

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYO-BAZLI SICAK ERİYİK YAPIŞTIRICILARIN
GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

NİLÜFER CEVHER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE

2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYO-BAZLI SICAK ERİYİK
YAPIŞTIRICILARIN GELİŞTİRİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU

NİLÜFER CEVHER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
Dr. Öğr. Üyesi ÇİĞDEM TAŞDELEN-YÜCEDAĞ

GEBZE
2023

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEVELOPMENT AND
CHARACTERIZATION OF BIO-BASED
HOT MELT ADHESIVES

NİLÜFER CEVHER
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
Dr. Öğr. Üyesi ÇİĞDEM TAŞDELEN-YÜCEDAĞ

GEBZE

2023



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19/07/2023 tarih ve 2023/40 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 26/07/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Nilüfer Cevher'in tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem TAŞDELEN-YÜCEDAĞ

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Merve MOCAN

ÜYE

: Prof. Dr. Şahika Sena BAYAZİT

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Yeşil kimya kavramı ve sürdürülebilir kalkınma politikası, sanayi ve teknolojiye hammadde tabanını petrolden yenilenebilir kaynaklara yönlendirmektedir. Petrol kaynaklarının hızla azalması, küresel çevre sorunlarına ilişkin farkındalık, yenilenebilir kaynaklara dayalı malzeme üretimini teşvik etmiştir. Bu bağlamda, biyo-bazlı yenilenebilir malzemeler, şu anda yalnızca petrol bazlı hammaddelere dayalı ürünlerin hâkim olduğu pazarları ele geçirebilecek ve rekabet edebilecek sürdürülebilir ürünler için temel oluşturabilir. Bu durum, ambalajlama, ciltleme, kutu ve karton yapıştırma, tek kullanımlık ürünler, etiket ve bantlarda kullanılan sıcak eriyik yapıştırıcılar (HMA'lar) için de geçerlidir. HMA'lar oda sıcaklığında katı halde bulunan, yüksek sıcaklıklarda düşük viskoziteli sıvı oluşturan ve çözücü içermeyen termoplastik malzemelerdir. Bu tez çalışmasında, biyo-bazlı içerikler kullanılarak HMA'nın geliştirilmesi ve nihai ürünlerin performanslarına eşdeğer ürünün elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu ürünün düşük uçucu organik bileşik (VOC) içeriği, çözücü içermemesi, kuruma vb. süreçler için enerji tüketimi gerektirmemesi özellikleri sebebiyle sürdürülebilirlik ilkesine katkı sağlayacağı düşünülmüştür. HMA'nın ana bileşenleri olan petrol bazlı polimer, reçine ve vaks yerine belli oranda biyo-bazlı malzemeler kullanılarak laboratuvar ölçeğinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışması için Cevap Yüzey Metodu (RSM) ile birleştirilmiş Box-Behnken Deneysel Tasarımı kullanılmıştır. HMA'nın viskozite, yumuşama noktası, açık kuruma süresi ve sabitlenme süresi olarak seçilen özelliklerine polimer, reçine, vaks olarak belirlenen üç bağımsız değişkenin etkileri incelenmiştir. Viskoziteyi ve sabitlenme süresini en çok değiştiren parametrenin polimer miktarı, yumuşama noktası ve açık kuruma süresine en çok etki eden parametrenin vaks miktarı olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca, biyo-bazlı HMA'nın Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC) ve çekme testi karakterizasyon analizleri yapılmış ve standart numune ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sürdürülebilirlik, Yeşil Kimya, Biyo-bazlı Sıcak Eriyik Yapıştırıcı, Box-Behnken Deneysel Tasarımı, Cevap Yüzey Metodu (RSM).

SUMMARY

The concept of green chemistry and sustainable development shifts the industrial and technological reliance on petroleum to renewable resources. Depletion of petroleum reserves and growing environmental concerns have induced the production of materials derived from renewable sources. Bio-based renewable materials offer a foundation for sustainable products that can compete in markets dominated by petroleum-based alternatives. This situation is also the same for hot melt adhesives (HMAs) used in packaging, binding, disposable products, and more. HMAs are solid at room temperature, become liquid when heated, and are solvent-free. The aim of this study is to develop a HMA using bio-based ingredients that fulfill the performance of conventional products. This bio-based HMA has low volatile organic compound (VOC) content, no solvents, and no drying time. It is expected to contribute to sustainability principles by eliminating the need for more energy-intensive processes. Laboratory-scale experiments replaced petroleum-based components with bio-based materials such as polymer, resin, and wax in an HMA formulation. Box-Behnken Experimental Design combined with Response Surface Methodology was used to investigate the effects of independent variables of polymer, resin, wax for viscosity, softening point, open time, and setting time on HMA. The results revealed that the polymer had the most significant impact on viscosity and setting time, wax on the softening point and open time. The developed bio-based HMA was further examined via Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry Device (DSC), and tensile testing to compare its properties with the standard product specimen.

Keywords: Sustainability, Green Chemistry, Biobased Hot Melt Adhesive, Box-Behnken Experimental Design, Response Surface Methodology (RSM).

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgi ve tecrübeleri ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem TAŞDELEN-YÜCEDAĞ' a,

Her zaman güler yüzüyle ve yardımseverliği ile çalışmalarımnda bana yardımcı olan ve değerli katkılar sağlayan Arş. Gör. Züleyha SARAÇ' a,

Çalışmalarımı yürütme imkânı veren Orgachem Kimya'ya ve desteklerini her zaman hissettiğim Orgachem Kimya Kalite Kontrol & Analiz departmanındaki tüm ekip arkadaşlarıma ve yöneticim Simge CAN' a,

Bilgi ve tecrübesinden her zaman yararlandığım ve desteklerini hissettiğim Sayın Dr. Ali ÖNEN' e,

Beni yetiştirip bugünlere getiren ve manevi olarak her zaman yanımda olan anneme ve babama ve de sevgili kız kardeşime en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
2. TEORİK BÖLÜM	3
2.1. Sıcak Eriyik Yapıştırıcılar	3
2.2. Sürdürülebilirlik Kavramı	8
2.3. Biyo-bazlı Sıcak Eriyik Yapıştırıcıların Geliştirilmesi için Kullanılan	9
Malzemeler	
2.3.1. PLA (Polilaktik Asit)	9
2.3.1.1. PLA'nın Üretim Yöntemleri	10
2.3.1.2. PLA'nın Farklı Sektörlerde Kullanımı	11
2.3.2. Rosin Ester Reçineleri	12
2.3.2.1. Rosin Esterlerin Yapıları	12
2.3.3. Soya Yağı Bazlı Vaks	13
2.3.4. Etilen Vinil Asetat (EVA)	15
2.3.5. Fischer-Tropsch Vaks	16
2.3.6. Hidrokarbon Reçineler	16
2.4. Deney Tasarımı	16
2.5. Sıcak Eriyik Yapıştırıcılarda Biyo-bazlı Malzemelerin Kullanımı ile	20
İlgili Daha Önce Yapılan Çalışmalar	
3. MALZEME VE YÖNTEM	22
3.1. Malzemeler	22
3.2. Karışımların Hazırlanması	22

3.2.1. Isıtıcı Plakada Sıcak Eriyik Yapıştırıcı Hazırlanması	22
3.3. Box-Behnken Yöntemiyle Biyo-bazlı HMA tasarlanması	25
3.4. Ölçümler	26
3.4.1. Viskozite Tayini	26
3.4.2. Yumuşama Noktası Tayini	27
3.4.3. Açık Zaman ve Sabitleme Zamanı Analizleri	27
3.5. Karakterizasyon	28
3.5.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR-ATR)	28
3.5.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC)	28
3.5.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)	29
3.5.4. Çekme Testi Analizi	30
3.5.5. Isıl Yaşlandırma Analizi	31
3.5.6. Faz Uyumu Testi (Kompabilite Testi)	31
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	32
4.1. Çalışma Parametrelerinin Belirlenmesi	32
4.2. Optimum Oranların Belirlenmesi	33
4.3. Parametrelerin Etki Değerlerinin Belirlenmesi	33
4.4. Varyans Analizi	40
4.5. Doğrulama Deneyi	45
4.5.1. Doğrulama Denklemleri	45
4.6. Cevap Yüzey ve Kontür Grafikleri	47
4.7. HMA'nın Karakterizasyonu	52
4.7.1. FTIR Analizi	52
4.7.2. DSC Analizi	53
4.7.3. TGA Analizi	55
4.7.4. Çekme Testi	57
4.7.5. Isıl Yaşlandırma	58
4.7.6. Faz Uyumu	59
5. SONUÇLAR	60
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	68
EKLER	70

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
F	: Fisher-Snedecor Dağılımı
P	: Alfa Seviyesi
R ²	: Determinasyon Katsayısı
T _c	: Kristalizasyon Sıcaklığı
T _g	: Camı Geçiş Sıcaklığı
T _m	: Erime Sıcaklığı
ANOVA	: Varyans Analizi
CAB	: Selüloz Asetat Bütirat
CaOx	: Kalsiyum Okzalat
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı
EVA	: Etilen Vinil Asetat
FHSO	: Hidrojenize Soya Yağı
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HMA	: Sıcak Eriyik Yapıştırıcı
KOH	: Potasyum Hidroksit
MFI	: Melt Flow Index (g/10 min)
PCL	: Poli kaprolaktam
PDLA	: Poli D-Laktik
PLA	: Polilaktik Asit
PLLA	: Poli L-Laktik
SBS	: Stiren-Bütadien-Stiren
s.d.	: Serbestlik Derecesi
SIS	: Stiren-İsopren
SS	: Kareler Toplamı
TAG	: Triaçilgliserol
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TOR	: Tali Yağı Reçinesi
VAc	: Vinil Asetat
VOC	: Uçucu Organik Bileşik

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Sıcak eriyik yapıştırıcıların çalışma mekanizması.	3
2.2: Farklı formlarda sıcak eriyik yapıştırıcı çeşitleri.	4
2.3: Tipik HMA bileşenleri.	5
2.4: Laktik asit enantiyomerlerinin kimyasal gösterimi.	10
2.5: PLA'nın doğrudan polimerizasyonu.	11
2.6: Vaks örneği.	14
2.7: Etilen vinil asetatın molekül yapısı.	16
3.1: Sıcak eriyik yapıştırıcıların ısıtıcılı plaka içerisinde hazırlanması.	23
3.2: Sıcak eriyik yapıştırıcı karışımının hazırlandığı ısıtıcılı plaka görseli.	24
3.3: Isıtıcı plaka içerisinde metal kaplarda hazırlanmış hma karışımı.	24
3.4: Viskozite tayin cihazı.	26
3.5: Yumuşama noktası tayin cihazı.	27
3.6: Açık zaman ve sabitlenme zamanı çalışma prensibi.	28
3.7: DSC termogramı	31
3.8: Çekme testi analizi.	30
3.9: Etüvde gerçekleştirilen ısıtma yaşlandırma analizi.	31
4.1: 150 °C'de ölçüm alınan viskozite değerleri için değişkenlerin etkisi.	34
4.2: 150 °C'de ölçüm alınan viskozite değerleri için pareto tablosu.	34
4.3: 170 °C'de ölçüm alınan viskozite değerleri için değişkenlerin etkisi.	35
4.4: 170 °C'de ölçüm alınan viskozite değerleri için pareto tablosu.	35
4.5: Değişkenlerin yumuşama noktası değerlerine etkisi.	36
4.6: Yumuşama noktası değerleri için pareto tablosu.	37
4.7: Değişkenlerin açık zaman değerlerine etkisi.	38
4.8: Açık zaman değerleri için pareto tablosu.	38
4.9: Değişkenlerin sabitlenme zamanı değerlerine etkisi.	39
4.10: Sabitlenme zamanı değerleri için pareto tablosu.	40
4.11: 150 °C sıcaklığındaki viskozite değerleri için değişkenlerin cevap yüzey metodu ve kontür grafikleri.	49
4.12: 170 °C sıcaklığındaki viskozite değerleri için değişkenlerin cevap	50

yüzey metodu ve kontür grafikleri.	
4.13: Yumuşama noktası değerleri için değişkenlerin cevap yüzey metodu ve kontür grafikleri.	51
4.14: Açık zaman değerleri için değişkenlerin cevap yüzey metodu ve kontür grafikleri.	52
4.15: Sabitlenme zamanı değerleri için değişkenlerin cevap yüzey metodu ve kontür grafikleri.	53
4.16: Standart HMA ve biyo-HMA'ya ait FTIR spektrum grafiği.	53
4.17: Standart HMA ve biyo-HMA için DSC termogram grafikleri.	55
4.18: Biyo-bazlı HMA için TGA eğrileri	56
4.19: Standart HMA için TGA eğrileri.	57
4.20: 150 °C, etüvde t=3 gün=72 s bekletilen numunelerin son hali.	59
4.21: Faz uyumu testi örneği.	59

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Deneysel tasarım tablosu.	25
3.2: Deneysel tasarımda değişken seviyeleri.	26
4.1: Anderson-Darling Normal Dağılım Testi Uygulaması.	32
4.2: Varyans analizine göre determinasyon katsayıları (R^2).	40
4.3: Viskozite (150 °C) analiz değerleri için varyans analizi	41
4.4: Viskozite (170 °C) analiz değerleri için varyans analizi.	42
4.5: Yumuşama noktası analiz değerleri için varyans analizi	43
4.6: Açık zaman değerleri için varyans analizi.	44
4.7: Sabitlenme zamanı değerleri için varyans analizi.	45
4.8: 150 °C viskozite değerleri için sapma miktarı	46
4.9: 170 °C viskozite değerleri için sapma miktarı	46
4.10: Yumuşama noktası değerleri için sapma miktarı	47
4.11: Açık zaman değerleri için sapma miktarı	47
4.12: Sabitlenme zamanı değerleri için sapma miktarı	47
4.13: Çekme Testi Analizi.	58

1. GİRİŞ

Ekonomik İş birliği ve Kalkınma Örgütü'ne (OECD) göre “endüstriyel sürdürülebilirlik”, kirlilik seviyelerini ve kaynak tüketimini azaltmak için sürekli yenilik, iyileştirme ve temiz teknolojilerin kullanılması olarak tanımlanmaktadır. Pratik anlamda, endüstriyel sürdürülebilirlik, daha az malzeme ve enerji kullanmak, yenilenebilir kaynakları girdi olarak en üst düzeye çıkarmaktır. Bunun yanında ürün üretimi ve kullanımı sırasında kirletici veya zararlı atık oluşumunu en aza indirmek ve geri dönüştürülebilir veya biyolojik olarak parçalanabilir ürünler üretmek için teknolojilerin ve bilgi birikiminin kullanılması anlamına gelir [1].

Kimya ve proses endüstrileri, inşaat, ulaşım ve sağlık gibi değer zincirindeki diğer pek çok sektörün yüksek kaliteli ürün ve hizmetler sunmasını sağladığından, endüstriyel sürdürülebilirliğin sağlanması için mücadele etmekte ve sektörü yönlendirmektedir. Kimya endüstrisi, tüketici pazarına temiz, güvenli ve ekonomik üretim süreçleriyle üretilmesi, kullanılması ve geri dönüştürülmesi gereken çok sayıda malzemeler yaratır. Bu süreçler, yalnızca yenilenebilir ve geri dönüştürülebilir hammadde kullanma nihai hedefi ile minimum kaynak kullanmalıdır [2].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

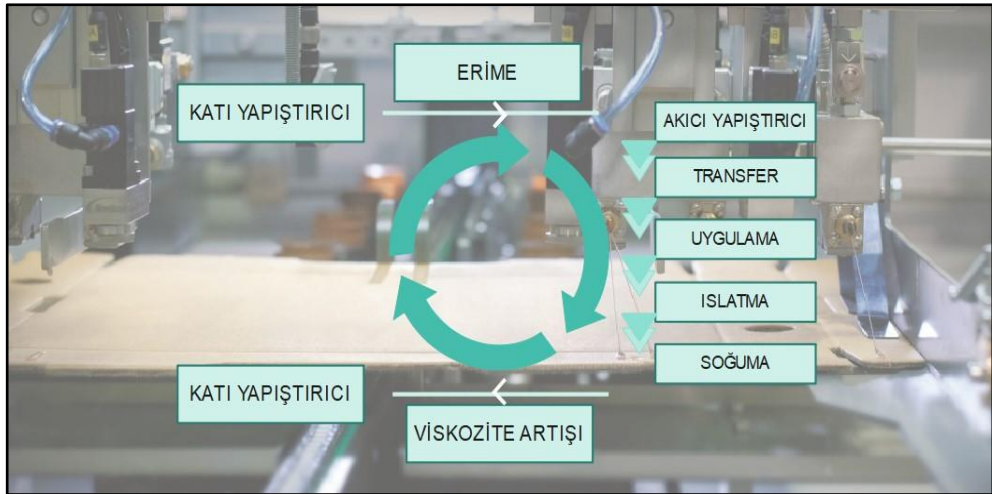
Son yıllarda, kimya endüstrisinde süreçlerin ve ürünlerin sürdürülebilirliğini iyileştirme yönünde artan bir eğilim olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, Kimya endüstrisindeki üretici ve tüketicilerin çevre bilincinin artmasıdır. Ayrıca üreticilerin petrol bazlı hammaddeleri kullanmak yerine biyo-bazlı hammaddelere taleplerinin arttığı bilinmektedir. Sıcak eriyik yapıştırıcılar (HMA'lar) üç bileşenden oluşmaktadır. Ana bileşenler, polimer, yapışkanlaştırıcı ve vakstır. HMA sistemleri çözücü içermez ve susuzdur, bu nedenle nakliye ve depolama kolaylığı sağlamaktadır [3]. Mevcut HMA'lar çoğunlukla sentetiktir. Tüm endüstrilerde yenilenebilir ham maddelere artan bir ilgi var olduğu gibi yapıştırıcı endüstrisi bu alana dahil olmaktadır. Çoğunlukla bitki bazlı yeni alternatif malzemeler sürekli olarak araştırılmaktadır [4]. Sıcak eriyik yapıştırıcınının (Hotmelt Adhesive) "biyo-bazlı sıcak eriyik yapıştırıcı" olarak etiketlenmesi için, EN 16785-1' standardına göre belirli bir oranda biyo-bazlı bileşen içermesi gerekmektedir. Kullanılan biyo-bazlı bileşenlerin türüne ve yüzdesine bağlı olarak, biyo-bazlı bir içerik elde edilebilmektedir. Bu tez çalışması kapsamında biyo-

bazlı içerikler kullanılarak sıcak eriyik yapıştırıcı geliştirilmesi ve petrol bazlı hammaddelerle hazırlanan nihai ürünlerin performanslarına eşdeğer bir ürünün elde edilmesi hedeflenmiştir.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1. Sıcak Eriyik Yapıştırıcılar

Sıcak eriyik yapıştırıcılar (HMA'lar) oda sıcaklığında katı halde bulunan ve yüksek sıcaklıklarda düşük viskoziteli bir sıvı oluşturan çözücü içermeyen termoplastik malzemelerdir. Soğuduktan sonra katılarak yapışkan bir bağ oluştururlar [4]. Soğuma süresi, esas olarak yapıştırıcının kalınlığından ve yapıştırıcının yapıştırıldığı alt tabakaların özelliklerinden etkilenir [5]. HMA'lar genellikle 79,4 °C veya daha yüksek sıcaklığa kadar katıdır, daha sonra kolayca uygulanan ve yapıştırılacak alt tabakayı ıslatabilen düşük viskoziteli bir sıvı olarak erir ve ardından soğutulmuş hızlı bir şekilde sertleşir [4]. HMA'lar organik bir çözücü veya su gibi bir taşıyıcı sıvı gerektirmez, bu da bir alt tabakaya uygulandıktan sonra sıvı yapışkan tabakanın kurutulması ihtiyacını ortadan kaldırır. Kurutma adımının ortadan kaldırılması çözücü kullanımını azaltır, üretim hattı hızlarını artırır ve nakliye maliyetlerini düşürür. HMA'lar ambalaj, otomotiv ve baskı gibi çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır [5], [6]. Şekil 2.1.'de HMA'ların çalışma mekanizmaları anlatılmıştır. Buna göre; yeterli ısıyı alarak eriyik hale gelen yapıştırıcı, yüzeye uygulama yapıldıktan sonra soğuyarak tekrar katı hale geçmektedir.



Şekil 2.1: Sıcak eriyik yapıştırıcıların çalışma mekanizması.

HMA'lar genellikle kullanım kolaylığı ve hızı açısından olumlu özellikler gösterir. Fakat düşük ısı direnci ve uzun süreli yük altında yapılarının bozulması en

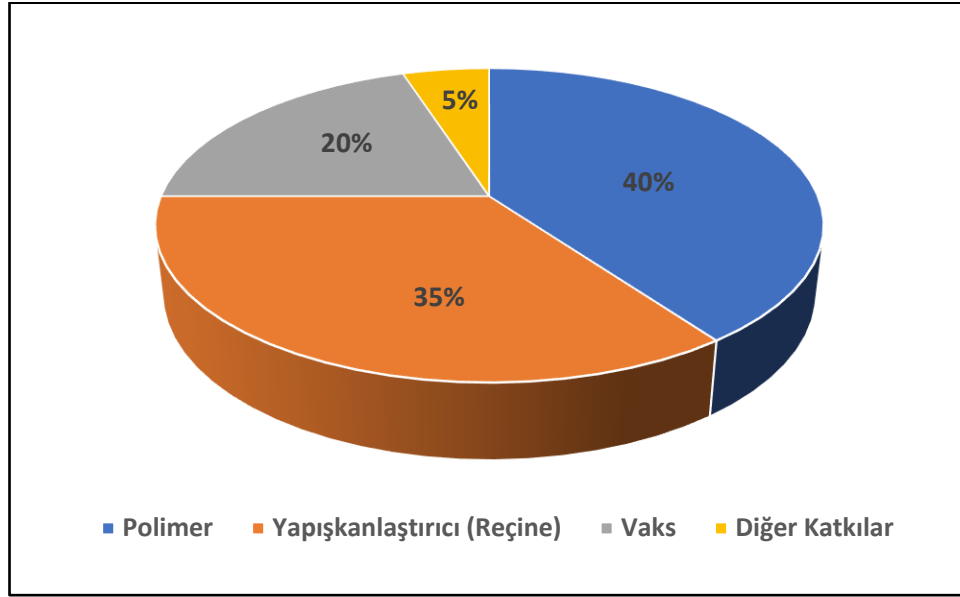
çok dikkat çeken dezavantajlarıdır. Bu nedenle öncelikle ambalajlama sektörü için tavsiye edilirler. HMA'larda alt kategoriler vardır; basınca duyarlı ve reaktif HMA'lar (kürleşen HMA'lar)'dır. Basınca duyarlı HMA'lar oda sıcaklığında kalıcı olarak yapışkandır ancak doğaları gereği termoplastiktirler ve bu nedenle daha iyi kalıplanmaları için ısıtılabilirler. Reaktif HMA'lar, örneğin çapraz bağlı bir poliüretan ağı oluşturmak için ahşabın su içeriğiyle reaksiyona giren poliüretan prepolimerlerdir. Bu da çoğu HMA gibi termoplastik yerine termoset yapıştırıcı olmalarına yol açar. Reaktif HMA'lar geleneksel HMA'lara göre daha yüksek sıcaklık ve nem direncine ve daha yüksek mukavemete sahiptir, ancak daha pahalıdır ve daha yüksek kürlenme sürelerine sahiptirler. HMA'ların iki farklı ve önemli parametresi vardır: açık zaman (open time) ve sabitleme zamanıdır (setting time). Açık zaman süresi, yapıştırıcı miktarının ayarlanarak bir yüzeye uygulanması arasında geçen ve kabul edilebilir bir bağ oluşturan maksimum süredir. Sabitleme süresi, yeterli bağlanma mukavemeti elde etmek için ikinci alt tabakanın uygulanmasından sonra beklenmesi gereken minimum süre olarak tanımlanır. Her iki süre de genellikle saniyeler aralığındadır, ancak basınca duyarlı HMA'lar için açık zaman süresi neredeyse sonsuz olabilir. Dar molekül ağırlık dağılımı da eriyik esnekliğini en aza indirdiği için HMA'lar için oldukça kritik bir parametredir. Bu elastikiyet, yapıştırıcı kullanıldığında uzun ince kuyruklar (fiber) şeklinde ortaya çıkabilen zayıf uygulama modellerine yol açar [4]. Şekil 2.2'de farklı boyut ve formlarda olan sıcak eriyik yapıştırıcılar görülmektedir.



Şekil 2.2: Farklı formlarda sıcak eriyik yapıştırıcı çeşitleri.

HMA formülasyonları temel olarak üç ana bileşenden oluşmaktadır: (i) genellikle yapıştırıcı kütlesinin büyük kısmını oluşturan ve mekanik özellikleri (kohezif mukavemet ve tokluk), fiziksel özellikleri (esneklik), reolojisi (viskozite) ve

yapıştırıcı mukavemetini büyük ölçüde etkileyen termoplastik polimerler (ağırlıkça ~%40-50); (ii) viskoziteyi düşürme, malzemenin ıslanmasını ve yapışmasını iyileştirme işlevi gören ve aynı zamanda termoplastik polimer için katı seyreltici görevi gören düşük molekül ağırlıklı, yüksek camsı geçiş sıcaklığı (T_g) bileşenleri olan reçine yapışkanlaştırıcılar (ağırlıkça ~%25-35); ve (iii) viskoziteyi düşürmek, ısı direncini artırmak ve daha hızlı bir kürleşme sağlamak için mumlar (ağırlıkça %0-20). Şekil 2.3.'de tipik bir HMA'nın içeriği gösterilmiştir [4], [5], [7].



Şekil 2.3: Tipik HMA bileşenleri.

Polimerin molekül ağırlığı HMA'nın özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Daha yüksek ortalama molekül ağırlığı, daha yüksek viskozite ve dolayısıyla daha kötü ıslatma, ancak daha iyi ısı direnci ve kohezyon anlamına gelir [4]. Molekül ağırlığı dağılımı malzemenin işlenmesini etkiler, çünkü geniş dağılım yapıştırıcı damlasının ucundan gelen tellere veya ince filamentlere neden olabilir. Bunlar ekipmanı yavaş yavaş bozacağı için istenmez. Yapıştırıcının işlenmesinin temiz olması için, yapıştırıcı daha çok sıvı gibi ve daha az kauçuk gibi davranmalıdır ve bu dar molekül ağırlığı dağılımı ile gerçekleştirilir [5].

HMA'larda Poli(etilen-ko-vinil asetat) (EVA), poliolefinler, polyesterler, polistiren, poliamidler ve diğerleri gibi çok çeşitli termoplastik polimerler kullanılmaktadır. EVA blok kopolimerleri HMA formülasyonlarında yaklaşık %43'lük bir payla en yaygın kullanılan polimerlerdir çünkü yüksek sıcaklıklarda etkili ısı yalıtımı sağlar ve mevcut viskoziteyi sabit tutmada yarar sağlarlar [4]. Ancak EVA

blok kopolimerlerinin kullanımı, asetik asit salınımı nedeniyle uygulama ekipmanının korozyona uğramasına ve düşük termal kararlılıkları sebebiyle, kolayca karbonlaşabildikleri için, ekipman filtrelerinin ve nozüllerin tıkanmasına neden olur. Bu faktörler genel proses maliyetinin artmasına yol açar. Bu nedenle, HMA formülasyonlarında EVA kopolimerlerinin yerini alabilecek alternatif termoplastik polimerler araştırılmaktadır [5].

Günümüzde HMA'larda kullanılan biyopolimerler temel olarak soya, nişasta, polilaktid ve poliamid bazlıdır. Bununla birlikte, tipik olarak yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyopolimerler elastomerik karakterden yoksundur. Sonuç olarak, bu biyopolimerler daha fazla esneklik elde etmek için sertleştirici maddeler veya plastikleştiriciler gerektirir [4], [8].

Modifiye edilmiş nişasta, HMA'lar için bir biyopolimerler olarak umut vaat etmektedir. Nişasta bazlı yapıştırıcılar, nişastanın selüloza benzerliği ve hidrojen bağları oluşturabilme yeteneği ile kâğıt ve ahşaba iyi yapışırlar. Geleneksel nişasta yapıştırıcıları termoplastik değildir ve nişastanın suya ve küflenmeye karşı direnci zayıftır, ancak bu sorunları kimyasal değişikliklerle aşmak için araştırmalar yapılmaktadır. Olası yollardan biri, VTT Biyoteknik araştırma firması tarafından patenti alınan nişasta türevleri ve alkanoller arasındaki transglükosilasyon reaksiyonudur [4].

Glikoz birimlerinden oluşan bir polimer olan selüloz, bitki hücrelerinin hücre duvarında bulunan son derece yaygın bir malzemedir. Hidroksil gruplarının sayısı nedeniyle, selüloz molekülleri birbirleri arasında hidrojen bağları oluşturma eğilimindedir. Bu durum, en yaygın çözücülerde çözünmeyen kristal yapılara yol açar. Bununla birlikte, selülozun esterleştirilmesi ve eterleştirilmesi ile çözülebilen bileşikler elde edilebilir. Bu türevlerden bazıları termoplastiktir ve plastik ve HMA'larda kullanılmaktadır. Örneğin, Selüloz asetat bütirat'ın (CAB) HMA'larda ve ayrıca çözücü bazlı yapıştırıcılarda kullanılabilir olduğu bildirilmiştir [4], [8], [9].

Alifatik poliesterler, güçlü mekanik özelliklere sahip oldukları, ancak hidroliz yoluyla bozunmaya yatkın olmaları sebebiyle geri dönüşümleri kolaydır. Buna örnek olarak Polilaktikasit (PLA) verilebilir. PLA'nın monomeri olan laktik asit, fermantasyon yoluyla ya da kimyasal sentez yoluyla üretilir. Laktik asit kiral bir moleküldür ve fermantasyon sonucunda seçici olarak izomerlerden birini üretirken, kimyasal sentez her ikisinin de karışımını üretir. Poli(L-laktik) (PLLA) ve poli(D-laktid) (PDLA), tüm monomerlerin aynı taktikselliğe sahip olduğu izotaktik

polimerlerdir ve poli(D,L-laktid)(PDLLA) her iki monomer türünden oluşur. Kiralite kimyasal özellikleri etkilemez, ancak biyolojik sistemlerin molekülü nasıl ele aldığını etkileyebilir [4], [10].

Lignin, yapıştırıcı formülasyonlarında en çok araştırılan doğal hammaddelerden biridir, özellikle ahşap yapıştırıcıları alanında önem arz etmektedir. Lignin, bitkilerde bol miktarda bulunan büyük çapraz bağlı fenolik polimerler içerisinde, selülozdan sonra ikinci sırada yer alan bir sınıftır. Ligninler farklı kompleks maddelerin büyük bir varyasyonudur. Lignin, bol bulunması ve ucuz fiyatı sebebi ile ilgi çekici bir malzemedir. Çoğunlukla odunun hamurlaştırılmasında bir yan ürün olarak ortaya çıkar. Uluslararası Lignin Enstitüsü üretimin yılda 40 ila 50 milyon ton arasında olduğunu varsaymaktadır fakat bu çoğunlukla ticarileştirilmemiş atık üründür. Endüstriyel olarak kullanılabilir lignosülfonatlar ve kraft ligninler sırasıyla yılda 500.000 ton ve 100.000 ton üretilmektedir [4].

Yapıştırıcılar gibi biyolojik olarak parçalanabilen ve yenilenebilir ürünler kullanarak HMA üretimini dünyanın mevcut ekonomik ve çevresel durumuna uyarlamak akıllıca ve sürdürülebilir bir girişimdir. Reçine (kolofon), reçine esterleri ve politerpenler gibi doğal yapışkanlaştırıcılar, C5 alifatik hidrokarbon reçineleri, C9 aromatik hidrokarbon reçineleri, sikloalifatik hidrokarbonlar gibi geleneksel petrol bazlı yapışkanlaştırıcılara kıyasla uygun maliyetli ve çevre dostu alternatiflerdir. Bu reçinelerin, HMA içerisindeki polimerle uyumu, HMA'nın performansına etki eden bir durum olarak ortaya çıkmaktadır [5], [11].

Vakslar ve yapışkanlaştırıcılar biyo-bazlı sıcak yapıştırıcı formülasyonlarında en çok kullanılan bileşenlerdir. Bunun başlıca nedeni biyo-bazlı vaks ve yapışkanlaştırıcı bileşenlerin uzun yıllardır mevcut olması ve özelliklerine göre kullanımlarının belirlenebilmiş olmasıdır [12]. Reçine esterleri ve politerpenler gibi bazı yenilenebilir yapışkanlaştırıcılar halihazırda kullanılmaktadır. Daha yaygın malzemeler ise çam sakızı (tali) yağı reçinesi ve sentetik hidrokarbon reçinesi türevleridir. Yapıştırıcının rolü, yapıştırıcıdaki diğer bileşenler için katı bir çözücü olarak hareket etmektir. Düşük molekül ağırlıklı reçineler diğer bileşenlerle karışım entropisini artırarak daha güçlü bir çözme gücü sağlar [4].

Vakslar genellikle sıcak eriyik formülasyonlarında yüzey gerilimini düşürmek ve eriyik viskozitesini azaltmak için kullanılır [12]. Vakslar HMA'nın viskozitesini düşürür ve akışını iyileştirerek uygulanmasını kolaylaştırır. Bazen su direncini artırmak için de kullanılırlar [4]. Geleneksel sıcak eriyik yapıştırıcılarda parafin ve

mikrokristalin mum gibi petrol türevi mumlar kullanılmaktadır [12]. Sentez gazından üretilen Fischer-Tropsch vaksları da yaygın olarak kullanılmaktadır [4]. Mikrokristalin vakslar gibi bazı vakslar da yük altında deformasyona direnç gösteren kristalitler oluşturarak sıcak eriyiği güçlendirir. Bunlar nispeten yüksek derecede sürünme mukavemeti gerektiren formülasyonlarda kullanılır. Çeşitli niteliklerdeki doğal yenilenebilir vakslar, birçok ülkede yabani olarak yetişen yapraklar, saplar, meyveler ve otlar üzerinde kaplama olarak bulunur. Balmumu, nemin buharlaşmasını azaltmak için kaplamanın doğa tarafından sağlandığı yerlerdeki bitkiler tarafından yüksek miktarda üretilmektedir [4], [12], [13].

Antioksidanlar, diğer bileşenlerin yanı sıra ısı etkisiyle bağların kırılmasıyla polimerden oluşabilen serbest radikallerden korumak için genellikle yapıştırıcılara eklenir. Serbest radikal giderici antioksidanların ana gruplarından biri, elektron rezonansı nedeniyle kararlı radikaller oluşturan engellenmiş fenollerdir. HMA üretiminde, özelliklerinde değişiklik olmamasını sağlamak için tüm bileşenleri (polimer, reçine, vaks) kararlı hale getirmek için antioksidanların kullanılması yaygındır. Özellikle yapışkan reçineler termooksidatif bozulmaya karşı hassastır. Antioksidanlar genellikle HMA'nın toplam kütlelerinin %0,2-0,5'ini oluşturur [12], [14].

2.2. Sürdürülebilirlik Kavramı

Yeşil kimya kavramı ve sürdürülebilir kalkınma politikası, sanayi ve teknoloji alanında hammadde kullanımlarının, petrol türevli malzemelerden yenilenebilir kaynaklara geçmesi için öncülük yapmaktadır. Son birkaç yıldır bir dizi uygulama için çevre dostu, yeşil ve sürdürülebilir malzemelere dikkat çekilmektedir. Gerçekten de hızla azalan küresel petrol kaynakları ve küresel çevre sorunlarına ilişkin farkındalık, yenilenebilir kaynaklara dayalı malzemelere geçişi teşvik etmiştir. Bu bağlamda, biyo-bazlı yenilenebilir malzemeler, şu anda yalnızca petrol bazlı hammaddelere dayalı ürünlerin hâkim olduğu pazarları ele geçirebilecek ve rekabet edebilecek çeşitli ekoverimli, sürdürülebilir ürünler için temel oluşturabilir [1].

Yenilenebilir hammaddeler, kısa süreli yenilenme döngüsü sayesinde endüstrilerde işleme avantajı sağlayarak sürekli akışlı üretime katkı sağlamaktadır. Ayrıca, kimyasal hammaddeler yerine doğal hammaddeler kullanılarak üretim maliyeti azaltılabilir [1].

Son yıllarda, petrokimyasal kökenli polimerlerin doğal polimerlerle değiştirilmesi büyük ilgi görmektedir. Buradaki amaç, fosil yakıt bazlı kimyasalların tüketimini azaltmak ve dolayısıyla çevre üzerindeki potansiyel olumsuz etkileri önlemek ve kaynak yeterliliğini artırmaktır. Bu durum, ambalajlama, ciltleme, ürün montajı, kutu ve karton ısı yapıştırma, tek kullanımlık ürünler, pullar ve zarflarda kullanılan sıcak HMA'lar için de geçerli olmaktadır [1].

Tamamı biyo-bazlı HMA geliştirmek için öncelikle üç ana bileşenin yerini alabilecek biyo-bazlı malzemeler bulabilmek ve sonrasında bu malzemelerin kullanımını için yeni bir formülasyon geliştirmek gerekmektedir. Ancak bu pek mümkün görünmemiştir çünkü üç ana bileşenin HMA'da birlikte formüle edilmesi halinde uyumluluk, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve geri dönüştürülebilirlikle ilgili çeşitli sorunlar ortaya çıkacağı öngörülmektedir. Bunun yerine, başlangıç aşamasında uygulanabilir bir strateji olarak, önce formülasyondaki petrol bazlı bileşenlerden birini değiştirmek ve ardından diğer bileşenleri değiştirmeye çalışmaktır. Bu stratejiye dayanarak, polimerler veya yapışkanlar gibi ana petrol bazlı bileşenlerin yerine biyo-bazlı yeşil malzemelerin kullanımının araştırılmasına başlanmıştır [15].

2.3. Biyo-bazlı Sıcak Eriyik Yapıştırıcıların Geliştirilmesi için Kullanılan Malzemeler

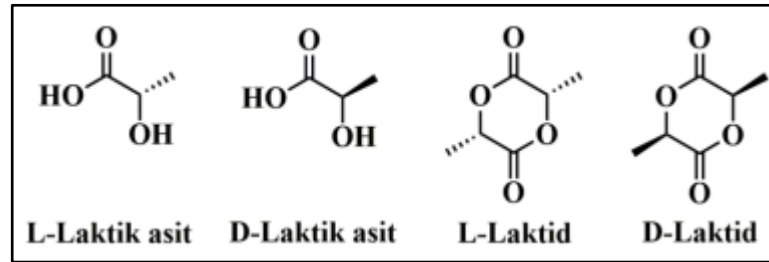
2.3.1. PLA (Polilaktik Asit)

Petrolden yapılan plastik, dayanıklı, işlenebilir ve ekonomik olarak verimli olduğu için uzun süredir çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır. 2020 yılında toplam plastik üretim miktarı 367 milyon metrik tondur. Bununla birlikte, parçalanma zorluğu, yenilenemeyen hammadde, karalarda ve okyanusta beyaz kirlilik gibi dezavantajları, daha fazla kullanılmasına ilişkin endişeleri artırmıştır. Son yıllarda çevre bilincinin daha da gelişmesiyle birlikte, insanlar biyosferin daha fazla zarar görmesini önlemek için plastik kullanımının yerine alternatif bir yöntem bulmaya başlamışlardır. Doğal biyokütleden elde edilen sürdürülebilir polimerler, geleneksel plastiğin yerine geçebilecek alternatifler olarak görülmektedir [16].

Polilaktik asit (PLA), sektörde ticari olarak kullanılacak yenilenebilir malzemeler arasında en yüksek potansiyeli olan polimerdir [12]. PLA'yı yeşil bir plastik yapan biyo-bazlı bir yaşam döngüsüne sahip olmasıdır. Hammadde tarımsal olarak yetiştirilebilir (örneğin mısır veya buğday) veya peynir altı suyu gibi tarımsal

atık ürünlerden üretilebilir ve sonunda çevreye zararsız olan hidroliz ve metabolizasyon yoluyla su ve karbondioksite dönüşür [12], [16]. Biyomedikal cihazlar ve kısa süreli paketleme gibi geleneksel petrol bazlı polimerlerin kullanıldığı birçok alanda halihazırda kullanılmaya başlanmıştır. PLA, geleneksel polimerlerin üretiminde kullanılan %65 daha az enerji kullanır ve ayrıca %68 daha az sera gazı üretir. Biyolojik olarak üretilen laktik asit maliyetlerindeki düşüşle birlikte proses teknolojisindeki büyük atılımlar, PLA'nın makul bir maliyetle ticari ölçekte piyasaya sürülmesine yol açmıştır. PLA içeren sıcak eriyik yapıştırıcıların, sıcak halde yüzeye yapışma performansının yüksek olması, açık zaman süresinin uzun olması ve sabitleme süresinin orta seviyede olması gibi özellikleri sebebiyle, gıda ambalajlarının ısıyla yapıştırılmasında yüksek performans göstereceği iddia edilmektedir. Ayrıca yüksek sıcak yapışma mukavemetine sahiptir ve yüksek hat hızlarında iyi sızdırmazlık sağlar [12]. Nano dolgu maddeleri ile PLA, otomobillerde ve elektronikte yer alacak şekilde geliştirilmiştir [16].

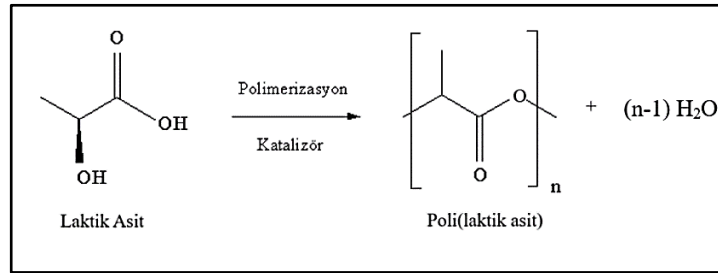
2.3.1.1. PLA'nın Üretim Yöntemleri



Şekil 2.4: Laktik asit enantiyomerlerinin kimyasal gösterimi.

PLA, mısır, şeker kamışı ve patatesin fermantasyonu yoluyla elde edilen laktik asitten yapılır. Laktik asitin çeşitli enantiyomerleri Şekil 2.4.'te gösterilmektedir [17]. Laktik asit üretmek için bakteriyel fermantasyon ve kimyasal sentez olmak üzere iki yöntem vardır. Genel olarak, bakteriyel fermantasyon ekonomik açıdan daha verimli ve daha iyi bir üretim kapasitesine sahip olduğu için daha çok tercih edilmektedir. Bakteriyel fermantasyon, kullanılan bakterilere göre iki kategoride sınıflandırılabilir: heterofermentatif ve homofermentatif yöntemlerdir. Heterofermentatif yöntemde laktobasiller (LA üreten bakteri), glikozu LA ile birlikte etanol, CO₂ veya asetik asit içinde katabolize ederler. Bu sebeple daha yüksek safsızlıkta elde edilirler. Öte yandan, homofermentatif yöntemde daha az yan ürün vardır, bu nedenle daha yüksek saflıkta

laktik asit üretilir. Bu nedenle, homofermentatif bakteriyel fermantasyon yöntemi endüstriler tarafından tercih edilmektedir. Kimyasal sentez yöntemlerinde, laktik asitten PLA üretmek için üç ana sentetik strateji mevcuttur. İlk yöntem direkt yoğunlaşma reaksiyonudur. Bu yöntemde önce su uzaklaştırılarak oligomerler üretilir ve ardından zincir bağlayıcı maddeler ve yardımcı maddeler kullanılarak düşük molekül ağırlıklı PLA'dan yüksek molekül ağırlığına sahip polimer elde edilir. İkinci yönteme azeotropik dehidrasyon yoğunlaşması denir. Bu yöntemde bağlayıcı ajanlara veya yardımcı maddelere ihtiyaç yoktur, ancak işlem için katalizör ve difenil ester gereklidir. Bu doğrudan bir yoğunlaştırma reaksiyonudur ve üretilen su azeotropik damıtma yoluyla azaltılır. Son olarak, PLA'nın çoğu üçüncü yöntem olan laktid polimerizasyonu ile üretilir. Doğrudan yoğunlaşmaya benzer şekilde, ilk olarak düşük molekül ağırlıklı PLA üretilir. Daha sonra siklik bir dimer olan laktide depolimerize edilir ve ardından katalizör eklenerek halka açılması polimerizasyonu ile daha yüksek molekül ağırlıklı PLA'ya dönüştürülür [16], [18]. Şekil 2.5.'de PLA'nın doğrudan polimerizasyon yöntemi ile sentezi gösterilmiştir [17].



Şekil 2.5: PLA'nın doğrudan polimerizasyonu.

2.3.1.2. PLA'nın Farklı Sektörlerde Kullanımı

Farklı özelliklerdeki ambalajlar, PLA uygulamalarının en büyük bölümünü oluşturmaktadır. Ekstrüzyon, termoform, enjeksiyon kalıplama ve diğer bazı yöntemler kullanılarak PLA, gıda ambalajı olarak işlenebilir. PLA, gerilme mukavemeti ve uzamasında iyi performans gösterdiğinden, nakliye sırasında kolayca kırılmayacaktır. Gümüş bazlı bileşikler, organik asit ve tuzlar ve bakteriyosin gibi belirli kimyasallar eklenerek, daha güvenli bir gıda paketlenme ortamı sağlamak için antimikrobiyal özelliklere sahip PLA oluşturulur. Biyo-bazlı özelliği ve biyolojik olarak parçalanabilirliği sayesinde PLA'dan yapılan ambalajlar çevreye zarar vermez ve geri dönüştürülemeyen fosil kaynakların kullanımını engeller [16], [19].

Bununla birlikte, ambalaj pazarında kullanılan nispeten yeni bir polimer olarak PLA'nın hala daha fazla iyileştirme gerektiren bazı dezavantajları vardır. İlk olarak, PLA düşük bir erime noktasına sahiptir, bu da sıcak koşullar altında bozulacağı anlamına gelir. İkinci olarak, PLA neme karşı çok hassastır ve havadaki su buharını emerek bozunabilir. Üçüncü olarak, PLA aylar ve hatta haftalar sonra kırılğan ve kolay kırılabilir hale gelir, bu da kullanım süresini kısaltır [16].

2.3.2. Rosin Ester Reçineleri

Reçine ya olduğu gibi ya da reçine esterine dönüştürülerek kullanılan yapıştırıcı endüstrisi için en eski hammaddelerden biridir. Reçine üretimi için üç tür reçine kullanılır; sakız reçinesi, odun reçinesi ve çam sakızı (tali) yağı reçinesi. Bu reçinelerin tümü çam ağacından elde edilir [20].

Sakız reçinesi, çam ağacının oleoresinidir (çam sakızı). Oleoresinin hasadı basittir, sadece ağacın periyodik olarak yaralanmasını ve sızan sıvının kaplara toplanmasını içerir.

Odun reçinesinin elde edilmesi için çam ağaçları hasat edildikten sonra kütüğün yaklaşık on yıl boyunca toprakta kalmasına izin verilir. Böylece kabuğu ve diri odunu çürüyüp reçine bakımından zengin öz odunu bırakacak şekilde soyulabilir hale gelir. Reçineli malzeme kütükten çıkarılır [20].

Tali yağı reçinesi, Kraft sülfat hamurlaştırma işleminin bir yan ürünü olan ham tali yağının (CTO) damıtılmasıyla elde edilir. CTO, esas olarak yağ asidi ve çam yağı reçinesinden oluşan %70-90 oranında asidik malzeme içerir. Tali yağı reçinesi (TOR) kristalleşme eğilimindedir ve genellikle 200-600 ppm kükürt içerir. Yüksek oranda damıtılmış TOR'dan, sakız ve odun reçinesi türevleri ile rekabet edebilecek esterler üretebilir [20].

2.3.2.1. Rosin Esterlerin Yapıları

Rosin reçineleri, hidrokarbon reçinelerinin aksine polimer değildir. Aslında, farklı moleküllerin bir karışımıdır.

Rosin molekülleri doymamışlık nedeniyle zayıf kararlılığa sahiptir. Kararlılık, kimyasal tepkime ve hidrojenasyon gibi çeşitli yöntemlerle iyileştirilebilir. Çift bağların kimyasal tepkime yoluyla yeniden düzenlenmesi kararlılığın artmasına yol

açar. Kararlılığı artırmak için bir diğer yöntem de reçine moleküllerini hidrojenize etmektir [20].

Karboksilik asit, çeşitli alkoller kullanılarak bir estere dönüştürülebilir. Alkolün molekül ağırlığı, sonraki esterin yumuşama noktasını belirler. Gliserol ve pentaeritritol en yaygın kullanılan alkollerdir. Metanol ve tri-etilenglikol daha düşük yumuşama noktalı esterler üretmek için kullanılır [20].

Saf bir reçine asidi için tipik bir asit sayısı 170 civarındadır. Gliserol ester asit değerinin yaygın olarak yirminin altında olduğu bilinmektedir. Seçilen alkol türü, reçine esterinin molekül ağırlığı ve yumuşama noktası açısından kilit önem taşır. Gliserol esterler için tipik yumuşama noktası 85 °C, pentaeritritol esterler için ise 105 °C'dir. Yumuşama noktasındaki farklılık, uyumluluklarını ve dolayısıyla yapıştırıcı performanslarını etkiler. Rosin reçineleri neredeyse tüm polimerlerle geniş bir uyumluluk aralığına sahiptir. Yapıştırıcıya soyulma ve yapışma katkısı sağlarlar, ancak genellikle kohezif mukavemeti azaltırlar [20].

2.3.3. Soya Yağı Bazlı Vaks

Parafin, vaks yapımında kullanılan en yaygın malzemelerden biridir. Ambalaj ve gıdalarda su geçirmezlik malzemesi olarak da kullanılırlar. Parafinin kullanım alanları, erime profili, sertlik, yapışkanlık, berraklık ve ısı kararlılığı gibi arzu edilen özelliklerinin bir kombinasyonu olarak belirlenir. Vaks üretimine talebin artacağı öngörülmektedir. Ancak, petrol bazlı bir madde olan parafin ürünü sürdürülebilir değildir ve kullanıldığı malzemeler geri dönüştürülebilir veya biyolojik olarak parçalanabilir değildir [21].



Şekil 2.6: Vaks örneği.

Petrol bazlı vakslar yerine bitkisel yağlar, parafin ile karşılaştırılabilir özelliklere sahip vaksların üretimi için arzu edilen bir hammadde olarak incelenmiştir [21], [22].

Parafin, ortalama 20-30 karbonlu %80-90 doğrusal zincirler içeren doymuş hidrokarbonların bir karışımıdır. Rafine parafinin özellikleri doğrusal ve dallanmış zincirlerin oranına bağlıdır. Dallanmış zincir içeriğinin yüksek olması istenmeyen yağlı yüzey ve sertlik, sürtünme direnci, erime noktası, kıvam ve berraklık gibi fiziksel özellikleri olumsuz etkileyebilir [21].

Bitkisel yağ triaçilgliserollerinin (TAG) fiziksel özellikleri, yağ açıl zincirlerinin uzunluğuna, zincirlerdeki doymamışlık miktarına ve türüne ve yağ açıl gruplarının TAG'lerin sn-pozisyonları arasındaki dağılımına bağlıdır. Bitkisel yağ bazlı vakslar tipik olarak, istenen fiziksel özellikleri elde etmek için kısmi veya tam hidrojenasyon ve interesterifikasyon gibi yağ asitlerinin bileşiminin veya yapısının değiştirilmesiyle elde edilir. Diğer kimyasal modifikasyonlar da belirli özellikleri elde etmek için açıl zincirine fonksiyonel gruplar eklemek için kullanılır. Çeşitli çalışmalarda hidroksil gruplarının, dallanmış zincirlerin ve kısa zincirli yağ asitlerinin bitkisel yağ bazlı vaksların yapışkanlığını önemli ölçüde artırdığı görülmüştür. Ancak, çok az sayıda çalışma sistematik olarak yapı-fonksiyon ilişkilerini incelemiştir. Bu modifikasyonlarda gösterilen çabalara rağmen, bitkisel yağ bazlı vakslar, istenen fiziksel özellikleri sağlamadaki sınırlamalar nedeniyle hala ticari ölçekte yaygın olarak kullanılmamaktadır. Tamamen hidrojene soya yağı (FHSO) kırılğan dokusu nedeniyle kaplamalarda tek başına kullanılması uygun değildir. Epoksidasyon, halka açılması ve esterifikasyon yoluyla yağ asil zincirine dallanmış grupların eklenmesi yapışkanlığı artırmıştır, ancak bu tür malzemeler ticari parafine kıyasla önemli ölçüde daha düşük sertlik ve erime noktasına sahiptir [21].

Heterojenlik, hidroksil grubu diğer fonksiyonel grupların miktarı kısmi açilgliseroller kullanılarak veya düzenli paketlenmeye müdahale ederek ve moleküller arası etkileşimi geliştirerek yapışkanlığı artırabilir. Literatüde, asetillenmiş FHSO'daki asetil ve hidroksil gruplarının etkileşimi ile yapışkanlığını artırdığı ancak sertliğin azaldığı görülmüştür. Vakslardaki optimum sertlik ve yapışkanlık için hidroksil grubu miktarının optimizasyonu gerekmektedir [21], [22].

Hem açık zaman süresinin hem de sabitlenme süresinin öncelikle vaks seçimine ve bir HMA sistemindeki uyumluluğuna bağlı olduğu bulunmuştur. Genel olarak, yeniden kristalleşme sıcaklığı daha yüksek olan ve bir HMA sisteminde marjinal bir uyumluluğa sahip olan vaksların daha hızlı sertleşeceği bilinmektedir [8]. Yakın

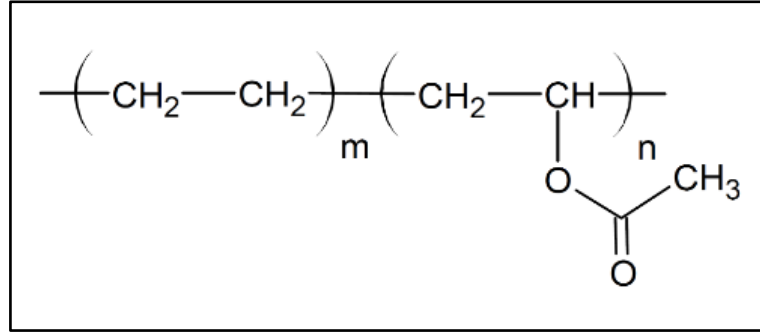
tarihli bir patent, parafin vakslar yerine N-a olefin vaksların HMA'ların açık kalma süresini önemli ölçüde artırdığını savunmuştur. Ancak uygulamada, vaksın etkisi ve diğer katkı maddeleriyle etkileşimleri son derece karmaşık olduğundan hem açık kalma süresi hem de sabitlenme süresi HMA sisteminin diğer bileşenlerinin malzeme özelliklerine de büyük ölçüde bağlıdır [15].

Biyo-bazlı vaksların, kısmen veya tamamen hidrojenlenmiş bitkisel veya bitkisel yağlardan kolayca elde edilebileceği bilinmektedir. Literatürde geleneksel bir HMA'da parafin vaksların yerine soya fasulyesi vaksının kullanımını araştırılmıştır. Çalışmada ayrıca, soya fasulyesi yağları yerine; kanola, pamuk tohumu ve palm gibi diğer bitkisel veya bitkisel yağlar ile de biyo-bazlı vaks elde edilebileceği önerilmiştir [15].

Mevcut sistem HMA üretiminde çoğunlukla Fischer-Tropsch vaksları, parafin vaksları veya mikrokristalin vakslar gibi petrol bazlı vakslar kullandığı bilinmektedir. Düşük viskoziteli bu vakslar polimer ve reçinenin yüksek viskozitesini düşürerek verimli bir karıştırma sağlamak için kullanılır. Böyle düşük bir viskozite, bu vakslar uygulandığında uygun yüzey ıslanmasını sağlayabilir. Ayrıca, yapıştırıcı formülasyonundaki bu vaksların kristallik derecesi ve yoğunlaşma noktası, HMA'nın açık kalma ve sertleşme sürelerinin yanı sıra esneklik ve uzama özelliklerini de kontrol etmektedir [3], [15].

2.3.4. Etilen Vinil Asetat (EVA)

EVA, çok çeşitli erime indekslerine (MI'ler) ve çeşitli yapıştırıcılara iyi yapışma özelliklerine sahiptir ve ucuzdur. Bu nedenle EVA kopolimeri, HMA endüstrisinde kullanılan en popüler termoplastik polimerdir. HMA'larda kullanılan genel EVA kopolimerleri ağırlıkça %18–40 vinil asetat içeriğine sahiptir ve MI'leri 2–400 g/10 min. 'dir. EVA kopolimerlerinin özellikleri esas olarak vinil asetat içerikleri ve MI değerleri ile belirlenmektedir [23]. Şekil 2.10'da etilen vinil asetatın molekül yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Etilen vinil asetatın molekül yapısı.

2.3.5. Fischer-Tropsch Vaks

Vakslar, formülasyon sürecinde ve HMA'nın performansında oldukça önemli bir rol oynar ve tipik olarak yapışkan formülasyonunun ağırlıkça %10 - 30'unu oluşturur. En sık kullanılan vakslar Fischer-Tropsch (FT) vaksları, parafin vaksları ve mikrokristalin vakslarıdır. FT vaksları, doğal gaz, kömür veya biyokütle gibi hammaddeler kullanılarak sentez gazından (hidrojen artı karbon monoksit) üretilir. FT vaksları, esasen çok az miktarda metil dalları, olefinler ve oksijenatlar içeren uzun zincirli n-alkanlardır. Ağırlıklı olarak doğrusal molekül yapılar, tümü HMA uygulamasında avantajlı olan düşük eriyik viskoziteleri, iyi termal kararlılık ve yüksek kristallik sağlamaktadır [3].

2.3.6. Hidrokarbon Reçineler

Hidrokarbon (petrol) reçineleri, ham petrolün çeşitli fraksiyonlarının polimerizasyonu ile üretilir ve bu nedenle geniş bir molekül ağırlık dağılımına sahiptir ve belirli bir kimyasal yapıları yoktur [24].

Hidrokarbon reçineleri, birincil olarak aromatik, alifatik ve dien (siklik olefin) monomerleri içerecek şekilde sınıflandırılabilir. Aromatik reçineler, yaklaşık 10°C'den 150°C'nin üzerine kadar çeşitli yumuşama noktalarında elde edilebilir ve Stiren butadien kauçuk (SBR) ve EVA elastomerleri ile iyi bir uyum sağlar ve bazıları akrilat kopolimerleri ile uyumlu olmaktadır [25].

2.4. Deney Tasarımı

Deneyler, bir sistemi ya da süreci analiz edebilmek için kullanılmaktadırlar. Yapılan her bir deney, test olarak kabul edilebilmektedir. Deneysel tasarım

yapılmasının amacı, ürünün performans özelliklerinin farklı değişkenler ile nasıl değiştiği, ya da bu değişkenlerin ürün karakteristiğini nasıl etkilediğini göstermektir. Deneysel tasarım yapılırken hataları en az seviyeye indirmek amaçlanmaktadır. Deneysel sistemde kullanılan değişkenlerin, önem derecesinin anlaşılabilmesi ve önemli olarak seçilen değişkenleri de deney sistemi için en uygun oranlarda kullanmak hedeflenmektedir. [26].

Bir deneyi istatistiksel olarak tasarlayanın amacı, minimum zaman ve kaynak harcanmasıyla maksimum miktarda ilgili bilgiyi toplamaktır. Ebrahimzadeh v.d. deney tasarımının, tatmin edici olmayan sonuçların ortaya çıkabileceği aşırı koşullar altında gerçekleştirilecek deneylerden kaçınmayı sağladığını belirtmiştir. Cevap yüzey yöntemi, sürecin ampirik bir modelini geliştiren ve optimum çalışma koşullarının daha kesin bir tahminini elde eden istatistiksel yöntemlerden biridir. Box-Behnken deney tasarımı, tasarımın merkezini çevreleyen bir kürenin yüzeyinde yer alan noktalara sahip üç seviyeli faktöriyel tasarımlara dayanan ikinci dereceden bir cevap yüzey modeli yaklaşımıdır [27], [59].

Endüstride, yeni bir ürün ya da süreç geliştirilirken deneylerden fayda sağlanır. Deneysel tasarım kavramı R.A. Fisher tarafından ilk defa bahsedilmiştir. Veri gruplarının analizi için kullanılan varyans analizi (ANOVA) tekniği de ilk defa Fisher tarafından ifade edilmiştir [26].

Varyans analizi (ANOVA), Montgomery tarafından belirtildiği gibi %95 güven aralığı dikkate alındığında faktörlerin ve/veya etkileşimlerin yanıtlar üzerindeki etkilerini belirlemek için kullanılır [60]. Faktörler arasındaki etkileşim, bir faktörün belirli bir cevap üzerindeki etkisi başka bir faktörün seviyesine bağlı olduğunda ortaya çıkar. Bir etkileşim etkisi anlamlı olduğunda, münferit faktörler birlikte yorumlanabilir. Güven aralığındaki faktörlerin ve etkileşimlerin anlamlılığının göstergesi 0,05 veya daha düşük bir P değeridir. Bu çalışmada elde edilen verileri işlemek için Minitab v.21 yazılımı kullanılmıştır [28], [29].

Model tahmininin doğruluk derecesi genellikle determinasyon katsayısı (R^2) ile değerlendirilmektedir. Determinasyon katsayısı regresyon kareler toplamının toplam kareler toplamına oranı olarak tanımlanmaktadır ve iyi tahmin yeteneğine sahip bir modelin R^2 değerinin 1'e yakın olması istenmektedir. Ancak model tahmin yeteneği sadece R^2 değeri ile değerlendirilemez, çünkü R^2 değeri modeldeki terim sayısı arttıkça istatistiksel anlamlılığa bakmaksızın artmaktadır. R^2 değeri deneydeki faktör sayısını yansıtan ayarlanmış R^2 değeri ile karşılaştırılmalıdır. Ayarlanmış R^2 değeri anlamlı

olmayan değişken sayısı arttıkça düşmektedir. R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasında büyük bir fark olması modelin anlamlı olmayan terimleri içerdiğinin göstergesidir. Tahmini ve gerçek değerler arasındaki fark terimsel olarak artık olarak ifade edilmektedir ve model uyumluluğunun değerlendirilmesinde artık değerleri önemli rol oynamaktadır. Bağımlı değişken üzerinde anlamlı etkisi olan bağımsız değişken sayısı arttıkça ayarlanmış R^2 değeri artmakta, modele anlamlı olmayan değişkenler ilave edildikçe ayarlanmış R^2 değeri düşmektedir. Yine anlamlı olup olmamasından bağımsız olarak değişken sayısı arttıkça R^2 değeri artmaktadır. Dolayısıyla anlamlı olmayan değişken sayısı arttıkça R^2 değeri ile ayarlanmış R^2 değeri arasındaki fark artmaktadır. Model uygunluğu için R^2 ve ayarlanmış R^2 değerleri arasında farkın yüksek olması istenmez [30]-[32].

Regresyon analizinde F testi kullanılır. F testi varyans analizi ile belirlenebilmektedir. Varyans analizinde kareler toplamları (SS) ve her bir kareler toplamına ait olan serbestlik derecesi (s.d.) değerleri kullanılır. Serbestlik derecesi, veriler içerisindeki bağımsız gözlem sayısıdır [33].

Serbestlik dereceleri denklem 2.1'de gösterildiği gibi elde edilmektedir.

$$n-1 = 1 + (n-2) \quad (2.1)$$

Kareler ortalaması, her bir kareler toplamının kendi serbestlik derecesine bölünmesi ile elde edilir [33].

Regresyon kareler ortalaması denklem 2.2'de gösterildiği gibi elde edilir.

$$MS (R) = SS (R) / 1 \quad (2.2)$$

Artık kareler ortalaması denklem 2.3'te gösterildiği gibi elde edilir.

$$MS (e) = SS (e) / (n-2) \quad (2.3)$$

İkinci adımda, Box-Behnken modelinin tam karesel yaklaşımını %95 güven sınırlarıyla ($\alpha=0.05$) değerlendirmek için deneysel yanıtın varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır [34]. Her bir değişkenin anlamlılığı Student's t testi, uyum eksikliği testleri ve F ve p değerleri ile belirlenmiştir. Deneysel verilere yanıt fonksiyonunu araştırmak için çoklu regresyon analizi yapılmıştır. Nihai yanıt modeli, %5'ten $p>0.05$) daha

büyük bir anlamlılık düzeyiyle ilişkilendirilen terimler silinerek sunulmuştur [27], [35].

Uyum eksikliği testi (Lack of fit), seçilen modelin gözlemlenen verileri tanımlamak için yeterli olup olmadığını veya daha karmaşık bir modelin kullanılması gerekip gerekmediğini belirlemek için tasarlanmıştır [36]. ANOVA tablosundaki uyum eksikliği için p değeri 0,05'ten büyük veya eşit olduğundan, modelin %95 güven düzeyinde gözlenen veriler için yeterli olduğu görülmektedir [27].

Pareto çizelgelerindeki yatay çizgi, %95'lik bir güven düzeyi için minimum istatistiksel olarak anlamlı etki büyüklüğünü gösterir. T_i'si 2,57'den küçük olan etkiler istatistiksel olarak önemsizdir [30]. Pareto analizi grafiği parametrelerin cevaplar üzerinde etkisi ile ilgili önemli bilgiler sağlamaktadır [30].

Doğrulama deneyleri ile deneysel tasarımda ürüne en yüksek etki sağlayan değişkenler belirlenir. Ayrıca bu değişkenlerin, deney çıktısını beklenen düzeyde etkileyip etkilemediği tespit edilir [26].

Arzu edilebilirlik fonksiyonu yaklaşımı, pratikte en sık kullanılan çok yanıtlı optimizasyon tekniklerinden biridir. Arzu edilebilirlik, 0 ile 1 arasında yer alır ve bir tepkinin ideal değerine yakınlığını temsil eder. Yanıt kabul edilemez aralıklar içindeyse istenirlik 0, yanıt ideal aralıklar içindeyse veya yanıt ideal değerine ulaşıyorsa istenirlik 1'dir. Bu arada, bir yanıt tolerans aralıkları içinde olup ideal olmayan olduğunda, aralığında veya ideal değerine ulaşamadığında istenirlik 0 ile 1 arasındadır. Tepki ideal aralıklara veya ideal değerlere ne kadar yakınsa istenirlik 1'e o kadar yakındır [26].

Deney tasarımının ilk adımında artıkların dağılımları ve hata terimleri arasındaki korelasyon Anderson-Darling normallik testi (Anderson, 1987) ile incelenmiştir. Bu test, normallik değerlerinden tüm sapmaları tespit ederek önemli bir rol oynar. %95 güven seviyesinde p değeri 0,05'ten küçük veya buna eşit olduğunda, test normallik hipotezini reddeder [27].

2.5. Sıcak Eriyik Yapıştırıcılarda Biyo-bazlı Malzemelerin Kullanımı ile İlgili Daha Önce Yapılan Çalışmalar

Sıcak eriyik yapıştırıcılar tüketim malları, paketleme, inşaat, ulaşım, elektronik, sağlık, ciltleme, mobilya vb. uygulamalarda kullanılmaktadır. Genel olarak, bir sıcak eriyik yapıştırıcı formülasyonu, baz polimer, yapışkanlaştırıcı (tackifier) ve parafin

viskozite ve ağırlık kaybı gibi tipik sıcakta eriyen yapışkan özellikleri, kararlı halde olmayan ve kimyasal olarak kararlı iki numune için ölçülmüştür. PLLA ve PCL kopolimerleri düşük erime sıcaklığına sahip sıcak eriyik yapıştırıcılarda kullanılabilir esnek polimerlerdir. Biyolojik olarak bozunabilen malzemeler için kararlılık ve bozunma arasındaki denge çok önemlidir. Paketlemede kullanılan sıcak eriyik yapıştırıcılar için, malzemenin depolama sırasında, işlemde ve uygulamada yeterince kararlı olması gerekir, ancak paket amacını yerine getirdikten sonra tercihen hızlı bir şekilde bozunmalıdır. Sıcakta eriyen yapıştırıcılarda termal kararlılık büyük önem taşımaktadır. Laktik asit bazlı polimerlerin zayıf termal kararlılığı daha önceki çalışmalarda gösterilmiştir. PLLA'nın termal bozunmasını geciktirmek için polimerin önceden kurutulması yoluyla, anhidrit ve peroksit modifikasyonu ile hidroksil gruplarının uçlarının kapatılması uygulanabilir. Çalışmada ticari EVA bazlı sıcak eriyik yapıştırıcı referans malzeme olarak kullanılmıştır. İşlenmemiş numuneler, hızla bozunup kararsız hale gelmişlerdir. Bununla birlikte, peroksit veya asetik anhidrit muamelesi ile kararlılık bir miktar arttırılabilmektedir. Çalışmada EVA bazlı formülasyonlar yerine PLLA ve PCL kopolimerlerinin kullanımı incelenmiştir fakat yeterli kararlılık sağlanamamıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Tez kapsamında standart paketleme yapıştırıcı formülasyon üzerinden, ürünün biyo-bazlı içeriğini artırabilmek üzere biyo içerikli malzemeler ile birlikte standart petrol bazlı malzemeler kullanılmıştır. Formülasyonda polimer bileşeni için; Corbion firmasından min. %98 biyo içerikli, 160 °C’de yaklaşık 3000 mPa.s viskoziteli; Mw: 1000 g/mol ve Tg değeri 42 °C olan laktik asit bazlı amorf PLA polimeri ile LG firmasından 25 g/10 min MFI; %28 Vinil asetat (VA) içerikli etilen vinil asetat (EVA) kullanılmıştır.

Reçine bileşeni için; Kraton firmasından min %97 biyo içerikli; yumuşama noktası 105 °C; asit numarası 8 mg KOH/g; 150 °C’de yaklaşık 1500 mPa.s viskoziteli ahşap reçine gliserol esterleri (ağaç reçinesi - rosin ester) ile Ningbo Jinhai firmasından yumuşama noktası 98 °C; 160 °C’de yaklaşık 1000 mPa.s viskoziteli hidrokarbon reçinesi kullanılmıştır.

Vaks bileşeni için; Voelpker firmasından damlama noktası 65 °C; asit numarası 5 mg KOH/g; 120 °C’de yaklaşık 15 mPa.s viskoziteli multifonksiyonel yağ asiti ester (soya yağı) vaks ile King Honor firmasından damlama noktası 110 °C; yağ oranı %0.02 mm olan yüksek saflıkta Fischer-Tropsch vaks kullanılmıştır.

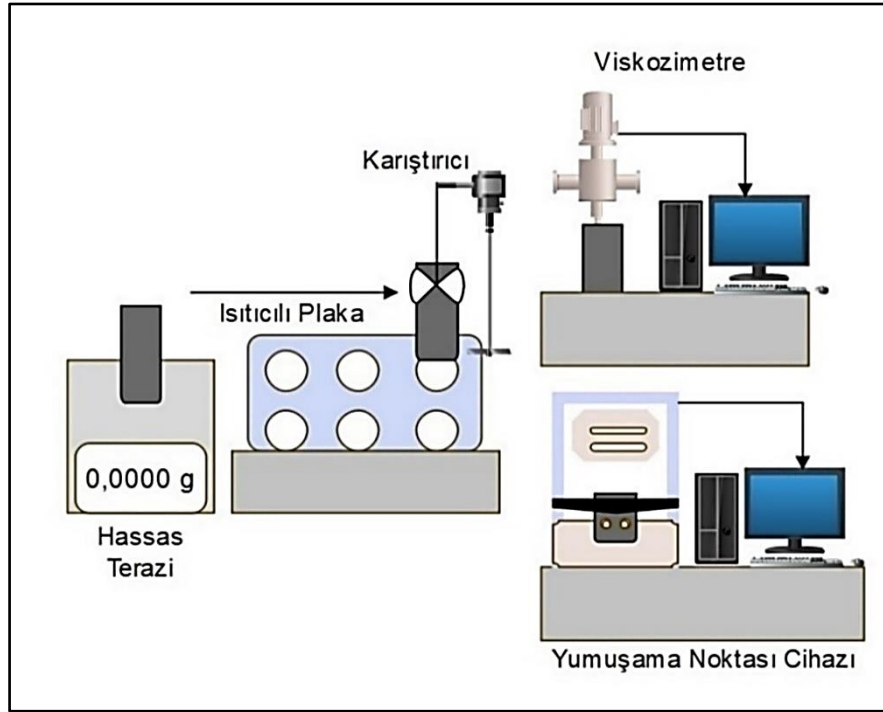
Formülasyonda ısı dayanımını sağlamak üzere düşük miktarda fenolik antioksidan kullanılmıştır.

3.2. Karışımların Hazırlanması

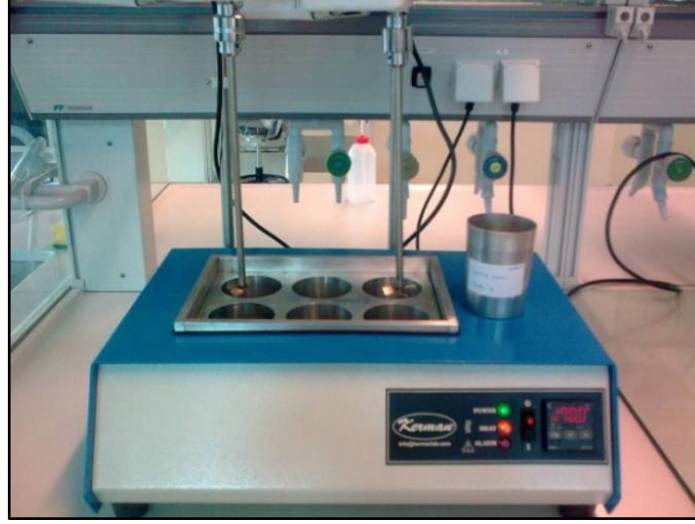
3.2.1. Isıtıcı Plakada Sıcak Eriyik Yapıştırıcı Hazırlanması

Isıtıcı plaka açılıp ve sıcaklığı 160 °C ’ye ayarlanmıştır. Karışımı yapılacak malzemeler, reçetede belirtilmiş oranlara göre hassas terazide tartılarak hazırlanmıştır. Toplam miktar 100 g olacak şekildedir. Metal bardak ısıtıcı plaka içerisindeki göze yerleştirilip, Heidolph mekanik karıştırıcı ucu takılarak ısıtıcı plakaya sabitlenmiştir. Karışım hızı, ürün metodunda belirtilen şekilde 10 rpm olarak ayarlanmıştır. Karışım hazırlama metodunda malzemelerin ekleme sırası belirtilmiştir. Belirlenen sıraya göre malzemeler bardak içerisine eklenmiştir. Öncelikle polimer eklenerek, yaklaşık 30 dk

karıştırma uygulanmıştır. Bir malzeme tamamen erimeden, bir sonraki malzemenin eklenmemesine dikkat edilmiştir. Aksi durumda karışım içerisinde erimeden kalan tanecikler analiz sonuçlarını olumsuz etkileyebilmektedir. Polimerin tamamının eridiği görüldükten sonra sırasıyla reçine ve vaks eklenmiştir. Reçetede belirtilen malzemelerin tamamı bardak içerisinde eklendikten sonra yaklaşık 1 saat son karışım yapılmıştır. Son karışım sonunda teflon çubuk ile karışım kontrol edilmiştir. Karışım homojen görünmelidir ve içinde erimeyen tanecik bulunmamalıdır. Bu şartlar sağlanarak işlem sonlandırılmıştır. Deney düzeneği Şekil 3.1.'de gösterilmiştir. Karışımın hazırlanması Şekil 3.2.'de gösterilen ısıtıcı plaka içerisinde gerçekleştirilmektedir.



Şekil 3.1: Sıcak eriyik yapıştırıcıların ısıtıcı plaka içerisinde hazırlanması.



Şekil 3.2: Sıcak eriyik yapıştırıcı karışımının hazırlandığı ısıtıcı plaka görseli.



Şekil 3.3: Isıtıcı plaka içerisinde metal kaplarda hazırlanmış HMA karışımı.

3.3. Box-Behnken Yöntemiyle Biyo-bazlı HMA Tasarlanması

3 farklı değişken için çok seviyeli faktöriyel tasarım yapılmıştır. 3 bağımsız değişken için 3^3 , 27 tane deney gerçekleştirilmiştir. Buradaki amaç daha fazla sayıda deneme yapıp, sonuçları gözlemleyebilmektir. Denemelerin analizleri endüstriye yönelik olarak kalite sonuçları üzerinden incelenmiştir. 150 °C & 170 °C sıcaklıkları

için iki farklı sıcaklıkta viskozite analizi, yumuşama noktası analizi, açık zaman ve sabitlenme zamanı testleri yapılmıştır.

Deney sistemi üzerinden Box-Behnken tasarımı yapılmıştır. 3 merkez noktası tekrar edilmiştir. Toplam 15 deney bulunmaktadır. Deney verileri cevap yüzey analiz metoduyla analiz edilmiştir [62]. Box-Behnken tasarım faktörleri A: P (Biyo-bazlı Polimer), B: R (Biyo-bazlı Reçine), C: V (Biyo-bazlı Vaks) olarak ifade edilmiştir.

Deney tasarımı ve deneyde kullanılan tüm değişkenlerin seviyeleri Tablo 3.1'deki gibidir.

Tablo 3.1: Deneysel tasarım tablosu.

Deneme	Biyo-bazlı Polimer	Biyo-bazlı Reçine	Biyo-bazlı Vaks
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Değişken seviyeleri laboratuvarında yapılan ön çalışmalara dayalı olarak seçilmiştir [63]. Deneysel tasarımda kullanılan değişkenlerin seviyeleri Tablo 3.2.'de belirtilmiştir.

Tablo 3.2: Deneysel tasarımda değişken seviyeleri.

Değişken	Değişken Sembolü	Değişken Seviyesi		
		En Düşük	Orta	En Yüksek
		[-1]	[0]	[+1]
Biyo-bazlı Polimer	P	13	16	19
Biyo-bazlı Reçine	R	40	45	50
Biyo-bazlı Vaks	V	6	9	12

3.4. Ölçümler

3.4.1. Viskozite Tayini

Hazırlanan numunelerin viskozite ölçümleri, "Sıcak Eriyik Yapıştırıcılar ve Kaplama Malzemelerinin Görünür Viskozitesi için Standart Test Yöntemi" başlıklı ASTM D3236'ya uygun olarak, Brookfield Termosel Viskozimetre Model RVDV II ve 27 numaralı iğne kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar mili Paskal saniye (mPa.s) cinsinden rapor edilmiştir ve test sıcaklıkları 150 °C ve 170 °C olarak gerçekleştirilmiştir [13]. Şekil 3.4'te gösterilen cihazda viskozite analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4: Viskozite tayin cihazı.

3.4.2. Yumuşama Noktası Tayini

Hazırlanan numunelerin yumuşama noktası ölçümleri, “Çam Kimyasalları ve Hidrokarbonlardan Elde Edilen Reçinelerin Yumuşama Noktası İçin Halka ve Top Aparatı ile Standart Test Yöntemleri” başlıklı ASTM-E28’e uygun olarak Matest B070N model otomatik yumuşama noktası analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır.



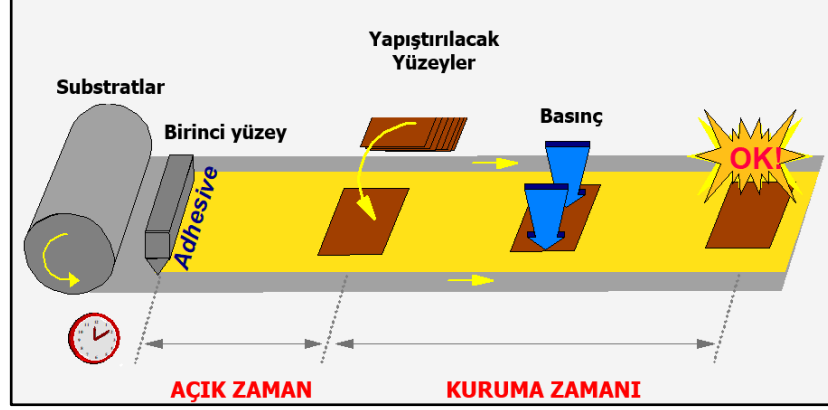
Şekil 3.5: Yumuşama noktası tayin cihazı.

3.4.3. Açık Zaman ve Sabitlenme Zamanı Analizleri

Yapıştırıcının açık zaman süresi şu şekilde ölçülmüştür: Yapıştırıcı 160 °C'de 30 dakika ısıtılarak eritilmiştir. Film kaplı olmayan karton yüzey üzerine yapıştırıcıdan numune çubuğu ile malzeme alınarak yaklaşık 3 cm en ve 20 cm boyda şerit çekilmiştir. Kronometrede süre tutularak bir tahta çubuk ile 5 sn 'de bir yapıştırıcı yüzeyinin kuruması kontrol edilmiştir. Yapışkanlığın kalmadığı nokta açık zaman süresi olarak belirlenmiştir [42].

Sabitlenme zamanı ise şu şekilde ölçülmüştür. Eriyik numune önceden kesilip hazırlanmış film kaplı olmayan karton şerit üzerine numune çubuğu ile sürülmüştür. Üzerine aynı ölçüde ikinci karton şerit yerleştirilmiştir. Önceden belirlenmiş süre geçtikten sonra bir rulo ile yapışkan şerit üzerine bastırılmıştır. Yapıştırıcı soğumaya bırakılmış ve malzemeler manuel olarak ayrılmıştır. Ayrılma esnasında iki karton şerit arasında liflerin görüldüğü nokta sabitlenme zamanı olarak belirlenmiştir [43].

Açık zaman ve sabitlenme zamanı analizleri için 3'er adet test yapılmış ve ortalama değerleri alınmıştır. Şekil 3.6'da açık zaman ve sabitlenme zamanı için çalışma prensibi gösterilmiştir.



Şekil 3.6: Açık zaman ve sabitlenme zamanı çalışma prensibi.

3.5. Karakterizasyon

3.5.1. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR-ATR)

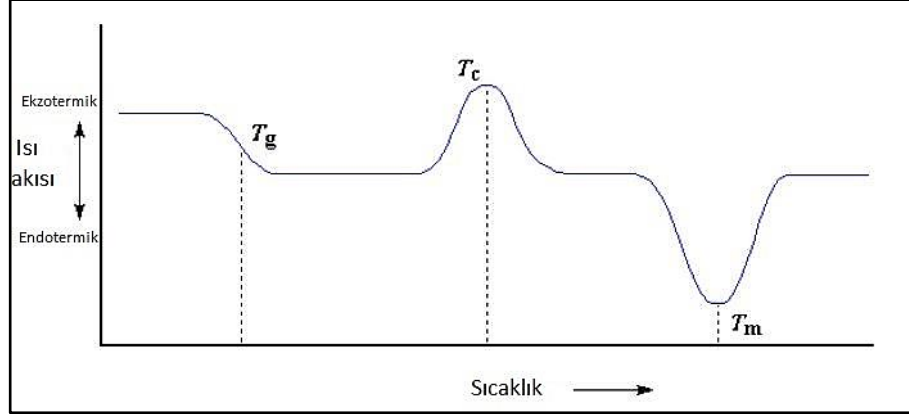
FTIR spektroskopisi, bir malzemede atom, molekül veya iyonların enerji düzeyleri arasında geçişi sırasında absorplanan veya ortama yayılan elektromanyetik ışınmaları ölçebilmenin bir tekniği olarak geliştirilmiştir. FTIR ile molekül arası bağlar ve çeşitli titreşim frekansları ölçülebilmektedir. [46].

FTIR spektrumları, ATR yöntemi kullanılarak tek sıçramalı elmas kaplı ZnSe iç yansımaya elemanı ile donatılmış bir Perkin-Elmer (Bucks, United Kingdom) ile toplanmıştır. Numuneler kristal yüzeyine yerleştirilmiş ve homojen katı-kristal teması elde etmek için dahili basınç kulesi kullanılarak sabit bir torca tabi tutulmuştur. Spektrumlar ortam sıcaklığında $4000-500\text{ cm}^{-1}$ aralığında 4 cm^{-1} çözünürlükte 32 tarama kullanılarak kaydedilmiştir.

3.5.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC)

DSC ile yapılan analizde; malzemelerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), kristalizasyon sıcaklığı (T_c), erime entalpisi (ΔH), kristallenme yüzdesi ($\%X_c$) gibi özellikleri hesaplanabilmektedir. Yarı kristalin polimerlerin DSC

termogramı Şekil 3.11’de [46] gösterilmiştir. Amorf yapıdaki polimerlerin DSC termogramlarında T_m ve T_c eğrileri gözlenmemektedir. Çünkü amorf polimerlerin yapılarında kristal yapı bulunmadığı için sadece T_g gözlenmektedir [46].



Şekil 3.7: DSC termogramı.

Camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC 25, TA Instruments, ABD) kullanılarak ölçülmüştür. Örnekler önce -50 °C'ye soğutulmuş ve ardından 10 °C/dk hızla 150 °C'ye ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta 5 dakika tutulmuştur. Daha sonra numuneler -80 °C'ye soğutulmuştur ve 10 °C/dk artış hızında 150 °C'ye kadar taramıştır [47].

3.5.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA tekniği, inert bir ortamda bir malzemenin miktarında değişimi, zamana veya sıcaklığa bağlı olarak ölçebilmeye dayanmaktadır. Bu analiz sonucunda malzemeye ait, bileşimi, kullanım ömrü, korozyona karşı kararlılığı, içerisindeki VOC gibi uçucu içerikleri, su miktarı belirlenebilmektedir. Malzemenin bozunma davranışı hakkında bilgi vermektedir [46].

Termogravimetrik analiz (TGA), STAR yazılımı (Mettler-Toledo, İsviçre) ile donatılmış bir TGA/SDTA 851 termobalans kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 7-10 mg sıcak eriyik yapışkan numunesi alümina krozelere yerleştirilmiş ve deneyler inert nitrojen atmosferinde (akış=30 ml/dk) 10 °C/dak ısıtma hızında 70 °C'den 600 °C'ye kadar ısıtılarak gerçekleştirilmiştir.

3.5.4. Çekme Testi Analizi

Hazırlanan numunelerin çekme testi ölçümleri “Yapıştırıcı Bağların Çekme Özellikleri için Standart Test Yöntemi” başlıklı ASTM D897-08’ye uygun olarak, 500 N yük hücreğine sahip bir Zwick/Roell tensile testi cihazı kullanılarak yapılmıştır. Teste tabii tutulacak numuneler “dog bone” kalıbı kullanılarak hazırlanmıştır. Sonuçlar Mega paskal (MPa) cinsinden rapor edilmiştir. Şekil 3.18’de çekme testi analiz örneği gösterilmiştir.



Şekil 3.8: Çekme testi analizi.

Çekme testinde malzemenin gerilme (σ) ve gerinim (ϵ) özellikleri ölçülmüştür. Gerilme; uygulanan kuvvetin birim alanda oluşturduğu basınçtır ve kuvvetin kesit alana bölümü ile hesaplanır. Gerinim; uygulanan kuvvet sonucu gerçekleşen birim şekil değişimidir. Toplam değişimin ilk boya oranı olarak hesaplanmaktadır [46].

Gerilme ve gerinim değerleri 3.1 ve 3.2’deki denklemlerden elde edilir.

$$\sigma = F / A_0 \quad (3.1)$$

$$\epsilon = (I_i - I_0) / I_0 \quad (3.2)$$

Deformasyon, gerilme ile orantılı olarak malzemenin elastik şekil değiştirmesini ifade etmektedir. Elastisite modülü E ile ifade edilir. Malzemeye yük uygulandığında ve daha sonra bu yük kaldırıldığında elastik malzemeler eski haline geri dönerler. Eski

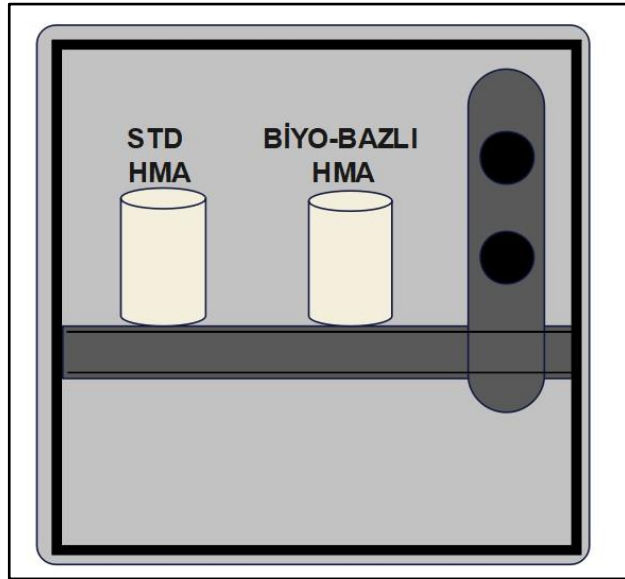
haline geri dönmeyen malzemelerin elastik deformasyona uğradığı anlaşılır. Gerilme ve gerinim arasındaki doğru orantı olduğu Hooke kanunu ile anlaşılmaktadır. Elastisite modülü malzemenin esnekliği ile ters orantılıdır [46].

Elastisite modülü denklem 3.3'e göre elde edilmektedir.

$$\sigma = E * \epsilon \quad (3.3)$$

3.5.5. Isıl Yaşlandırma Analizi

Biyo-bazlı malzemeler ile geliştirilen sıcak eriyik yapıştırıcı bileşiminin ısı dayanımını ölçmek ve ısıya maruz kalan yapıştırıcının iki farklı sıcaklıkta faz ayrımı verip, vermeyeceğini görebilmek için ısı yaşlandırma analizleri uygulanmıştır. Analiz sonuçlarını karşılaştırmak üzere standart bir paketleme yapıştırıcı referans olarak seçilmiştir. Bu test için cam kavanozlara 150 g numune alınarak, 150 °C sıcaklığa getirilmiş etüve konulmuştur. Etüvde t=3 gün=72 saat bekletilmiştir (Şekil 3.8).



Şekil 3.9: Etüvde gerçekleştirilen ısı yaşlandırma analizi.

3.5.6. Faz Uyumu Testi (Kompabilite Testi)

Sıcakta eriyen yapışkan bileşimi eritilip, karıştırıldıktan sonra faz ayrımı olmayacak şekilde, homojen bir karışım oluşturduysa uyumlu (C) olarak derecelendirilmiştir. Eğer malzeme opak bir karışım oluşturduysa veya karıştırıldıktan sonra iki farklı faz oluşturduysa, uyumlu değil olarak derecelendirilmiştir (NC) [44].

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında, petrol bazlı standart bir sıcak eriyik yapıştırıcı yerine muadil olabilecek biyo-bazlı malzemeler ile sıcak eriyik yapıştırıcı sentezinin gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Biyo-bazlı yapıştırıcının geliştirilmesinde, ana parametreler (polimer, reçine, vaks) biyo-bazlı olarak seçilmiştir. Ön laboratuvar çalışmalarından elde edilen verilere dayalı olarak, malzemenin hedeflenen özelliklere ayarlanabilmesi için Minitab yazılımında optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Anderson-Darling p değerlerinin >0.05 olması sebebiyle veriler normal dağılıma uygundur [31]. Bu sebeple Student t-test, ANOVA, lineer regresyon analizleri uygulanmıştır. Tablo 4.1’de Anderson-Darling Normal Dağılım testi için hesaplanan p değerleri yer almaktadır.

Tablo 4.1: Anderson-Darling Normal Dağılım Testi Uygulaması.

Analiz Tipi	P-Değeri
Viskozite (150 °C)	0.124
Viskozite (170 °C)	0.161
Yumuşama Noktası	0.756
Açık Zaman	0.131
Sabitlenme Zamanı	0.116

4.1. Çalışma Parametrelerinin Belirlenmesi

Standart bir HMA formülasyonunda yaklaşık %40 oranında polimer, %35 oranında reçine, %20 oranında vaks ve %5 oranında antioksidan, titanyum dioksit gibi diğer katkıları bulunmaktadır. Bir HMA’nın endüstrideki uygulaması için ise viskozite, yumuşama noktası, açık zaman ve sabitlenme zamanı gibi parametreler önemli parametreler olarak kabul edilirler. Bu özelliklerin ise reçetede yüksek oranda yer alan polimer, reçine ve vaksın tip ve miktarları belirlemektedir. Bu sebeple çalışmada üretimi yapılmak istenen biyo-bazlı HMA için değişken parametreler olarak polimer, reçine ve vaks seçilmiş ve optimizasyon çalışması bu parametreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

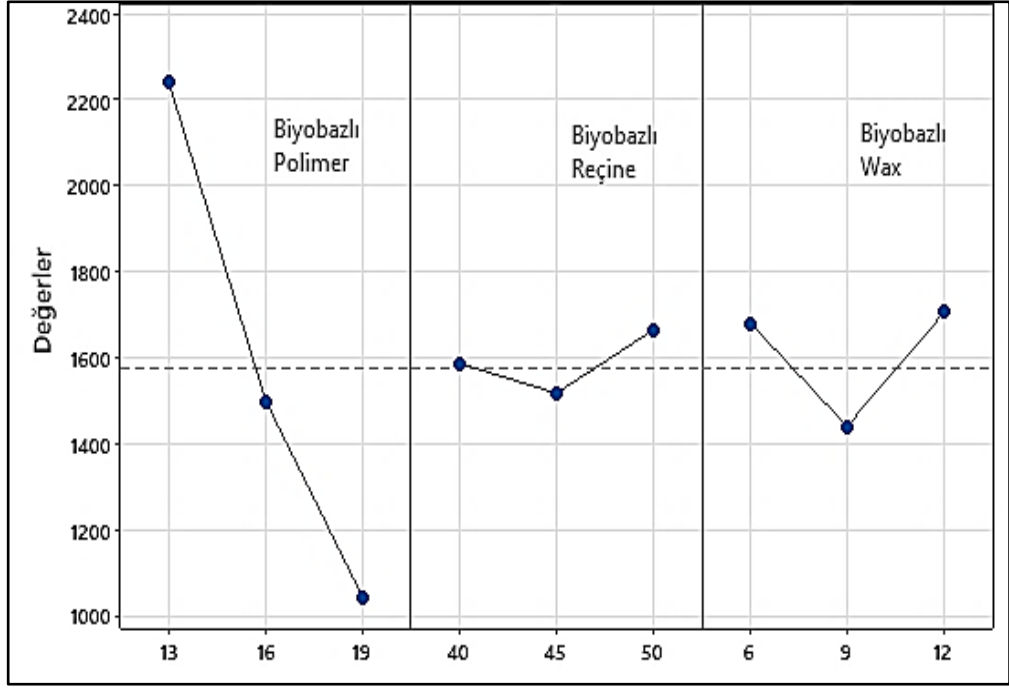
4.2. Optimum Oranların Belirlenmesi

Biyo-bazlı HMA formülasyonu için öncelikle laboratuvarında ön çalışmalar yapılmıştır. Ön çalışmada polimer olarak EVA ile PLA, reçine olarak hidrokarbon reçine ile rosin ester reçineleri, vaks olarak ise Fisher-Tropsch ile soya vaksı kullanılmıştır. Standart bir ürünün viskozite, yumuşama noktası, açık zaman ve sabitlenme zamanı değerleri baz alınarak optimizasyon çalışmasında kullanılacak uygun aralıklar belirlenmiştir.

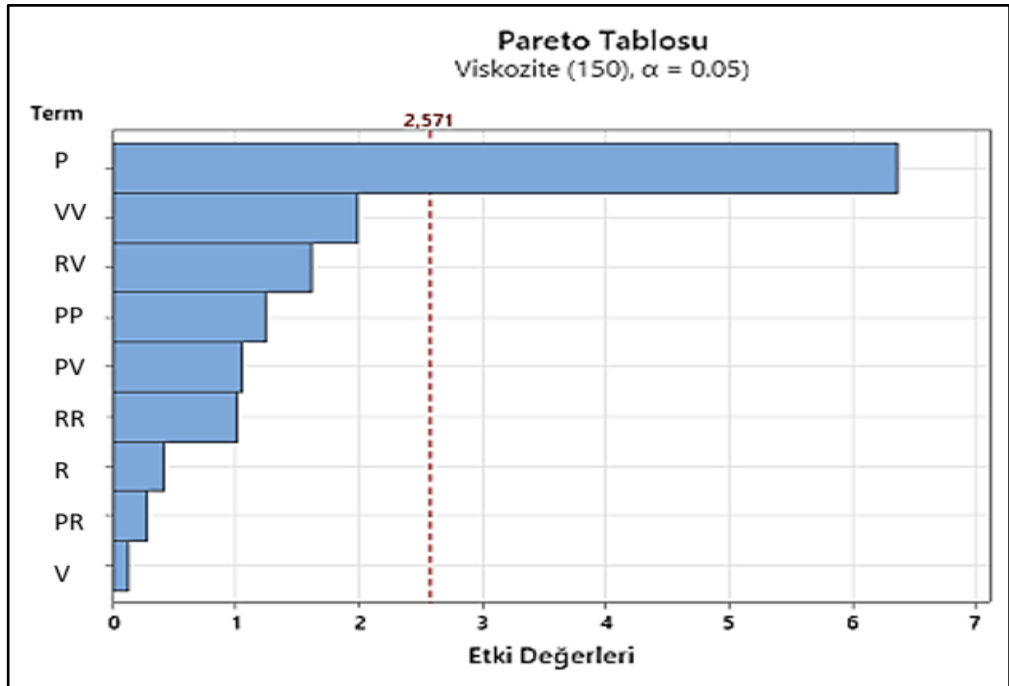
4.3. Parametrelerin Etki Değerlerinin Belirlenmesi

Box-Behnken tasarımı ile yapılan deneyler sonucunda viskozite, yumuşama noktası, açık zaman ve sabitlenme zamanı değerleri için en etkili parametrelerin belirlenmesi amacıyla ana etki grafikleri ve pareto tabloları incelenmiştir. Ana etki grafiklerinde en etkili görünen parametreler, pareto tablosunda da aynı önem derecesinde görülmektedir. Ayrıca ANOVA tablosunda $p < 0,05$ değerleri belirlenen parametrenin önemini doğrular nitelikte olmuştur [29].

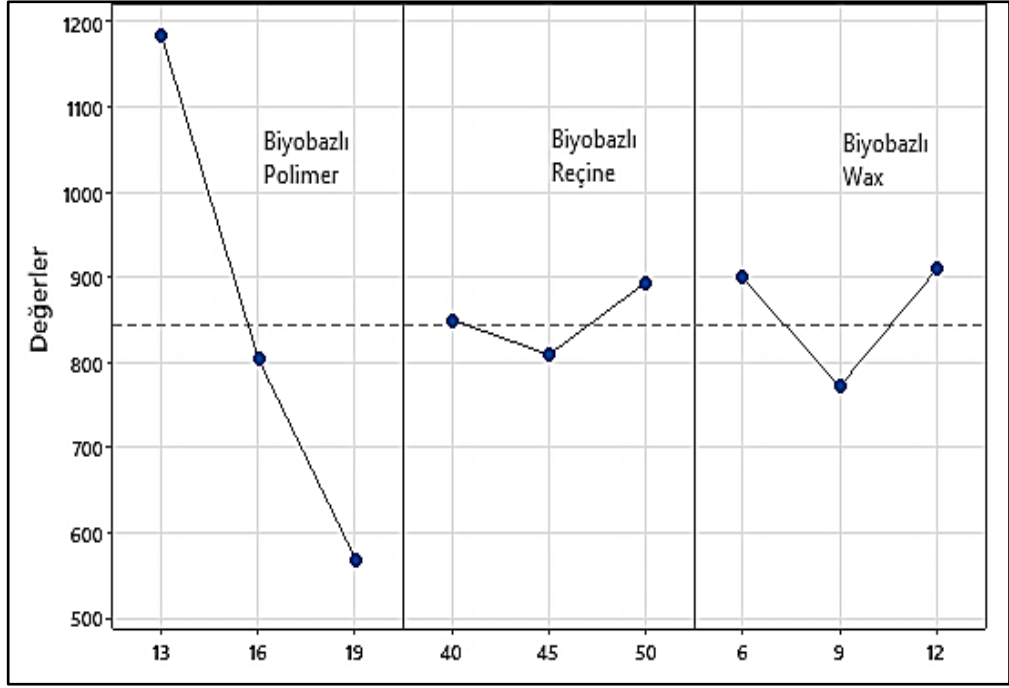
150 ve 170 °C'de viskozite değerlerine etki eden parametreler için Şekil 4.1., Şekil 4.2., Şekil 4.3., Şekil 4.4 incelendiğinde viskozite değerine en çok etki eden parametrenin polimer miktarı olduğu görülmüştür. Malzemeye reoloji (viskozite) özelliğini polimerin verdiği kaynaklarda yer almaktadır [4], [5], [7]. Polimerlerin molekül ağırlığı viskoziteyi doğrudan etkilemektedir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler yüksek viskoziteye sebep olmaktadır. HMA'nın viskozitesi, kullanılan polimer miktarı, polimerin yapısı, polimerin tipi, polimerin termal özelliği gibi parametreler tarafından belirlenmektedir. Diğer etkiler incelendiğinde ise vaksın karesel etkileşimi, reçine-vaks etkileşimi önemli etkiler olarak yer almıştır. Endüstride spesifik alanlar için istenilen viskozite değeri polimer miktarının değiştirilmesiyle ayarlanabilmektedir [5].



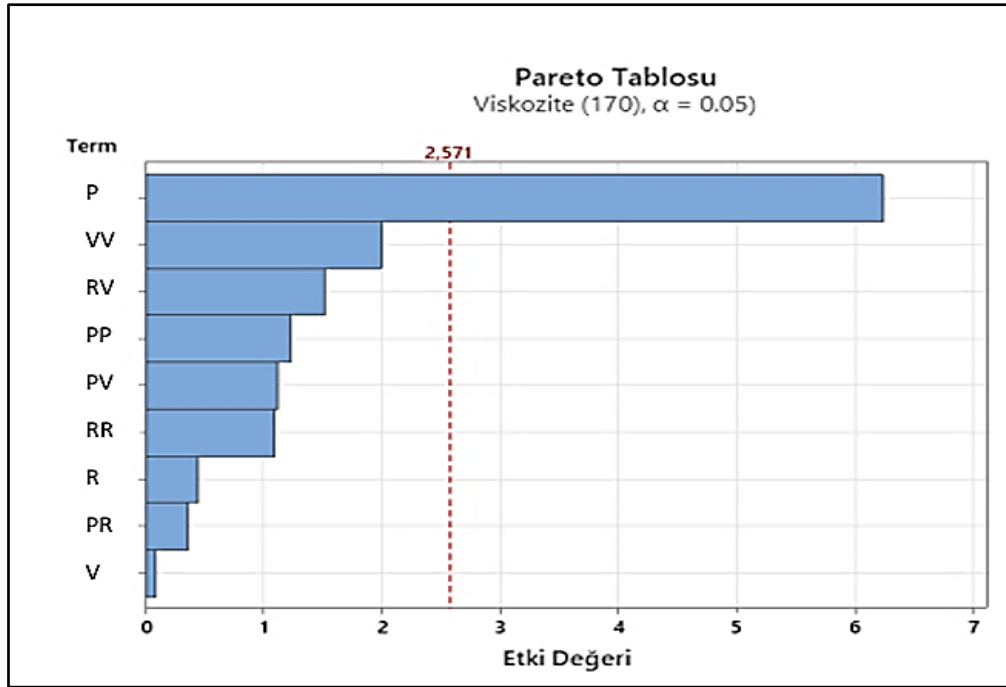
Şekil 4.1: 150 °C’de ölçüm alınan viskozite değerleri için değişkenlerin etkisi.



Şekil 4.2: 150 °C’de ölçüm alınan viskozite değerleri için pareto tablosu.



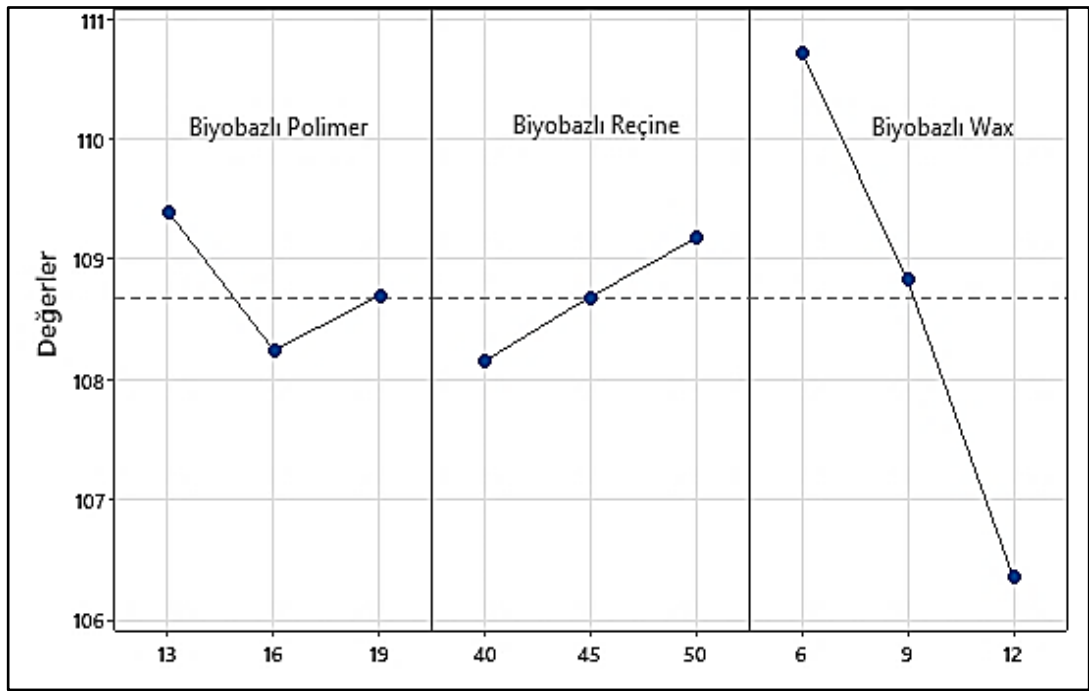
Şekil 4.3: 170 °C’de ölçüm alınan viskozite değerleri için değişkenlerin etkisi.



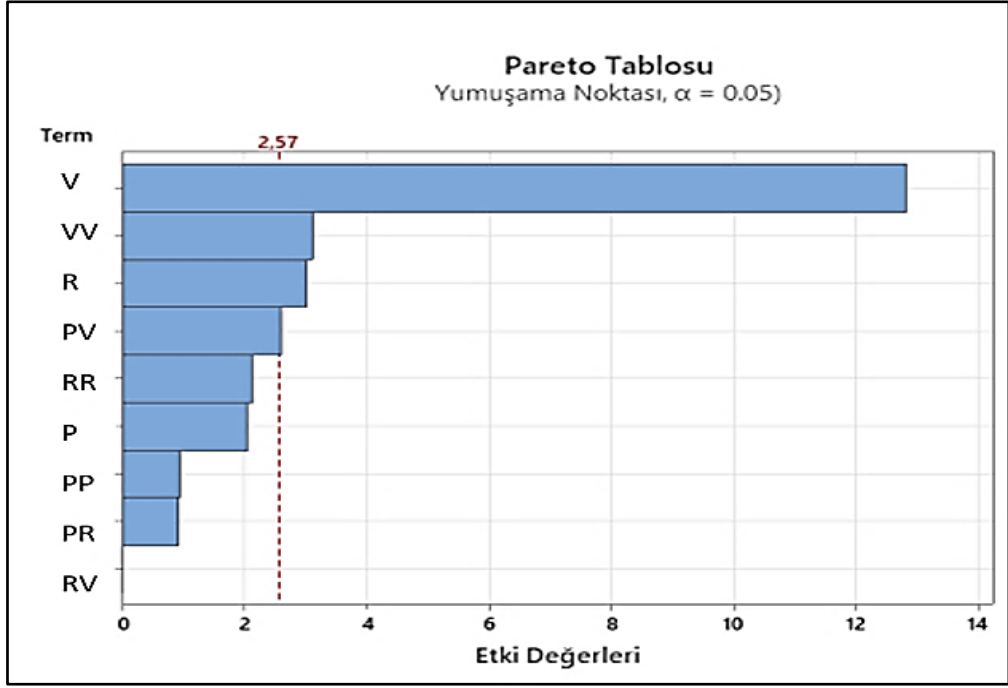
Şekil 4.4: 170 °C’de ölçüm alınan viskozite değerleri için pareto tablosu.

Yumuşama noktası değerlerine etki eden parametreler için Şekil 4.5. ve Şekil 4.6. incelendiğinde etkisi fazla olan parametrenin vaks olduğu tespit edilmiştir. Vaksların erime sıcaklığına ve sertleşme hızına etki ettiği bilinmektedir [48]. Yumuşama noktası, HMA’nın belli bir sıcaklıkta yumuşadığı ve akmaya başladığı

noktadır. Vakslar yapışkanlaştırıcı için plastikleştirici görevi görerek polimer zincirleri arasındaki bağları zayıflatır ve T_g değerini düşürürler bu sayede yapışkan yüksek sıcaklıklarda daha esnek ve yumuşak bir hal alır ve ayrıca yumuşama noktası düşmüş olur. Yumuşama noktası da HMA'lar için kritik parametrelerden biridir. Çünkü yumuşama noktası HMA'nın endüstride hangi alanda kullanılabileceğini belirler. Kullanılan vaksın miktarı ve çeşidi istenilen yumuşama noktası değerine göre seçilebilmektedir. Yumuşama noktası değerleri için ayrıca vaksın minitabdan elde edilen ANOVA tablosuna göre biyo-bazlı vaksın karesel etkileşimi, reçine ve vaks etkileşimi etkisi olan diğer parametreler olarak belirlenmiştir [50].

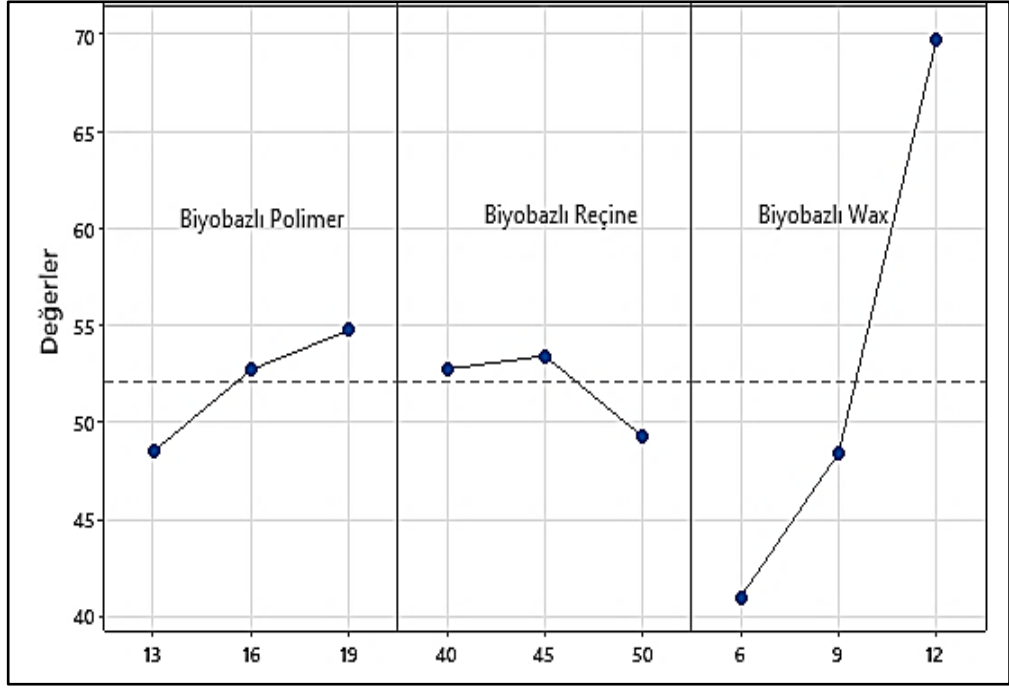


Şekil 4.5: Değişkenlerin yumuşama noktası değerlerine etkisi.

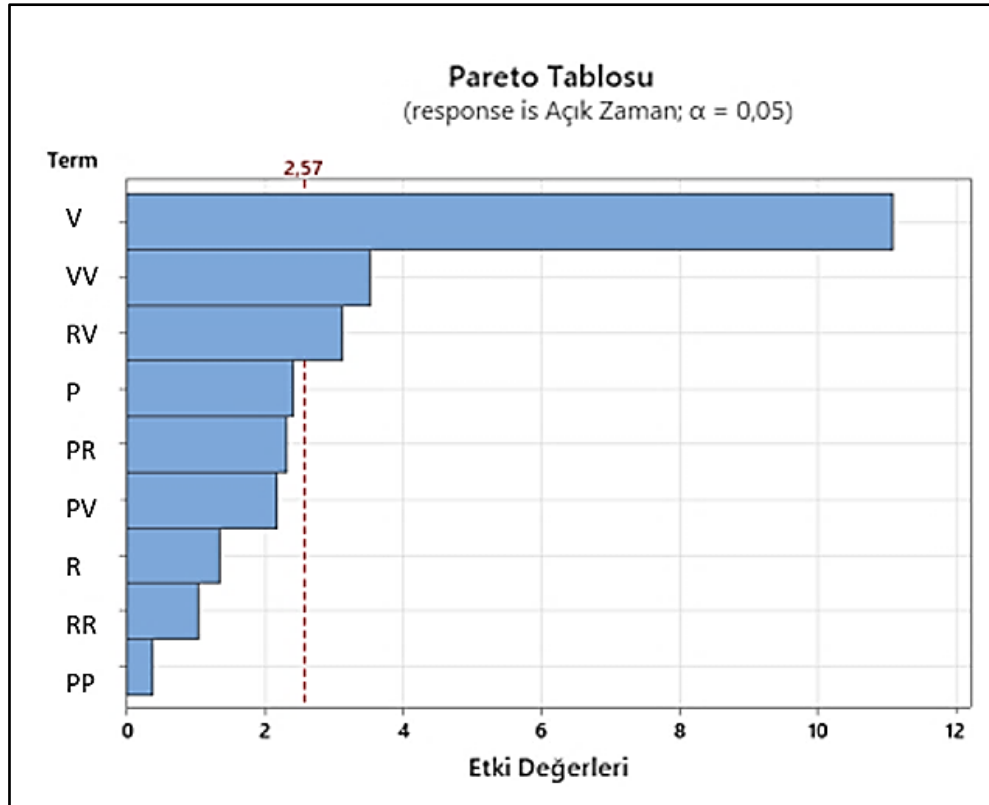


Şekil 4.6: Yumuşama noktası değerleri için pareto tablosu.

Açık zaman değerlerine etki eden parametreler için Şekil 4.7. ve Şekil 4.8. incelendiğinde en önemli parametrenin vaks olduğu anlaşılmaktadır. Vaksların kürleşme süresini etkilediği bilinmektedir [4], [5], [7]. Yüksek erime noktalı vakslar açık zaman süresini artırmaktadır, ayrıca yüzeye yerleşmeleri daha çok zaman almaktadır. Açık zaman değerleri için ayrıca vaksın minitabdan elde edilen ANOVA tablosunda vaks bileşeninin karesel etkileşimi ve reçine-vaks etkileşiminin de etkili olduğu belirlenmiştir [50].



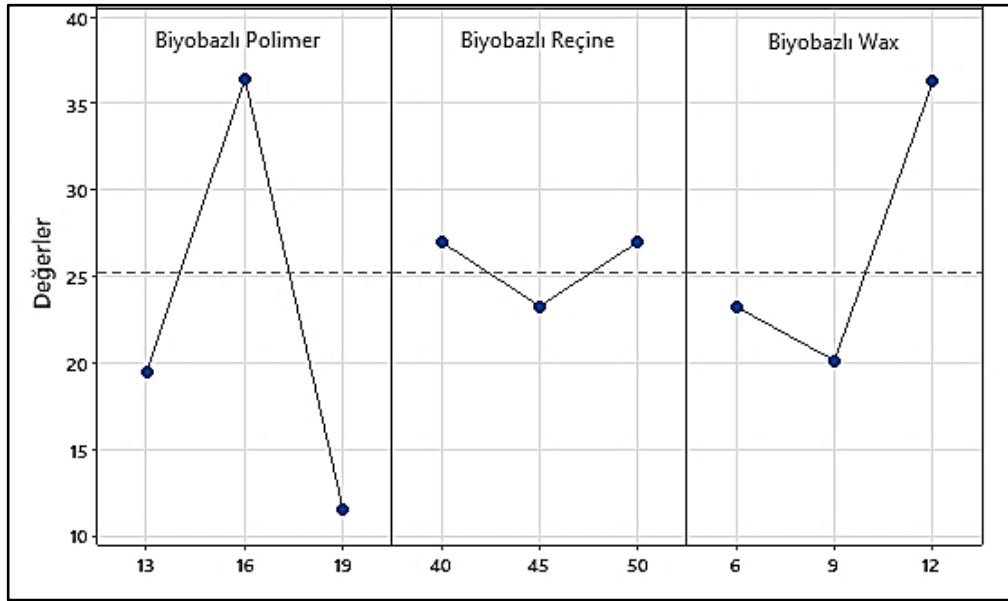
Şekil 4.7: Değişkenlerin açık zaman değerlerine etkisi.



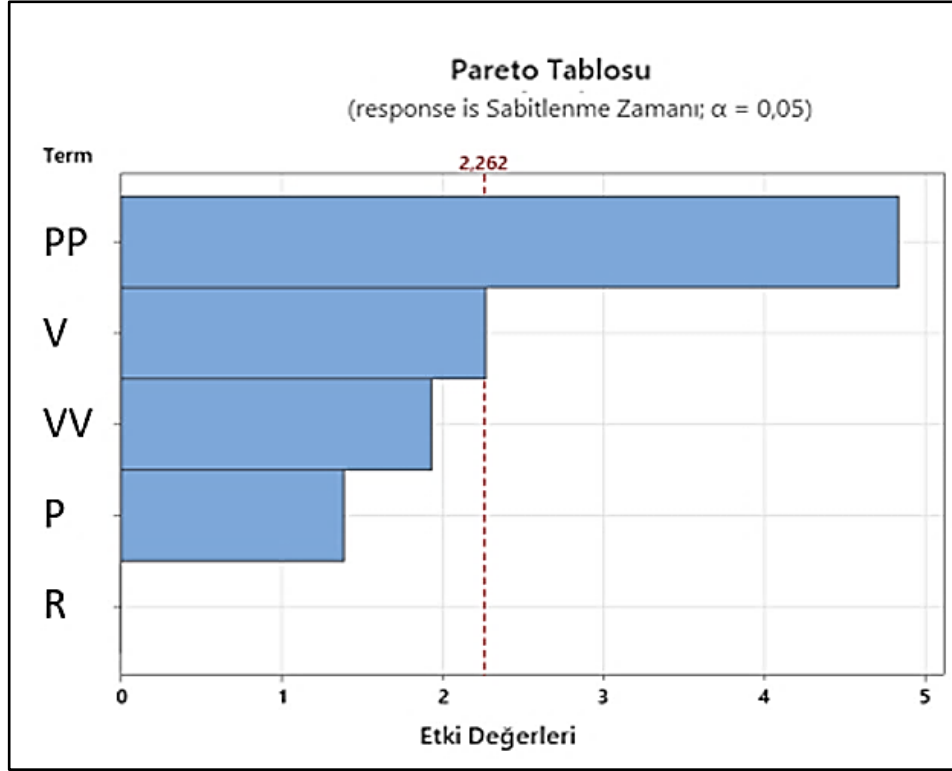
Şekil 4.8: Açık zaman değerleri için pareto tablosu.

Sabitlenme zamanı değerlerine etki eden parametreler için Şekil 4.9. ve Şekil 4.10. incelenmiştir. Polimer bileşenin etkisinin en fazla olduğu tespit edilmiştir.

Polimerler, yapıştırıcının mukavemetini büyük ölçüde etkilerler [4], [5], [7]. Polimerin molekül ağırlığının, T_g değerinin artmasıyla sabitlenme zamanının arttığı söylenebilir. Ayrıca polimerin yapısı da önemli bir parametredir. Yüksek kristallikte olan polimerler daha hızlı sabitlenmeyi sağlamaktadır. Sıcak eriyik haldeki yapışkan, yüzeye uygulandığında soğur ve katılaşır. Bu proses sırasında yüksek kristallığe sahip polimerlerin, kristalleşmeye daha fazla eğilimi olduğu görülmektedir. Yüksek kristallikteki polimerler daha düzenli polimer zincirine sahiptir, bu sebeple daha kısa sürede katılaşmaktadır. Bu özellikleri ile uygulandıkları yüzeyde, yapıştırıcı ile yüzey arasında daha hızlı bağ kurulmaktadır. Ayrıca, formülasyonda kullanılan vaks miktarı da sabitlenme zamanı üzerinde önemli rol oynamaktadır [16], [64].



Şekil 4.9: Değişkenlerin sabitlenme zamanı değerlerine etkisi.



Şekil 4.10: Sabitlenme zamanı değerleri için pareto tablosu.

4.4. Varyans Analizi

Viskozite, yumuşama noktası, açık zaman ve sabitlenme zamanı değerleri için varyans analizine ait tablolar Tablo 4.2, 4.3., 4.4., 4.5.,4.6., 4.7’de verilmiştir.

R^2 değerlerinin 1’e yakın olması modelin iyi tahmin yeteneği olduğunu göstermektedir [31], [58].

Tablo 4.2: Varyans analizine göre determinasyon katsayıları (R^2).

Analiz Tipi	R^2 (%)
Viskozite (150 °C)	0.91
Viskozite (170 °C)	0.91
Yumuşama Noktası	0.93
Açık Zaman	0.97
Sabitlenme Zamanı	0.88

Tablo 4.3 ve 4.4 incelendiğinde 5,6 F değeri ile 0.036 P değeri modelin anlamlı olduğunu göstermektedir [49]. Ayrıca 13,59 F değeri ve 0,008 P değerine göre lineer

etkileşimlerin önemli olduğu ve 40,56 F değeri ve 0,001 P değeri ile biyo-bazlı polimerin en etkili parametre olduğu anlaşılmaktadır [59], [63].

Tablo 4.3: Viskozite (150 °C) analiz değerleri için varyans analizi

Değişim Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Düzeltilmiş		F-Değeri	P-Değeri
		Kareler Toplamı	Ortalama Kareler		
Model	9	3,559.285	395,476	5,6	0,036
Lineer Etkileşim	3	2,880.311	960,104	13,59	0,008
Biyo-bazlı P	1	2,866.815	2,866.815	40,56	0,001
Biyo-bazlı R	1	12,246	12,246	0,17	0,694
Biyo-bazlı V	1	1,250	1,250	0,02	0,899
Karesel	3	407,914	135,971	1,92	0,244
Biyo-bazlı P *					
Biyo-bazlı P	1	109,127	109,127	1,54	0,269
Biyo-bazlı R *					
Biyo-bazlı R	1	72,801	72,801	1,03	0,357
Biyo-bazlı V *					
Biyo-bazlı V	1	279,569	279,569	3,96	0,103
İnteraksiyon	3	271,060	90,353	1,28	0,377
Biyo-bazlı P *					
Biyo-bazlı R	1	5,625	5,625	0,08	0,789
Biyo-bazlı P *					
Biyo-bazlı V	1	79,242	79,242	1,12	0,338
Biyo-bazlı R*					
Biyo-bazlı V	1	186,192	186,192	2,63	0,165
Hata	5	353,361	70,672		
Model					
Uyumsuzluğu	3	353,321	117,774	5792,14	0
Saf Hata	2	41	20		
Toplam	14	3,912.646			

Tablo 4.4 incelendiğinde 5,41 F değeri ile 0.039 P değeri modelin anlamlı olduğunu göstermektedir [49]. Ayrıca 13,02 F değeri ve 0,008 P değerine göre lineer

etkileşimlerin önemli olduğu ve 38,85 F değeri ve 0,002 P değeri ile biyo-bazlı polimerin en etkili parametre olduğu anlaşılmaktadır. [59], [63].

Tablo 4.4: Viskozite (170 °C) analiz değerleri için varyans analizi.

Değişim Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Düzeltilmiş Kareler Toplamı	Düzeltilmiş Ortalama Kareler	F-Değeri	P-Değeri
Model	9	949,858	105,540	5,41	0,039
Lineer Etkileşim	3	762,339	254,113	13,02	0,008
Biyo-bazlı P	1	758,296	758,296	38,85	0,002
Biyo-bazlı R	1	3,872	3,872	0,2	0,675
Biyo-bazlı V	1	171	171	0,01	0,929
Karesel	3	115,158	38,386	1,97	0,237
Biyo-bazlı P *					
Biyo-bazlı P	1	29,384	29,384	1,51	0,274
Biyo-bazlı R *					
Biyo-bazlı R	1	23,312	23,312	1,19	0,324
Biyo-bazlı V*					
Biyo-bazlı V	1	77,854	77,854	3,99	0,102
İnteraksiyon	3	72,361	24,120	1,24	0,389
Biyo-bazlı P *					
Biyo-bazlı R	1	2,500	2,500	0,13	0,735
Biyo-bazlı P *					
Biyo-bazlı V	1	24,492	24,492	1,25	0,314
Biyo-bazlı R *					
Biyo-bazlı V	1	45,369	45,369	2,32	0,188
Hata	5	97,603	19,521		
Model					
Uyumsuzluğu	3	97,458	32486	449,12	0,002
Saf Hata	2	145	72		
Toplam	14	1,047.461			

Tablo 4.5 incelendiğinde 22,26 F değeri ile 0.002 P değeri modelin anlamlı olduğunu göstermektedir [49]. Ayrıca 59,22 F değeri ve 0 P değerine göre lineer etkileşimlerin önemli olduğu ve 164,41 F değeri ve 0 P değeri ile biyo-bazlı vaksın ve

F değeri 9,02 ve 0,03 P değeri ile biyo-bazlı reçinenin en etkili parametreler olduğu anlaşılmaktadır [59], [63].

Tablo 4.5: Yumuşama noktası analiz değerleri için varyans analizi

Değişim Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Düzeltilmiş Kareler Toplamı	Düzeltilmiş Ortalama Kareler	F-Değeri	P-Değeri
Model	9	46,645	5,183	22,26	0,002
Linear Etkileşim	3	41,362	13,787	59,22	0
Biyo-bazlı P	1	0,98	0,98	4,21	0,095
Biyo-bazlı R	1	2,101	2,101	9,02	0,03
Biyo-bazlı V	1	38,281	38,281	164,41	0
Karesel	3	3,518	1,173	5,04	0,057
Biyo-bazlı P *					
Biyo-bazlı P	1	0,216	0,216	0,93	0,38
Biyo-bazlı R *					
Biyo-bazlı R	1	1,050	1,050	4,51	0,087
Biyo-bazlı V *					
Biyo-bazlı V	1	2,266	2,266	9,73	0,026
İnteraksiyon	3	1,765	0,588	2,53	0,171
Biyo-bazlı P *					
Biyo-bazlı R	1	0,202	0,202	0,87	0,394
Biyo-bazlı P *					
Biyo-bazlı V	1	1,562	1,562	6,71	0,049
Biyo-bazlı R *					
Biyo-bazlı V	1	0	0	0	1
Hata	5	1,164	0,233		
Model					
Uyumsuzluğu	3	1,077	0,359	8,29	0,11
Saf Hata	2	0,087	0,043		
Toplam	14	47,809			

Tablo 4.6 incelendiğinde 18,34 F değeri ile 0.003 P değeri modelin anlamlı olduğunu göstermektedir [49]. Ayrıca 43,51 F değeri ve 0,001 P değerine göre lineer etkileşimlerin önemli olduğu ve 122,910 F değeri ve 0 P değeri ile biyo-bazlı vaksın en etkili parametre olduğu anlaşılmaktadır [59], [63].

Tablo 4.6: Açık zaman değerleri için varyans analizi.

Değişim Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Düzeltilmiş	Düzeltilmiş	F-Değeri	P-Değeri
		Kareler Toplamı	Ortalama Kareler		
Model	9	2,220.480	246,720	18,340	0,003
Lineer Etkileşim	3	1,755.750	585,250	43,510	0,001
Biyo-bazlı P	1	78,13	78,130	5,810	0,061
Biyo-bazlı R	1	24,50	24,500	1,820	0,235
Biyo-bazlı V	1	1,653.130	1,653.130	122,910	0,000
Karesel	3	196,230	65,410	4,860	0,061
Biyo-bazlı P *					
Biyo-bazlı P	1	2,080	2,080	0,150	0,711
Biyo-bazlı R *					
Biyo-bazlı R	1	14,770	14,770	1,100	0,343
Biyo-bazlı V *					
Biyo-bazlı V	1	168,230	168,230	12,510	0,017
İnteraksiyon	3	268,500	89,500	6,650	0,034
Biyo-bazlı P *					
Biyo-bazlı R	1	72,250	72,250	5,370	0,068
Biyo-bazlı P *					
Biyo-bazlı V	1	64,000	64,000	4,760	0,081
Biyo-bazlı R *					
Biyo-bazlı V	1	132,250	132,250	9,830	0,026
Hata	5	67,250	13,450		
Model					
Uyumsuzluğu	3	67,250	22,420	*	*
Saf Hata	2	0,000	0,000		
Toplam	14	2,287.730			

Tablo 4.7 incelendiğinde 4,2 F değeri ile 0.062 P değeri modelin anlamlı olmaktan kısmen saptığını göstermektedir. Modelin anlamlı seviyeye gelmesi için daha fazla veri gerektiği söylenebilir [49]. 9,45 F değeri ve 0,017 P değerine göre karesel etkileşimlerin önemli olduğu ve 22,15 F değeri ve 0,005 P değeri ile biyo-bazlı polimerin karesel etkileşiminin en etkili parametre olduğu anlaşılmaktadır [59], [63].

Tablo 4.7: Sabitletme zamanı değerleri için varyans analizi.

Değişim Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Düzeltilmiş	Düzeltilmiş	F-Değeri	P-Değeri
		Kareler Toplamı	Ortalama Kareler		
Model	9	2,603.430	289,270	4,290	0,062
Lineer Etkileşim	3	466,000	155,330	2,300	0,195
Biyo-bazlı P	1	128,000	128,000	1,900	0,227
Biyo-bazlı R	1	0,000	0,000	0,000	1,000
Biyo-bazlı V	1	338,000	338,000	5,010	0,075
Karesel	3	1,912.680	637,560	9,450	0,017
Biyo-bazlı P *					
Biyo-bazlı P	1	1,495.440	1,495.440	22,150	0,005
Biyo-bazlı R *					
Biyo-bazlı R	1	30,520	30,520	0,450	0,531
Biyo-bazlı V *					
Biyo-bazlı V	1	258,980	258,980	3,840	0,107
İnteraksiyon	3	224,750	74,920	1,110	0,427
Biyo-bazlı P *					
Biyo-bazlı R	1	56,250	56,250	0,830	0,403
Biyo-bazlı P *					
Biyo-bazlı V	1	12,250	12,250	0,180	0,688
Biyo-bazlı R *					
Biyo-bazlı V	1	156,250	156,250	2,310	0,189
Hata	5	337,500	67,500		
Model					
Uyumsuzluğu	3	337,500	112,500	*	*
Saf Hata	2	0,000	0,000		
Toplam	14	2,940.930			

4.5. Doğrulama Deneyi

4.5.1. Doğrulama Denklemleri

Regresyon analizlerine göre her bir deney için elde edilen denklemler pareto tablolarında belirlenen etki değerleri baz alınarak sadeleştirilmiştir. Sadeleştirilen denklemler aşağıdaki gibidir. Değişkenlerin etkisini anlamak ve deneysel sonuçların

geçerliliğini belirlemek amacıyla denklemlerin doğrulama deneyleri yapılmıştır. Sapma değerleri sırasıyla %12, %12, %0.14, %9, %21 olarak bulunmuştur. Standart bir HMA ürünü için hedeflenen değer aralıklarına göre sapma miktarları kabul edilebilir düzeydedir.

$$\begin{aligned} \text{Viskozite (150 }^{\circ}\text{C)} &= 16939 - 772 P - 121,6 R - 1172 V + 17,9 P * \\ &P + 29,4 V * V + 14,38 R * V \end{aligned} \quad (4.1)$$

Denklemin doğrulanması için 1. deney verileri (A:13, B:40, C:9) değerleri kullanılmıştır. Tablo 4.8’de sapma değerleri belirtilmiştir.

Tablo 4.8: 150 °C viskozite değerleri için sapma miktarı.

Denklemin Cevabı	Analiz Sonucu	Sapma
2074.3	1825	%12

$$\begin{aligned} \text{Viskozite (170 }^{\circ}\text{C)} &= 15313 - 423 P - 319 R - 747 V + 9.91 P * \\ &P + 3.18 R * R + 16.13 V * V - 1.67 P * \\ &R + 8.69 P * V + 7.10 R * V \end{aligned} \quad (4.2)$$

Denklemin doğrulanması için 1. deney verileri (A:13, B:40, C:9) değerleri kullanılmıştır. Tablo 4.9’da sapma değerleri belirtilmiştir.

Tablo 4.9: 170 °C viskozite değerleri için sapma miktarı.

Denklemin Cevabı	Analiz Sonucu	Sapma
1095.13	963	%12

$$\begin{aligned} \text{Yumuşama Noktası} &= 71,5 - 0,742 P + 2,089 R - 0,236 V - 0,02208 R * R \\ &- 0,0891 V * V + 0,0694 P * V \end{aligned} \quad (4.3)$$

Denklemin doğrulanması için 1. deney verileri (A:13, B:40, C:9) değerleri kullanılmıştır. Tablo 4.10’da sapma değerleri belirtilmiştir.

Tablo 4.10: Yumuşama noktası değerleri için sapma miktarı.

Denklemler	Analiz Sonucu	Sapma
108.86	108.7	%0.14

$$\begin{aligned} \text{Açık Zaman} = & 52 - 7,71 P - 1,43 R + 15,26 V + 0,772 V * \\ & V + 0,283 P * R - 0,444 P * V - 0,383 R * V \end{aligned} \quad (4.4)$$

Denklemin doğrulanması için 1. deney verileri (A:13, B:40, C:9) değerleri kullanılmıştır. Tablo 4.11’de sapma değerleri belirtilmiştir.

Tablo 4.11: Açık zaman değerleri için sapma miktarı

Denklemler	Analiz Sonucu	Sapma
51.78	47	%9

$$\begin{aligned} \text{Sabitlenme Zamanı} = & -272 + 83,2 P - 30,2 V - 2,236 P * P + 0,931 V * V \\ & - 0,250 P*R- 0,194 P*V + 0,417 R*V \end{aligned} \quad (4.5)$$

Denklemin doğrulanması için A:13, B:40, C:9 değerleri kullanılmıştır. Tablo 4.12’de sapma değerleri belirtilmiştir.

Tablo 4.12: Sabitlenme zamanı değerleri için sapma miktarı

Denklemler	Analiz Sonucu	Sapma
12.75	10	%21

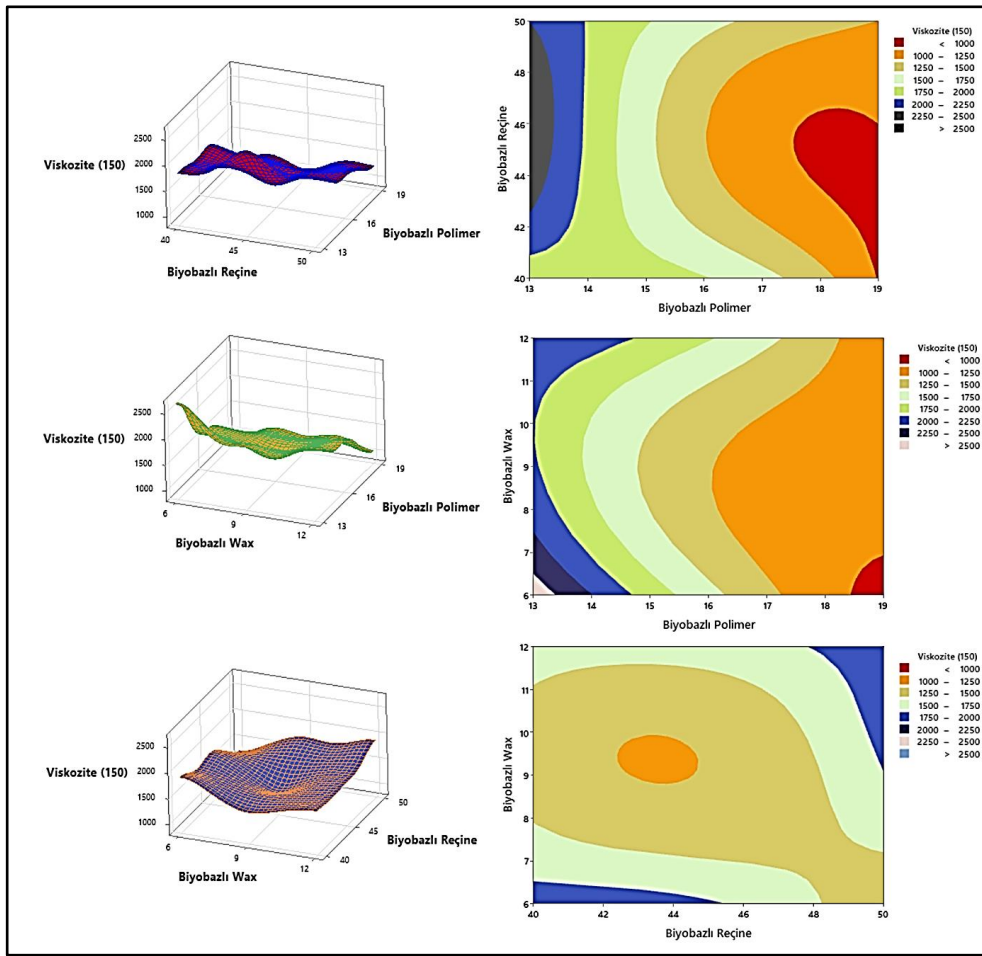
4.6. Cevap Yüzey ve Kontür Grafikleri

Bu tez çalışmasında biyo-bazlı HMA geliştirmek amacıyla standart bir HMA formülasyonunda yer alan polimer, reçine ve vaks bileşenleri biyo-bazlı olarak seçilmiştir. Biyo-bazlı malzemelerin kullanımı ile HMA’nın performans özelliklerinin nasıl değiştiğini tespit edebilmek amacıyla Minitab programı ile Box-Behnken deney tasarımı oluşturulmuş ve cevap yüzey metodu kullanılarak analiz edilmiştir. Bu şekilde, biyo-bazlı HMA içerisinde yer alan polimer, vaks gibi bileşenlerin hem birbirleri ile olan etkileşimleri hem de viskozite, yumuşama noktası, açık zaman ve

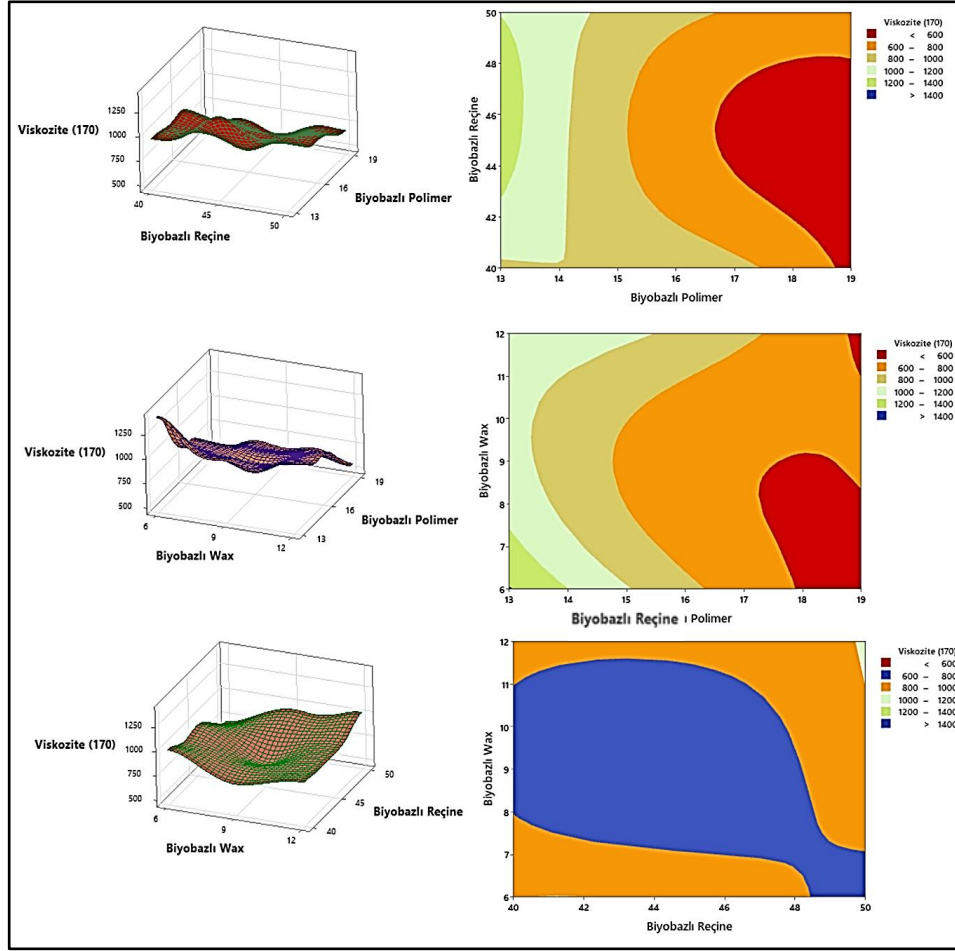
sabitlenme zamanı gibi HMA'nın performans özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Bir regresyon denkleminin grafik temsilleri olarak, 3B yanıt yüzeyi ve 2B kontur çizimleri, bağımsız değişkenler ile yanıt arasındaki ilişkiyi göstermek için çok faydalıdır [49], [61]. Şekil 4.11 – Şekil 4.15 arasında görüldüğü gibi iki değişken deneysel aralıkta tutularak ve diğer değişken sabitlenerek viskozite, yumuşama noktası, açık zaman ve sabitleme zamanı etkileri araştırılmıştır.

150 ve 170 °C viskozite değerleri için çizilen grafikler (Şekil 4.11 & Şekil 4.12) incelendiğinde, vaks miktarı sabit tutulduğunda, biyo-bazlı polimer ve reçine miktarı azaldıkça viskozitenin arttığı belirlenmiştir. Reçine miktarı sabit tutulduğunda biyo-bazlı polimer ve vaks miktarı azaldıkça viskozitenin arttığı belirlenmiştir. Polimer miktarı sabit tutulduğunda ise biyo-bazlı reçine ve vaksın orta seviyede (Bkz: Tablo 3.1) kullanıldığında viskozite değerinin arttığı anlaşılmaktadır.

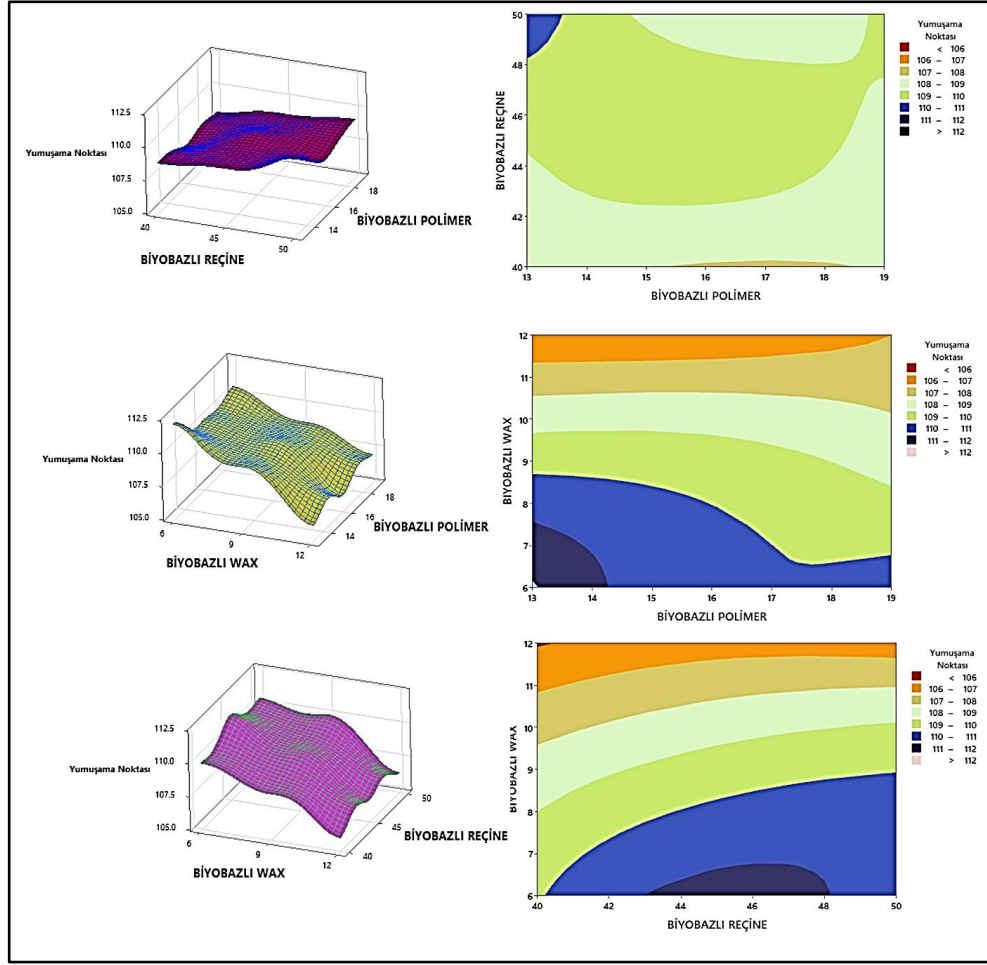


Şekil 4.11: 150 °C sıcaklığındaki viskozite değerleri için değişkenlerin cevap yüzey metodu ve kontür grafikleri.



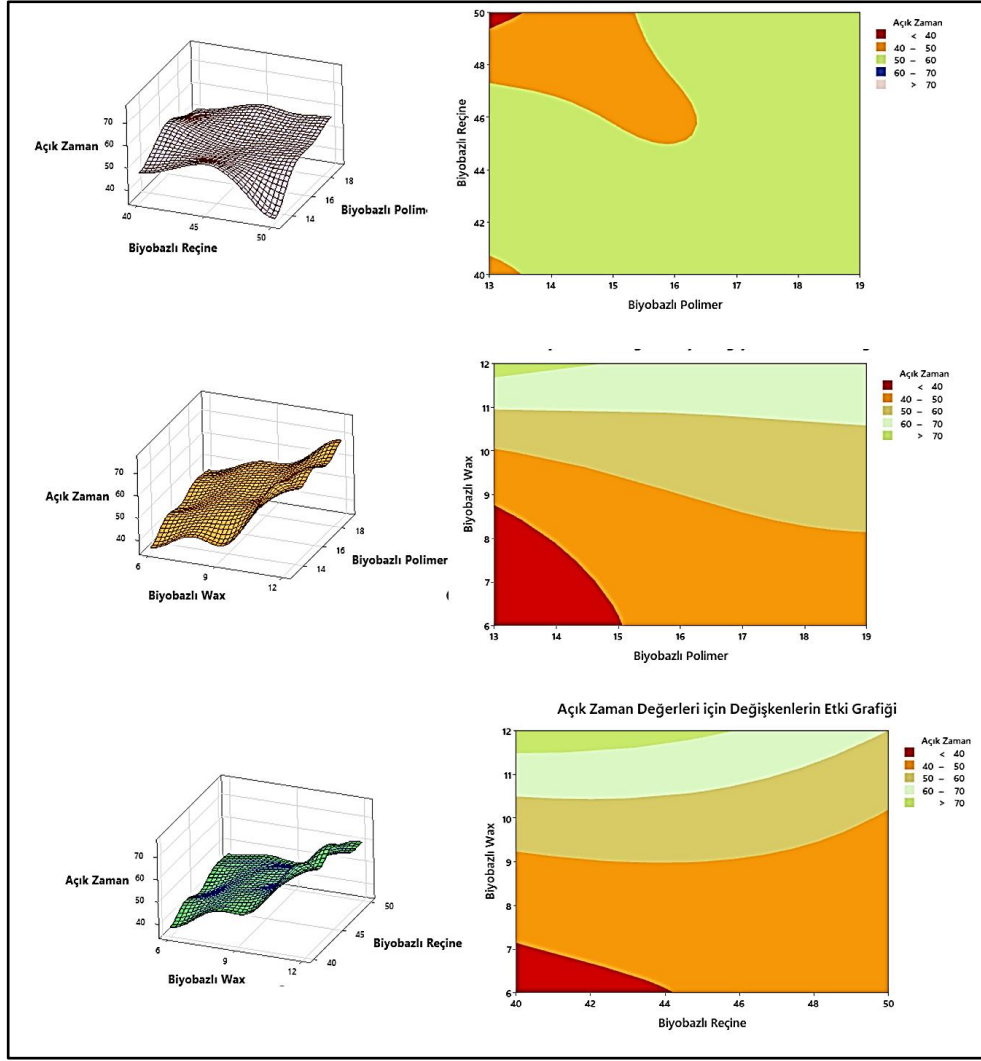
Şekil 4.12: 170 °C sıcaklığındaki viskozite değerleri için değişkenlerin cevap yüzey metodu ve kontür grafikleri.

Yumuşama noktası değerleri için çizilen grafik (Şekil 4.13) incelendiğinde, vaks miktarı sabit tutulduğunda, biyo-bazlı reçine miktarı arttıkça yumuşama noktasının yükseldiği fakat polimer miktarının net bir şekilde etki etmediği tespit edilmiştir. Reçine miktarı sabit tutulduğunda biyo-bazlı vaks miktarının arttıkça yumuşama noktasının düştüğü fakat polimer miktarının net bir şekilde etki etmediği anlaşılmıştır. Polimer miktarı sabit tutulduğunda ise biyo-bazlı vaks miktarının arttıkça yumuşama noktasının düştüğü fakat biyo-bazlı reçine miktarı arttıkça yumuşama noktasının yükseldiği görülmüştür.



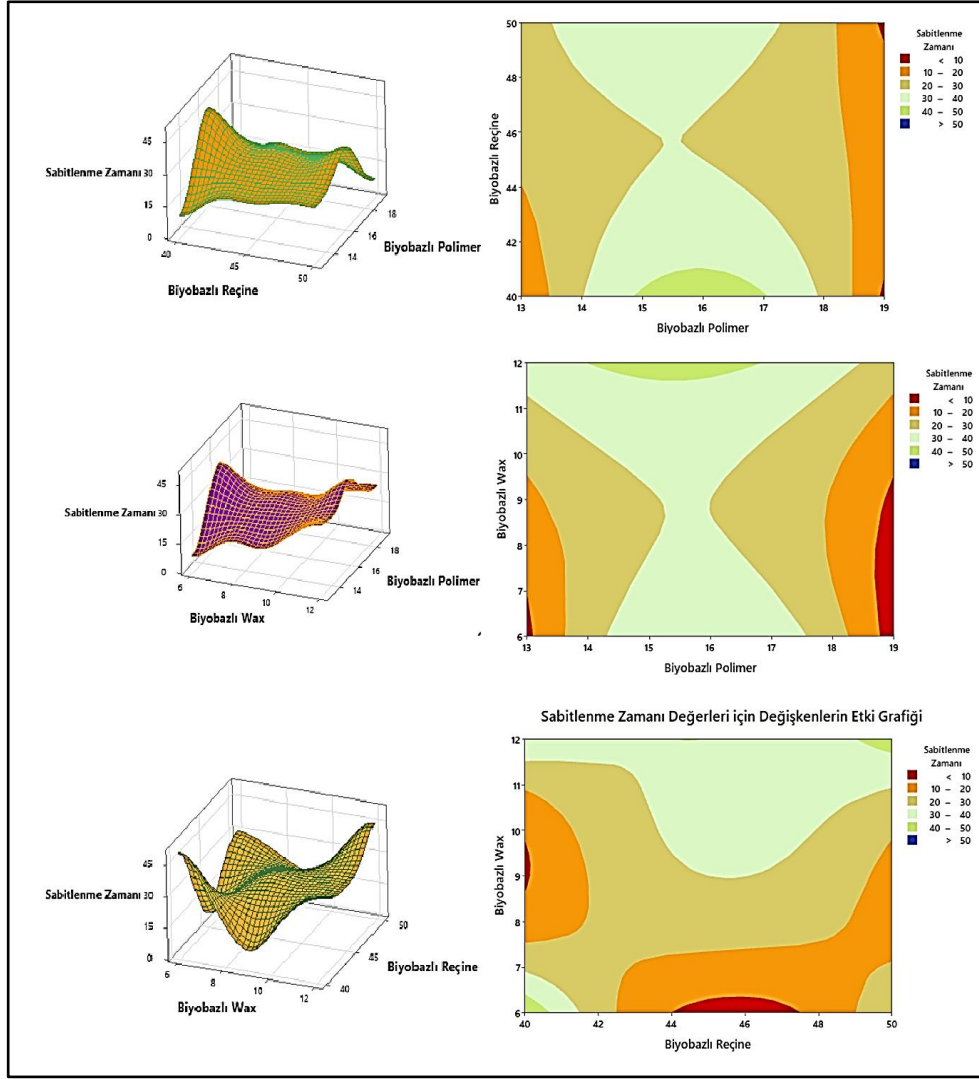
Şekil 4.13: Yumuşama noktası değerleri için değişkenlerin cevap yüzey metodu ve kontür grafikleri.

Açık zaman değerleri için çizilen grafik (Şekil 4.14.) incelendiğinde, vaks miktarı sabit, biyo-bazlı reçine miktarının orta seviyede olmasının (Bkz: Tablo 3.1) açık zaman değerini arttırdığı fakat polimerin net bir şekilde etki etmediği belirlenmiştir. Reçine miktarı sabit tutulduğunda, biyo-bazlı vaks miktarı arttıkça açık zamanın arttığı fakat polimerin önemli bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Polimer miktarı sabit tutulduğunda, biyo-bazlı vaks miktarı arttıkça açık zamanın arttığı fakat reçinenin net bir şekilde etki etmediği tespit edilmiştir.



Şekil 4.14: Açık zaman değerleri için değişkenlerin cevap yüzey metodu ve kontür grafikleri.

Sabitlenme zamanı değerleri için çizilen grafik (Şekil 4.15.) incelendiğinde, vaks miktarı sabitken, biyo-bazlı polimerin orta seviyede kullanılması ile (Bkz: Tablo 3.1) sabitlenme zamanının uzadığı fakat reçinenin net bir şekilde etki etmediği görülmüştür. Reçine miktarı sabit olduğunda, biyo-bazlı polimerin orta seviyede formülasyon içerisinde kullanılmasının (Bkz: Tablo 3.1) sabitlenme zamanını uzatma etkisi gösterdiği görülmüştür. Biyo-bazlı vaks miktarı arttıkça, sabitlenme zamanının arttığı, polimer miktarı sabit tutulduğunda ise biyo-bazlı vaks ve reçine miktarlarının net bir şekilde etki etmediği anlaşılmıştır.



Şekil 4.15: sabitlenme zamanı değerleri için değişkenlerin cevap yüzey metodu ve kontür grafikleri.

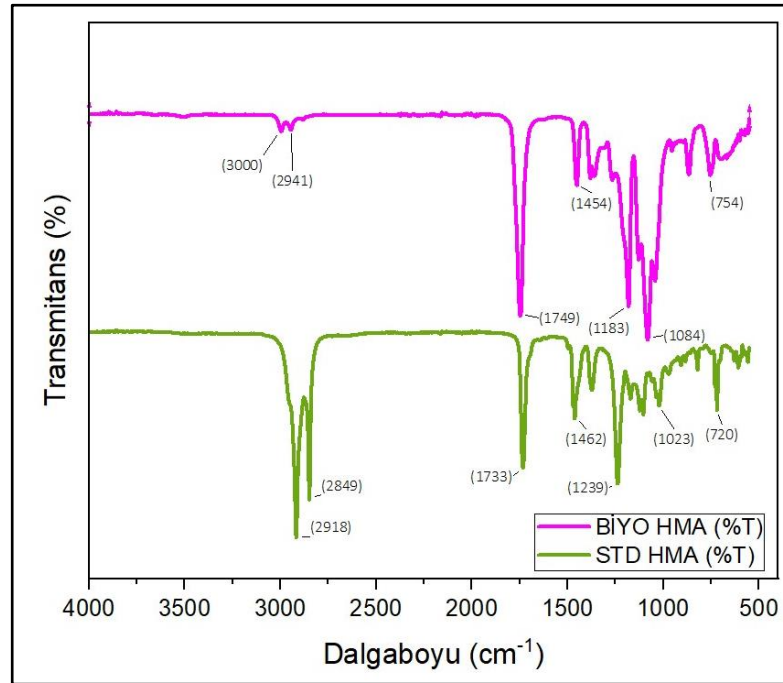
Cevap yüzey methoduna göre elde edilen biyo-bazlı HMA'nın karakteristik özelliklerini daha detaylı olarak incelemek amacıyla malzemenin karakterizasyonu yapılmıştır. Bu amaçla, elde edilen malzemeye sırasıyla FTIR, DSC, TGA, çekme testi ve ısıl yaşlandırma analizi testleri uygulanmıştır.

4.7. HMA'nın Karakterizasyonu

4.7.1. FTIR Analizi

Şekil 4.16'da standart HMA ile biyo-bazlı HMA spektrum değerlerine bakıldığında benzer olduğu görülmüştür. 3000, 2941, 2918, 2849, 1462, 1454 cm^{-1} karakteristik piklerinin %28 VAc içerikli bir EVA ile hidrokarbon reçinelerinden

gelen CH₂ veya alifatik / sikloalifatik C-H bağları olduğu görülmektedir. 1749, 1733, 1239, 1183, 1084, 1023 cm⁻¹ pikleri sırasıyla vinil asetat (C=O) ve ester grubuna (C-O) ait esnek titreşimlerden kaynaklanmaktadır. Ayrıca 1238, 1023, 720 cm⁻¹ piklerinin simetrik ve asimetrik esnek C-O-C titreşimlerine ait olduğu söylenebilir. 1239 ve 1183 cm⁻¹ pikleri 1462 ve 1454 cm⁻¹ piklerine kıyasla daha yüksek yoğunluktadır. Bunun sebebi PLA 'dan gelen CH₃ metil grubunun katkısı olabileceği söylenebilir [53], [54]. Biyo-HMA spektrumunda görülen 1749 cm⁻¹ pikinin C=O karbonil grubu, 1183 cm⁻¹ pikinin CH-O içerisindeki C-O ve 1084 cm⁻¹ pikinin O-C=O içindeki C-O bağına ait saf PLA ve PLA içerikli HMA karışımında görüldüğü yapılan çalışmalarda bahsedilmiştir [19].



Şekil 4.16: Standart HMA ve biyo-HMA'ya ait FTIR spektrum grafiği.

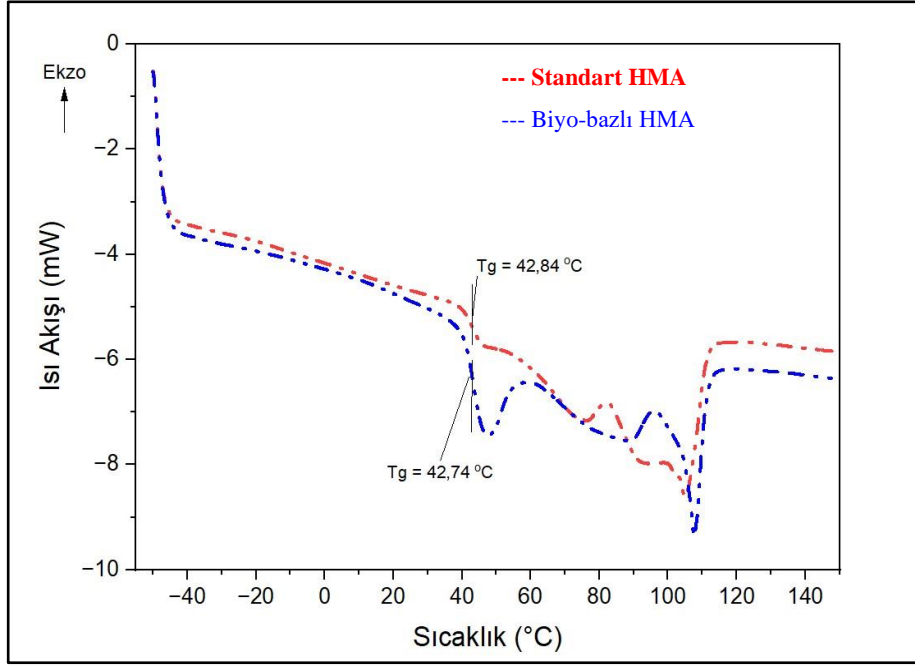
4.7.2. DSC Analizi

Genel olarak, DSC ile ölçülen T_g, polimer karışımlarının karışabilirliğini belirlemek için yaygın olarak kullanılır. T_g değeri, amorf veya yarı kristalin bir polimerin, amorf fazında iken segmental hareketliliğe başlamasını ifade etmektedir. Literatürde EVA kopolimerleri ile aromatik hidrokarbon reçinesi arasındaki uyumluluğu ölçmek için yapılan çalışmada bu ayrımı yapabilmeyin zorluğundan bahsedilmiştir çünkü EVA kopolimerinin T_m'si ve aromatik hidrokarbon reçinesinin T_g değerlerinin aynı sıcaklık aralığında pikler verdiği görülmüştür [23]. Yapılan başka

bir çalışmada vaks içeriği artıkça DSC termogramındaki pik genişliğinin arttığından bahsedilmiştir [50]. Pik genişliğinin artması, aynı anda birden çok bileşenin geçiş noktası olması ve bu karakteristik tepelerin üst üste çakışması, ürün içerisindeki heterojenliğin yüksek olması ve farklı termal davranışlar göstermesi, yavaş reaksiyon kinetiği veya çoklu reaksiyon adımı ve bu geçisin geniş bir sıcaklık aralığında olması gibi sebeplerden kaynaklanabilmektedir. Erime veya kristalleşme sırasında daha fazla ısı akışı gerçekleştiğinde pik genişliği artmaktadır [50]. Fakat bu tez çalışmasında toplam vaks miktarı sabit tutulduğu için piklerde belirgin bir genişleme gözlenmemiştir.

Şekil 4.17’de standart HMA ve biyo-bazlı HMA için DSC eğrileri gösterilmiştir. Standart bir HMA formülasyonunda bulunan EVA kopolimeri yarı kristalin bir polimerdir, biyo-bazlı HMA’da kullanılan PLA ise amorf yapıda bir polimerdir. Amorf polimerlerin T_m değerinin olmadığı bilinmektedir. DSC termogramlarında PLA için sadece T_g değeri tespit edilebilmektedir. EVA kopolimerinin T_g , T_c , T_m sıcaklıkları DSC eğrileri üzerinden okunabilmektedir. Deneysel çalışmada kullanılan PLA’nın T_g değeri $T_g = 42$ °C olarak belirtilmiştir. DSC analizine göre standart HMA ve biyo-bazlı HMA malzemelerinin T_g değerleri sırasıyla 42,84 °C ve 42,74 °C olarak belirlenmiştir. Bu sebeple, kullanılan PLA’nın HMA’nın yapısal özelliğini belirgin bir biçimde değiştirmedeği sonucuna varılmıştır. Formülasyon içerisinde kullanılan farklı bileşenlerin, birbirine yakın sıcaklık değerlerinde karakteristik tepeler veren homojen bir karışımı oluşturduğu tespit edilmiştir [52].

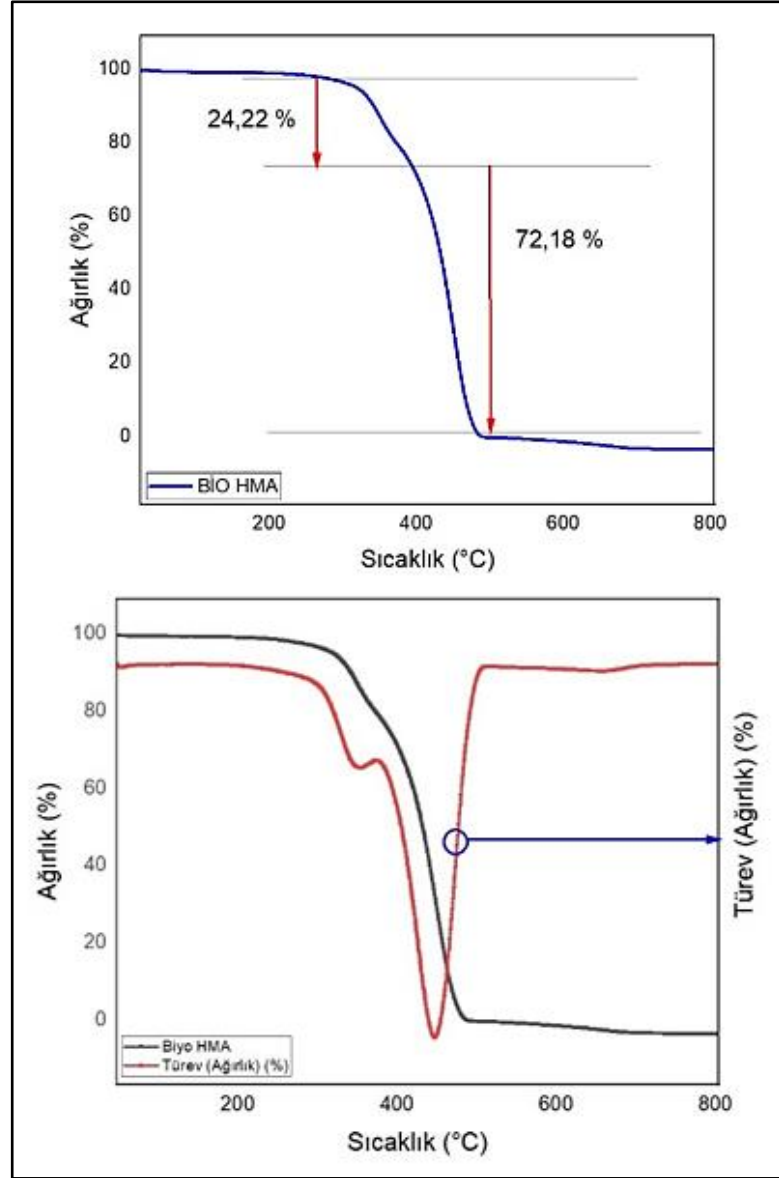
Grafikte 70-90 °C aralığında ekzotermik kristalizasyon piki görülmektedir. Bu pik tipik EVA-28 kristalizasyon pikidir [57]. Ekzotermik proseste numunenin sıcaklığı artar ve bu sıcaklık farkı DSC grafiğinde pozitif bir tepe olarak ifade edilir [5]. Bu pikin biçimi ve büyüklüğü EVA kopolimerlerinin bileşimine bağlıdır. [57]. Erime sıcaklıklarına bakıldığında EVA kristal erimesi için 100-120 °C aralığında bir endotermik pik bulunmaktadır [51]. Endotermik proseste numunenin sıcaklığı düşer ve bu sıcaklık farkı negatif bir tepe olarak saptanır [5]. Her iki malzeme için de T_m değerleri önemli derecede değişiklik göstermemekle birlikte, Biyo-HMA’nın erimesi için daha fazla ısıya ihtiyaç duymaktadır. Biyo-bazlı HMA içerisinde bulunan PLA’nın ısı kapasitesinin daha yüksek olması erime sıcaklığının artmasına yol açmıştır [5], [65].



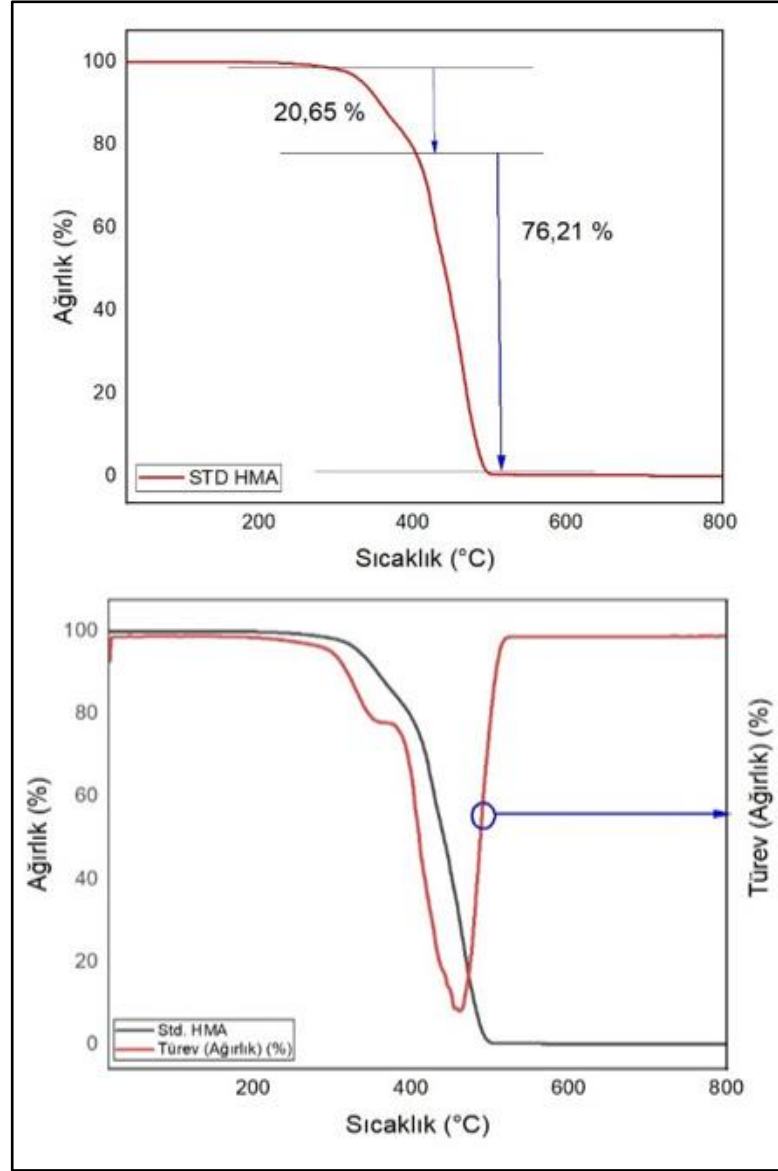
Şekil 4.17: Standart HMA ve Biyo-HMA için DSC Termogram Grafikleri.

4.7.3. TGA Analizi

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da standart HMA ve biyo-bazlı HMA’ya ait TGA grafikleri incelendiğinde toplam kütle kaybının sırası ile %96,2 ile %96,4 olarak gerçekleşmiştir. Bozunma 3 aşamada ilerlemiştir [40]. 150 – 300 °C arasında gözlenen ilk bozunmada yaklaşık %20-25’lik bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. İlk bozunma yaşandıktan sonra ikinci bozunma sırasıyla 317 ve 324 °C değerlerinde başlamıştır ve üçüncü aşamada 499 °C ve 490 °C sıcaklıklarında ürün tamamen bozularak karbonlaştığı ve kütle kaybının %100’e yakın olduğu görülmektedir. İki malzeme de yaklaşık ~500 °C’de tamamen karbonlaşmıştır. İlk adımda polimer yapısındaki suyun ve diğer uçucu organik bileşiklerin (VOC) buharlaşması gerçekleşmiş olabilir . İkinci adımda ise polimer zincirlerinin termal bozunması ve deasetilasyonu gerçekleşerek ağırlık kaybı yaklaşık %94-95’e ulaşmıştır. Standart ve biyo-bazlı HMA’daki toplam ağırlık kayıplarının aynı seviyede olması iki malzeme performansının eş değer olduğunu ifade etmektedir. İki malzeme de benzer termal özelliktedir. [40].



Şekil 4.18: Biyo-bazlı HMA için TGA eğrileri



Şekil 4.19: Standart HMA için TGA eğrileri.

4.7.4. Çekme Testi

Sıcak eriyik yapıştırıcılarda malzemenin esneklik gibi fiziksel özellikleri malzeme içerisinde kullanılan polimerden kaynaklanmaktadır. Bu sebeple standart ve biyo-bazlı HMA'lar için malzemenin fiziksel özellikleri, kullanılan polimer çeşidine göre yorumlanmıştır. Standart olarak belirlenen HMA'da EVA kullanılmıştır. Biyo-bazlı HMA'da ise EVA ile birlikte PLA kullanılmıştır. Çekme testine ait değerler tablo 4.13'te görülmektedir.

Tablo 4.13: Çekme testi analizi.

Deneme	a0 (mm)	b0 (mm)	Maks Kuvvet (MPa)	Maks noktasında gerinim (strain) (%)	Kırılma noktasında kuvvet (Mpa)	Kırılma noktasında gerinim (strain) (%)
Std HMA	3,3	12,3	3,28	88,47	1,66	269,93
Biyo-bazlı HMA	3,4	12,3	0,88	16,93	0,85	16,97

Tablo 4.13'te görüleceği üzere PLA kullanılan HMA'nın maksimum kuvvet noktasında gerinim (strain), kırılma noktasında kuvvet (gerilme, tensile strenght) ve kırılma noktasında gerinim (fracture strain) değerlerinin önemli derecede düştüğü görülmektedir. Çekme testi sırasında malzeme uzama göstermeyerek kopmuştur. Malzemenin kırılğan olduğu ve esnek olmadığı elastisite modülünün yüksek olmasıyla anlaşılmaktadır [55]. Esneklik HMA'lar için istenen bir özelliktir. Kırılğan yapıda olması, uygulanan yüzeyde malzeme donduktan sonra yüzeyde atma yaşanmasına sebep olabilir. Bu sebeple HMA karışımında saf PLA ile plastikleştirici kullanılması önerilebilir. Yapılan bir çalışmada PLA'yı HMA içerisinde kullanıma uygun hale getirebilmek için biyo-bazlı ferülik asit türevleri kullanılmış ve bu şekilde elastisite modülünde %40 düşüş sağlanmıştır [56].

4.7.5. Isıl Yaşlandırma

Şekil 4.20'de 150 °C' da 3 gün süre ile bekletilmiş biyo-bazlı HMA numunelerinin görselleri yer almaktadır. Malzemelerin ısıl yaşlandırması görüntü üzerinden incelenmiştir. HMA'lar belirli bir sıcaklık altında, belirli bir sürede tutulduklarında renkleri giderek koyulaşmaktadır. 72 saat sonunda her iki malzemenin de renk koyulaşmasının aynı seviyede olduğu ve böylece eşit düzeyde yaşlandığı belirlenmiştir. Literatürde PLA ile elde edilen HMA'nın ısıl yaşlandırma sonrasında viskozitesinin düştüğü ifade edilmektedir [41], [43]. Isıl yaşlandırma testinin, malzemenin rengi üzerinde üzerindeki etkisi haricinde, termal degradasyona uğrayıp uğramadığının tespiti için malzemelerin viskozite ölçümlerinin alınması önerilebilir.



Şekil 4.20: 150 °C, Etüvde $t=3$ gün=72 saat bekletilen numunelerin son hali.

4.7.6. Faz Uyumu

Şekil 4.21’de tek fazlı olarak görünen biyo-bazlı sıcak eriyik tutkal numunesi yer almaktadır. Isıtıcı plakada 160 °C’de yapılan laboratuvar denemesi sonunda, tekrar karıştırma yapılmadan, oda sıcaklığında bekletilerek soğutulmuştur. Soğuyup katılaştıran numunenin tek faz olarak bulunması, formülasyon içerisinde kullanılan farklı hammaddelerin homojen bir karışım oluşturduğunu doğrulamıştır. Biyo-bazlı HMA’nın petrol türevli içerik ile karıştırılması herhangi bir uyumsuzluk oluşturmamıştır. Her iki farklı kökenli malzeme, tek bir malzeme olarak davranmıştır. Bu durum, daha önceki bölümde gösterilen FTIR, DSC ve TGA analizleri ile de doğrulanmıştır.



Şekil 4.21: Faz uyumu testi örneği.

5. SONUÇLAR

- Tez çalışmasında, biyo-bazlı malzemeler ile HMA üretiminin optimize edilmesi ve bu biyo-bazlı HMA'nın standart bir HMA ürünü olarak kullanılabilirliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

- Yapılan laboratuvar ön çalışmaları ile biyo-bazlı HMA optimizasyonunda incelenecek parametreler polimer, reçine ve vaks olarak belirlenmiştir.

- Üretim optimizasyonunda çalışma aralıkları, polimer için yüzdece %13-19, reçine için %40-50 ve vaks için %6-12 olarak belirlenmiştir.

- Box-Behnken tasarım modeline göre deneyler oluşturulmuş ve cevap yüzey analiz metodu ile optimum deney oranları Minitab v2021 yazılımı ile belirlenmiştir.

- Deney dizisinde bulunan deneyler yapılırken, kullanılan antioksidan oranı %0,5, ısıtıcı plaka sıcaklığı 160 °C, karıştırma hızı 10 rpm olacak şekilde sabit tutulmuştur.

- Deney çıktıları için regresyon analizi yapılmış ve elde edilen denklemler ANOVA ve pareto tabloları değerlendirilerek sadeleştirilmiştir. Sadeleştirilen denklemlerin doğrulama deneyleri yapılmıştır. Denklemlere göre sapma miktarları sırası ile viskozite (150 & 170 °C), yumuşama noktası, açık zaman ve sabitleme zamanı için %12, %0.14, %9 ve %21 olarak belirlenmiştir. Malzemenin endüstride kullanımını için kabul edilebilir sınırlar içerisinde olduğu söylenebilmektedir.

- ANOVA tablosuna göre viskozite ve sabitleme zamanı değerleri için en etkili parametrenin polimer; yumuşama noktası ve açık zaman değerleri için ise en etkili parametrenin vaks olduğu görülmüştür.

- ANOVA tablosuna göre determinasyon katsayıları (R^2) sırası ile viskozite (150 & 170 °C), yumuşama noktası, açık zaman ve sabitleme zamanı için %91, %93, %97, %88 olarak belirlenmiştir.

- Elde edilen Biyo-bazlı HMA ürünün, standart bir HMA ürününe göre aynı performansı verip vermediği viskozite, yumuşama noktası, açık zaman ve sabitleme zamanı ölçümleri yapılarak incelenmiştir.

- Biyo-bazlı HMA'nın Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC) ve çekme testi karakterizasyon analizleri yapılmış ve standart HMA ile karşılaştırılarak incelenmiştir.

- FTIR analizinde her iki ürün için benzer pikler görülmüştür. Biyo-bazlı HMA spektrumundaki yüksek yoğunluklu piklerin PLA'dan gelen titreşimler sebebiyle olduğu anlaşılmıştır.

- DSC analizine göre T_g değerleri sırasıyla 42,84 °C ve 42,74 °C olarak belirlenmiştir. Karışım içerisindeki PLA'nın HMA'nın T_g değerine belirgin bir etkisi olmadığı görülmüştür. Karakteristik piklerin görüldüğü sıcaklıklar her iki malzeme için de benzer aralıklarda görülmüştür, farklı ısı kapasitelerine sahip olan hammaddeler dolayısıyla pik genişliklerinin farklı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

- TGA analizinde her iki üründe eş değer seviyede kütle kayıpları yaşanmıştır. Biyo-bazlı malzemelerin kullanılmasıyla ürünün termal özellikleri sabit kalabilmiştir.

- Biyo-HMA'nın esnek özellikte olmadığı ve bu sebeple endüstriyel uygulamada sorun yaratabileceği anlaşılmıştır. Saf PLA yerine plastikleştirici ile birlikte kullanılarak daha esnek bir yapı elde edilebileceği önerilmektedir

- Malzemenin ısı dayanımını ölçmek için ısı yaşlandırma testi yapılmış ve aynı sıcaklık ve sürede bekletilen standart HMA ile kıyaslandığında, malzemelerin yaşlanmasının birbirine çok yakın olduğu anlaşılmıştır.

- Biyo-bazlı HMA içerisinde kullanılan biyo-bazlı hammaddeler ile petrol bazlı hammaddeler arasında uyum olduğu ve homojen bir karışım elde edilebildiği, faz ayrımı (kompabilite) testinde anlaşılmıştır. FTIR, DSC, TGA analiz sonuçları da bu çıkarımı destekler nitelikte olmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Thakur V.K., (2017), “Handbook of Composites from Renewable Materials, Structure and Chemistry”, First Edition, Scrivener Publishing.
- [2] Jenck J. F., Agterberg F., Droescher M. J., (2004), “Products and processes for a sustainable chemical industry: a review of achievements and prospects”, *Green Chemistry*, 6, 544-556.
- [3] Robertson D., van Reenen A., Duveskog H., Brady, F., (2021), “A comparative study of the application-based properties of hot melt adhesives (HMAs) formulated with different waxes”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 111, 102974.
- [4] Halkosaari V., (2018), “Tannins As Sustainable Tackifiers In Hot Melt Adhesives”, *Yüksek Lisans Tezi*, Tampere University of Technology.
- [5] Gaspar A. S., Cordeiro J. B., Simões P. A., Gameiro D., Rocha F. A., Serra A. C., Coelho J. F. J., Fonseca A. C., (2022), “Poly(β -pinene) as an efficient biobased tackifier for metallocene poly(ethylene) based hotmelt adhesives”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 114, 1-10.
- [6] Vera P., Aznar M., Mercea P., Nerín C., (2011), “Study of hotmelt adhesives used in food packaging multilayer laminates. Evaluation of the main factors affecting migration to food”, *Journal of Materials Chemistry*, 21(2), 420–431.
- [7] Dahmane H., (1996), “Development of environmentally friendly warm-melt adhesives for the packaging industry” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 16, 43-45.
- [8] Sam S. T., Nuradibah M. A., Ismail H., Noriman N. Z., Rangunathan, S., (2014), “Recent Advances in Polyolefins/Natural Polymer Blends Used for Packaging Application”, *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 53(6), 631–644.
- [9] Emblem A., Hardwidge, M., (2012), “Adhesives for packaging”, *Packaging Technology*, 16, 381–394.
- [10] Adibi A., Trinh B. M., Mekonnen T. H., (2023), “Recent progress in sustainable barrier paper coating for food packaging applications”, *Progress in Organic Coatings*, 181, 107566.
- [11] Thomsett M. R., Storr T. E., Monaghan O. R., Stockman R. A., Howdle, S. M., (2016), “Progress in the synthesis of sustainable polymers from terpenes and terpenoids”, *Green Materials*, 4(3), 115–134.
- [12] Petrie E., (2012), “Biobased Components in Hotmelt Adhesive Formulation”, *Specialchem*, 7, 1-8.
- [13] Moyano M. A., París R., Martín-Martínez J. M., (2017), “Assessment of the compatibility in hot melts by using different thermoanalytical methods.

- Ethylene/n-butyl acrylate (EBA) hot melts containing tackifiers of different nature”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129(3), 1495–1503.
- [14] Kim J. H., Kim H. G., Lim J. C., Cho K. S., Min K. E., (2012), “Thermal properties and adhesion strength of amorphous poly[α -olefins] /styrene-ethylene-butylene copolymer/terpene hot-melt Adhesive”, *Journal of Applied Polymer Science*, 124(4), 3312–3319.
- [15] Li W., Kong X.H., Kharraz E., Bouzidi L., Narine S.S., (2011), “Exploration of Potential Applications of Natural Oils for Green Hot Melt Adhesives: A Comparative Experimental Investigation on Paraffin and Soybean Waxes”, *The Journal of Adhesion*, 87(2), 95-110.
- [16] Li H., (2021), “Application of Biobased and Biodegradable Polymers”, 3rd International Academic Exchange Conference on Science and Technology Innovation, IAECST 2021, Guangzhou, China. 10-12 December.
- [17] Urtekin G., (2019), “Farklı Fonksiyonel Gruplara Sahip Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Katkılarının Polikarbonat/Poli(Laktik Asit) Karışımı Üzerine Etkilerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi.
- [18] Kim J., Kim Y. M., Lebaka V. R., Wee Y. J., (2022), “Lactic Acid for Green Chemical Industry: Recent Advances in and Future Prospects for Production Technology, Recovery, and Applications”, *Fermentation*, 8(11), 609.
- [19] Inkinen S., Stolt M., Sodergard A., (2008), “Stability Studies on Blends of a Lactic Acid-Based Hot Melt Adhesive and Starch”, *Journal of Applied Polymer Science*, 110(4), 2467–2474.
- [20] Donker C., (2002), “The Chemistry of Tackifying Resins”, *Specialchem*, 1, 149-164.
- [21] Fei T., Walker J. A., Vickerman K. L., Stanley L. M., Jarboe D., Wang T., (2018), “Synthesis and characterization of soybean oil-based Vakses and their application as paraffin substitute for corrugated coating”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 58, 113–122.
- [22] Romero S., Minari R. J., Collins S. E., (2021), “Bio-paraffin from Soybean Oil as Eco-friendly Alternative to Mineral Waxes”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 60(15), 5364–5373.
- [23] Young-Jun P., Hyo-Sook J., Hyun-Jong K., Young-Kyu L., (2005), “Adhesion and rheological properties of EVA-based hot-melt adhesives”, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 26 (2006), 571–576.
- [24] Ignatenko V. Y., Kostyuk A. V., Smirnova N. M., Antonov S. V., Ilyin S. O., (2020), “Asphaltenes as a tackifier for hot-melt adhesives based on the styrene-isoprene-styrene block Copolymer”, *Polymer Engineering & Science*, 60, 2224–2234.
- [25] Young J. P., Hyun-Joong K., (2003), “Hot-melt adhesive properties of EVA/aromatic hydrocarbon resin blend”, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 23, 383–392.

- [26] Efendioğlu D., (2013), “PEM Yakıt Hücresi Performansının Deney Tasarımı Kullanılarak Optimizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- [27] Bilgin Simsek E., Özdemir E., Avcı Tuna A. Ö., Beker U., (2013), “Process Optimization for Arsenic Adsorption onto Natural Zeolite Incorporating Metal Oxides by Response Surface Methodology”, *Water Air Soil Pollution*, 224, 1614-1628.
- [28] Li Y., Chou S. H., Qian W., Sung J., Chang S. I., Sun X. S., (2017), “Optimization of Soybean Oil Based Pressure-Sensitive Adhesives Using a Full Factorial Design” *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 94(5), 713–721.
- [29] Oliveira P. R., May M., Panzera T. H., Scarpa F., & Hiermaier S., (2020), “Reinforced biobased adhesive for eco-friendly sandwich panels”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 98, 102550.
- [30] Bounouri Y., Berkani M., Zamouche A., Rycerz L., (2020), “Optimization and modeling of synthesis parameters of neodymium[III] bromide by dry method using full factorial design analysis”, *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 366–376.
- [31] Bilgin Simsek E., Özdemir E., Avcı Tuna A. Ö., Beker U., (2014), “Factorial design analysis of As(V) adsorption onto iron-aluminum binary oxide-doped clinoptilolite”, *Desalination and Water Treatment*, 52, 7812–7821.
- [32] Durakovic B., (2017), “Design of Experiments Application, Concepts, Examples: State of the Art”, *Periodicals of Engineering and Natural Sciences*, 5(3), 421-439.
- [33] Web 1, (2008), <https://avys.omu.edu.tr/app/public/gbakan>, (Erişim Tarihi: 28.06.2023)
- [34] Li Q., Liu R., Chen X., Lin H. (2021), “Box-Behnken Design For Process Parameters Optimalization Of Bamboo-Based Composite Panel Manufacturing”, *Wood Research*, 65(6), 989–1000.
- [35] Ortiz-Fernández A., Carrillo-Sánchez F. A., May-Hernández L. H., Estrada-León R. J., Carrillo-Escalante H. J., Hernández-Sánchez F., Valadez-Gonzalez A., (2017), “Design of experiments for optimization a biodegradable adhesive based on ramon starch (*Brosimum alicastrum Sw*)”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 73, 28–37.
- [36] Christensen R., (2013), “Testing Lack of Fit Unbalanced Analysis of Variance, Design, and Regression”, 8, 181-201.
- [37] Wehnert F., Pötschke P., Jansen I., (2015), “Hotmelts with improved properties by integration of carbon nanotubes”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 62, 63–68.
- [38] Ilyin S. O., Melekhina V. Y., Kostyuk A. V., Smirnova, N. M., (2022), “Hot-Melt and Pressure-Sensitive Adhesives Based on Styrene-Isoprene-Styrene Triblock Copolymer, Asphaltene/Resin Blend and Naphthenic Oil”, *Polymers*, 14(20), 1-21.

- [39] Laine C., Willberg-Keyrilainen P., Ropponen J., Liitia T., (2019), "Lignin and lignin derivatives as components in biobased hot melt adhesives", *Journal of Applied Polymer Science*, 136(38), 1-9.
- [40] Kim Y. H., Ri J. H., Pak I. H., Ri Y. C., Yu J. H., Om C. Y., An J. M., Pak C. U., Kye S. H., (2021), "Biodegradable hot melt adhesive based on partially saponified polyvinyl acetate/cellulose diacetate blend", *Journal of Applied Polymer Science*, 138(35), 1-9.
- [41] Viljanmaa M., Södergård A., Törmälä P., (2003), "The use of lactic acid-based hot melt adhesive in the industrial lamination process", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 23(2), 151–154.
- [42] Novák I., Preto J., Vanko V., Rychlý J., Pavlinec J., Chodák I., (2022), "Modification of Hot-Melt Adhesives Based on Metallocene Poly(ethylene-propylene) Copolymer for High Adhesion to Polar Surfaces", *Polymers*, 14(6), 1-11.
- [43] Viljanmaa M., Södergård A., Törmälä P., (2002), "Lactic acid based polymers as hot melt adhesives for packaging applications", *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 22, 219–226.
- [44] Gadhave R.V., (2022), "Lactic Acid-Sustainable Raw Material for Biodegradable Hot Melt Adhesive: Review", *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 12(3), 31-45.
- [45] Web 2, (2017), <https://cdn.bartın.edu.tr/metalurji/d7ee7cd9-f063-4669-8e1c-393503ed6ffb/malzemeisunu6malzemelerinmekanikozellikleri.pdf>, (Erişim Tarihi: 29/06/2023)
- [46] Erol T., (2018), "Termoplastik Nişasta Esaslı Sıcak Eriyik Yapıştırıcıların Hazırlanması ve Performans Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi.
- [47] Song Y., Wang Z., Zhang X., Zhang R., Li J., (2021), "Synthetic process of bio-based phenol formaldehyde adhesive derived from demethylated wheat straw alkali lignin and its curing behavior", *Journal of Renewable Materials*, 9(5), 943–957.
- [48] Shaofei L., Yingrui B., Jinsheng S., Kaihe L., Shupeiz Z., Jiaxian Q., (2021), "Study on the loss control performance of smart adhesive lost circulation materials with Ethylene Vinyl Acetate Copolymer", *Journal of Physics*, 2044, 1-7.
- [49] Zipeng Y., Wei W., Qingxia Y., Hong Y., Yi S., Hongcheng Z., Xiaoxiong Z., (2016), "Box–Behnken design for extraction optimization, characterization and in vitro antioxidant activity of *Cicer arietinum* L. hull polysaccharides", *Carbohydrate Polymers*, 147, 354–364.
- [50] Hou-Hsein C., Wen-Hsiu H., Kuang Sein C., Bei-Huw S., (2020), "Adhesion and viscoelastic property of poly(ethylene-co-vinyl acetate) based hot melt adhesives- effects of tackifier and wax", *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 99, 1-6.

- [51] Martin-Alfonso J.E., Franco J.M., (2014), "Ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA)/sunflower vegetable oil polymer gels: Influence of vinyl acetate content", *Polymer Testing*, 37, 78–85.
- [52] Jung-Joon L., Yu-Hyun S., Sang-Kyun L., Dae-Soon P., Ick-Kyung S., In-Joo C., (2010), "Effect of Composition of EVA-based Hot-Melt Adhesives on Adhesive Strength", *Journal of Adhesion and Interface*, 11 (4), 155-161.
- [53] Barrueso-Martinez M., Ferrandiz-Gomez T., Romero-Sanchez M., Martin-Martinez J., (2003), "Characterization Of Eva-Based Adhesives Containing Different Amounts Of Rosin Ester Or Polyterpene Tackifier", *The Journal of Adhesion*, 79, 805–824.
- [54] Xin Z., Pudun Z., Zhifa L., Guoying R., (2007), "Miscibility Behavior of Ethylene/Vinyl Acetate and C5 Petroleum Resin by FTIR Imaging", *Analytical Sciences*, 23, 877-880.
- [55] Bax B., Müssig J., (2008), "Impact and Tensile Properties of PLA/Cordenka and PLA/Flax Composites", *Composites Science and Technology*, 68, 1601-1607.
- [56] Kasmi S., Gallos A., Beaugrand J., Paes G., Allais F., (2019), "Ferulic acid derivatives used as biobased powders for a convenient plasticization of polylactic acid in continuous hot-melt process", *European Polymer Journal*, 110, 293-300.
- [57] Shi X. M., Zhang J., Jin J., Chen S. J., (2008), "Non-isothermal crystallization and melting of ethylene-vinyl acetate copolymers with different vinyl acetate contents", *eXPRESS Polymer Letters*, 2(9), 623-629.
- [58] Çebi A., (2022), "Biyodizel Atıksuyunun Asidifikasyon Prosesini Takip Eden Elektro-Aktif Persülfat Oksidasyonu ile Arıtımı: Box-Behnken Tasarımı Kullanılarak Proses Optimizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [59] Tan Erkoç N., (2021), "Box-Behnken Deneysel Tasarım Yöntemi Uygulanarak Turunçgillerin Antioksidan Aktiviteleri İçin Ekstraksiyon Yönteminin Optimizasyonu", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [60] Mishra P, Singh U, Pandey CM, Mishra P, Pandey G., (2019), "Application of Student's t-test, analysis of variance, and covariance", *Ann Card Anaes*, 22, 407-411.
- [61] Ergül E. U., Gezeğin C., Yıldız A., (2019), "Yanıt yüzey yöntemi ve genetik algoritma kullanılarak transformatör sargı en sıcak nokta sıcaklığının modellenmesi ve optimizasyonu", *DÜMF Mühendislik Dergisi*, 10(2), 467-480.
- [62] Emam M.F., El-Ashmawy A. A., Mursi N. M., Emara L. H., (2022), "Optimization of Meloxicam Solid Dispersion Formulations for Dissolution Enhancement and Storage Stability Using 33 Full Factorial Design Based on Response Surface Methodology", *AAPS PharmSciTech*, 23, 248-269.

- [63] Raissi S., Farsani R. E., (2009), "Statistical Process Optimization Through Multi-Response Surface Methodology", *International Journal of Mathematical and Computational Sciences*, 3(3), 197-201.
- [64] Zhu A., Gu Q., (2015), "Crystallization properties of polyester hot melt Adhesive modified by in-situ polymerization with talc", *Hecheng Shuzhi Ji Suliao/China Synthetic Resin and Plastics*, 32(1), 67-70.
- [65] Pyda M., Bopp R.C., Wunderlich B., (2004), "Heat capacity of poly(lactic acid)", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 36(9), 731-742.

ÖZGEÇMİŞ

Nilüfer Cevher, 2013 yılında Şehremini Anadolu Lisesinden mezun oldu ve Marmara Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünü kazandı. 2018 yılında lisans eğitimini tamamladı ve aynı yıl Pulver Kimya firmasında Ar-Ge merkezinde çalışmaya başladı. 2019 yılında Gebze Teknik Üniversitesinde Kimya Mühendisliği bölümünde yüksek lisansa başladı. 2021 yılında çalıştığı firmadan ayrılarak, aynı yıl içerisinde Organik Kimya firmasında Ar-Ge departmanında göreve başladı. Halen, Organik Kimya firmasında çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Cevher N., Taşdelen-Yücedağ Ç., (2023), “Yüksek Oranda Biyo-bazlı Sıcak Eriyik Yapıştırıcıların Geliştirilmesi ve Optimizasyonu”, 10. Uluslararası Marmara Fen Bilimleri Kongresi, Kocaeli, Türkiye, 9-10 Haziran.

Ek B: Deneysel Tasarım Çalışma Tablosu

Deneysel Sıra No	BP	BR	BV	P	R	V	Viskozite (150 °C) (mPa.s)	Viskozite (170 °C) (mPa.s)	Yumuşama Noktası (°C)	Açık Zaman (sn)	Sabit Zaman (sn)
1	13	50	9	16	3.5	8	2238	1188	110.7	36	25
2	13	40	9	16	13.5	8	1825	963	108.7	47	10
3	19	45	12	10	8.5	5	1038	563	107	68	25
4	13	45	6	16	8.5	11	2663	1413	112.1	36	8
5	13	40	12	16	13.5	5	2475	1325	114.3	76	45
6	16	45	6	13	8.5	11	1725	938	109.7	43	10
7	13	45	9	16	8.5	8	2238	1175	108.9	63	25
8	13	50	6	16	3.5	11	2563	1350	112.2	43	45
9	16	40	12	13	13.5	5	1650	887	105.9	76	40
10	19	50	9	10	3.5	8	1250	675	109.2	56	8
11	16	45	12	13	8.5	5	1550	850	103.9	52	15
12	16	50	9	13	3.5	8	1788	950	108.9	45	30
13	19	40	12	10	13.5	5	1163	637	104.6	49	18
14	16	45	9	13	8.5	8	1263	675	109.7	50	30
15	19	50	12	10	3.5	5	950	538	120.4	57	30
16	13	45	12	16	8.5	5	2238	1175	106.1	75	35
17	16	40	9	13	13.5	8	1275	700	109.9	50	15
18	19	50	6	10	3.5	11	1138	637	111.3	45	10
19	16	50	12	13	3.5	5	1900	1013	106.4	60	45
20	19	45	6	10	8.5	11	900	488	110.5	45	5
21	16	50	6	13	3.5	11	1275	700	110.4	45	30
22	13	50	12	16	3.5	5	2288	1200	107.2	57	40
23	19	45	9	10	8.5	8	875	487	109.6	40	12
24	16	40	6	13	13.5	11	1888	1000	109.9	38	50
25	19	40	9	10	13.5	8	987	550	108.1	50	8
26	13	40	6	16	13.5	11	2450	1300	110.5	52	5
27	19	40	6	10	13.5	11	1125	625	110.5	41	5

* Antioksidan miktarı her deney için 0.5 % sabit olarak kullanılmıştır.

** Toplam reçete oranı her deney için 100 % olarak hesaplanmıştır.