



Mahmut Ali Ermeýdan
Onur Aykanat

Bursa Technical University, Bursa-Turkey
mahmut.ermeydan@btu.edu.tr; onrayknt@gmail.com

DOI	http://dx.doi.org/10.12739/NWSA.2019.14.4.1A0444	
ORCID ID	0000-0001-6389-2649	0000-0003-0576-5339
CORRESPONDING AUTHOR	Mahmut Ali Ermeýdan	

PLA/BOYNUZ BİYOKOMPOZİTLERİN TERMAL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZ

Boynuz, kalın keratin kaplama ile çevrili kemik çekirdeğinden oluşmaktadır. Boynuzun yapısında bulunan keratinler yüksek stabilite ve düşük çözünürlüğe sahip proteinlerdir. Kasaplık ve tekstil alanlarındaki yün, kıl, gaga, tüy, boynuz vb. atıklar keratin içermektedir. Bu çalışmada manda boynuzu atık maddesi ve biyobozunur özelliğe sahip polilaktik asit (PLA) polimeri ile biyokompozit malzeme elde edildi. Biyokompozit malzeme PLA/Boynuz oranı ağırlıkça 75/25 olacak şekilde üretildi. Kompozit üretimi 40 L/D çift vidalı ekstruder ile maksimum 180°C'ye çıkılarak yapıldı. Ekstrüderlenmiş granüller, ısıtmalı soğutmali presle levha haline getirilip, lazer kesiciyle test örnekleri hazırlandı. Üretilen biyokompozit malzemeye çekme ve eğilme testleri yapıldı. Kimyasal özellikleri için FTIR spektroskopisi ve termal özellikleri için TGA analizi yapıldı. Kullanılan atık manda boynuzu, kompozit malzemenin yoğunluğunu düşürdü. PLA/Boynuz kompozitinin çekme ve eğilme dayanımlarının düştüğü ancak çekme ve eğilme modülü değerlerinde değişim olmadığı gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Polilaktik Asit (PLA), Boynuz, Keratin, Biyokompozit, Mekanik Özellikler

INVESTIGATION OF THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF PLA/HORN BIOCOMPOSITES

ABSTRACT

The horn consists of a bone core surrounded by a thick keratin coating. Keratin in the structure of horns is a kind of protein with high stability and low solubility. Wastes like wool, hair, beak, feather, horn etc. in butchery and textile industries contain keratin. In this study, biocomposite material was obtained with buffalo horn waste material and biodegradable polylactic acid (PLA) polymer. The biocomposite material was produced with a PLA / Horn ratio of 75/25 by weight. Composite production was carried out with 40 L / D twin screw extruder at a maximum temperature of 180°C. Extruded granules were turned into plates with a hot press and test samples were prepared with a laser cutter. Tensile and bending tests were performed on the biocomposite test samples. For chemical properties, FTIR spectroscopy and for thermal properties, TGA analysis were performed. The waste buffalo horn lowered the density of the composite material. It was observed that the tensile and bending strength of PLA / Horn composite decreased but there was no change in tensile and bending modulus values.

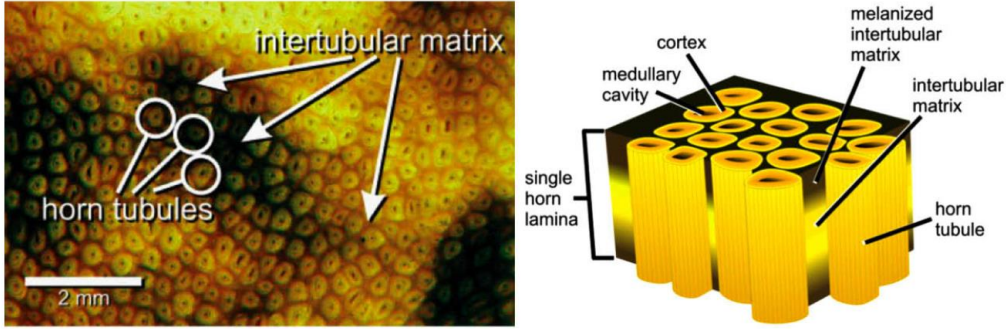
Keywords: Polylactic Acid (PLA), Horn, Keratin, Biocomposite, Mechanical Properties

How to Cite:

Ermeýdan, M.A. ve Aykanat, O., (2019). Pla/Boynuz Biyokompozitlerin Termal ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, Engineering Sciences (NWSAENS), 14(4):226-231, DOI: 10.12739/NWSA.2019.14.4.1A0444.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

PLA, termoplastik bir malzemedir, bu nedenle enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon, termoform, sıkıştırma veya şişirme gibi geleneksel termoplastik işleme ekipmanları kullanılarak işlenebilir. Aynı zamanda iyi mekanik özelliklere, 60MPa'lık çekme dayanımına, 3GPa'lık çekme modülüne sahiptir [1]. Yenilenebilir kaynaklardan üretilen biyolojik olarak çözünebilir bir polyester olan PLA, çeşitli uygulamalar (biyomedikal, ambalaj, tekstil elyafları ve teknik ürünler) için kullanılmaktadır [2]. Özellikleri nedeniyle PLA, biyopolimerler pazarında önemli bir yere sahiptir ve gelecekteki kullanım olanaklarına bakıldığında en umut verici biyopolimer adaylarından biridir[3]. PLA'nın farklı uygulamalar için özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, PLA matrisi içine takviye edici liflerin, mikro ve/veya nano dolgu maddelerinin ve seçilen katkı maddelerinin eklenmesi ile istenen son kullanım özelliklerinde büyük iyileştirmeler elde edilmesi mümkün görünmektedir [4 ve 5]. Diğer yandan, süngerimsi kemik, dentin, kuş gagaları ve tüyleri, toynakları ve boynuzları gibi yapısal biyolojik materyaller gözenekli materyal olarak kabul edilebilir. Diğer yapısal biyomalzemelerin (örneğin: kemik, dişler) aksine boynuz, mineralize edilmiş bir bileşene sahip değildir ve esas olarak yüksek oranda keratinden oluşur. α -keratin; yün, saç, tırnak, memeli pençeleri, at ve sığır toynakları ve boynuzlarında bulunan yapısal, lifli bir proteindir [6]. Keratin molekülleri, sistenin varlığına bağlı olarak H-bağlanma ve disülfid çapraz bağları ile bir arada tutulur. Disülfid köprüler yapıda daha fazla sertlik üretir ve keratinin çözünmezliğine katkıda bulunur [7].



Şekil 1. Beyaz gergedan boynuzunun optik mikrofrafisi [7]
(Figure 1. Optical micrograph of white rhinoceros horn)

Boynuz ve toynaklar, kalın bir keratin kaplama ile çevrili bir kemik çekirdeğinden oluşur. Boynuz ve toynak dokusu, farklı biyomekanik özelliklere ve molekül ağırlıklarına, değişen derecelerde sertlik ve kükürt konsantrasyonuna sahip olan keratin moleküllerinden oluştuğu ifade edilir. Yün, kıl, tüy, gaga, toynak ve boynuz gibi keratin kaynakları, hayvancılık, kasaplık ve tekstil endüstrisi atıkları olarak dünya çapında yılda 5.000.000 ton civarında elde edilebildiği tahmin edilmektedir. Sürdürülebilir maddelere olan talebin artması ile birlikte, son yıllarda bu protein yan ürünleri kaynak olarak görülmeye başlandı [8 ve 9]. Boynuz ve PLA biyokompozitlerinin şimdiye kadar literatürde bulunmadığı, az sayıda diğer polimerlerle yapılan çalışmaların olduğu bilinmektedir [10]. Kumar ve Boopathy'nin çalışmasında polipropilen-boynuz kompoziti 20% boynuz miktarına çıkılarak üretilmiş, bu üretimde maleik anhidrit aşılantısı polipropilen uyumlaştırıcısı olarak kullanılmıştır. Çalışmanın

sonucunda çekme dayanımının boynuz miktarı arttıkça düştüğü, eğilme dayanımının ise az miktarda arttığı bulunmuştur. Uzamanın (gerinim) ciddi oranda düştüğü ve gevrek bir malzemenin üretildiği belirtilmiştir.

2. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ (RESEARCH SIGNIFICANCE)

Bu çalışmada mekanik, kimyasal ve termogravimetrik özelliklerini incelemek, atık boynuzun polilaktik asit ile uyumunu tespit etmek, gerçek hayat kullanıma ihtimallerine karşı literatürde kaynak oluşturmak amaçlarıyla atık boynuz-PLA biyokompozitleri hazırlandı. Bu çalışmayla ülkemizde plastik hammaddenin yüksek fiyatta olduğu düşünüldüğünde, atık katkı maddeleriyle kullanılan plastiklerin miktarının azaltılması amaçlanmaktadır. Araştırma sonucunda boynuzun, kompozitin yoğunluğunu ciddi olarak azalttığı görülmüştür.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA (EXPERIMENTAL METHOD-PROCESS)

3.1. Materyal (Material)

Kompozitlerde matris olarak kullanılan ve 180°C erime sıcaklığına sahip olan Corbion PLA L175 Kumru Kimya firmasından temin edilmiştir. Boynuz olarak ise atık manda boynuzu kullanılmıştır.

3.2. Kompozitlerin Hazırlanması (Preparation of Composites)

Kompozitlerin üretiminde kullanılan PLA ve atık manda boynuzu Fritsch pulverisette-19 öğütücü cihazında 0.5mm boyutuna getirildi (Şekil 2a, 2b). Öğütülen malzemeler mekanik karıştırıcıda %75 PLA/ %25 Boynuz ağırlık oranında 600rpm'de 5 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra 100°C sıcaklıkta 24 saat süresince etüvde bekletildi. Daha sonra Gülnar Makina 40 L/D çift vidalı ekstrüder ile Tablo 1'de gösterilen sıcaklık değerlerinde 40rpm vıda devrinde kompozitler üretildi (Şekil 2c). Ekstrüderden geçtikten sonra kırıcı vasıtasıyla ufak parçalara ayrılan kompozit levhalar, Carver marka ısıtmalı-soğutmalı pres ile 190°C sıcaklıkta 0.24MPa basınçta 5 dakika bekletilerek üretildi. Elde edilen 20x20cm boyutunda düz levha şeklinde kompozitler Kaya Grup KG-960 markalı lazer kesim cihazı kullanılarak çekme ve eğilme testi numune boyutlarında kesildi (Şekil 2d).



Şekil 2. a) Öğütülmüş manda boynuzu b) Öğütülmüş PLA c) Ekstrüderlenmiş manda boynuzu takviyeli PLA biyokompozit d) Standart çekme örnekleri (Figure 2. a) Ground buffalo horn b) Ground PLA c) Extruded buffalo horn reinforced PLA biocomposite d) Standart tensile samples)

Tablo 1. Ekstrüder sıcaklıkları
(Table 1. Extruder temperatures)

Kafa	7	6	5	4	3	2	1	Besleme
170°C	175°C	180°C	180°C	180°C	180°C	175°C	165°C	25°C

3.3. Uygulanan Testler (Applied Tests)

Her bir test için 5'er adet örnek kullanılmıştır. Mekanik testler yapılmadan önce %50 nem 23°C sıcaklıkta 48 saat bekletildi. Üretilen kompozitlere çekme testi ASTM D-638 standardı kullanılarak

Shimadzu üniversal test cihazında 3mm/dk test hızında uygulandı. Eğilme testi ASTM D-790 standardına göre 10mm/dk test hızında uygulandı. Kompozitlerin kimyasal yapısını incelemek için FT-IR spektroskopisi yapıldı. FT-IR spektrumları için üniversal ATR detektörlü Bruker marka FTIR cihazı kullanıldı. Ölçümler 4000-400cm⁻¹ dalga boyları arasında 4cm⁻¹ çözünürlükte yapıldı. Kompozitlerin termal kararlılığını belirlemek için TGA analizi yapıldı. TGA analizleri 30-800°C sıcaklıklarında 10°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA (FINDING AND DISCUSSIONS)

4.1. Mekanik Testlere Ait Bulgular (Findings of Mechanical Tests)

Tablo 2. Mekanik özellikler
(Table 2. Mechanical properties)

Numune Adı	Çekme Dayanımı (Mpa)	Çekme Modülü (MPa)	Gerinim (%)	Eğilme Dayanımı (MPa)	Eğilme Modülü (MPa)
PLA	40.95 (3.44) *	1296.33 (237.60)	2.91 (0.17)	62.17 (7.04)	3096.47 (230.60)
PLA/Boynuz	8.57 (0.84)	1289.88 (214.92)	0.77 (0.04)	30.63 (3.04)	2889.96 (197.67)

*Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir

Tablo 2’de görüldüğü gibi PLA/Boynuz kompozitinde çekme ve eğilme dayanımları saf PLA’ya göre düşmüştür. Özellikle çekme dayanımı, polimer ve keratin liflerin uyumsuzluğundan kaynaklı sebeplerle büyük oranda düşmüştür. Bununla birlikte çekme modülünde fark oluşmadığı gözlemlendi. Eğilme dayanımına bakıldığında çekmeye göre azalma oranının daha az olduğu görülmektedir. Kompozitin eğilme modülünde de PLA’ya nazaran değişim gözlenmemiştir. Gerinim değerlerinde ciddi düşüş görülmüş, bunda daha esnek olan PLA’nın boynuz katkısıyla daha gevrek bir hale gelmesiyle açıklanabilir [10]. Tablo 3’te üretilen kompozitin yoğunluğu PLA’nın yoğunluğuyla karşılaştırılmıştır. Boynuzun yoğunluğu PLA’ya göre düşük olduğu için üretilen kompozitin yoğunluğu da saf PLA’dan düşük çıkmıştır. PLA’nın yoğunluğu 1.2g/cm³ iken kompozitin yoğunluğu 1.1g/cm³ olarak bulunmuştur.

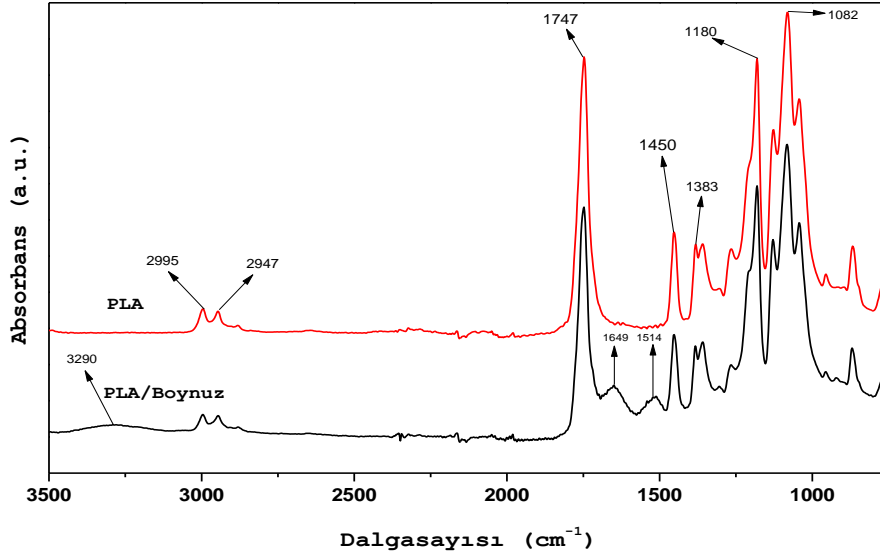
Tablo 3. Yoğunluk
(Table 3. Density)

Numune	Boynuz Katkı oranı (%)	Yoğunluk (g/cm ³)
PLA	0	1.21(0.01) *
PLA/Boynuz	25	1.09(0.01)

*parantez içindeki değerler standart sapmadır

4.2. FTIR Spektroskopisine Ait Bulgular (Findings of FTIR Spectroscopy)

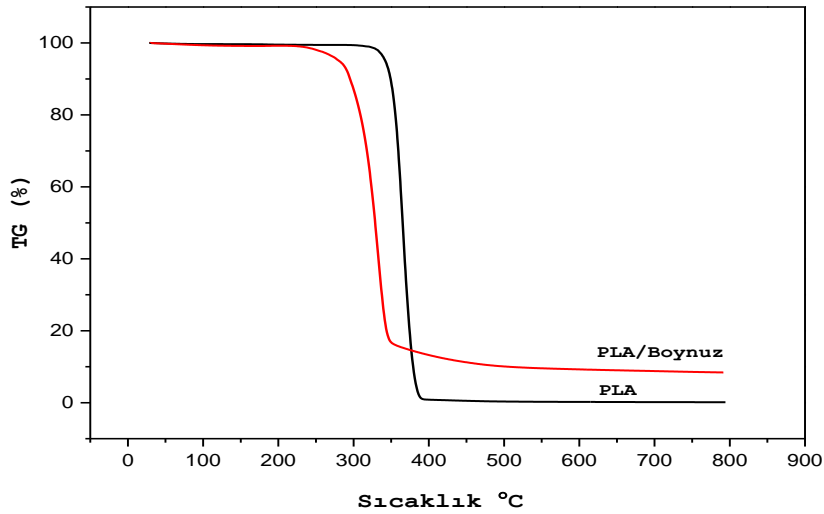
PLA karakteristik gerilim titreşimleri C=O, -CH₃ asimetric, -CH₃ simetric ve C-O sırasıyla 1747, 2995, 2947, 1082cm⁻¹ bandlarında göstermektedir [5]. 1450 ve 1383cm⁻¹ bandlarında sırasıyla -CH₃ asimetric ve -CH₃ simetric gerilim titreşimlerini göstermektedir (Şekil 3). PLA/Boynuz kompozitlerin FTIR spektrumuna bakıldığında, PLA bandlarına ek olarak boynuz proteinlerinin karakteristik bandlarının açıkça görüldüğü anlaşılmaktadır. Peptid bağlarındaki titreşimler Amit A (3290cm⁻¹), Amit I (1649cm⁻¹), Amit II (1514cm⁻¹) bandlarında gözlemlenmektedir [11 ve 12].



Şekil 3. PLA/Boynuz FTIR grafiđi
(Figure 3. PLA/Horn FTIR graph)

4.3. TGA Analizine Ait Bulgular (Findings of TGA Analysis)

Şekil 4'e PLA ve PLA/boynuz biyokompozitlerinin termal gravimetric analiz sonuçları gösterilmiştir. Sonuçlara göre saf PLA'nın kütle kaybının başlaması 305°C'de malzeme degradasyonu sebebiyle başladığı anlaşılmaktadır. PLA/boynuz kompozitinde ise kütle kaybı 230°C'de başlamıştır. İşlem görmemiş PLA'da 346°C'de kütle kaybı artmaya başlamıştır [2]. Bunun sebebi ise malzemenin ayrışmaya başlamasıdır. PLA/boynuz kompozitinde ise kütle kaybının arttığı sıcaklık 281°C olduğu gözlemlenmektedir. Kütle kaybının sonlandığı sıcaklıklar saf PLA'da 389°C, PLA/Boynuz kompozitinde ise 500°C'dir. Biyokompozitin termal bozunmasının geniş bir aralıkta olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca geriye kalan kütle miktarlarına bakıldığında PLA'nın tamamen bozulduğu anlaşılmakta olup, biyokompozit malzemenin ancak %90 oranında bozulduğu görülmektedir. Geriye kalan bu kütlenin boynuz içindeki Mo, Fe, CI ve Ca gibi ağırlıkla inorganik elementler olduğu anlaşılmıştır [10].



Şekil 4. PLA ve PLA/Boynuz kompozitlerin TGA grafiđi
(Figure 4. TGA graph of PLA and PLA/Horn composites)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER (CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS)

Sonuç olarak bu çalışmada atık olarak kullanılabilen maddelerden keratin proteini bazlı boynuz %25 oranda dolgu maddesi olarak kullanılmış ve PLA matrisi içine katılarak bazı performans özellikleri incelenmiştir. PLA/Boynuz biyokompozitinde çekme ve eğilme dayanımlarında düşüş olduğu görülmüş ve bu değerleri iyileştirebilmek için uyumlaştırıcı/çapraz bağlayıcı kullanarak daha iyi değerler almak mümkün olduğu düşünülmektedir. Bunun yanında çekme ve eğilme modüllerinde değişim olmadığı gözlemlenmiştir. FTIR analizinde boynuzun yapısında bulunan keratinin karakteristik amir titreşimleri kolayca gözlemlenmiştir. TGA analizinde ise boynuzun saf PLA'ya göre daha önce bozunmaya başladığı ve kütle kaybı sonlandığında PLA/Boynuz kompozitinde daha fazla kalıntı olduğu görülmektedir. Ayrıca tamamen biyobozunur olan PLA'nın daha hafif malzeme gerektiren uygulamalarında boynuzun yoğunluğu düşürdüğü gözlemlenmiştir. Bu tip kompozitlerin kompozitlerin daha hafif plastik malzeme gerekliliği olan otomobil, bilgisayar, yapı ve ev eşyaları sektörlerinde kullanılabilenliği düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışma, 1180152 nolu TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir.

NOT (NOTICE)

Bu çalışma, 28-29 Haziran 2019 tarihinde Ankara'da gerçekleştirilen "2nd International Euroasian Conference on Biological and Chemical Sciences" konferansında sözlü bildiri olarak sunulmuş ve yeniden yapılandırılmıştır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Yu, L., Dean, K., and Lin, L., (2006). Polymer Blends and Composites from Renewable Resources. *Progress in Polymer Science*, 31:576-602.
- [2] Cheng, S., Lau, K., Liu, T., Zhao, Y., Lam, P., and Yin, Y., (2009). Mechanical and Thermal Properties of Chicken Feather Fiber/PLA Green Composites. *Composites: Part B*, 40:650-654.
- [3] Long, Y., Katherine, D., and Lin, L., (2006). Polymer Blends and Composites from Renewable Resources. *Progress in Polymer Science*, 31(6):576-602.
- [4] Marius, M. and Philippe, D., (2016). PLA Composites: From Production to Properties. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107:17-46.
- [5] Chieng, B., Ibrahim, N., Yunus, W., and Hussein, M., (2013). Effects of Graphene Nanoplatelets on Poly (Lactic Acid)/poly(Ethylene Glycol) Polymer Nanocomposites. *Polymers*, 6(1):93-104.
- [6] Pollit, C.C., (2004). *Clinical Techniques in Equine Practice*, 3(1):1-2.
- [7] Fraser, R., MacRae, T., Parry, D., and Suzuki, E., (1986). Intermediate Filaments in Alpha-Keratins. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 83(17):6664.
- [8] Pollit, C.C., (2004). *Clinical Techniques in Equine Practice*, 3(1):3-21.
- [9] Hieronymus, T.L., Witmer, L.M., and Ridgely, R.C., (2006). Structure of White Rhinoceros (*Ceratotherium Simum*) Horn Investigated by X-ray Computed Tomography and Histology with Implications for Growth and External form. *National Science Foundation*, 267(10):1172-6.



-
- [10] Kumar, D. and Boopathy, R.S., (2014). Mechanical and Thermal Properties of Horn Fibre Reinforced Polypropylene Composites. *Procedia Engineering*. 97:648-659.
- [11] Paris, C., Lecomte, S., and Coupry, C., (2005). ATR-FTIR Spectroscopy as a Way to Identify Natural Protein-Based Materials, Tortoiseshell and Horn, from Their Protein-Based Imitation, Galalith. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 62(1-3): 532-538.
- [12] Zoccola, M., Aluigi, A., and Tonin, C., (2009). Characterisation of Keratin Biomass from Butchery and Wool Industry Wastes. *Journal of Molecular Structure*, 938: 35-40.