalışmalarda zincir uzatıcı ajanlar ile modifiye edilen PA6'nın aynı zamanda belirli derecede dallanma yeteneği de kazanarak köpürme prosesinde oluşan hücrelerin yırtılmasının ve birleşmesinin azaldığı gözlenmiştir [120].

PA6 esaslı köpüklerin hazırlanmasında, PA6 ile birlikte dolgu maddeleri kullanılarak hazırlanan kompozit yapıların köpürme davranışları ve özellikleri incelendiğinde, dolgu maddesi kullanımı ile PA6'nın köpürme davranışlarının iyileşmesinin yanında yapının mekanik ve termal özelliklerinin de geliştiği belirlenmiştir. PA6 esaslı köpük kompozit yapılarda en sık kullanılan dolgu maddeleri cam elyaf (GF) ve organik olarak modifiye edilmiş montmorillonittir (OMMT) [120]. PA6 matrisine cam elyaf eklenmesi ve cam küreciklerin kullanımı ile hazırlanan köpük yapıların yoğunluk değerinde %15'e varan bir düşüş gözlemlenirken elastisite modülü ve çekme dayanımları değerlerinde %10 oranında artış elde edildiği ifade edilmiştir [120-122]. OMMT içeren köpük yapılarda ise mekanik özelliklerin yanı sıra termal özelliklerde de iyileşme olduğu belirlenmiştir [123]. Matris içerisinde kullanılan dolgu, çekirdeklenmede aktif rol oynadığından kristal yapıların oluşumu da buna bağlı şekilde düzenli şekilde ilerlemekte ve köpüklerin kristal yapısı artmaktadır. Yapılan çalışmada %33 oranında OMMT içeren PA6 esaslı köpük yapının kristalinitesinin %24'ten %61,5'a yükseldiği görülmüştür. Ayrıca karışımda %5 kütle kaybının gerçekleştiği T_5 değeri ile T_{max} maksimum bozunma sıcaklık değerleri sırasıyla 3,5 ve 57,2°C artış göstermiştir. Karışımdaki OMMT oranı %50'nin üzerine çıktığında T_{max} değeri düşmeye başlamış, bunun sebebinin de OMMT'nin baskın faz olmaya başladığı matrisin kristalinitesinin düşmesi ile ilgili olduğu ifade edilmiştir [123].

1.12 Polilaktik Asit Esaslı Köpük Kompozit Malzemeler

1.12.1 Polilaktik asit

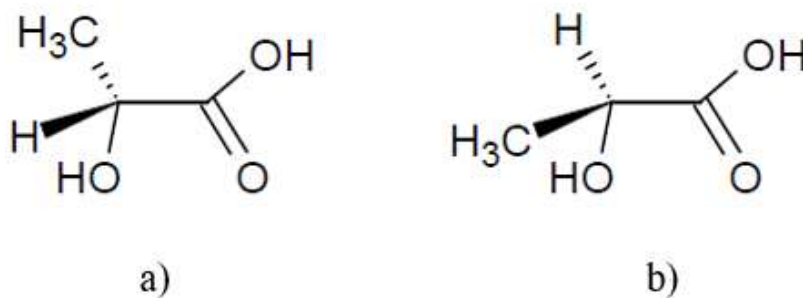
Polilaktik asit ya da polilaktid olarak bilinen PLA (Şekil 1.10), biyobozunur ve biyo esaslı bir alifatik polyester olup mısır şekeri, patates ve şeker kamışı gibi nişasta bakımından zengin %100 yenilenebilir kaynaklardan üretilen bir biyopolimerdir [124].



Şekil 1.10 : Polilaktik asit polimerinin yapısal gösterimi.

İlk başlarda kullanımı bir biyopolimer olarak sadece biyomedikal uygulamalar ile sınırlı kalsa da zamanla çevreye karşı duyarlılığın artması, hem üreticiler hem tüketiciler için yaptırım zorunluluğu olan düzenlemelerin getirilmesi PLA'nın farklı alanlarda da kullanılabilirliğinin değerlendirilmesi üzerine yapılan çalışmaların genişletilmesine sebep olmuş ve PLA zamanla özelliklerinin daha iyi anlaşılması ile farklı sektörlerde de kullanım alanı bulmaya başlamıştır [22, 23].

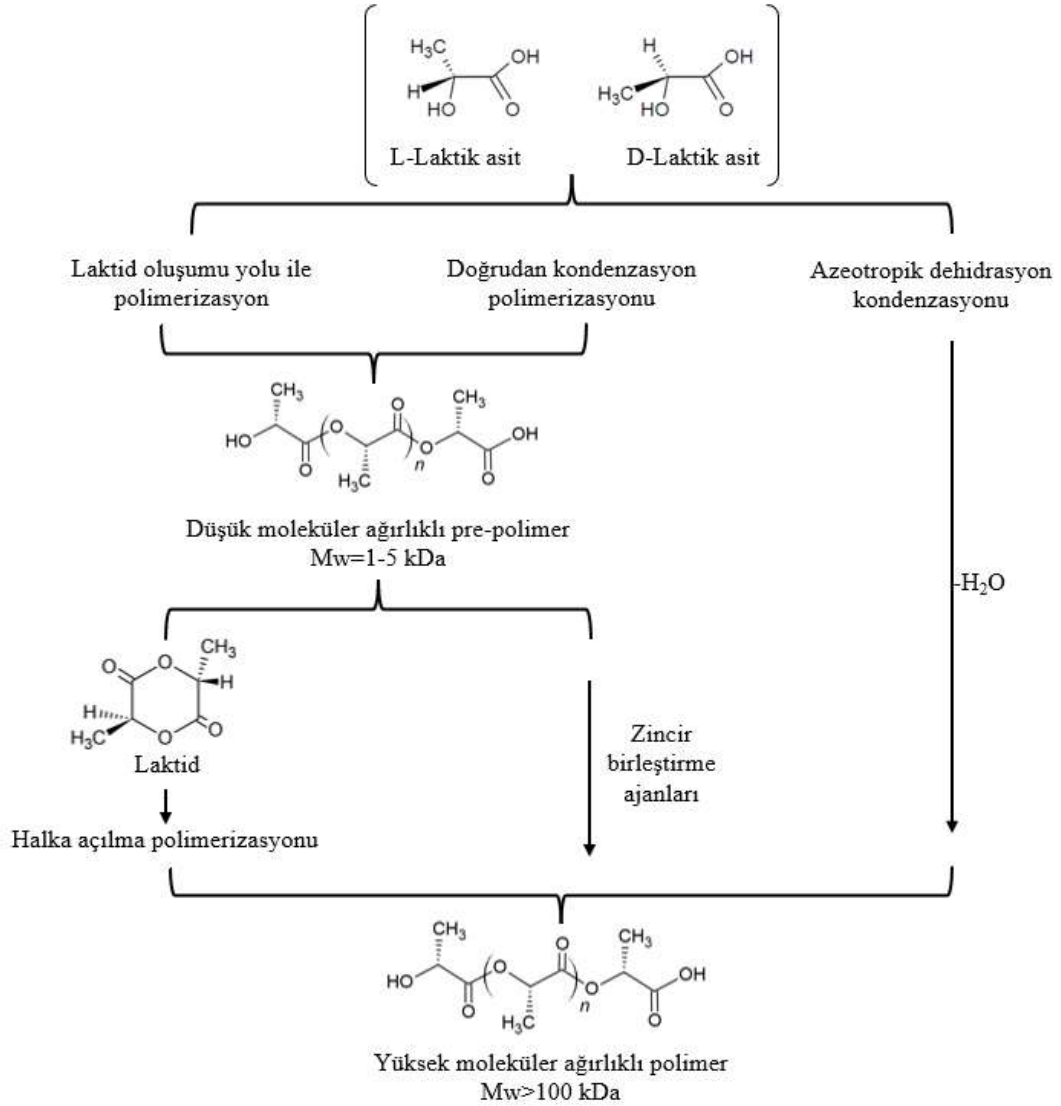
Yüksek moleküler ağırlıklı PLA genellikle polikondenzasyon ve/veya halka açılma polimerizasyonu ile üretilmektedir. PLA'nın en büyük tedarikçilerinden olan NatureWorks firmasının yıllık PLA üretimi yaklaşık 150.000 tondur [125]. 2-hidroksi propiyonik asit olarak da bilinen laktik asit (LA) PLA'nın başlangıç monomeridir ve L-LA ile D-LA olmak üzere iki stereoizomeri bulunmaktadır (Şekil 1.11).



Şekil 1.11 : a) L(+) ve b) D(-) laktik asit yapıları.

LA kullanılarak çeşitli molekül ağırlıklarına sahip PLA yapıları üretilbilse de sadece yüksek moleküler ağırlıklı PLA molekülleri sektörel kullanıma uygun olduğundan bu amaçla yüksek moleküler ağırlıklı PLA üretilmesine yönelik proses çalışmaları geliştirilmiştir (Şekil 1.12). Ticari PLA doğrusal bir homopolimer olmaktan çok, poli(L-laktik asit) (PLLA) ve poli(D-laktik asit)'ten (PDLA) oluşan bir kopolimerdir.

PLA bilinen diğer petrol esaslı polimerler gibi ekstrüzyon, enjeksiyon, eriyik işleme, sıkıştırılmalı kalıplama, şişirerek kalıplama, termoform, film üretimi gibi yöntemlerle istenen amaç doğrultusunda proses edilebilmektedir. Bu farklı proses yöntemlerinin sınırlamaları yüksek proses sıcaklıklarında PLA yapısında gözlenebilecek bozunmalar, düşük proses sıcaklıklarında ise homojen yapı elde edilebilmesinde yaşanacak sıkıntılardır. Ancak PLA'nın reolojik ve viskoelastik özellikleri iyi anlaşıldığı takdirde proses parametreleri uygun şekilde optimize edilebilmektedir [126].



Şekil 1.12 : Yüksek moleküler ağırlıklı PLA üretim prosesleri [127].

PLA'nın özellikleri incelenecek olursa yüksek modül, yüksek mukavemet, gelişmiş gaz geçirgenliği, kolay proses edilebilirlik gibi avantaj sağlayan mekanik ve fiziksel özelliklere sahip olduğu görülmektedir. PLA'nın çekme ve eğilme modül değerleri yüksek yoğunluklu PE, PP ve PS'den daha yüksektir. Bu özellikleri PLA'ya yaygın şekilde kullanılan petrol esaslı polimerlere alternatif bir biyopolimer gözüyle bakılmasına neden olmakta, PLA ikame edilebilecek bir alternatif olarak değerlendirilmektedir [128]. PLA sahip olduğu bu avantajlarının yanı sıra, farklı sektörlerde kullanılabilirliğini kısıtlayan düşük tokluk, düşük darbe dayanımı, düşük kristalizasyon hızı, düşük termal dayanımı gibi bazı dezavantajlara da sahiptir [128, 129].

1.12.2 Polilaktik asit esaslı kompozit malzemeler

PLA'nın gerek üstün mekanik özellikleri, gerekse biyo esaslı çevreci bir biyopolimer olması sebebiyle kullanımını sınırlandıran dezavantajların giderilmesine yönelik çalışmalar yapılmış, bu doğrultuda PLA'nın istenen amaç doğrultusunda farklı biyo-esaslı biyopolimerler, petrol esaslı polimerler ya da elastomerlerle karışımları hazırlanarak daha da gelişmiş özellikler kazanabileceği görülmüştür [124, 130, 131].

Son yıllarda PLA esaslı kompozit karışımlar üzerine yapılan çalışmalar yaygınlaşmış, PCL, nişasta, lignin, PHA, PBS, poli (3-hidroksi bütirat) (PHB), poli (bütillen adipat-co-tereftalat) (PBAT), poli (bütillen süksinat-co-adipat) (PBSA), poli vinil asetat (PVAc), poli vinil alkol (PVOH), EVOH, poli (propilen karbonat) (PPC) ve poli (etilen süksinat) (PES) konu ile ilgili çalışmalarda yer alan biyo bazlı biyobozunur biyopolimerlerden olmuştur [128]. Her bir biyopolimer kompozite farklı bir özellik kazandırabilmekte, tokluk, çekme dayanımı, kopma uzaması ve kristalizasyon hızı gibi değerler hedeflenen doğrultuda geliştirebilmektedir.

Çoğu biyopolimer birbiri ile uyumlu olsa da kompozit yapılarda fazlar arası uyumu arttırmak, daha iyi bir dispersiyon sağlamak, dayanım arttırmak için zincir yapılarını uzatmak amacıyla çeşitli uyumlaştırıcı, katalizör ve bağlayıcı ajanlar kullanılabilir. [128].

PLA'nın özelliklerinin geliştirilmesi, eksikliklerinin giderilmesi amacı ile kullanılan biyopolimerlerin yanı sıra sentetik petrol esaslı polimerlerin de kullanılabildiği literatür çalışmalarında görülmektedir. Bu amaçla PP, PA, PE, PS, ABS, PU, PC, PMMA, PET, polibütillen tereftalat (PBT), politrimetillen tereftalat (PTT) ve kauçuk gibi polimerler ve elastomerlere son yıllardaki araştırmalarda yer verilmiştir. Biyopolimerlerde olduğu gibi sentetik polimerlerin kullanımında da hedeflenen özellikler doğrultusunda kompozitler hazırlanarak özelliklerin geliştirilmesi mümkün olabilmektedir.

Sentetik polimerlerde de biyopolimerlerde olduğu gibi uyumlaştırıcı, zincir uzatıcı gibi katkıların kullanımı ile kompozit yapıdaki faz uyumları geliştirilebilmekte, daha homojen ve mukavim yapılar elde edilebilmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde PLA esaslı kompozitlerin yapının özelliklerine etki eden dolgularla takviye edildiği çalışmaların da bulunduğu, gerek nano gerek mikro ölçekte endüstriyel ve doğal katkıların matris fazına etkilerinin büyük olduğunun yapılan çalışmalarla ortaya çıktığı görülmektedir. Bu tür sistemlerde sadece karışımın son morfolojisinin değil, aynı zamanda polimer-polimer ve polimer-dolgu/katkı ara yüzey özelliklerinin de ürünün nihai özelliklerine etkisinin büyük olduğu, ara yüzeylerdeki etkileşimler sonucu dolgu ya da katkıların lokalizasyonunun değişebildiği görülmektedir [132-134]. Bu nedenle seçilen dolgu ya da katkı malzemesinin türünün, şeklinin, kullanım oranının, uyumluluğunun kompozit sistemin hangi özelliklerine ne şekilde etki edeceği ve ortaya çıkabilecek spesifik fiziko-kimyasal etkileşimler iyi belirlenmelidir [135, 136]. Endüstriyel olarak kullanılan dolgu maddelerinin başında talk, kalsiyum karbonat, cam elyaf, karbon elyaf, titanyum dioksit, vollastonit, mika ve kaolin gelmektedir [136-140]. Eklenen bu takviye elemanları alışılmışın dışında sadece maliyetleri düşürme amacıyla değil, inaktif veya aktif olmalarına göre ilave edildikleri sisteme pek çok önemli özellik kazandırma amacıyla da kullanılabilmektedirler. Dolgu maddelerinin kompozit yapılarda başlıca kullanım amaçları, ısı dayanımlarının arttırılması, rijitliğin arttırılması, darbe dayanımının iyileştirilmesi, boyutsal stabilitenin iyileştirilmesi, termal iletkenliğin geliştirilmesi, elektrik iletkenliğinin arttırılması olarak sıralanabilir. Dolgu maddeleri seçiminde tanecik büyüklüğü, dağılım şekli, dispersiyon özelliği, kimyasal yapı, yüzey yapısı ve büyüklüğü, aşındırma riski, yoğunluk, yüzey sertliği, fiyat gibi önemli hususlara dikkat edilmesi gerekmektedir [141, 142]. Son yıllardaki çevreci yaklaşımlarla doğal elyafların kullanımı da yaygınlaşmış, çeşitli sektörlerde hafiflikleri, düşük maliyetleri, yüksek mukavemetleri ve sertlikleri, kolay erişilebilirlikleri ve çevre dostu olmaları gibi özellikleri sebebiyle bu konuda yapılan çalışmalar ağırlık kazanmıştır [143].

1.12.3 Polilaktik asit esaslı köpük kompozit malzemeler

PLA'nın düşük erime mukavemetini, düşük kristallenme hızını ve buna bağlı olan zayıf köpürme özelliklerini geliştirmek için zincir uzatıcı ve uyumlaştırıcı ajanların kullanımı ile PLA esaslı karışımların hazırlanmasının PLA esaslı köpük yapıların geliştirilmesi için önemli olabileceği görülmüştür. Diğer yandan inorganik dolgu maddelerinin yapıya eklenmesinin, PLA'nın yavaş kristallenme kinetiğini geliştirdiği, düşük erime mukavemetini ve köpürme davranışını arttırdığı gözlenmiştir [143-144]. Özellikle hafif yapıların önem kazandığı otomotiv

sektöründe PLA'nın köpük sistemlerinin geliştirilmesi dikkat çeken bir konu haline gelmiştir. Bu amaçla PLA'nın hem biyopolimerlerle hem de sentetik polimerlerle kompozit yapılarının köpük sistemlerinin elde edilmesi üzerinde çalışılarak bir yandan kompozit yapılarla PLA'nın zayıf özellikleri geliştirilirken, diğer yandan köpük yapıların hazırlanmasıyla hem hafiflik kazanılmasına, hem de daha az hammadde kullanımı ile maliyet ve CO₂ emisyonlarının düşürülmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır.

Bu doğrultuda nişasta, PBAT, PCL, PVOH ve polihidroksibütirat-valerat (PHBV), PMMA, PC, PP, PE ve PS gibi polimerlerle karışımları hazırlanan köpük yapıların köpürme davranışını araştıran ve özelliklerini inceleyen araştırmalar gerçekleştirilmiştir [13].

PLA/nişasta karışımlarının farklı yöntemlerle hazırlanan köpük yapıları incelendiğinde köpürtme ajanı olarak su ve CO₂ kullanıldığı, karışımın gerilme mukavemeti ve süneklik değerlerinde iyileşme gözlenirken genel olarak açık hücreli yapıya sahip düşük yoğunluklu PLA/nişasta köpüklerinin elde edildiği, özelliklerin daha da iyileştirilmesi amacıyla daha az açık hücre içeriğine sahip olabilmek için PLA'nın ara yüzey modifikasyonunun gerekli olduğu ifade edilmiştir [145-150].

CO₂, N₂ ile fiziksel olarak, azodilkarbonamid ile kimyasal olarak köpürtülen PLA/PBAT karışımlarında ise PBAT kullanımının PLA'nın düşük erime mukavemeti ve düşük elastikiyetini geliştirdiği, karışımlarda talk, nanokil gibi katkıların kullanımı ile hücre çekirdeklenmesinin daha da hızlandığı belirtilirken, yapıya uyumlaştırıcı ajan eklendiğinde köpüklü yapının hücre yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir. Uyumlaştırıcı ajan içeren PLA/PBAT karışımlarının hücre yoğunluğu 2×10^7 hücre/cm³ bulunurken bu değer uyumlaştırıcı ajan içermeyen PLA/PBAT karışımlarında 2×10^6 hücre/cm³, PLA polimerinde ise 2×10^5 hücre/cm³ olarak belirlenmiştir. Diğer yandan uyumlaştırıcı ajan eklenmeyen PLA/PBAT karışımlarının diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizlerinde 127°C ve 168°C'de iki adet erime piki gözlenirken uyumlaştırıcı ajan ilavesinden sonra sadece 151°C'de olmak üzere bir adet erime piki gözlenmiştir [151].

PVOH ve PHBV polimerlerinin PLA ile hazırlanan karışımlarının köpürme davranışları ve özellikleri incelendiğinde, proses parametrelerinin ve karıştırma hızının matris içerisinde dağılmış olan fazın boyutu üzerinde etkili olduğu, artan karıştırma hızı ile daha ince dağılmış fazın köpük morfolojisini geliştirdiği, hücre yoğunluklarının arttığı gözlenmiştir [152, 153]. PLA/PHBV karışımlarının N₂ ile fiziksel olarak köpürtülmesi ile elde edilen köpük yapıların termal analizlerinin sonucuna göre köpürtülmüş ve köpürtülmemiş karışımların termal

özelliklerinde belirgin bir değişiklik olmadığı, her iki yapıda da artan PHBV içeriği ile PLA polimerine ait camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerinde düşüş gözlemlendiği görülmüştür. Ayrıca PHBV oranı %45'i geçen karışımlarda PHBV kristalinitesi artış göstermiş, bu durum karışım içerisinde PLA'nın PHBV fazı içerisinde çekirdekleştirici ajan olarak davranması ile ilişkilendirilmiştir. Saf PLA ve PHBV polimerleri 320°C ve 260°C'de tek aşamalı bir termal bozulma davranışı gösterirken PLA/PHBV karışımları bu iki sıcaklık arasında çoklu bozunma davranışları sergilemiş, PLA'dan daha düşük ancak PHBV'den daha yüksek bir termal kararlılık göstermişlerdir. PHBV oranının %30'u geçtiği karışımlar karışmaz özellik gösterirken daha düşük oranlarda daha homojen bir yapının elde edilebildiği görülmüştür. Bu durumun bir sonucu olarak artan PHBV oranının çekme dayanımı değerlerinde düşüşe sebep olduğu, PHBV oranı %5'ten %45'e yükseldiğinde çekme dayanımı değerinin 54,99 MPa'dan 42,23 MPa değerine düştüğü görülmüş ve bu düşüşün PLA ve PHBV polimerleri arasındaki zayıf ara yüzey etkileşimlerinden kaynaklandığı ifade edilmiştir [153].

PLA/PCL karışımlarının genel olarak CO₂ ve N₂ ile fiziksel olarak köpürtülmesi sonucu elde edilen yapıların süneklik değerlerinin iyileştiği, uyumlaştırıcı ajanlar ile birlikte sentetik polimerlerin kullanılması ile hazırlanan PLA/PE, PLA/PS, PLA/PET karışımlarının benzer şekilde ağırlıklı olarak fiziksel köpürtücü ajanlar kullanılarak hazırlanan köpük yapılarının PLA'nın tokluk ve mukavemet özelliklerini iyileştirirken, yorulma direncini de artırdığı gözlenmiştir [154]. Çalışmalar genel olarak incelendiğinde PLA'nın gerek biyo esaslı gerekse sentetik polimerler ile ilgili köpürtme çalışmalarının olduğu ancak bu çalışmalarda ağırlıklı olarak fiziksel köpürtme ajanları ile köpürtme işlemlerinin gerçekleştiği, polimerler arası ara yüzey etkileşimlerinin artması ve daha uyumlu yapıların elde edilmesi amacıyla kullanılan uyumlaştırıcı ajanların köpürme performansına da olumlu etkilerinin olduğu ve köpük yapıların mekanik özelliklerini daha da iyileştirdiği belirtilmektedir [26].

1.13 Polilaktik Asit/Polipropilen Esaslı Köpük Kompozit Malzemeler

Düşük yoğunluğu, yüksek yorulma direnci ve darbe dayanımı ile gelişmiş kimyasal direnci olan PP'nin yüksek mukavemetli PLA ile karışımları hazırlandığında polimerler arası yüksek polarite farkından dolayı karışmaz özellikte yapıların oluştuğu, bu sebeple hazırlanan karışımların ara yüzey etkileşimlerini arttırmak ve karışımın mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla uyumlaştırıcı ajanların kullanım ihtiyacının ortaya çıktığı görülmüştür [154, 155].

Bu amaçla PP-g-MA [156], SEBS-g-MA [157], EBA-GMA [158], EMA-GMA [159] gibi uyumlaştırıcılar kullanılmış karışımların mekanik özelliklerinin, darbe mukavemetlerinin

iyileştiği, uyumlaştırıcı ajanın iki faz arasında gerilim transfer köprüleri oluşturarak uygulanan stresin aktarımı için sürekli bir faz oluşumuna yardımcı olduğu ve bu şekilde ara yüzey gerilimini düşürüp etkileşimi arttırarak mekanik özelliklerin iyileştiği belirlenmiştir. 70:30, 80:20 ve 90:10 oranlarında hazırlanan PLA/PP karışımlarına %1-5 oranlarında PP-g-MA eklendiği çalışmada 90:10 polimer oranı ve %5 uyumlaştırıcı ajan oranı en uygun formülasyon oranları olarak belirlenmiş, gerçekteştirilen mekanik analizler sonucunda 50,06 MPa değerı ile en yüksek çekme dayanımı değerı bu oranlar için elde edilmiştir [156]. Uyumlaştırıcı ajan olarak SEBS-g-MA ve PP-g-MA kullanımının karşılaştırıldığı bir çalışmada PP-g-MA'in dallanma derecesi %1,01 iken SEBS-g-MA'in dallanma derecesinin %1,60 olmasının bir sonucu olarak polimer ve uyumlaştırıcı ajan arasındaki etkileşimin daha kuvvetli olduğu, PP-g-MA kullanılan PLA/PP karışımlarının çekme dayanımı değerleri 18-20 MPa aralığında bulunurken, bu değerin %2 oranında SEBS-g-MA kullanımı ile 32-35 MPa seviyesine çıkabildiği görölmüştür [157]. PLA/PP karışımlarında değişen oranlarda EBA-GMA kullanımı üzerine gerçekteştirilen çalışmada çekme dayanımının 51 MPa değerı ile en yüksek olduğu uyumlaştırıcı ajan kullanımının %2,5 olarak belirlendiği, daha yüksek kullanım oranlarında EBA-GMA'nın PLA ve PP'ye kıyasla daha yumuşak bir malzeme olmasının bir sonucu olarak çekme dayanımı değerlerinin 40 MPa değerine kadar düştüğu gözlenmiştir. Darbe dayanımı değerleri incelendiğinde ise uyumlaştırıcı ajan içermeyen PLA/PP karışımlarının darbe dayanımı değerı 4,3 kJ/m² iken EBA-GMA kullanımı ile bu değerin 4,3 kJ/m² değerine kadar yükselebildiği görölmüştür [158]. PLA/PP karışımlarında %3 oranında EMA-GMA kullanımı ile kopma uzaması değerlerinin %200-300 aralığında arttığı, fazlar arası uyumun arttırılarak uygulanan stresin transferinin kolaylaştığı ifade edilmiştir. Darbe dayanımı değerleri ise EMA-GMA kullanımı ile ortalama 4,1 kJ/m² değerinden ortalama 6,8 kJ/m² değerine yükselmiştir [159].

PLA/PP ve uyumlaştırıcı ajan ile özellikleri daha da iyileştirilmiş PLA/PP karışımlarının köpük yapılarının elde edilip özelliklerinin incelenmesine ilişkin ise literatürde çok fazla çalışmaya rastlanmamıştır. Yapılan çalışmaların birinde PLA'nın düşük erime mukavemeti sonucu zayıf olan köpürme davranışını iyileştirmek amacıyla PP-g-MA ile karışımları hazırlanmış, köpük yapıların elde edilmesi için fiziksel köpürtücü ajan olarak CO₂ kullanılarak elde edilen köpük yapıların morfolojisi incelenmiştir. PP-g-MA ve PLA arasındaki uyumlu ara yüzeyin çekirdeklenme eğilimini arttırdığı, bunun sonucunda da hücre yoğunluğunun arttığı belirlenmiştir [160]. Yapılan çalışmada, PLA polimerinin MA ile etkileşime girdiğinde termal özelliklerinin etkilendiği, bu durumun da köpürme prosesi üzerinde etkili olduğu ifade

edilmiştir. Genel olarak kristalizasyon davranışlarının köpürme prosesinde genişleme oranı ve hücresel bütünlüğün korunabilmesi üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Özellikle CO₂ ile fiziksel olarak gerçekleştirilen köpürme prosesinde FKA, PLA'nın kristalleşme hızını önemli ölçüde arttıracak, köpürme sıcaklığı genellikle kristalleşme sıcaklığına yakın olduğundan kristalleşme davranışındaki değişiklikler, köpürme işlemi sırasında PLA'nın viskozitesini doğrudan etkileyecek ve bunun sonucunda da PLA'nın köpürme davranışı etkilenmiş olacaktır. DSC analizinin sonuçlarına göre T_g değeri 60°C olan PLA polimerinin T_g değerinin MA ilavesinden açıkça etkilenmediği görülmektedir. Kristalizasyon sıcaklığı (T_c) değeri 125°C olan saf PLA'nın MA ilavesi ile T_c değerinin 107°C'ye kadar düştüğü görülmektedir. Kristalizasyon entalpisi değeri ise %1 MA ilavesi ile artış gösterirken, daha da artan MA oranlarında düşmeye başlamaktadır. Bu durumun dallanmış polimer oluşumu ile ilgili olduğu belirtilmekte, dallanma noktasının varlığının, kristal çekirdeklenmenin aktivasyon enerjisini azaltacağı ve bu nedenle soğuk kristalleşmenin nispeten düşük sıcaklıkta gerçekleşeceği belirtilmektedir. Saf PLA yaklaşık 152°C'de tek bir erime piki verirken MA ilavesi ile 154-155°C'de daha yüksek bir sıcaklıkta ve 149-150°C'de daha düşük bir sıcaklıkta olmak üzere iki erime noktasının görüldüğü bir erime pikinin elde edildiği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, artan MA içeriği ile daha yüksek sıcaklıktaki erime noktasının kademeli olarak artış gösterme eğiliminde olduğu görülmüştür. İkili erime noktası veren erime davranışlarının incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen X-ışını kırınımı (XRD) analizleri sonucuna göre bu durumun PLA'nın kristal yapısı ile ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. PLA'nın iki noktalı erime davranışı sergilemesinin nedeninin daha küçük ve daha düzensiz yapıdaki kristallerin ısıtma ve yeniden kristalleşme mekanizmasında daha yüksek yapısal mükemmelliğe sahip kristaller oluşturabilmek için yeterli zamanları olmadığından art arda oluşmaları ve nispeten daha düşük sıcaklıkta yeniden erime davranışı sergilemeleri ile ilişkili olduğu ifade edilmiştir. Kristalleşme sıcaklığının yanı sıra MA ilaveli PLA karışımlarının kristallik derecesinin de köpüklerin hücresel morfolojilerini kontrol etmede önemli bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Daha yüksek bir kristalleşme hızı ve daha yüksek kristallik derecesi, köpürme prosesleri sırasında hücrelerin kısa sürede katılaşmasına yardımcı olacaktır. Yapıya MA eklenmesi PLA'nın kristallik derecesini etkileyecektir. Nitekim PLA yapısına artan oranda MA ilavesi ile, genel kristallik derecesinin %5,05'ten %6,89'a ulaştığı görülmüştür. Bunun sonucunda da MA ilaveli PLA karışımlarının köpürme kabiliyetlerinin arttığı ifade edilmiştir [160].

Bir diğer çalışmada fiziksel köpürtücü ajan olarak n-pentan kullanılmış ve otoklav prosesi ile elde edilen PLA/PP köpük yapılarının köpürme davranışları incelenmiştir [161]. Çalışmada

fiziksel köpürme ile yüksek hücre yoğunluğuna ve düzenli hücre yapılarına sahip köpük yapıların elde edildiği, PLA'nın düşük kristallliği sebebiyle yüksek gaz çözünürlüğüne sahip olmasının PLA/PP karışımlarının köpürme performansını arttırdığı gözlenmiştir. %5, 10, 20 ve 30 oranlarında PLA kullanılarak hazırlanan PLA/PP karışımlarına çekirdekletirici ajan olarak %1 oranında talk eklenmiştir. Köpürmenin PP ve PP/PLA karışımlarının eriyik davranışları üzerindeki etkisi incelendiğinde saf PP polimerinin köpürtme işlemi sonucunda erime sıcaklığının belirgin şekilde etkilenmediği, ancak erime entalpisinin düşük oranda da olsa arttığı, erime entalpsi değerinin 67,5 J/g'dan 70,5 J/g değerine yükseldiği belirlenmiştir. PP polimerine PLA eklendiğinde ise PLA'nın düşük kristalizasyon hızının bir sonucu olarak erime entalpsi değerlerinin düştüğü görülmüştür. Kristalizasyon entalpileri incelendiğinde ise PLA'nın kristalizasyon entalpsi değerinin 4,4 J/g değerinden 27,5 J/g değerine kadar yükseldiği görülmüş ve bu durum köpürme işleminin PLA'nın kristalinite gelişimini kolaylaştırdığını göstermiştir [161].

Bir başka çalışmada ise PLA ile PP ve yüksek erime mukavemetine sahip PP karışımının fiziksel köpürtücü ajan olarak CO₂'in kullanıldığı köpük yapıları hazırlanarak karışımların biyolojik bozunurlukları incelenmiştir [162]. %10, 12, 30 ve 50 oranlarında PLA kullanılarak hazırlanan karışımların termal gravimetrik analizleri (TGA) gerçekleştirildiğinde değişen PLA oranları ile bozunma sıcaklıklarının belirgin şekilde değişmediği görülmüştür.

Kimyasal köpürtücü ajan kullanılarak hazırlanan PLA/PP yapılarının detaylı fiziksel, termal, mekanik ve morfolojik analizlerinin gerçekleştirildiği çalışmaya rastlanmamıştır.

1.14 Polilaktik Asit/ Poliamid 6 Esaslı Köpük Kompozit Malzemeler

PLA/PA6 karışımları yüksek çekme mukavemetleri, darbe dayanımları, sertlikleri, gaz bariyeri özellikleri nedeniyle ilgi çeken yapılar olup PLA ve PA6 polimerleri arasında oluşan hidrojen bağı etkileşimleri nedeniyle PLA/PP karışımlarından daha uyumludurlar. Sadece PLA ve PA6 polimerleri ile hazırlanan polimer karışımları ara yüzey etkileşimlerinin yüksek olmasının bir sonucu olarak yüksek süneklik ve mukavemet sergilemektedirler [163]. Karışımların özelliklerini daha da geliştirmek için zincir uzatıcılar ve uyumlaştırıcılar kullanılabilmekte, yapı daha da güçlendirilerek karışımın kopma uzaması, darbe ve çekme dayanımı gibi özellikleri daha da geliştirilebilmektedir [164, 165]. Multifonksiyonel epoksit (ECE) ve polikarbodimid (PCD) en sık kullanılan zincir uzatıcılar iken polietilen-okten elastomer (POE), maleik anhidrit aşılanmış POE (POE-g-MA), termoplastik poliüretan (TPU) ara yüzey uyumunu daha da arttırmak için tercih edilen uyumlaştırıcı ajanlardır [164, 166, 167].

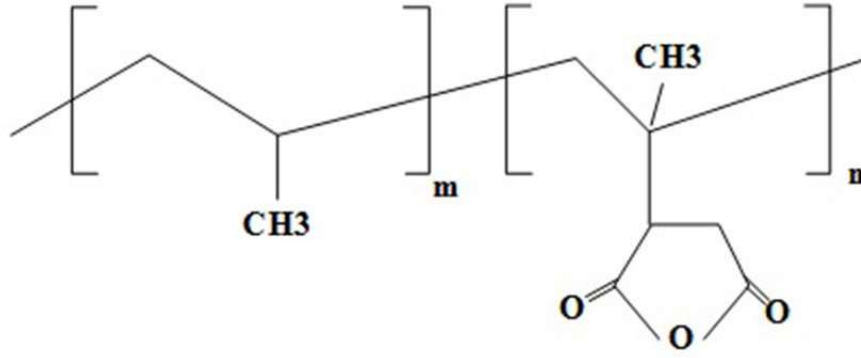
Literatürde köpük yapılı PLA/PA6 karışımlarının fiziksel, termal, mekanik ve morfolojik özelliklerinin incelendiği kapsamlı çalışmalara rastlanmamıştır. Bulunan tek bir çalışmada PLA/PA6 karışımlarının fiziksel olarak CO₂ köpürtme ajanı ile köpürtüldüğü, %3, 7, 15 ve 25 oranlarında PA6 kullanılarak mikrofibril yapıların hazırlandığı, düşük oranda PA6 içeren PLA matrisinde, PA6 ilavesinin PLA polimerinin köpürme davranışı üzerinde olumlu etkisinin olduğu, hücrelerin çökmesinin azalarak düzgün yapılardaki köpüklerin oluşumlarının gerçekleşebildiği gözlenmiştir [168]. PLA'nın kristalizasyon kinetiği PA6 polimerinin ilavesi ile gelişmesine rağmen, saf PLA ile karşılaştırıldığında bu karışımlar için kristalinite değerlerinin genellikle daha düşük olduğu görülmektedir. PLA'nın kristalinitesinin PA6 ilavesi ile %34,8'den %28,2-24,9'a düştüğü görülmektedir. Bu durumun yapıda yüksek sayıda kristal oluşumunun bir sonucu olarak PLA moleküllerinin hareketliliğinde bir sınırlama olması ile ilişkili olduğu, heterojen bir çekirdeklenme etkisinin olmaması nedeniyle saf PLA'da daha az ve daha büyük kristallerin varlığının, daha az fiziksel engel ile karşılaşarak kristal büyümesini kolaylaştırdığı belirtilmiştir [168].

1.15 Uyumlaştırıcı Ajanlar

Birbirleri ile karışabilir ya da karışmaz özellikte olabilen polimer karışımlarından karışmaz yapıda olanlar faz ayırımına sahip olup karışımı oluşturan polimerler arasındaki ara yüzey etkileşimleri karışımın nihai özelliklerini belirlemekte, zayıf etkileşimler sonucu nihai üründe düşük fiziksel, termal ve mekanik özellikler gözlenmektedir. Bu nedenle karışmaz yapıya sahip karışımlarda fazlar arası uyumu geliştirmek, ara yüzey etkileşimini arttırmak amacıyla uyumlaştırıcı ajan olarak ara yüzey bağlayıcıları kullanılmaktadır [169]. Uyumlaştırıcı ajan kullanımı ile birbirleri ile uyumsuz fazlara sahip polimer karışımında ara yüzey etkileşimi artırılarak yapıya daha az karışmaz özellik kazandırılmakta, karışabilirlik artmaktadır [170].

1.15.1 Maleik anhidrit aşılınmış polipropilen

Polipropilenin maleik anhidrit ile aşılınması (PP-g-MA) ile ilgili detaylı çalışmalar mevcut olup çeşitli yöntemler ile aşılamanın gerçekleşebildiği belirlenmiştir [70]. PP-g-MA'nın yapısal gösterimi Şekil 1.13'te verilmiştir.



Şekil 1.13 : PP-g-MA yapısal gösterimi [171].

Düşük viskoziteye sahip amorf PP'nin MA ile aşılması otoklav reaktöründe sıcaklık ve basınç kontrollü bir proses ile gerçekleştirilebileceği gibi, inert bir sıvı ortamında ya da ekstrüzyon yöntemi ile de gerçekleştirilebilmektedir. Otoklav prosesinde çok yüksek sıcaklıklara çıkıldığından ortaya çıkan malzeme yüksek işlevselliğe sahip olsa da polimerin termal olarak bozunması sebebiyle büyük ölçüde azalmış bir moleküler ağırlığa sahip olmaktadır. Kristal yapıdaki PP'nin organik peroksit varlığında inert bir organik sıvı ortamında MA ile reaksiyona girerek PP-g-MA üretilmesi bir diğer yöntem olup reaksiyona girmeyen MA ve çözücünün ayrılması pahalı bir proses olduğundan ticari olarak tercih edilen bir yöntem olamamaktadır. Bu nedenle en yaygın olarak kullanılan yöntem PP'nin ekstrüzyon prosesi kullanılarak MA ile aşılmasıdır.

Ekstrüzyon prosesinde, organik peroksitler kullanılarak serbest radikal oluşumu gerçekleşmekte, oluşan radikalın yapıdaki üçüncül hidrojen atomuna saldırdığı kabul edilmektedir. Bunun sonucunda elde edilen polimer radikaline ortamdaki MA ile aşılama gerçekleşmektedir [70].

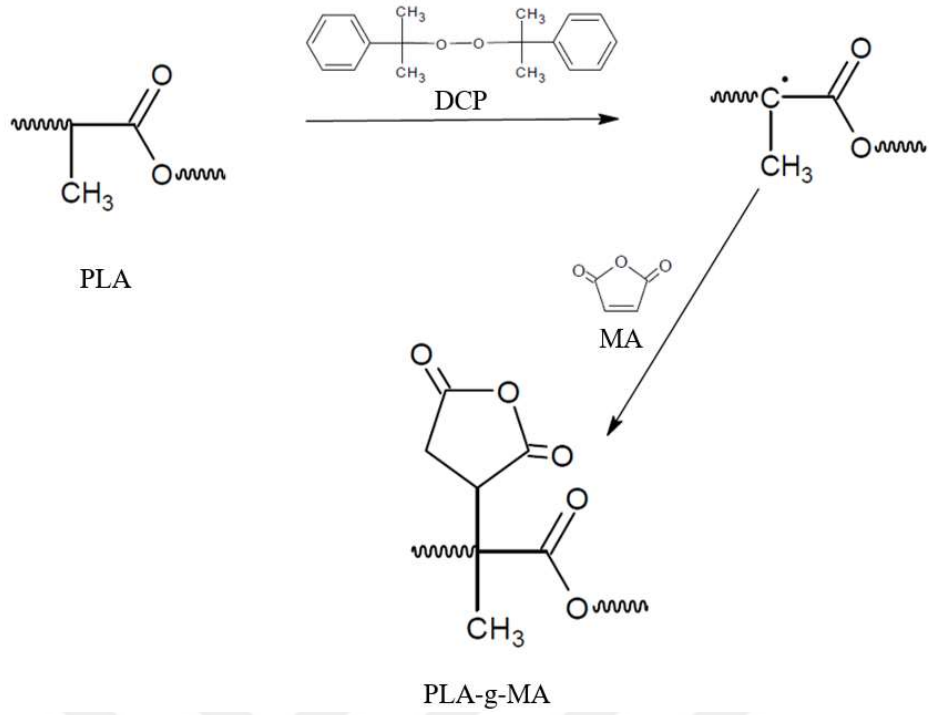
PP polar olmayan bir polimer olduğundan PP-g-MA kullanımı ile polar özellikte aktif uçlar elde edilerek karışım içerisinde ara yüzey etkileşiminin ve bunun sonucu olarak da uyumun artması mümkün olmaktadır. PP-g-MA, PP esaslı karışımlarda kullanılan önemli bir uyumlaştırıcı ajan olup PS, ABS, PC, PA6 ve PLA gibi polimerler ile hazırlanan karışımlarda farklı oranlarda kullanımları ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiş, çekme dayanımı, darbe dayanımı, eğilme dayanımı ve kopma uzaması gibi mekanik değerlerde iyileşmeler olduğu belirlenmiştir [156, 172]. 70:30, 80:20 ve 90:10 oranlarında PLA ve PP polimerleri kullanılarak hazırlanan PLA/PP karışımlarına %1-5 oranlarında PP-g-MA eklenmiş, gerçekleştirilen mekanik analizler sonucunda PP-g-MA oranı arttıkça çekme dayanımı değerinin arttığı, 50,06 MPa değeri ile en yüksek çekme dayanımı değerinin %5 oranında uyumlaştırıcı ajan kullanımı

ile elde edildiği görülmüştür [156]. Yapılan bir diğer çalışmada 20:80 ve 80:20 oranlarında hazırlanan PLA/PP karışımına %1, 3 ve 5 oranlarında PP-g-MA ilavesi ile hazırlanan karışımların DSC analizi sonuçları incelendiğinde 153°C’de PLA polimerine ait, 164°C’de ise PP polimerine ait iki erime piki gözlenmiştir. Karışıma PP-g-MA eklenmesi sonucu her iki erime piki birbirine yakınlaşmış, bu durum PP-g-MA’in yapıyı daha uyumlu hale getirmesi olarak yorumlanmıştır. PLA polimerinin kristalizasyon sıcaklığı ise daha düşük sıcaklığa kaymıştır. PLA/PP karışımlarında PP-g-MA kullanımı sonucu PP oranı yüksek olan karışımların mekanik özelliklerinde az miktarda artış gözlenirken, PLA oranı yüksek karışımlarda herhangi bir artış gözlenmemiştir [172].

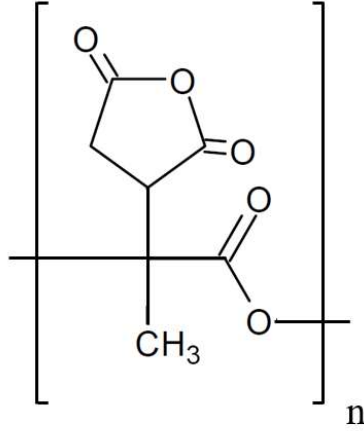
1.15.2 Maleik anhidrit aşılanmış polilaktik asit

Uyumlaştırıcı ajan olarak kullanılan yöntemlerden biri de PLA polimerinin maleik anhidrit ile uyumlaştırılması ve maleik anhidrit aşılanmış PLA (PLA-g-MA) elde edilmesidir. MA oldukça reaktif olan fonksiyonel gruplar içermesi ve normal eriyik halde proses sıcaklıklarında kolayca aşılanabilmesi nedeniyle PLA esaslı birçok karışım sistemi için uygun bir uyumlaştırıcı ajan olabilmektedir [173-175].

Genel olarak eriyik aşılama, katı hal aşılama gibi farklı üretim yöntemleri olsa da yüksek verimi ve uygulanabilirliği ile en yaygın kullanılan yöntem reaktif aşılama yöntemi olup, toluen ortamındaki eriyik PLA polimerinde dikünil peroksit (DCP) ile oluşturulan radikal grup maleik anhidrit ile etkileşerek PLA zinciri üzerine MA aşılanması gerçekleşmektedir [176, 177]. PLA-g-MA’in üretim mekanizması Şekil 1.14’te, yapısal gösterimi ise Şekil 1.15’te verilmiştir.



Şekil 1.14 : PLA-g-MA üretim mekanizması.



Şekil 1.15 : PLA-g-MA yapısal gösterimi.

PLA-g-MA'in uyumlaştırıcı ajan olarak kullanıldığı PLA esaslı PA12, poli (etilen tereftalat glükol) (PETG), PBAT, PCL, PHB gibi polimerler ile hazırlanan karışımlarında ana matris içerisinde dağılan daha küçük fazların oluştuğu, bu durumun da daha fazla yüzey alanı ile iki polimer arasında daha fazla ara yüzey etkileşimine sebep olduğu belirlenmiştir. Bunun sonucunda da morfolojik olarak daha uyumlu yapılar elde edilirken karışımların mekanik performanslarının arttığı gözlenmiştir [176-178]. PLA-g-MA'in uyumlaştırıcı ajan olarak etkisinin incelenmesi amacıyla PLA/PA12 karışımları hazırlanarak gerçekleştirilen bir çalışmada karışımların darbe dayanımı analizleri gerçekleştirilmiş, uyumlaştırıcı ajan

içermeyen 70:30 oranındaki PLA/PA12 karışımının darbe dayanımı değeri 28,3 kJ/m² bulunurken %1 oranında PLA-g-MA ilavesi ile bu değer 45 kJ/m²'ye, %2 oranında ise 46,8 kJ/m²'ye kadar yükselmiştir [179]. PLA/PCL karışımlarında uyumlaştırıcı ajan olarak PLA-g-MA kullanımında ise PLA-g-MA miktarının artmasıyla, soğuk kristalleşme sıcaklığı daha düşük sıcaklıklara doğru kayarken kristalleşme entalpisinde artış meydana gelmekte, yaklaşık 148°C ve 158°C'de olmak üzere iki erime noktası gözlemlenmektedir. Bu ikili erime piki PLA'nın daha az kararlı ve daha düşük sıcaklıkta eriyen α' kristal formundan, PLA-g-MA ilavesi ile daha yüksek sıcaklıkta eriyen daha mükemmel α kristal formuna geçişi ile ilişkilendirilmiştir. Mekanik analizler incelendiğinde ise elastisite modülü 660 MPa olan PLA/PCL karışımının PLA-g-MA ilavesi ile elastisite modülü değerinin 770 MPa değerine kadar yükseldiği, benzer şekilde kopma uzaması değerinin de %7'den %21 değerine yükseldiği gözlenmiştir [180].

1.15.3 Termoplastik poliüretan

Termoplastik poliüretan (TPU) moleküler yapısında termodinamik olarak birbirleri ile uyumsuz amorf ve kristal bloklardan oluşan, yapıya yüksek tokluk, dayanıklılık ve esneklik katan termoplastik bir elastomerdir (Şekil 1.16).



Şekil 1.16 : TPU'nun yapısal gösterimi.

TPU'nun sert özellik gösteren kristal bölgeleri genellikle izosiyanat esaslı aromatik veya alifatik yapıların kısa zincirli diollerle kombinasyonları olup yapıya yüksek modül, sertlik ve yırtılma mukavemeti sağlarken, yumuşak özellik gösteren amorf bölgeler genellikle oda sıcaklığında yüksek esnekliğe sahip yüksek moleküler ağırlıklı polieter veya polyester makro molekülleri olup; bu gruplar da TPU'ların düşük sıcaklık özelliklerini iyileştirip esnekliğe katkı sağlamaktadırlar.

Polimer karışımlarında TPU'nun uyumlaştırıcı ajan olarak kullanımı, mekanik özelliklerin, aşınma direncinin, termal stabilitenin, tokluğun ve diğer ilgili özelliklerin iyileştirilmesine katkı sağlamaktadır [181-185].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Malzemeler

2.1.1 Polilaktik asit

Tez çalışmasında kullanılan PLA Total-Corbion firmasından tedarik edilmiştir (Luminy L175). 1,24 g/cm³ yoğunluk ve 8 g/10 dk (210°C, 2,16 kg) akışkanlık değerlerine sahip olan PLA homopolimerinin erime sıcaklığı 175°C, camsı geçiş sıcaklığı ise 55-60°C aralığındadır.

2.1.2 Polipropilen

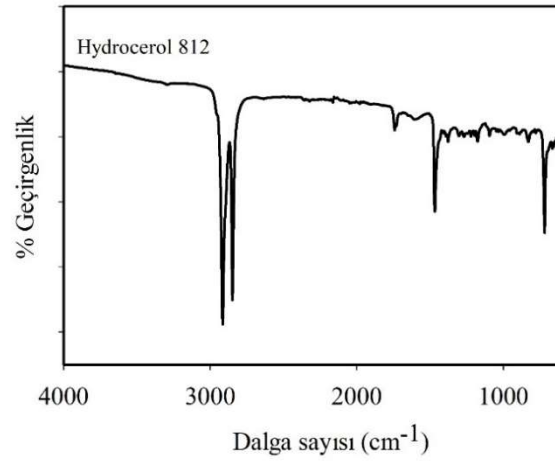
Lukoil Eurasia Petrol firmasından tedarik edilen PP hammaddesi (Buplen 6531) homopolimer olup 0,898-0,905 g/cm³ yoğunluk ve 3-5 g/10 dk (210°C, 2,16 kg) akışkanlık değerlerine sahiptir.

2.1.3 Poliamid 6

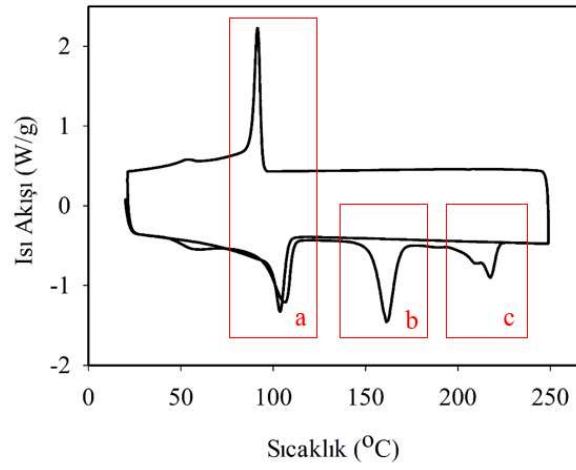
PA6 polimeri Ultra Polymers firmasından tedarik edilmiş olup 1,14 g/cm³ yoğunluk değerine sahiptir. Erime sıcaklığı 220-225°C aralığındadır.

2.1.4 Hydrocerol ITP 812

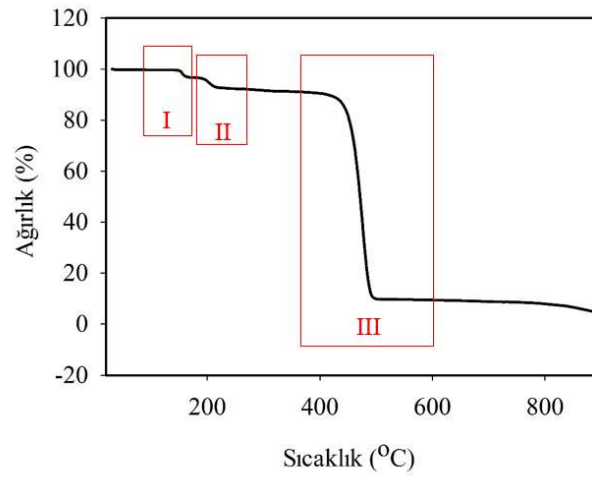
Clariant firmasından temin edilen Hydrocerol ITP 812 (Hyd 812), kimyasal ve endotermik bir köpürtme ajanı olup PP ile hazırlanan polimer karışımlarının kimyasal olarak köpürtülmesi amacıyla kullanılmıştır. Hyd 812 ajanının malzeme içeriğinin açık şekilde belirtilmemesi sebebiyle kullanım şartlarının ve gerçekleşecek köpürme prosesinin daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi (FT-IR), DSC, TGA ve XRD analizleri gerçekleştirilmiş, bu analizlerin sonuçları Şekil 2.1-2.4 ile Çizelge 2.1 ve 2.2’de verilmiştir.



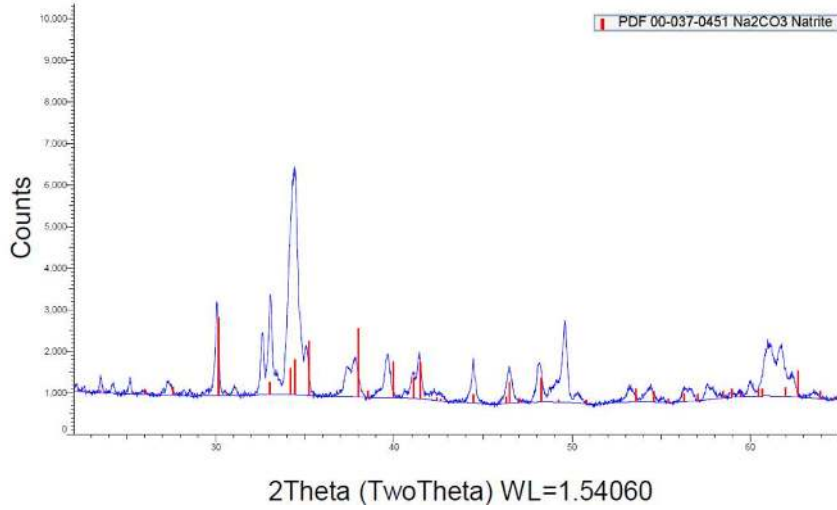
Şekil 2.1 : “Hydrocerol 812” kodlu köpürtücü ajanın FT-IR spektrumu.



Şekil 2.2 : “Hydrocerol 812” kodlu köpürtücü ajanın DSC termogramı.



Şekil 2.3 : “Hydrocerol 812” kodlu köpürtücü ajanın TGA termogramı.



Şekil 2.4 : “Hydrocerol 812” kodlu köpürtücü ajanın külüne ait XRD difraktogramı.

Hyd 812 ajanının Şekil 2.1’de yer alan FT-IR spektrumu incelendiğinde 2915 ve 2848 cm^{-1} bandındaki CH_2 asimetric gerilme piklerinin, 1377 cm^{-1} bandındaki CH_3 simetrik titreşim pikinin ve 718 cm^{-1} bandındaki CH_2 salınım pikinin gözlemlendiği görülmüş, bu piklerin polietilen polimerine ait karakteristik pikler olması sebebiyle Hyd 812 ajanının PE esaslı olduğu belirlenmiştir [186].

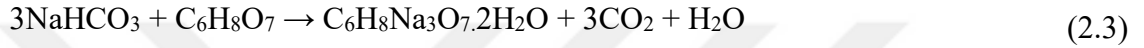
Şekil 2.2 ve Çizelge 2.1’de yer alan DSC termogramı ve DSC analizine ilişkin sıcaklıklar ile Şekil 2.3 ve Çizelge 2.2’de yer alan TGA termogramı ve TGA analizine ilişkin sıcaklık değerleri incelendiğinde, ajanın PE esaslı olduğu doğrulanmakta, DSC termogramının a bölgesindeki erime noktası ve kristalizasyon noktası ile TGA termogramının III. bölgesindeki maksimum bozunma sıcaklığının polimerin LDPE olduğunu gösterdiği ifade edilebilmektedir.

Yapılan analizler Hyd 812 ajanının içerisinde köpürmeyi sağlayan katkıların belirlenmesi amacıyla değerlendirildiğinde Şekil 2.1’de yer alan FT-IR spektrumunda sitrik asitte ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) yer alan $-\text{OH}$ grubuna ait pikin 3295 cm^{-1} bandında, $\text{C}(\text{O})=\text{O}$ grubuna ait piklerin ise 1740 , 1729 ve 1105 cm^{-1} bantlarında gözlemlendiği görülmektedir [187].

Hyd 812 ajanı içerisinde yer alan inorganik katkının belirlenebilmesi amacıyla 900°C ’de kül fırınında bekletildikten sonra ajandan kalan külün XRD analizi gerçekleştirilmiş, yapılan faz analizinin sonucu incelendiğinde katkının sodyum karbonat (Na_2CO_3) olduğu belirlenmiştir [188]. Bu sonuç, LDPE içerisinde Na_2CO_3 olduğunu göstermektedir.

PE esaslı sitrik asit ve sodyum bikarbonat içeren köpürtücü ajanın DSC termogramında (Şekil 2.2) ilk ısıtmada, üç adet endotermik olay gerçekleşmiştir ve bu olaylara ilişkin değerler Çizelge 2.1’de verilmiştir. Şekil 2.2 ve Çizelge 2.1’deki verilere baktığımızda, b ve c

bölgelerinde su ve CO₂ çıkışlarına ait entalpi değişimlerinin olduğu ifade edilebilmektedir. DSC termogramında soğutma sırasında bir adet ekzotermik ve ikinci ısıtma sırasında bir adet endotermik olay gözlenmiştir. İkinci ısıtmadaki tek endotermik olay, PE polimerine ait olup köpürtücü ajan içerisinde köpürmeye sebep olan katkıların kalmadığını göstermektedir. Sodyum bikarbonat ve sitrik asite ait bozunma reaksiyonları Denklem 2.1-2.3'te verilmiştir [189].



Şekil 2.3'te yer alan TGA termogramı incelendiğinde üç basamaklı bir bozunmanın gerçekleştiği görülmekte, detaylar Çizelge 2.2'de yer almaktadır. I. ve II. bölgelerdeki bozunmaların sitrik asit ve sodyum bikarbonattaki CO₂ ve su çıkışlarını belirttiği ifade edilebilmektedir [189].

Çizelge 2.1 : “Hydrocerol 812” kodlu köpürtücü ajanının DSC analizi verileri.

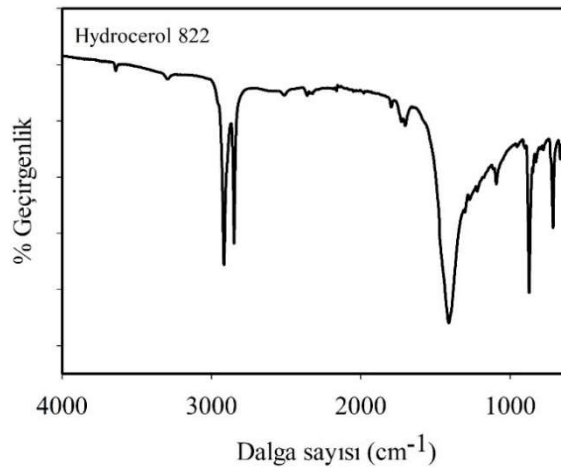
Hyd 812		
I.Endotermik Olay (a bölgesi)	Entalpi (J/g)	51,7
	Başlangıç-Bitiş Sıcaklığı	83-115
	Maksimum Pik Sıcaklığı (°C)	106
II.Endotermik Olay (b bölgesi)	Entalpi (J/g)	57,3
	Başlangıç-Bitiş Sıcaklığı	144-172
	Maksimum Pik Sıcaklığı (°C)	161,2
III.Endotermik Olay (c bölgesi)	Entalpi (J/g)	27,6
	Başlangıç-Bitiş Sıcaklığı	195-224
	Maksimum Pik Sıcaklığı (°C)	217

Çizelge 2.2 : “Hydrocerol 812” kodlu köpürtücü ajanının TGA analizi verileri.

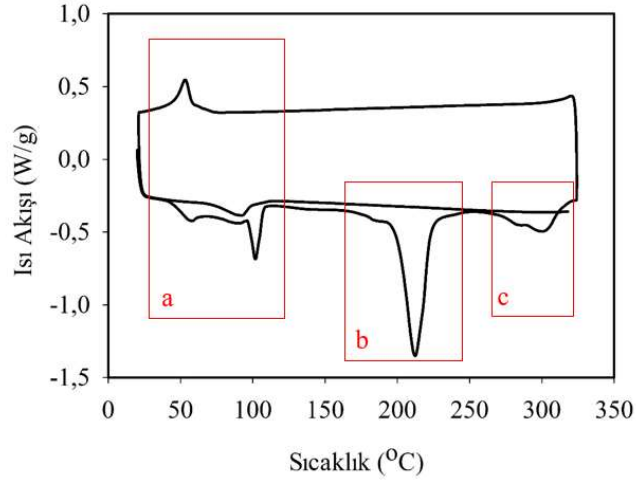
Hyd 812		
Ağırlık (%)		
3,5		
I. Bozunma	Bozunma Başlangıç-Bitiş Sıcaklığı (°C)	140-160
	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	155
Ağırlık (%)		
4,6		
II. Bozunma	Bozunma Başlangıç-Bitiş Sıcaklığı (°C)	180-244
	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	202
Ağırlık (%)		
82,5		
III. Bozunma	Bozunma Başlangıç-Bitiş Sıcaklığı (°C)	355-510
	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	476
Kül (inorganik) miktarı (%)		
9,4		

2.1.5 Hydrocerol ITP 822

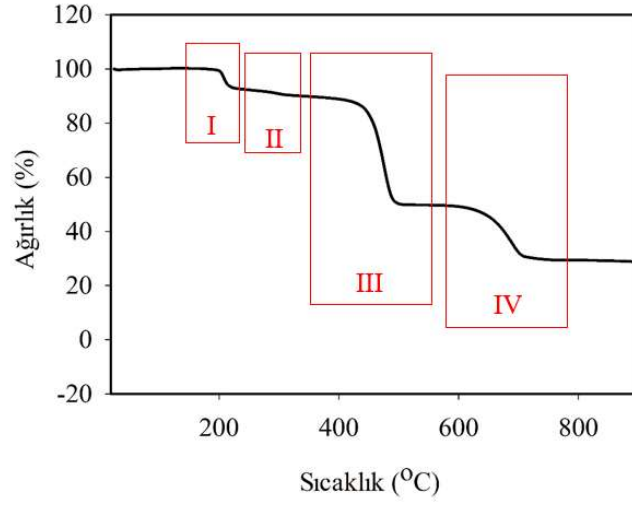
Clariant firmasından temin edilen Hydrocerol ITP 822 (Hyd 822), benzer şekilde kimyasal ve endotermik köpürtme ajanı olup PA6 ile hazırlanan polimer karışımlarının kimyasal olarak köpürtülmesi amacıyla kullanılmıştır. Hyd 822 ajanının da malzeme içeriğinin açık şekilde belirtilmemesi sebebiyle kullanım şartlarının ve gerçekleşecek köpürme prosesinin daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla FT-IR, DSC, TGA ve XRD analizleri gerçekleştirilmiş, bu analizlerin sonuçları Şekil 2.5-2.8 ile Çizelge 2.3 ve 2.4’te verilmiştir.



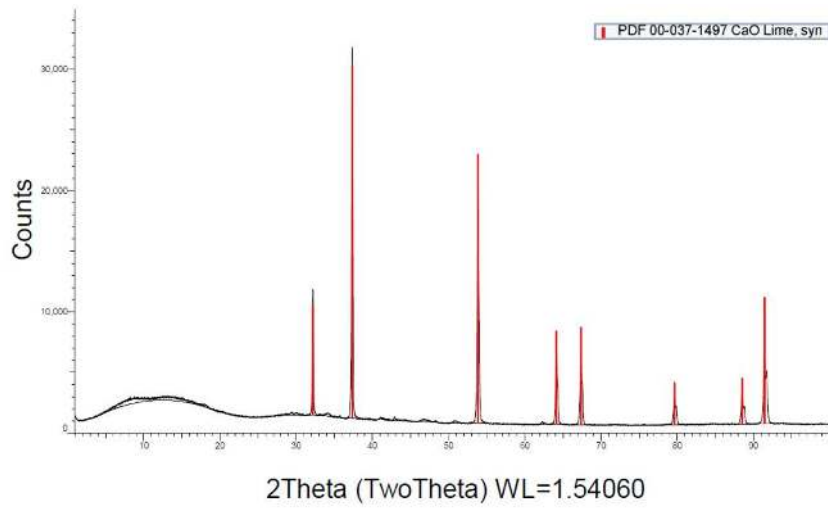
Şekil 2.5 : “Hydrocerol 822” kodlu köpürtücü ajanın FT-IR spektrumu.



Şekil 2.6 : “Hydrocerol 822” kodlu köpürtücü ajanın DSC termogramı.

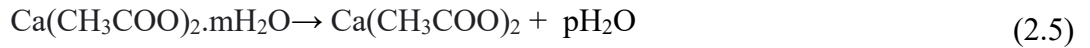
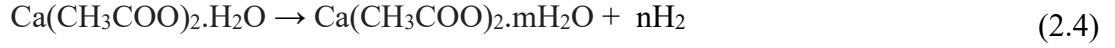


Şekil 2.7 : “Hydrocerol 822” kodlu köpürtücü ajanın TGA termogramı.



Şekil 2.8 : “Hydrocerol 822” kodlu köpürtücü ajanın külüne ait XRD difraktogramı.

Hyd 822 ajanına ait FT-IR spektrumu (Şekil 2.5) incelendiğinde Hyd 812 ajanına benzer piklerin bulunduğu, Hyd 822 ajanının da PE esaslı ve sitrik asit içeren yapıda olduğu belirlenmiştir. Bunların haricinde kalsiyum asetat monohidrat ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) yapısında yer alan $\text{C}(\text{O})=\text{O}$ grubuna ait 1740 , 1729 ve 1105 cm^{-1} bantlarındaki piklere ve karbonat grubuna ait 1412 cm^{-1} bandındaki pike de rastlanmıştır [190]. Kalsiyum asetat monohidratın bozunma aşamaları Denklem 2.4-2.7’de verilmiştir [190].



Denklem 2.4-2.7’de yer alan kalsiyum asetat monohidratın bozunma aşamaları ve Denklem 2.2’de yer alan sitrik asite ait bozunma reaksiyonu göz önünde bulundurularak Şekil 2.7’de yer alan dört bozunma içeren TGA termogramı değerlendirildiğinde I. bölgede sitrik asit ve kalsiyum asetat monohidrattan su çıkışı gerçekleştiği, II. bölgede kalsiyum asetat monohidrat yapısındaki tüm suyun ayrılmasının gerçekleştiği, III. bölgede kalsiyum asetatattan CO_2 çıkışının ve PE polimerine ait bozunmanın gerçekleştiği, IV. bölgede ise kalsiyum karbonattan CO_2 çıkışının gerçekleştiği belirtilebilmektedir. Hyd 822 ajanının kül testi sonrası geriye kalan inorganik yapının XRD analizi gerçekleştirildiğinde (Şekil 2.8) kalıntının CaO olduğu belirlenmiştir [191].

Şekil 2.6’da yer alan Hyd 822 malzemesinin DSC termogramı incelendiğinde ise a bölgesinde PE polimerinin erimesinin ve kristalizasyonun gerçekleştiği, ayrıca kalsiyum asetat monohidrata ait eser miktardaki su çıkışının gerçekleştiği, b ve c bölgelerinde sitrik asit ve kalsiyum asetat monohidrattan su çıkışının gerçekleştiği ifade edilebilmektedir. DSC termogramında ikinci ısıtmada gözlemlenen tek endotermik olay PE polimerine ait olup yapıda köpürmeye sebep olan katkıların kalmamış olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.3 : “Hydrocerol 822” kodlu köpürtücü ajanının DSC analizi verileri.

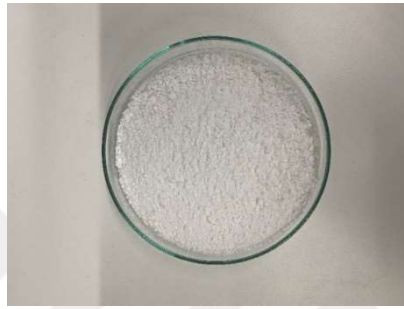
Hyd 822		
I.Endotermik Olay (a bölgesi)	Entalpi (J/g)	8,5
	Başlangıç-Bitiş Sıcaklığı	96-117
	Maksimum Pik Sıcaklığı (°C)	102
II.Endotermik Olay (b bölgesi)	Entalpi (J/g)	79,8
	Başlangıç-Bitiş Sıcaklığı	192-230
	Maksimum Pik Sıcaklığı (°C)	212
III.Endotermik Olay (c bölgesi)	Entalpi (J/g)	31,4
	Başlangıç-Bitiş Sıcaklığı	262-323
	Maksimum Pik Sıcaklığı (°C)	301

Çizelge 2.4 : “Hydrocerol 822” kodlu köpürtücü ajanının TGA analizi verileri.

Hyd 822		
I. Bozunma	Ağırlık (%)	8,0
	Bozunma Başlangıç-Bitiş Sıcaklığı (°C)	160-253
	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	208
II. Bozunma	Ağırlık (%)	2,5
	Bozunma Başlangıç-Bitiş Sıcaklığı (°C)	253-349
	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	297
III. Bozunma	Ağırlık (%)	40,1
	Bozunma Başlangıç-Bitiş Sıcaklığı (°C)	349-543
	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	475
IV. Bozunma	Ağırlık (%)	20,5
	Bozunma Başlangıç-Bitiş Sıcaklığı (°C)	543-788
	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)	689
Kül (inorganik) miktarı (%)		28,9

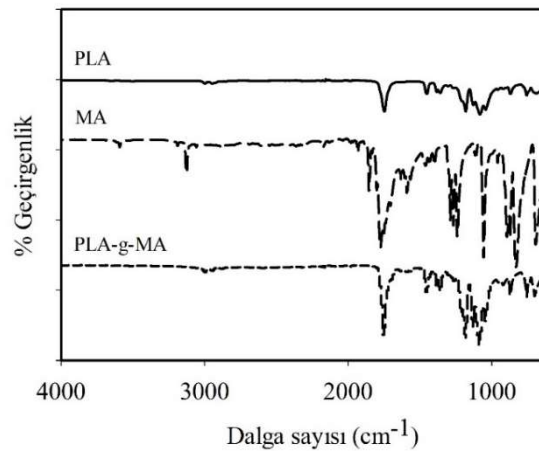
2.1.6 Maleik anhidrit aşılantı polilaktik asit

Maleik anhidrit aşılantı polilaktik asitin (PLA-g-MA) sentezi için 60°C sıcaklıkta 6 saat süre ile kurutulan PLA polimerinden 50 g alınarak geri soğutucu düzeneğinde 200 mL toluen içerisinde 110°C sıcaklıkta katı madde kalmayınca kadar çözündürülür. Toluene içerisindeki PLA tamamen çözündükten sonra 4 g DCP eklenip 25 dk beklenir. Ardından 5 g MA eklenip 110°C sıcaklıkta 20 dk beklenmeye devam edilir. Sonrasında soğuyan çözelti hekzan ile yıkanır ve 50°C sıcaklıkta 24 saat süre ile kurutulduktan sonra toz haline (Şekil 2.9) getirilir [192]. PLA-g-MA sentezinde kullanılan MA Sigma-Aldrich, DCP Acros Organics, toluen ve hekzan ise Riedel-de Haen firmalarından tedarik edilmiştir.



Şekil 2.9 : Sentezlenen maleik anhidrit aşılantı polilaktik asit.

PLA, MA ve PLA-g-MA'nın FT-IR spektrumları Şekil 2.10'da verilmiştir. Maleik anhidrit yapısında yer alan 1592 cm⁻¹ bandında gözlemlenen C=C gerilimine ait karakteristik pik PLA ile MA arasındaki kopolimerizasyon sonucu PLA-g-MA yapısında gözlenmemiştir. Ayrıca MA yapısında yer alan 1774 cm⁻¹ bandındaki şiddeti oldukça yüksek olan C=O asimetrik gerilme piki, PLA'nın 1747 cm⁻¹'deki C=O gerilim piki ile çakışarak şiddetinde artışa sebep olmuştur [193].



Şekil 2.10 : PLA, MA ve PLA-g-MA'ye ilişkin FT-IR spektrumları.

2.2 Kullanılan Cihazlar

2.2.1 Yoğunluk ölçüm cihazı

Yoğunluk analizleri Shimadzu marka AUX321 model hassas terazi uyumlu yoğunluk ölçüm kiti ile (Şekil 2.11) Arşimet prensibine göre gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin yoğunluğu (d) havadaki (m_{hava}) ve oda sıcaklığında saf su içindeki (m_{su}) ağırlıklarının ölçülmesi ve Denklem 2.8'e göre hesaplanması ile belirlenmiştir. Saf suyun oda sıcaklığındaki yoğunluğu 1 g/cm^3 olarak kabul edilmiştir.

$$d = \frac{m_{hava} \times d_{su}}{m_{hava} - m_{su}} \quad (2.8)$$



Şekil 2.11 : Hassas terazi ve yoğunluk ölçüm kiti.

2.2.2 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi

Çalışmadaki FT-IR ölçümleri, Thermoscientific marka Nicolet-IS50 model spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.12). Polimerik yapılarıdaki fonksiyonel gruplar $4000\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında elmas kristali ile ölçümler alınarak değerlendirilmiştir.



Şekil 2.12 : FT-IR spektrofotometresi.

2.2.3 Mekanik test cihazı

Polimer karışımlarının mekanik testleri, Shimadzu marka AGS-X model mekanik test cihazı (Şekil 2.13) kullanılarak oda sıcaklığında, 10 kN kuvvet ve 5 mm/dk çekme hızı ile ASTM D638 standardına göre gerçekleştirilmiş olup elastik modülü (MPa), maksimum gerilme (MPa) ve kopma uzaması (%) parametreleri beş tekrarlı ölçümlerin sonucu olacak şekilde değerlendirilmiştir.



Şekil 2.13 : Mekanik test cihazı.

2.2.4 Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı

Polimer karışımlarının termal analizleri TA Instrument marka DSC25 model DSC cihazı (Şekil 2.14) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimerlere ait camsı geçiş sıcaklığı (T_g), soğuk kristalizasyon sıcaklığı (T_c) ve erime sıcaklıklarının (T_m) belirlenmesi amacıyla sabit akış hızındaki azot gazı altında ısıt-soğut-ısıt yöntemi uygulanarak öncelikle 5°C/dk ısıtma hızı ile 20°C'den 250°C'ye ısıtma gerçekleştirilmiş ve bu sıcaklıkta 2 dk bekletilmiştir. Daha sonra numuneler 5°C/dk soğutma hızı ile 20°C'ye soğutulmuş ardından 5°C/dk ısıtma hızı ile yeniden 250°C'ye kadar ısıtma gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.14 : DSC cihazı.

Polimerlerin ve polimer karışımlarının kristalinite oranları (X_c) hesaplanırken PLA, PP, PA6 polimerleri ve PLA/PA6 karışımları için Denklem 2.9’da yer alan formül kullanılırken, erime sıcaklıkları birbirlerine çok yakın olduğundan erime entalpileri net bir şekilde birbirinden ayıramayan PLA/PP karışımları için Denklem 2.10’da yer alan formül kullanılmıştır.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w_i \times H_f^\circ} \times 100 \quad (2.9)$$

Denklem 2.9’da yer alan %100 kristal örneklerin erime entalpisi değerini ifade eden H_f° , PP polimeri için 188,9 J/g, PA6 polimeri için 230 J/g, PLA polimeri için ise 93 J/g olarak alınmıştır. Formülde yer alan w_i değeri, kristalinite oranı hesaplanan polimerin karışım içerisinde ağırlıkça bulunma yüzdesini ifade ederken ΔH_m değeri ise erime entalpisini ifade etmektedir [194].

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{(w_{PP} \times H_{mPP}^\circ) + (w_{PLA} \times H_{mPLA}^\circ)} \right) \times 100 \quad (2.10)$$

PLA/PP karışımları için kullanılan 2.10 numaralı denklemde yer alan ΔH_m erime entalpisini, ΔH_{cc} soğuk kristalizasyon entalpisini, w_{PP} ve w_{PLA} sırası ile karışım içerisinde PP ve PLA oranlarını, H_{mPP}° ve H_{mPLA}° ise sırası ile %100 kristal yapıdaki PP ve PLA polimerlerinin erime entalpilerini belirtmektedir [195].

2.2.5 Termal gravimetrik analiz cihazı

Polimer karışımlarının termal bozunma davranışlarının ve sıcaklıklarının belirlenmesi için TA Instruments marka SDT Discovery 650 model TGA cihazı (Şekil 2.15) kullanılmıştır. TGA analizleri numunelerin azot gazı atmosferinde 25°C’den 900°C’ye 10°C/dakika ısıtma hızı ile ısıtılması yolu ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.15 : TGA cihazı.

2.2.6 Taramalı elektron mikroskobu

Polimer karışımlarının morfolojileri, Carl Zeiss marka Gemini 300 model taramalı elektron mikroskopunda (Şekil 2.16) incelenmiştir. SEM analizi öncesinde numuneler, iyon püskürtme yöntemi ile kaplama gerçekleştiren Leica/ACE600 marka/model kaplama cihazı ile 15 nm kalınlığında Altın/Paladyum (Au/Pd) alaşımı ile kaplanıp görüntü almaya hazır hale getirilmiştir.



Şekil 2.16 : SEM cihazı.

2.2.7 Stereo mikroskop

Polimer karışımlarının $\times 25$ büyütme altındaki mikroskop görüntüleri Carl Zeiss/Discovery V12 marka/model mikroskop (Şekil 2.17) kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 2.17 : Stereo mikroskop cihazı.

2.2.8 Temas açısı ölçüm cihazı

Polimer karışımlarının saf su ile gerçekleştirilen statik temas açısı ölçümleri, optik bir tansiyometre olan Biolin Scientific/ThetaFlex marka/model cihaz (Şekil 2.18) ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, otomatik pipet kullanılarak numune yüzeyine 5 μL distile su damlacığı damlatılması ve damla stabil hale geldikten sonra fotoğraflarının çekilmesi şeklinde

gerçekleştirilmiştir. Ortalama temas açısı değerlerini elde etmek için aynı numunenin üç farklı yüzey alanında ölçüm alınmıştır.



Şekil 2.18 : Temas açısı ölçüm cihazı.

2.2.9 Çift vidalı ekstrüder

PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımları, Polmak Plastik marka 18 mm birlikte dönen çift vidalı laboratuvar ekstrüderi (Şekil 2.19) kullanılarak hazırlanmıştır. Ekstrüder kovan bölgelerinin sıcaklıkları PLA/PP, PLA/PA6 polimer karışımlarının proses sıcaklıklarına uygun olacak şekilde ayarlanmıştır.



Şekil 2.19 : Çift vidalı ekstrüder.

2.2.10 Sıkıştırılmalı kalıplama cihazı

Çift vidalı ekstrüder ile granül formunda üretilen polimer karışımlarından düz plakaların üretilmesi için CARVER 12-12 marka sıkıştırılmalı kalıplama cihazı (Şekil 2.20) kullanılmıştır. 25 cm×25 cm×4 mm boyutlarındaki teflon kaplı kalıp seti kullanılarak hazırlanan plakaların hazırlanması için proses parametreleri PLA/PP, PLA/PA6 polimer karışımlarına uygun olacak şekilde belirlenmiştir.



Şekil 2.20 : Sıkıştırılmalı kalıplama cihazı.

2.2.11 Lazer kesim cihazı

Sıkıştırılmalı kalıplama cihazı ile düz plaka formunda üretimleri gerçekleştirilen polimer karışımlarının uygulanacak testlere uygun boyutta olacak şekilde hazırlanması Kaya Grup KG-960 marka/model lazer kesim cihazı (Şekil 2.21) ile gerçekleştirilmiştir. Cihazın güç kapasitesi %90 olup kesim hızı 10 mm/s'dir.



Şekil 2.21 : Lazer kesim cihazı.

2.3 Polimer Karışımlarının Formülasyon Oranlarının Belirlenmesi ve Çift Vidalı Ekstrüder ile Üretimlerinin Gerçekleştirilmesi

Çalışmanın deneysel kısmında ilk olarak katkısız polimerik sistemlerin hazırlanması hedeflendiğinden bu kapsamda polimer karışımlarında en uygun polimer oranlarının belirlenmesi amacıyla çift vidalı ekstrüderde hazırlanacak olan ve Çizelge 2.5'te oranları belirtilen 11 adet formülasyon belirlenmiştir.

Çizelge 2.5 : En uygun polimer oranlarının belirlenmesi amacıyla üretilen formülasyonlar.

Formülasyon Kodu	PLA oranı (%, w/w)	PP oranı (%, w/w)	PA6 oranı (%, w/w)
PLA	100	-	-
PP	-	100	-
PA6	-	-	100
PLA/PP (20:80)	20	80	-
PLA/PP (30:70)	30	70	-
PLA/PP (40:60)	40	60	-
PLA/PP (70:30)	70	30	-
PLA/PA6 (20:80)	20	-	80
PLA/PA6 (30:70)	30	-	70
PLA/PA6 (40:60)	40	-	60
PLA/PA6 (70:30)	70	-	30

Çizelge 2.5’te verilen formülasyonların üretimlerinin yapılması amacıyla etüvde 80°C’de 1 saat bekletilen polimerlerden her bir formülasyon için belirlenen oranlarda tartımlar yapılarak toplam ağırlık 500 gram olacak şekilde karışımlar hazırlanmıştır.

PLA/PP formülasyonları için çift vidalı ekstrüder sıcaklıkları 190-195-200-205-210-210-210-210°C olarak belirlenmiş olup bu parametreler ile çift vidalı ekstrüder cihazında formülasyon üretimleri gerçekleştirilmiştir. Cihazın kafa kısmından filament formunda şekillendirilen formülasyon karışımları daha sonra oda sıcaklığındaki su banyosundan geçirilmiş ve son aşamada, soğutulan filament kırıcı cihazı yardımı ile granül formuna getirilerek sıkıştırılmalı kalıplama ile üretime hazır hale getirilmiştir.

PLA/PA6 formülasyonlarının üretimi için ise çift vidalı ekstrüder sıcaklıkları 215-220-225-230-235-235-235-235°C olarak belirlenmiş ve formülasyon üretimleri gerçekleştirilmiştir. PLA/PP formülasyon karışımlarında olduğu gibi cihazın kafa kısmından filament formunda şekillendirilen formülasyon karışımları daha sonra oda sıcaklığındaki su banyosundan geçirilmiş ve son olarak, soğutulan filament kırıcı cihazı yardımı ile granül formuna getirilerek sıkıştırılmalı kalıplama ile üretime hazır hale getirilmiştir.

2.4 Polimer Karışımlarında Kullanılacak Kimyasal Köpürtücü Ajan Oranının Belirlenmesi ve Çift Vidalı Ekstrüder ile Üretimlerinin Gerçekleştirilmesi

Kimyasal köpürtme ajanları ile yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde [8–10] en uygun sonuçların ağırlıkça %1 ile %2 oranları ile elde edildiği belirtilmiş, bu nedenle her bir formülasyon için ağırlıkça %1, %1,5 ve %2 oranlarında KKA ile karakterizasyonlarının yapılarak en uygun oranın belirlenmesi hedeflenmiştir.

Bu kapsamda çift vidalı ekstrüderde hazırlanacak olan ve aşağıda oranları belirtilen KKA içeren PLA/PP sistemleri için 12 adet (Çizelge 2.6) ve PLA/PA6 sistemleri için 12 adet (Çizelge 2.7) olmak üzere toplam 24 adet formülasyon belirlenmiştir. PLA/PP polimer karışımları için Hyd 812 kodlu KKA, PLA/PA6 polimer karışımları için ise Hyd 822 kodlu KKA kullanılmıştır.

Çizelge 2.6 : PLA/PP polimer karışımları için en uygun kimyasal köpürtücü ajan oranlarının belirlenmesi amacıyla üretilen formülasyonlar.

Formülasyon Kodu	PLA oranı (%, w/w)	PP oranı (%, w/w)	KKA oranı (%, w/w)
PLA+%1 KKA	100	-	1
PLA+%1,5 KKA	100	-	1,5
PLA+%2 KKA	100	-	2
PP+%1 KKA	-	100	1
PP+%1,5 KKA	-	100	1,5
PP+%2 KKA	-	100	2
PLA/PP (30:70)+%1 KKA	30	70	1
PLA/PP (30:70)+%1,5 KKA	30	70	1,5
PLA/PP (30:70)+%2 KKA	30	70	2
PLA/PP (70:30)+%1 KKA	70	30	1
PLA/PP (70:30)+%1,5 KKA	70	30	1,5
PLA/PP (70:30)+%2 KKA	70	30	2

Çizelge 2.7 : PLA/PA6 polimer karışımları için en uygun kimyasal köpürtücü ajan oranlarının belirlenmesi amacıyla üretilen formülasyonlar.

Formülasyon Kodu	PLA oranı (%, w/w)	PP oranı (%, w/w)	KKA oranı (%, w/w)
PLA+%1 KKA	100	-	1
PLA+%1,5 KKA	100	-	1,5
PLA+%2 KKA	100	-	2
PA6+%1 KKA	-	100	1
PA6+%1,5 KKA	-	100	1,5
PA6+%2 KKA	-	100	2
PLA/PA6 (30:70)+%1 KKA	30	70	1
PLA/PA6 (30:70)+%1,5 KKA	30	70	1,5
PLA/PA6 (30:70)+%2 KKA	30	70	2
PLA/PA6 (70:30)+%1 KKA	70	30	1
PLA/PA6 (70:30)+%1,5 KKA	70	30	1,5
PLA/PA6 (70:30)+%2 KKA	70	30	2

Çizelge 2.6 ve 2.7’de belirtilen formülasyonların hazırlanması amacı ile etüvde 80°C’de 1 saat bekletilen polimerlerden her bir formülasyon için belirlenen oranlarda tartımlar yapılarak toplam ağırlık 500 gram olacak şekilde karışımlar hazırlanmıştır.

PLA/PP/KKA formülasyonları için çift vidalı ekstrüder sıcaklıkları 190-195-200-205-210-210-210-210°C olarak belirlenmiş olup bu parametreler ile çift vidalı ekstrüder cihazında formülasyon üretimleri gerçekleştirilmiştir. Cihazın kafa kısmından filament formunda

şekillendirilen formülasyon karışımları daha sonra oda sıcaklığındaki su banyosundan geçirilmiş ve son aşamada, soğutulan filament kırıcı cihazı yardımı ile granül formuna getirilerek sıkıştırılmalı kalıplama ile üretime hazır hale getirilmiştir.

PLA/PA6/KKA formülasyonlarının üretimi için ise çift vidalı ekstrüder sıcaklıkları 215-220-225-230-235-235-235-235°C olarak belirlenmiş ve formülasyon üretimleri gerçekleştirilmiştir. Ancak farklı oranlarda Hyd 822 kodlu KKA içeren PLA formülasyonları, ekstrüder sıcaklıklarının saf haldeki PLA için yüksek olması sebebiyle üretilen diğer formülasyonlar için PLA/PP/KKA formülasyon karışımlarında olduğu gibi cihazın kafa kısmından filament formunda şekillendirilen formülasyon karışımları daha sonra oda sıcaklığındaki su banyosundan geçirilmiştir. Son aşamada, soğutulan filament kırıcı cihazı yardımı ile granül formuna getirilerek sıkıştırılmalı kalıplama ile üretime hazır hale getirilmiştir.

2.5 Polimer Karışımlarında Kullanılacak Uyumlaştırıcı Ajan Oranının Belirlenmesi ve Çift Vidalı Ekstrüder ile Üretimlerinin Gerçekleştirilmesi

Uyumlaştırıcı ajanların (UA) polimer karışımlarında kullanımları ile ilgili yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde uyumlaştırıcı ajanların ağırlıkça %1-5 aralığında kullanımlarına ilişkin çalışmaların olduğu, en uygun oranın ise polimer ve uyumlaştırıcı ajan türüne göre %2-4 aralığında olduğu görülmüştür [11-13]. UA'nın köpük yapıdaki PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımları üzerine etkisini incelemek ve en uygun UA oranını belirlemek amacıyla yapılacak çalışmalarda UA olarak kullanılacak PLA-g-MA oranları ağırlıkça %1, 3 ve 5 olarak belirlenmiştir. Bu amaçla hazırlanan karışımlara ait formülasyonlar Çizelge 2.8'de verilmiştir.

Çizelge 2.8 : PLA/PP polimer karışımları için en uygun UA oranlarının belirlenmesi amacıyla üretilen formülasyonlar.

Formülasyon Kodu	PLA oranı (%, w/w)	PP/PA6 oranı (%, w/w)	KKA oranı (%, w/w)	UA oranı (%, w/w)
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA+%1UA	30	70	1,5	1
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA+%3UA	30	70	1,5	3
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA+%5UA	30	70	1,5	5
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA+%1UA	30	70	1,5	1
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA+%3UA	30	70	1,5	3
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA+%5UA	30	70	1,5	5

Çizelge 2.8'de yer alan formülasyonların hazırlanması amacı ile etüvde 80°C'de 1 saat bekletilen polimerlerden her bir formülasyon için belirlenen oranlarda tartımlar yapılarak toplam ağırlık 500 gram olacak şekilde karışımlar hazırlanmıştır.

Uyumlaştırıcı ajan içeren köpük yapıdaki PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarının çift vidalı ekstrüder ile üretim sıcaklıkları PLA/PP/KKA ve PLA/PA6/KKA polimer karışımlarının üretim sıcaklıkları ile aynı olarak belirlenmiş UA içeren köpük yapıdaki PLA/PP karışımları için sıcaklıklar 190-195-200-205-210-210-210-210°C, UA içeren köpük yapıdaki PLA/PA6 karışımları için sıcaklıklar ise 215-220-225-230-235-235-235-235°C olarak belirlenmiş ve numune üretimleri gerçekleştirilmiştir. Cihazın kafa kısmından filament formunda şekillendirilen formülasyon karışımları daha sonra oda sıcaklığındaki su banyosundan geçirilmiş ve son aşamada, soğutulan filament kırıcı cihazı yardımı ile granül formuna getirilerek sıkıştırılmalı kalıplama ile üretime hazır hale getirilmiştir.

2.6 Sıkıştırılmalı Kalıplama Yöntemi ile Plakaların Üretilmesi

Çift vidalı ekstrüder ile üretilip granül forma getirilerek sıkıştırılmalı kalıplama yöntemi ile üretime hazır hale getirilen karışımlar tez çalışması kapsamında Polartek firmasına yaptırılan 25 cm×25 cm×4 mm boyutlarındaki teflon kaplı kalıp seti kullanılarak plaka formunda şekillendirilmişlerdir.

Bu kapsamda öncelikle en uygun polimer oranının belirlendiği PLA ve PP karışımları:

- Sıcaklık: 200°C,
- Süre: 3 dk,
- Basınç: 4 bar,
- Numune gramajı: 160 g olarak belirlenen parametreler ile üretilmiştir.

PLA ve PA6 karışımlarının plaka üretimlerinde ise çalışılacak parametreler;

- Sıcaklık: 225°C,
- Süre: 2,5 dk,
- Basınç: 4 bar,
- Numune gramajı: 170 g olacak şekilde belirlenmiş ve plaka üretimleri bu parametreler ile gerçekleştirilmiştir.

En uygun polimer oranı belirlenen ikili PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarında kimyasal köpürtücü ajan ve uyumlaştırıcı ajan oranlarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen sıkıştırılmalı kalıplama yöntemi ile plakaların üretilmesi aşamasında; PLA/PP karışımlarından plaka üretimi için çalışılacak parametreler;

- Sıcaklık: 220°C,
- Süre: 2,5 dk,

- Basınç: 4 bar,
- Numune gramajı: 160 g olacak şekilde belirlenmiş ve plaka üretimleri gerçekleştirilmiştir.

PLA/PA6 karışımlarından plaka üretimi için çalışılacak parametreler ise;

- Sıcaklık: 240°C,
- Süre: 2,5 dk,
- Basınç: 4 bar,
- Numune gramajı: 170 g olacak şekilde belirlenmiş ve plaka üretimleri gerçekleştirilmiştir.

2.7 Köpürtücü ve Uyumlaştırıcı Ajan Oranları Belirlenen PLA/PP ve PLA/PA6 Karışımlarının Prototip Üretimleri Gerçekleştirilmesi

Polimer oranları, kimyasal köpürtücü ajan ve uyumlaştırıcı ajan miktarları belirlenen polimer karışımlarının prototip ölçekte üretilebilirliklerinin incelenmesi ve analiz sonuçlarının değerlendirilmesi amacıyla Demo Plastik Ürünleri San. Tic. A.Ş. firmasında prototip üretim çalışması “Engel” marka enjeksiyon makinesi ile (Şekil 2.22) gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda en uygun formülasyonlar olarak belirlenen PLA/PP (30:70)+ %1,5 KKA+%1 UA ve PLA/PA6 (30:70)+ %1,5 KKA+%3 UA karışımları ile kimyasal köpürtücü ve uyumlaştırıcı ajanların etkilerinin değerlendirilmesi amacıyla kimyasal köpürtücü ajan ve uyumlaştırıcı ajan içermeyen PLA/PP (30:70) ve PLA/PA6 (30:70) karışımlarının prototip ölçekte üretimleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.22 : Enjeksiyon makinesi.

Enjeksiyon prosesinde köpürmeye etki eden proses parametreleri enjekte edilen/dozajlanan malzeme miktarı, enjeksiyon hızı, enjeksiyon vidasının ısı ayarı, enjeksiyon basıncı, enjeksiyon

geri basıncı, ütüleme (tutma) basıncı, ütüleme süresi, kalıp sıcaklığı, kalıp açma mesafesi olarak sıralanabilmektedir.

Prototip malzeme üretimlerinde PLA/PP ve PLA/PA6 karışımları için en uygun proses parametreleri belirlendikten sonra KKA ve UA içeren karışımlarda enjeksiyon prosesinde köpük yapının oluşumu için kritik öneme sahip olan dozajlanan malzeme miktarı ve ütüleme basıncı üzerinde değişiklikler yapılarak proses optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Dozajlanan malzeme miktarının kalıbı, yollukları, giriş ve dağıtıcı kanallarını dolduracak miktarda olması önemli iken diğer taraftan kalıp içerisinde genleşecek gazın köpük oluşturmaya izin verecek hacmi de bırakması gerekmektedir. Ütüleme basıncı ise dozajlanan malzemenin normal enjeksiyon ile kalıbı doldurmasının ardından termoplastik malzemenin soğurken çekme oranının ve çapak oluşumunun da göz önüne alınarak çöküntü oluşumlarını ya da eksik enjeksiyonu önlemek amacıyla belirli bir hızla enjeksiyonun devam etmesidir. Köpük yapı oluşumunda bu basıncın ve sürenin mümkün olduğunca düşük tutulması, kalıp içerisine malzeme enjeksiyonunun devam etmesinin en aza indirilerek köpük yapı oluşumuna uygun hacmin bırakılması açısından önemlidir [196, 197].

Bu kapsamda deneme kalıbı ile gerçekleştirilen prototip üretiminde dozajlama miktarı için 70-90 gram aralığında değişen miktarlar, ütüleme basıncı için 0-75 bar aralığında değişen basınçlar ve ütüleme süresi için ise 0-7 s aralığında değişen süreler için deneme üretimleri gerçekleştirilmiştir.

Enjeksiyon vidası sıcaklıklarının 190-200-200-200-210°C olarak ayarlandığı PLA/PP (30:70) üretimlerinde malzeme dozajlama miktarı 85 gram, ütüleme basıncı 60 bar ve ütüleme süresi 5 saniye iken, köpük yapıdaki UA içeren PLA/PP (30:70) karışımında malzeme dozajlama miktarının 80 gram olduğu ve ütüleme basıncının uygulanmadığı parametreler ile gerçekleştirilen üretimde kalıbın tam olarak doldurulduğu ve köpük oluşumunun gerçekleştiği gözlenmiştir.

Enjeksiyon vidası sıcaklıklarının 220-230-230-230-240°C olarak ayarlandığı PLA/PA6 (30:70) karışımının ise malzeme dozajlama miktarı 90 gram, ütüleme basıncı 75 bar ve ütüleme süresi 7 saniye iken, köpük yapıdaki UA içeren PLA/PA6 (30:70) karışımında malzeme dozajlama miktarının 85 gram olduğu ve ütüleme basıncının uygulanmadığı parametreler ile en iyi sonuçlar elde edilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 PLA/PP ve PLA/PA6 Polimer Karışımlarının Özelliklerinin İncelenmesi

3.1.1 Yoğunluk analizi sonuçları

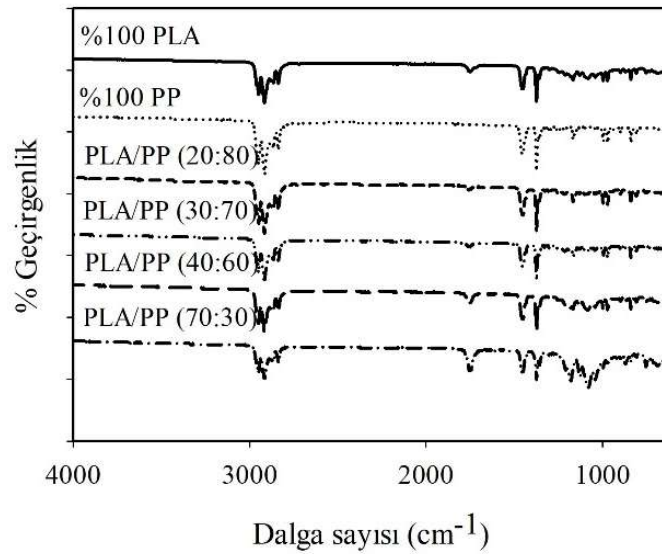
PLA, PP, PA6, PLA/PP ve PLA/PA6 karışımlarının Arşimed prensibine göre ağırlık ölçümleri gerçekleştirilerek hesaplanan yoğunluk değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Saf polimerlerin yoğunluk değerlerine bakıldığında, literatür ile uyumlu bir şekilde [198] en yüksek yoğunluk değerine sahip olan polimer PLA olarak belirlenmiş ve en düşük yoğunluk değeri ise PP için elde edilmiştir. PLA/PP karışımlarının yoğunluk değerleri incelendiğinde polimer karışımı içinde yer alan ve yoğunluğu PP polimerine kıyasla daha yüksek olan PLA oranı arttıkça kompozit yapının yoğunluğunun beklendiği üzere arttığı görülmektedir. Örnek olarak, saf PP polimerine göre, PLA/PP (70:30) karışımının yoğunluğu yaklaşık %22 değerinde bir artış göstermiştir. PLA ve PA6 polimerlerinin yoğunluk değerleri birbirlerine yakın olsa da benzer şekilde polimer karışımı içinde yer alan PLA oranı arttıkça yoğunluk değerlerinin az da olsa arttığı söylenebilmektedir. Örnek olarak, saf PA6 polimerine göre, PLA/PA6 (70:30) karışımının yoğunluğunda yaklaşık %2 değerinde bir artış görülmüştür.

Çizelge 3.1 : PLA, PP, PA6 polimerleri ile PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarının yoğunluk değerleri.

Numune	Yoğunluk (g/cm ³)
PLA	1,23 ± 0,143
PP	0,915 ± 0,0985
PA6	1,16 ± 0,0973
PLA/PP (20:80)	0,943 ± 0,0979
PLA/PP (30:70)	0,980 ± 0,0845
PLA/PP (40:60)	1,02 ± 0,112
PLA/PP (70:30)	1,12 ± 0,126
PLA/PA6 (20:80)	1,12 ± 0,134
PLA/PA6 (30:70)	1,17 ± 0,106
PLA/PA6 (40:60)	1,17 ± 0,128
PLA/PA6 (70:30)	1,18 ± 0,135

3.1.2 FT-IR analizi sonuçları

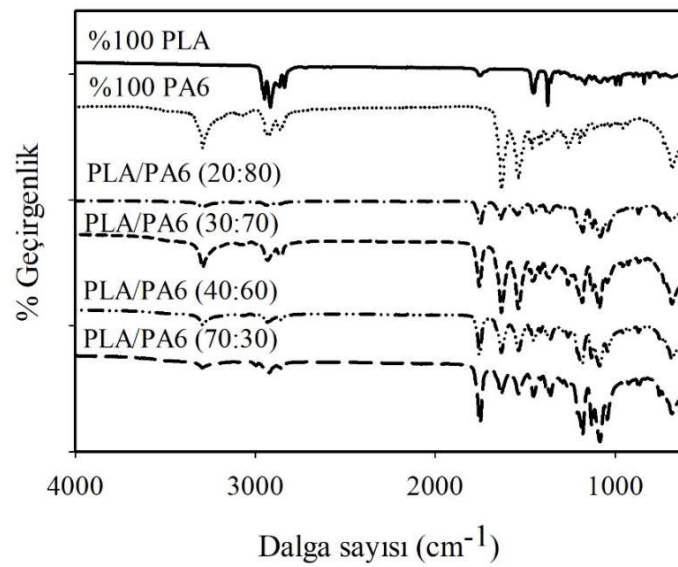
PLA, PP, PA6, PLA/PP ve PLA/PA6 karışımlarının FT-IR spektrumları Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de verilmiştir. Şekil 3.1’de yer alan saf haldeki PP polimerine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde $2950\text{-}2838\text{ cm}^{-1}$ bandındaki karakteristik CH_3 ve CH_2 gerilim pikleri, $1455\text{-}1453\text{ cm}^{-1}$ bandındaki karakteristik CH_3 ve CH_2 salınım pikleri ve 1376 cm^{-1} bandındaki C-H salınım pikleri gözlenebilmektedir [195-200]. Saf haldeki PLA polimerine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde ise 1750 cm^{-1} bandındaki C=O gerilim piki, 1180 cm^{-1} bandındaki simetrik C–O–C gerilim piki ve 1080 cm^{-1} bandındaki asimetrik CH_3 piki gözlenebilmektedir [200]. Değişen PLA ve PP oranlarındaki polimer karışımlarının FT-IR spektrumları incelenip saf haldeki PLA ve PP ile karşılaştırıldığında PLA oranına bağlı olarak PLA’nın 1750 cm^{-1} bandındaki C=O geriliminin, 1180 cm^{-1} bandındaki C–O–C geriliminin ve 1080 cm^{-1} bandındaki asimetrik CH_3 piklerinin şiddetlerinin belirgin şekilde değiştiği gözlenmektedir. Bu durum PLA ve PP polimerlerinin karışım içinde kendi özelliklerini baskın şekilde göstermeye devam ederek çok uyumlu bir yapı oluşturmadıklarını ortaya koymaktadır [172].



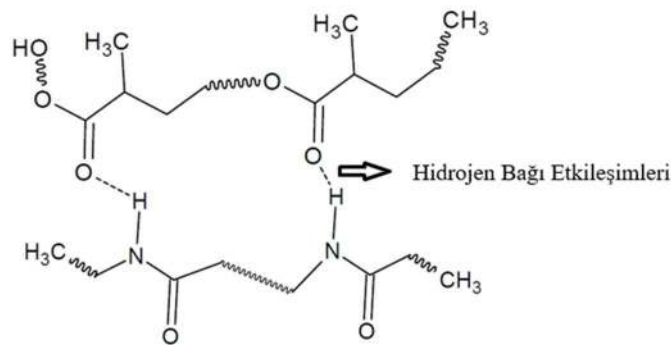
Şekil 3.1 : PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP polimer karışımlarının FT-IR spektrumları.

Şekil 3.2’de yer alan saf haldeki PA6 polimerine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 3300 cm^{-1} bandındaki karakteristik N-H gerilim piki, $2931\text{-}2865\text{ cm}^{-1}$ bandındaki karakteristik C-H gerilim pikleri ve 1632 cm^{-1} bandındaki C=O gerilim piki gözlenebilmektedir [201]. Saf haldeki PLA polimerine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde ise Şekil 3.1’de yer verilen spektrumda olduğu gibi karakteristik pikleri gözlenebilmektedir [200]. Değişen PLA ve PA6 oranlarındaki polimer karışımlarının FT-IR spektrumları incelenip saf haldeki PLA ve PA6 ile

karşılaştırıldığında karışımlarda gözlenen 3300 cm^{-1} bandındaki amid grubunun N-H gerilim piki ve 1757 cm^{-1} bandındaki ester grubunun C=O gerilim piki dikkat çekmektedir. Polimer karışımlarında karbonil grubunun gerilim pikinde gözlemlenen kayma, PLA ve PA6 molekülleri arasında meydana gelen hidrojen bağı etkileşiminden (Şekil 3.3) kaynaklanmaktadır [159]. PLA oranına bağlı olarak PLA'nın 1750 cm^{-1} bandındaki C=O geriliminin, 1180 cm^{-1} bandındaki C–O–C geriliminin ve 1080 cm^{-1} bandındaki asimetrik CH_3 piklerinin şiddetlerinin değiştiği de gözlenmektedir. Bu durum PLA ve PA6 polimerlerinin karışım içinde kendi özelliklerini göstermeye devam ederek çok uyumlu bir yapı oluşturmadıklarını göstermektedir [166].



Şekil 3.2 : PLA ve PA6 polimerleri ile PLA/PA6 polimer karışımlarının FT-IR spektrumları.



Şekil 3.3 : PLA ve PA6 polimerleri arasında oluşan hidrojen bağı etkileşiminin şematik gösterimi.

3.1.3 Mekanik test sonuçları

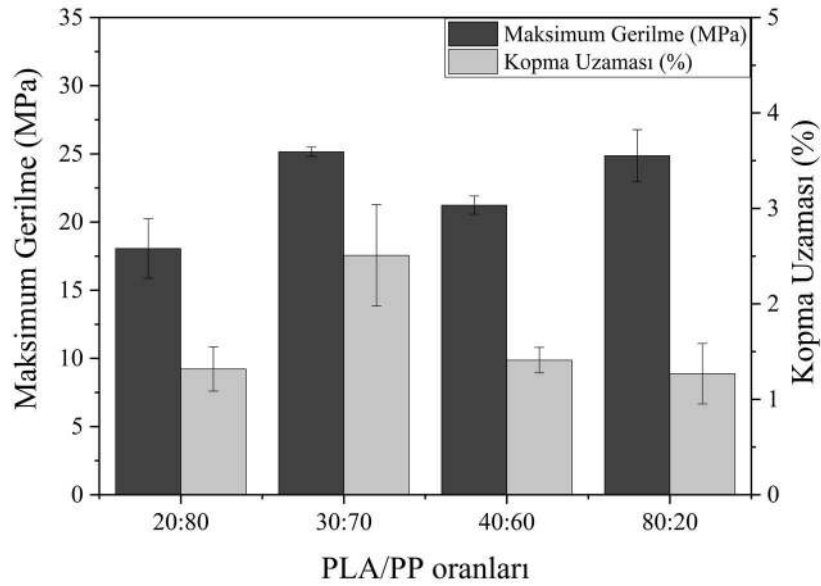
PLA, PP ve PA6 polimerleri ile PLA/PP ve PLA/PA6 karışımlarının ASTM D 638 standardına göre beş tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilen mekanik testlerinin sonuçları Çizelge 3.2 ile Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te verilmiştir. Saf PLA, PP ve PA6 polimerlerinin elastik modülü ve kopma uzaması değerleri incelendiğinde PLA polimerinin en yüksek elastik modülü değerine sahip olduğu ancak kopma uzaması değerinin PP ve PA6'ya kıyasla düşük olduğu görülmektedir. PLA ve PP polimerlerinin çekme dayanımı değerleri birbirine yakın bulunurken en yüksek kopma uzaması değeri de PP polimerinde gözlenmiştir. Üretim prosesinin de önemli derecede etkili olduğu mekanik değerlerin genel olarak literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir [93, 156, 195, 199].

Çizelge 3.2 ve Şekil 3.4 incelendiğinde PLA/PP karışımlarında PLA oranı arttıkça, saf PP polimerine kıyasla PLA/PP (70:30) karışımı için elastik modül değerinin %35 oranında arttığı, maksimum gerilme değerinin %25 oranında düştüğü, kopma uzaması değerinin %82 oranında azaldığı ve yapıların süneklikten gevrek hale geçtiği gözlenmektedir [195]. Karışımların mekanik özellik değerlerindeki düşüşün apolar yapıda olan PP polimeri ile polar yapıda olan PLA polimeri arasındaki uyumsuzluktan kaynaklandığı, uygulanan gerilimin polimerlerin ara yüzeylerinde meydana gelen boşluklar sebebiyle kesintisiz şekilde ilerleyemeyeceğinden mekanik değerlerde düşüşe sebep olduğu görülmektedir [156, 167].

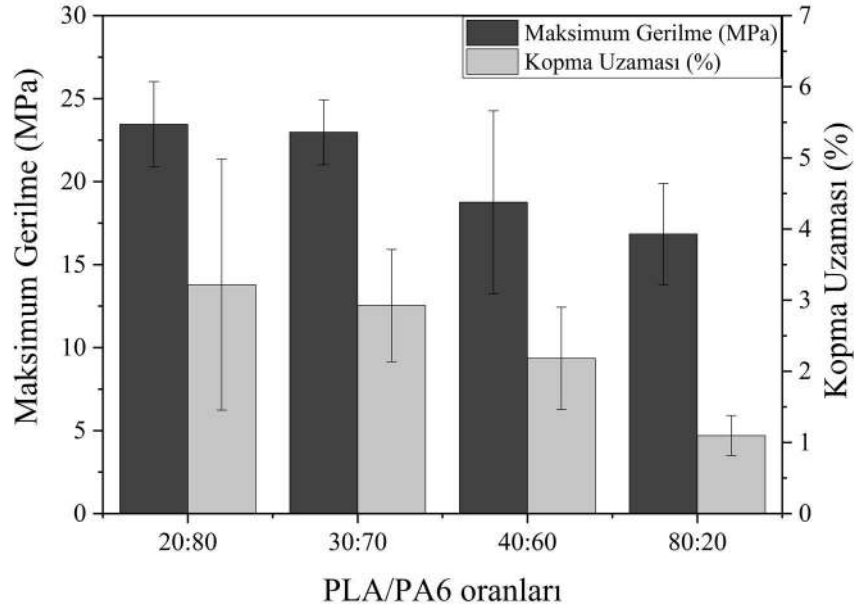
PLA/PA6 karışımlarının Çizelge 3.2 ve Şekil 3.5'te yer alan mekanik test sonuçları incelendiğinde ise polimer karışımlarında PLA oranı arttıkça ve PA6 oranı düştükçe, saf PA6 polimerine kıyasla PLA/PA6 (70:30) karışımı için elastik modül değerinin %58 arttığı, maksimum gerilme değerinin %65 oranında düştüğü, kopma uzaması değerinin ise PLA polimerinin kırılabilirliği sebebiyle %82 oranında azaldığı gözlenmektedir [167]. Artan PLA oranı ile mekanik özellikleri zayıflayan PLA/PA6 karışımlarından, en düşük PLA oranına sahip formülasyonun en yüksek maksimum gerilme ve kopma uzaması değerlerine sahip olduğu ifade edilebilmektedir [21]. PLA/PA6 karışımlarının maksimum gerilme değerlerinin saf haldeki PLA ve PA6 polimerlerinin maksimum gerilme değerlerinden düşük olması iki polimerin de uyumsuz yapıda olmaları, PLA/PP karışımlarına benzer şekilde uygulanan gerilimin polimerlerin ara yüzeylerinde meydana gelen boşluklar sebebiyle kesintisiz şekilde ilerleyemeyeceğinden mekanik değerlerde düşüşe sebep olmaları ile açıklanabilmektedir [164].

Çizelge 3.2 : PLA, PP ve PA6 polimerleri ile PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarının mekanik test sonuçları.

Numune	Elastik Modülü (MPa)	Maksimum Gerilme (MPa)	Kopma Uzaması (%)
PLA	2715 ± 40,87	31,3 ± 1,29	1,4 ± 0,060
PP	1512 ± 15,46	33,3 ± 0,780	7,4 ± 0,010
PA6	1112 ± 16,67	25,7 ± 0,380	6,2 ± 0,010
PLA/PP (20:80)	1690 ± 35,17	18,1 ± 2,17	1,3 ± 0,23
PLA/PP (30:70)	1926 ± 30,28	25,2 ± 0,340	2,5 ± 0,53
PLA/PP (40:60)	1928 ± 25,02	21,2 ± 0,670	1,4 ± 0,13
PLA/PP (70:30)	2041 ± 33,04	24,9 ± 1,92	1,3 ± 0,32
PLA/PA6 (20:80)	1245 ± 32,56	23,5 ± 2,58	3,2 ± 1,8
PLA/PA6 (30:70)	1294 ± 39,65	23,0 ± 1,95	2,9 ± 0,79
PLA/PA6 (40:60)	1109 ± 46,78	18,8 ± 5,50	2,2 ± 0,72
PLA/PA6 (70:30)	1760 ± 47,64	16,8 ± 3,05	1,1 ± 0,28



Şekil 3.4 : PLA ve PP oranlarına göre PLA/PP polimer karışımlarının maksimum gerilme ve kopma uzaması değerlerindeki değişimler.



Şekil 3.5 : PLA ve PA6 oranlarına göre PLA/PA6 polimer karışımlarının maksimum gerilme ve kopma uzaması değerlerindeki değişimler.

3.1.4 Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi sonuçları

En uygun karışım oranlarının belirlenmesi amacıyla hazırlanan PLA/PP ve PLA/PA6 karışımlarının DSC termogramları Şekil 3.6 ve Şekil 3.7’de gösterilmektedir. Polimer karışımlarının erime ve kristalizasyon davranışlarına ilişkin değerler ise Çizelge 3.3-3.6’da verilmiştir.

Şekil 3.6 ve Çizelge 3.3’te yer alan termal geçiş değerleri incelendiğinde polimer karışımlarında, PP ve PLA’nın T_m değerlerinin yapıdaki PLA oranı arttıkça çok fazla değişmediği gözlenmektedir. Bu durum birbiri ile uyumsuz polimerlerden oluşan yarı kristal yapıdaki PLA ile yarı kristal yapıdaki PP karışımlarında polimer oranlarının kristal yapı oluşumlarını etkilemediğini göstermektedir. İlaveten, polimer karışımlarında PLA’nın T_g ve T_c değerleri saf PLA ile karşılaştırıldığında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Birbirleri ile uyumlu olmayan polimerler içeren karışımlarda fiziksel olarak faz ayrımı olduğundan saf haldeki kristallenme davranışı, karışım yapısında da benzer şekilde oluşabildiğinden, polimer karışımların T_m ve T_c değerleri saf polimerlerin T_m ve T_c değerlerine yakın çıkabilmektedir [1].

PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP karışımlarının erime entalpileri incelendiğinde, PLA ve PP polimerlerinin erime sıcaklıklarının sırasıyla 174,61°C ve 163,63°C olması sebebiyle erime piklerinin net bir ayrım göstermediği görülmektedir. Ancak toplam erime entalpi değerleri

karşılaştırılacak olursa, karışımlardaki PLA oranı arttıkça entalpi değerlerinin düştüğü görülmektedir.

Polimerlerin ve karışımlarının kristalizasyon davranışları incelendiğinde ise birbiriyle uyumsuz polimerlerin kristalizasyon davranışlarından beklendiği üzere karışımlardaki polimerlerin oranları ile uyumlu değerlerin elde edilmesi beklenmektedir [194]. %100 PLA polimerinin ısıtma sırasında sergilediği soğuk kristalizasyon davranışına ilişkin soğuk kristalizasyon entalpisi (ΔH_{ccPLA}) 5,42 J/g olup bu değer yapıdaki soğuk kristalizasyon davranışı sergilemeyen PP oranı arttıkça daha da düşmektedir.

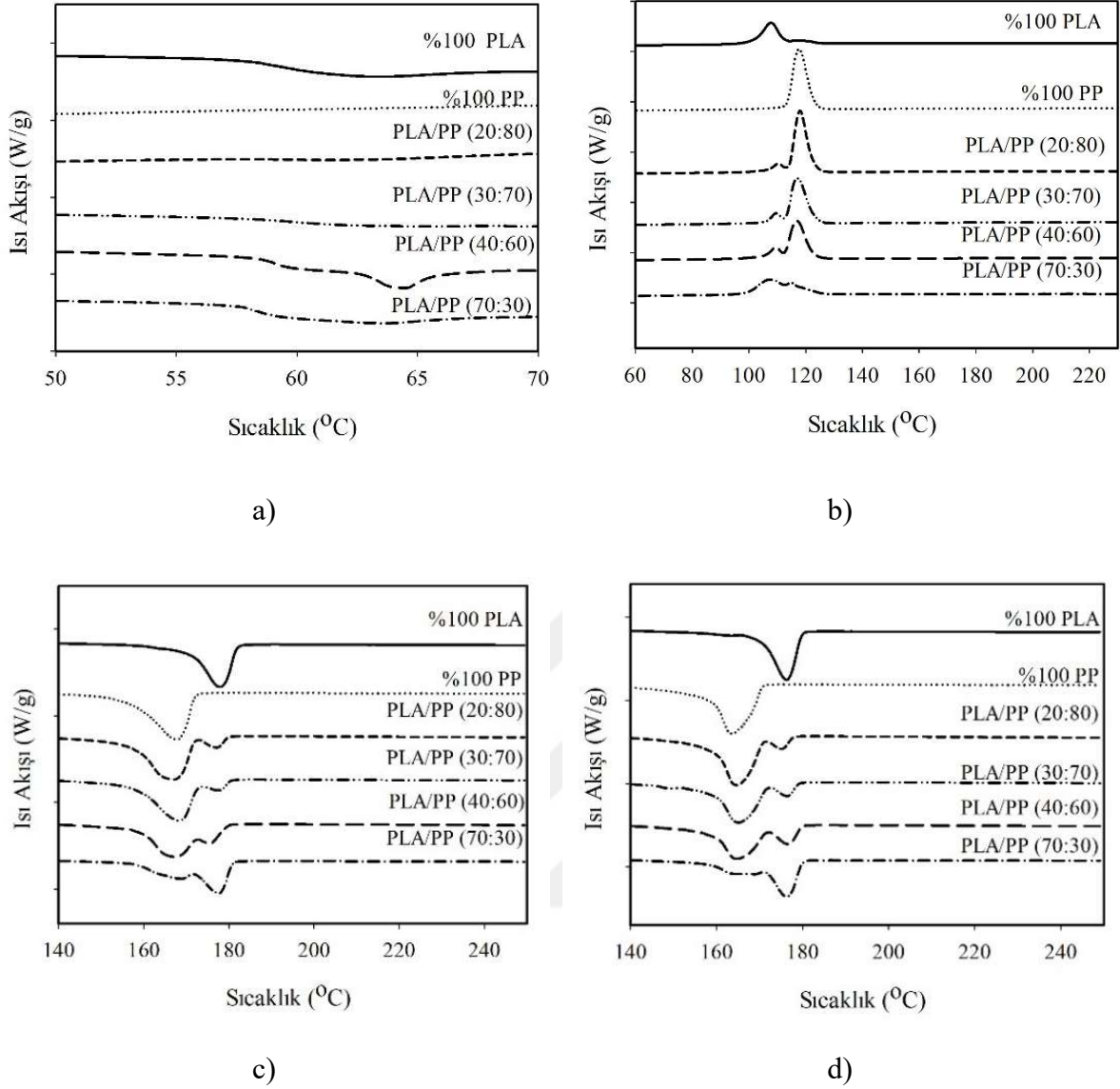
Çizelge 3.4'te yer alan kristalizasyon davranışlarına ait değerler incelendiğinde, soğutma esnasında 105,13°C'de kristalizasyon piki veren PLA ve 117,96°C'de kristalizasyon piki veren PP'nin karışım içerisindeki oranlarına göre piklerinin maksimum değerlerinin değiştiği ancak sıcaklıklarının birbirlerine çok yakın olması sebebiyle erime entalpilerinde olduğu gibi kristalizasyon entalpilerinin de ayrı ayrı hesaplanamayarak toplam kristalizasyon entalpilerinin belirlenebildiği görülmektedir. PLA/PP karışımlarının toplam kristalinite oranları (X_{cTop}) hesaplandığında ise tüm karışımlar için bu değerlerin %40-46 aralığında olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.3 : PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP polimer karışımlarının erime davranışlarına ilişkin değerleri.

Numune	T _g (°C)	T _{mPLA} (°C)	T _{mPP} (°C)	ΔH_{mTop} (J/g)
PLA	58,87	174,6	-	49,07
PP	-	-	163,6	80,78
PLA/PP (20:80)	59,53	175,4	164,7	78,90
PLA/PP (30:70)	60,07	176,5	165,2	72,98
PLA/PP (40:60)	60,19	176,7	164,8	63,91
PLA/PP (70:30)	58,54	176,5	165,9	58,10

Çizelge 3.4 : PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP polimer karışımlarının kristalizasyon davranışlarına ilişkin değerler.

Numune	T _{cPLA} (°C)		ΔH_{ccPLA} (J/g)	T _{cPP} (°C)	ΔH_{cTop} (J/g)	X _{cTop} (%)
	1. Isıtma	Soğutma				
PLA	88,24	105,1	5,420	-	38,91	46,94
PP	-	-	-	117,9	86,57	42,76
PLA/PP (20:80)	89,95	109,9	0,4400	117,6	89,37	46,23
PLA/PP (30:70)	89,86	109,5	1,980	117,0	81,36	44,34
PLA/PP (40:60)	89,73	109,4	3,510	116,8	46,94	40,12
PLA/PP (70:30)	89,22	107,0	4,710	115,7	42,76	43,85



Şekil 3.6 : PLA/PP karışımlarının a) camı geçiş, b) kristalizasyon, c) birinci erime ve d) ikinci erime geçişlerine ilişkin DSC termogramları.

Şekil 3.7, Çizelge 3.5 ve Çizelge 3.6’da yer alan termal geçiş değerleri incelendiğinde PLA polimerinin yaklaşık 59°C’de camı geçiş sıcaklığı sergilediği görülmektedir. Ayrıca, PLA/PA6 polimer karışımlarına bakıldığında, T_g değerlerinin yakın sıcaklıklarda olduğu gözlenmektedir. DSC termogramlarında birinci ve ikinci ısıtma süresince ortaya çıkan erime pikleri incelendiğinde ve özellikle ikinci ısıtma sırasında ortaya çıkan erime piklerinde, ikincil bir omuz yapan pikin olduğu gözlemlenmiştir. Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde bu durumun PA6 polimerinin yarı-kristalin yapısı ile açıklandığı görülmüştür [1, 165, 194]. Buna göre yaklaşık 190°C’de erimeye başlayan PA6 polimerinin yüksek sıcaklıklarda eriyen α -formdaki pseudo-ortorombik kristal yapıları (yaklaşık 222°C) ile daha düşük sıcaklıkta erime davranışı sergileyen β -formdaki ortorombik kristal yapılarının (215°C) varlığının erime

piklerindeki bu omuzlanmaya sebep olduğu ifade edilmektedir [202-204]. PLA/PA6 karışımlarında da erime piklerinde PLA kaynaklı omuzlanmaların gözlemlendiği açıkça görülmektedir [126].

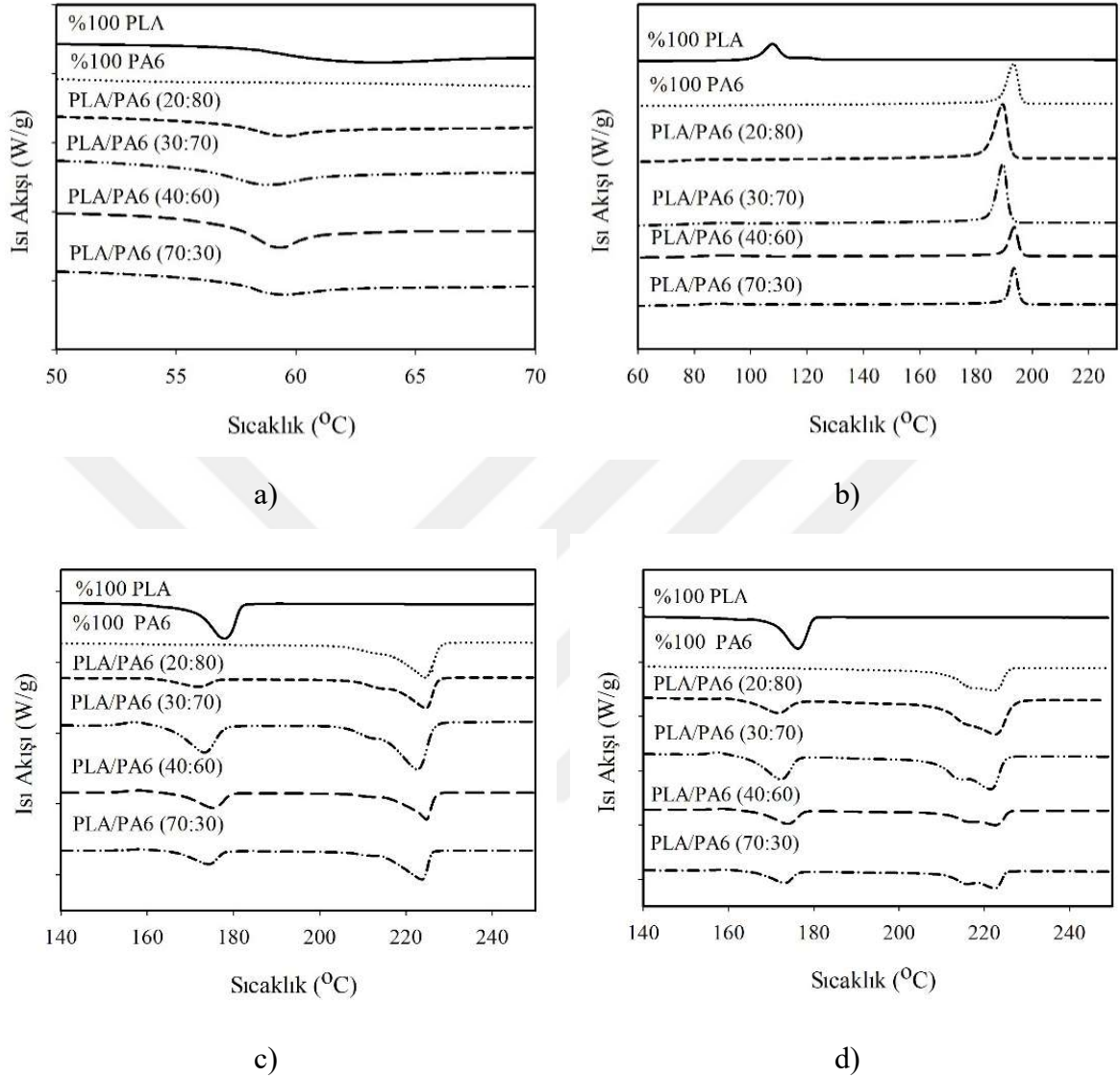
Çizelge 3.5 : PLA ve PA6 polimerleri ile PLA/PA6 polimer karışımlarının erime davranışlarına ilişkin değerleri.

Numune	T _g (°C)	T _{mPLA} (°C)	ΔH _{mPLA} (J/g)	T _{mPA6} (°C)	ΔH _{mPA6} (J/g)
PLA	58,87	174,6	49,07	-	-
PA6	-	-	--	222,4	60,74
PLA/PA6 (20:80)	57,74	171,5	10,22	222,5	41,28
PLA/PA6 (30:70)	58,89	172,2	12,03	221,5	36,23
PLA/PA6 (40:60)	57,98	173,8	18,38	222,7	32,30
PLA/PA6 (70:30)	58,12	173,3	16,04	222,5	18,51

Çizelge 3.6 : PLA ve PA6 polimerleri ile PLA/PA6 polimer karışımlarının kristalizasyon davranışlarına ilişkin değerleri.

Numune	T _{cPLA} (°C)		ΔH _{cPLA} (J/g)		T _{cPA6} (°C)	ΔH _{cPA6} (J/g)	X _{cPLA} (%)	X _{cPA6} (%)
	1. Isıtma	Soğutma	1. Isıtma	Soğutma				
PLA	88,24	105,13	8,080	38,91	-	-	52,76	-
PA6	-	-	-	-	193,4	68,56	-	26,41
PLA/PA6 (20:80)	77,72	83,95	3,160	1,390	189,4	50,85	54,94	22,44
PLA/PA6 (30:70)	85,33	86,65	5,420	1,450	189,5	45,80	43,11	22,50
PLA/PA6 (40:60)	82,52	87,83	5,740	5,600	193,6	44,31	49,41	23,41
PLA/PA6 (70:30)	81,16	87,47	7,420	6,870	193,5	37,79	24,64	26,82

Kristalizasyon olayları bağımsız olaylar olduğundan ve sadece ilgili polimerlerin fraksiyonu ile orantılı olduğundan, iki karışmaz polimerin kristalizasyonu için de sabit kristallik değerlerinin gözlenmesi beklenmektedir. Bu kapsamda Çizelge 3.4'te yer alan PA6 polimerinin kristalinite değerleri (X_{cPA6}) incelendiğinde, bu değerlerin tüm karışım oranlarında %24–25 civarında hesaplanarak literatür ile uyumlu sonuçlar elde edildiği görülmektedir [194].

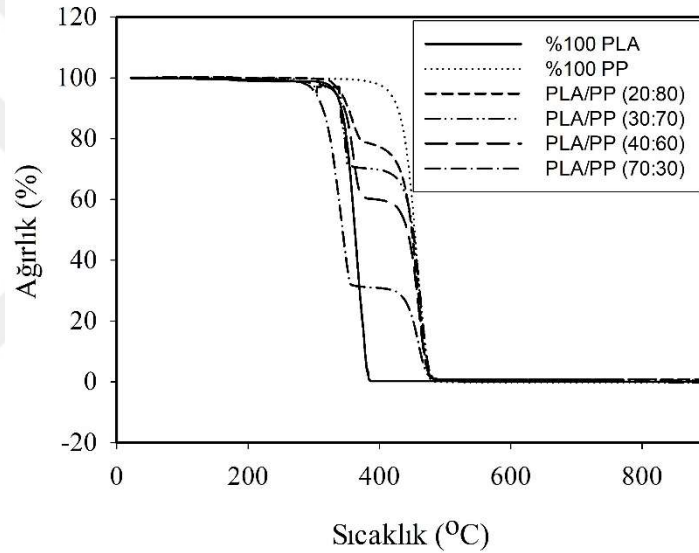


Şekil 3.7 : PLA/PA6 polimer karışımlarının a) camı geçiş, b) kristalizasyon, c) birinci erime ve d) ikinci erime geçişlerine ilişkin DSC termogramları.

3.1.5 Termal gravimetrik analiz sonuçları

PLA, PP ve PA6 polimerleri ile PLA/PP ve PLA/PA6 karışımlarının TGA termogramları Şekil 3.8 ve Şekil 3.9’da gösterilmiştir. TGA analiz verileri ise Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.8’de verilmiştir. Şekil 3.8 ve Çizelge 3.7’de yer alan PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP karışımlarının sonuçları incelendiğinde PP polimerinin termal dayanımının PLA polimerinden daha yüksek olduğu, %10 kütle kaybının gerçekleştiği T_{10} değerleri karşılaştırıldığında bu değer PLA polimerinde 371,45°C iken PP polimerinde ise 427,69°C olduğu gözlenmektedir. Saf PLA ve saf PP polimerlerinden farklı olarak PLA/PP karışımlarında iki aşamalı bir

bozunma sürecinin gerçekleştiği görülebilmektedir. Birinci ve ikinci bozunma olarak gerçekleşen bozunma aşamaları, kullanılan polimerlerin oranları ile doğrudan ilişkilidir. Farklı oranlarda PLA ve PP polimerlerinin kullanılmasıyla hazırlanan karışımlarının T_{10} değerleri incelendiğinde karışım içindeki PLA oranı arttıkça %10'luk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıkların düştüğü görülmüştür. Karışımların T_{max} değerleri incelendiğinde ise PLA polimerinin karışım içerisindeki maksimum bozunma sıcaklık değerlerinde düşüş gözlenirken PP polimerinin karışım içerisindeki maksimum bozunma sıcaklık değerlerinde artış gözlenmiştir. PP oranı yüksek olan 20:80, 30:70 ve 40:60 oranlarındaki PLA/PP karışımların verileri incelendiğinde, T_{max} değerlerinde gözlemlenen artış PLA ile PP polimerlerinin karışım olarak kullanılmasının termal kararlılıkta iyileştirme gerçekleştirdiği [195], T_{max} değerlerinin 462,31°C'ye kadar yükseldiği görülmüştür.



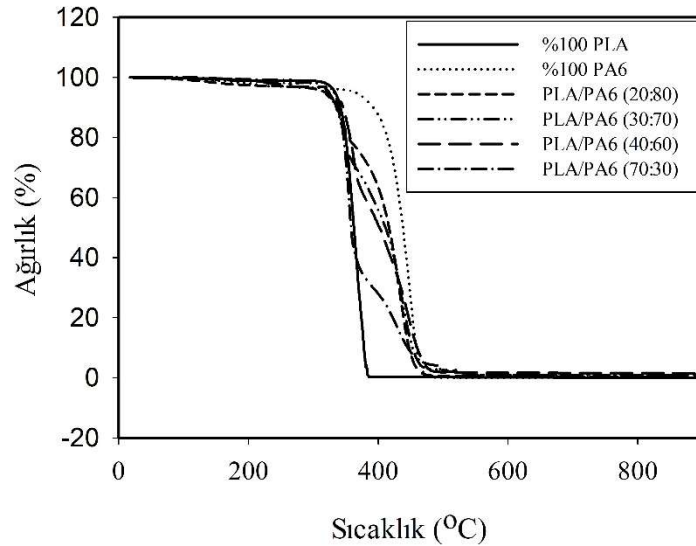
Şekil 3.8 : PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP polimer karışımlarının TGA termogramları.

Çizelge 3.7 : PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP polimer karışımlarının TGA analizi verileri.

Numune	T_{10} (°C)	T_{max} (°C)		Kül oranı (%)
		PLA	PP	
PLA	341,8	364,3	-	0,11
PP	427,7	-	456,9	0,013
PLA/PP (20:80)	352,4	358,9	460,6	0,48
PLA/PP (30:70)	349,1	358,4	461,3	0,25
PLA/PP (40:60)	346,3	357,2	462,3	0,39
PLA/PP (70:30)	313,3	342,5	459,3	0,45

Şekil 3.9 ve Çizelge 3.8'de yer alan PLA ve PA6 polimerleri ile PLA/PA6 karışımlarının TGA termogramları ve TGA analiz verileri incelendiğinde, PP polimeri ile benzer şekilde PA6

polimerinin termal dayanımının da PLA polimerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. PLA ve PA6 polimerlerinin birlikte kullanıldığı karışımlarda ikili bozunmalar gözlenmiş, bu bozunmaların yüzdelerinin ise PLA/PP karışımlarında olduğu gibi polimer oranları ile doğrudan ilişkili olduğu görülmüştür. %10'luk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklığı ifade eden T_{10} değerleri incelendiğinde karışım içindeki PLA oranı arttıkça bu sıcaklıklarda ciddi farklılıkların oluşmadığı görülmüştür. Bu durumun PLA ve PA6 molekülleri arasında meydana gelen hidrojen bağı etkileşiminden (Şekil 3.3) kaynaklandığı, PLA/PA6 karışımlarının, PLA/PP karışımlarından termal açıdan daha kararlı olmalarının bu etkileşim ile ilgili olabileceği düşünülmektedir [159]. Karışımların T_{max} değerleri incelendiğinde ise %20, %30 ve %40 oranlarında PLA kullanılan karışımların T_{max} değerlerindeki değişim en fazla %1,22 oranında düşüş göstermiş iken, PLA oranı %70 oranına çıktığında bu değerde yaklaşık %5 oranında düşüş gözlenmiştir.



Şekil 3.9 : PLA ve PA6 polimerleri ile PLA/PA6 polimer karışımlarının TGA termogramları.

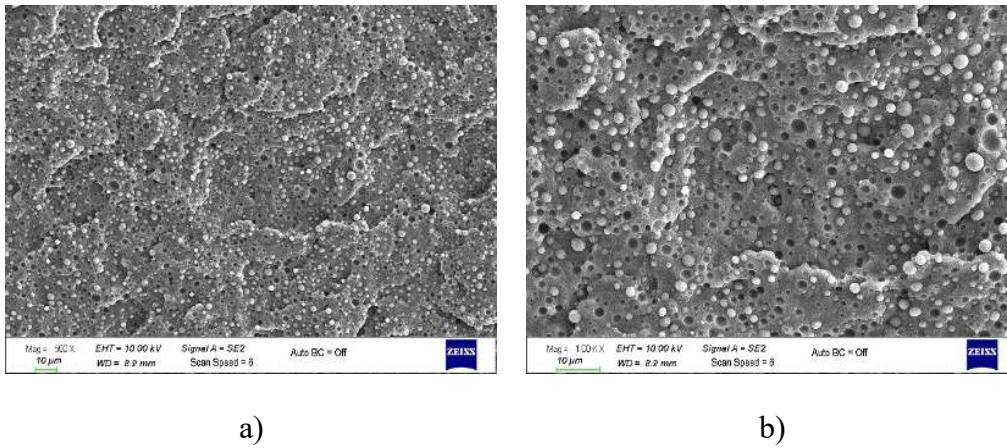
Çizelge 3.8 : PLA ve PA6 polimerleri ile PLA/PA6 polimer karışımlarının TGA analizi verileri.

Numune	T_{10} (°C)	T_{max} (°C)		Kül oranı (%)
		PLA	PA6	
PLA	341,7	364,3	-	0,12
PA6	427,7	-	449,2	0,036
PLA/PA6 (20:80)	335,2	352,6	449,9	1,02
PLA/PA6 (30:70)	335,5	360,6	446,2	1,02
PLA/PA6 (40:60)	335,9	362,3	443,7	1,06
PLA/PA6 (70:30)	334,3	354,6	428,7	1,08

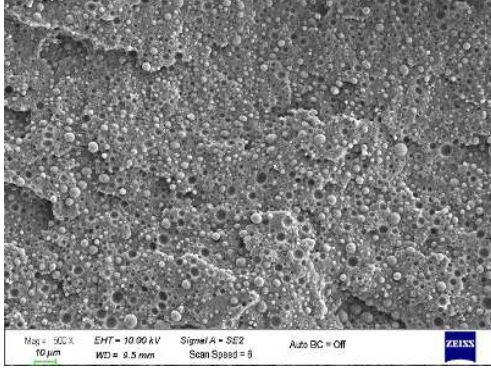
3.1.6 Taramalı elektron mikroskop analizi sonuçları

PLA/PP ve PLA/PA6 karışımlarının $\times 500$ ve $\times 1000$ büyütme oranında elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3.10- 3.17’de verilmiştir. Polimer karışımlarının morfolojisi, karışım içinde yer alan polimerlerin oranları, fazların elastikiyetleri ve uyumları, viskozite oranları gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Polimer karışımlarının morfolojik analizleri incelendiğinde, iki polimerin farklı viskozitelere sahip olmaları ($\eta_{PP}/\eta_{PLA} > 1$) ve farklı oranlarda kullanılmaları sebebiyle damlacık-matris morfolojisinin meydana geldiği, karışım içinde daha az oranda kullanılan polimerin, daha yüksek oranda kullanılan polimer içinde küresel öbeklenmeler oluşturarak dağıldığı gözlenmektedir. Literatür çalışmaları [202-205] göz önünde bulundurulduğunda SEM görüntülerinin daha önce gerçekleştirilen benzer çalışmalar ile uyumlu olduğu ancak mekanik test sonuçları da dikkate alındığında uyumlaştırıcı ajan kullanma gerekliliğinin burada da ortaya çıktığı belirtilebilmektedir.

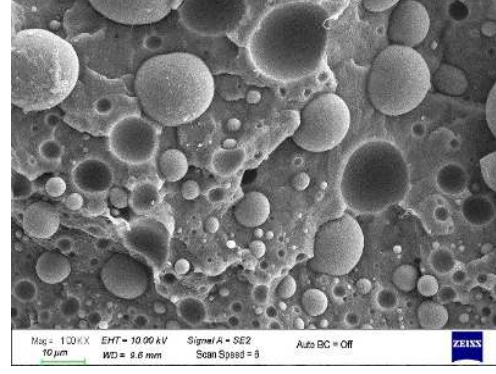
PLA/PA6 karışımlarının SEM görüntüleri incelendiğinde, artan PA6 oranı ile yapıdaki küreciklerin boyutunun arttığı görülebilmektedir. Birleşme sırasında eriyiklerdeki damlacık öbeklenmelerinin polimer karışımların morfolojilerini etkileyen temel etken olduğu ancak bunun rastgele bir proses olduğu ve ağırlıklı olarak matris fazın konsantrasyonuna bağlı olduğu, kullanılan polimerler ile oluşan iki faz arasında parçacık büyüklerindeki uyumun mekanik özellikleri geliştirdiği ifade edilmektedir [159]. Yapıda gözlemlenen polimer kürelerinin küçük boyutları ve matris içindeki homojen sayılabilecek dağılım, PLA ile PA6 polimerleri arasındaki uyumluluk ile, bir başka deyişle düşük ara yüzey enerjisi ile açıklanabilmektedir. PLA/PA6 karışımlarındaki bu uyumun PA6 polimerindeki amin grupları (N-H) ile PLA polimerindeki karbonil grupları (C=O) arasında oluşması beklenen hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır [131].



Şekil 3.10 : PLA/PP (20:80) polimer karışımının a) $\times 500$ ve b) $\times 1000$ büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri.

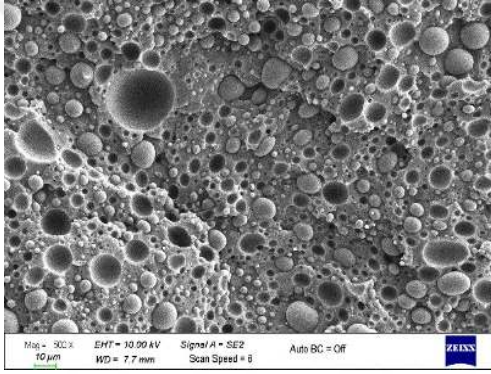


a)

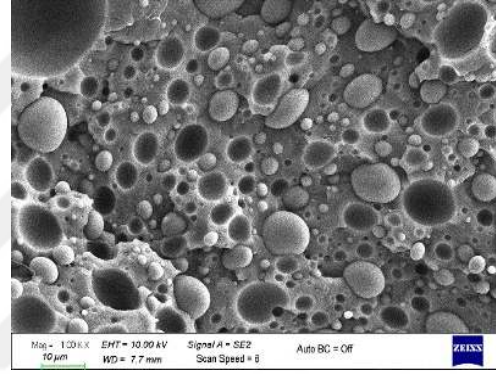


b)

Şekil 3.11 : PLA/PP (30:70) polimer karışımının a) $\times 500$ ve b) $\times 1000$ büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri.

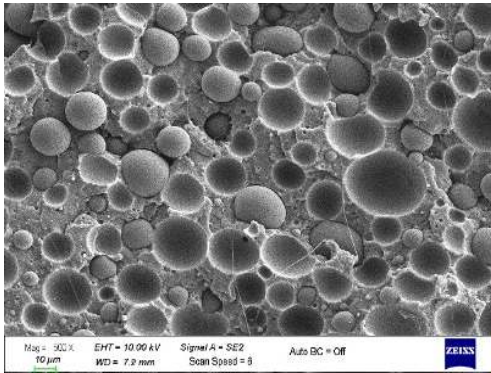


a)

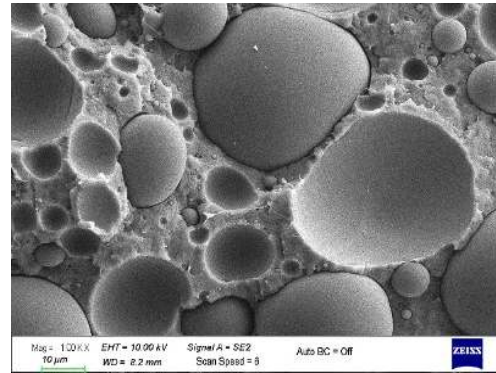


b)

Şekil 3.12 : PLA/PP (40:60) polimer karışımının a) $\times 500$ ve b) $\times 1000$ büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri.

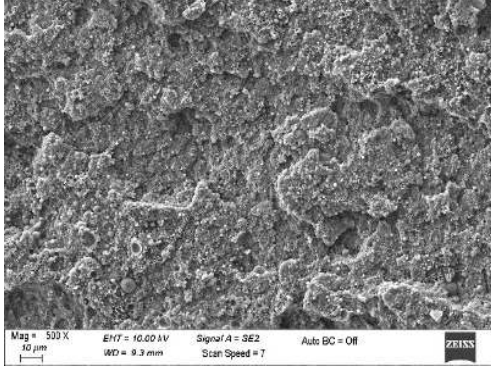


a)

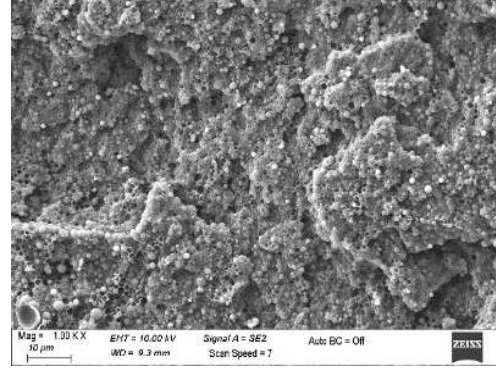


b)

Şekil 3.13 : PLA/PP (70:30) polimer karışımının a) $\times 500$ ve b) $\times 1000$ büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri.

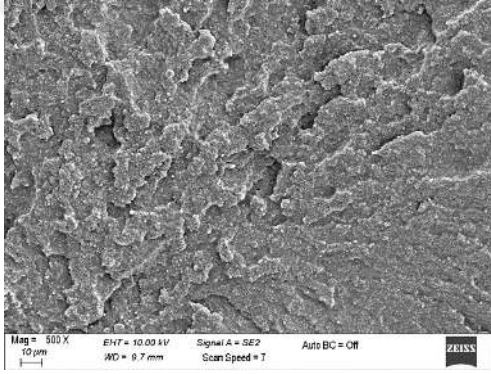


a)

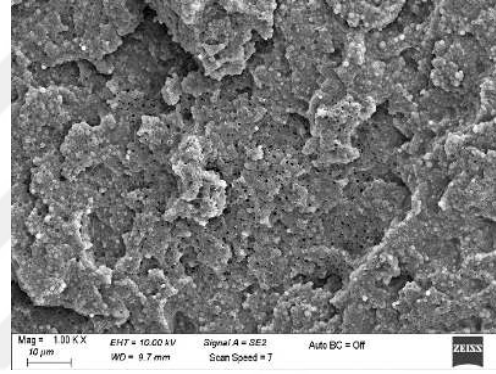


b)

Şekil 3.14 : PLA/PA6 (20:80) polimer karışımının a) $\times 500$ ve b) $\times 1000$ büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri.

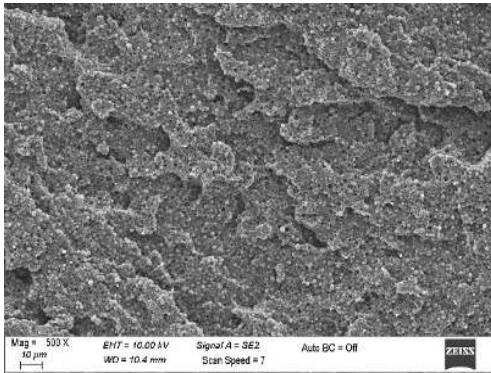


a)

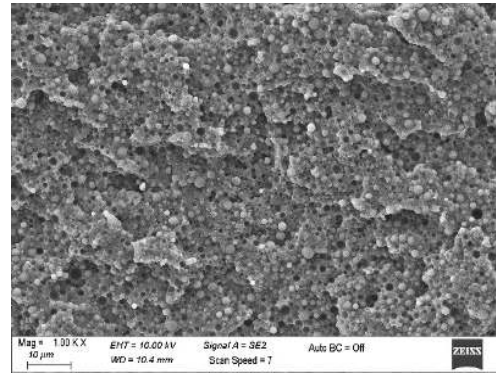


b)

Şekil 3.15 : PLA/PA6 (30:70) polimer karışımının a) $\times 500$ ve b) $\times 1000$ büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri.

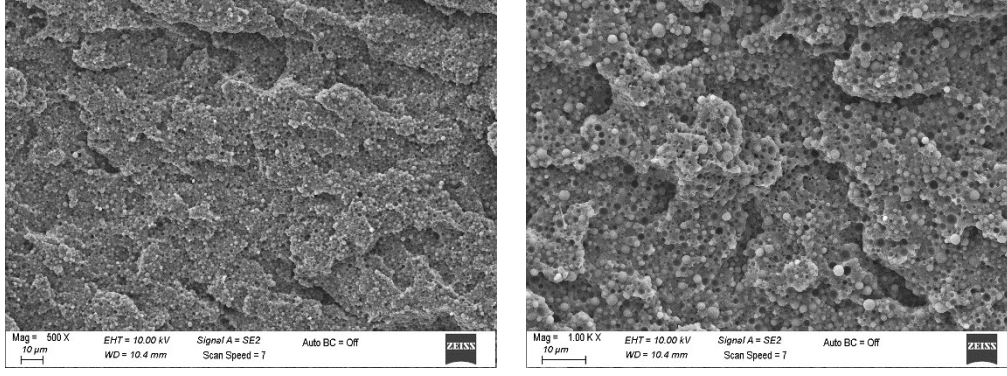


a)



b)

Şekil 3.16 : PLA/PA6 (40:60) polimer karışımının a) $\times 500$ ve b) $\times 1000$ büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri.



a)

b)

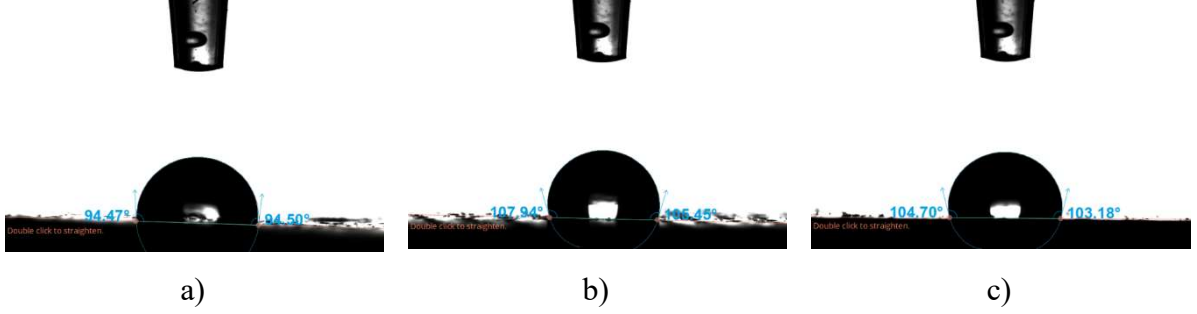
Şekil 3.17 : PLA/PA6 (70:30) polimer karışımının a) $\times 500$ ve b) $\times 1000$ büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri.

3.1.7 Temas açısı analizi sonuçları

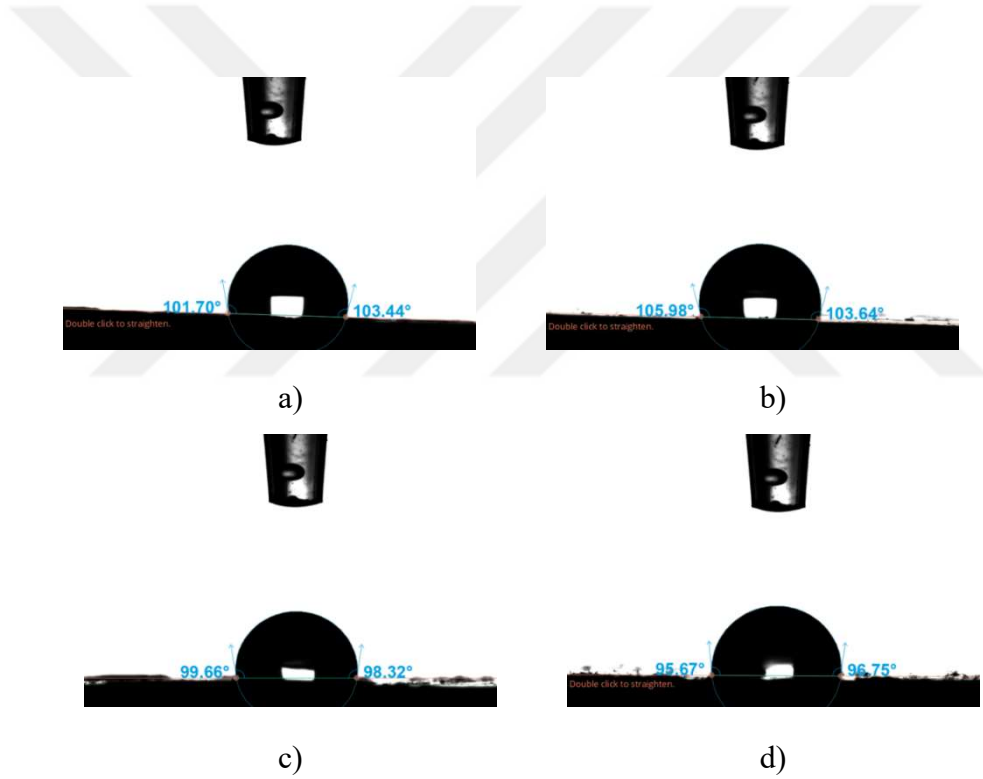
PLA, PP ve PA6 polimerleri ile PLA/PP ve PLA/PA6 karışımlarının temas açısı görüntüleri ve değerleri Şekil 3.18-3.20 ile Çizelge 3.9’da verilmiştir. Polimerik kompozit yapılarda; matrisin içinde ya da yüzeyinde yer alan mikro gözenekler, boşluklar ve çatlaklar ile matris ve kullanılan katkıların sebep olabileceği kapiler hareket etkisi gibi bazı mekanizmalar suyun matris ile ilişkisi üzerinde önemli rol oynamaktadır. Suyun matris yüzeyindeki hareketi kompozit yapının bileşimi, kristalinitesi, polaritesi ve kullanılan katkı ve dolgu malzemelerin su çekici ya da itici özellikte olmaları ile doğrudan ilgilidir [132]. Polimerik kompozitlerin temas açılarındaki farklılıklar sıvı damlacığı ve polimerik yüzey arasındaki ilişki kaynaklı olup bu yapıların hidrofobikliği (temas açısı $> 90^\circ$) ya da hidrofiliği (temas açısı $< 90^\circ$) su ile gerçekleştirilen temas açısı ölçümleri ile belirlenebilir. Pek çok sektörde polimerik malzemeye üretim sonrası uygulanacak ikincil prosesler ya da kullanım sırasında karşılaşılabilecek durumlar açısından temas açısı ölçümleri önem arz etmektedir.

Çizelge 3.9’da yer alan temas açısı değerleri incelendiğinde saf haldeki PP polimerinin temas açısı değerinin saf haldeki PLA polimerinin temas açısı değerinden daha yüksek olduğu, diğer bir deyişle PP polimerinin PLA polimerinden daha hidrofobik olduğu ve bu iki polimerden oluşan farklı karışımlarda da kullanılan polimer oranına bağlı uyumlu farklılıkların olduğu gözlenmektedir. Saf haldeki PA6 polimerinin temas açısı değerinin ise saf haldeki PLA polimerinin temas açısı değerinden bir miktar daha yüksek olduğu, ancak PLA/PA6 karışımlarında temas açısı değerlerinin dikkat çekici şekilde düştüğü görülmektedir. PLA/PA6 polimer karışımlarının temas açısı değerlerindeki bu düşüşün PA6 polimerindeki amino grupları (N-H) ile PLA polimerindeki karbonil grupları (C=O) arasında oluşması beklenen

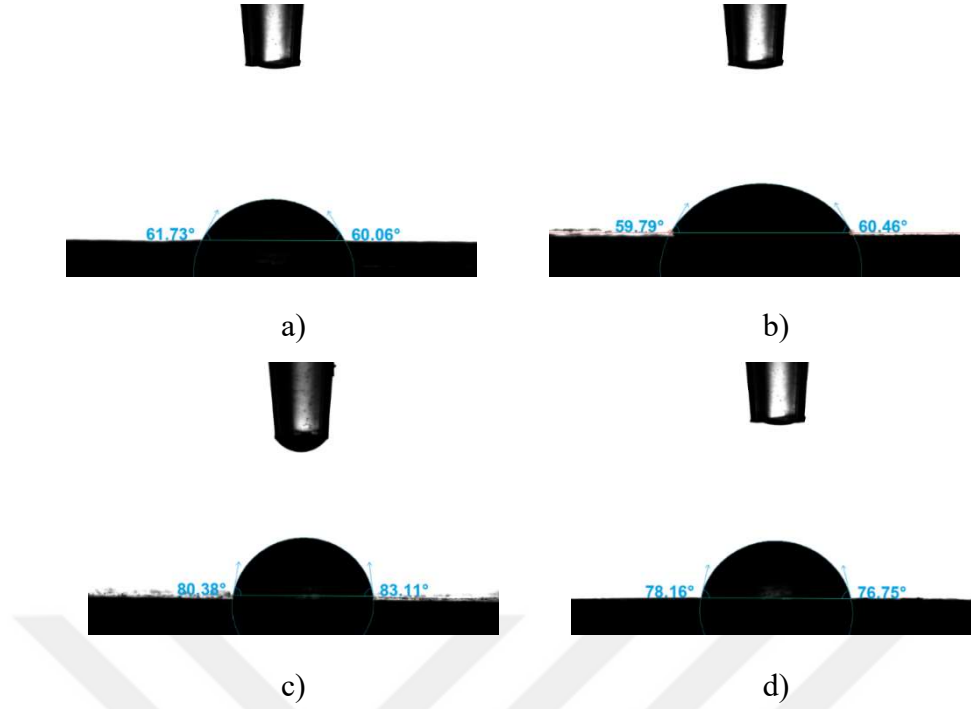
hidrojen bağları sebebiyle düşen ara yüzey enerjisinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.18 : a) PLA, b) PP ve c) PA6 polimerlerinin temas açısı görüntüleri.



Şekil 3.19 : a) PLA/PP (20:80), b) PLA/PP (30:70), c) PLA/PP (40:60) ve d) PLA/PP (70:30) polimer karışımlarının temas açısı görüntüleri.



Şekil 3.20 : a) PLA/PA6 (20:80), b) PLA/PA6 (30:70), c) PLA/PA6 (40:60) ve d) PLA/PA6 (70:30) polimer karışımlarının temas açısı görüntüleri.

Çizelge 3.9 : PLA, PP ve PA6 polimerleri ile PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarının temas açısı değerleri.

Numune	Temas Açısı (°)
PLA	94,79
PP	106,2
PA6	103,9
PLA/PP (20:80)	102,9
PLA/PP (30:70)	103,1
PLA/PP (40:60)	98,62
PLA/PP (70:30)	96,45
PLA/PA6 (20:80)	60,90
PLA/PA6 (30:70)	60,83
PLA/PA6 (40:60)	81,89
PLA/PA6 (70:30)	77,65

3.1.8 Sonuçlar

Bu çalışmanın ilk bölümünde, en uygun polimer oranlarının belirlenmesi amacıyla 20:80, 30:70, 40:60 ve 70:30 oranlarında hazırlanan PLA/PP ve PLA/PA6 karışımlarının yoğunluk, FT-IR, mekanik, DSC, TGA, SEM ve temas açısı analizlerinin sonuçları incelendiğinde tüm test sonuçlarının birbirleri ve literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. Karışım içerisinde artan PLA oranı ile mekanik özelliklerde genellikle zayıflama görüldüğünden çalışmalara yüksek

PLA oranları ile devam edebilmenin çok sağlıklı ve uygulanabilir olmayacağı düşünülmüş ve bu doğrultuda hem PLA/PP hem de PLA/PA6 karışımları için 30:70 oranının en uygun olarak belirlenmesi ve kimyasal köpürtücü ajan ile gerçekleştirilecek çalışmaların bu oranlar ile gerçekleştirilmesine karar verilmiştir. Ancak bu noktada kimyasal köpürtücü ajan kullanımının da ikili karışımlar üzerinde nasıl bir etki yaratacağı öngörülemediğinden PLA oranı yüksek olan PLA/PP (70:30) ve PLA/PA6 (70:30) karışımları ile de kimyasal köpürtücü ajan üretimlerinin yapılarak sonuçlarının değerlendirilmesine karar verilmiştir.

3.2 Kimyasal Köpürtücü Ajan içeren PLA/PP ve PLA/PA6 Polimer Karışımlarının Özelliklerinin İncelenmesi

3.2.1 Yoğunluk analizi sonuçları

Polimer karışımlarında kimyasal köpürtücü ajan (KKA) oranının etkisi (ağırlıkça %1, 1,5 ve 2) araştırılmıştır. Farklı oranlarında KKA içeren PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarının yoğunluk değerleri ve yoğunluk değerlerindeki değişimler Çizelge 3.10 ve Çizelge 3.11’de verilmiştir.

Çizelge 3.10 ve 3.11’de yer alan yoğunluk ölçüm sonuçları incelendiğinde farklı oranlarda KKA içeren PP, PLA ve PA6 polimerleri ile PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarının artan KKA içeriği ile daha fazla köpük yapı oluşması sebebiyle yoğunluklarının beklendiği üzere azaldığı gözlenmiştir. Karışımların tamamında KKA içermeyen aynı oranlardaki formülasyonların yoğunluk değerlerine kıyasla %1,23-10,38 aralığında değişen bir ağırlık düşüşü sağlandığı görülmüştür. Her iki polimer karışımı için en yüksek yoğunluk düşüşü, PLA oranı en düşük olan (%30) karışımlarda elde edilmiştir.

Çizelge 3.10 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP polimer karışımlarının yoğunluk ölçüm sonuçları.

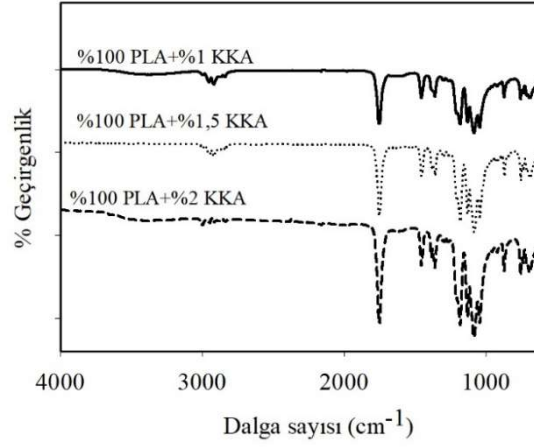
Numune	d (g/cm ³)				Yoğunluk değişimi (%)
	KKA oranı (ağırlıkça %)				
	0	1	1,5	2	
PLA	1,235	1,216	1,197	1,168	1,48 - 5,42
PP	0,9154	0,8941	0,8832	0,8672	1,23 - 5,26
PLA/PP (30:70)	0,9798	0,9545	0,9433	0,9348	2,58 - 4,59
PLA/PP (70:30)	1,118	1,102	1,099	1,082	1,37 - 3,23

Çizelge 3.11 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA ve PA6 polimerleri ile PLA/PA6 polimer karışımlarının yoğunluk ölçüm sonuçları.

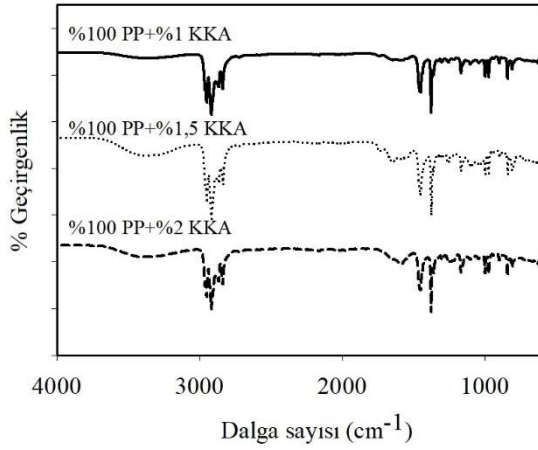
Numune	d (g/cm ³)				Yoğunluk değişimi (%)
	KKA oranı (ağırlıkça %)				
	0	1	1,5	2	
PLA	1,235	1,216	1,197	1,168	1,48 - 5,42
PA6	1,155	1,084	1,075	1,035	6,15 - 10,4
PLA/PA6 (30:70)	1,167	1,099	1,078	1,054	5,88 - 9,69
PLA/PA6 (70:30)	1,179	1,112	1,109	1,099	5,66 - 6,79

3.2.2 FT-IR analizi sonuçları

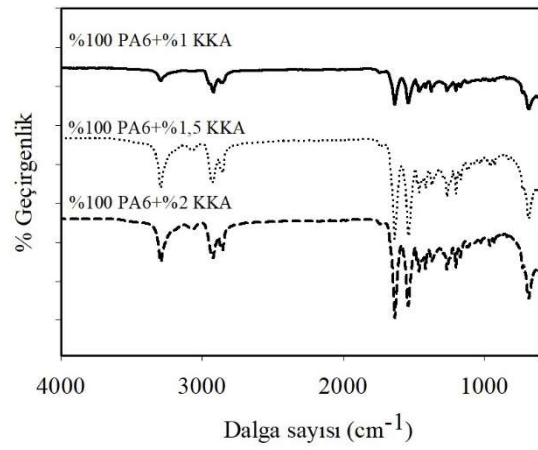
Farklı oranlarda (ağırlıkça %1, 1,5 ve 2) KKA içeren PLA, PP ve PA6 polimerleri ile PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarının FT-IR spektrumları Şekil 3.21 - 3.23'te verilmiştir. Şekil 3.21, 3.22 ve 3.23'te yer alan değişen oranlarda KKA içeren PLA, PP ve PA6 polimerleri ile PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarının FT-IR spektrumları incelendiğinde PLA'nın değişen oranına bağlı olarak şiddetleri değişen 1750 cm⁻¹ bandındaki C=O gerilim, 1180 cm⁻¹ bandındaki simetrik C-O-C gerilim ve 1080 cm⁻¹ bandındaki asimetrik CH₃ pikleri gözlenebilmektedir. PP içeren karışımlarda yine şiddetleri polimer oranlarına göre değişkenlik gösteren 2950-2838 cm⁻¹ bandındaki karakteristik CH₃ ve CH₂ gerilim pikleri, 1455-1453 cm⁻¹ bandındaki karakteristik CH₃ ve CH₂ salınım pikleri ve 1376 cm⁻¹ bandındaki C-H salınım pikleri gözlenmektedir. PA6 içeren karışımlarda ise karışımdaki PA6 oranına göre farklı şiddetlerdeki 3300 cm⁻¹ bandındaki karakteristik N-H gerilim piki, 2931-2865 cm⁻¹ bandındaki karakteristik C-H gerilim pikleri ve 1632 cm⁻¹ bandındaki C=O gerilim pikleri gözlenebilmektedir. Karışımlarda kullanılan KKA'ların polimerlerde de mevcut olan C-H pikleri dışında karakteristik pikleri bulunmadığından KKA içeren polimer karışımlarında bu farklılıklar ortaya çıkmamıştır [167, 195, 206].



a)

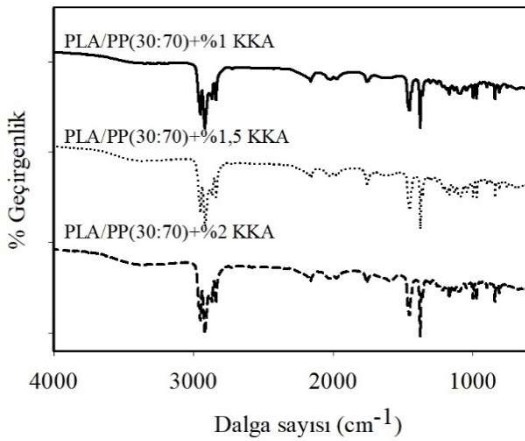


b)

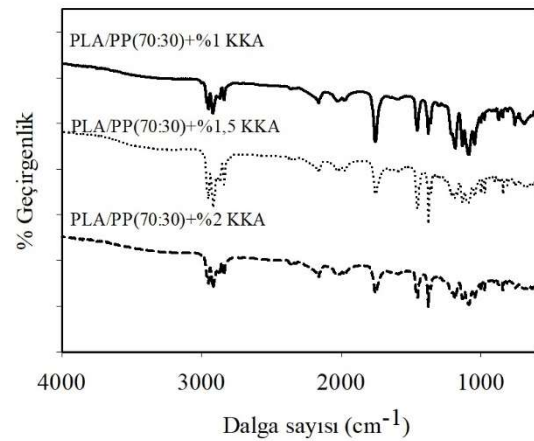


c)

Şekil 3.21 : Farklı oranlarda KKA içeren a) PLA, b) PP ve c) PA6 polimerlerinin FT-IR spektrumları.

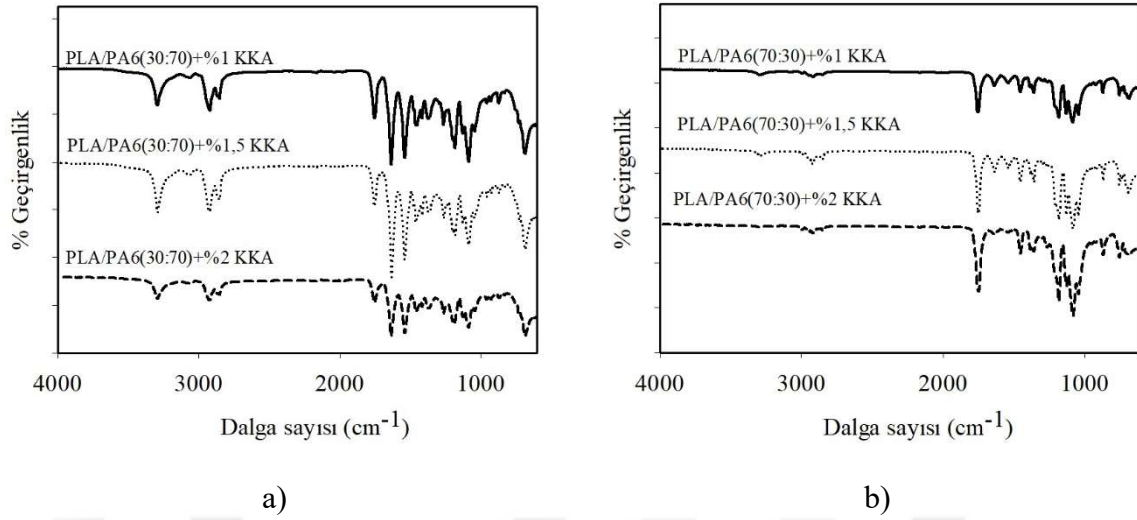


a)



b)

Şekil 3.22 : Farklı oranlarda KKA içeren a) PLA/PP (30:70) ve b) PLA/PP (70:30) polimer karışımlarının FT-IR spektrumları.



Şekil 3.23 : Farklı oranlarda KKA içeren a) PLA/PA6 (30:70) ve b) PLA/PA6 (70:30) polimer karışımlarının FT-IR spektrumları.

3.2.3 Mekanik test sonuçları

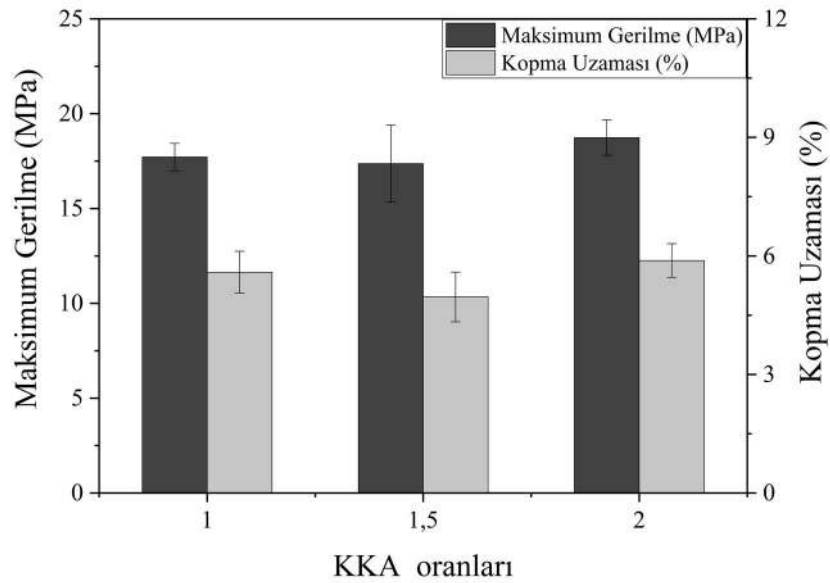
Farklı oranlarda (ağırlıkça %1, 1,5 ve 2) KKA içeren PLA, PP ve PA6 polimerleri ile PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarının mekanik analiz sonuçları Çizelge 3.12 ve Çizelge 3.13 ile Şekil 3.24 - 3.26'da verilmiştir.

Çizelge 3.12 ve Şekil 3.24'te yer alan KKA katkılı PLA/PP karışımlarının mekanik test sonuçları incelendiğinde farklı oranlarda KKA içeren PLA polimeri ve PLA/PP (70:30) polimer karışımının mekanik testlerinin yüksek kırılmalardan dolayı gerçekleştirilemediği görülmüştür. Ayrıca, PP polimeri ve PLA/PP (30:70) polimer karışımının mekanik özelliklerinin, artan KKA oranına bağlı olarak değiştiği ve karışımdaki KKA oranı arttıkça yapının elastik modülü, maksimum gerilme ve kopma uzaması değerlerinde düşüş gerçekleştiği gözlenmiştir. KKA katkılı PP karışımlarının maksimum gerilme değerleri, değişen oranlardaki KKA içeriğine bağlı olarak KKA içermeyen PP polimerine kıyasla %8,8 ile %28,9 aralığında düşüş göstermiştir. PLA/PP (30:70) karışımlarında ise bu düşüş KKA içermeyen PLA/PP (30:70) karışımına kıyasla %25,5 ile %31,0 aralığında gerçekleşmiştir. Mekanik özelliklerdeki bu değişim, yapıda oluşan boşluklar nedeniyle tokluğu azalan karışımların kırılmalara gelerek mekanik özelliklerinin zayıflaması ve bunun sonucu olarak köpürtücü içeren yapıların mekanik özelliklerinin köpürtücü içermeyen yapılara kıyasla daha düşük olması ile açıklanabilirken PLA/PP (30:70) karışımlarındaki düşüşün PP polimerine kıyasla çok daha fazla oranda gerçekleşmesinin iki polimer arasındaki uyumsuzluk ile ilgili olduğu düşünülmektedir [206].

Çizelge 3.12 : KKA içeren PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP polimer karışımlarının mekanik test sonuçları.

Numune	Elastik Modülü (MPa)	Maksimum Gerilme (MPa)	Kopma Uzaması (%)
PLA+%1 KKA*	-	-	-
PLA+%1,5 KKA*	-	-	-
PLA+%2 KKA*	-	-	-
PP+%1 KKA	1515±50,52	30,3±0,360	5,7±0,010
PP+%1,5 KKA	1243±53,89	28,7±2,82	5,2±1,1
PP+%2 KKA	1214±60,75	23,7±1,60	4,9±0,17
PLA/PP (30:70)+%1 KKA	1453±20,75	18,7±0,935	5,9±0,42
PLA/PP (30:70)+%1,5 KKA	1363±34,33	17,7±0,732	5,6±0,53
PLA/PP (30:70)+%2 KKA	1228±60,63	17,4±2,03	4,9±0,63
PLA/PP (70:30)+%1 KKA*	-	-	-
PLA/PP (70:30)+%1,5 KKA*	-	-	-
PLA/PP (70:30)+%2 KKA*	-	-	-

*Üretilen karışımların yüksek kırılkanlıkları sebebiyle mekanik testleri gerçekleştirilememiştir.



Şekil 3.24 : Değişen KKA oranlarına göre PLA/PP (30:70) polimer karışımlarının maksimum gerilme ve kopma uzaması değerlerindeki değişimler.

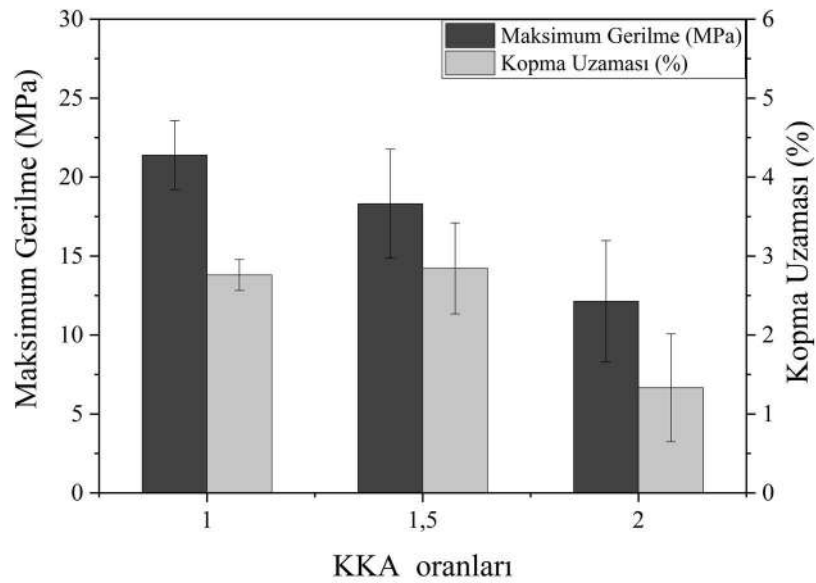
Farklı oranlarda KKA içeren PA6 polimeri ve PLA/PA6 polimer karışımlarının mekanik değerlerinin de PLA/PP polimer karışımlarına benzer şekilde düşüş gösterdiği görülmüştür. Çizelge 3.13, Şekil 3.25 ve Şekil 3.26 incelendiğinde polimer karışımlarında KKA oranı arttıkça özellikle maksimum gerilme ve kopma uzaması değerlerinin azaldığı, malzemenin oluşan gözenekler nedeniyle daha kırılkan hale geldiği gözlenmiştir. KKA içeren PA6 karışımlarının maksimum gerilme değerlerindeki düşüş %20,09 - %42,80 aralığında; PLA/PA6 (30:70) polimer karışımlarında ise bu düşüş %0,2 - %47,14 aralığında değişmiştir. PLA/PA6

(70:30) polimer karışımlarında ise maksimum gerilme değerlerindeki düşüşün %65,68 - %73,57 aralığında değiştiği, yüksek oranda PLA içeren bu karışım oranında KKA ilavesi ile yapının son derece kırılgan hale gelerek mekanik özelliklerin ciddi ölçüde zayıfladığı gözlenmiştir.

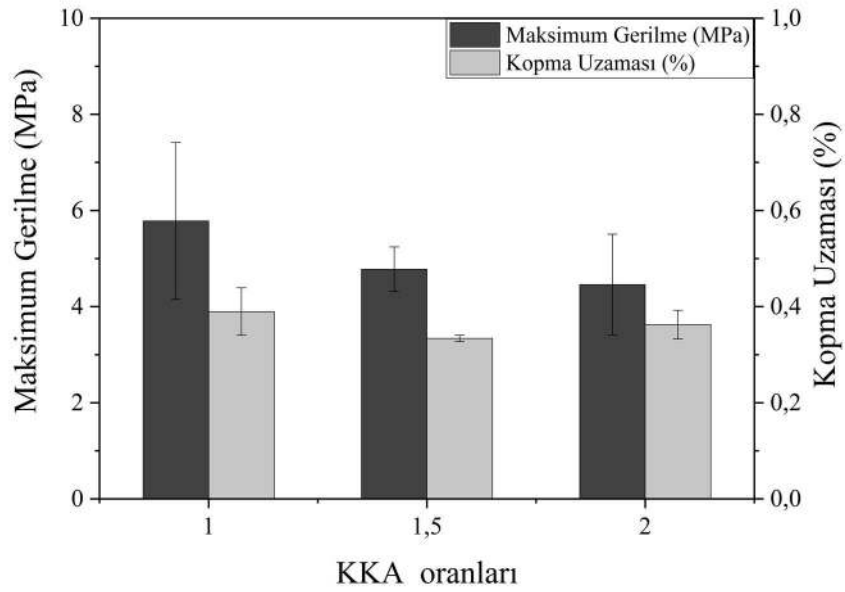
Genel olarak meydana gelen düşüşlerin, karışımlarda kullanılan KKA oranına bağlı olarak artan hücre sayısı ve buna bağlı olarak azalan kabuk kalınlıklarının da mekanik özelliklerdeki zayıflamaya neden olabileceği, değişen hücre çapı ve hücre sayılarının bir sonucu olarak kabuk tabakasındaki azalma ve hücrelerin oluşturduğu gerilim konsantrasyonlarının yapıların mekanik dayanımlarında düşüşe sebep olabileceği ifade edilebilmektedir [207].

Çizelge 3.13 : KKA içeren PA6 polimeri ile PLA/PA6 polimer karışımlarının mekanik test sonuçları.

Numune	Elastik Modülü (MPa)	Maksimum Gerilme (MPa)	Kopma Uzaması (%)
PA6+%1 KKA	987,3±48,73	20,6±1,24	4,5±1,4
PA6+%1,5 KKA	1025±33,16	15,0±0,0200	1,9±0,11
PA6+%2 KKA	1265±35,05	14,7±0,610	1,5±0,93
PLA/PA6 (30:70)+%1 KKA	1166±22,76	22,9±3,65	2,9±0,17
PLA/PA6 (30:70)+%1,5 KKA	1195±16,13	19,8±4,42	2,6±0,41
PLA/PA6 (30:70)+%2 KKA	1095±18,94	12,1±3,84	1,3±0,68
PLA/PA6 (70:30)+%1 KKA	1629±26,84	5,78±1,63	0,4±0,05
PLA/PA6 (70:30)+%1,5 KKA	1520±18,98	4,78±0,460	0,3±0,01
PLA/PA6 (70:30)+%2 KKA	1315±26,10	4,46±1,05	0,4±0,03



Şekil 3.25 : Değişen KKA oranlarına göre PLA/PA6 (30:70) polimer karışımlarının maksimum gerilme ve kopma uzaması değerlerindeki değişimler.



Şekil 3.26 : Değişen KKA oranlarına göre PLA/PA6 (70:30) polimer karışımının maksimum gerilme ve kopma uzaması değerlerindeki değişimler.

3.2.4 Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi sonuçları

Farklı oranlarda (ağırlıkça %1, 1,5 ve 2) KKA içeren PLA, PP ve PA6 polimerleri ile PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarının DSC termogramları Şekil 3.27 - 3.33'te, erime ve kristalizasyon davranışlarına ilişkin değerler ise Çizelge 3.14 - 3.17'de verilmiştir.

PLA, köpürme prosesi sırasında köpürtücü ajan doygunluğunun sağlanması amacıyla belirli sıcaklıkta belirli bir süre izotermal bir işleme maruz bırakılmaktadır. Bu sırada yapısına eklenen köpürtücü ajanlar, plastikleştiriciler ya da çekirdekleştirici ajanlar gibi katkıların da etkisiyle karmaşık bir kristalizasyon davranışı sergilemekte, ısı işlemlerin de etkisiyle yapıda deformasyonlar gözlenebilmektedir. Sıcaklığın ve yapıya eklenen köpürtücü ajanın da etkisiyle erimemiş küçük ve düzensiz kristallerin, yeni ve daha iyi paketlenmiş, daha yüksek bir erime noktasına sahip daha mükemmel kristal yapılara dönüşmek suretiyle yeni bir yapı oluşturacak şekilde yeni bir zincir düzenlenmesi gerçekleşmektedir. Köpürme sırasında, önceden erimiş kristal yapılar ise orijinal hallerine dönerek düşük erime noktasını oluşturmaktadırlar [208, 209]. Şekil 3.27-c'de de görülebileceği üzere bu çift erime noktası oluşma durumunun PLA polimerinin köpürmesi sırasında gerçekleştiği yapılan çalışmalarda gösterilmiş, literatür ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir [210, 211]. PLA'nın köpürme sırasındaki bu faz değişimini açıklayan diğer çalışmalarda ise bu durum kristalizasyon koşullarına bağlı olarak α , α' , β ve γ olmak üzere dört kristal yapıda olabilen PLA'nın en yaygın şekilde bulunduğu sarmal

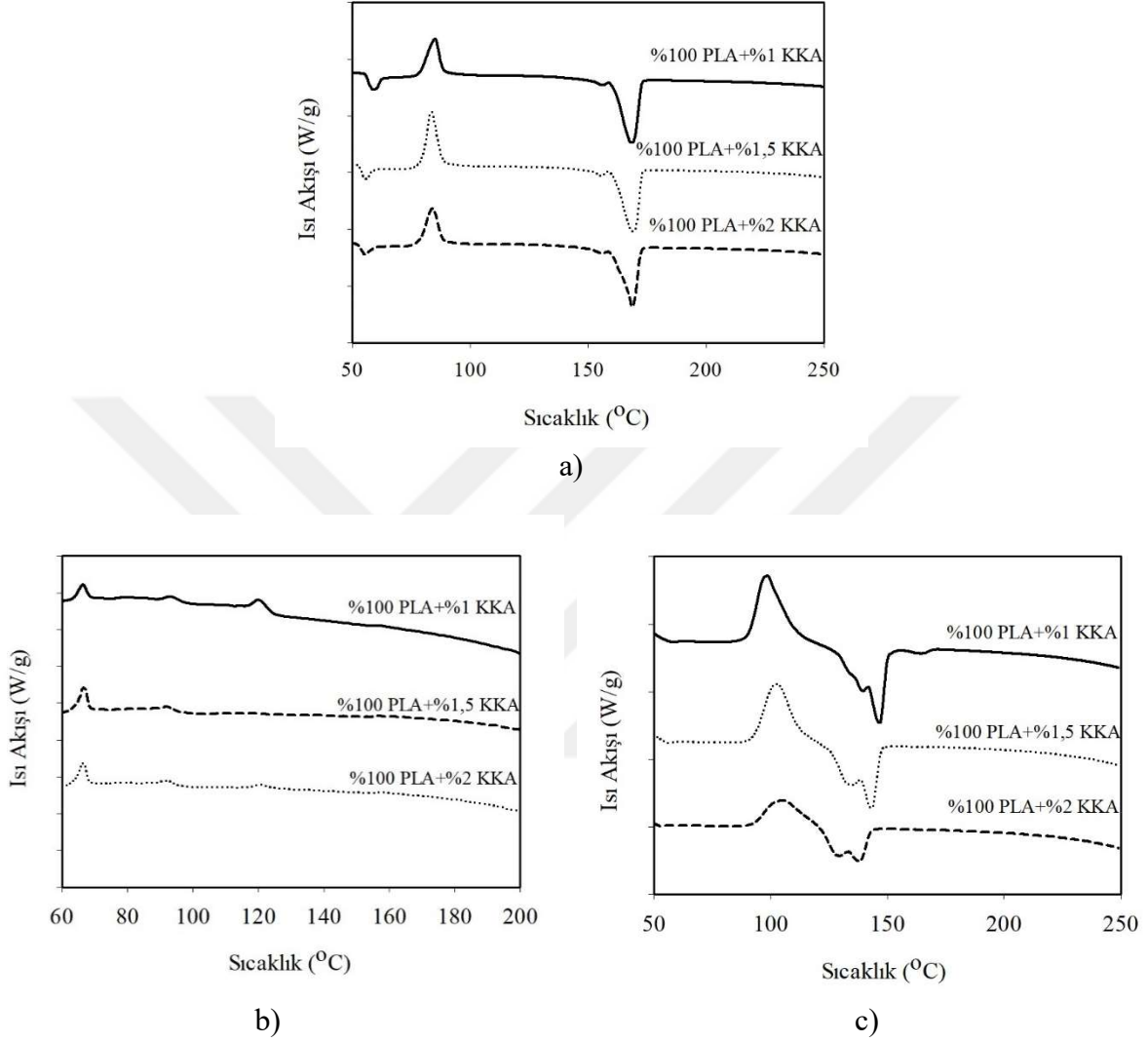
konformasyondaki α formunun α ile benzer ancak daha düzensiz bir α' formu oluşturmaları ile açıklanmıştır. Daha düşük erime noktası veren bu form, daha düşük termal stabiliteye sahiptir [212-216].

KKA içeren PP karışımlarının ve PP oranı yüksek olan PLA/PP (30:70) karışımlarının DSC termogramlarında (Şekil 3.28 ve Şekil 3.29) ise yapılarda önemli bir değişiklik gözlenmediği görülmektedir. PLA/PP (70:30) karışımlarında ise, PLA oranı yüksek olduğundan özellikle ikinci ısıtma grafiklerinde de görülebileceği üzere KKA oranı arttıkça kristal yapının değişime uğradığı, erime piklerinin KKA oranı arttıkça birbirinden uzaklaşan iki erime noktası verdiği gözlenmektedir. PLA'nın iki noktalı erime davranışı sergilemesinin nedeninin daha küçük ve daha düzensiz yapıdaki kristallerin ısıtma ve yeniden kristalleşme mekanizmasında daha yüksek yapısal mükemmelliğe sahip kristaller oluşturabilmek için yeterli zamanları olmadığından art arda oluşmaları ve nispeten daha düşük sıcaklıkta yeniden erime davranışı sergilemeleri ile ilişkili olduğu ifade edilmiştir [160]. Bu durum KKA eklendikçe PLA'nın kristalinite oranının düşmesi ile de ilişkilidir.

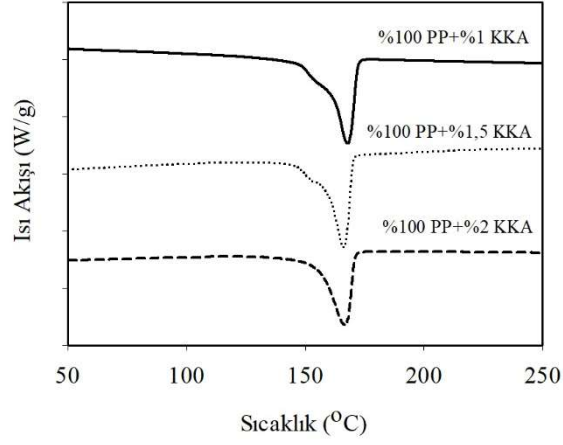
Çizelge 3.14 ve Çizelge 3.15'te yer alan erime ve kristalizasyon davranışlarına ilişkin değerler incelendiğinde polimer karışımlarında PP polimerinin erime sıcaklık (T_m) değerlerinde yapıdaki KKA oranı arttıkça önemli bir değişiklik olmadığı görülürken, KKA ilavesi ile PLA polimerinin yapısında oluşan faz ayrımları sebebiyle erime noktalarında büyük bir düşüş gerçekleştiği gözlenmiştir. Diğer yandan, polimer karışımlarında PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristalizasyon sıcaklığı (T_c) değerlerinde de KKA oranı arttıkça düşüş gözlenmiştir. KKA içermeyen PLA/PP karışımlarının toplam kristalinite oranları (X_{cTop}) hesaplandığında %40-46 aralığında değerler elde edilirken (Çizelge 3.4), bu oran özellikle KKA katkılı PLA ve PLA/PP (70:30) polimer karışımlarında %15 seviyesine kadar düşmüştür. Bu durum PLA polimerinin kristal yapısının köpürtücü ajan kullanımından büyük ölçüde etkilendiğini göstermiştir. Bu durum karışım içerisinde yer alan KKA'nın matriste fiziksel engel oluşturarak polimerlerin kristal yapı oluşumunu engellemesi ile açıklanabilmektedir [168].

Şekil 3.31-3.33 ile Çizelge 3.16-3.17 incelendiğinde KKA içeren PA6 karışımlarında artan KKA oranının yapıyı etkilemediği gözlemlenirken, KKA içeren PLA/PA6 (30:70) ve PLA/PA6 (70:30) polimer karışımlarının DSC termogramları incelendiğinde ise PA6'nın termal davranışlarının saf hallerindeki termal davranışları, sıcaklık ve entalpi değerleri ile benzer olduğu görülmektedir. Buna ilaveten, PLA/PA6 karışımlardaki PLA'nın, PLA/PP karışımlarındaki davranışlarına kıyasla KKA'dan daha az etkilendiği, Hyd 822 köpükleştirici

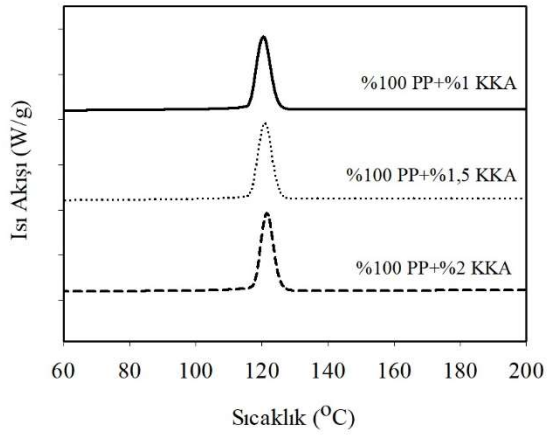
ajanının bu iki polimer ile uyumlu bir davranış sergilediği, kristal yapıların ve kristalinite değerlerinin etkilenmediği belirlenmiştir.



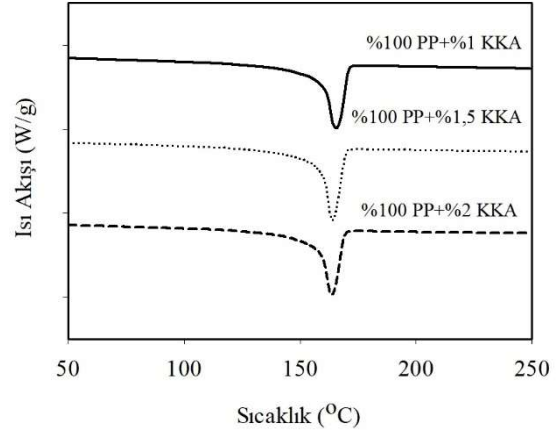
Şekil 3.27 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA karışımlarının a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma geçişlerine ilişkin DSC termogramları.



a)

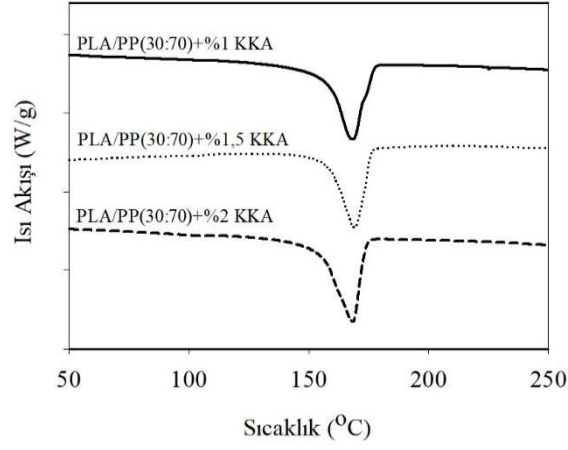


b)

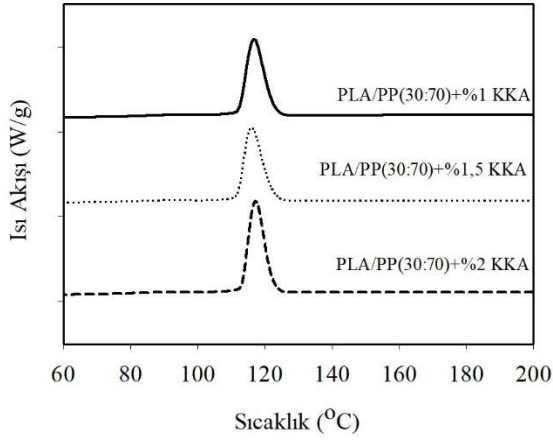


c)

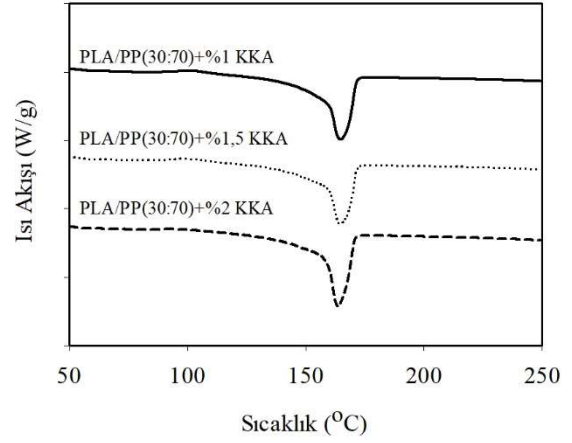
Şekil 3.28 : Farklı oranlarda KKA içeren PP karışımlarının, a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma geçişlerine ilişkin DSC termogramları.



a)

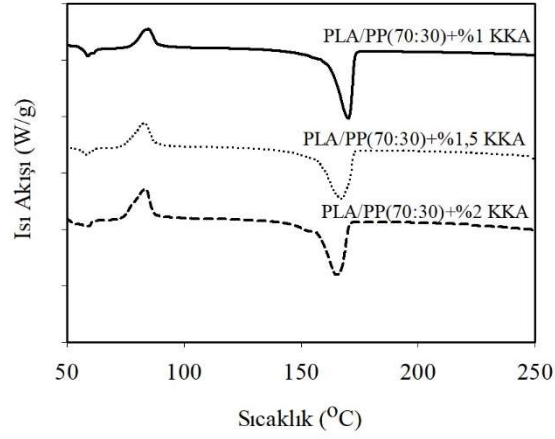


b)

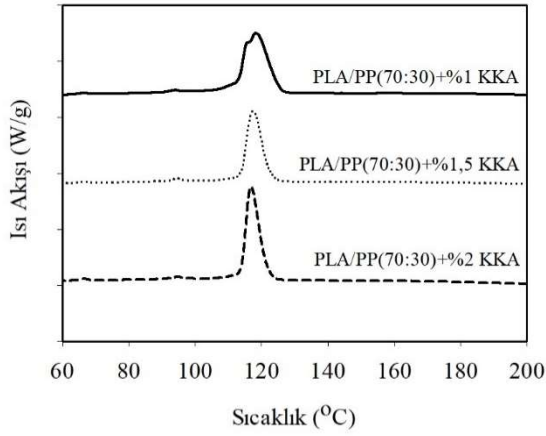


c)

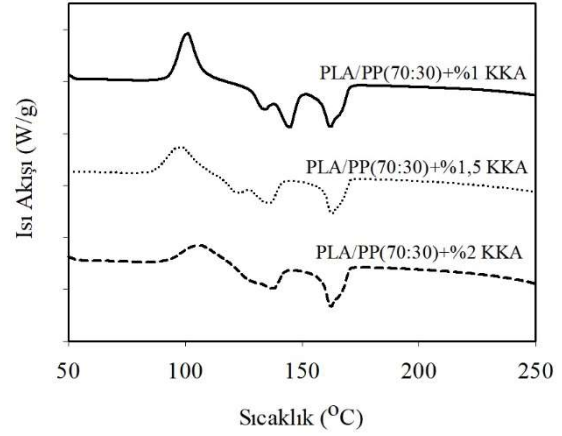
Şekil 3.29 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA/PP (30:70) karışımlarının, a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma geçişlerine ilişkin DSC termogramları.



a)



b)



c)

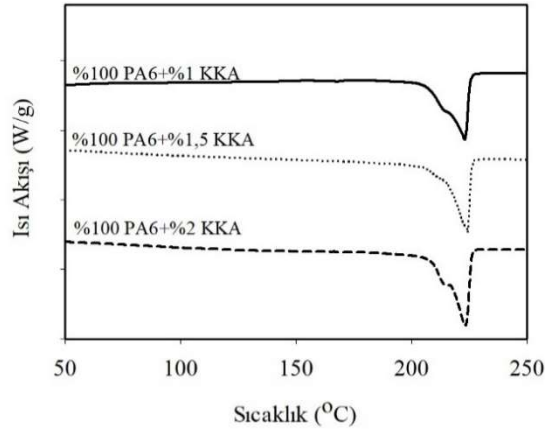
Şekil 3.30 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA/PP (70:30) karışımlarının, a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma geçişlerine ilişkin DSC termogramları.

Çizelge 3.14 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA ve PP polimeri ile PLA/PP polimer karışımlarının erime davranışlarına ilişkin değerleri.

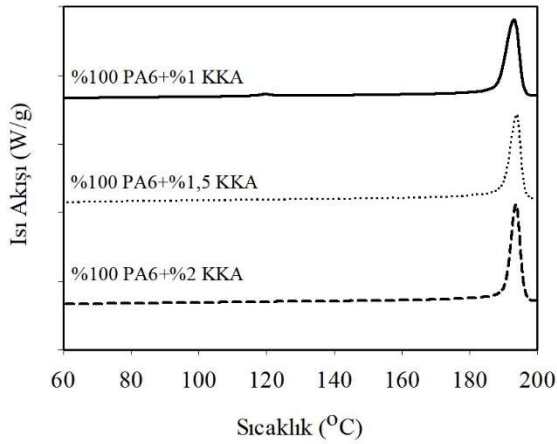
Numune	T _g (°C)	T _{mPLA} (°C)	T _{mPP} (°C)	ΔH _{mTop} (J/g)
PLA+%1 KKA	56,36	146,8	-	33,59
PLA+%1,5 KKA	53,32	143,3	-	28,29
PLA+%2 KKA	53,24	138,1	-	17,07
PP+%1 KKA	-	-	165,7	87,32
PP+%1,5 KKA	-	-	164,0	96,09
PP+%2 KKA	-	-	163,8	94,52
PLA/PP (30:70)+%1 KKA	-	-	164,7	77,16
PLA/PP (30:70)+%1,5 KKA	-	-	164,9	73,15
PLA/PP (30:70)+%2 KKA	-	-	163,7	72,28
PLA/PP (70:30)+%1 KKA	56,97	144,8	162,3	47,97
PLA/PP (70:30)+%1,5 KKA	53,69	135,8	162,8	39,73
PLA/PP (70:30)+%2 KKA	50,42	137,6	162,4	36,92

Çizelge 3.15 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP polimer karışımlarının kristalizasyon davranışlarına ilişkin değerleri.

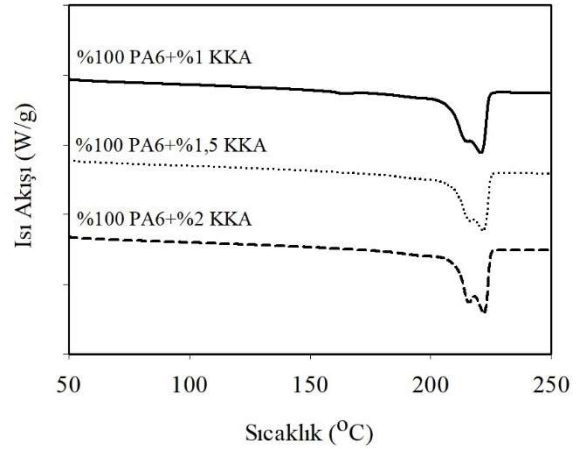
Numune	T_{cPLA} (°C)		ΔH_{ccPLA} (J/g)	T_{cPP} (°C)	ΔH_{cTop} (J/g)	X_{cTop} (%)
	1. Isıtma	Soğutma				
PLA+%1 KKA	85,06	98,58	27,04	120,1	0,3000	36,12
PLA+%1,5 KKA	83,39	102,99	35,03	120,2		30,42
PLA+%2 KKA	83,97	105,15	36,99	120,3		18,35
PP+%1 KKA	-	-	-	120,5	102,2	46,23
PP+%1,5 KKA	-	-	-	120,9	104,7	50,87
PP+%2 KKA	-	-	-	121,6	101,1	50,04
PLA/PP (30:70)+%1 KKA	101,7	107,6	1,910	116,8	66,31	46,99
PLA/PP (30:70)+%1,5 KKA	99,87	98,36	2,261	116,1	66,78	44,27
PLA/PP (30:70)+%2 KKA	98,60	98,12	1,304	117,2	74,35	44,33
PLA/PP (70:30)+%1 KKA	84,71	101,09	16,86	118,2	22,18	25,55
PLA/PP (70:30)+%1,5 KKA	84,23	98,32	16,15	117,4	17,13	19,36
PLA/PP (70:30)+%2 KKA	83,52	106,1	18,51	116,9	19,17	15,12



a)

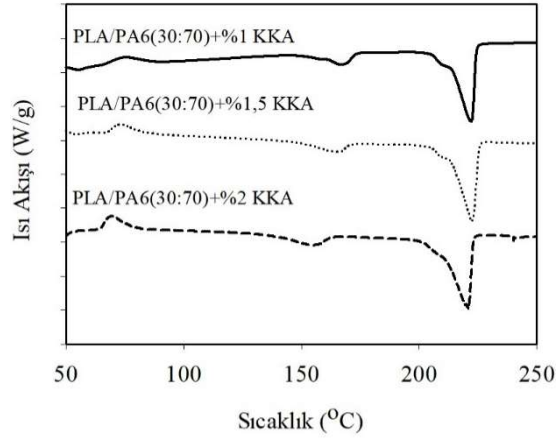


b)

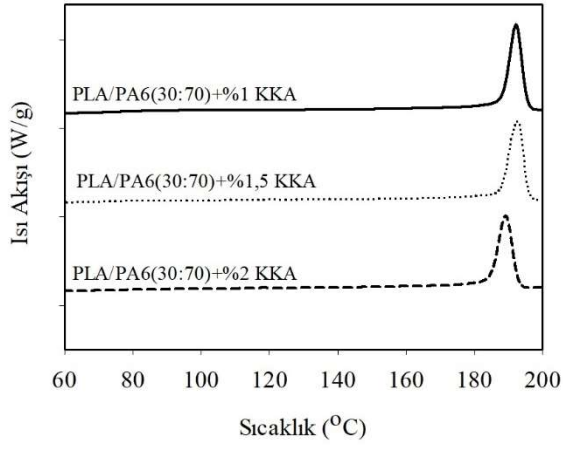


c)

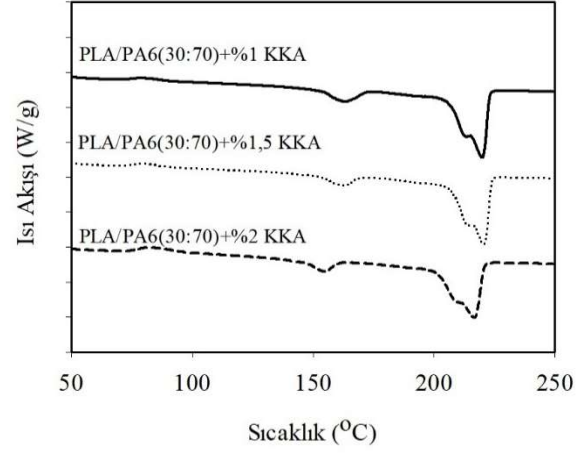
Şekil 3.31 : Farklı oranlarda KKA içeren PA6 karışımlarının a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma geçişlerine ilişkin DSC termogramları.



a)

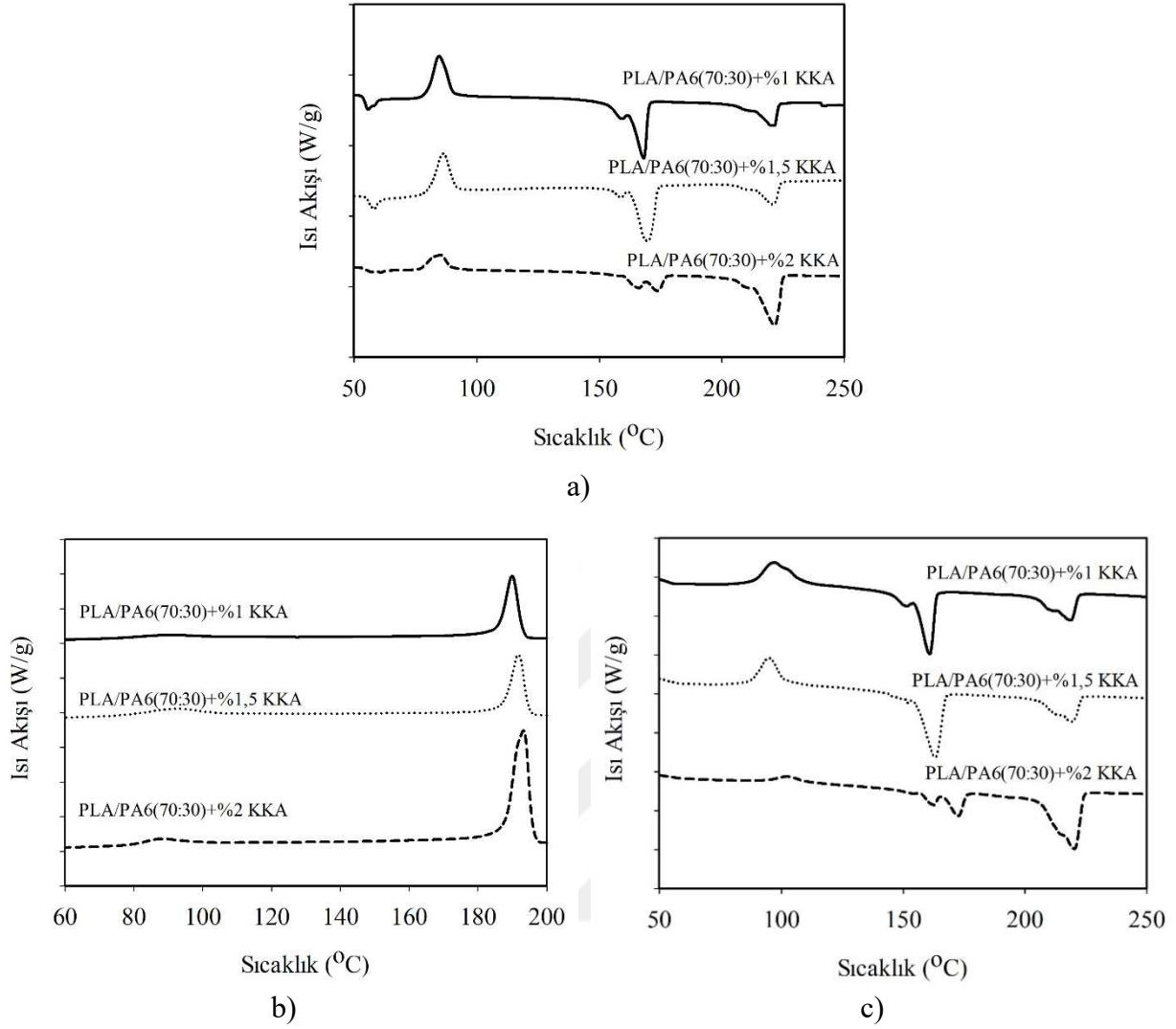


b)



c)

Şekil 3.32 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA/PA6 (30:70) karışımlarının, a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma geçişlerine ilişkin DSC termogramları.



Şekil 3.33 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA/PA6 (70:30) karışımlarının, a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma geçişlerine ilişkin DSC termogramları.

Çizelge 3.16 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA ve PA6 polimerleri ile PLA/PA6 polimer karışımlarının erime davranışlarına ilişkin değerleri.

Numune	T _g (°C)	T _m _{PLA} (°C)	ΔH _m _{PLA} (J/g)	T _m _{PA6} (°C)	ΔH _m _{PA6} (J/g)
PA6 + %1 KKA	-	-	-	220,9	59,46
PA6 + %1,5 KKA	-	-	-	221,9	60,34
PA6 + %2 KKA	-	-	-	222,1	56,88
PLA/PA6 (30:70)+%1 KKA	51,04	163,2	8,630	220,0	47,16
PLA/PA6 (30:70)+%1,5 KKA	51,59	162,7	6,581	220,7	48,41
PLA/PA6 (30:70)+%2 KKA	45,38	154,6	5,780	216,9	44,29
PLA/PA6 (70:30)+%1 KKA	54,08	160,9	28,49	218,8	17,79
PLA/PA6 (70:30)+%1,5 KKA	55,56	163,2	33,44	219,5	17,25
PLA/PA6 (70:30)+%2 KKA	54,39	173,9	13,63	221,6	38,98

Çizelge 3.17 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA ve PA6 polimerleri ile PLA/PA6 polimer karışımlarının kristalizasyon davranışlarına ilişkin değerleri.

Numune	T _{CPLA} (°C)		ΔH _{CPLA} (J/g)		T _{CPA6} (°C)	ΔH _{CPA6} (J/g)	X _{CPLA} (%)	X _{CPA6} (%)
	1. Isıtma	Soğut.	1. Isıtma	Soğut.				
PA6	-	-	-	-	193,09	69,38	-	25,85
+%1KKA	-	-	-	-	193,73	69,73	-	26,23
PA6	-	-	-	-	193,68	66,38	-	24,73
+%1,5KKA	-	-	-	-	192,27	58,63	30,93	29,29
PA6	-	-	-	-	192,63	58,93	23,58	30,07
+%2KKA	-	-	-	-	189,21	53,33	20,72	27,51
PLA/PA6(30:70)	74,56	-	6,251	-	190,00	22,76	43,76	25,78
+%1KKA	73,46	-	6,354	-	191,78	21,39	51,37	25,00
PLA/PA6(30:70)	69,53	-	3,450	-	193,24	46,47	20,94	56,49
+%2KKA	84,65	89,41	25,11	2,740				
PLA/PA6(70:30)	86,45	91,97	24,59	7,155				
+%1,5KKA	85,11	87,87	10,86	5,373				
PLA/PA6(70:30)								
+%2KKA								

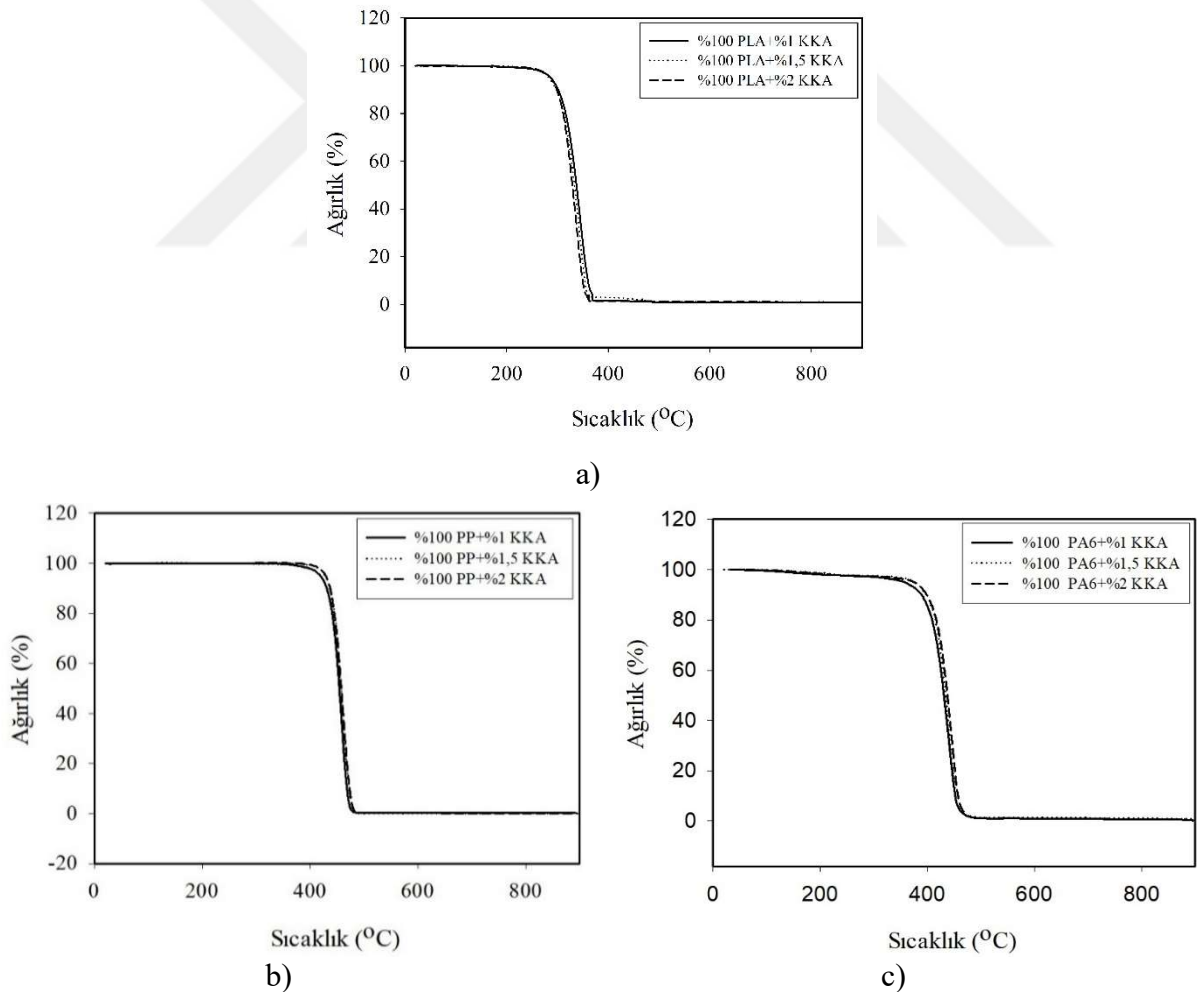
3.2.5 Termal gravimetrik analiz sonuçları

KKA katkılı PLA, PP ve PA6 polimerleri ile PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarının TGA termogramları Şekil 3.34-Şekil 3.36’da, TGA analiz verileri ise Çizelge 3.18 ve Çizelge 3.19’da verilmiştir.

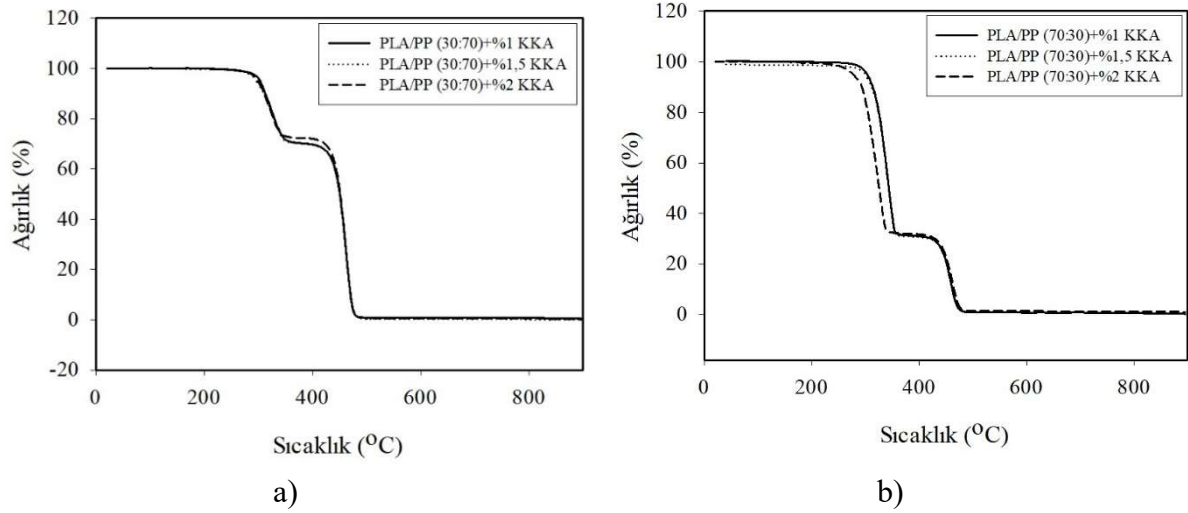
Şekil 3.34 ve Şekil 3.35 ile Çizelge 3.18’de yer alan farklı oranlarda KKA içeren PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP polimer karışımların TGA analiz verileri incelendiğinde PP esaslı karışımların bozunma sıcaklık değerlerinin ciddi ölçüde değişmediği, KKA’nın polimer karışımları ile uyumlu davrandığı gözlenmektedir. Ancak PLA karışımının T₁₀ ve T_{max} sıcaklık değerlerinin KKA kullanımı ile sırasıyla %12,8 ve %7,35 oranlarında düştüğü belirlenmiştir. Bu durum, kullanılan KKA türünün polimer ile uyumunun önemini göstermektedir. Nitekim PP karışımlarında KKA kullanımı ile T₁₀ ve T_{max} sıcaklık değerlerinde düşüşten ziyade, sırasıyla %2,19 ve %1,09 oranında bir artış gözlenmiştir ve KKA kullanımı ile PP karışımlarının termal kararlılıklarının arttığı görülmüştür. Buna ilaveten, 30:70 ve 70:30 oranlarındaki PLA/PP polimer karışımlarının değerleri incelendiğinde ise KKA kullanımı ile

T_{10} sıcaklık değerlerinin düşüş gösterdiği ancak PP polimerine ait T_{max} değerlerinin ise KKA içermeyen karışımlara kıyasla büyük ölçüde değişiklik göstermediği belirlenmiştir. Elde edilen T_{max} verileri göz önünde bulundurulduğunda PLA/PP karışımlarına PP uyumlu KKA ilavesinin termal kararlılığı önemli ölçüde değiştirmedeği ifade edilebilmektedir.

Farklı oranlarda KKA içeren PLA ve PA6 polimeri ile PLA/PA6 polimer karışımların Şekil 3.34 ve Şekil 3.36 ile Çizelge 3.19’da yer alan TGA analiz verileri incelendiğinde ise PLA polimeri içeren karışımlarda gerek PA6 polimerinin erime sıcaklığı, gerekse PA6 uyumlu kimyasal köpürtücü ajanın (Hyd 822) aktivasyon sıcaklığı sebebiyle yüksek sıcaklıklarda proses işlemlerinin gerçekleşmesinden dolayı T_{10} ve T_{max} sıcaklık değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Bu düşüş PLA oranının yüksek olduğu PLA/PA6 (70:30) polimer karışımlarında daha yüksek olmuştur. Elde edilen T_{max} verileri göz önünde bulundurulduğunda PLA/PA6 (30:70) polimer karışımlarında termal kararlılığı en az etkilenen KKA kullanım oranının %1,5; PLA/PA6 (70:30) karışımlarında ise bu oranın %2 olduğu belirlenmiştir.



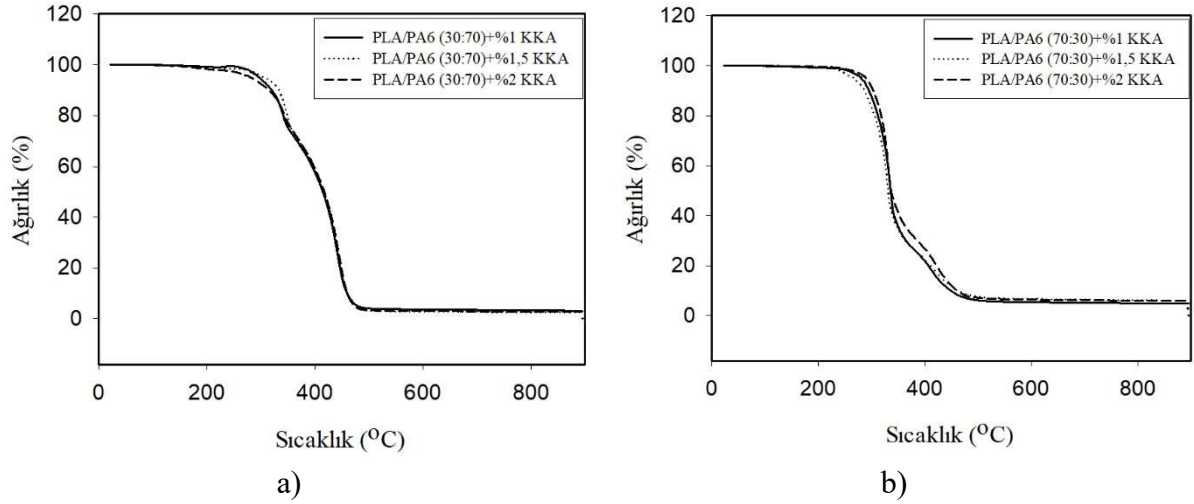
Şekil 3.34 : Farklı oranlarda KKA içeren a) PLA, b) PP ve c) PA6 karışımlarının TGA termogramları.



Şekil 3.35 : Farklı oranlarda KKA içeren a) PLA/PP (30:70) ve b) PLA/PP (70:30) polimer karışımlarının TGA termogramları.

Çizelge 3.18 : KKA katkılı PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP polimer karışımlarının TGA analizi verileri.

Numune	T_{10} (°C)	T_{max} (°C)		Kül oranı (%)
		PLA	PP	
PLA+%1 KKA	301,4	344,8	-	0,97
PLA+%1,5 KKA	297,3	344,6	-	1,15
PLA+%2 KKA	298,7	337,2	-	1,16
PP+%1 KKA	431,0	-	456,7	0,35
PP+%1,5 KKA	436,7	-	461,4	0,078
PP+%2 KKA	437,3	-	460,9	0,16
PLA/PP (30:70)+%1 KKA	311,4	321,8	462,7	0,76
PLA/PP (30:70)+%1,5 KKA	313,1	328,2	463,3	0,19
PLA/PP (30:70)+%2 KKA	310,3	321,4	462,5	0,49
PLA/PP (70:30)+%1 KKA	313,2	342,5	459,3	0,72
PLA/PP (70:30)+%1,5 KKA	313,4	342,5	459,3	0,30
PLA/PP (70:30)+%2 KKA	293,5	323,9	462,9	1,13



Şekil 3.36 : Farklı oranlarda KKA içeren a) PLA/PA6 (30:70) ve b) PLA/PA6 (70:30) karışımlarının TGA termogramları.

Çizelge 3.19 : KKA katkılı PLA ve PA6 polimerleri ile PLA/PA6 polimer karışımlarının TGA analizi verileri.

Numune	T ₁₀ (°C)	T _{max} (°C)		Kül oranı (%)
		PLA	PA6	
PA6+%1KKA	399,2	-	440,9	0,77
PA6+%1,5KKA	398,7	-	441,4	0,92
PA6+%2KKA	389,7		442,9	0,54
PLA/PA6(30:70)+%1KKA	320,7	338,8	438,8	1,16
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA	333,5	348,5	445,6	1,40
PLA/PA6(30:70)+%2KKA	314,8	343,5	440,6	1,58
PLA/PA6(70:30)+%1KKA	295,5	335,4	413,9	1,34
PLA/PA6(70:30)+%1,5KKA	286,5	329,9	417,3	1,49
PLA/PA6(70:30)+%2KKA	303,8	331,9	422,3	1,78

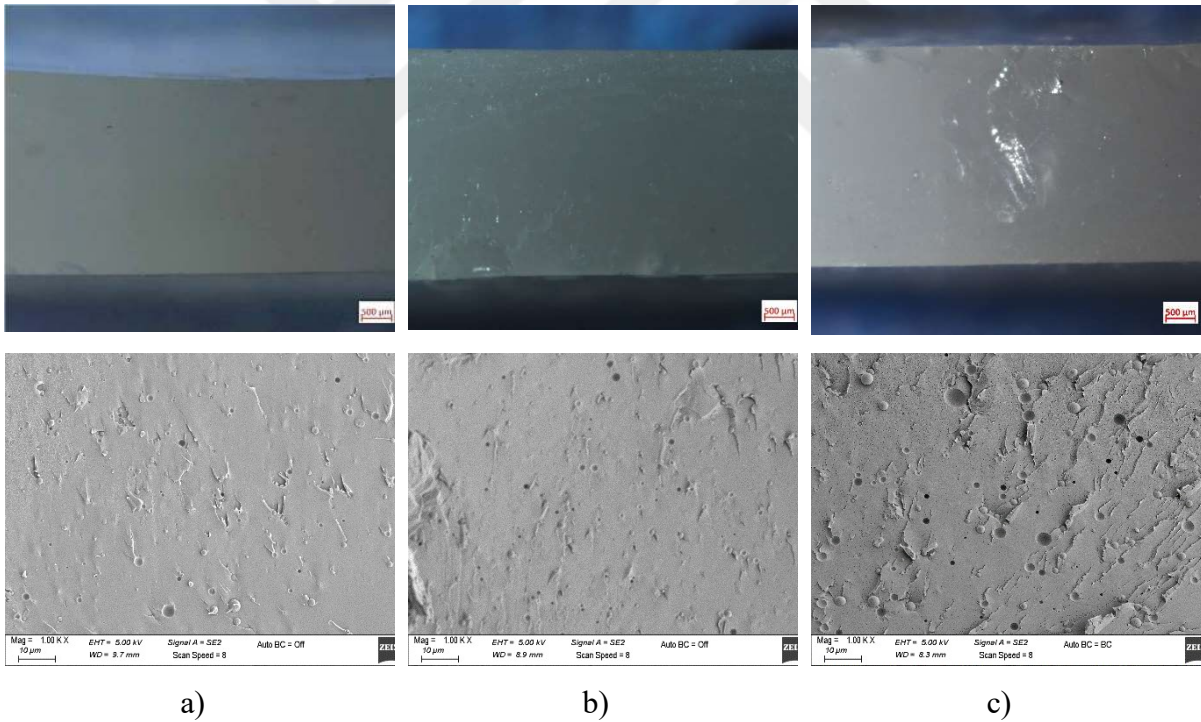
3.2.6 Mikroskop analizi sonuçları

KKA katkılı PLA, PP ve PA6 polimerleri ile PLA/PA6 ve PLA/PP polimer karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri Şekil 3.37-3.43'te verilmiştir. Stereo mikroskop görüntüleri $\times 25$, SEM görüntüleri ise $\times 1000$ büyütme oranlarında elde edilmiştir.

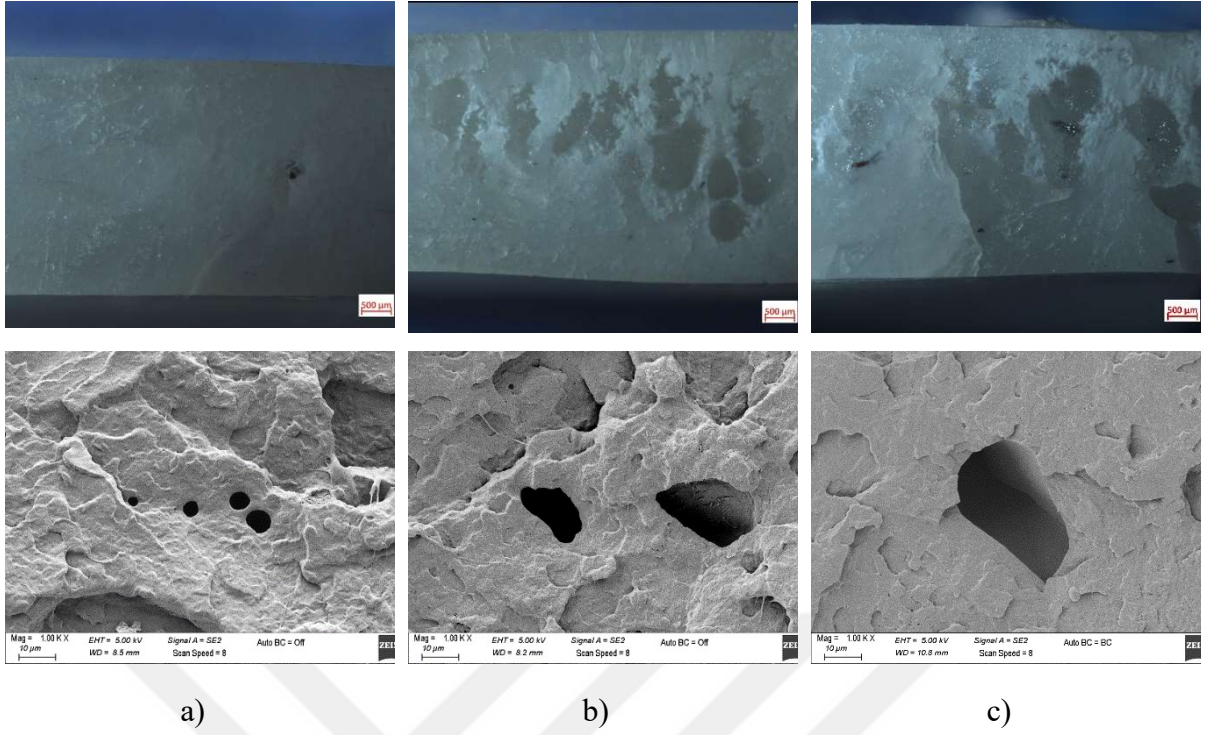
Kimyasal köpürtücü ajan içeren polimer karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri incelendiğinde, beklendiği üzere karışımların büyük çoğunluğunda KKA oranı arttıkça daha büyük boşlukların oluştuğu ve daha yoğun gözenekli yapıların oluştuğu söylenebilmektedir. PLA polimerinin köpürtülmesi için PP uyumlu Hyd 812 ajanı kullanılmıştır (Şekil 3.37) ve yüksek aktivasyon sıcaklığı sebebiyle PA6 uyumlu Hyd 822 ajanı ile üretim

gerçekleştirilememiştir. Ancak, Hyd 812 ajanının da PLA polimerinin düşük erime mukavemeti sebebiyle etkin bir köpürtme sağlayamadığı gözlenmiştir [216]. PP polimeri ve PLA/PP polimer karışımlarında ise (Şekil 3.38-Şekil 3.40) aktivasyon sıcaklığı polimerin erime ve proses sıcaklığı ile uyumlu olan bir KKA kullanılması da etkisiyle etkin bir köpürme sağlanarak gözenekli yapıların elde edilebildiği gözlenmiştir. İlaveten, KKA oranının etkisi özellikle PP polimeri ve PLA/PP (30:70) polimer karışımlarında görülmektedir. PLA oranı yüksek olan PLA/PP (70:30) polimer karışımlarında ise başarılı bir köpürtme gerçekleştirilememiştir.

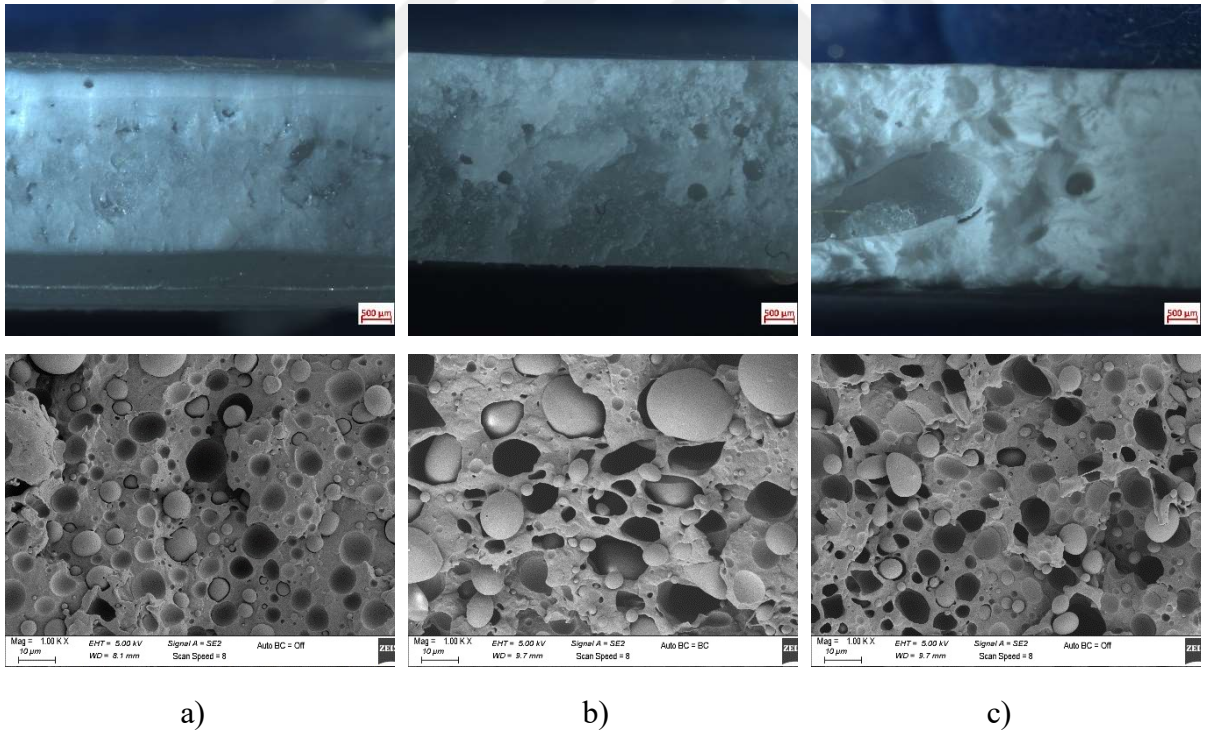
Şekil 3.41-3.43'te yer alan PA6 polimeri ve PLA/PA6 polimer karışımlarının mikroskop görüntüleri incelendiğinde PA6 uyumlu Hyd 822 kimyasal köpürtme ajanının gözenekli yapı oluşumunda oldukça etkili olduğu, gerek PA6 polimerinde, gerekse 30:70 ve 70:30 polimer karışımlarında, köpük yapı oluşumunun gerçekleşebildiği gözlenmiştir. Bu sonuçlar PP esaslı karışımlar ile kıyaslandığında, PA6 karışımlarında oluşan gözeneklerin boyutunun daha büyük olduğu görülmüştür.



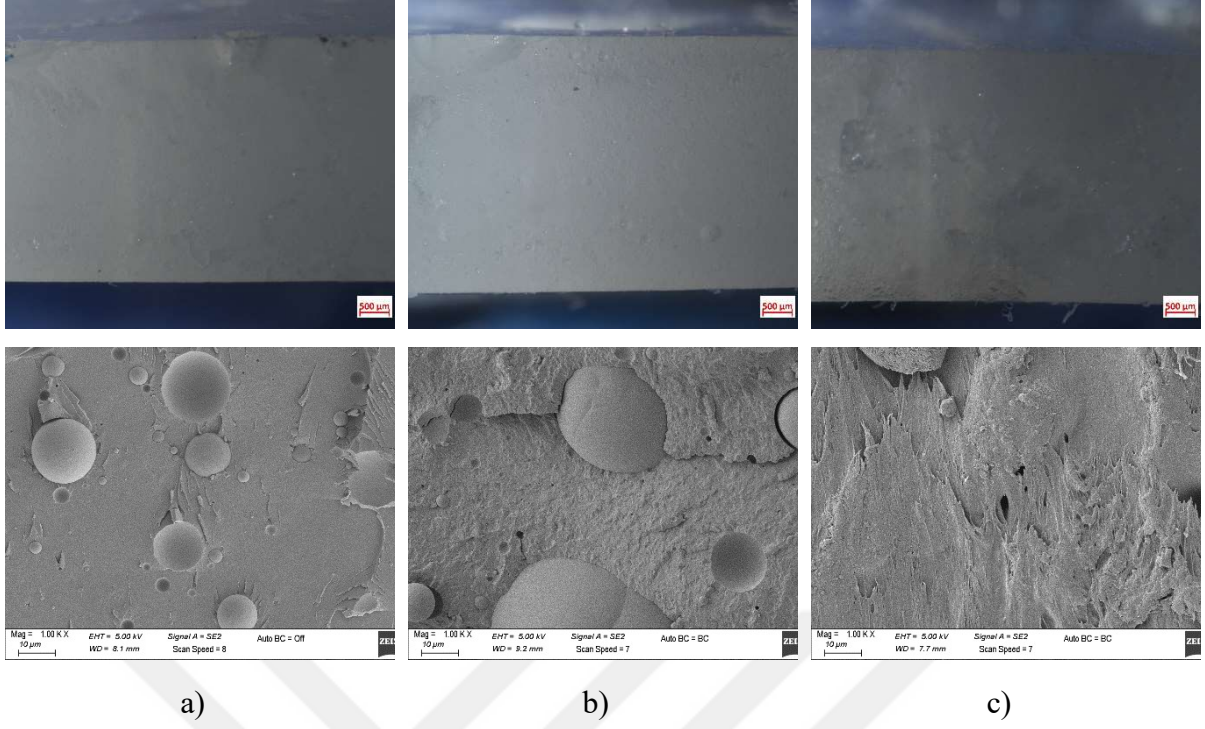
Şekil 3.37 : a) PLA+%1 KKA, b) PLA+%1,5 KKA ve c) PLA+%2 KKA karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri.



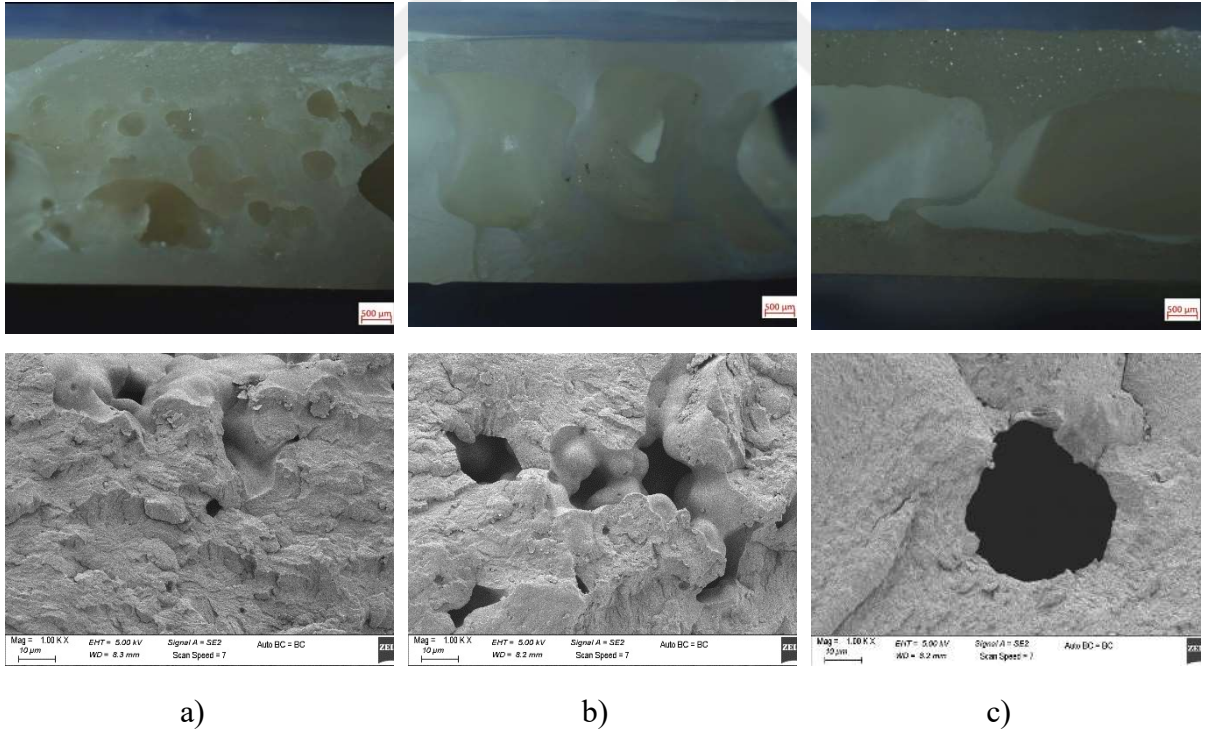
Şekil 3.38 : a) PP+%1 KKA, b) PP+%1,5 KKA ve c) PP+%2 KKA karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri.



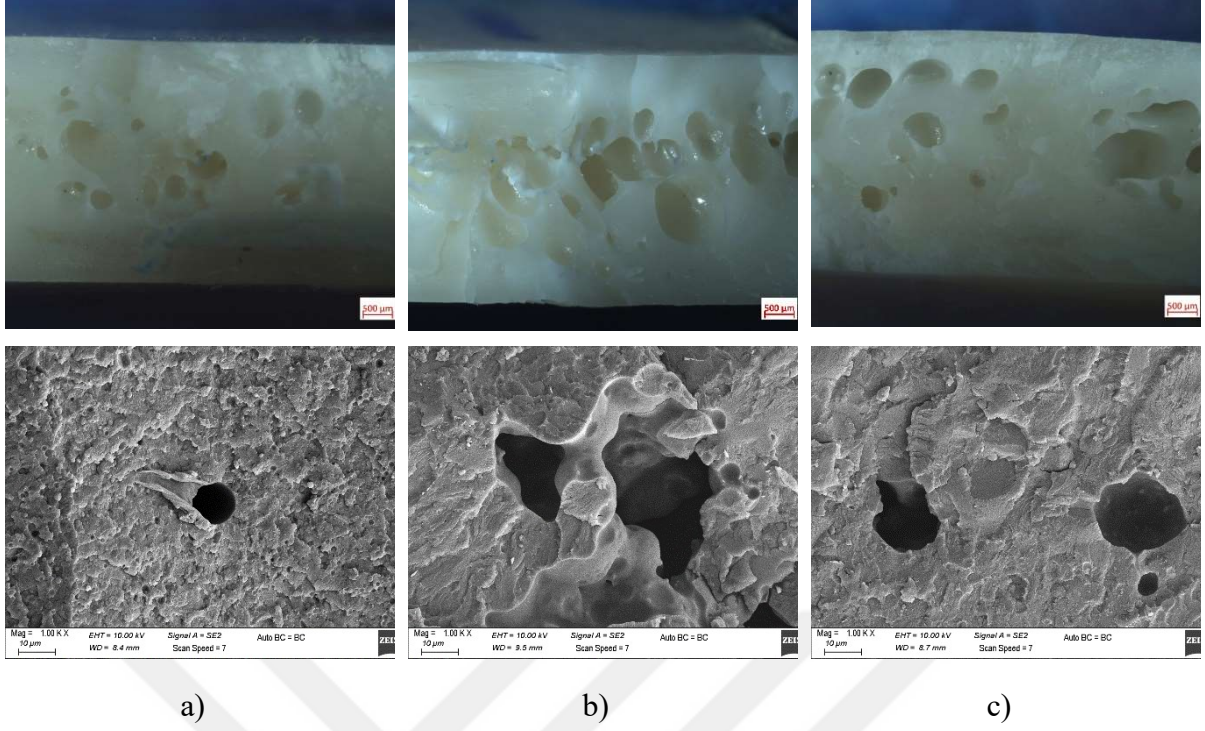
Şekil 3.39 : a) PLA/PP (30:70)+%1 KKA, b) PLA/PP (30:70)+%1,5 KKA ve c) PLA/PP (30:70)+%2 KKA karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri.



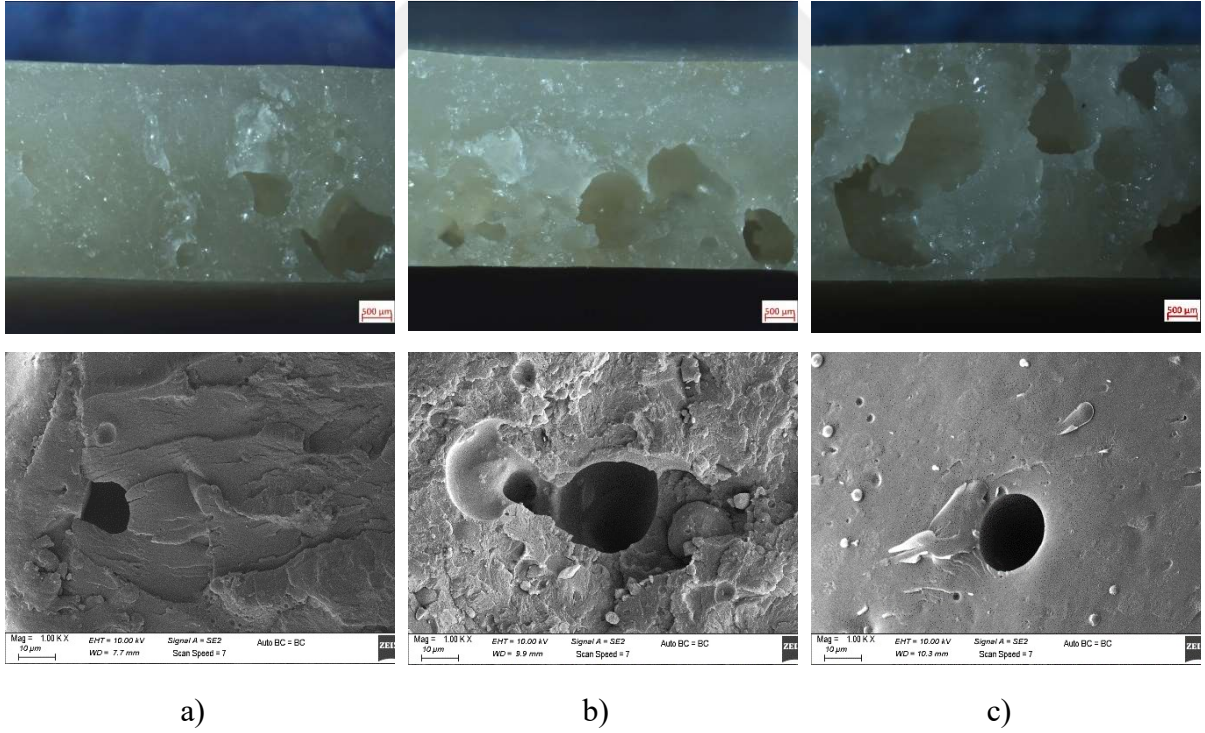
Şekil 3.40 : a) PLA/PP (70:30)+%1 KKA, b) PLA/PP (70:30)+%1,5 KKA ve c) PLA/PP (70:30)+%2 KKA karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri.



Şekil 3.41 : a) PA6+%1 KKA, b) PA6+%1,5 KKA ve c) PA6+%2 KKA karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri.



Şekil 3.42 : a) PLA/PA6 (30:70)+%1 KKA, b) PLA/PA6 (30:70)+%1,5 KKA ve c) PLA/PA6 (30:70)+%2 KKA karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri.

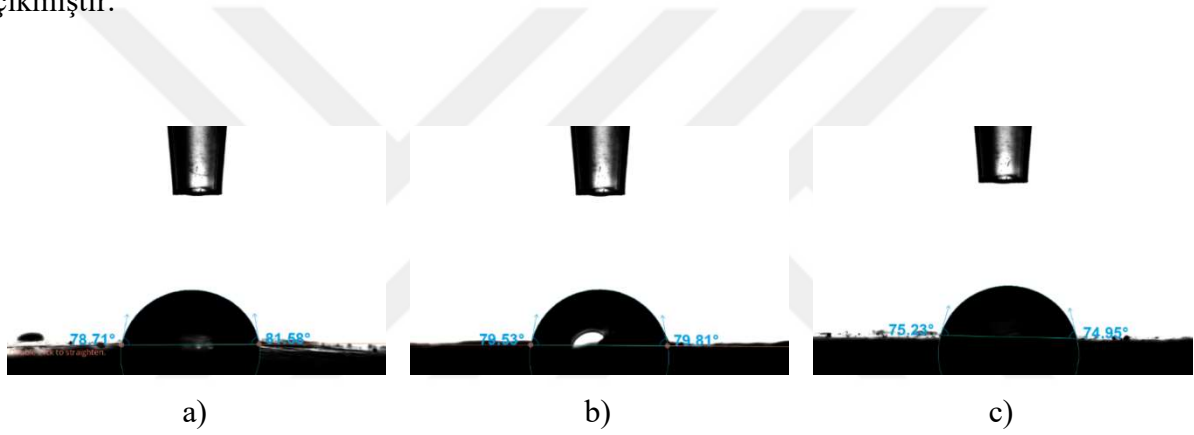


Şekil 3.43 : a) PLA/PA6 (70:30)+%1 KKA, b) PLA/PA6 (70:30)+%1,5 KKA ve c) PLA/PA6 (70:30)+%2 KKA karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri.

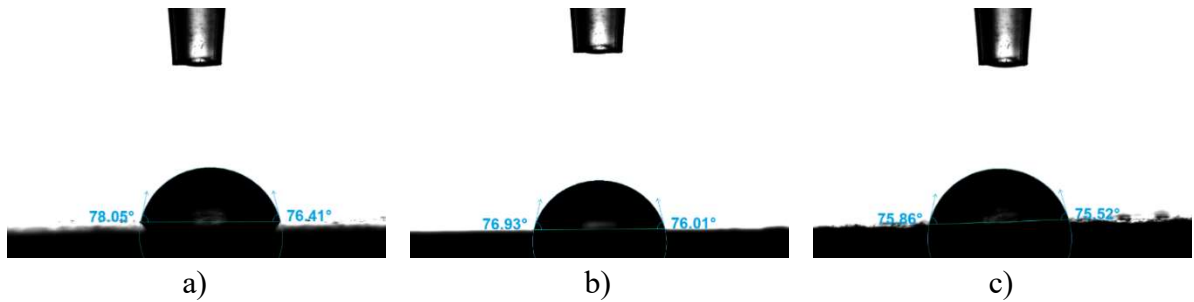
3.2.7 Temas açısı analizi sonuçları

KKA katkılı PLA, PP ve PA6 polimerleri ile PLA/PA6 ve PLA/PP polimer karışımlarının temas açısı görüntüleri ve değerleri Şekil 3.44-3.50 ile Çizelge 3.20 ve Çizelge 3.21’de verilmiştir.

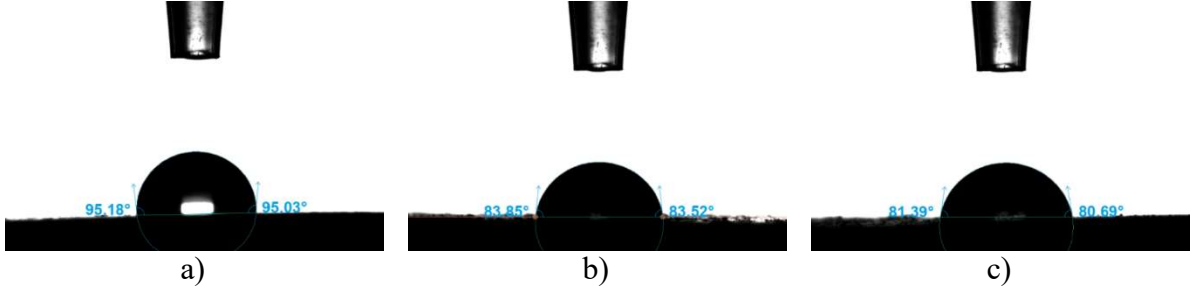
Çizelge 3.20 ve 3.21’de yer alan temas açısı değerleri incelendiğinde farklı oranlarda KKA içeren PP, PLA ve PA6 polimerleri ile PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarının tamamında KKA içermeyen aynı oranlardaki karışımların temas açısı değerlerine kıyasla artan KKA içeriğine bağlı olarak temas açısı değerlerinin düştüğü ve buradan yapıların hidrofilik özelliğinin arttığı gözlenmektedir. Daha önceden de ifade edildiği gibi yüzey işlemlerinde önemli olabilecek bu özelliğin KKA içeren karışımlarda daha da belirgin hale geldiği ortaya çıkmıştır.



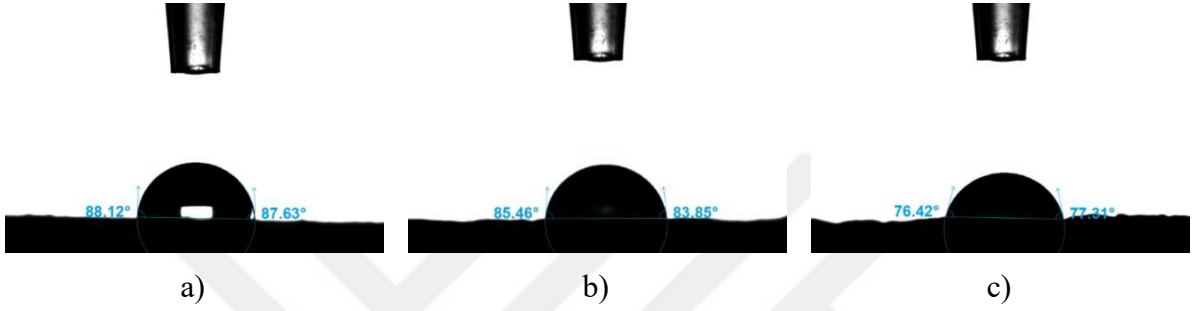
Şekil 3.44 : a) PLA+%1 KKA, b) PLA+%1,5 KKA ve c) PLA+%2 KKA karışımlarının temas açısı ölçüm görüntüleri.



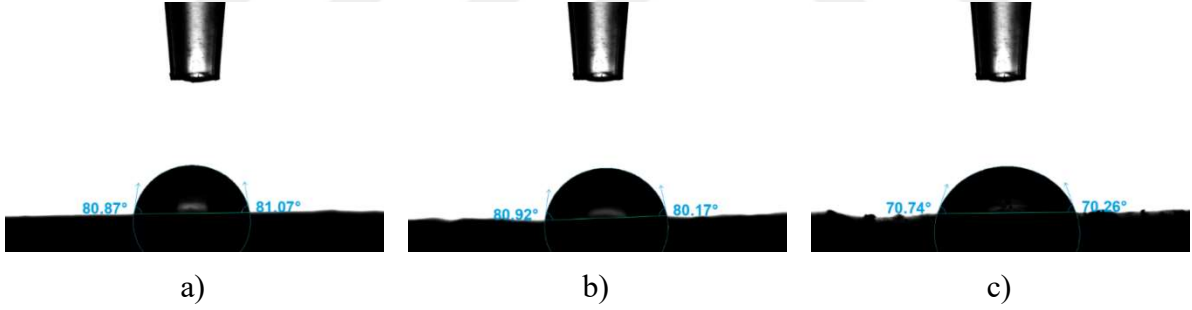
Şekil 3.45 : a) PP+%1 KKA, b) PP+%1,5 KKA ve c) PP+%2 KKA karışımlarının temas açısı ölçüm görüntüleri.



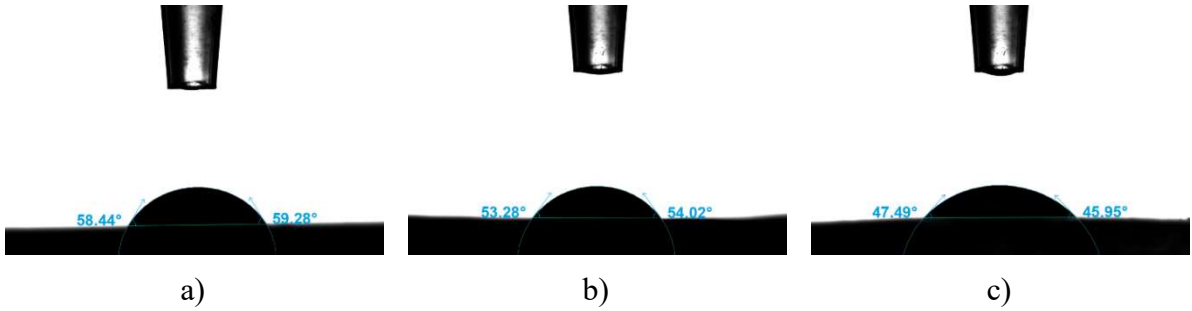
Şekil 3.46 : a) PLA/PP (30:70)+%1 KKA, b) PLA/PP (30:70)+%1,5 KKA ve c) PLA/PP (30:70)+%2 KKA karışımlarının temas açısı ölçüm görüntüleri.



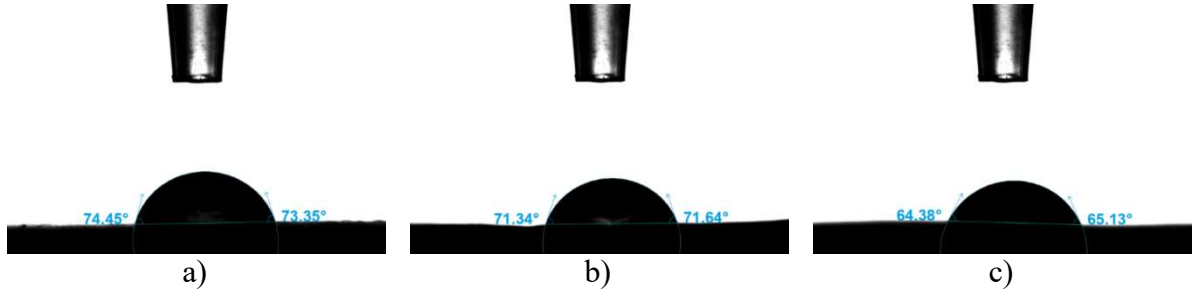
Şekil 3.47 : a) PLA/PP (70:30)+%1 KKA, b) PLA/PP (70:30)+%1,5 KKA ve c) PLA/PP (70:30)+%2 KKA karışımlarının temas açısı ölçüm görüntüleri.



Şekil 3.48 : a) PA6+%1 KKA, b) PA6+%1,5 KKA ve c) PA6+%2 KKA karışımlarının temas açısı ölçüm görüntüleri.



Şekil 3.49 : a) PLA/PA6 (30:70)+%1 KKA, b) PLA/PA6 (30:70)+%1,5 KKA ve c) PLA/PA6 (30:70)+%2 KKA karışımlarının temas açısı ölçüm görüntüleri.



Şekil 3.50 : a) PLA/PA6 (70:30)+%1 KKA, b) PLA/PA6 (70:30)+%1,5 KKA ve c) PLA/PA6 (70:30)+%2 KKA karışımlarının temas açısı ölçüm görüntüleri.

Çizelge 3.20 : Farklı oranlarda KKA içeren PLA ve PP polimerleri ile PLA/PP polimer karışımlarının temas açısı değerleri.

Numune	Temas Açısı (°)
PLA+%1KKA	80,14
PLA+%1,5KKA	79,67
PLA+%2KKA	75,08
PP+%1KKA	77,23
PP+%1,5KKA	76,47
PP+%2KKA	75,69
PLA/PP(30:70)+%1KKA	95,11
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA	83,68
PLA/PP(30:70)+%2KKA	81,04
PLA/PP(70:30)+%1KKA	87,88
PLA/PP(70:30)+%1,5KKA	84,66
PLA/PP(70:30)+%2KKA	76,86

Çizelge 3.21 : Farklı oranlarda KKA içeren PA6 polimeri ve PLA/PA6 polimer karışımlarının temas açısı değerleri.

Numune	Temas Açısı (°)
PA6+%1KKA	80,97
PA6+%1,5KKA	80,54
PA6+%2KKA	70,50
PLA/PA6(30:70)+%1KKA	58,86
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA	53,65
PLA/PA6(30:70)+%2KKA	46,72
PLA/PA6(70:30)+%1KKA	73,90
PLA/PA6(70:30)+%1,5KKA	71,49
PLA/PA6(70:30)+%2KKA	64,76

3.2.8 Sonuçlar

Polimer oranları belirlenen PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışimleri için en uygun kimyasal köpürtücü ajan oranlarının belirlenmesi amacıyla ağırlıkça %1, 1,5 ve 2 oranlarında KKA kullanımları ile hazırlanan karışimların yoğunluk, FT-IR, mekanik, DSC, TGA, mikroskop ve temas açısı analizlerinin sonuçları incelendiğinde tüm test sonuçlarının birbirleri ve literatür ile uyumlu olduğu görölmüştür. Karışım içerisinde artan KKA oranları ile daha fazla gözenek oluşumu ve daha düşük yoğunluk değeri elde edilse de özellikle mekanik ve termal özelliklerde KKA oranının artışına bağlı olarak zayıflama gözlenmiştir. KKA içeren PLA/PP (70:30) polimer karışimlarında mekanik testler gerçekleştirilemezken PLA/PA6 (70:30) polimer karışimlarında da mekanik değeri ciddi bir düşüş gözlenmiştir. Bu sebeple analiz sonuçları hafiflik, mukavemet ve termal stabilite açılarından değerlendirildiğinde PLA/PP (30:70) ve PLA/PA6 (30:70) polimer karışimleri için en uygun KKA oranı %1,5 olarak belirlenmiştir. Gerek polimer oranlarının belirlenmesi amacıyla üretimleri ve analizleri gerçekleştirilen karışimların, gerekse KKA oranlarının belirlenmesi amacıyla üretimleri ve analizleri gerçekleştirilen karışimların sonuçları değerlendirildiğinde PP ve PA6 polimerleri ile birlikte PLA biyopolimeri kullanılarak hazırlanan karışimlarda uyumlaştırıcı ajan kullanım gereksiniminin ortaya çıktığı görölmüş, PLA/PP (30:70)+%1,5 KKA ve PLA/PA6 (30:70)+%1,5 KKA karışimlarına farklı oranlarda uyumlaştırıcı ajan eklenerek sonuçlarının değerlendirilmesine karar verilmiştir.

3.3 Uyumlaştırıcı ve Köpükleştirici Ajan içeren PLA/PP ve PLA/PA6 Karışimlarının Özelliklerinin İncelenmesi

3.3.1 Yoğunluk analizi sonuçları

Kimyasal köpürtme ajanı katkılı PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışimlarında uyumlaştırıcı ajanın etkisini belirlemek amacıyla ağırlıkça %1, %3 ve %5 oranlarında PLA-g-MA kullanılarak hazırlanan ağırlıkça %1,5 KKA katkılı PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışimlarına ait yoğunluk değeri Çizelge 3.22’de verilmiştir.

Çizelge 3.22’de yer alan yoğunluk ölçüm sonuçları incelendiğinde farklı oranlarda UA içeren PLA/PP (30:70)+%1,5 KKA karışimlarının yoğunluk değeri UA oranı arttıkça arttığı, PLA/PA6 (30:70)+%1,5 KKA karışimlarının yoğunluk değeri UA oranı arttıkça azaldığı görölmüştür. PLA/PP karışimleri için yoğunluk değeri %2,92 ile %4,69 aralığında bir düşüş gözlenirken en düşük yoğunluk değeri ağırlıkça %1 UA kullanım oranında

elde edilmiştir. Bu durum ağırlıkça %1,5 KKA ve %1 UA kullanımları ile en homojen gözeneklerin elde edildiğini gösteren mikroskop analizi görüntüleri (Şekil 3.59) ile tutarlı davranış göstererek en yüksek hafifleme sebebinin açıklanmasına yardımcı olmuştur. PLA/PA6 karışımları için ise yoğunluk değerleri artan UA oranı ile doğru orantılı şekilde düşüş göstermiş, %8,52 ile %10,5 aralığında bir hafifleme elde edilmiştir. Polimer karışımlarında, ağırlıkça %1,5 KKA ve artan UA oranı ile daha büyük ve geniş köpük yapıların oluştuğu gözlenerek (Şekil 3.60) artan UA miktarı ile yoğunluk düşüşünün sebebinin de anlaşılması sağlanmıştır.

Çizelge 3.22 : Farklı oranlarda PLA-g-MA içeren PLA/PP + %1,5 KKA ve PLA/PA6 + %1,5 KKA karışımların yoğunluk ölçüm sonuçları.

Numune	d (g/cm ³)			Yoğunluk değişimi (%)
	UA oranı (ağırlıkça %)			
	1	3	5	
PLA/PP (30:70) +%1,5 KKA	0,9338	0,9477	0,9512	2,92 – 4,69*
PLA/PA6 (30:70) +%1,5 KKA	1,068	1,059	1,044	8,52 – 10,54**

* PLA/PP (30:70) sonuçları ile kıyaslanmıştır.

** PLA/PA6 (30:70) sonuçları ile kıyaslanmıştır.

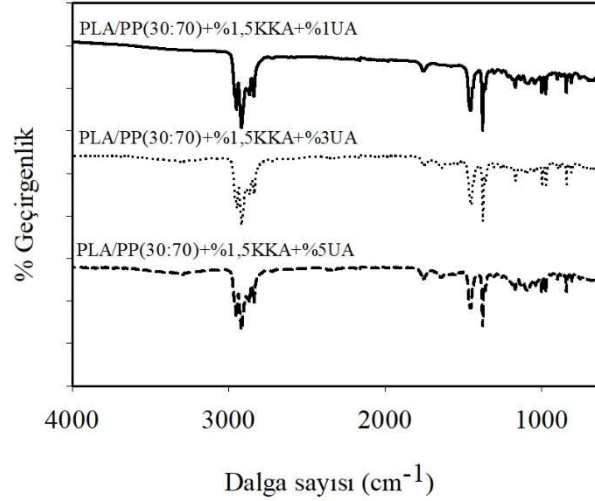
3.3.2 FT-IR analizi sonuçları

Kimyasal köpürtme ajanı katkılı PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarına uyumlaştırıcı ajanın etkisini belirlemek amacıyla %1, %3 ve %5 oranlarında PLA-g-MA kullanılarak hazırlanan KKA katkılı PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarına ait FT-IR spektrumları Şekil 3.51 ve Şekil 3.52’de verilmiştir.

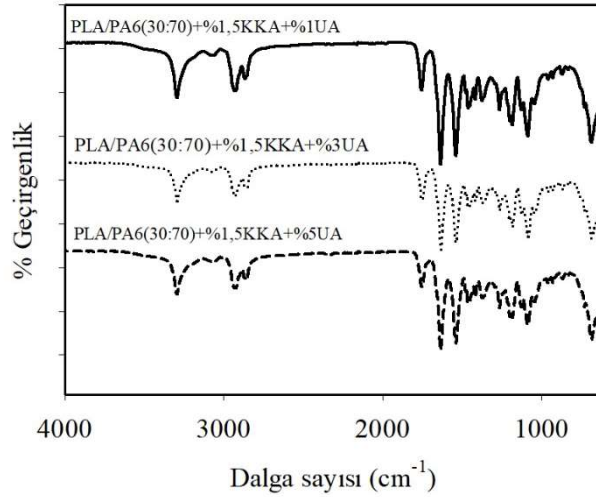
Şekil 3.51’de yer alan KKA ve UA katkılı PLA/PP polimer karışımlarına ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, PLA polimeri için 1750 cm⁻¹ bandındaki C=O gerilim, 1180 cm⁻¹ bandındaki simetrik C–O–C gerilim ve 1080 cm⁻¹ bandındaki asimetrik CH₃ pikleri gözlenebilmektedir. PP içeren karışımlarda 2950-2838 cm⁻¹ bandındaki karakteristik CH₃ ve CH₂ gerilim pikleri, 1455-1453 cm⁻¹ bandındaki karakteristik CH₃ ve CH₂ salınım pikleri ve 1376 cm⁻¹ bandındaki C-H salınım pikleri gözlenmektedir. Karışımların karakteristik piklerinin yerleri UA ilavesiyle değişmediyse de PLA-g-MA’e ait FT-IR spektrumundan da (Şekil 2.10) görüleceği üzere 1750 cm⁻¹, 1190 cm⁻¹ ve 1130 cm⁻¹’de yer alan pik şiddetlerindeki artış UA içeren karışımlarda karbonil pikinin ve eter bağı pikinin arttığını göstermektedir [217].

KKA ve UA içeren PLA/PA6 karışımlarında ise karışımdaki PA6 için 3300 cm⁻¹ bandındaki karakteristik N-H gerilim piki, 2931-2865 cm⁻¹ bandındaki karakteristik C-H gerilim pikleri ve

1632 cm^{-1} bandındaki C=O gerilim pikleri Şekil 3.52’de gözlenebilmektedir. PLA/PP karışımlarına benzer şekilde UA ilavesiyle karakteristik piklerde herhangi bir kayma ya da değişim gözlenmediyse de 1750 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} ve 1130 cm^{-1} ’de yer alan pik şiddetlerindeki artış uyumlaştırıcı ajan ilavesiyle karışımlarda karbonil pikinin ve eter bağı pikinin arttığını göstermektedir [217].



Şekil 3.51 : Farklı oranlarda UA içeren PLA/PP+%1,5 KKA karışımların FT-IR spektrumları.



Şekil 3.52 : Farklı oranlarda UA içeren PLA/PA6+%1,5 KKA karışımların FT-IR spektrumları.

3.3.3 Mekanik test sonuçları

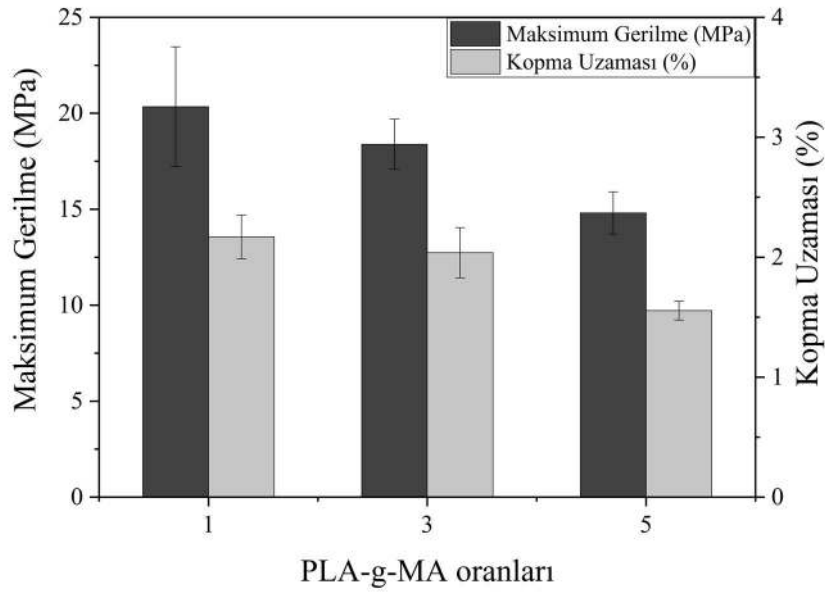
Uyumlaştırıcı ajan oranının etkisini belirlemek amacıyla ağırlıkça %1, %3 ve %5 oranlarında PLA-g-MA kullanılarak hazırlanan ağırlıkça %1,5 KKA katkılı PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarına ait mekanik analiz sonuçları Çizelge 3.23 ile Şekil 3.53 ve Şekil 3.54’te verilmiştir.

Çizelge 3.23 ve Şekil 3.53'te yer alan mekanik test sonuçları incelendiğinde KKA içeren PLA/PP karışımlarına uyumlaştırıcı ajan olarak PLA-g-MA ilavesinin mekanik değerlerde iyileşme sağladığı, KKA ilavesi ile elastik modülü değeri %29 oranında, maksimum gerilme değeri %30 oranında azalan PLA/PP (30:70) karışımının UA ilavesi ile UA içermeyen KKA katkılı PLA/PP (30:70) karışımlarına kıyasla elastik modülü değerinde %16 oranında, maksimum gerilme değerinde ise %13 oranında iyileşme görüldüğü, PLA/PP (30:70)+%1,5 KKA+%1 UA karışımının en yüksek elastik modülü, maksimum gerilme ve kopma uzaması değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

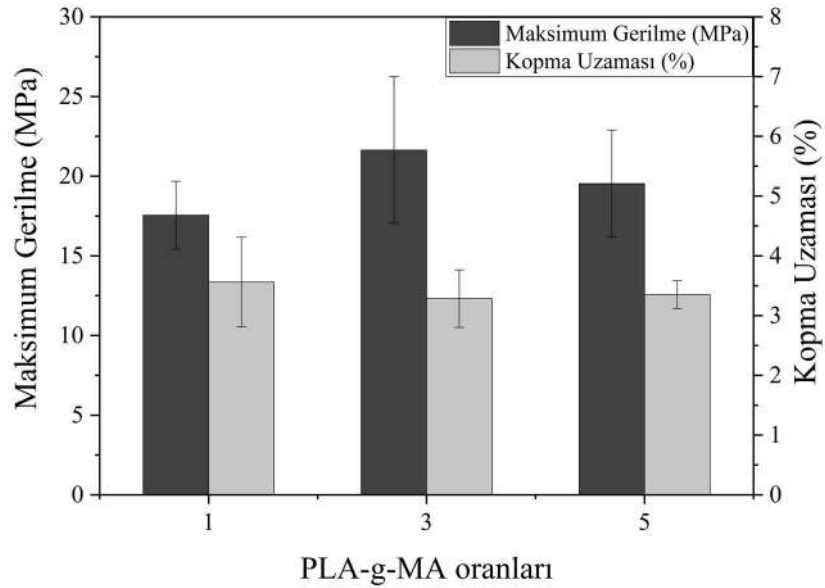
UA içeren PLA/PA6 (30:70)+%1,5 KKA karışımları için ise KKA ilavesi ile elastik modülü değerinde %7,6 oranında, maksimum gerilme değerinde %14 oranında düşüş gözlenen PLA/PA6 (30:70) karışımının UA ilavesi ile UA içermeyen KKA katkılı PLA/PA6 (30:70) karışımları ile kıyaslandığında elastik modülü değerinde %1,5 oranında, maksimum gerilme değerinde ise %8,3 oranında iyileşme görüldüğü, Çizelge 3.23 ve Şekil 3.54'te görülebileceği üzere en uygun UA oranının ağırlıkça %3 UA olduğu belirlenmiştir ve bu oranda en yüksek mekanik değerlerin elde edildiği gözlenmiştir. Bu durumun uyumlaştırıcı ajan olarak kullanılan PLA-g-MA ajanının ikili polimer karışımlarında ve köpürtülmüş yapılarda iki faz arasında oluşan boşlukları minimize ederek fazlar arası uyumu arttırması, uygulanan gerilimin polimerlerin ara yüzeylerinde meydana gelen boşluklar sebebiyle uğrayacağı kesintinin en aza indirilmesi ve bu sebeple gerçekleşen mekanik değerlerdeki düşüşün önlenmesi ile ilgili olabileceği ifade edilebilmektedir [156, 167].

Çizelge 3.23 : Farklı oranlarda UA içeren PLA/PP+%1,5 KKA ve PLA/PA6+%1,5 KKA karışımların mekanik test sonuçları.

Numune	Elastik Modülü (MPa)	Maksimum Gerilme (MPa)	Kopma Uzaması (%)
PLA/PP(30:70)	1926±30,28	25,2±0,340	2,5±0,53
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA	1363±34,33	17,7±0,732	5,6±0,53
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA+%1UA	1584±64,45	20,4±3,12	2,2±0,18
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA+%3UA	1438±58,83	18,4±1,31	2,0±0,21
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA+%5UA	1294±53,38	14,8±1,10	1,6±0,081
PLA/PA6(30:70)	1294 ± 39,65	23,0 ± 1,95	2,9 ± 0,79
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA	1195±16,13	19,8±4,42	2,6±0,41
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA+%1UA	987,1±39,11	17,6±2,13	3,6±0,75
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA+%3UA	1212±52,83	21,6±4,60	3,3±0,48
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA+%5UA	1114±41,23	19,5±3,36	3,3±0,23



Şekil 3.53 : Farklı oranlarda UA içeren PLA/PP + %1,5 KKA karışımlarının maksimum gerilme ve kopma uzaması değerlerindeki değişimler.



Şekil 3.54 : Farklı oranlarda UA içeren PLA/PA6 + %1,5 KKA karışımlarının maksimum gerilme ve kopma uzaması değerlerindeki değişimler.

3.3.4 Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi sonuçları

Uyumlaştırıcı ajanın etkisini belirlemek amacıyla ağırlıkça %1,5 KKA katkılı PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarına ağırlıkça %1, %3 ve %5 oranlarında PLA-g-MA eklenerek hazırlanan karışımlarının DSC analizlerine ait birinci ısıtma, soğutma ve ikinci ısıtma grafikleri Şekil 3.55 ve Şekil 3.56’da verilmiştir. Ayrıca, bu sonuçlardan elde edilen termal geçiş değerleri Çizelge 3.24-3.27’de sunulmuştur.

Şekil 3.55 incelendiğinde uyumlaştırıcı ajan içeren KKA katkılı PLA/PP karışımlarında, özellikle ikinci ısıtma eğrilerinde gözlemlenen kristal yapıdaki değişimin ortadan kalktığı ve PLA polimerinin yapısında köpürtücü ajanın etkisiyle oluşan ve erime noktaları farklılaşan α ve α' fazlarının PP polimeri ile birlikte çok yakın erime noktaları sergilemelerinden dolayı tek bir erime noktasının olduğu görülmektedir. Bu durumun UA kullanımı ile ortadan kalktığı ve artan UA içeriği ile daha homojen yapı sergileyen polimer karışımlarının yüksek sıcaklıktaki erime noktasının kademeli olarak artış gösterme eğiliminde olduğu gözlenebilmektedir [160]. İlaven, uyumlaştırıcı ajan olarak PLA-g-MA kullanımı ile hem PLA ve PP polimerleri arasındaki uyumsuzluğun azaltılması hem de uyumlaştırıcıların zincirlerin yeniden bağlanmaları suretiyle uzamaları üzerine olan etkileri ile kristal yapı üzerine etki etmesi ile açıklanabilmektedir [208, 217]. Nitekim Çizelge 3.24'te görülebileceği üzere PLA polimerinin erime noktasında KKA kullanımı ile gözlenen sert düşüş en aza indirilmiş, saf PLA polimerinin erime davranışına benzer bir davranış gözlenebilmiş, kristalinite değerinde de özellikle %1 UA kullanımı ile PLA/PP (30:70) karışımının kristalinite değerine oldukça yakın bir sonuç elde edilebildiği görülmüştür.

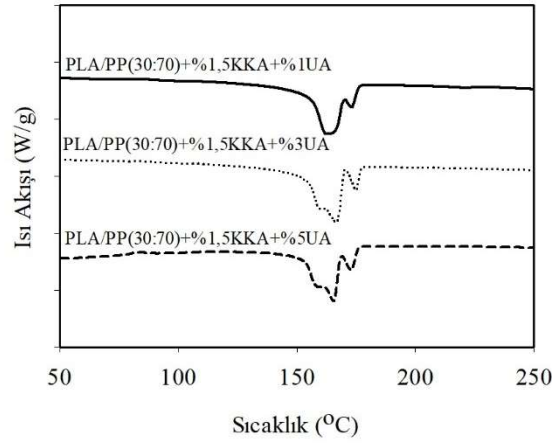
Şekil 3.56 ile Çizelge 3.27 ve Çizelge 3.27 incelendiğinde ise PLA/PP karışımlarına benzer şekilde uyumlaştırıcı ajan kullanımı ile KKA ve uyumlaştırıcı ajan içermeyen PLA/PA6 polimer karışımlarının termal davranışlarına benzer davranışların sergilendiği belirtilebilmektedir. KKA kullanımı ile termal davranışları, PLA/PP polimer karışımlarının etkilendiği ölçüde etkilenmeyen PLA/PA6 karışımlarının polimerlerinin kristalinite değerlerinin KKA içermeyen karışımlarında elde edilen entalpi değerlerine yaklaştığı belirlenmiştir.

Çizelge 3.24 : Farklı oranlarda UA içeren KKA katkılı PLA/PP karışımlarının erime davranışlarına ilişkin değerleri.

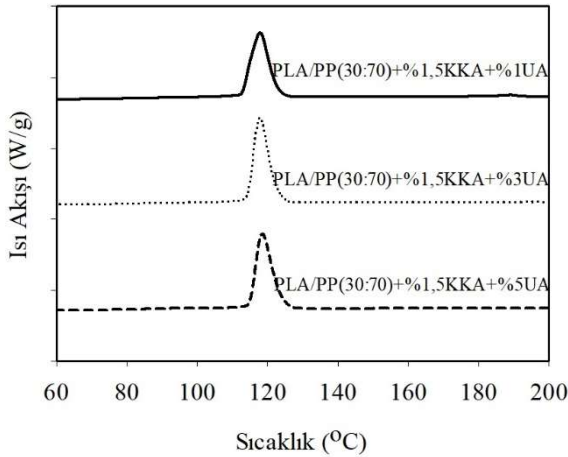
Numune	T _g (°C)	T _{mPLA} (°C)	T _{mPP} (°C)	ΔH_{mTop} (J/g)
PLA/PP(30:70)	60,07	176,5	165,2	72,98
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA	-	-	164,9	73,15
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA+%1UA	-	166,2	160,6	77,71
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA+%3UA	-	165,9	159,8	64,98
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA+%5UA	-	165,1	158,6	66,59

Çizelge 3.25 : Farklı oranlarda UA içeren KKA katkılı PLA/PP karışımlarının kristalizasyon davranışlarına ilişkin değerleri.

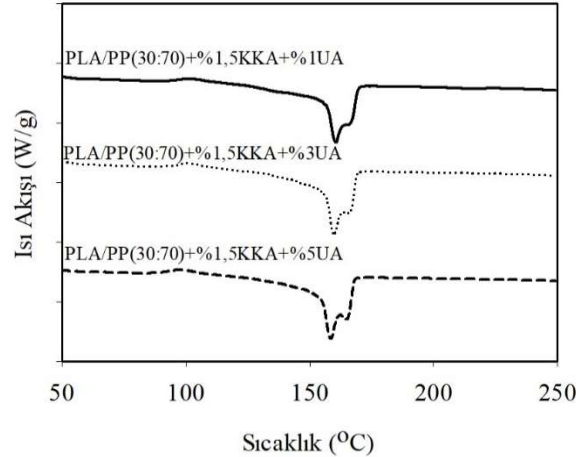
Numune	T_{cPLA} (°C)		ΔH_{ccPLA} (J/g)	T_{cPP} (°C)	ΔH_{cTop} (J/g)	X_{cTop} (%)
	1. Isıtma	Soğut.				
PLA/PP(30:70)	89,86	109,5	1,980	117,0	81,36	44,34
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA	99,87	98,36	2,261	116,1	66,78	44,27
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA+%1UA	101,7	-	7,012	117,8	76,92	44,15
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA+%3UA	100,7	-	5,054	117,8	68,74	37,43
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA+%5UA	97,66	-	5,664	118,5	71,72	38,05



a)

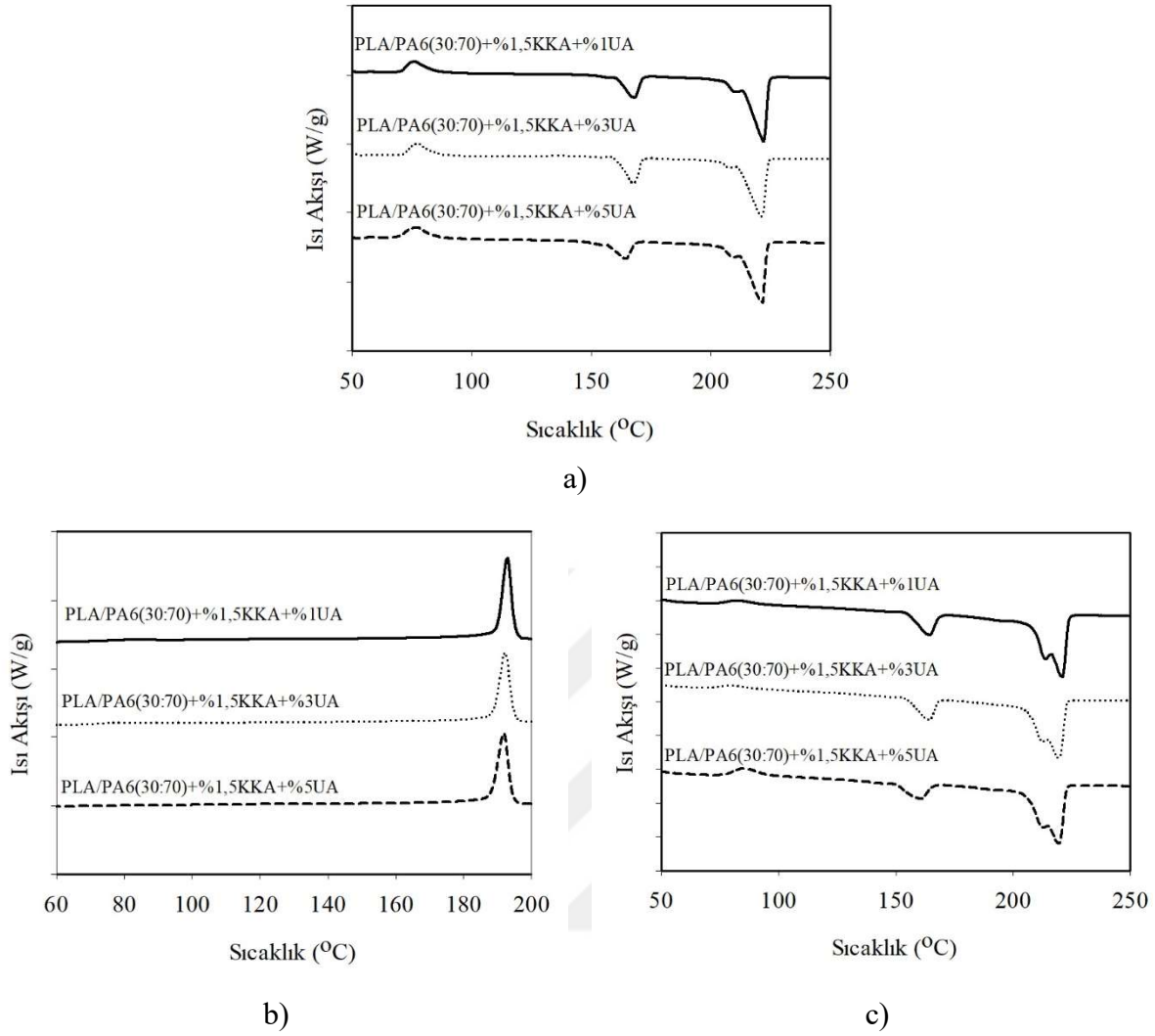


b)



c)

Şekil 3.55 : Farklı oranlarda UA içeren KKA katkılı PLA/PP karışımlarının, a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma geçişlerine ilişkin DSC termogramları.



Şekil 3.56 : Farklı oranlarda UA içeren KKA katkılı PLA/PA6 karışımlarının, a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma geçişlerine ilişkin DSC termogramları.

Çizelge 3.26 : Farklı oranlarda UA içeren KKA katkılı PLA/PA6 karışımlarının erime davranışlarına ilişkin değerleri.

Numune	T _g (°C)	T _{mPLA} (°C)	ΔH _{mPLA} (J/g)	T _{mPA6} (°C)	ΔH _{mPA6} (J/g)
PLA/PA6(30:70)	58,89	172,2	12,03	221,5	36,23
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA	51,59	162,7	6,581	220,7	48,41
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA+%1UA	-	167,9	12,73	222,1	43,20
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA+%3UA	-	164,2	11,55	219,7	42,41
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA+%5UA	-	160,5	9,340	219,5	42,39

Çizelge 3.27 : Farklı oranlarda UA içeren KKA katkılı PLA/PA6 karışımlarının kristalizasyon davranışlarına ilişkin değerleri.

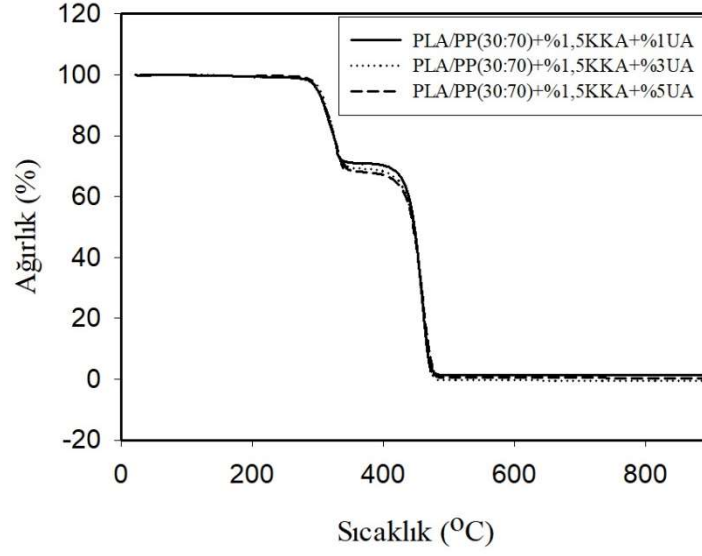
Numune	T _{CPLA} (°C)		ΔH _{CPLA} (J/g)		T _{C_{PA6}} (°C)	ΔH _{C_{PA6}} (J/g)	X _{CPLA} (%)	X _{C_{PA6}} (%)
	1. Isıtma	Soğut.	1. Isıtma	Soğut.				
PLA/PA6(30:70)	85,33	86,65	5,420	1,450	189,5	45,80	43,11	22,50
PLA/PA6(30:70)+ %1,5KKA	73,46	-	6,354	-	192,63	58,93	23,58	30,07
PLA/PA6(30:70)+ %1,5KKA+%1UA	76,12	81,68	8,657	2,635	192,9	52,52	45,63	26,83
PLA/PA6(30:70)+ %1,5KKA+%3UA	77,56	79,26	9,075	3,781	192,2	50,66	41,40	26,34
PLA/PA6(30:70)+ %1,5KKA+%5UA	77,01	80,96	10,11	1,543	191,8	53,47	33,48	26,33

3.3.5 Termal gravimetrik analiz sonuçları

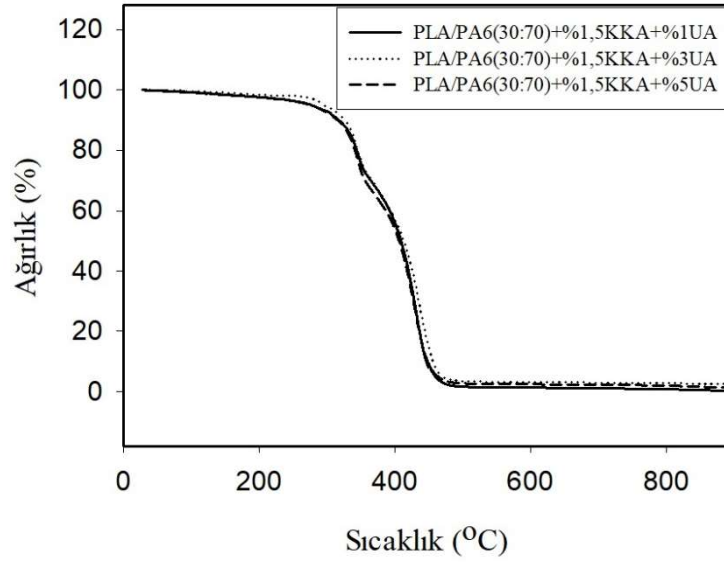
Uyumlaştırıcı ajanın etkisini belirlemek amacıyla KKA katkılı PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarına %1, %3 ve %5 oranlarında PLA-g-MA kullanılarak hazırlanan karışımların TGA termogramları Şekil 3.57 ve Şekil 3.58’de gösterilmektedir. Ayrıca, TGA analiz verileri Çizelge 3.28’de verilmiştir.

Kimyasal köpürtme ajanı içeren PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarına %1, %3 ve %5 oranlarında uyumlaştırıcı ajan olarak PLA-g-MA eklendiğinde T₁₀ ve T_{max} sıcaklık değerlerinde UA ilavesinin olmadığı KKA katkılı karışımlara kıyasla daha yüksek sıcaklık değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Elde edilen numunelerde %10 kütle kaybının yaşandığı sıcaklık değeri olan T₁₀ değerleri incelendiğinde, KKA içermeyen PLA/PP (30:70) karışımında bu değer 349,13°C iken %1,5 oranında KKA ilavesi ile 313,13°C’ye düşmüş ancak karışıma UA eklenmesiyle bu değer 339,76°C’ye kadar yükseldiği görülmüştür. Ayrıca, KKA kullanımından PP polimerinden daha fazla etkilenen PLA polimerinin T_{max} sıcaklığı da KKA içermeyen karışım 358,38°C iken KKA kullanımı ile 328,24°C’ye düşmüş ancak, UA ilavesi ile bu değer de 348,69°C’ye kadar artış göstermiştir. Benzer şekilde PLA/PA6 (30:70) karışımlarında da T₁₀ sıcaklıkları KKA kullanılmayan karışım 335,48°C iken KKA kullanımı ile 333,50°C’ye düşmüş, UA kullanımı ile bu sıcaklık 335,60°C’ye kadar yükselmiştir. Karışım içerisindeki PLA polimerine ait KKA kullanımı ile 360,64°C’den 348,53°C’ye düşen T_{max} sıcaklığı da PLA-g-MA kullanımı ile 356,01°C’ye yükselmiştir. Bu durum karışımlara UA ilavesi ile PLA zincir uçlarındaki hidroksil ve karboksil grupların uyumlaştırıcı ajan ile

etkileşime girerek zincir uçlarındaki aktif uç sayısının azalmasının bir sonucu olarak depolimerizasyonun minimize edilmesi ile termal bozunmanın yavaşlaması ve buna bağlı olarak termal kararlılığın artması ile açıklanabilmektedir [164].



Şekil 3.57 : Farklı oranlarda UA içeren KKA katkılı PLA/PP karışımların TGA termogramları.



Şekil 3.58 : Farklı oranlarda UA içeren KKA katkılı PLA/PA6 karışımların TGA termogramları.

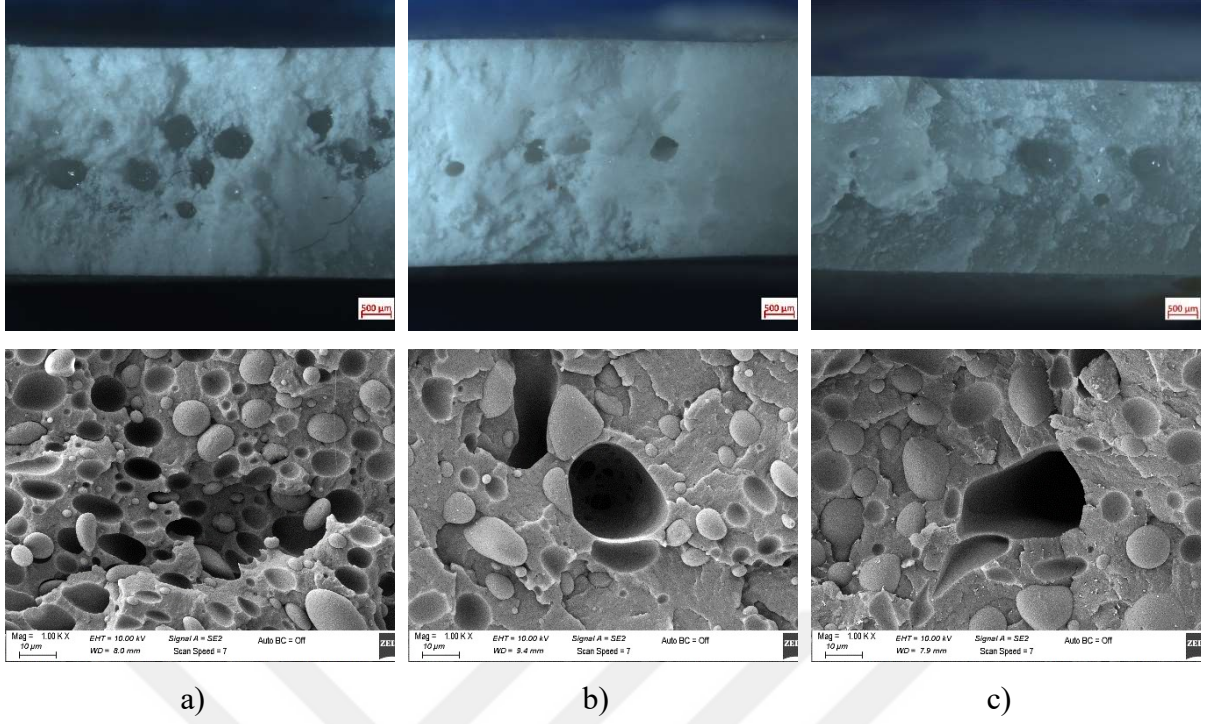
Çizelge 3.28 : Farklı oranlarda uyumlaştırıcı ajan içeren KKA katkılı PLA/PP ve PLA/PA6 karışımlarının TGA analizi verileri.

Numune	T ₁₀ (°C)	T _{max} (°C)		Kül oranı (%)
		PLA	PP/PA6	
PLA/PP(30:70)	349,1	358,4	461,3	0,25
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA	313,1	328,2	463,3	0,19
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA+%1UA	339,8	348,7	461,8	1,40
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA+%3UA	338,9	347,6	460,4	0,20
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA+%5UA	337,4	347,7	460,8	0,52
PLA/PA6(30:70)	335,5	360,6	446,2	1,02
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA	333,5	348,5	445,6	1,40
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA+%1UA	327,9	356,3	441,6	0,61
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA+%3UA	335,6	356,0	447,7	1,30
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA+%5UA	325,6	356,2	440,3	1,15

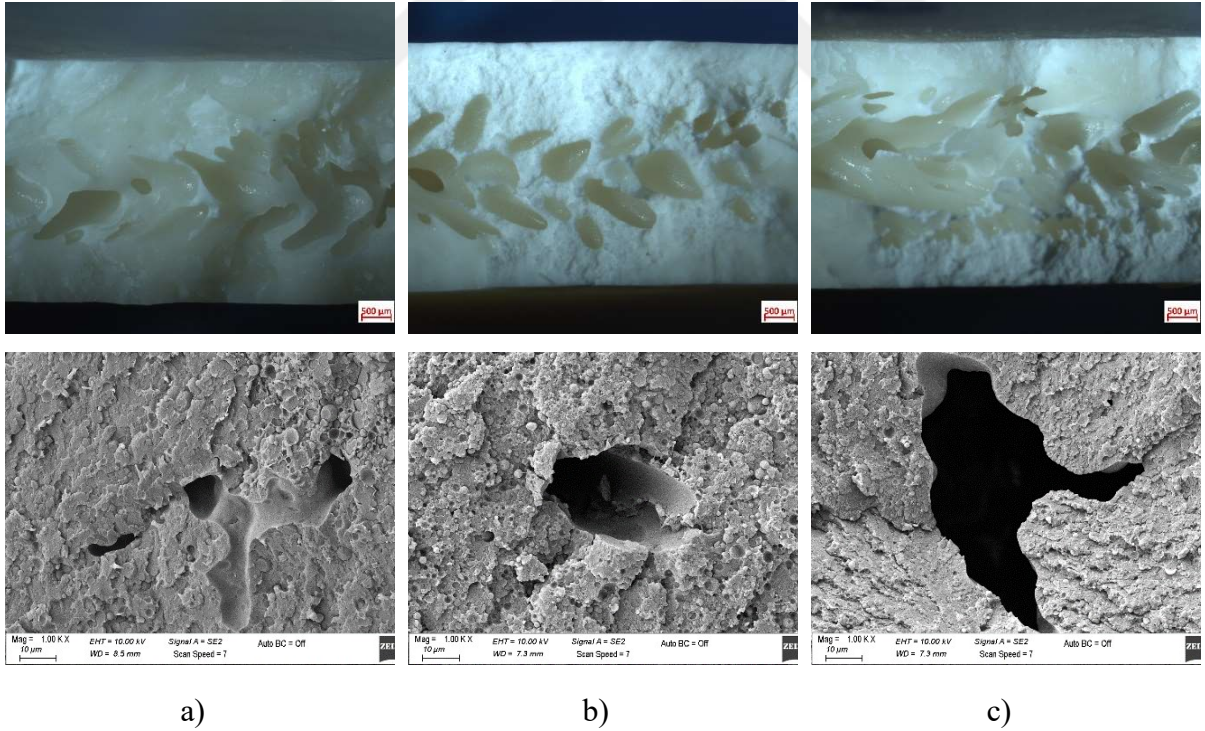
3.3.6 Mikroskop analizi sonuçları

Uyumlaştırıcı ajanın etkisini belirlemek amacıyla %1, %3 ve %5 oranlarında PLA-g-MA eklenerek hazırlanan KKA katkılı PLA/PP ve PLA/PA6 karışımlarının stereo mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 3.59 ve Şekil 3.60’da verilmiştir. Stereo mikroskop görüntüleri $\times 25$ ve SEM görüntüleri $\times 1000$ büyütme ile elde edilmiştir.

Özellikle ikili polimer sistemlerinde ve bunların köpürtülmüş yapılarında uyumlaştırıcı ajan kullanımının polimerler arasındaki ara yüzey enerjisini düşürerek uyumu iyileştirmelerinin yanında daha fazla çekirdeklenme noktası oluşturarak köpürmenin etkinliğini de arttırdıkları bilinmektedir [194]. Bu çalışmada, PLA/PP karışımları için Şekil 3.39 ile Şekil 3.59 ve PLA/PA6 karışımları için Şekil 3.42 ile Şekil 3.60 karşılaştırıldığında bu durum açıkça görülebilmektedir. İlaveten, UA içeren polimer karışımlarının SEM görüntüleri incelendiğinde, PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarının ikili kullanımlarında ve KKA içeren polimer karışımlarında gözlenen ara yüzey boşluklarının son derece azaldığı, yapıların uyumlu hale geldikleri görülebilmektedir. PLA/PP karışımlarında en yüksek ara-yüzey uyumu ile birlikte en etkin köpürmenin %1 oranında UA içeren polimer karışımlarında görüldüğü, bu durumun mekanik analiz sonuçlarıyla da uyumlu olduğu ifade edilebilmektedir. UA içeren KKA katkılı PLA/PA6 polimer karışımlarında ise gerek ara-yüzey uyumunun gerek gözenek dağılımının en en uygun olduğu uyumlaştırıcı ajan oranının %3 olduğu görülmekte, bu durum benzer şekilde mekanik analiz sonuçlarıyla da örtüşmektedir.



Şekil 3.59 : Farklı oranlarda UA katkılı köpürtülmüş PLA/PP + %1,5 KKA karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri: a) %1 b) %3 ve c) %5.

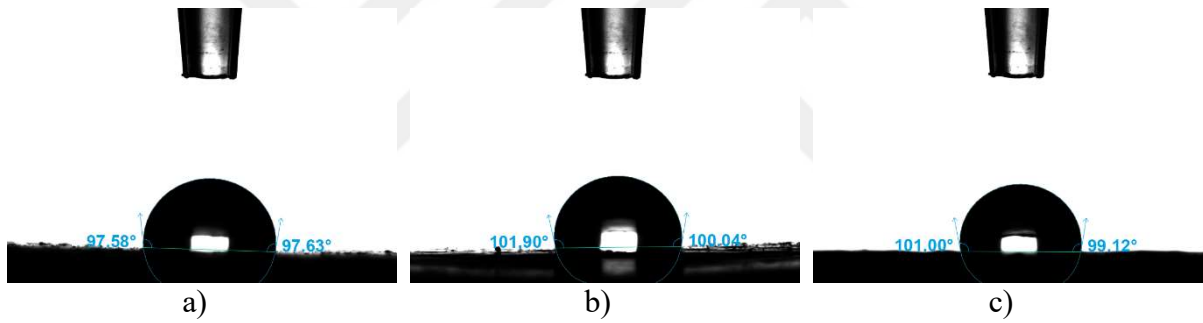


Şekil 3.60 : Farklı oranlarda UA katkılı köpürtülmüş PLA/PA6 + %1,5 KKA karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri: a) %1 b) %3 ve c) %5.

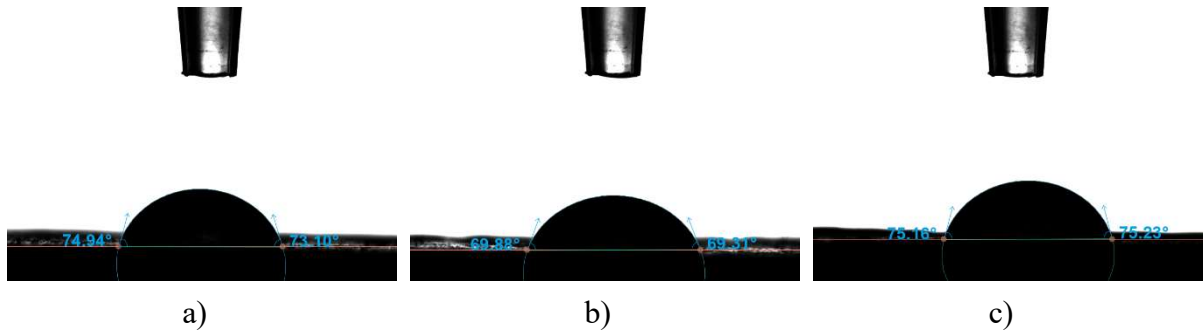
3.3.7 Temas açısı analizi sonuçları

Uyumlaştırıcı ajanın etkisini belirlemek amacıyla %1, %3 ve %5 oranlarında PLA-g-MA eklenerek hazırlanan KKA katkılı PLA/PP ve PLA/PA6 karışımlarının temas açısı görüntüleri ve değerleri Şekil 3.61 ve Şekil 3.62 ile Çizelge 3.29’da verilmiştir.

Çizelge 3.29’da yer alan temas açısı değerleri incelendiğinde farklı oranlarda uyumlaştırıcı ajan içeren KKA katkılı PLA/PP ve PLA/PA6 karışımlarının tamamında sadece KKA içeren aynı oranlardaki formülasyonların temas açısı değerlerine kıyasla temas açısı değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durumda, temas açısı değeri 103,1 olan PLA/PP (30:70) ve temas açısı değeri 60,83 olan PLA/PA6 (30:70) karışımları ile yakın yüzey özelliklerinin elde edildiği ifade edilebilmektedir. KKA kullanımı ile temas açısı değerleri düşerek daha hidrofilik özellik gösteren polimer karışımlarında UA kullanımının bu durumu ortadan kaldırdığı, polimerlerin kendi sahip oldukları yüzey özelliklerine benzer özellik sergileyebildikleri görülmektedir.



Şekil 3.61 : Farklı oranlarda UA katkılı köpürtülmüş PLA/PP + %1,5 KKA karışımlarının temas açısı ölçüm görüntüleri: a) %1 b) %3 ve c) %5.



Şekil 3.62 : Farklı oranlarda UA katkılı köpürtülmüş PLA/PA6 + %1,5 KKA karışımlarının temas açısı ölçüm görüntüleri: a) %1 b) %3 ve c) %5.

Çizelge 3.29 : Farklı oranlarda UA içeren KKA katkılı PLA/PP ve PLA/PA6 karışımlarının temas açısı değerleri.

Numune	Temas Açısı (°)
PLA/PP(30:70)	103,1
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA	83,68
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA+%1UA	97,59
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA+%3UA	100,9
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA+%5UA	100,1
PLA/PA6(30:70)	60,83
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA	53,65
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA+%1UA	74,02
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA+%3UA	69,59
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA+%5UA	75,19

3.3.8 Sonuçlar

Bu çalışmanın birinci ve ikinci bölümlerinde, polimer ve kimyasal köpürtücü ajan oranları belirlenen PLA/PP ve PLA/PA6 karışımları için bir sonraki aşamada, en uygun uyumlaştırıcı ajan oranlarının belirlenmesi amacıyla %1, %3 ve %5 oranlarında PLA-g-MA kullanımları ile hazırlanan karışımların yoğunluk, FT-IR, mekanik, DSC, TGA, mikroskop ve temas açısı analizlerinin sonuçları incelendiğinde tüm test sonuçlarının birbirleri ve literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. Karışım içerisinde farklı oranlarda kullanılan PLA-g-MA uyumlaştırıcı ajanının hem polimerler arası uyum hem de köpürme aktivitesi üzerinde etkileri olduğundan karışımlar özellikle hafiflikleri, termal ve mekanik dayanımları bakımından incelendiğinde en uygun UA oranlarının PLA/PP (30:70)+%1,5 KKA karışımı için %1; PLA/PA6 (30:70)+%1,5 KKA karışımı için ise %3 olarak belirlenmiştir. Polimer oranları, KKA oranları ve UA oranları belirlenen PLA/PP ve PLA/PA6 karışımlarının üretilebilirliklerinin ve uygulanabilirliklerinin değerlendirilebilmesi açısından prototip üretimlerinin gerçekleştirilmesine ve analiz sonuçlarının aynı oranlarda fakat KKA ve UA içermeyen karışımların sonuçları ile karşılaştırılarak değerlendirilmesine karar verilmiştir.

3.4 Köpürtücü ve Uyumlaştırıcı Ajan Oranları Belirlenerek Prototip Üretimleri Gerçekleştirilen PLA/PP ve PLA/PA6 Karışımlarının Özelliklerinin İncelenmesi

3.4.1 Yoğunluk analizi sonuçları

Prototip üretimleri gerçekleştirilen katkısız PLA/PP (30:70) ve PLA/PA6 (30:70) ile kimyasal köpürtücü ve uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PP (30:70) ve PLA/PA6 (30:70) karışımlarının yoğunluk değerleri Çizelge 3.30’da verilmiştir.

Çizelge 3.30’da yer alan yoğunluk değerleri ve değişimleri incelendiğinde, Şekil 3.71 ve Şekil 3.72’de yer alan mikroskop görüntülerinde de olduğu gözlemlenen köpük yapılardan kaynaklı KKA ve UA içeren PLA/PP karışımlarında %8,22; PLA/PA6 karışımlarında ise %10,04 oranında bir hafifleme elde edildiği görülmüştür. Bir önceki bölümlerde yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile kıyaslandığında, prototip üretimlerinde hazırlanan karışımlarda hafiflemenin daha yüksek olduğu görülmüş, bu durumun da basınç, sıcaklık, süre gibi parametreleri optimize edilen üretim prosesi ile en uygun köpürmenin sağlanabilmesinin bir sonucu olduğu kanısına varılmıştır.

Çizelge 3.30 : Köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı ve katkısız PLA/PP (30:70) ile PLA/PA6 (30:70) karışımlarının yoğunluk ölçüm sonuçları.

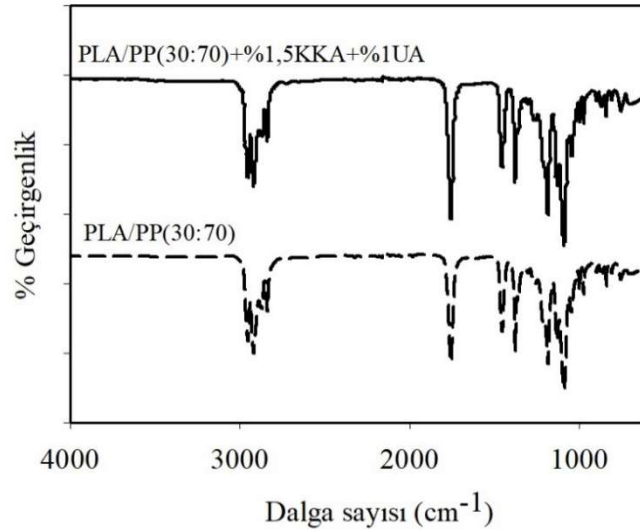
Numune	Yoğunluk (g/cm ³)	Yoğunluk değişimi (%)
PLA/PP(30:70)	1,05 ± 0,0985	8,191
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA+%1UA	0,964 ± 0,0973	
PLA/PA6(30:70)	1,15 ± 0,0979	10,43
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA+%3UA	1,03 ± 0,0845	

3.4.2 FT-IR analizi sonuçları

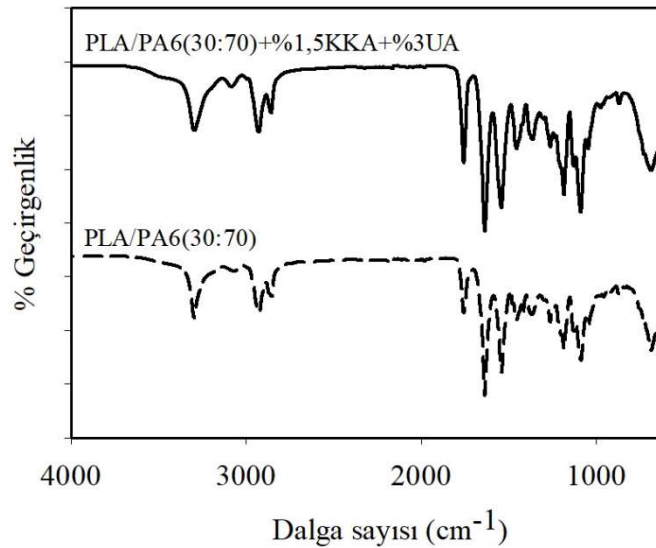
Prototip üretimleri gerçekleştirilen katkısız PLA/PP (30:70) ve PLA/PA6 (30:70) ile kimyasal köpürtücü ve uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PP (30:70) ve PLA/PA6 (30:70) karışımlarının FT-IR spektrumları Şekil 3.63 ve Şekil 3.64’te verilmiştir. Şekil 3.63 ve Şekil 3.64’te yer alan katkısız ve KKA ile UA katkılı PLA/PP ve PLA/PA6 karışımlarına ait FT-IR spektrumları incelendiğinde PLA polimerine ait 1750 cm⁻¹ bandındaki C=O gerilim, 1180 cm⁻¹ bandındaki simetrik C–O–C gerilim ve 1080 cm⁻¹ bandındaki asimetrik CH₃ pikleri gözlemlenmektedir. Katkılı ve katkısız PLA/PP karışımlarında, PP polimerini karakterize eden 2950-2838 cm⁻¹ bandındaki karakteristik CH₃ ve CH₂ gerilim pikleri, 1455-1453 cm⁻¹ bandındaki karakteristik CH₃ ve CH₂ salınım pikleri ve 1376 cm⁻¹ bandındaki C-H salınım pikleri gözlenmektedir. Katkılı ve katkısız PLA/PA6 karışımlarında ise karışımdaki PA6 polimerine ait 3300 cm⁻¹

bandındaki karakteristik N-H gerilim piki, 2931-2865 cm^{-1} bandındaki karakteristik C-H gerilim pikleri ve 1632 cm^{-1} bandındaki C=O gerilim pikleri gözlenebilmektedir.

Karışımların karakteristik piklerinin yerleri UA ilavesiyle değişmezken PLA/PP (30:70) ve PLA/PA6 (30:70) karışımlarına UA ilave edildiğinde 1750 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} ve 1130 cm^{-1} 'de yer alan pik şiddetlerinde artış gözlenmiştir. Bu durum UA içeren karışımlarda karbonil pikinin ve eter bağı pikinin arttığını göstermiştir [193].



Şekil 3.63 : PLA/PP (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PP (30:70) karışımlarının FT-IR spektrumları.



Şekil 3.64 : PLA/PA6 (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PA6 (30:70) karışımlarının FT-IR spektrumları.

3.4.3 Mekanik test sonuçları

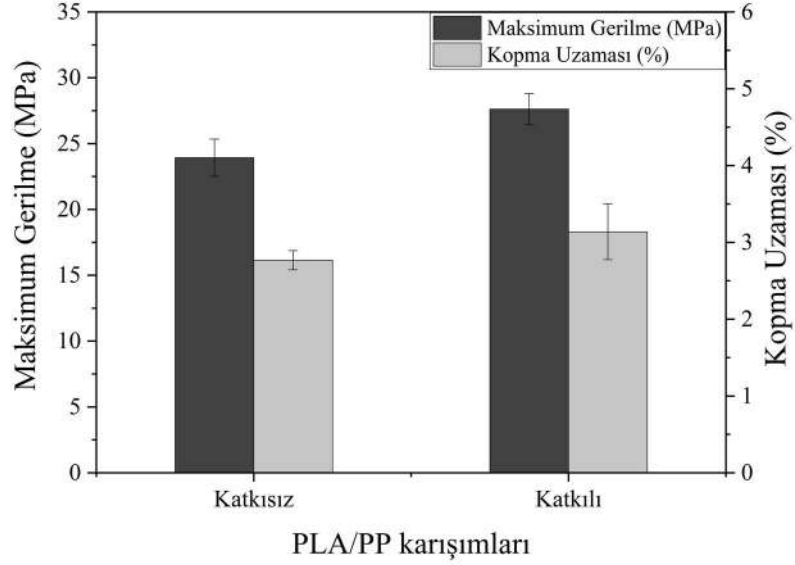
Prototip üretimleri gerçekleştirilen katkısız PLA/PP (30:70) ve PLA/PA6 (30:70) ile kimyasal köpürtücü ve uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PP (30:70) ve PLA/PA6 (30:70) karışımlarının mekanik analiz sonuçları Çizelge 3.31 ile Şekil 3.65 ve Şekil 3.66’da verilmiştir.

Çizelge 3.31 ile Şekil 3.65 ve Şekil 3.66’da yer alan mekanik test sonuçları incelendiğinde, katkısız PLA/PP ve PLA/PA6 karışımlarına KKA ve UA katkılarının ilavesinin mekanik değerlerde iyileşmeye sebep olduğu görülmüştür. Diğer bölümlerde yapılan çalışmalarda, PLA/PP karışımı için 25,15 MPa olan maksimum gerilme değeri KKA kullanımı ile 17,71 MPa değerine düşerken, UA kullanımı ile 20,45 MPa değerine kadar yükselebilmişken, prototip üretimi ile elde edilen karışımlarda bu değer katkısız PLA/PP karışımında 23,93 MPa değerinden KKA ve UA kullanımı ile 27,62 MPa değerine kadar yükselebilmıştır.

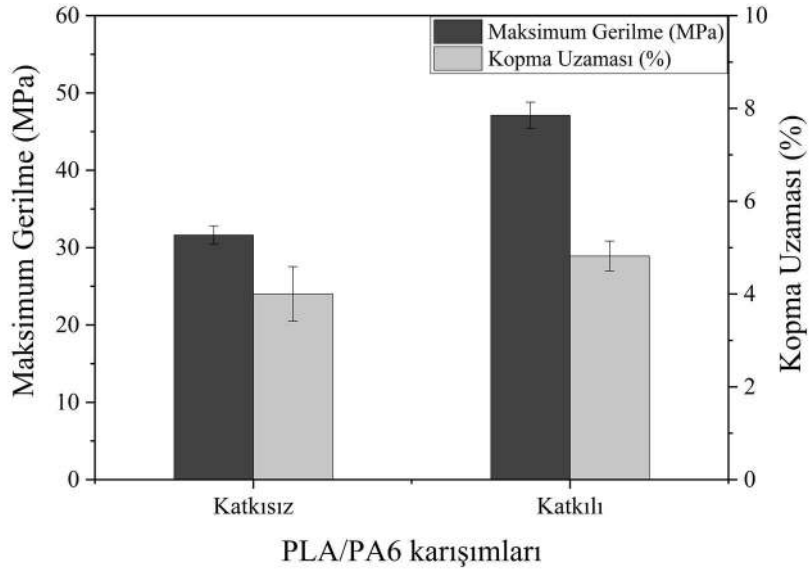
Benzer şekilde PLA/PA6 karışımları için, diğer bölümlerde yapılan çalışmalarda maksimum gerilme değeri KKA kullanımı ile 22,97 MPa’dan 19,84 MPa değerine düşerek UA ilavesi ile 21,64 MPa değerine kadar yükselebilmıştır. PLA/PA6 karışımlarının prototip üretimlerinde ise maksimum gerilme değerleri 31,63 MPa’dan 47,11 MPa değerine kadar bir artış göstermiştir. Bu durumun basınç, sıcaklık, süre gibi parametreleri optimize edilen üretim prosesi ile üretimlerin gerçekleştirilmesinin bir sonucu olduğu kanısına varılmıştır.

Çizelge 3.31 : Köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı ve katkısız PLA/PP (30:70) ile PLA/PA6 (30:70) karışımlarının mekanik test sonuçları.

Numune	Elastik Modülü (MPa)	Maksimum Gerilme (MPa)	Kopma Uzaması (%)
PLA/PP(30:70)	1439±40,45	23,9±1,41	2,8±0,12
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA+%1UA	1596±56,34	27,6±1,19	3,1±0,36
PLA/PA6(30:70)	1401±14,03	31,6±1,20	4,0±0,59
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA+%3UA	1765±54,45	47,1±1,69	4,8±0,32



Şekil 3.65 : PLA/PP (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PP (30:70) karışımlarının maksimum gerilme ve kopma uzaması değerleri.



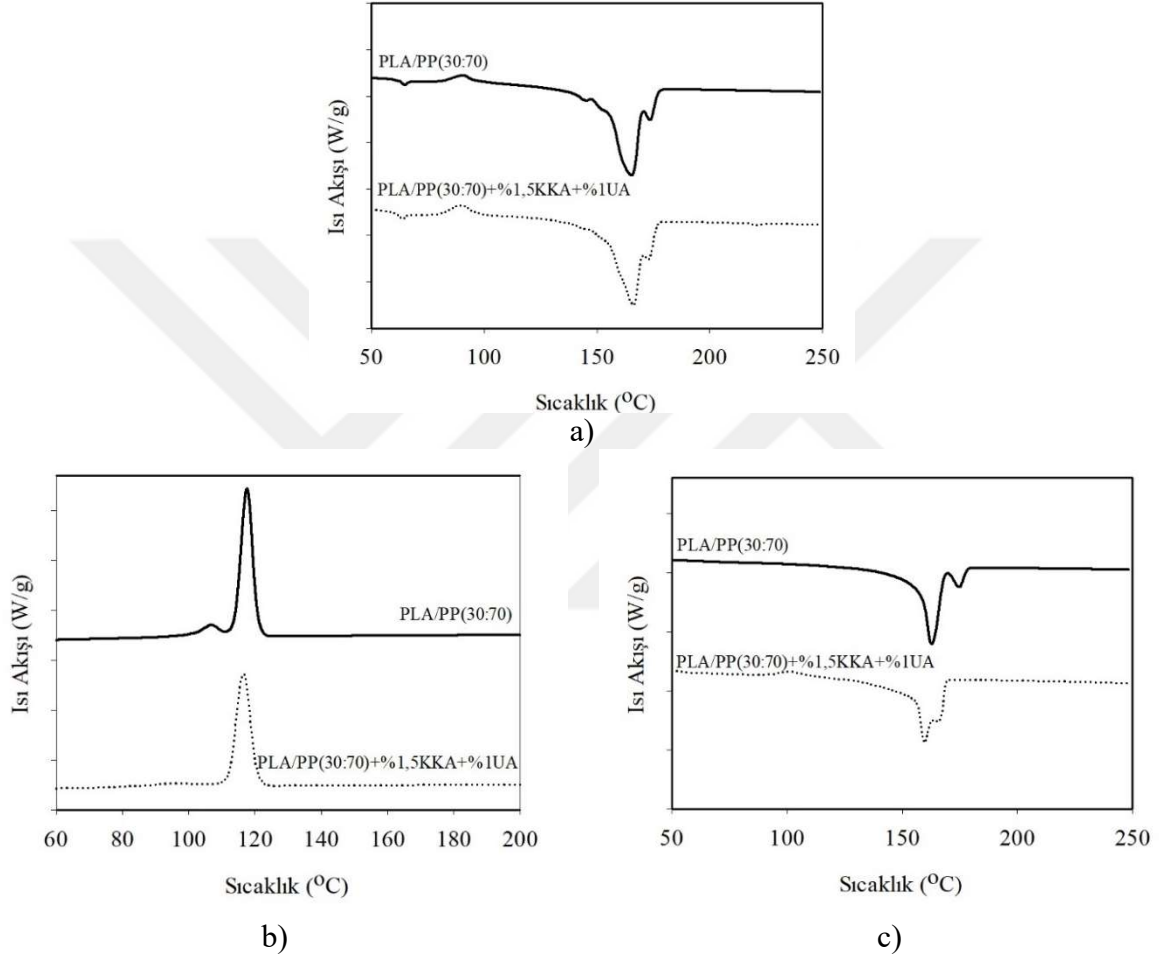
Şekil 3.66 : PLA/PA6 (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PA6 (30:70) karışımlarının maksimum gerilme ve kopma uzaması değerleri.

3.4.4 Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi sonuçları

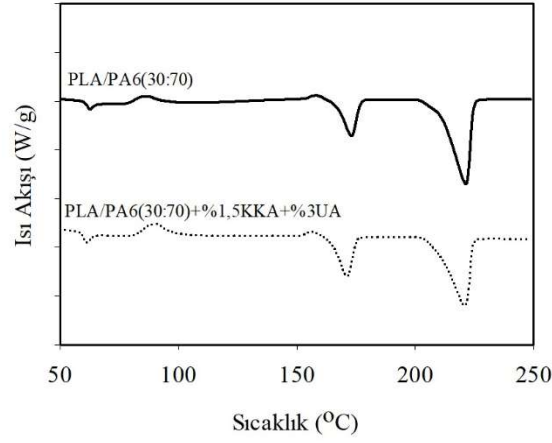
Prototip üretimleri gerçekleştirilen katkısız PLA/PP (30:70) ve PLA/PA6 (30:70) ile kimyasal köpürtücü ve uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PP (30:70) ve PLA/PA6 (30:70) karışımlarının DSC analizlerine ait birinci ısıtma, soğutma ve ikinci ısıtma grafikleri Şekil 3.67 ve Şekil 3.68’de, elde edilen termal geçiş değerleri ise Çizelge 3.32-Çizelge 3.35’te verilmiştir.

Şekil 3.67 ile Çizelge 3.32 ve Çizelge 3.33 incelendiğinde katkılı ve katkısız PLA/PP (30:70) karışımlarının prototip üretimlerinin DSC analizi sonuçlarının, diğer bölümlerde yapılan

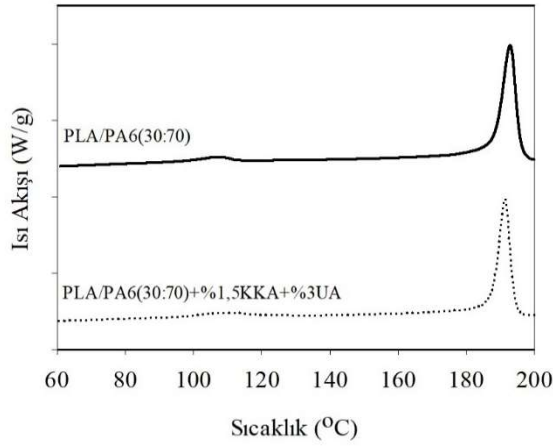
Çalışmalarda üretilen karışımların DSC analizi sonuçları ile son derece benzer olduğu gözlenmiştir. PLA/PP karışımına KKA ve UA ilavesi sıcaklık, entalpi ve kristalinite değerlerinde büyük değışikliklere sebep olmamıştır. Benzer şekilde katkılı ve katkısız PLA/PA6 (30:70) karışımlarında Şekil 3.68 ile Çizelge 3.34 ve Çizelge 3.35'te görülebileceği üzere formülasyon çalışmalarında elde edilen sonuçlar ile uyumlu sonuçlar alındığı ve sıcaklık, entalpi ve kristalinite değęerlerinde ciddi farklılıklar oluşmadığı görülmüştür.



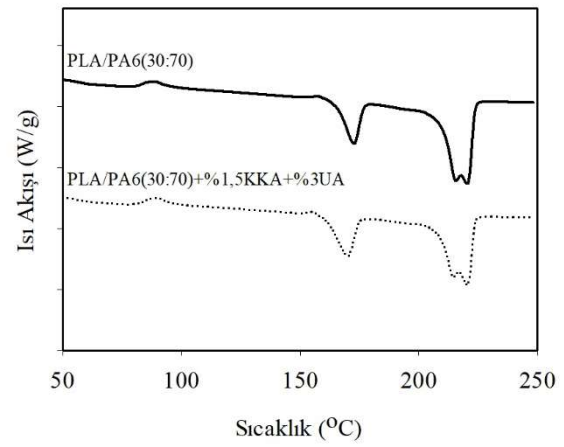
Şekil 3.67 : PLA/PP (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PP (30:70) karışımlarının, a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma geçişlerine ilişkin DSC termogramları.



a)



b)



c)

Şekil 3.68 : PLA/PA6 (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PA6 (30:70) karışımlarının, a) birinci ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma geçişlerine ilişkin DSC termogramları.

Çizelge 3.32 : PLA/PP (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PP (30:70) karışımlarının erime davranışlarına ilişkin değerleri.

Numune	T _g (°C)	T _{mPLA} (°C)	T _{mPP} (°C)	ΔH _{mTop} (J/g)
PLA/PP(30/70)	68,15	172,8	162,6	73,83
PLA/PP(30/70)+%1,5KKA+%1UA	66,71	168,6	160,0	77,16

Çizelge 3.33 : PLA/PP (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PP (30:70) karışımlarının kristalizasyon davranışlarına ilişkin değerleri.

Numune	T _{cPLA} (°C)		ΔH_{cPLA} (J/g)	T _{cPP} (°C)	ΔH_{cTop} (J/g)	X _{cTop} (%)
	1. Isıtma	Soğut.				
PLA/PP(30/70)	90,83	106,0	4,62	117,6	89,82	45,72
PLA/PP(30/70)+%1,5KKA+%1UA	90,31	94,62	2,47	116,5	79,36	46,64

Çizelge 3.34 : PLA/PA6 (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PA6 (30:70) karışımlarının erime davranışlarına ilişkin değerleri.

Numune	T _g (°C)	T _{mPLA} (°C)	ΔH_{mPLA} (J/g)	T _{mPA6} (°C)	ΔH_{mPA6} (J/g)
PLA/PA6(30:70)	60,77	172,6	15,34	220,4	40,98
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA+%3UA	58,99	170,0	16,26	220,3	38,86

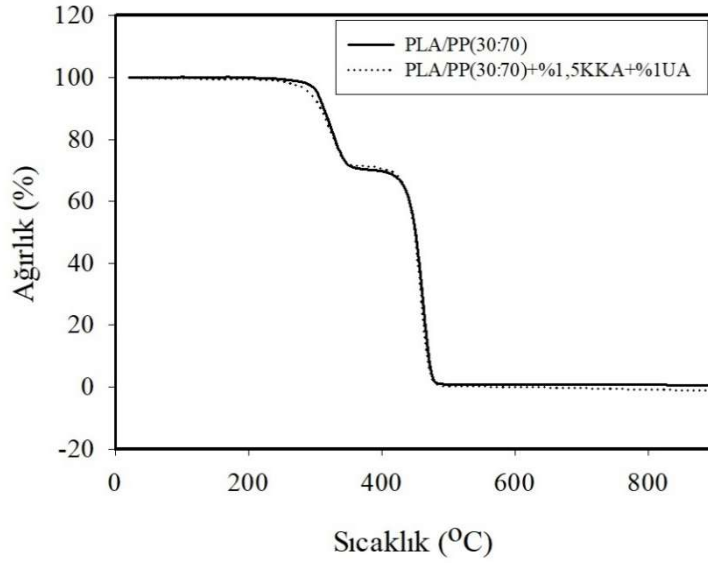
Çizelge 3.35 : PLA/PA6 (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PA6 (30:70) karışımlarının kristalizasyon davranışlarına ilişkin değerleri.

Numune	T _{cPLA} (°C)		ΔH_{cPLA} (J/g)		T _{cPA6} (°C)	ΔH_{cPA6} (J/g)	X _{cPLA} (%)	X _{cPA6} (%)
	1. Isıtma	Soğut.	1. Isıtma	Soğut.				
PLA/PA6(30:70)	86,38	106,4	4,65	4,07	192,9	51,17	54,98	25,45
PLA/PA6(30:70)+ %1,5KKA+%3UA	90,22	108,4	7,31	4,76	191,8	42,30	58,28	24,14

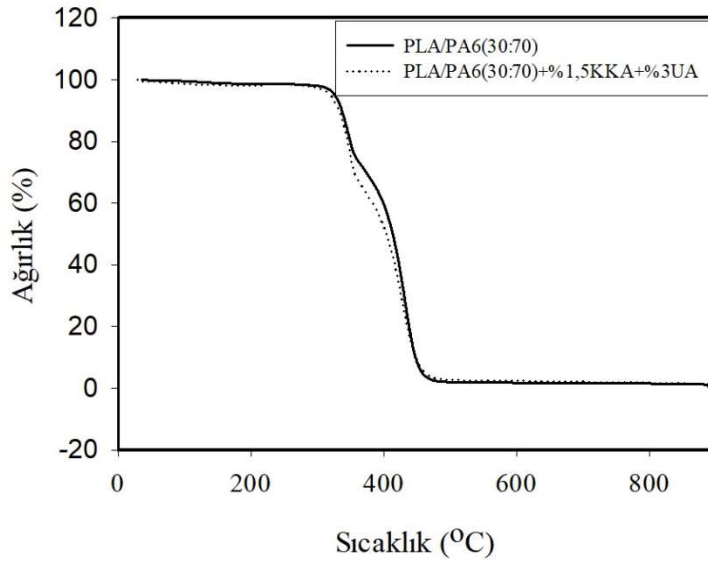
3.4.5 Termal gravimetrik analiz sonuçları

Prototip üretimleri gerçekleştirilen katkısız PLA/PP (30:70) ve PLA/PA6 (30:70) ile kimyasal köpürtücü ve uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PP (30:70) ve PLA/PA6 (30:70) karışımlarının TGA termogramları Şekil 3.69 ve Şekil 3.70’te, TGA analiz verileri ise Çizelge 3.36’da verilmiştir.

Şekil 3.69 ve Şekil 3.70 ile Çizelge 3.36 incelendiğinde PLA/PP ve PLA/PA6 karışımlarında, diğer bölümlerde yapılan çalışmalarda üretilen karışımların TGA sonuçları ile yakın T₁₀ ve T_{max} değerlerinin elde edildiği gözlenmiştir. Katkısız PLA/PP ve PLA/PA6 karışımlarına KKA ve UA ilavesi ile sıcaklık değerlerinde yaklaşık %1-1,5 aralığında düşüş meydana gelmiştir.



Şekil 3.69 : PLA/PP (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PP (30:70) karışımlarının TGA termogramları.



Şekil 3.70 : PLA/PA6 (30:70) ve köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PA6 (30:70) karışımlarının TGA termogramları.

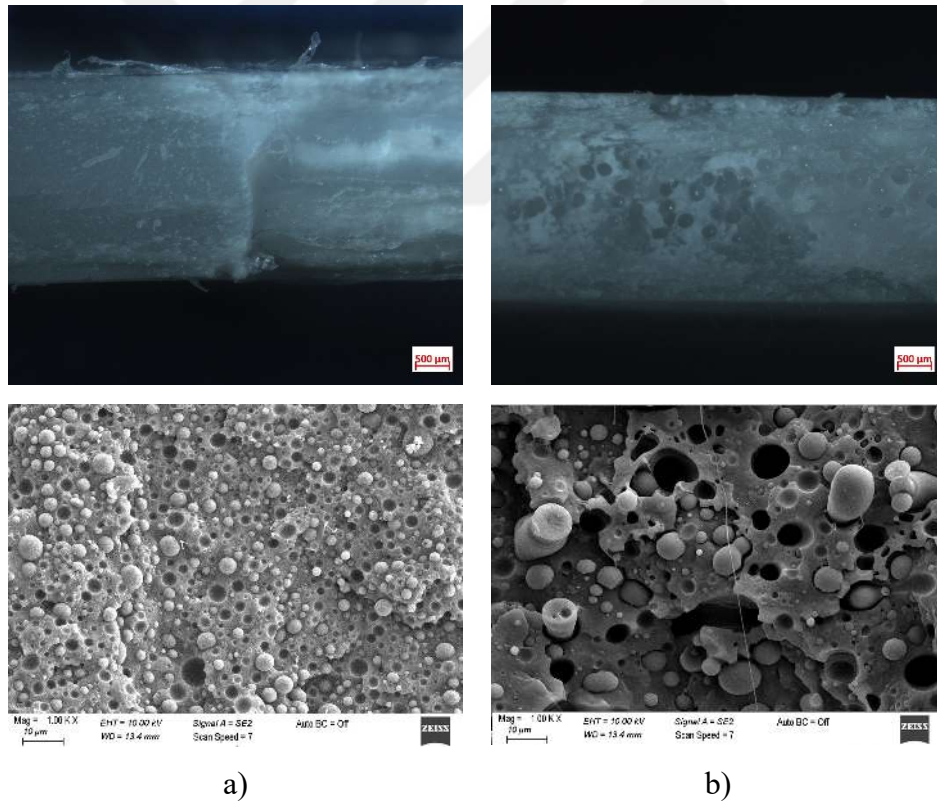
Çizelge 3.36 : Köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı ve katkısız PLA/PP (30:70) ile PLA/PA6 (30:70) karışımlarının TGA analizi verileri.

Numune	T ₁₀ (°C)	T _{max} (°C)		Kül oranı (%)
		PLA	PP/PA6	
PLA/PP(30:70)	333,1	341,7	460,7	0,38
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA+%1UA	328,9	337,2	459,4	0,10
PLA/PA6(30:70)	337,1	346,6	432,6	1,03
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA+%3UA	332,5	348,3	430,7	1,10

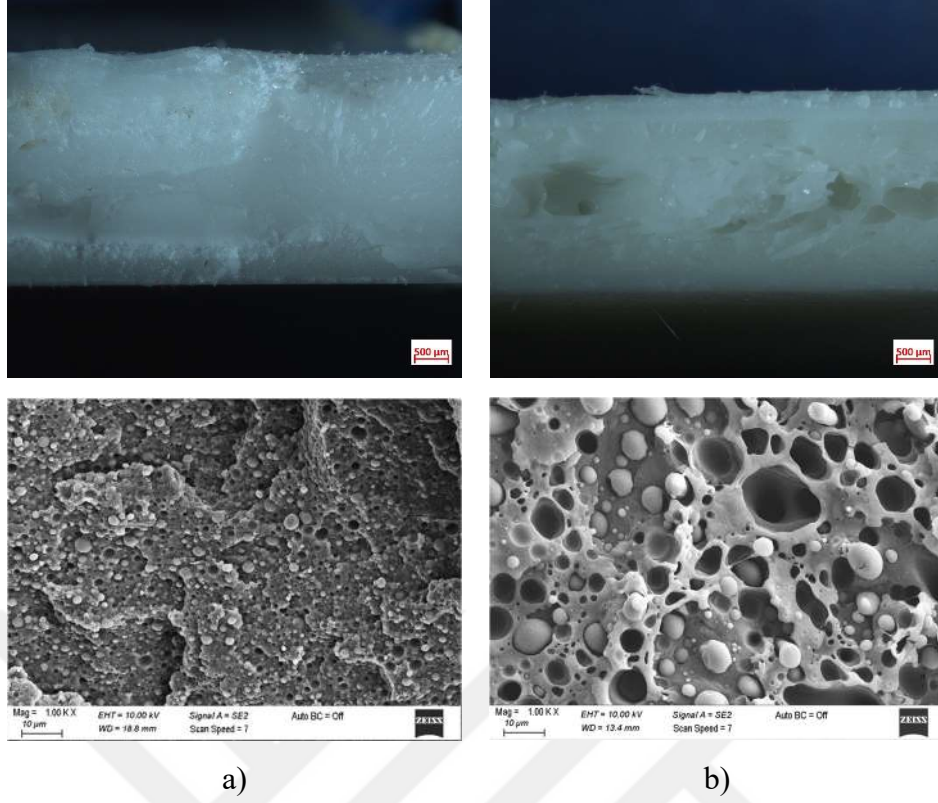
3.4.6 Mikroskop analizi sonuçları

Prototip üretimleri gerçekleştirilen katkısız PLA/PP (30:70) ve PLA/PA6 (30:70) ile kimyasal köpürtücü ve uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PP (30:70) ve PLA/PA6 (30:70) karışımlarının stereo mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 3.71 ve Şekil 3.72’de verilmiştir. Stereo mikroskop görüntüleri $\times 25$, SEM görüntüleri ise $\times 1000$ büyütme ile elde edilmiştir.

PLA/PP (30:70) ve PLA/PA6 (30:70) karışımlarına KKA ve UA ilavesi ile oluşan gözenekli yapılar Şekil 3.71 ve Şekil 3.72’de yer alan mikroskop görüntülerinde gözlenebilmektedir. Karışımlarda uyumlaştırıcı ajan olarak UA kullanımının ikili polimer karışımlarının ara yüzey etkileşimleri üzerinde olumlu bir etkisinin olduğu, sıcaklık, süre ve basınç parametrelerinin de optimizasyonu ile etkin bir köpürme sağlanırken, düzgün gözenek yapısının da oluşabildiği gözlenebilmektedir.



Şekil 3.71 : a) PLA/PP (30:70), b) PLA/PP (30:70)+%1,5 KKA+%1 UA karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri.



Şekil 3.72 : a) PLA/PA6 (30:70), b) PLA/PA6 (30:70)+%1,5 KKA+%3 UA karışımlarının stereo mikroskop ve SEM görüntüleri.

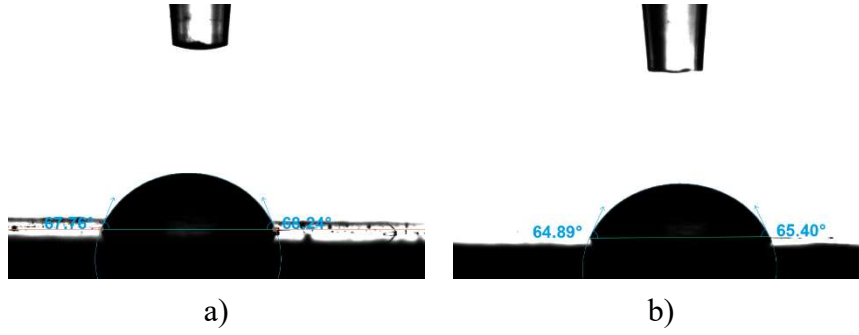
3.4.7 Temas açısı analizi sonuçları

Prototip üretimleri gerçekleştirilen katkısız PLA/PP (30:70) ve PLA/PA6 (30:70) ile kimyasal köpürtücü ve uyumlaştırıcı ajan katkılı PLA/PP (30:70) ve PLA/PA6 (30:70) karışımlarının temas açısı görüntüleri ve değerleri Şekil 3.73 ve Şekil 3.74 ile Çizelge 3.37’de verilmiştir.

Çizelge 3.37 ile Şekil 3.73 ve Şekil 3.74 incelendiğinde katkılı ve katkısız PLA/PP ile PLA/PA6 karışımlarının temas açısı değerlerinde ciddi bir farklılık oluşmadığı, temas açısı değerlerinin diğer bölümlerde yapılan çalışmalarda üretilen aynı oranlardaki karışımların temas açısı değerleri ile uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 3.73 : a) PLA/PP (30:70), b) PLA/PP (30:70)+%1,5 KKA+%1 UA karışımlarının temas açısı ölçüm görüntüleri.



Şekil 3.74 : a) PLA/PA6 (30:70), b) PLA/PA6 (30:70)+%1,5 KKA+%3 UA karışımlarının temas açısı ölçüm görüntüleri.

Çizelge 3.37 : Köpürtücü ile uyumlaştırıcı ajan katkılı ve katkısız PLA/PP (30:70) ile PLA/PA6 (30:70) karışımlarının temas açısı değerleri.

Numune	Temas Açısı (°)
PLA/PP(30:70)	89,00
PLA/PP(30:70)+%1,5KKA+%1UA	85,10
PLA/PA6(30:70)	68,00
PLA/PA6(30:70)+%1,5KKA+%3UA	65,14

3.4.8 Sonuçlar

Gerçekleştirilen çalışmalarda en uygun formülasyon olarak belirlenen PLA/PP (30:70)+%1,5 KKA+%1 UA ile PLA/PA6 (30:70)+%1,5 KKA+%3 UA karışımlarının prototip üretimleri gerçekleştirilip yoğunluk, FT-IR, mekanik, DSC, TGA, mikroskop ve temas açısı analizleri gerçekleştirilerek bu analizlerin sonuçları incelenmiş ve diğer bölümlerde yapılan çalışmalarda sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Buna göre FT-IR, DSC, TGA ve temas açısı analizlerinin sonuçlarında önemli farklılıklar gözlenmezken özellikle yoğunluk ve mekanik test sonuçlarından önemli çıkarımlar yapılabilmektedir. Köpürme prosesi üzerinde doğrudan etkili olan basınç, sıcaklık, süre gibi parametrelerin prototip üretim sürecinde kontrol edilip optimize edilebilir olmalarının sonucunda karışımlarda daha yüksek oranda hafiflik elde edilirken, daha yüksek mekanik değerler sergilendiği ortaya çıkmıştır. Bu durum tez çalışması süresince pek çok üretim ve analiz gerçekleştirilerek belirlenen formülasyonların prototip üretim sürecinde de uygulanabilir ve kullanılabilir olduğunu göstermiştir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen formülasyon çalışmalarının analiz bulguları incelendiğinde öncelikli olarak polimer oranlarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde PLA/PP ve PLA/PA6 polimer karışımlarında PLA/PP (30:70) ve PLA/PA6 (30:70) formülasyon oranları en uygun oranlar olarak belirlenmiş, oranların etkilerinin daha iyi bir şekilde açıklanabilmesi için 30:70 ve 70:30 polimer oranları ile çalışılmasına karar verilmiştir. PLA oranı arttıkça mekanik özelliklerin zayıfladığı, yapının daha gevrek hale geldiği belirlenmiş ve bu sonuçlar morfolojik olarak da desteklenmiştir. PLA/PA6 polimer karışımlarında PLA/PP polimer karışımlarından farklı olarak amin ve karbonil gruplar arasındaki hidrojen bağı etkileşimlerinden dolayı daha uyumlu yapılar elde edilebildiği görülmüştür. Polimer karışımlarında PLA oranı arttıkça, PLA yapısında yer alan α ve α' formundaki kristal yapıların değişime uğradığı ve termal bozunmanın daha kolay gerçekleştiği gözlenmiştir.

Oranlar belirlendikten sonra köpüklü polimerik yapıların elde edilebilmesi amacıyla literatür çalışmaları incelenmiş, yapılan çalışmalar ışığında %1, 1,5 ve 2 KKA oranları ile çalışılmış ve analiz sonuçlarına göre %1,5 en uygun KKA oranı olarak belirlenmiştir.

Polimer oranlarına ve köpürtücü ajan oranlarına karar verilen PLA/PP ve PLA/PA6 karışımlarında matriste yer alan polimerler arası uyumsuzluğu gidermek, ara yüzey etkileşimlerini arttırmak ve daha gelişmiş özelliklere sahip köpük kompozit yapılar elde edebilmek amacıyla uyumlaştırıcı ajan olarak PLA-g-MA kullanılmasına karar verilmiştir. Bu amaçla %1, 3 ve 5 oranlarında UA içeren karışımlar hazırlanarak karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

KKA ve UA katkılı PLA/PP karışımları için en uygun UA oranı %1, PLA/PA6 karışımları için ise %3 olarak belirlenmiştir. Polimer, KKA ve UA oranları optimize edilen karışımların prototip ölçekte üretilebilirliklerinin ve sergiledikleri özelliklerin değerlendirilebilmesi için prototip üretimleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen karışımların performanslarının laboratuvar ölçekli karışımlara kıyasla daha gelişmiş oldukları, daha hafif yapıda olup daha yüksek mekanik özelliklere sahip olabildikleri görülmüştür.

Bu çalışmada elde edilen köpük yapıların özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla ve özellikle de yapı içerisinde bulunan PLA polimerinin termal kararlılığını kontrol edebilmek ve stabilite sağlamak adına karışımlara epoksi-akrilik gibi zincir uzatıcıların, modifiye inorganik yapıların eklenebileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmanın devamında, PLA içeren polimer köpüklerde oluşan gözenek yapıların optimize edilebilmesi adına farklı köpüklenme sıcaklığına ve davranışına sahip olan kimyasal köpürtücü ajanlar kullanılarak bu parametrenin gözenek yapısına olan etkisinin araştırılması önemli olabilecektir.

Ayrıca, PLA/PP ve PLA/PA6 arasında daha iyi bir uyum sağlayacak olan farklı uyumlaştırıcı ajanların etkilerinin incelenmesi hedeflenmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] **Clyne, T.W. ve Hull, D.** (2019) An introduction to composite materials. Cambridge University Press.
- [2] **Fan, J. ve Njuguna, J.** (2016) An introduction to lightweight composite materials and their use in transport structures. *Lightweight Composite Structures in Transport*, Elsevier. s. 3–34.
- [3] **Hsisou, R., Seghiri, R., Benzekri, Z., Hilali, M., Rafik, M. ve Elharfi, A.** (2021) Polymer composite materials: A comprehensive review. *Composite Structures*, Elsevier. **262**, 113640.
- [4] **Ben Ameer, M., El Mahi, A., Rebiere, J.-L., Abdennadher, M. ve Haddar, M.** (2018) Damping analysis of unidirectional carbon/flax fiber hybrid composites. *International Journal of Applied Mechanics*, World Scientific. **10**, 1850050.
- [5] **Lee, S.-T. ve Scholz, D.P.K.** (2008) Polymeric foams: Technology and developments in regulation, process, and products. CRC Press.
- [6] **Gum, W.F. ve Riese, W.** (1992) Reaction polymers: Polyurethanes, epoxies, unsaturated polyesters, phenolics, special monomers, and additives: Chemistry, technology, applications, markets. Hanser publishers.
- [7] **Beltrán, A.A. ve Boyacá, L.A.** (2011) Production of rigid polyurethane foams from soy-based polyols. *Latin American Applied Research*, SciELO Argentina. **41**, 75–80.
- [8] **Grünbauer, H.J.M., Bicerano, J., Clavel, P., Daussin, R.D., De Vos, H.A., Elwell, M.J. vd.** (2004) Rigid polyurethane foams. *Polymeric foams: mechanisms and materials*, CRC Press Boca Raton, FL. 261–318.
- [9] **Park, C.B. ve Cheung, L.K.** (1997) A study of cell nucleation in the extrusion of polypropylene foams. *Polymer Engineering & Science*, Wiley Online Library. **37**, 1–10.
- [10] **Insulation Materials in Buildings**, (1999). *Information for Builders, Architects and Engineers*, Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg.
- [11] **Pitched Roof Insulation with Rigid Polyurethane Foam**, (1995). *IVPU*.
- [12] **European Thermal Insulation Markets: The Current and Future Prospects for Polyurethane**, (2000). UTECH 2000 (Urethanes Technology), Crain Communications Ltd.
- [13] **Nofar, M. ve Park, C.B.** (2014) Poly (lactic acid) foaming. *Progress in Polymer Science*, Elsevier. **39**, 1721–41.
- [14] **Yetgin, S.H. ve Ünal, H.** (2008) Polimer esaslı köpük malzemeler. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **17**, 117–28.
- [15] **Saçak, M.** (2015) Polimer Kimyası, Ankara üniversitesi, Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi, 7. Baskı.
- [16] **Lee, L.J., Zeng, C., Cao, X., Han, X., Shen, J. ve Xu, G.** (2005) Polymer nanocomposite foams. *Composites Science and Technology*, Elsevier. **65**, 2344–63.
- [17] **Dias, D.B. ve Silva, L.G.** (2007) Polyethylene foams cross-linked by electron beam. *Radiation Physics and Chemistry*.

- [18] **Ebnesajjad, S.** (2003) Fluoroplastics: The Definitive User's Guide and Databook. Melt Processible Fluoroplastics. Plastics Design Library.
- [19] **Sauceau, M., Fages, J., Common, A., Nikitine, C. ve Rodier, E.** (2011) New challenges in polymer foaming: A review of extrusion processes assisted by supercritical carbon dioxide. *Progress in Polymer Science*, Elsevier. **36**, 749–66.
- [20] **Pop-Iliev, R.** (1999) Processing of fine-cell polypropylene foams in compounding-based rotational foam molding.
- [21] **Ravenstijn, J.T.J.** (2010) The state-of-the-art on Bioplastics: Products, markets, trends, and technologies. Ravenstijn.
- [22] **Xu, Y., Loi, J., Delgado, P., Topolkaraev, V., McEneaney, R.J., Macosko, C.W. vd.** (2015) Reactive compatibilization of polylactide/polypropylene blends. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, ACS Publications. **54**, 6108–14.
- [23] **Niaounakis, M.** (2014) Biopolymers: processing and products. William Andrew.
- [24] **Thomas, S., Grohens, Y. ve Jyotishkumar, P.** (2014) Characterization of polymer blends: miscibility, morphology and interfaces. John Wiley & Sons.
- [25] **Koning, C., Van Duin, M., Pagnoulle, C. ve Jerome, R.** (1998) Strategies for compatibilization of polymer blends. *Progress in polymer science*, Elsevier. **23**, 707–57.
- [26] **Wypych, G.** (2017) Handbook of foaming and blowing agents. Elsevier.
- [27] **Aparna, S., Purnima, D. ve Adusumalli, R.B.** (2017) Review on various compatibilizers and its effect on mechanical properties of compatibilized nylon blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Taylor & Francis. **56**, 617–34.
- [28] **Bärwinkel, S., Bahrami, R., Löbbling, T.I., Schmalz, H., Müller, A.H.E. ve Altstädt, V.** (2016) Polymer foams made of immiscible polymer blends compatibilized by Janus particles effect of compatibilization on foam morphology. *Advanced Engineering Materials*, Wiley Online Library. **18**, 814–25.
- [29] **Sendijarevic, V. ve Klempner, D.** (2004) Handbook of polymeric foams and foam technology. München.
- [30] **KanagaMadhuraN, H.D., Sneha, J., Gnanavel, G. ve Prabhu, N.** Review on Manufacturing of Cellular Polymers and Its Applications.
- [31] **Eaves, D.** (2001) Polymer foams: trends in use and technology. Rapra Technology Limited Shawbury, UK.
- [32] **Klempner, D. ve Frisch, K.C.** (1991) Handbook of polymeric foams and foam technology. Hanser Munich.
- [33] **Nofar, M. ve Park, C.** (2018) Introduction to plastic foams and their foaming. POLYLACTIDE Foam. Fundam. Manuf. Appl.
- [34] **Crank, J. ve Park, G.S.** (1968) Diffusion in Polymers Academic Press Inc. Newyork NY,.
- [35] **Colton, J.S. ve Suh, N.** (1987) The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part I: Theoretical considerations. *Polymer Engineering & Science*, Wiley Online Library. **27**, 485–92.
- [36] **Leung, S.N., Wong, A., Guo, Q., Park, C.B. ve Zong, J.H.** (2009) Change in the critical nucleation radius and its impact on cell stability during polymeric foaming processes. *Chemical Engineering Science*, Elsevier. **64**, 4899–907.
- [37] **Amon, M. ve Denson, C.D.** (1984) A study of the dynamics of foam growth:

- analysis of the growth of closely spaced spherical bubbles. *Polymer Engineering and Science*, Wiley Online Library. **24**, 1026–34.
- [38] **Leung, S.N., Park, C.B., Xu, D., Li, H. ve Fenton, R.G.** (2006) Computer simulation of bubble-growth phenomena in foaming. *Industrial and engineering chemistry research*, ACS Publications. **45**, 7823–31.
- [39] **Jin, F.-L., Zhao, M., Park, M. ve Park, S.-J.** (2019) Recent trends of foaming in polymer processing: A review. *Polymers*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute. **11**, 953.
- [40] **Yetgin, S.H.** (2012) Otomotiv sektörü için polimer köpük malzeme üretimi ve karakterizasyonu. Sakarya Üniversitesi.
- [41] **Siripurapu, S., Gay, Y.J., Royer, J.R., DeSimone, J.M., Spontak, R.J. ve Khan, S.A.** (2002) Generation of microcellular foams of PVDF and its blends using supercritical carbon dioxide in a continuous process. *Polymer*, Elsevier. **43**, 5511–20.
- [42] **Park, H.E.** (2005) Effects of pressure and dissolved carbon dioxide on the rheological properties of molten polymers.
- [43] **Suryanarayanan, R.** (1997) Development of low-density structural foams of nylon 6 for injection molding: Influence of blowing agents, nucleating agents and processing variables. University of Massachusetts Lowell.
- [44] **Harper, C.A.** (2000) Modern plastics handbook. McGraw Hill Professional.
- [45] **Landrock, A.H.** (1995) Handbook of plastic foams: types, properties, manufacture and applications. Elsevier.
- [46] **Altan, M.** (2018) Thermoplastic foams: Processing, manufacturing, and characterization. *Polymerization London: IntechOpen*, 117–37.
- [47] **Han, X., Koelling, K.W., Tomasko, D.L. ve Lee, L.J.** (2003) Effect of die temperature on the morphology of microcellular foams. *Polymer Engineering and Science*, Wiley Online Library. **43**, 1206–20.
- [48] **Yeung, A.K.-F.** (1998) Development of microcellular foam sheet extrusion systems.
- [49] **Lee, C.H., Lee, K., Jeong, H.G. ve Kim, S.W.** (2000) Growth of gas bubbles in the foam extrusion process. *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute*, Wiley Online Library. **19**, 97–112.
- [50] **Han, S., Kennedy, P., Zheng, R., Xu, J. ve Kishbaugh, L.** (2003) Numerical analysis of microcellular injection molding. *Journal of cellular plastics*, Sage Publications. **39**, 475–85.
- [51] **Spörrer, A.N.J. ve Altstädt, V.** (2007) Controlling morphology of injection molded structural foams by mold design and processing parameters. *Journal of cellular plastics*, Sage Publications Sage UK: London, England. **43**, 313–30.
- [52] **Url-1** <<https://www.clariant.com/en/Company/Contacts-and-Locations/Key-Sites/Turkey>>, date retrieved 10.02.2022.
- [53] **Chen, S.C., Yang, J.P., Hwang, J.S. ve Chung, M.H.** (2008) Effects of process conditions on the mechanical properties of microcellular injection molded polycarbonate parts. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Sage Publications Sage UK: London, England. **27**, 153–65.
- [54] **Bledzki, A.K. ve Faruk, O.** (2005) Effects of the chemical foaming agents, injection parameters, and melt-flow index on the microstructure and mechanical properties of microcellular injection-molded wood-fiber/polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library. **97**, 1090–6.
- [55] **Trainer, L.J.** (2001) A study of the expansion of thermoplastic microballoons

- in an extruded syntactic foam. University of Massachusetts Lowell.
- [56] **Url-2** <<https://www.clariant.com/en/Corporate/News/2019/09/Clariant-HYDROCEROLreg-CFA-Masterbatches-Cut-Plastics-Content-in-Packaging-by-10>>, date retrieved 10.02.2022.
- [57] **Yalcin, B., Amos, S.E., Urquiola, B.M. ve Gunes, I.S.** (2012) Effect of processing conditions on the extent of glass bubble survival during twin screw compounding. *Technical Paper*.
- [58] **Ries, S., Spörrer, A. ve Altstädt, V.** (2014) Foam injection molding of thermoplastic elastomers: Blowing agents, foaming process and characterization of structural foams. *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics. s. 401–10.
- [59] **Liu, F.** (1998) Processing of polyethylene and polypropylene foams in rotational molding.
- [60] **Çebişi, H.B.** (2013) Modifiye Edilmiş Pet Köpük Üretimi Ve Karakterizasyonu. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [61] **Nadeau, A.** (2006) A study of direct gas injection foam extrusion of polyolefins for a wire coating application. University of Massachusetts Lowell.
- [62] **Marchant, D. ve Jayaraman, K.** (2002) Strategies for optimizing polypropylene– clay nanocomposite structure. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, ACS Publications. **41**, 6402–8.
- [63] **Khare, A.A.** (1996) The relationship between processing conditions and properties in chemically blown injection molded nylon foams. University of Massachusetts Lowell.
- [64] **Dong, N.** (2004) Study of fundamental foaming mechanisms in chemical-blowing-agent based foaming process. National Library of Canada Bibliothèque nationale du Canada, Ottawa.
- [65] **Bradley, M.B. ve Phillips, E.M.** (1990) Novel foamable polypropylene polymers. *ANTEC 90 Plastics in the Environment: Yesterday, Today & Tomorrow*, 717–20.
- [66] **Moore, E.P.** (1996) Polypropylene handbook: polymerization, characterization, properties, processing, applications. Hanser Publishers.
- [67] **Karger-Kocsis, J. ve Bárány, T.** (2019) Polypropylene handbook. *Switzerland: Springer Nature*, Springer.
- [68] **Maier, C. ve Calafut, T.** (1998) Polypropylene: the definitive user's guide and databook. William Andrew.
- [69] **McCallum, T.J. ve Kontopoulou, M.** (2007) Properties and foaming behaviour of thermoplastic olefin blends based on linear and branched polypropylene. Canadian theses.
- [70] **Karian, H.** (2003) Handbook of polypropylene and polypropylene composites, revised and expanded. CRC press.
- [71] **Maddah, H.A.** (2016) Polypropylene as a promising plastic: A review. *Am J Polym Sci*, **6**, 1–11.
- [72] **Zhu, Y., Luo, F., Bai, H., Wang, K., Deng, H., Chen, F. vd.** (2013) Synergistic effects of β -modification and impact polypropylene copolymer on brittle-ductile transition of polypropylene random copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library. **129**, 3613–22.
- [73] **Zhang, H., Wang, J., Cao, S. ve Shan, A.** (2000) Toughened polypropylene with balanced rigidity (I): preparation and chemical structure of toughening master batch. *Polymers for Advanced Technologies*, Wiley Online Library. **11**, 334–41.

- [74] **Chow, W.S., Ishak, Z.A.M., Karger-Kocsis, J., Apostolov, A.A. ve Ishiaku, U.S.** (2003) Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide 6/polypropylene/organoclay nanocomposites. *Polymer*, Elsevier. **44**, 7427–40.
- [75] **Zhang, Z., Wang, C., Du, Y., Zhang, J. ve Mai, K.** (2013) Preparation and investigation of the β -nucleated polypropylene/polystyrene blends. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library. **127**, 1114–21.
- [76] **Gartner, C., Suárez, M. ve López, B.L.** (2008) Grafting of maleic anhydride on polypropylene and its effect on blending with poly (ethylene terephthalate). *Polymer Engineering and Science*, Wiley Online Library. **48**, 1910–6.
- [77] **Wan, C., Patel, S.H. ve Xanthos, M.** (2003) Reactive melt modification of polypropylene with a crosslinkable polies. *Polymer Engineering and Science*, Wiley Online Library. **43**, 1276–88.
- [78] **Jiang, X., Huang, H., Zhang, Y. ve Zhang, Y.** (2004) Dynamically cured polypropylene/epoxy blends. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library. **92**, 1437–48.
- [79] **Öksüz, M. ve Eroğlu, M.** (2005) Effect of the elastomer type on the microstructure and mechanical properties of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library. **98**, 1445–50.
- [80] **Chakraborty, P., Ganguly, A., Mitra, S. ve Bhowmick, A.K.** (2008) Influence of phase modifiers on morphology and properties of thermoplastic elastomers prepared from ethylene propylene diene rubber and isotactic polypropylene. *Polymer Engineering and Science*, Wiley Online Library. **48**, 477–89.
- [81] **Hristov, V., Lach, R., Krumova, M. ve Grellmann, W.** (2005) Fracture toughness of modified polypropylene/poly (styrene-ran-butadiene) blends. *Polymer International*, Wiley Online Library. **54**, 1632–40.
- [82] **Salmah, H., Azra, B.N., Yusrina, M.D. ve Ismail, H.** (2015) A comparative study of polypropylene/(chloroprene rubber) and (recycled polypropylene)/(chloroprene rubber) blends. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, Wiley Online Library. **21**, 122–7.
- [83] **Jancar, J. ve Dibenedetto, A.T.** (1995) Effect of morphology on the behaviour of ternary composites of polypropylene with inorganic fillers and elastomer inclusions. *Journal of Materials Science*, Springer. **30**, 1601–8.
- [84] **Zhao, J., Wang, G., Zhang, L., Li, B., Wang, C., Zhao, G. vd.** (2019) Lightweight and strong fibrillary PTFE reinforced polypropylene composite foams fabricated by foam injection molding. *European Polymer Journal*, Elsevier. **119**, 22–31.
- [85] **Bao, J.-B., Junior, A.N., Weng, G.-S., Wang, J., Fang, Y.-W. ve Hu, G.-H.** (2016) Tensile and impact properties of microcellular isotactic polypropylene (PP) foams obtained by supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier. **111**, 63–73.
- [86] **Lee, Y. ve Wang, L.** (1986) Properties of polypropylene structural foam crosslinked by vinyltrimethoxy silane. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library. **32**, 4639–47.
- [87] **Rachtanapun, P., Selke, S.E.M. ve Matuana, L.M.** (2004) Relationship between cell morphology and impact strength of microcellular foamed high-density polyethylene/polypropylene blends. *Polymer Engineering and Science*, Wiley Online Library. **44**, 1551–60.
- [88] **Tejeda, E.H., Sahagún, C.Z., González-Núñez, R. ve Rodrigue, D.** (2005)

- Morphology and mechanical properties of foamed polyethylene-polypropylene blends. *Journal of Cellular Plastics*, Sage Publications Sage CA: Thousand Oaks, CA. **41**, 417–35.
- [89] **Wang, G., Zhao, G., Zhang, L., Mu, Y. ve Park, C.B.** (2018) Lightweight and tough nanocellular PP/PTFE nanocomposite foams with defect-free surfaces obtained using in situ nanofibrillation and nanocellular injection molding. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier. **350**, 1–11.
 - [90] **Garbacz, T. ve Palutkiewicz, P.** (2015) Effectiveness of blowing agents in the cellular injection molding process. *Cellular Polymers*, SAGE Publications Sage UK: London, England. **34**, 189–214.
 - [91] **He, F.-M., Liu, B.-W., Chen, L., Guo, D.-M., Ding, X.-M., Xiao, Y.-F. vd.** (2021) Novel polyamide 6 composites based on Schiff-base containing phosphonate oligomer: High flame retardancy, great processability and mechanical property. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Elsevier. **146**, 106423.
 - [92] **Saldivar-Guerra, E. ve Vivaldo-Lima, E.** (2013) Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing. John Wiley & Sons.
 - [93] **Deopura, B.L., Alagirusamy, R., Joshi, M. ve Gupta, B.** (2008) Polyesters and polyamides. Elsevier.
 - [94] **Saylan, T.** (2010) PA 6 kompozitlerinin termal, mekanik ve tribolojik özelliklerinin incelenmesi. Sakarya Üniversitesi.
 - [95] **Mallick, P.K.** (2007) Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design. CRC press.
 - [96] **Li, Z., Xiao, P., Xiong, X. ve Huang, B.** (2013) Preparation and tribological properties of C fibre reinforced C/SiC dual matrix composites fabrication by liquid silicon infiltration. *Solid State Sciences*, Elsevier. **16**, 6–12.
 - [97] **Bermúdez, M.D., Carrión-Vilches, F.J., Martínez-Mateo, I. ve Martínez-Nicolás, G.** (2001) Comparative study of the tribological properties of polyamide 6 filled with molybdenum disulfide and liquid crystalline additives. *Journal of applied polymer science*, Wiley Online Library. **81**, 2426–32.
 - [98] **Campbell, F.C.** (2012) Phase diagrams: understanding the basics. ASM international.
 - [99] **Litmanovich, A.D., Platé, N.A. ve Kudryavtsev, Y. V.** (2002) Reactions in polymer blends: interchain effects and theoretical problems. *Progress in Polymer Science*, Elsevier. **27**, 915–70.
 - [100] **Krause, S.** (1978) Polymer–polymer compatibility. *Polymer Blends*, Elsevier. s. 15–113.
 - [101] **Ide, F. ve Hasegawa, A.** (1974) Studies on polymer blend of nylon 6 and polypropylene or nylon 6 and polystyrene using the reaction of polymer. *Journal of applied polymer science*, Wiley Online Library. **18**, 963–74.
 - [102] **Huber, T., Misra, M. ve Mohanty, A.K.** (2014) Mechanical properties of compatibilized nylon 6/polypropylene blends; studies of the interfacial behavior through an emulsion model. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library. **131**.
 - [103] **Fu, D., Kuang, T., Chen, F., Lee, L.J. ve Peng, X.** (2015) Fabrication of high strength PA6/PP blends with pressure-induced-flow processing. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier. **164**, 1–5.
 - [104] **Agrawal, P., Araújo, E.M. ve Mélo, T.J.A.** (2008) Effect of the processing method on the mechanical properties and morphology of compatibilized PA6/LDPE blends. *Journal of Materials Science*, Springer. **43**, 4443–9.

- [105] **Agrawal, P., Rodrigues, A., Araújo, E.M. ve Mélo, T.J.A.** (2010) Influence of reactive compatibilizers on the rheometrical and mechanical properties of PA6/LDPE and PA6/HDPE blends. *Journal of Materials Science*, Springer. **45**, 496–502.
- [106] **Kudva, R.A., Keskkula, H. ve Paul, D.R.** (1999) Morphology and mechanical properties of compatibilized nylon 6/polyethylene blends. *Polymer*, Elsevier. **40**, 6003–21.
- [107] **Földes, E. ve Pukánszky, B.** (2005) Miscibility–structure–property correlation in blends of ethylene vinyl alcohol copolymer and polyamide 6/66. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier. **283**, 79–86.
- [108] **Valenza, A., Visco, A.M. ve Acierno, D.** (2002) Characterization of blends with polyamide 6 and ethylene acrylic acid copolymers at different acrylic acid content. *Polymer Testing*, Elsevier. **21**, 101–9.
- [109] **Bhattacharyya, A.R., Ghosh, A.K. ve Misra, A.** (2003) Ionomer compatibilised PA6/EVA blends: mechanical properties and morphological characterisation. *Polymer*, Elsevier. **44**, 1725–32.
- [110] **Balamurugan, G.P. ve Maiti, S.N.** (2007) Influence of microstructure and deformation behavior on toughening of reactively compatibilized polyamide 6 and poly (ethylene-co-butyl acrylate) blends. *European Polymer Journal*, Elsevier. **43**, 1786–805.
- [111] **Balamurugan, G.P. ve Maiti, S.N.** (2008) The influence of reactive compatibilization on uniaxial large strain deformation and fracture behavior of polyamide 6 and poly (ethylene-co-butyl acrylate) blends. *Polymer Testing*, Elsevier. **27**, 752–64.
- [112] **Okada, O., Keskkula, H. ve Paul, D.R.** (2001) Mechanical properties of blends of maleated ethylene–propylene rubber and nylon 6. *Polymer*, Elsevier. **42**, 8715–25.
- [113] **Oshinski, A.J., Keskkula, H. ve Paul, D.R.** (1992) Rubber toughening of polyamides with functionalized block copolymers: 1. Nylon-6. *Polymer*, Elsevier. **33**, 268–83.
- [114] **Tang, X.-G., Yang, W., Shan, G.-F., Yang, M., Xie, B. ve Fu, Q.** (2007) Double yielding in PA6/TPV–MAH blends: Effect of dispersed phase with different content, modulus. *Polymer*, Elsevier. **48**, 7404–13.
- [115] **Charoensirisomboon, P., Chiba, T., Torikai, K., Saito, H., Ougizawa, T., Inoue, T. vd.** (1999) Morphology-interface-toughness relationship in polyamide/polysulfone blends by reactive processing. *Polymer*, Elsevier. **40**, 6965–75.
- [116] **Han, S., Jiang, C., Yu, K., Mi, J., Chen, S. ve Wang, X.** (2020) Influence of crystallization on microcellular foaming behavior of polyamide 6 in a supercritical CO₂-assisted route. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library. **137**, 49183.
- [117] **Song, J., Zhou, H., Wang, X., Zhang, Y. ve Mi, J.** (2019) Role of chain extension in the rheological properties, crystallization behaviors, and microcellular foaming performances of poly (butylene adipate-co-terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library. **136**, 47322.
- [118] **Li, B., Zhao, G., Wang, G., Zhang, L. ve Gong, J.** (2018) Fabrication of high-expansion microcellular PLA foams based on pre-isothermal cold crystallization and supercritical CO₂ foaming. *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier. **156**, 75–88.

- [119] **Xu, Z., Lin, X., Luo, C. ve Xiao, W.** (2019) The Application of a tri-functional epoxy resin as a crosslinking agent in extruded polyamide-6 foam. *Polymer Science, Series B*, Springer. **61**, 574–81.
- [120] **Li, S., Jiang, S., Gong, S., Ma, S., Yang, H., Pan, K. vd.** (2021) Preparation Methods, Performance Improvement Strategies, and Typical Applications of Polyamide Foams. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications. **60**, 17365–78.
- [121] **Yáñez-Macías, R., Rivera-Salinas, J.E., Solís-Rosales, S., Orduña-Altamirano, D., Ruíz-Mendoza, D., Herrera-Guerrero, A. vd.** (2021) Mechanical behavior of glass fiber-reinforced Nylon-6 syntactic foams and its Young's modulus numerical study. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library. **138**, 50648.
- [122] **Wang, X., Wu, G., Xie, P., Gao, X. ve Yang, W.** (2020) Microstructure and properties of glass fiber-reinforced polyamide/nylon microcellular foamed composites. *Polymers*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute. **12**, 2368.
- [123] **Wang, L., Zhao, W., Zhao, J., Qiao, W., Zhu, G., Xia, Z. vd.** (2021) Super-high fraction of organic montmorillonite filled polyamide 6 composite foam: Morphologies, thermal and mechanical properties. *Polymers for Advanced Technologies*, Wiley Online Library. **32**, 544–52.
- [124] **Castro-Aguirre, E., Iniguez-Franco, F., Samsudin, H., Fang, X. ve Auras, R.** (2016) Poly (lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Advanced Drug Delivery Reviews*, Elsevier. **107**, 333–66.
- [125] **Theryo, G., Jing, F., Pitet, L.M. ve Hillmyer, M.A.** (2010) Tough polylactide graft copolymers. *Macromolecules*, ACS Publications. **43**, 7394–7.
- [126] **Auras, R.A., Lim, L.-T., Selke, S.E.M. ve Tsuji, H.** (2011) Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications. John Wiley & Sons.
- [127] **Hartmann, M.H.** (1998) High molecular weight polylactic acid polymers. *Biopolymers From Renewable Resources*, Springer. s. 367–411.
- [128] **Nofar, M., Sacligil, D., Carreau, P.J., Kamal, M.R. ve Heuzey, M.-C.** (2019) Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, Elsevier. **125**, 307–60.
- [129] **Saeidlou, S., Huneault, M.A., Li, H. ve Park, C.B.** (2012) Poly (lactic acid) crystallization. *Progress in Polymer Science*, Elsevier. **37**, 1657–77.
- [130] **Dorgan, J.R., Williams, J.S. ve Lewis, D.N.** (1999) Melt rheology of poly (lactic acid): Entanglement and chain architecture effects. *Journal of Rheology*, The Society of Rheology. **43**, 1141–55.
- [131] **Grijpma, D.W. ve Pennings, A.J.** (1994) (Co) polymers of l-lactide, 2. Mechanical properties. *Macromolecular Chemistry and Physics*, Wiley Online Library. **195**, 1649–63.
- [132] **Rasal, R.M., Janorkar, A. V ve Hirt, D.E.** (2010) Poly (lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*, Elsevier. **35**, 338–56.
- [133] **Cabedo, L., Luis Feijoo, J., Pilar Villanueva, M., Lagarón, J.M. ve Giménez, E.** (2006) Optimization of biodegradable nanocomposites based on aPLA/PCL blends for food packaging applications. *Macromolecular Symposia*, Wiley Online Library. s. 191–7.
- [134] **Wu, D., Zhang, Y., Zhang, M. ve Yu, W.** (2009) Selective localization of multiwalled carbon nanotubes in poly (ϵ -caprolactone)/polylactide blend. *Biomacromolecules*, ACS Publications. **10**, 417–24.

- [135] **Li, D., Shentu, B. ve Weng, Z.** (2012) Preparation and properties of polylactide/poly (ethylene-co-octene)/nano-SiO₂ ternary composites. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, Taylor & Francis. **51**, 1766–75.
- [136] **Lapčík, L., Mañas, D., Lapčíková, B., Vašina, M., Staněk, M., Čépe, K. vd.** (2018) Effect of filler particle shape on plastic-elastic mechanical behavior of high density poly (ethylene)/mica and poly (ethylene)/wollastonite composites. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier. **141**, 92–9.
- [137] **Liang, J.-Z. ve Yang, Q.-Q.** (2017) Effects of carbon fiber content and size on electric conductive properties of reinforced high density polyethylene composites. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier. **114**, 457–66.
- [138] **Savas, L.A., Tayfun, U. ve Dogan, M.** (2016) The use of polyethylene copolymers as compatibilizers in carbon fiber reinforced high density polyethylene composites. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier. **99**, 188–95.
- [139] **Lapčík, L., Mañas, D., Vašina, M., Lapčíková, B., Řezníček, M. ve Zádřapa, P.** (2017) High density poly (ethylene)/CaCO₃ hollow spheres composites for technical applications. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier. **113**, 218–24.
- [140] **Krásný, I., Lapčík, L., Lapčíková, B., Greenwood, R.W., Šafářová, K. ve Rowson, N.A.** (2014) The effect of low temperature air plasma treatment on physico-chemical properties of kaolinite/polyethylene composites. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier. **59**, 293–9.
- [141] **Dasari, A., Rohrmann, J. ve Misra, R.D.K.** (2004) On the scratch deformation of micrometric wollastonite reinforced polypropylene composites. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier. **364**, 357–69.
- [142] **Malik, T.M., Farooqi, M.I. ve Vachet, C.** (1992) Mechanical and rheological properties of reinforced polyethylene. *Polymer Composites*, Wiley Online Library. **13**, 174–8.
- [143] **Murariu, M. ve Dubois, P.** (2016) PLA composites: From production to properties. *Advanced Drug Delivery Reviews*, Elsevier. **107**, 17–46.
- [144] **Ameli, A., Jahani, D., Nofar, M., Jung, P.U. ve Park, C.B.** (2014) Development of high void fraction polylactide composite foams using injection molding: Mechanical and thermal insulation properties. *Composites Science and Technology*, Elsevier. **90**, 88–95.
- [145] **Najafi, N., Heuzey, M.-C., Carreau, P.J., Therriault, D. ve Park, C.B.** (2015) Mechanical and morphological properties of injection molded linear and branched-polylactide (PLA) nanocomposite foams. *European Polymer Journal*, Elsevier. **73**, 455–65.
- [146] **Preechawong, D., Peesan, M., Supaphol, P. ve Rujiravanit, R.** (2005) Preparation and characterization of starch/poly (L-lactic acid) hybrid foams. *Carbohydrate Polymers*, Elsevier. **59**, 329–37.
- [147] **Hao, A., Geng, Y., Xu, Q., Lu, Z. ve Yu, L.** (2008) Study of different effects on foaming process of biodegradable PLA/starch composites in supercritical/compressed carbon dioxide. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library. **109**, 2679–86.
- [148] **Mihai, M., Huneault, M.A., Favis, B.D. ve Li, H.** (2007) Extrusion foaming of semi-crystalline PLA and PLA/thermoplastic starch blends. *Macromolecular Bioscience*, Wiley Online Library. **7**, 907–20.
- [149] **Zhang, J. ve Sun, X.** (2007) Biodegradable foams of poly (lactic acid)/starch. I. Extrusion condition and cellular size distribution. *Journal of Applied Polymer*

- Science*, Wiley Online Library. **106**, 857–62.
- [150] **Zhang, J. ve Sun, X.** (2007) Biodegradable foams of poly (lactic acid)/starch. II. Cellular structure and water resistance. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library. **106**, 3058–62.
 - [151] **Pilla, S., Kim, S.G., Auer, G.K., Gong, S. ve Park, C.B.** (2010) Microcellular extrusion foaming of poly (lactide)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier. **30**, 255–62.
 - [152] **Kramschuster, A. ve Turng, L.** (2010) An injection molding process for manufacturing highly porous and interconnected biodegradable polymer matrices for use as tissue engineering scaffolds. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, Wiley Online Library. **92**, 366–76.
 - [153] **Zhao, H., Cui, Z., Sun, X., Turng, L.-S. ve Peng, X.** (2013) Morphology and properties of injection molded solid and microcellular polylactic acid/polyhydroxybutyrate-valerate (PLA/PHBV) blends. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, ACS Publications. **52**, 2569–81.
 - [154] **Hamad, K., Kaseem, M., Ayyoob, M., Joo, J. ve Deri, F.** (2018) Polylactic acid blends: The future of green, light and tough. *Progress in Polymer Science*, Elsevier. **85**, 83–127.
 - [155] **Choudhary, P., Mohanty, S., Nayak, S.K. ve Unnikrishnan, L.** (2011) Poly (L-lactide)/polypropylene blends: evaluation of mechanical, thermal, and morphological characteristics. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library. **121**, 3223–37.
 - [156] **Hafidzah, F., Bijarimi, M., Alhadadi, W., Salleh, S., Norazmi, M. ve Normaya, E.** (2021) Statistical Study on the Interaction Factors of Polypropylene-Graft-Maleic Anhydride (PP-g-MA) with Graphene Nanoplatelet (GNP) at Various Poly (Lactic Acid)/Polypropylene (PLA/PP) Blends Ratio. *Indonesian Journal of Chemistry*, **21**, 234–42.
 - [157] **Nuñez, K., Rosales, C., Perera, R., Villarreal, N. ve Pastor, J.M.** (2011) Nanocomposites of PLA/PP blends based on sepiolite. *Polymer Bulletin*, Springer. **67**, 1991–2016.
 - [158] **Kang, H., Lu, X. ve Xu, Y.** (2015) Properties of immiscible and ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate terpolymer compatibilized poly (lactic acid) and polypropylene blends. *Polymer Testing*, Elsevier. **43**, 173–81.
 - [159] **Sui, G., Jing, M., Zhao, J., Wang, K., Zhang, Q. ve Fu, Q.** (2018) A comparison study of high shear force and compatibilizer on the phase morphologies and properties of polypropylene/polylactide (PP/PLA) blends. *Polymer*, Elsevier. **154**, 119–27.
 - [160] **Wang, X., Liu, W., Li, H., Du, Z. ve Zhang, C.** (2016) Role of maleic-anhydride-grafted-polypropylene in supercritical CO₂ foaming of poly (lactic acid) and its effect on cellular morphology. *Journal of Cellular Plastics*, SAGE Publications Sage UK: London, England. **52**, 37–56.
 - [161] **Tang, L., Zhai, W. ve Zheng, W.** (2011) Autoclave preparation of expanded polypropylene/poly (lactic acid) blend bead foams with a batch foaming process. *Journal of Cellular Plastics*, SAGE Publications Sage UK: London, England. **47**, 429–46.
 - [162] **Cardoso, E.C.L., Scagliusi, S.R. ve Lugão, A.B.** (2017) Gamma-Radiation Effect on Biodegradability of Synthetic PLA Structural Foams PP/HMSPP

Based. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2017*, Springer. s. 111–9.

- [163] **Feng, F. ve Ye, L.** (2010) Structure and Property of Polylactide/Polyamide Blends. *Journal of Macromolecular Science R*, **49**, 1117–27.
- [164] **Khankrua, R., Pivsa-Art, S., Hiroyuki, H. ve Suttiruangwong, S.** (2014) Effect of chain extenders on thermal and mechanical properties of poly (lactic acid) at high processing temperatures: Potential application in PLA/Polyamide 6 blend. *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier. **108**, 232–40.
- [165] **Hung, C.-Y., Wang, C.-C. ve Chen, C.-Y.** (2013) Enhanced the thermal stability and crystallinity of polylactic acid (PLA) by incorporated reactive PS-b-PMMA-b-PGMA and PS-b-PGMA block copolymers as chain extenders. *Polymer*, Elsevier. **54**, 1860–6.
- [166] **Wang, Y.-L., Hu, X., Li, H., Ji, X. ve Li, Z.-M.** (2010) Polyamide-6/poly (lactic acid) blends compatibilized by the maleic anhydride grafted polyethylene-octene elastomer. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Taylor & Francis. **49**, 1241–6.
- [167] **Chen, Y., Xu, W.J., Zeng, G.S., Zeng, X.H., Liu, W.Y. ve Huang, Y.G.** (2012) Preparation and properties research of PA6/PLA blends toughening modified by TPU. *Applied Mechanics and Materials*, Trans Tech Publ. s. 278–81.
- [168] **Kakroodi, A.R., Kazemi, Y., Ding, W., Ameli, A. ve Park, C.B.** (2015) Poly (lactic acid)-based in situ microfibrillar composites with enhanced crystallization kinetics, mechanical properties, rheological behavior, and foaming ability. *Biomacromolecules*, ACS Publications. **16**, 3925–35.
- [169] **Liu, N.C. ve Huang, H.** (2001) Types of Reactive Polymers Used in Blending. *eds*, *Reactive Polymer Blending Cincinnati (EE UU): Hanser Gardner Publications*, 14–42.
- [170] **Terma-Mekanik, T.S.** (2018) Liquid natural rubber toughened poly (Lactic acid) blend: Effects of compatibilizer types and loadings on thermo-mechanical properties. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, **22**, 885–91.
- [171] **Hazrati, H., Jahanbakhshi, N. ve Rostamizadeh, M.** (2018) Hydrophilic polypropylene microporous membrane for using in a membrane bioreactor system and optimization of preparation conditions by response surface methodology. *Polyolefins Journal*, Iran Polymer and Petrochemical Institute. **5**, 97–109.
- [172] **Pivsa-Art, S., Kord-Sa-Ard, J., Pivsa-Art, W., Wongpajan, R., Narongchai, O., Pavasupree, S. vd.** (2016) Effect of compatibilizer on PLA/PP blend for injection molding. *Energy Procedia*, Elsevier. **89**, 353–60.
- [173] **Wang, L., Tan, H., Gong, J. ve Tang, T.** (2014) Relationship between branch length and the compatibilizing effect of polypropylene-g-polystyrene graft copolymer on polypropylene/polystyrene blends. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library. **131**.
- [174] **Deng, Y., Mao, X., Lin, J. ve Chen, Q.** (2015) Compatibilization of polypropylene/Poly (acrylonitrile-butadiene-styrene) blends by polypropylene-graft-cardanol. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library. **132**.
- [175] **Nachtigall, S.M.B., Felix, A.H.O. ve Mauler, R.S.** (2003) Blend compatibilizers based on silane-and maleic anhydride–modified polyolefins. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library. **88**, 2492–8.
- [176] **Jiménez, A., Peltzer, M. ve Ruseckaite, R.** (2014) Poly (lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications. Royal

Society of Chemistry.

- [177] **Mani, R., Bhattacharya, M. ve Tang, J.** (1999) Functionalization of polyesters with maleic anhydride by reactive extrusion. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Wiley Online Library. **37**, 1693–702.
- [178] **Meyva, Y. ve Kaynak, C.** (2014) Kırılğan polilaktit biyopolimerinde elastomerik toklaştırma mekanizmalarının incelenmesi.
- [179] **Raj, A., Samuel, C. ve Prashantha, K.** (2020) Role of Compatibilizer in Improving the Properties of PLA/PA12 Blends. *Frontiers in Materials*, Frontiers. **7**, 193.
- [180] **Gardella, L., Calabrese, M. ve Monticelli, O.** (2014) PLA maleation: an easy and effective method to modify the properties of PLA/PCL immiscible blends. *Colloid and Polymer Science*, Springer. **292**, 2391–8.
- [181] **Kucharczyk, P., Sedlarik, V., Miskolczi, N., Szakacs, H. ve Kitano, T.** (2012) Properties enhancement of partially biodegradable polyamide/polylactide blends through compatibilization with novel polyalkenyl-poly-maleic-anhydride-amide/imide-based additives. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, SAGE Publications Sage UK: London, England. **31**, 189–202.
- [182] **Jandas, P.J., Mohanty, S. ve Nayak, S.K.** (2015) Green Nanocomposites from Renewable Resource-Based Biodegradable Polymers and Environmentally-Friendly Blends. *Polymer Nanocomposites Based on Inorganic and Organic Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ, USA. 401–42.
- [183] **Feng, F. ve Ye, L.** (2011) Morphologies and mechanical properties of polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library. **119**, 2778–83.
- [184] **Ahad, N.A.** (2020) A Recent blend of thermoplastic polyurethane (TPU). *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing. s. 12045.
- [185] **Jia, S., Wang, Z., Zhu, Y., Chen, L. ve Fu, L.** (2015) Composites of poly (lactic) acid/thermoplastic polyurethane/mica with compatibilizer: morphology, miscibility and interphase. *Rsc advances*, Royal Society of Chemistry. **5**, 98915–24.
- [186] **Gulmine, J. V, Janissek, P.R., Heise, H.M. ve Akcelrud, L.** (2002) Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing*, Elsevier. **21**, 557–63.
- [187] **Pimpang, P., Sumang, R. ve Choopun, S.** (2018) Effect of concentration of citric acid on size and optical properties of fluorescence graphene quantum dots prepared by tuning carbonization degree. *Chiang Mai J Sci*, **45**, 2005.
- [188] **Uysal, D., Dogan, Ö.M. ve Uysal, B.Z.** (2017) Kinetics of Absorption of Carbon Dioxide into Sodium Metaborate Solution. *International Journal of Chemical Kinetics*, Wiley Online Library. **49**, 377–86.
- [189] **Tsagdi, A., Drossos, I., Georgiou, D., Exarhopoulos, S., Karasiotas, G., Kallitsis, J.K. vd.** (2021) Injection Molded PP Foams Using Food Ingredients for Food Packaging Applications. *Polymers*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute. **13**, 288.
- [190] **Thongkam, M., Saelim, J., Boonchom, B., Seesanong, S., Chaiseeda, K., Laohavisuti, N. vd.** (2021) Simple and Rapid Synthesis of Calcium Acetate from Scallop Shells to Reduce Environmental Issues. *Adsorption Science and Technology*, Hindawi. **2021**.
- [191] **Kalinkin, A.M., Kalinkina, E. V, Zalkind, O.A. ve Makarova, T.I.** (2005) Chemical interaction of calcium oxide and calcium hydroxide with CO₂ during

- mechanical activation. *Inorganic Materials*, Springer. **41**, 1073–9.
- [192] **Ertas, M., Altuntas, E. ve Donmez Cavdar, A.** (2019) Effects of halloysite nanotube on the performance of natural fiber filled poly (lactic acid) composites. *Polymer Composites*, Wiley Online Library. **40**, 4238–47.
- [193] **Kaynak, C. ve Meyva, Y.** (2014) Use of maleic anhydride compatibilization to improve toughness and other properties of polylactide blended with thermoplastic elastomers. *Polymers for Advanced Technologies*, Wiley Online Library. **25**, 1622–32.
- [194] **Anstey, A., Codou, A., Misra, M. ve Mohanty, A.K.** (2018) Novel compatibilized nylon-based ternary blends with polypropylene and poly (lactic acid): fractionated crystallization phenomena and mechanical performance. *ACS omega*, ACS Publications. **3**, 2845–54.
- [195] **Ploypetchara, N., Suppakul, P., Atong, D. ve Pechyen, C.** (2014) Blend of polypropylene/poly (lactic acid) for medical packaging application: physicochemical, thermal, mechanical, and barrier properties. *Energy Procedia*, Elsevier. **56**, 201–10.
- [196] **Hamad, K., Kaseem, M. ve Deri, F.** (2011) Rheological and mechanical characterization of poly (lactic acid)/polypropylene polymer blends. *Journal of Polymer Research*, Springer. **18**, 1799–806.
- [197] **Garbacz, T. ve Dulebova, L.** (2012) Processing Characteristics and Properties of the Cellular Products Made by Using Special Foaming Agents. *Scientific Proceedings Faculty of Mechanical Engineering, Slovak University of Technology in Bratislava*, De Gruyter Open Sp. z oo. **20**, 74.
- [198] **Wypych, G.** (2022) Handbook of polymers. Elsevier.
- [199] **Riga, A., Collins, R. ve Mlachak, G.** (1998) Oxidative behavior of polymers by thermogravimetric analysis, differential thermal analysis and pressure differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, Elsevier. **324**, 135–49.
- [200] **Hoidy, W.H., Ahmad, M.B., Al-Mulla, E.A.J. ve Ibrahim, N.A.B.** (2010) Preparation and characterization of polylactic acid/polycaprolactone clay nanocomposites. *Journal of Applied sciences*, **10**, 97–106.
- [201] **Kherroub, D.E., Belbachir, M., Lamouri, S., Bouhadjar, L. ve Chikh, K.** (2013) Synthesis of polyamide-6/montmorillonite nanocomposites by direct in-situ polymerization catalysed by exchanged clay. *Oriental Journal of Chemistry*, Oriental Scientific Publishing Company. **29**, 1429.
- [202] **He, Y., Xu, Y., Wei, J., Fan, Z. ve Li, S.** (2008) Unique crystallization behavior of poly (L-lactide)/poly (D-lactide) stereocomplex depending on initial melt states. *Polymer*, Elsevier. **49**, 5670–5.
- [203] **Li, Y. ve Goddard, W.A.** (2002) Nylon 6 crystal structures, folds, and lamellae from theory. *Macromolecules*, ACS Publications. **35**, 8440–55.
- [204] **Liu, T., Phang, I.Y., Shen, L., Chow, S.Y. ve Zhang, W.-D.** (2004) Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites. *Macromolecules*, ACS Publications. **37**, 7214–22.
- [205] **Tang, Z., Zhang, C., Liu, X. ve Zhu, J.** (2012) The crystallization behavior and mechanical properties of polylactic acid in the presence of a crystal nucleating agent. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library. **125**, 1108–15.
- [206] **Sun, H., Sur, G.S. ve Mark, J.E.** (2002) Microcellular foams from polyethersulfone and polyphenylsulfone: Preparation and mechanical properties. *European Polymer Journal*, Elsevier. **38**, 2373–81.

- [207] **Shimbo, M., Higashitani, I. ve Miyano, Y.** (2007) Mechanism of strength improvement of foamed plastics having fine cell. *Journal of Cellular Plastics*, Sage Publications Sage CA: Thousand Oaks, CA. **43**, 157–67.
- [208] **Standau, T., Zhao, C., Murillo Castellón, S., Bonten, C. ve Altstädt, V.** (2019) Chemical modification and foam processing of polylactide (PLA). *Polymers*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute. **11**, 306.
- [209] **Yasuniwa, M., Tsubakihara, S., Sugimoto, Y. ve Nakafuku, C.** (2004) Thermal analysis of the double-melting behavior of poly (L-lactic acid). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Wiley Online Library. **42**, 25–32.
- [210] **Nofar, M., Ameli, A. ve Park, C.B.** (2015) A novel technology to manufacture biodegradable polylactide bead foam products. *Materials and Design*, Elsevier. **83**, 413–21.
- [211] **Nofar, M., Ameli, A. ve Park, C.B.** (2015) Development of polylactide bead foams with double crystal melting peaks. *Polymer*, Elsevier. **69**, 83–94.
- [212] **Wang, Y., Li, M., Wang, K., Shao, C., Li, Q. ve Shen, C.** (2014) Unusual structural evolution of poly (lactic acid) upon annealing in the presence of an initially oriented mesophase. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry. **10**, 1512–8.
- [213] **Wang, J., Zhu, W., Zhang, H. ve Park, C.B.** (2012) Continuous processing of low-density, microcellular poly (lactic acid) foams with controlled cell morphology and crystallinity. *Chemical Engineering Science*, Elsevier. **75**, 390–9.
- [214] **Zhang, J., Duan, Y., Sato, H., Tsuji, H., Noda, I., Yan, S. vd.** (2005) Crystal modifications and thermal behavior of poly (L-lactic acid) revealed by infrared spectroscopy. *Macromolecules*, ACS Publications. **38**, 8012–21.
- [215] **Zhang, J., Tashiro, K., Tsuji, H. ve Domb, A.J.** (2008) Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly (L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules*, ACS Publications. **41**, 1352–7.
- [216] **Yu, L., Toikka, G., Dean, K., Bateman, S., Yuan, Q., Filippou, C. vd.** (2013) Foaming behaviour and cell structure of poly (lactic acid) after various modifications. *Polymer international*, Wiley Online Library. **62**, 759–65.
- [217] **Zhang, L., Lv, S., Sun, C., Wan, L., Tan, H. ve Zhang, Y.** (2017) Effect of MAH-g-PLA on the properties of wood fiber/polylactic acid composites. *Polymers*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute. **9**, 591.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Sibel TUNA

Doğum Tarihi ve Yeri :

E-posta :

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2012, Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya.
- **Yüksek Lisans** : 2014, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya.

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- (2014-2015) - Ferkan A.Ş. - Üretim Mühendisi
- (2015-2018) - B-PLAS A.Ş. - Ar-Ge Proje Geliştirme Uzmanı
- (2019-Halen) - Bursa Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı - Öğretim Görevlisi

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Tuna, S. & Akkoyun, M.**, “Correlation Between Surface, Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Polylactic Acid/Polypropylene and Polylactic Acid/Polyamide 6 Blends”, *International Journal of Engineering Research and Development*, vol. 14, no. 1, p. 84-94, 2022.
- **Tuna, S. & Akkoyun, M.**, “Investigation of Water Contact Angle Properties of Polylactic Acid/Polypropylene and Polylactic Acid/Polyamide 6 Blends”, *Çukurova 6th International Scientific Researches Conference*, Adana, Mart 5-6, 2021.
- **Tuna, S. & Akkoyun, M.**, “Effect of Polypropylene and Polyamide 6 on The Properties of PLA-Based Polymeric Composite Foams”, *Middle East International Conference on Contemporary Scientific Studies – VI*, Lübnan, Eylül 20-22, 2021.
- **Tuna, S. & Akkoyun, M.**, “Production and Characterization of Compatibilized PLA-based Polymeric Composite Foams by Compression Moulding”, *V. International Ege Composite Materials Symposium*, Antalya, Kasım 4-6, 2021.