



Buğday Sapı Unu Katkılı Nişasta Esaslı Kompozitlerin Mekanik Özellikleri Üzerine Polikaprolakton (PCL) Oranının Etkisi

Kadir KARAKUŞ^{1,*}, Fatih MENGELOĞLU¹

¹Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Orman Fakültesi, Kahramanmaraş

*İletişim yazarı: karakus@ksu.edu.tr

Özet

Bu çalışmada termoplastik nişasta (TPS) esaslı ve buğday sapı unu katkı polimer kompozitlerin içerisinde ticari bir polimer olan polikaprolakton (PCL) belirli oranlarda katılarak kompozit malzemenin mekanik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla öncelikle nişasta % 35 oranında plastikleştirici kimyasal (gliserin) ve % 5 oranında çinko stearat ve vaks ile yüksek devirli karıştırıcıda karıştırılmış ve bu şekilde nişastanın plastikleştirilmesi sağlanarak termoplastik nişasta (TPS) elde edilmiştir. Nişasta esaslı kompozitlerin üretilmesinde ekstrüzyon yöntemi kullanılmıştır. Kompozitlerin üretiminden önce termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yardımıyla üretim sıcaklıkları belirlenmiştir. TGA ve DSC çalışmaları sonucunda TPS matrisi kullanılarak üretilen kompozitlerde üretim sıcaklığının 105–190 °C arasında ve PCL kompozitleri için ise 60–190 °C arasında olması gerektiği belirlenmiştir. TPS-PCL matrisi kullanılarak üretilen kompozitlerde kompozit malzeme içerisindeki PCL oranına bağlı olarak mekanik özelliklerde iyileşmeler tespit edilmiştir. Üretilen nişasta esaslı polimer kompozitlerin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Buğday sapı unu, Nişasta, Polikaprolakton (PCL), Kompozit, TGA, DSC, SEM, Mekanik özellikler.

The Effects of Polycaprolactone (PCL) Loading on Mechanical Properties of Starch Based Composites Filled Wheat Straw

Abstract

In this study, the effects of polycaprolactone (PCL) loading on the mechanical properties of the manufactured starch based composites filled wheat straw were investigated. Glycerin was used as plasticizer. Starch was firstly mixed in high intensity mixer with 35% glycerin, 5% zinc stearate and wax then thermoplastic starch (TPS) was obtained. The manufacture of starch based composites was used extrusion method. Before produce, manufacturing temperature for TPS and PCL composites were determined using TGA and DSC analysis and found to be 105-190 °C and 60-190 °C, respectively. Mechanical properties of TPS/PCL based composites were improved with the amount of PCL were increased in the matrix. The morphology of the manufactured composites was studied using scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: Wheat straw, Starch, Polycaprolactone (PCL), Composites, TGA, DSC, SEM, Mechanical properties.

1. GİRİŞ

Plastik malzemeler dünyada en fazla kullanılan ve en uzun süre doğadan kaybolmayan malzemelerden bir tanesidir. Her geçen gün plastik kullanımında meydana gelen artış beraberinde yüksek oranda çevresel atık (kirlenme) meydana getirmiştir. Özellikle gelişmiş toplumlarda yükselen çevre bilinci değeri, üretilen ve kullanılan plastik miktarının azaltılması konusunda önemli adımlar atılmasına ön ayak olmuştur. Son zamanlarda sentetik esaslı termoplastiklerin yerine yenilenebilir kaynaklardan üretilen ve biyolojik olarak bozunabilen polimerlerin kullanımının yaygınlaştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla polikaprolakton (PCL), polilaktik asit (PLA), nişasta, protein vb. doğal ürünler kullanılarak biyolojik olarak bozunabilen polimerler üretilmiş ve bu konuda bir çok çalışma yapılmıştır (Liu ve ark., 2009; Lu ve ark., 2009; Borghei ve ark., 2010; Davis ve Song, 2006; Dintcheva ve La Mantia, 2007; Chen ve ark., 2003; Martin ve Averous, 2001; Cao ve ark., 2003; Garlotta, 2001).

Biyolojik olarak bozunabilen polimerlerden ticari olarak piyasada bulunan polikaprolakton (PCL) 1930'ların başında Carothers Group tarafından sentezlenen polimerlerdendir. Ancak ticari olarak yaygınlaşması sentetik polimerlerin mikroorganizmalar tarafından bozundurulabileceğinin ortaya çıkarılmasından sonra olmuştur. Özellikle son 20 yılda PCL üzerinde yapılan çalışmaların sayısında hızla bir artış meydana gelmiştir. Bu artışta PCL'nin iyi bir kopolimer veya karışım malzemesi olması da önemli rol oynamıştır. PCL, alüminyum izopropoxidin varlığında ε-kaprolaktonun polimerizasyonu ile elde edilmektedir.

Biyolojik olarak bozunabilen nişasta ise suda çözünmeyen karmaşık bir karbonhidrattır ve bitkiler tarafından fotosentez yardımıyla üretilen fazla glikozu depolamak amacıyla kullanılmaktadır. Nişasta üretiminde kullanılan en temel kaynak tahıllar olmakla birlikte kök ve yumru kısımlarından da nişasta elde edilebilmektedir. Nişasta başta yiyecek olmak üzere pek çok endüstriyel alanda yüzyıllardır kullanılmaktadır. Termoplastikleştirilmiş nişasta (TPS), nişastanın tam olarak termoplastik bir malzeme olmamasından dolayı yüksek sıcaklıklarda (90-180 ° C) su, gliserin vb. plastikleştiriciler eklenmesi ile akışkan hale getirilerek elde edilebilmektedir (Curvelo ve ark., 2001; Arvanitoyannis ve Kassaveti, 2009).

Daha önce yapılan çalışmalarda buğday sapı unu katkılı nişasta esaslı kompozitlerin üretiminde polikaprolaktonun kullanılması ile ilgili sınırlı sayıda çalışma olduğu görülmüştür. Bu çalışmanın amacı buğday sapı unu katkılı nişasta esaslı polimer kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine polikaprolakton (PCL) oranının etkisi incelenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Bu çalışmada polimer malzeme olarak termoplastikleştirilmiş nişasta (TPS) ve polikaprolakton (PCL, lignoselülozik dolgu maddesi olarak buğday sapı unları kullanılmıştır. Polimer olarak kullanılan polikaprolakton (PCL) ticari olarak satın alma yoluyla temin edilmiştir. Biyolojik olarak bozunabilen termoplastikleştirilmiş nişasta (TPS), mısır nişastasının gliserin ilave edilerek plastikleştirilmesi sonucu elde edilmiştir. Lignoselülozik dolgu maddesi olarak kullanılan buğday sapları ise Kahramanmaraş bölgesinde çevre yerleşim birimlerindeki çiftçilerden satın alma yoluyla temin edilmiştir.

2.2. Yöntem

Nişasta Esaslı Kompozitlerin Hazırlanması ve Üretimi

Termoplastik nişastanın elde edilmesi için öncelikle kullanılacak nişasta ve diğer kimyasallar (çinko stearate, vaks vb.) tartılarak bir kovaya konmuş ve sonra bu karışıma gliserin ilave edilerek mekanik karıştırma yapılmıştır. Bu karışım yüksek devirli karıştırıcı yardımıyla daha homojen hale getirildikten sonra torbalar içerisinde bir gece bekletilerek plastikleşmesi sağlanmaya çalışılmıştır.

Buğday sapları ise öncelikle Wiley değirmeni yardımıyla un haline getirilmiş daha sonra sarsak elek yardımıyla sınıflandırmaya tabi tutulmuştur. Nişasta esaslı polimer kompozitler Tablo 1'de verilen üretim reçetesine bağlı olarak plastik matrisi (PCL ve termoplastik nişasta), ve lignoselülozik dolgu maddesi mikser kullanılarak karıştırılmıştır. Oluşturulan homojen karışım ekstruder ağızından beslenmiş ve ekstrüzyon işleminden geçirilen örnekler ufalanarak preslenmeye hazır hale getirilmiş ve kalıplar içerisinde konularak preslenmiştir.

Tablo 1. Termoplastikleştirilmiş nişasta esaslı kompozitler için üretim reçetesi

ID	Termoplastikleştirilmiş Nişasta* (%)	Buğday Sapı Unu Miktarı(%)	Polikaprolakton (PCL) Miktarı (%)
S0	70	30	0
S1	60	30	10
S2	50	30	20
S3	40	30	30
S4	30	30	40
S5	20	30	50

* Termoplastikleştirilmiş nişasta: % 60 nişasta, % 35 gliserol ve % 5 çinko stearate'ten oluşan karışımı temsil etmektedir.

Nişasta Esaslı Kompozitlerin Mekanik Özellikleri Belirlenmesi

Bu çalışmada üretilen nişasta esaslı biyolojik olarak bozunabilen kompozitlerin mekanik özellikleri ASTM standartlarına uygun olarak yapılmıştır. Kompozitlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için çekme direnci (çekme direnci, çekmede elastikiyet modülü ve kopmada uzama), eğilme direnci (eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü) ve darbe direnci gibi testler uygulanmıştır. Eğilme direnci ve çekme direnci testleri Zwick/Roell Z010 Universal Test Makinesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Darbe direnci örnekleri üzerinde Polytest RayRan çentik açma makinesi kullanılarak çentikler açılmıştır. Darbe direnci testleri Zwick marka HIT5.5P test makinesinde gerçekleştirilmiştir.

Termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizlerinde örnekler IKA marka öğütücü yardımıyla 1 mm boyutuna kadar öğütülmüştür. TGA analizleri için Shimadzu TGA-50 kullanılmıştır. DSC analizleri için Shimadzu DSC-60 kullanılmıştır. DSC analizi esnasında sıcaklık oda sıcaklığından 500 °C' ye kadar 10 °C/dak ısıtma oranında artırılmıştır. Bu test esnasında kullanılan azot gazının akış hızı ise 30 mL/min olarak belirlenmiştir.

Nişasta Esaslı Kompozitlerin Morfolojisinin Belirlenmesi

Buğday sapı unu katkıli nişasta esaslı kompozitlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri Jeol marka ve JSM 6400 model makine üzerinde gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesinde, örnekler sıvı azot içerisinde bir süre bekletildikten sonra sert bir cisim yardımıyla kırılarak temiz bir kırık yüzey elde edilmiştir.

3. TARTIŞMA VE SONUÇ

Nişasta Esaslı Kompozitlerin Mekanik Özellikleri

Buğday sapı unu katkıli nişasta esaslı biyolojik olarak bozunabilen kompozitlerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Üretilen örneklerin mekanik özellikleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Buğday sapı unu katkıli nişasta esaslı kompozitlere ait mekanik özellikler

Kodu	Çekme Direnci (MPa)	Çekmede E. Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Eğilme Direnci (MPa)	Eğilmede E. Modülü (MPa)	Darbe Direnci (J/m)
S0	1,39 E (0,13)	77,60 D (22,50)	4,45 A (0,97)	3,64 F (0,39)	156,66 E (14,20)	29,94 B (0,85)
S1	2,25 D (0,29)	166,32 C (10,84)	2,21 C (0,35)	5,06 E (0,14)	318,59 D (26,66)	22,46 D (2,17)
S2	2,95 C (0,20)	217,32 B (16,67)	1,56 D (0,13)	6,04 D (0,10)	483,94 C (23,11)	20,53 E (0,94)
S3	4,16 B (0,16)	298,78 A (31,55)	1,42 C (0,13)	8,15 C (0,21)	845,79 B (66,00)	20,57 E (1,16)
S4	3,89 B (0,28)	247,21 B (29,49)	2,40 CB (0,25)	8,82 B (0,18)	808,64 B (20,14)	25,23 C (0,50)
S5	5,29 A (0,30)	325,96 A (21,66)	2,93 B (0,32)	14,24 A (0,52)	1049,24 A (53,96)	34,47 A (1,36)

¹ Parantez içerisindeki değerler standart sapmadır.

² İstatistiksel olarak farklı gruplar farklı büyük harfle gösterilmiştir.

Üretilen termoplastikleştirilmiş nişasta-PCL esaslı kompozitlerin çekme testi sonuçları üzerinde ANOVA testi uygulanmış ve bu değerler Tablo 2’de verilmiştir. ANOVA testine göre kompozit malzeme içerisindeki PCL oranı çekme direnci üzerinde istatistiksel olarak önemli düzeyde etkili olmuştur ($P<0.0001$). PCL oranındaki artışa paralel olarak çekme direncinde artış gözlemlenmiştir. PCL oranındaki artışa paralel olarak çekmede elastikiyet modülünde de artış gözlemlenmiş ve elastikiyet modülünde görülen bu artış istatistiksel olarak anlamlı düzeyde olmuştur ($P<0.0001$). Kopmada uzama sonuçlarında da PCL oranına bağlı istatistiksel anlamda önemli bir değişme görülmüştür ($P<0.0001$). İlk etapta kopmada uzama değerleri azalmış ancak artan PCL oranlarında bu düşüş geri kazanılmış hatta daha yukarılara çıkmıştır.

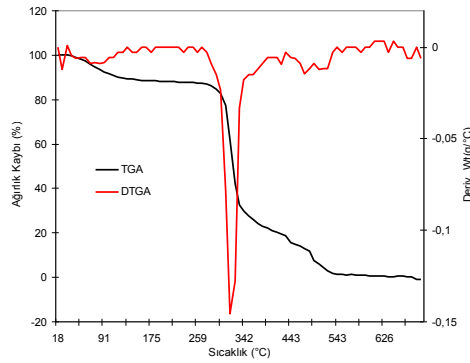
Eğilme testinde ise eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerleri belirlenmiştir. PCL oranındaki artışla eğilme direnci değerlerinde istatistiksel anlamda önemli bir artış gözlemlenmiştir ($P<0.0001$). İçerisinde hiç PCL olmayan örneklerin eğilme direnci değerleri 3,64 MPa civarında iken içerisinde % 50 PCL olan örnekler 14,24 MPa değerine ulaşmıştır. ASTM D 6662 (2001) poliolefin esaslı plastik keresteler için eğilme direncinin 6.9 MPa (1,000 psi) olmasını istemektedir. Bu kısımda üretilen kompozitlerden % 30, 40 ve 50 PCL içerenler bu standardın üzerinde sonuçlar vermiştir. Benzer şekilde PCL oranındaki artışla eğilmede elastikiyet modülü değerlerinin istatistiksel olarak anlamlı düzeyde artmıştır

($P < 0.0001$). Üretilen kompozitlerden % 20, 30, 40 ve % 50 oranında PCL içeren örnekler ASTM D 6662 (2001) tarafından istenen 340 MPa (50,000 psi)'lık eğilmede elastikiyet modülü değerlerinden daha iyi sonuçlar vermiştir (483-1049 MPa).

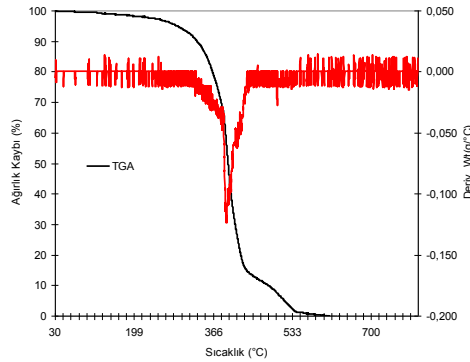
Darbe direnci sonuçları incelendiğinde PCL oranındaki artışla darbe direncinde ilk etapta azalma meydana gelmiş daha sonra ise artış gözlemlenmiştir ($P < 0.0001$).

Nişasta Esaslı Kompozitlerin TGA ve DSC Sonuçları

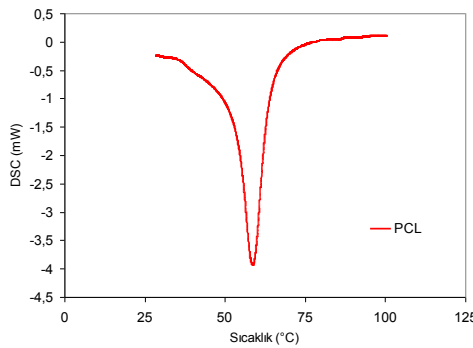
Nişasta esaslı kompozitlerin TGA ve DSC sonuçları incelendiğinde bozunma başlangıç sıcaklıkları nişasta ve PCL için sırasıyla yaklaşık 265 °C ve 320 °C olarak bulunmuştur. En fazla bozunma değeri ise nişasta için 325 °C civarında iken PCL için 390 °C civarında bulunmuştur (Şekil 1-2).



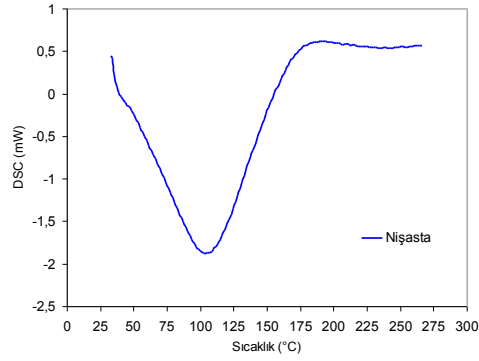
Şekil 1. Nişastaya ait TGA ve DTGA termografları



Şekil 2. Polikaprolakton (PCL)'a ait TGA ve DTGA termografları



Şekil 3. Polikaprolakton (PCL)'a ait DSC termografı

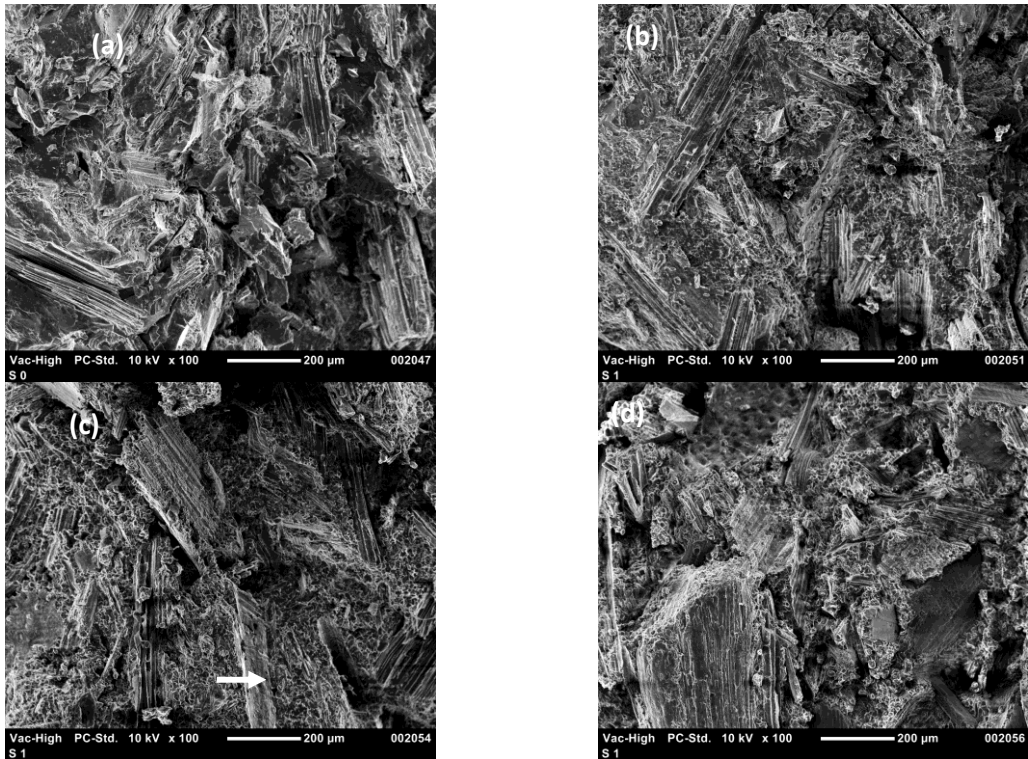


Şekil 4. Nişastaya ait DSC termografı

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) sonuçlarına ait grafikler şekillerde gösterilmiştir (Şekil 3-4). Nişastaya ait erime sıcaklığı yaklaşık 105 °C bulunurken bu değer PCL için 60 °C olarak tespit edilmiştir. Bu değerler nişasta ve PCL ile kompozit üretimi esnasında ihtiyaç duyulan minimum sıcaklığı göstermektedir.

Nişasta Esaslı Kompozitlerin Morfolojisi

Üretilen kompozitlerin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelendiğinde Şekil 5'de S0, S1, S2, S5 kodlu kompozitlerin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5. S0, S1, S2 ve S5 kodlu örneklerle ait SEM görüntüleri sırasıyla a, b, c ve d olarak gösterilmiştir.

Resimler incelendiğinde kompozit malzeme içerisindeki PCL oranındaki artışa bağlı olarak belirli bir farklılık gözlemlenmemiştir. Bütün SEM görüntülerinde termoplastikleştirilmiş nişastaya ait görüntüler rahatlıkla gözlemlenebilmektedir. Ancak çekilen SEM görüntülerinden PCL oranındaki artışa paralel olarak bu yapının azaldığının söylenmesi mümkün olmamıştır. Özetle mekanik özelliklerinde büyük farklılıklar olmasına rağmen morfolojik yapılarında bunu açıklayacak görüntüler bulunamamıştır. Burada üretilen bütün örneklerin içerisinde % 30 oranında BS bulunması dolayısıyla TPS/PCL matrisindeki farklılığın SEM görüntülerinde sorunlar olmuştur. Buna ilave olarak çoğu çalışmada mekanik özelliklerdeki değişimler kompozit malzeme içerisindeki polimer matrisi ile dolgu maddesi arasındaki bağlanmaya bağlı olarak değişmektedir. Bu durumda SEM görüntülerinde bağlanma zayıflıklarının gösterilmesi son derece önemli ve çok kez başvurulan bir yöntemdir.

KAYNAKLAR

- Borghei, M., Karbassi, A., Khoramnejadian, S., Oromiehie, A., Javid, A.H., Microbial biodegradable potato starch based low density polyethylene. *African Journal of Biotechnology*, 9, s.4075-4080 (2010).
- Chen, C.C., Chueh, J.Y., Tseng, H. Huang, H.M., Lee, S.Y., Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends. *Biometaterials*. 27 (7), s.1167-1173 (2003).
- Cao, X., Mohamed, A., Gordon, S.H., Willett, J.L., Sessa, D.J., DSC study of biodegradable poly(lactic acid) and poly(hydroxyl ester ether) blends. *Thermochim. Acta*. 406 (1-2), s.115-127 (2003).
- Davis, G., Song, J.H., Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. *Industrial Crops and Products*. (23), s.147-161 (2006).
- Garlotta, D., A literature review of poly(lactic acid). *J. Polym. Environ.* 9 (2), s.63-84 (2001).
- Martin, O., Averous, L., Poly(plactic acid): plastizitaion and properties of biodegradable multiphase systems. *Polyme.*, 42 (14), s.6209-6219 (2001).
- Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L., Li, L. Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, 34, s.1348-1368 (2009).
- Lu, D.R., Xiao. C. M., Xu. S.J. Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Express Polymer Letters*, 3, s.366-375 (2009).