



**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
STARCH/POLYCAPROLACTONE BASED BIODEGRADABLE
NANOCOMPOSITES**

Hande ÇELEBİ* , Suna DEHMEN

Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, ESKİŞEHİR

Received/Geliş: 27.11.2012 Revised/Düzeltilme: 13.01.2013 Accepted/Kabul: 23.01.2013

ABSTRACT

The growing global population is generating ever increasing amounts of waste and it brings an important environmental issue. Therefore there has been an increased interest in the production and use of biodegradable polymers. Starch and starch based polymers are inexpensive, naturally occurring renewable materials and they have the potential to be used in the manufacture of biodegradable plastics. In this study, starch/polycaprolactone (NS/PCL) blends were prepared by reactive extrusion known as a fast and efficient method of polymerization. PCL was modified with maleic anhydride to improve the compatibility between the two polymers. The polymer nanocomposites were obtained by adding titanium dioxide (TiO₂) fillers to the resulting polymer blend in micro compounder. The composites were shaped by injection molding method. Properties of polymer nanocomposites were investigated by XRD, SEM, DMA, DSC and TGA analysis. SEM analysis showed that there was a good interfacial adhesion between NS/PCL blends. However TiO₂ nanoparticles tend to agglomerate in the composite. It was found that addition of nanoparticles increases rigidity, while it decreases elasticity of polymer matrix. TGA analysis revealed that the addition of TiO₂ reduced thermal stability of PCL component in the composite significantly.

Keywords: Starch/polycaprolactone, biodegradability, TiO₂ nanocomposite, reactive extrusion.

**NİŞASTA/POLİKAPROLAKTON ESASLI BİYBOZUNUR NANOKOMPOZİTLERİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

ÖZET

Artan dünya nüfusu ile birlikte oluşan plastik atık miktarı da gün geçtikçe artmakta ve bu da önemli bir çevre sorununu beraberinde getirmektedir. Bu nedenle biyobozunur plastiklerin üretimi ve kullanımı giderek daha çok ilgi çekmektedir. Nişasta ve nişasta esaslı polimerler ucuz, doğal yenilenebilir malzemelerdir ve biyobozunur plastiklerin üretiminde kullanılabilirler. Bu çalışmada, hızlı ve verimli bir polimerleştirme yöntemi olarak bilinen reaktif ekstrüzyon yöntemi kullanılarak nişasta/polikaprolakton (NS/PCL) karışımları hazırlanmıştır. Bu iki polimer arasındaki uyumu arttırmak için PCL, maleik anhidrit ile modifiye edilmiştir. Elde edilen polimer karışımına dolgu maddesi olarak titanyum dioksit (TiO₂) eklenerek mikro harmanlayıcıda nanokompozitler oluşturulmuştur. Kompozitleri şekillendirmek için enjeksiyon ile kalıplama yöntemi kullanılmıştır. Oluşan polimer nanokompozitlerin özellikleri XRD, SEM, DMA, DSC ve TGA analizleri ile incelenmiştir. SEM analizleri sonucunda NS/PCL karışımı arayüzeyde etkin bir yapışmanın olduğu görülmüştür. Ancak TiO₂ partikülleri kompozit içerisinde topaklaşma eğilimindedir. Nanopartiküllerin eklenmesi ile polimer matrisin rijitliği artarken diğer taraftan elastikiyetinin azaldığı belirlenmiştir. TGA analizleri sonucunda TiO₂ eklenmesi ile kompozitin PCL bileşeninin ısı dayanımının önemli ölçüde düştüğü ortaya çıkmıştır.

Anahtar Sözcükler: Nişasta/polikaprolakton, biyobozunurluk, TiO₂ nanokompozit, reaktif ekstrüzyon.

* Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: handed@anadolu.edu.tr, tel: (222) 335 05 80

1. GİRİŞ

Yenilenebilir kaynaklardan polimer malzeme üretimine yönelik çalışmalar son yirmi yıldır giderek hız kazanmaktadır. Bu ilginin ağırlıklı olarak iki temel nedeni: öncelikle çevresel kaygıların artması ve ikinci olarak da petrol kaynaklarının sınırlı olduğunun farkına varılmasıdır [1]. Özellikle plastik ürünlerin, atıkların çoğunluğunu oluşturması ve üretilen plastiklerin birçoğunun petrol türevli olması biyopolimerler üzerine yapılan çalışmaları hızlandırmıştır. Bu polimerler içerisinde nişasta, selüloz, şeker ve soya proteini gibi doğal kaynaklı polimerler hem ucuz hem de doğada bol miktarlarda bulduklarından hammadde olarak çokça tercih edilmektedirler [2]. Ayrıca biyopolimerlerin daha da ilgi çekici olmalarını sağlayan en önemli özellikleri polimer karışımı ve kompozit malzeme oluşturabiliyor olmalarıdır. Bu sayede biyopolimerlerin sahip oldukları özellikler de iyileştirilebilmektedir.

Nişasta, selülozdan sonra doğada en çok bulunan doğal polimerdir. Doğada bozunabilir ve ucuz olması nedeni ile petrol türevli malzemelere alternatif oluşturmaktadır [3]. Bu nedenle plastik sektörünün büyük ölçüde ilgisini çekmektedir. Geleneksel gıda ambalaj malzemelerinde kullanılan hammaddeler genellikle petrol esaslı olup, büyük ölçüde çevresel kirliliğe yol açmaktadır. Nişasta esaslı biyobozunur polimerler sahip oldukları avantajlardan dolayı geleneksel ambalaj malzemelerine alternatif oluştururlar [4]. Ancak pratikte doğal nişasta herhangi özel bir uygulamaya uygun yapıda değildir. Nişastanın mikroyapısı oldukça kompleksdir ve tek başına proses edilmesi mümkün değildir. Doğal nişastanın erime noktası termal bozunma sıcaklığına göre daha yüksektir. Nişastanın erime noktasını düşürmek ve molekül zincirleri arasında hidrojen bağlarını zayıflatmak için plastikleştiriciler kullanılır. Isının da etkisi ile nişasta termoplastik bir malzemeye dönüşür [5,6,7,8]. Elde edilen termoplastik nişastanın camsı geçiş sıcaklığı düşmekte ve diğer termoplastik polimerler gibi geleneksel yöntemler ile işlenebilmektedir [9].

Nişasta iki farklı mikroyapıdan oluşan heterojen bir maddedir. Bu mikroyapılar amiloz ve amilopektin adı verilen polisakaritlerdir. Amilopektin amilozdan daha büyük moleküler yapıya sahiptir ve amilozun lineer yapısının aksine dallanmış yapı gösterir. Amilopektinin yüksek moleküler ağırlığı ve dallanmış yapısı, polimer zincirlerinin hareketliliğini azaltmaktadır [7,10]. Nişasta esaslı polimerler ile karışım hazırlanırken nişastanın özelliklerini iyileştirmek adına genellikle alifatik sentetik polimerler tercih edilir. Bu polimerlere örnek olarak polikaprolakton (PCL), polilaktik asit (PLA), poligliserolik asit (PGA) verilebilir. Bu polimerler arasında PCL doğada tamamen bozunabilen petrol esaslı bir polimerdir ve dayanım, çekmede uzama gibi mekanik özelliklerinin iyi olması nedeni ile dikkat çekmektedir [11]. PCL ve PCL-kopolimerleri çeşitli biyomalzeme ve biyomedikal uygulamalarda kullanılmak için önerilmekte ve bu uygulamaların da ticari açıdan başarılı olduğu bilinmektedir. Ancak PCL kullanımını sınırlayan en büyük neden pahalı olmasıdır. Bu nedenle PCL genellikle nişasta, selüloz, kitin gibi ucuz, doğada bozunabilen doğal polimerlerle karıştırılarak kullanılır. Ancak kompozitlerinin üretilmesinde en büyük engel, PCL'nun hidrofobik bir yapıya sahip iken doğal polimerlerin çoğunlukla hidrofilik yapıda olmasıdır. İki polimer arasındaki uyumsuzluktan dolayı PCL sahip olduğu mekanik özellikleri kaybeder. Bu sorunu ortadan kaldırmak ve PCL'nin sahip olduğu mekanik özellikleri nişasta karışımında da koruyabilmek amacıyla PCL modifiye edilmektedir [12].

Bu konuda yapılan çalışmalar sonucunda maleik anhidrit aşılanmış düşük yoğunluklu polietilen ile nişasta karışımlarının uyumluluklarının arttığı gözlemlenmiştir [13,14]. Aynı yöntem PCL ve nişasta karışımlarında da uygulanmıştır. Wu ve ark. tarafından gerçekleştirilen çalışmada pirinç nişastası ve polikaprolakton kullanılarak biyobozunur karışımlar hazırlanmıştır [12]. Çalışmalarında polikaprolaktona maleik anhidrit aşılayarak modifiye etmişler ve bu yöntemin NS/PCL karışımı üzerinde olumlu etki yaptığı ve mekanik özelliklerini iyileştirdiğini gözlemlenmişlerdir. PCL'a MA katılması ile PCL yapısında anhidrit fonksiyonel grupları oluşmaktadır. Reaktif ekstrüzyon sırasında PCL yapısındaki anhidrit fonksiyonel grupları,

nişastanın yapısındaki hidroksil grupları ile esterleşme reaksiyonları sonucu bağlanırlar, böylece iki polimer arasındaki uyum artırılmış olur [15].

Termoplastik malzemelerin proseslerinde kullanılan ekstrüzyon, enjeksiyon ve film çekme gibi teknikler nişasta esaslı malzemelerin prosesi için de kullanılmaktadır. Ancak nişastanın prosesi, oldukça karışık ve kontrol edilmesi zordur. Nişasta esaslı polimerlerin prosesi, özellikle ekstrüzyon sırasında birçok kimyasal ve fiziksel reaksiyonlar (suyun difüzyonu, granüllerin hacimsel olarak genişmesi, jelleşme, bozunma, erime ve kristallenme) ile karşılaşılmaktadır. Bu nedenle uygun karışımı hazırlamak ve proses koşullarını belirlemek önemlidir [7].

Reaktif ekstrüzyon bir polimer işleme tekniğidir ve esas olarak ekstruderin bir kimyasal reaktör olarak kullanımını gerektirir. Ekstrüzyon işlemi devam ederken polimerizasyon ve diğer kimyasal tepkimeler de gerçekleşir. Bu yöntemin en önemli avantajları ise yüksek verim elde edilmesi, kesikli sistemlerle karşılaştırıldığında daha iyi sonuç alınması ve reaksiyon süreleri karşılaştırıldığında geleneksel yöntemlere göre işlemin çok kısa sürmesi ve maliyetin düşük olmasıdır [7]. Bu yöntem nişasta için de çok kullanışlıdır. Kimyasal modifiye nişastanın gıda sektöründe kullanımı bu yöntem sayesinde endüstriyel olarak hız kazanmıştır.

NS/PCL karışımlarının özelliklerinin iyileşmesi için bu karışımlara nanopartiküller eklenerek kompozitler oluşturulmuştur. NS/PCL karışımına montmorillonit (MMT) katılarak nanokompozitlerin hazırlanması ve bu kompozitlerin özelliklerinin incelenmesini kapsayan bir çalışmada elde edilen nanokompozitlerin özellikleri %100 PCL ile karşılaştırılmıştır [11]. Eklenen MMT sayesinde kompozitlerin mekanik özelliklerinin %100 PCL'a yaklaştığı gözlemlenmiştir. Namazi ve ark. tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada NS/PCL karışımı içerisinde kaolin, montmorillonit ve yüzeyi modifiye edilmiş montmorillonit kullanılarak nanokompozitler oluşturulmuştur [1]. Modifikasyon işlemi için dimetil amonyum katyonu kullanılmıştır. Kilin kompozit yapıya katılması için yerinde (in-situ) ve yığın polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Burada amaçlanan farklı dolgu maddelerinin nanokompozitlerin özellikleri üzerine etkilerini gözlemlemektir.

Son yıllarda TiO_2 kullanılarak hazırlanan nanokompozitler özellikle ambalaj uygulamalarında geniş bir yer bulmaktadır. Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafından TiO_2 'in gıda, ilaç ve kozmetikte kullanımı insanlar için uygun bulunmuş ve toksik olmayan bir madde olduğu raporlanmıştır [16,17]. TiO_2 ışık enerjisiyle kimyasal olarak aktif olabilen fotokatalitik bir malzemedir. Fotokatalitik özelliği sayesinde bakterilerin DNA'larına zarar verip üremelerini engellemektedir dolayısı ile antibakteriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca TiO_2 , UV ışınlarının ambalaj filmleri içerisine absorpsiyonunu engelleyerek yiyeceklerin raf ömrünü uzatmaktadır [18].

Bu çalışmada reaktif ekstrüzyon yöntemi ile NS/PCL karışımları hazırlanmıştır. İki polimer arasındaki uyumsuzluğu azaltmak amacı ile PCL, maleik anhidrit ile aşlanmıştır. Sonrasında NS/PCL karışımlarına farklı oranlarda TiO_2 eklenerek nanokompozitler elde edilmiştir. Bu kompozitlerin özelliklerini incelemek için X-ışını difraksiyon (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM), dinamik mekanik analiz (DMA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termal gravimetrik dölaysı (TGA) yöntemleri kullanılmıştır. Literatürde daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde TiO_2 içeren NS/PCL nanokompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Kullanılan Malzemeler ve Yöntem

Çalışmada mısır nişastası olarak Cargill firması tarafından üretilen Bizden markası adı altında satılan 400gr.'lık poşette ürünü kullanılmıştır. Mısır nişastasına ait firmadan temin edilen bazı fiziksel özellikler Çizelge 1'de verilmiştir. Sigma-Aldrich firmasından alınan polikaprolaktonun

ortalama molekül ağırlığı 70000 – 90000 ve kapalı formülü $(C_6H_{10}O)_n$ 'dir. Kompozitleri hazırlamak için kullanılan TiO_2 nanopartikülleri (Degussa Aeroxide P25- Evonik Degussa) 21 nm boyutundadır. PCL'ü modifiye etmek için kullanılan maleik anhidrit (MA) Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Kullanılan MA toz formda ve molekül ağırlığı 98,06 g/mol'dür.

Çizelge 1. Mısır nişastasının fiziksel özellikleri

Amiloz / Amilopektin oranı	26/74
Jelatinleşme derecesi °C	62-72
Granül boyutu µm	5-25

Gerçekleştirilen çalışma temel olarak 3 ana basamaktan oluşmaktadır. İlk basamak nişasta-polikaprolakton karışımlarının hazırlanması ve iki polimer arasındaki uyumluluğu arttırmak için MA'in yapıya katılması, ikinci aşama polimer nanokompozit eldesi için farklı oranlarda TiO_2 dolgu maddesinin kompozitlere eklenmesi ve son basamak ise elde edilen kompozitlerin karakterizasyon çalışmalarını içermektedir.

Maleik anhidriti PCL'a aşılama işlemi için PCL'nin ağırlıkça %1'i kadar MA eklenerek mikro harmanlayıcıya beslenmeden önce mekanik olarak karıştırılmıştır. Malzemeler, 120 °C'da 100 rpm dönme hızında 15 ml hacimli mikro harmanlayıcıda (DSM X-plore / Hollanda) 3 dakika süre ile karıştırılmıştır.

Biyobozunur NS/PCL karışımı hazırlanırken nişasta:gliserol:PCL sırası ile 40:20:40 oranında karıştırılarak mikro harmanlayıcıya beslenmiştir. Burada gliserol nişasta için plastikleştirici olarak kullanılmıştır. Yapılan ön çalışmalarda 120 °C sıcaklıkta 100 rpm dönme hızında karışımları hazırlamak için uygun süre 3 dakika olarak belirlenmiştir. Mikro harmanlayıcıdan alınan eriyik malzeme mikro enjeksiyon cihazında (DSM X-plore / Hollanda) 8 bar basınç altında, 150 °C sıcaklıkta ISO 527-2 5A standartlarına uygun olarak şekillendirilmiştir.

Nanokompozitleri hazırlamak için TiO_2 gliserol içerisinde ultrasonik karıştırıcı kullanılarak dağıtılmıştır. Kompozit içerisindeki TiO_2 derişimi % 0,5, 1 ve 2 olacak şekilde ayarlanmıştır. Mikro harmanlayıcıya beslenmeden önce TiO_2 partikülleri gliserol içerisinde nişasta ve PCL-MA karışımına ilave edilmiştir. Aynı proses koşullarında sırası ile mikro harmanlayıcı ve enjeksiyonda nanokompozitler hazırlanmıştır. Nanokompozitler içerdikleri TiO_2 derişimine uygun olarak NS/PCL-MA/T0,5, NS/PCL-MA/T1, NS/PCL-MA/T2 şeklinde adlandırılmışlardır.

2.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Karakterizasyon çalışmaları elde edilen polimer kompozitlerin özelliklerini eklenen TiO_2 dağılımını ve kompozitlerin dayanımlarını belirlemek için yapılan analizler içermektedir.

XRD analizi katı kristallerinin yapısının ve yapı içerisindeki atomların dizilimlerini belirlemek amacıyla analiz edilecek madde üzerine X-ışını göndererek kırılma ve dağılımlarının incelenmesini içeren bir karakterizasyon yöntemidir. NS/PCL-MA ve % 2 oranında TiO_2 içeren NS/PCL-MA/T2 nanokompozitinin X-ışını kırınım spektrumları Rigaku Rint 2200 serisi X-Ray Difraktometre cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Analizler CuK_{α} radyasyonu kullanarak, 40kV voltaj ve 40mA akım ile $2\theta = 10 - 70^\circ$ arasında $2^\circ/\text{dakika}$ tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir.

DMA analizi kompozit numunelerinin viskoelastik, yığılma ve yitirilme modülü özelliklerini belirlemek amacıyla uygulanmıştır. DMA analizinde, düşük bir gerilim kuvveti numune üzerine gönderilerek buna malzemenin vermiş olduğu karşı gerilim değerleri ölçülerek değerlendirilmeler yapılır. Taramalar sonucunda malzeme üzerinde toplanan deformasyon enerjisi yığılma (gerilim, depolama) modülü (E') olarak, ısı olarak kaybettiği deformasyon enerjisi ise yitirilme (gerilim, kayıp) modülü (E'') olarak kaydedilir. Bu iki etkinin birbirine oranlanmasından elde edilen $\tan \delta$ ise malzemenin camı geçiş sıcaklığı hakkında bilgi vermektedir. Bu analizler Metravib DMA+ 450 cihazında çekme modunda, % 0,02 sinüzoidal gerilimde, -120 °C ile 60 °C

sıcaklık aralığında, 1 rad/s frekans ve 10 °C/dakika tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Analizde kullanılan örnekler çekme testi örneklerinden kesilmiştir.

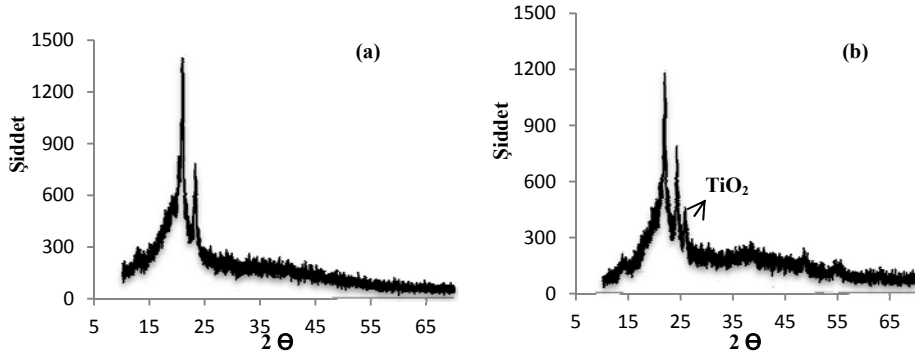
SEM analizi ile örneklerin morfolojileri yüksek çözünürlüklerde Zeiss Evo 50 EP taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Mikroskopta incelenmeden önce örnekler Agar marka kaplama cihazında altın ve paladyum ile kaplanmıştır.

Kompozitlerin ısıl analizleri için Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) / TA Instruments Q 2000 cihazı kullanılmıştır. Örnekler 10 °C/dakika ısıtma hızı ile 120 °C'ye ısıtılmış, bu sıcaklıkta üç dakika bekletilip oda sıcaklığına soğutulmuş, daha sonra tekrar 120 °C'ye ısıtılmıştır. Analizler azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Erime sıcaklığı değerleri 2. ısıtma eğrisinden elde edilmiştir.

TGA analizleri ile kompozitlerin bozunma sıcaklıkları ve kütle kaybı eğrileri elde edilmiştir. Analizler TA Instruments Q 500 cihazı ile azot atmosferi altında 10 °C/dakika ısıtma hızında 800 °C sıcaklığa kadar çıkılarak yapılmıştır.

3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMALAR

NS/PCL-MA ve NS/PCL-MA/T2 örneklerinin XRD spektrumları sırası ile Şekil 1.a ve 1.b 'de görülmektedir. Şekil 1.a'da $2\theta = 20,8$ ve $23,1^\circ$ tarama açılarında görülen pikler PCL kristallerine aittir. Şekilde nişastaya ait herhangi bir pik bulunmaması nişastanın reaktif ekstrüzyon sonrası tamamen amorf halde bulunduğunun, nişasta granüllerinin karışım içerisinde bulunmadığının kanıtıdır. Polimer matris içerisine TiO_2 eklenerek hazırlanan kompozitlerin spektrumunda (Şekil 1.b) $2\theta = 25,7^\circ$ tarama açısında anataz TiO_2 'e (JCPDS, No. 21-1272) ait kristallerin piki görülmektedir. TiO_2 kristallerinin farklı açılarındaki ($2\theta = 27,4; 36,9; 48,0$ ve $54,4^\circ$) piklerinin düşük şiddette görülmeye sebebi polimer matrise eklenen TiO_2 miktarının az olmasından kaynaklanıyor olabilir [19].

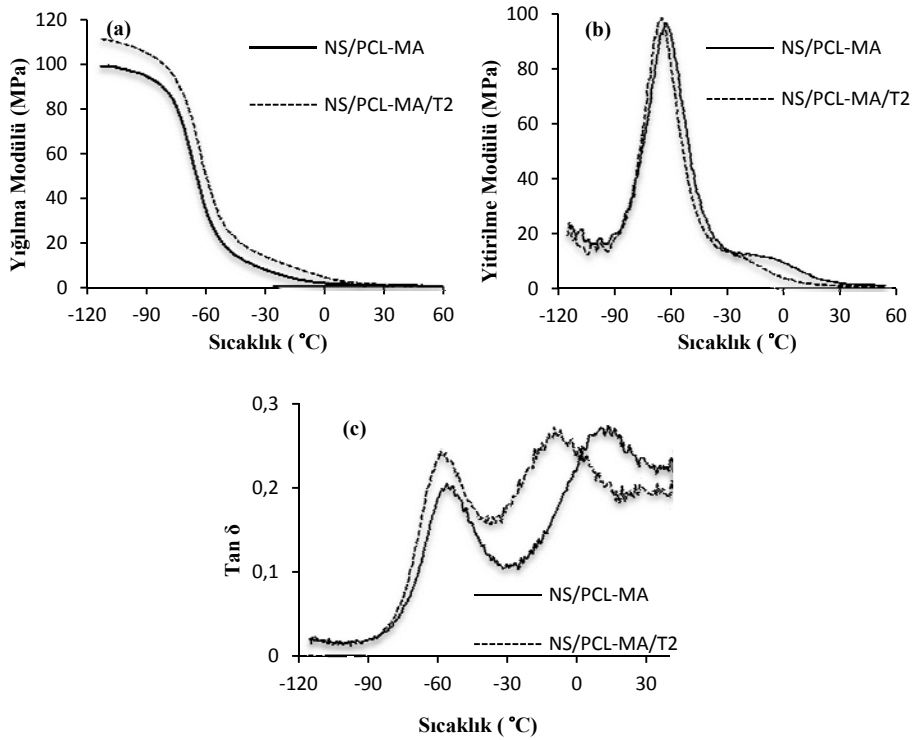


Şekil 1. a) NS/PCL-MA b) NS/PCL-MA/T2 örneklerinin XRD spektrumları

Polimerler viskoelastik malzemelerdir. Hem akışkan sıvıların hem de elastik katıların özelliklerini taşırlar. Isıl çevrime uğrayan polimerlerin enerjilerinin bir kısmı potansiyel enerji olarak depolanırken bir kısmı da viskozite tarafından ısıya dönüştürülür. Kompozitlerin viskoelastik davranışları yığılma modülü (E') yitirilme modülü (E'') ve kayıp faktör ($\tan \delta$) değerleri ölçülerek DMA analizi ile belirlenmiştir. Şekil 2a'da NS/PCL ve ağırlıkça % 2 oranında TiO_2 içeren kompozitin yığılma modülü (E') değerleri görülmektedir. NS/PCL karışımına TiO_2 eklenmesi ile kompozitin yığılma modülü artmıştır. Yığılma modülü (E') düşük sıcaklıklarda hızlı bir düşüş, T_g noktasından sonra ise geniş bir düzlük gösterir, bu düzlüğün genişliği polimerin elastik davranışını, elastik kullanım aralığını belirler. Sonuç olarak, TiO_2 'in katılması ile malzemenin rijitliği artmış, ancak elastikiyeti azalmıştır.

Yitirilme modülü değerlerinin sıcaklığa karşı grafiğinde (Şekil 2b) maksimum olduğu nokta relaksasyonu gösterir. TiO_2 eklenmesi ile polimerin yitirilme modülünün maksimum noktası daha düşük sıcaklığa kaymıştır. Camı geçiş sıcaklığı yitirilme modülü, E'' eğrisininin gösterdiği pikin tepe noktasındaki veya $\tan \delta$ eğrisinin maksimum noktası veya yığılma modülü, E' eğrisinin bükülme noktasındaki sıcaklık değeri olarak alınabilir [20].

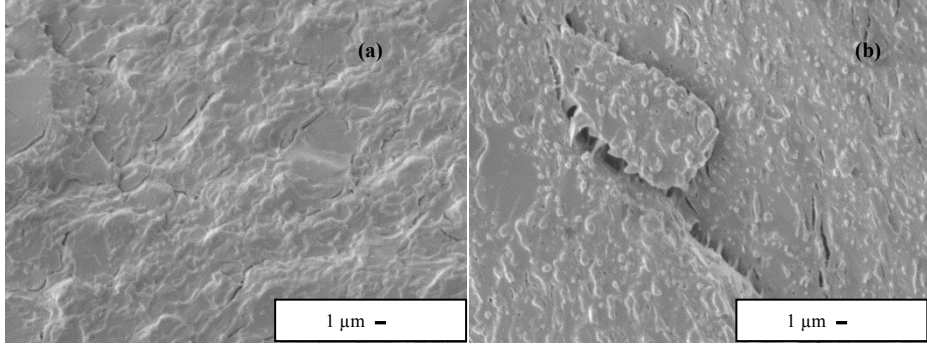
DMA analizinde ısıya dönüşen enerji sıcaklıkla malzemenin dinamik mekanik davranışını değiştirerek, $\tan \delta$ 'nın değişimine yol açar [21]. Şekil 2c incelendiğinde bu eğrinin iki ayrı noktada pik verdiği görülmüştür. NS/PCL-MA kompoziti incelendiğinde PCL'nun camı geçiş sıcaklığı $-57^\circ C$, nişastanın camı geçiş sıcaklığı ise $10^\circ C$ olarak belirlenmiştir. Nişasta içeriğindeki amilopektinin dallanmış yapısından dolayı daha geniş bir yayılım göstermektedir. TiO_2 eklenmesi ile PCL ve nişastanın camı geçiş sıcaklıkları sırası ile $-59^\circ C$ ve $-10^\circ C$ olarak değişmiştir. Nano boyutlu TiO_2 geniş yüzey alanı ile polimer içerisindeki çapraz bağlanmaları azaltarak camı geçiş sıcaklığını düşürmüş olabilir. TiO_2 'in bu etkisi özellikle nişasta üzerinde daha etkin görülmüştür.



Şekil 2. Kompozitlerin sıcaklığa bağlı olarak değişen a) yığılma modülü, b) yitirilme modülü, c) $\tan \delta$ değerleri

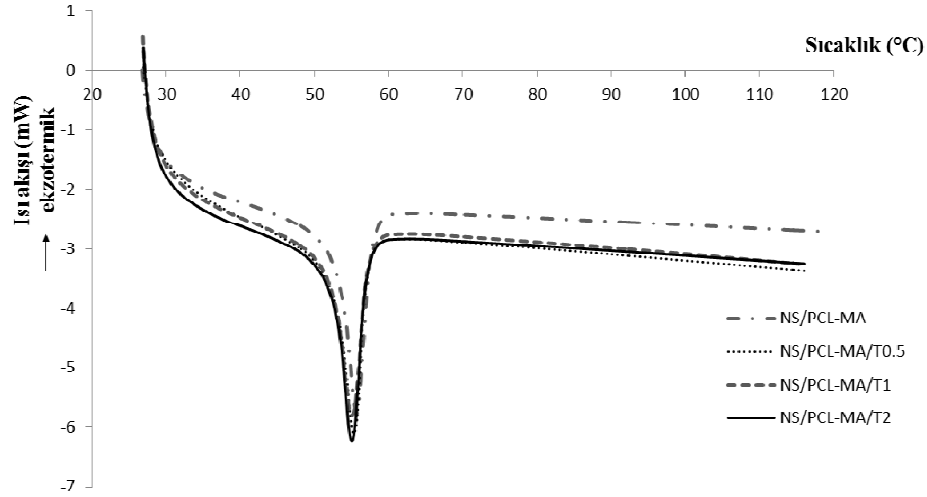
Hazırlanan kompozitlerin morfolojileri elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelenmiştir. NS/PCL-MA örneğinde kırık yüzey incelendiğinde yapıda boşluklar görülmektedir (Şekil 3a). Eğer nişasta ve PCL karışmamış olsa idi nişastanın kırılma ile birlikte yüzeyden kopması ve boşluklar bırakması beklenmekteydi. Burada iki polimer arasında uyumluluğu arttırmak için kullanılan maleik anhidritin etkisi görülmektedir. % 2 TiO_2 içeren nanokompozitlerin morfolojileri incelendiğinde TiO_2 partiküllerinin topaklaşma eğiliminde

olduğu söylenebilir (Şekil 3b). TiO_2 partiküllerinin yarıçapları 21 nm olduğu halde şekilde de görüldüğü gibi 0,5-1 μm çapında yığınlar halinde matris içerisine dağılmışlardır.



Şekil 3.a) NS/PCL-MA ve b) NS/PCL-MA/T2 örneklerinin SEM mikrografları (x 10 000 büyütme)

NS/PCL-MA ve kompozit örneklerinin DSC diagramlarında ikinci ısıtma eğrileri Şekil 4'de gösterilmiş, elde edilen erime noktaları Çizelge 2'de verilmiştir. PCL'nin erime noktasının yaklaşık olarak 60 °C olduğu bilinmektedir [22]. PCL içerisine nişasta eklenmesi ile karışımın erime noktası 55,7 °C'ye düşmüştür. Erime noktasındaki bu düşüşün nedeni nişasta ve gliserolün plastikleştirici etkisinden kaynaklanmaktadır. PCL'nin eriyik viskozitesi azalmış dolayısı ile prosesi kolaylaşmıştır [23,24]. Ayrıca DSC diagramlarında 120 °C'ye kadar farklı bir endotermik pike rastlanmaması nişastanın yapısındaki kristallerin büyük kısmının yok olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar XRD analizinde de doğrulanmaktadır. Nanopartiküllerin eklenmesi ile kompozitlerin erime sıcaklıklarında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.



Şekil 4. NS/PCL-MA ve kompozit örneklerinin DSC diagramlarında 2. ısıtma eğrileri

Çizelge 2. DSC diyagramlarından elde edilen erime sıcaklığı değerleri

Örnek	NS/PCL-MA	NS/PCL-MA/T0.5	NS/PCL-MA/T1	NS/PCL-MA/T2
Erime noktası (T °C)	55,7	55,3	55,1	55,0

PCL ve nişasta için bozunma sıcaklıkları sırası ile 320 ve 425 °C'dir [25]. Çizelge 3'de NS/PCL ve TiO₂ eklenmiş nanakompozitlerin TGA analizlerinden elde edilen sonuçlar verilmiştir. Nişasta ve PCL'nin karıştırılması ile TGA diagramında her iki bileşene ait bozunma pikleri görülmüştür. Çizelge 3'de ilk maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklık (T₁), bu noktadaki kütle miktarı (M₁), ikinci maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklık sıcaklık (T₂) ve bu noktadaki kütle miktarı (M₂) verilmiştir. Karışım içerisinde her iki bileşenin de bozunma sıcaklıkları düşmüştür. Sonuçlar incelendiğinde nişastanın bozunma sıcaklığının artan TiO₂ derişimi ile az da olsa azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni TiO₂ eklenmesi ile nişasta zincirleri arasındaki bağların zayıflaması olabilir. % 2 TiO₂ içeren PCL'nin bozunma sıcaklığında önemli bir artış görülmüştür. PCL'nin ısıl kararlılığın artmasının nedeni nanopartiküller ve polimer arasındaki etkileşim sonucu zincirlerin hareketlerinin engellenmesi ve bozunmayı geciktirmesi olabilir.

Çizelge 3. Polimer ve kompozitlerde kütle kaybının maksimum olduğu sıcaklık ve bu noktalardaki kütle miktarı değerleri

Örnek	NS/PCL-MA	NS/PCL-MA/T0.5	NS/PCL-MA/T1	NS/PCL-MA/T2
T ₁ (°C)	317,6	315,1	314,3	313,5
M ₁	14,08	14,66	14,47	13,48
T ₂ (°C)	407,7	405,3	405,3	413,4
M ₂	7,41	7,13	7,24	6,24

4. SONUÇLAR

Biyobozunur polimer kompozitler artan toplumsal bilinç, yeni yasalar bunların yanı sıra gelişen teknoloji ve artan dünya nüfusuyla beraber daha fazla önem kazanmakta ve kullanım alanları gelişmektedir. Yapılan bu çalışmada da bu gereksinimler göze alınarak nişasta esaslı polimerler incelenmiştir. Bu amaca uygun olarak reaktif ekstrüzyon yöntemi kullanılarak NS/PCL polimer karışımı oluşturulmuş ve karakterizasyon çalışmaları yapılarak değerlendirilmiştir.

Çalışmada önce karışımı hazırlamak için (nişasta:gliserol:PCL) oranı ve ekstrüzyon koşulları belirlenmiştir. Nişasta ve polikaprolakton arasındaki uyumu arttırmak için PCL, maleik anhidrit ile modifiye edilmiştir. Nanokompozitlerin oluşturulmasında 21 nm boyutundaki TiO₂ partikülleri kullanılmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmalarının neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

1. Yapıya TiO₂ katılması ile PCL ve nişastanın camsı geçiş sıcaklıkları düşmüştür. Camsı geçiş sıcaklığındaki bu azalma özellikle nişasta da daha belirgindir. Bunun nedeni TiO₂'in eklenmesi ile nişasta yapısında bulunan amilopektinin çapraz bağlanmalarının azalması olabilir. Malzemenin camsı geçiş sıcaklığının düşmesi, kristallenmenin artması ve dolayısı ile oksijen geçirgenliğinin azalmasına yol açar. Oksijen geçirgenliğinin azalması ve aynı zamanda TiO₂ nanopartiküllerinin yapıya katılması ile UV ışınlarının absorpsiyonunun engellenmesi de ambalaj içerisindeki besinlerin raf ömrünün uzaması bakımından önemlidir.

2. Yine DMA sonuçlarına göre TiO₂'in katılması ile polimerin rijitliği artmış, elastikiyeti azalmıştır. Ambalaj malzemelerinde kırılgenliğini göstermektedir ve istenmeyen bir durumdur.
3. SEM görüntülerinden maleik anhidritin de eklenmesi ile nişasta ve PCL'nin birbirleri ile karışarak uyum sağladığı söylenebilir. Ancak morfolojileri incelendiğinde TiO₂ partiküllerinin topaklaşma eğiliminde olduğu görülmüştür.
4. DSC analizlerinde nişastanın yapısındaki kristallerin büyük kısmının yok olduğu görülmüştür. TiO₂'in katılması ile kompozitlerin erime sıcaklıkları değişmemiştir.
5. TiO₂ ve polimer zincirleri arasındaki etkileşimlerin sonucu olarak artan TiO₂ derişimi ile nişastanın ısı kararlılığı azalırken PCL'nin ısı kararlılığı artmıştır.

Bu çalışmada PCL mekaniksel özellikleri oldukça iyi olmasına karşın çok pahalı olması nedeni ile nişasta gibi bol miktarda bulunabilen, ucuz bir malzeme ile reaktif ekstrüzyon yöntemi ile karıştırılarak maliyeti azaltılmıştır. Reaktif ekstrüzyon ucuz ve kısa sürede sonuç alınabilen, çevreci bir yöntemdir. NS/PCL polimer karışımlarının oluşturulmasında başarılı sonuç vermiştir. Nanokompozitleri hazırlamada kullanılan TiO₂ nanopartikülleri ise pahalı bir ürün olmasına rağmen, sağladıkları olumlu özellikler nedeni akıllı ambalajlarda kullanım için uygundur.

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Namazi H., Mosadegh M., "Preparation and Properties of Starch/Nanosilicate Layer/Polycaprolactone Composites", *Journal of Polymers and the Environment*, 19, 4, 980-987, 2011.
- [2] "Yeşil Ambalajlar", *Ambalaj Sanayicileri Bülteni*, Temmuz/ Ağustos 2008.
- [3] Xie F., Yu L., Hongshen L., Chen L., "Starch Modification Using Reactive Extrusion", *Starch*, 58, 131-139, 2006.
- [4] Lu D.R., Xiao C.M., Xu S.J., "Starch-based Completely Biodegradable Polymer Materials", *eXPRESS Polymer Letters*, 3, 6, 366-375, 2009.
- [5] Harper C.A., "Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites", 4. Baskı, Mc-Graw Hill, New York, 2009.
- [6] BeMiller J.N., Wistler R., "Starch: Chemistry and Technology", Academic Press, New York, 2009, 629-648.
- [7] Hongsheng L., Fengwei X., Long Y., Ling C., Lin L. "Thermal Processing of Starch-Based Polymers", *Progress in Polymer Science*, 34,12, 1348-1368, 2009.
- [8] Yang J.H., Yu J.G., Ma X.F., "A Novel Plasticizer for the Preparation of Thermoplastic Starch", *Chinese Chemical Letters*, 17, 1, 133-136, 2006.
- [9] Mitrus M., Moocicki L., "Physical Properties of Thermoplastic Starches", *International Agrophysics*, 23,305-308, 2009.
- [10] Jane J., Wong K., McPherson A.E., "Branch-structure Difference in Starches of A- and B-Type X-Ray Patterns Revealed by Their Naegeli Dextrins", *Carbohydrate Research*, 300, 219-227, 1997.
- [11] Kalambur S., Rizvi S.S.H., "Biodegradable and Functionally Superior Starch-Polyester Nanocomposites from Reactive Extrusion", *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 4, 1072-1082, 2005.
- [12] Wu C., Liao H., "Polycaprolactone-Based Gren Renewable Eco-composites Made From Rice Straw Fiber: Characterization and Assessment of Mechanical and Thermal Properties", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 8, 3329-3337, 2012.
- [13] Bikiaris D., Prinos J., Koutsopoulos K. ve diğerleri, "LDPE/plasticized Starch Blends Containing PE-G-MA Copolymer as Compatibilizer, *Polymer Degradation and Stability*, 59, 1, 287-291, 1998.
- [14] Bikiaris D, Panayiotou C., "LDPE/Plasticized Starch Blends Compatibilized with PEG-MA Copolymers". *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 1503-1521, 1998.

- [15] Kalambur S., Rizvi S.S.H., “An Overview of Starch-Based Plastic Blends from Reactive Extrusion”, *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 22, 1, 39-58, 2006.
- [16] Kumar C., “Nanocomposites”, Wiley- VCH, Weinheim, 2010, 1-74.
- [17] Ruiz-Hitzky E., Katsuhiko A., Lvov Y., “Bioinorganic Hybrids Nanomaterials”, Wiley - VCH, Weinheim , 2008, 20-22.
- [18] Gaw F., “Fine Particle Titanium Dioxide Properties and Applications”, *Enhancing Polymers Using Additives and Modifiers I*, Rapra Conference Proceedings, Shawbury, İngiltere, 1993.
- [19] Liu Z., Zhang X., Nishimoto S. ve diğerleri, “Anatase TiO₂ Nanoparticles on Rutile TiO₂ Nanorods: A Heterogeneous Nanostructure via Layer-by-Layer Assembly”, *Langmuir*, 23, 22, 10916-10919, 2007.
- [20] Aleksandrovic V., Poleti D., Djonlagic J., “Poly(ether-ester)s Modified with Different Amounts of Fumaric Moieties”, *Polymer*, 43, 3199-3208, 2002.
- [21] Wang M.Z., Luo X.L., Ma D.Z., “Dynamic Mechanical Behavior in the Ethylene Terephthalate-Ethylene Oxide Copolymer with Long Soft Segment as a Shape Memory Material”, *European Polymer Journal*, 34, 1-5,1999.
- [22] Robeson L.M., “Polymer Blends: A Comprehensive Review”, Hanser Verlag, A.B.D., 2007, 124-127.
- [23] Wu C., “Physical Properties and Biodegradability of Maleated-polycaprolactone/starch Composite”, *Polymer Degradation and Stability*, 80, 127–134, 2003.
- [24] Wang Y., Rodriguez-Perez M.A., Reis R.L. ve diğerleri, “Thermal and Thermomechanical Behaviour of Polycaprolactone and Starch/Polycaprolactone Blends for Biomedical Applications”, *Macromolecular Materials and Engineering*, 290, 792-801, 2005.
- [25] Ciardelli G., Chiono V., Vozzi G. ve diğerleri, “Blends of Poly-(E-caprolactone) and Polysaccharides in Tissue Engineering Applications”, *Biomacromolecules*, 6, 1961-1976, 2005.