KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

PLASTİKLEŞTİRİLMİŞ POLİ(LAKTİK ASİT) TEMELLİ NANOKOMPOZİTLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ VE KRİSTALİZASYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

MEHMET KODAL

KOCAELİ 2014

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

PLASTİKLEŞTİRİLMİŞ POLİ(LAKTİK ASİT) TEMELLİ NANOKOMPOZİTLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ VE KRİSTALİZASYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

MEHMET KODAL

Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ
Danışman, Kocaeli Üniv. .....

Prof.Dr. Nurseli UYANIK
Jüri Üyesi, İstanbul Teknik Üniv. .....

Prof.Dr. Ayşe Nilgün AKIN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....

Doç.Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....

Yrd.Doç.Dr. Şenol ŞAHİN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 10.12.2014

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çevre bilincinin hızla artması ile biyobozunur polimerlerin kullanımı da önemli derecede artmıştır. Başta ambalaj ve otomotiv plastikleri sanayi olmak üzere plastik sektöründeki hızlı büyümenin bir sonucu olarak ortaya çıkan atık sorununun çözümü için biyobozunur polimer malzemeler geliştirilmektedir. Poli(laktik asit) (PLA) gerek sürdürülebilir kaynaklardan elde edilebilmesi gerek fiziksel özelliklerinin nispeten üstün oluşu ve gerekse de endüstriyel ölçekte üretilmesi gibi nedenlerle diğer biyobozunur polimerler arasında öne çıkmaktadır. Birçok olumlu özelliğine rağmen PLA oda sıcaklığında rijit ve kırılgan özellikte bir polimer olduğundan, saf halde iken özellikle tokluk-peklik dengesi gerektiren endüstriyel uygulamalarda doğrudan kullanılamamaktadır. PLA'dan esnek, yüksek toklukta ürünler elde edebilmek için plastikleştiricilerden faydalanılmaktadır. PLA'nın plastikleştirilmesinde kullanılan maddelerin başında çevreci bir polimer olan poli(etilen glikol) (PEG) gelmektedir.

Plastikleştirilen PLA'da, kopmadaki uzama ve tokluk artarken elastik modül, çekme mukavemeti ve ısı ile bükülme sıcaklığı (HDT) değerleri düşmektedir. Düşen modülün, mukavemetin ve HDT'nin geri kazanılmasında düşük yükleme oranlarında sağladığı mekanik özelliklerdeki iyileştirme ve proses edilebilirliğin kaybolmaması avantajları sebebiyle nanokompozit uygulamalarından faydalanılmaktadır. Poli(hedral oligomerik silsesquioxane) (POSS) nanoparçacıklar, sağladığı esnek kimyasal, fiziksel özellikler ve nispeten daha ekonomik oluşu sebebiyle diğer nanoparçacıklardan (organokiller, nanosilika ve nanotüpler) ayrılmakta, polimerlerle birlikte gerek kopolimerizasyon, gerek aşılama, gerekse de harmanlama teknikleri ile bir arada kullanılarak polimerlerin mekanik, termal, yanmazlık, gibi özelliklerini iyileştirmede kullanılmaktadırlar. Özellikle polimer matris ile uyumlu POSS türlerinin kullanılması durumunda organokillerde ve nanotüplerde karşılaşılan dispersiyon güçlükleri ile de karşılaşılmamaktadır. PLA ile kovalent bağlanabilecek, PLA'ya uyumlu fonksiyonel gruplara sahip POSS'lar plastikleştirilmiş veya plastikleştirilmemiş PLA'nın mekanik özelliklerini iyileştirme noktasında da yüksek bir potansiyele sahiptir. Diğer taraftan yarı kristalin bir polimer olan PLA'nın mekanik özellikleri, ısı ile bükülme sıcaklığı (HDT sıcaklığı) ve biyobozunma oranı kristalinitesi ile çok alakalıdır. PLA'dan düşük kristallenme hızı sebebiyle yüksek oranda kristalin parçalar elde edilebilmesi oldukça güçtür. Bu noktada çekirdeklendirici ajanların kullanımı ile kristallenmenin hızlandırıldığı uygulamalar akla gelmektedir. Buradan hareketle bu doktora tez çalışması kapsamında kullanılan farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS'ların plastikleştirilmiş veya plastikleştirilmemiş PLA'nın mekanik, termal, morfolojik özellikleri ve kristalizasyon davranışına olan etkisi incelenmiştir. Tez çalışması sonucunda PLA ve plastikleştirilmiş PLA'nın mekanik ve termal özelliklerine en olumlu katkı yapan POSS türü belirlenmiştir. Ayrıca incelenen POSS türlerinin PLA ve plastikleştirilmiş PLA'nın kristalizasyon hızına yaptıkları katkı kinetik çalışmalar ile belirlenmiştir.

Endüstriyel olarak son dönemde öne çıkan PLA ve PLA temelli kompozit uygulamaları ülkemizde yeni yeni başta ambalaj ve otomotiv plastikleri sektörleri olmak üzere çeşitli polimer sanayi kollarında ticari amaçla uygulanmaya başlamıştır.

Bu çalışmanın sonuçları, başta yukarıda bahsedilen sektörlerden olmak üzere hem sanayi hem de akademideki araştırmacılara yol gösterici olacaktır. Bu doktora tez çalışmasının sonuçları çeşitli bilimsel platformlarda sunulmuş ve bilim camiyasıyla paylaşılmıştır.

Bu tezi yazarken en çok zorlandığım kısım danışman hocam Sayın Doç.Dr. Güralp Özkoç'a teşekkür bölümüydü. Ona duyduğum sevgi ve saygıyı ifade edecek kelimeleri bulmakta zorlanıyorum. Gerek akademik birikimi gerekse duruşuyla bana kattıkları o kadar fazla ki. Hocalığının yanında dostluğu ise bu hayatta kazandığım en büyük değerlerden. Değerli hocama üzerimdeki tüm emekleri için çok teşekkür ederim. İyi ki varsınız, iyi ki benim hocamsınız.

Doktora tez izleme komitemde beni kıymetli fikirleri yönlendiren, desteklerini her zaman yanımda hissettiğim saygıdeğer hocalarım Yrd.Doç.Dr. Şenol Şahin ve Doç.Dr. Bağdagül Karaağaç'a şükranlarımı sunuyorum.

Tez çalışmamda çok büyük emeği olan değerli arkadaşım Hümeyra Şirin'e de ayrı bir paragrafta teşekkür etmem gerekli. Emeklerin için, her zaman yanımda olduğun için sonsuz teşekkürler.

Doktora tez çalışmamda her zaman yanımda olan ve beni destekleyen Kocaeli Üniversitesi Köseköy MYO'nun değerli yöneticilerine ve akademisyenlerine, Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği öğretim üyeleri ve idari personeline teşekkürlerimi sunuyorum.

Deneysel aşamaların çeşitli kısımlarında yardımlarını esirgemeyen Attila Alkan ağabeyime, Sabancı Üniversitesi'nden Turgay Gönül'e, Kordsa Global'den Dr. Sezen Gürdağ'a ve Kordsa Global'in değerli yöneticilerine, Elastron Kimya'nın çalışanlarına, Dr. Egemen Korkmaz'a, Dr. Şebnem Kemaloğlu Doğan'a, Dr. Nevin Gamze Karslı Yılmaz'a, Öğr.Gör. Sinan Yılmaz'a, Barış Hocaoğlu'na ve her zaman bana destek olan araştırma grubumuzdaki sevgili arkadaşlarıma sonsuz teşekkürler.

Bu tez çalışmasını 111M514 no'lu araştırma projesi kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Ve son olarak, canım ailem… Maddi ve manevi olarak şimdiye kadar hep yanımda oldunuz. Sizlere çok teşekkür ederim. Hakkınızı asla ödeyemem.

Kasım – 2014 Mehmet KODAL

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER iii
ŞEKİLLER DİZİNİ v
TABLOLAR DİZİNİ xiii
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR v
ÖZET xvii
ABSTRACT xviii
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 4
1.1. Poli(Laktik Asit) 4
1.1.1. Poli(laktik asit)'in sentezi 5
1.1.2. Isıl özellikleri 14
1.1.3. Kristalizasyon davranışı 17
1.1.4. Reolojik özellikleri 20
1.1.5. Mekanik özellikleri 21
1.1.6. PLA'nın enzimatik bozunması 26
1.1.7. PLA'nın modifikasyonları 27
1.1.8. PLA'nın uygulamaları 30
1.2. Plastikleştiriciler 33
1.3. Polihedral Oligomerik Silseskuiokzan (POSS) 36
1.4. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri Hakkında Teorik Bilgi 38
1.4.1. Üretim yöntemleri 38
1.4.1.1. Ekstrüzyon işlemi 38
1.4.1.2. Enjeksiyonlu kalıplama 40
1.4.2. Karakterizasyon yöntemleri 43
1.4.2.1. Eriyik harmanlama sırasında dikey kuvvet ölçümü 43
1.4.2.2. Çekme testi 43
1.4.2.3. Darbe testi 46
1.4.2.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 47
1.4.2.5. Termal gravimetrik analiz (TGA) 48
1.4.2.6. Yanmazlık testi (UL-94) 50
1.4.2.7. Dinamik mekanik analiz (DMA) 51
1.4.2.8. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 52
1.4.2.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 54
1.4.2.10. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) 56
1.4.2.11. Polarize optik mikroskop (POM) 57
1.4.2.12. Temas açısı ölçümü 58
2. LİTERATÜR TARAMASI 60
2.1. POSS Takviyeli Polimer Kompozitleri 60
2.2. Plastikleştirilmiş PLA Nanokompozitleri 65
2.3. PLA ve PLA Esaslı Harmanların Kristalizasyon Kinetiği 68
2.4. Tez Çalışmasının Özgünlüğü ve Literatüre Yapacağı Katkılar 73
3. MALZEME VE YÖNTEM 76
3.1. Malzemeler 76
3.2. Yöntem 78

3.2.1. Harmanlama ve enjeksiyonlu kalıplama ile örnek hazırlama 80
3.2.2. Karakterizasyon 82
3.2.2.1. Dikey kuvvet ölçümleri 82
3.2.2.2. Çekme testi 82
3.2.2.3. Izod darbe testleri 832
3.2.2.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 82
3.2.2.5. Termal gravimetrik analiz (TGA) 83
3.2.2.6. Yanmazlık testi (UL-94) 83
3.2.2.7. Dinamik mekanik analiz (DMA) 83
3.2.2.8. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 83
3.2.2.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 84
3.2.2.10. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) 84
3.2.2.11. Enzimatik bozunma testleri 84
3.2.2.12. İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları 84
3.2.2.13. Temas açısı ölçümü ve yüzey enerji analizi 85
3.2.2.14. Polarize optik mikroskop (POM) çalışmaları 86
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 87
4.1. Plastikleştirilmiş PLA Karışımlarının Kısa ve Uzun Dönem Isıl ve Mekanik Özellikleri 87
4.2. Akış, Mekanik, Isıl ve Morfolojik Özellikler ve Enzimatik Bozunma Davranışı 110
4.2.1. Dikey kuvvet ölçümleri ile akış özelliklerinin belirlenmesi 110
4.2.2 Çekme ve izod darbe testi sonuçları 116
4.2.3. Dinamik mekanik analiz (DMA) testi sonuçları 143
4.2.4. SEM ile kırılma yüzeylerinin incelenmesi 146
4.2.5. Geçirimli elektron mikroskopu (TEM) ile içyapının incelenmesi 157
4.2.6. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) analizi 159
4.2.7. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analiz sonuçları 168
4.2.8 Termal gravimetrik analiz (TGA) 173
4.2.9. Yanmazlık testi (UL-94) sonuçları 175
4.2.10. PLA, PLA/POSS, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin enzimatik bozunma davranışı 176
4.3. İzotermal Olmayan Kristalizasyon Kinetiği Çalışmaları 180
4.4. Polarize Optik Mikroskop (POM) Çalışması Sonuçları 207
4.5. Termodinamik Yapışma İşi ve İzotermal Olmayan Kinetiği ile Ara Yüzey Etkileşimi Arasındaki İlişkinin Belirlenmesi 218
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 225
KAYNAKLAR 230
EKLER 250
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 308
ÖZGEÇMİŞ 310

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Yüksek molekül ağırlıklı PLA için sentez yöntemleri 8
Şekil 1.2. Laktid halka oluşumu 10
Şekil 1.3. Laktidin stereo düzenleri 11
Şekil 1.4. PLA'nın katyonik halka açılma polimerizasyonu mekanizması 13
Şekil 1.5. PLA'nın anyonik halka açılma polimerizasyonu mekanizması 13
Şekil 1.6. PLA'nın camsı geçiş ve erime sıcaklığının diğer termoplastiklerle karşılaştırılması 15
Şekil 1.7. Farklı L-içeriklerine bağlı olarak PLA'nın camsı geçiş sıcaklığının molekül ağırlığının bir fonksiyonu olarak değişimi 15
Şekil 1.8. Suda soğutulmuş, havada tavlanmış (220°C'den oda sıcaklığına 5 dakikada soğutulmuş) ve tamamıyla tavlanmış (220°C'den oda sıcaklığına 105 dakikada soğutulmuş) PLLA örneklerinin 10°C/dakika ısıtma hızıyla elde edilmiş olan DSC termogramları 17
Şekil 1.9. PLA'nın kristallanmesine A) Isıtma hızının B) Polimerin optik saflığının etkisi (PLA-L %1,5, PLA-M %8,1 ve PLA-H %16,4 D-izomeri içeren PLA) 18
Şekil 1.10. 80 °C'de %100 gerdirme hızında iki eksenli gerdirilmiş PLA polimerlerinin yüzde kristalinitesi 19
Şekil 1.11. Alifatik poliesterlerin enzimatik hidroliz işlemi 27
Şekil 1.12. Poli(etilen glikol) (PEG)'in kimyasal yapısı.....35
Şekil 1.13. POSS molekülünün anatomisi 36
Şekil 1.14. PP matris içinde homojen dağıtılmış POSS taneleri 37
Şekil 1.15. Eş yönlü ve zıt yönlü dönen vidalar 39
Şekil 1.16. Xplore model mikro-harmanlayıcının çalışma prensibi.....40
Şekil 1.17. Enjeksiyonlu kalıplama cihazının kısımları 40
Şekil 1.18. Xplore marka mikro-enjeksiyon kalıplama cihazı 41
Şekil 1.19. Mikro-harmanlayıcı ve mikro-enjeksiyon kalıplama cihazının kullanım aşamaları a) Belirlenen kompozisyondaki örneklerin besleme hunisi ile mikro-harmanlayıcıya aktarımı, b) belirlenen ekstrüzyon şartlarında harmanların hazırlanması, c) harmanlama işlemi sonrası elde edilen eriyiğin mikro-kalıplama cihazı transfer silindirine aktarılması, d) belirlenen basınç profilinde harmanların kalıplanması 42
Şekil 1.20. Dikey kuvvet değerlerinin ölçülmesi.....43
Şekil 1.21. Çekme test cihazı 44
Şekil 1.22. Çekme testi sonrası elde edilen gerilme-gerinim eğrisi 44
Şekil 1.23. Darbe testlerinin şematik çizimi: a) Hareketli sarkaç; örnek pozisyonu, b) Charpy testi, c) Izod testi 46
Şekil 1.24. DSC hücresinin kesit alanı: 1- Örnek ve referans örnek için yükseltilmiş platform, 2- Kromel ısıl eleman (thermocouple), 3- Bakır ve nikel alaşımından (konstantan) oluşan gövde, 4- Kromel-konstantan ısıl eleman, 5- Gümüş fırın 47
Şekil 1.25. Bir polimer örneği için tipik bir DSC eğrisi 48
Şekil 1.26. TGA analiz cihazının şematik görünümü 49
Şekil 1.27. Bir polistiren örneği için tipik bir TGA eğrisi 49
Şekil 1.28. UL-94 testinin şematik gösterimi 50
Şekil 1.29. DMA'nın çalışma prensibinin gösterildiği şema 51

Şekil 1.30. Esneme ve eğilme titreşimleri 532
Şekil 1.31. Simetrik ve asimetrik esneme titreşimleri 53
Şekil 1.32. Farklı türde eğilme titreşimleri 53
Şekil 1.33. Düzlem dışı ve düzlem içi eğilme titreşimleri 53
Şekil 1.34. Karbonil grubundaki dipol moment 54
Şekil 1.35. FTIR spektroskopisinin çalışma prensibi 54
Şekil 1.36. SEM cihazının bölümleri ve çalışma prensibi 55
Şekil 1.37. TEM'in şematik görünümü 57
Şekil 1.38. POM cihazının bölümleri 58
Şekil 1.39. Pürüzsüz homojen bir katı yüzey üzerinde sıvı damlacığının şekli 59
Şekil 3.1. Tez çalışmasında yapılan çalışmaların şematik olarak gösterimi.....79
Şekil 3.2. Tez çalışmasında kullanılan A) mikro harmanlama cihazı, B) mikro kalıplama cihazı 80
Şekil 3.3. İzotermal olmayan kristalizsyon kinetiği çalışmalarında DSC analizlerinde izlenen yöntem.....85
Şekil 4.1. Saf PLA için üretimden hemen sonra, üretimden 3 saat sonra ve üretimden 1 gün sonra elde edilen DSC termogramları 89
Şekil 4.2. Saf PLA için üretimden 4 ay sonra, 1 yıl sonra ve 2 yıl sonra elde edilen DSC termogramları.....90
Şekil 4.3. Kütlece %5 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretim sonrası elde edilen DSC termogramları 91
Şekil 4.4. Kütlece %5 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretimden 3 saat sonra elde edilen DSC termogramları.....91
Şekil 4.5. Kütlece %5 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretimden 1 gün sonra elde edilen DSC termogramları 92
Şekil 4.6. Kütlece %10 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretim sonrası elde edilen DSC termogramları 92
Şekil 4.7. Kütlece %10 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretimden 3 saat sonra elde edilen DSC termogramları.....93
Şekil 4.8. Kütlece %10 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretimden 1 gün sonra elde edilen DSC termogramları 93
Şekil 4.9 Kütlece %15 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretim sonrası elde edilen DSC termogramları 94
Şekil 4.10. Kütlece %15 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretimden 3 saat sonra elde edilen DSC termogramları.....94
Şekil 4.11. Kütlece %15 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretimden 1 gün sonra elde edilen DSC termogramları 95
Şekil 4.12. Kütlece %20 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretim sonrası elde edilen DSC termogramları 95
Şekil 4.13. Kütlece %20 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretimden 3 saat sonra elde edilen DSC termogramları.....96
Şekil 4.14. Kütlece %20 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretimden 1 gün sonra elde edilen DSC termogramları 96
Şekil 4.15. Kütlece %15 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretimden 4 ay sonra elde edilen DSC termogramları.....101
Şekil 4.16. Kütlece %15 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretimden 1 yıl sonra elde edilen DSC termogramları.....101
Şekil 4.17. Kütlece %15 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretimden 2 yıl sonra elde edilen DSC termogramları.....102
Şekil 4.18. Üretim sonrası saf PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG-POSS karışımları için akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler 104
Şekil 4.19. Üretimden 1 yıl sonra saf PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG-POSS karışımları için akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler 104

Şekil 4.20. Üretim sonrası saf PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG-POSS karışımları için elastisite modülü değerlerinde meydana gelen değişimler 105
Şekil 4.21. Üretimden 1 yıl sonra saf PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG-POSS karışımları için elastisite modülü değerlerinde meydana gelen değişimler 106
Şekil 4.22. Üretim sonrası saf PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG-POSS karışımları için kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler 107
Şekil 4.23. Üretimden 1 yıl sonra saf PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG-POSS karışımları için kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler 108
Şekil 4.24. İki yıl beklemiş çekme testi çubukları.....110
Şekil 4.25. PLA ve POSS içeriğine göre PLA/POSS nanokompozitlerinin dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler A) A-POSS, B) T-POSS, C) G-POSS, D) O-POSS (Harmanlama koşulu: 100 rpm 3 dakika).....111
Şekil 4.26. PLA ve POSS içeriğine göre PLA/POSS nanokompozitlerinin dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler A) A-POSS, B) T-POSS, C) G-POSS, D) O-POSS (Harmanlama koşulu: 100 rpm 5 dakika).....111
Şekil 4.27. PLA ve POSS içeriğine göre PLA/POSS nanokompozitlerinin dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler A) A-POSS, B) T-POSS, C) G-POSS, D) O-POSS (Harmanlama koşulu: 200 rpm 3 dakika).....112
Şekil 4.28. PLA ve POSS içeriğine göre PLA/POSS nanokompozitlerinin dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler A) A-POSS, B) T-POSS, C) G-POSS, D) O-POSS (Harmanlama koşulu: 200 rpm 5 dakika).....112
Şekil 4.29. PLA, PLA/PEG ve POSS içeriğine göre PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler A) A-POSS, B) T-POSS, C) G-POSS, D) O-POSS (Harmanlama koşulu: 100 rpm 3 dakika) 114
Şekil 4.30. PLA, PLA/PEG ve POSS içeriğine göre PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler A) A-POSS, B) T-POSS, C) G-POSS, D) O-POSS (Harmanlama koşulu: 100 rpm 5 dakika) 114
Şekil 4.31. PLA, PLA/PEG ve POSS içeriğine göre PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler A) A-POSS, B) T-POSS, C) G-POSS, D) O-POSS (Harmanlama koşulu: 200 rpm 3 dakika) 115
Şekil 4.32. PLA, PLA/PEG ve POSS içeriğine göre PLA/PEG/POSS kompozitlerinin dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler A) A-POSS, B) T-POSS, C) G-POSS, D) O-POSS (Harmanlama koşulu: 200 rpm 5 dakika).....115
Şekil 4.33. PLA ve %3 POSS içeren PLA/POSS nanokompozitlerinin gerilme-gerinim eğrisi.....116
Şekil 4.34. PLA ve %3 POSS içeren PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin gerilme-gerinim eğrisi.....117
Şekil 4.35 100 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişim.....119
Şekil 4.36. 100 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişim.....119

Şekil 4.37. 200 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler.....120
Şekil 4.38. 200 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler 120
Şekil 4.39. 100 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler.....122
Şekil 4.40. 100 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler.....123
Şekil 4.41. 200 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler.....123
Şekil 4.42. 200 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler.....124
Şekil 4.43. 100 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre elastisite modülü değerlerinde meydana gelen değişimler 125
Şekil 4.44. 100 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre elastisite modülü değerlerinde meydana gelen değişimler 126
Şekil 4.45. 200 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre elastisite modülü değerlerinde meydana gelen değişimler 126
Şekil 4.46. 200 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre elastisite modülü değerlerinde meydana gelen değişimler 127
Şekil 4.47. 100 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre elastisite modülü değerlerinde meydana gelen değişimler.....129
Şekil 4.48. 100 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre elastisite modülü değerlerinde meydana gelen değişimler.....129
Şekil 4.49. 200 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre elastisite modülü değerlerinde meydana gelen değişimler.....130
Şekil 4.50. 200 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre elastisite modülü değerlerinde meydana gelen değişimler.....130
Şekil 4.51. 100 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre %-uzama değerlerinde meydana gelen değişimler 131
Şekil 4.52. 100 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre %-uzama değerlerinde meydana gelen değişimler 132
Şekil 4.53. 200 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre %-uzama değerlerinde meydana gelen değişimler 132
Şekil 4.54. 200 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre %-uzama değerlerinde meydana gelen değişimler 133

Şekil 4.55. 100 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre %-uzama değerlerinde meydana gelen değişim.....134
Şekil 4.56. 100 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre %-uzama değerlerinde meydana gelen değişim.....134
Şekil 4.57. 200 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre %-uzama değerlerinde meydana gelen değişim.....135
Şekil 4.58. 200 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre %-uzama değerlerinde meydana gelen değişim.....135
Şekil 4.59. 100 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre Izod darbe dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler 137
Şekil 4.60. 100 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre Izod darbe dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler 138
Şekil 4.61. 200 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre Izod darbe dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler 138
Şekil 4.62. 200 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre Izod darbe dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler 139
Şekil 4.63. 100 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre Izod darbe dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler.....141
Şekil 4.64. 100 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre Izod darbe dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler.....141
Şekil 4.65. 200 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre Izod darbe dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler.....142
Şekil 4.66. 200 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre Izod darbe dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler.....142
Şekil 4.67. 100 rpm vida hızı ve 3 dakika alıkonma proses koşullarında hazırlanan saf PLA ve %1 POSS içeren PLA nanokompozitlerinin POSS türüne göre A) depo modülü ve B) tan δ değerlerinde meydana gelen değişimler 144
Şekil 4.68. 100 rpm vida hızı ve 3 dakika alıkonma süresi proses koşullarında hazırlanan saf PLA ve %1 POSS içeren PLA/PEG nanokompozitlerinin POSS türüne göre A) depo modülü ve B) tan δ değerlerinde meydana gelen değişimler 145
Şekil 4.69. 100 rpm 3/5 dakika ve 200 rpm 3/5 dakika harmanlama koşullarında hazırlanmış saf PLA'nın SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron) 146
Şekil 4.70. 100 rpm 3 dakika harmanlama koşullarında hazırlanmış PLA/POSS nanokompozitlerinde POSS yükleme miktarına bağlı olarak derlenmiş SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron).....147
Şekil 4.71. 100 rpm 3 veya 5 dakika harmanlama koşullarında hazırlanan PLA/%3POSS nanokompozitlerinin POSS türüne göre derlenmiş SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron) 149

Şekil 4.72. 200 rpm 3 veya 5 dakika harmanlama koşullarında hazırlanan PLA/%3POSS nanokompozitlerinin POSS türüne göre derlenmiş SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron) 150
Şekil 4.73. 100 rpm 3/5 dakika ve 200 rpm 3/5 dakika harmanlama koşullarında hazırlanmış PLA/PEG karışımlarının SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron) 152
Şekil 4.74. 100 rpm 3 dakika harmanlama koşullarında hazırlanmış PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinde POSS yükleme miktarına bağlı olarak derlenmiş SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron) 153
Şekil 4.75. 100 rpm 5 dakika harmanlama süreç koşullarında hazırlanmış POSS türüne göre PLA/PEG/%3POSS nanokompozitlerinin SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron).....155
Şekil 4.76. 200 rpm 3 veya 5 dakika harmanlama koşullarında hazırlanan PLA/PEG/%3POSS nanokompozitlerinin POSS türüne göre derlenmiş SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron) 155
Şekil 4.77. POSS türüne göre %1 POSS içeren PLA nanokompozitlerinin TEM mikrografikleri A) A-POSS, B) T-POSS, C) G-POSS ve D) O-POSS 157
Şekil 4.78. POSS türüne göre %1 POSS içeren PLA/PEG nanokompozitlerinin TEM mikrografikleri A-POSS, B)T-POSS, C) G-POSS ve D) O-POSS 158
Şekil 4.79. A-POSS'un FTIR spektrumu 161
Şekil 4.80. T-POSS'un FTIR spektrumu.....162
Şekil 4.81. G-POSS'un FTIR spektrumu 163
Şekil 4.82. O-POSS'un FTIR spektrumu 164
Şekil 4.83. PEG-8000'in FTIR spektrumu 165
Şekil 4.84. 100 rpm vida hızı ve 5 dakika alıkonma süresi proses koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin FTIR spektrası 166
Şekil 4.85. 100rpm hızı ve 3 dakika alıkonma süresi proses koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin FTIR spektrası.....167
Şekil 4.86. PLA ve %3 POSS içeren PLA/POSS nanokompozitlerinin TGA eğrileri.....173
Şekil 4.87. PLA, PLA/PEG ve %3 POSS içeren PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin TGA eğrileri.....174
Şekil 4.88. PLA ve PLA/A-POSS nanokompozitlerinin enzimatik bozunma süresine karşı kütle kaybı (%) değişimleri 176
Şekil 4.89. PLA ve PLA/T-POSS nanokompozitlerinin enzimatik bozunma süresine karşı kütle kaybı (%) değişimleri 176
Şekil 4.90. PLA ve PLA/G-POSS nanokompozitlerinin enzimatik bozunma süresine karşı kütle kaybı (%) değişimleri 177
Şekil 4.91. PLA ve PLA/O-POSS nanokompozitlerinin enzimatik bozunma süresine karşı kütle kaybı (%) değişimleri 177
Şekil 4.92. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/A-POSS nanokompozitlerinin enzimatik bozunma süresine karşı kütle kaybı (%) değişimleri 178
Şekil 4.93. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/T-POSS nanokompozitlerinin enzimatik bozunma süresine karşı kütle kaybı (%) değişimleri 178
Şekil 4.94. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/G-POSS nanokompozitlerinin enzimatik bozunma süresine karşı kütle kaybı (%) değişimleri 179
Şekil 4.95. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/O-POSS nanokompozitlerinin enzimatik bozunma süresine karşı kütle kaybı (%) değişimleri 179
Şekil 4.96. İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları için DSC analizlerinde izlenen yöntem.....180

Şekil 4.97. Saf PLA ve A-POSS miktarına göre PLA/A-POSS nanokompozitlerinin 1°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları 182
Şekil 4.98. Saf PLA ve A-POSS miktarına göre PLA/A-POSS nanokompozitlerinin 2°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları 183
Şekil 4.99. Saf PLA ve A-POSS miktarına göre PLA/A-POSS nanokompozitlerinin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları 183
Şekil 4.100. Saf PLA ve A-POSS miktarına göre PLA/A-POSS nanokompozitlerinin 10°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları 184
Şekil 4.101. Saf PLA ve A-POSS miktarına göre PLA/A-POSS nanokompozitlerinin 20°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları 184
Şekil 4.102. Saf PLA için farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi 186
Şekil 4.103. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) PLA/A-POSS1, B) PLA/A-POSS3, C) PLA/A-POSS7, D) PLA/A-POSS10 187
Şekil 4.104. Saf PLA için farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi 188
Şekil 4.105. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi: A) PLA/A-POSS1, B) PLA/A-POSS3, C) PLA/A-POSS7, D) PLA/A-POSS10 188
Şekil 4.106. Saf PLA'nın farklı soğutma hızlarında elde edilmiş Avrami eğrileri 190
Şekil 4.107. Örneklerin Avrami eğrileri A) PLA/A-POSS1, B) PLA/A-POSS3, C) PLA/A-POSS7, D) PLA/A-POSS10 191
Şekil 4.108. Saf PLA için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş Ozawa eğrileri 196
Şekil 4.109. Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş Ozawa eğrileri: A) PLA/A-POSS1, B) PLA/A-POSS3, C) PLA/A-POSS7, D) PLA/A-POSS10 196
Şekil 4.110. Saf PLA için birleştirilmiş Ozawa ve Avrami grafikleri 198
Şekil 4.111. Örneklerin birleştirilmiş Ozawa ve Avrami grafikleri A) PLA/A-POSS1,B) PLA/A-POSS3, C) PLA/A-POSS7, D) PLA/A-POSS10 198
Şekil 4.112. Örneklerin çekirdeklenme aktivitesi eğrileri A) PLA/A-POSS, B) PLA/T-POSS, C) PLA/G-POSS, D) PLA/O-POSS 202
Şekil 4.113. Örneklerin çekirdeklenme aktivitesi eğrileri A) PLA/PEG/A-POSS, B) PLA/PEG/T-POSS, C) PLA/PEG/G-POSS, D) PLA/PEG/O-POSS 202
Şekil 4.114. PLA ve PLA/POSS nanokompozitleri için Kissinger grafikleri 205
Şekil 4.115. PLA ve PLA/POSS nanokompozitleri için Takhor grafikleri 205
Şekil 4.116. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için Kissinger grafikleri 206
Şekil 4.117. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için Takhor grafikleri 207
Şekil 4.118. Saf PLA, PLA/A-POSS1 ve PLA/A-POSS7 nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş POM mikrografları 210
Şekil 4.119. Saf PLA, PLA/T-POSS1 ve PLA/T-POSS7 nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş POM mikrografları 211
Şekil 4.120. Saf PLA, PLA/G-POSS1 ve PLA/G-POSS7 nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş POM mikrografları 212

Şekil 4.121. Saf PLA, PLA/O-POSS1 ve PLA/O-POSS7 nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş POM mikrografları 213
Şekil 4.122. PLA/PEG, PLA/PEG/A-POSS1 ve PLA/PEG/A-POSS7 nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş POM mikrografları 214
Şekil 4.123. PLA/PEG, PLA/PEG/T-POSS1 ve PLA/PEG/T-POSS7 nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş POM mikrografları 215
Şekil 4.124. PLA/PEG, PLA/PEG/G-POSS1 ve PLA/PEG/G-POSS7 nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş POM mikrografları 216
Şekil 4.125. PLA/PEG, PLA/PEG/O-POSS1 ve PLA/PEG/O-POSS7 nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş POM mikrografları 217
Şekil 4.126. %3 POSS içeren PLA-POSS sistemleri için Avrami kristalizasyon hız sabiti ve yapışma işi arasındaki korelasyon (soğutma hızı: 2°C/dak).....222
Şekil 4.127. %10 POSS içeren PLA-POSS sistemleri için Avrami kristalizasyon hız sabiti ve yapışma işi arasındaki korelasyon (soğutma hızı: 2°C/dak).....223
Şekil 4.128. %3 POSS içeren PLA/PEG-POSS sistemleri için Avrami kristalizasyon hız sabiti ve yapışma işi arasındaki korelasyon (soğutma hızı: 2°C/dak).....223
Şekil 4.129. %10 POSS içeren PLA/PEG-POSS sistemleri için Avrami kristalizasyon hız sabiti ve yapışma işi arasındaki korelasyon (soğutma hızı: 2°C/dak).....224
Şekil 4.130. %10 POSS içeren PLA/PEG-POSS sistemleri için Avrami kristalizasyon hız sabiti ve yapışma işi arasındaki korelasyon (soğutma hızı: 10°C/dak).....2234

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. PLA üretiminde kullanılan farklı katalizörler 11
Tablo 1.2. Seçilmiş PLA kopolimerleri için birincil geçiş sıcaklıkları 16
Tablo 1.3. PLA'nın bazı çözücülerdeki Mark-Houwink parametreleri 21
Tablo 1.4. Farklı molekül ağırlığındaki PLLA örneklerinin mekanik özellikleri 22
Tablo 1.5. Farklı molekül ağırlığındaki PDLLA örneklerinin mekanik özellikleri ..23
Tablo 1.6. PLA'nın bükme özelliklerine sıcaklığın etkisi 25
Tablo 1.7. Ambalaj sektörü için PLA'nın özelliklerinde yapılan modifikasyonlar ..27
Tablo 1.8. Ingeo™ plastik ve Ingeo™ fiber (NatureWorks®) temelli PLA ürünleri 30
Tablo 1.9. PLA'nın 2003 yılı ve 2020 yılı tahmini kullanım alanları 31
Tablo 1.10: Bazı ticarileşmiş PLA ürünleri 32
Tablo 1.11. UL-94 sınıflandırması için kriterler 51
Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler.....77
Tablo 3.2. Plastikleştirici içeren PLA karışımları ve isimlendirme 81
Tablo 3.3. Hazırlanan karışımlar ve isimlendirme.....81
Tablo 4.1. Saf PLA için farklı zaman aralıklarında DSC ısıl eğrilerinden elde edilen veriler.....90
Tablo 4.2. PLA/PEG-400 karışımlarının kısa dönem ısıl özellikleri 97
Tablo 4.3. PLA/PEG-POSS karışımlarının kısa dönem ısıl özellikleri 98
Tablo 4.4. PLA/PEG-8000 karışımlarının kısa dönem ısıl özellikleri 98
Tablo 4.5. PLA/PEG-35000 karışımlarının kısa dönem ısıl özellikleri 99
Tablo 4.6. PLA/PEG ve PLA/PEG-POSS karışımlarının uzun dönem ısıl özellikleri 102
Tablo 4.7. Saf PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG-POSS karışımlarının kısa ve uzun dönem mekanik test sonuçları 109
Tablo 4.8. PLA, PEG-8000 ve POSS türleri için FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri 160
Tablo 4.9. POSS türleri ve 100 rpm 3 dakika alıkonma süresinde hazırlanan PLA ve PLA/POSS nanokompozitleri için DSC ısıl eğrilerinden elde edilen veriler.....168
Tablo 4.10. 100 rpm 5 dakika alıkonma süresinde hazırlanan PLA ve %3 POSS içeren PLA/POSS nanokompozitleri için DSC analiz sonuçları 170
Tablo 4.11. 200 rpm 3 dakika alıkonma süresinde hazırlanan PLA ve %3 POSS içeren PLA/POSS nanokompozitleri için DSC analiz sonuçları 170
Tablo 4.12. 200 rpm 5 dakika alıkonma süresinde hazırlanan PLA ve %3 POSS içeren PLA/POSS nanokompozitleri için DSC analiz sonuçları 170
Tablo 4.13. 100 rpm 3 dakika alıkonma süresinde hazırlanan PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için DSC ısıl eğrilerinden elde edilen veriler.....171
Tablo 4.14. 100 rpm 5 dakika alıkonma süresinde hazırlanan PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için DSC ısıl eğrilerinden elde edilen veriler 172

Tablo 4.15. 200 rpm 3 dakika alıkonma süresinde hazırlanan PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için DSC ısıl eğrilerinden elde edilen veriler 172
Tablo 4.16. 200 rpm 5 dakika alıkonma süresinde hazırlanan PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için DSC ısıl eğrilerinden elde edilen veriler 172
Tablo 4.17. PLA ve %3 POSS içeren PLA/POSS nanokompozitlerinin TGA analiz sonuçları 173
Tablo 4.18. PLA, PLA/PEG ve %3 POSS içeren PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin TGA analiz sonuçları....174
Tablo 4.19. PLA, PLA/PEG, PLA/POSS3 ve PLA/PEG/POSS3 nanokompozitlerinin UL-94 test sonuçları....175
Tablo 4.20. PLA ve PLA/A-POSS nanokompozitlerinin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş karakteristik özellikleri....185
Tablo 4.21. PLA ve PLA/A-POSS nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilen Avrami kinetik parametreleri 193
Tablo 4.22. PLA ve PLA/A-POSS nanokompozitleri için farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen Ozawa kinetik parametreleri 194
Tablo 4.23. PLA ve PLA/A-POSS için birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinden elde edilen farklı soğutma hızlarında hesaplanmış kinetik parametre değerleri....199
Tablo 4.24. PLA ve PLA/POSS nanokompozitleri için Dobreva-Gutzow parametreleri ve farklı matematiksel modellerden elde edilmiş aktivasyon enerji değerleri....203
Tablo 4.25. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için Dobreva-Gutzow parametreleri ve farklı matematiksel modellerden elde edilmiş aktivasyon enerji değerleri 203
Tablo 4.26. Gösterge sıvılarının yüzey gerilimi değerleri (mN/m) 219
Tablo 4.27. Gösterge sıvılarının PLA, PLA/PEG ve POSS'lar üzerinde ölçülen ortalama temas açıları....220
Tablo 4.28. Örneklerin yüzey enerjisi bileşenleri 221
Tablo 4.29. Termodinamik yapışma işinin POSS türüne göre değişimi 2201

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

k_B : Boltzman sabiti
K(T) : Ozawa kristalizasyon hız sabiti
m : Ozawa üsteli
n : Avrami üsteli
R : İdeal gaz sabiti, (J/Kmol)
t : Kristalizasyon süresi, (dakika)
$t_{1/2}$: Kristalizasyon yarılanma süresi, (dakika)
T_{cc} : Soğuk kristallenme sıcaklığı, ($^{\circ}$C)
$T_{cc,onset}$: Soğuk kristallenme başlangıç sıcaklığı, ($^{\circ}$C)
T_g : Camsı geçiş sıcaklığı, ($^{\circ}$C)
T_m : Erime sıcaklığı, ($^{\circ}$C)
T_0 : Kristalizasyon başlangıç sıcaklığı, ($^{\circ}$C)
T_∞ : Kristalizasyon bitiş sıcaklığı, ($^{\circ}$C)
V_m : Molar hacim (mol/l)
W_{AD} : Yapışma işi, (mj/m^2)
X_c : Yüzde kristalinite
X(t) : Relatif kristalinite
Z : Avrami hız sabiti
Z_c : Jeziorny hız sabiti
ΔH_c : Kristalizasyon entalpisi, (J/g)
ΔH_m : Erime entalpisi, (J/g)
ΔE : Aktivasyon enerjisi, (kJ/mol)
ΔS_m : Erime entropisi, (J/K)
γ_i^{TOT} : Toplam yüzey enerjisi (mj/m^2)
γ_S^- : Bazik bileşen (mj/m^2)
γ_S^+ : Asidik bileşen (mj/m^2)
γ_S^{AB} : Asit-baz bileşeni (mj/m^2)
γ_S^{LW} : Dispersif bileşen (mj/m^2)
β : Soğutma hızı, ($^{\circ}$C/dakika)
φ : Çekirdeklenme aktivitesi
ω : Geometrik faktör
θ : Temas açısı

Kısaltmalar

A-POSS : Aminoizopropil-POSS
DMA : Dinamik Mekanik Analiz
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FTIR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
G-POSS : Glisidilizobütil-POSS
HDT : Heat Deflection Temperature (Isı ile Bükülme Sıcaklığı)
LVDT : Doğrusal değişken fark transformotoru
O-POSS : Oktaizobütül-POSS
PBAT : Poli(bütilenadipat teraftalat)
PCL : Poli(ε-kaprolakton)
PE : Polietilen
PEG : Poli (etilen glikol)

PEG-400	: 400 g/mol Molekül Ağırlığında Poli(etilen glikol)
PEG-8000	: 8000 g/mol Molekül Ağırlığında Poli(etilen glikol)
PEG-35000	: 35000 g/mol Molekül Ağırlığında Poli(etilen glikol)
PEG-POSS	: Yan Dallarında POSS İçeren Poli(etilen glikol)
PET	: Poli(etilen tereflalat)
PHB	: Polihidroksibütürat
PLA	: Poli(laktik asit)
POM	: Polarize Optik Mikroskop
POSS	: Polihedral Oligomerik Silseskuiokzan
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
SEM	: Taramalı Elekton Mikroskopu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopu
THF	: Tetrahidrofuran
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
T-POSS	: Trisilanolizobütil-POSS
VOC	: Uçucu Organik Bileşen
XRD	: X-ışını Difraktometresi

PLASTİKLEŞTİRİLMİŞ POLİ(LAKTİK ASİT) TEMELLİ NANOKOMPOZİTLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ VE KRİSTALİZASYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmanın amacı plastikleştirilmiş PLA/polihedral oligomerik silseskuiokzan (POSS) nanokompozitlerinin fiziksel özellikleri ve izotermal olmayan kristalizasyon davranışının incelenmesidir. Çalışmada farklı fonksiyonel gruplara sahip üç tür POSS (aminoizopropil-POSS, trisilanolizobütil-POSS, glisidilizobütil-POSS) ve reaktif grup içermeyen oktaizobütül-POSS kullanılmıştır. Harmanlar çift burgulu bir laboratuvar ekstrüderinde hazırlanmıştır. Plastikleştirici olarak poli(etilen glikol) (PEG) kullanılmıştır. POSS miktarı matris içinde ağırlıkça %1-10 arasında değişirken PEG miktarı %10' da sabitlenmiştir. POSS türü, POSS konsantrasyonu ve harmanlama koşullarının PLA ve PLA/PEG nanokompozitilerinin mekanik, eriyik viskozitesi, ısıl ve morfolojik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Plastikleştirici türü ve molekül ağırlığının PLA'nın kısa ve uzun dönem ısıl ve mekanik özellikleri üzerine etkisi de incelenmiştir. PLA-POSS ve PLA/PEG-POSS arasındaki etkileşimler ise termodinamik yapışma ile belirlenmiş ve daha sonra izotermal olmayan kinetik çalışmalarla arasındaki korelasyon belirlenmiştir. Ayrıca nanokompozitlerin enzimatik bozunma davranışları karşılaştırılmıştır. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yardımıyla toplanan verilerden nanokompozitlerin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği araştırılmış, kristalizasyon davranışının Avrami, Ozawa ve birleştirilmiş Avrami-Ozawa modellerine uygunluğu incelenmiştir. Kristal büyümesi esnasındaki morfoloji ise polarize optik mikroskop (POM) kullanılarak izlenmiştir. Mekanik analiz test sonuçları bazı POSS türlerinin nanokompozitlerin peklik-tokluk dengesi üzerine pozitif etkisini göstermiştir. POSS türünden bağımsız olarak düşük yükleme oranlarında POSS taneciklerinin PLA ve PLA/PEG matrisinde nanometre mertebesinde homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir. PLA/PEG karışımlarının kısa ve uzun vadeli özelliklerinin kullanılan PEG'in moleküler ağırlığıyla doğrudan ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Kristalizasyon kinetiği çalışmaları POSS'un bir çekirdeklenme ajanı gibi davranarak plastikleştirilmiş ve plastikleştirilmemiş PLA'nın kristalizasyon hızını artırdığını göstermiştir. Çekirdeklenme hızı ile matris-POSS arasındaki termodinamik etkileşimlerin önemli olduğu gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İzotermal Olmayan Kristalizasyon Kinetiği, Mekanik Özellikler, Nanokompozit, PLA, POSS.

INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES AND CRYSTALLIZATION BEHAVIOUR OF PLASTICIZED POLY(LACTIC ACID) BASED NANOCOMPOSITES

ABSTRACT

The aim of this study is to investigate the physical properties and non-isothermal crystallization behavior of plasticized PLA/polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) nanocomposites. In this study, three types of POSS with different functional groups (aminopropylisobutyl-POSS, trisilanolisobutyl-POSS, glycidylisobutyl-POSS) and octaisobutyl-POSS as the non-reactive one were used. Blends were prepared in a twin screw extruder. Poly(ethylene glycol) (PEG) was used as a plasticizer. PEG amount was kept constant at 10 wt% in PLA matrix. The POSS content was varied 1-10 wt%.The effects of POSS type, POSS loading level and process conditions on the mechanical, melt viscosity, thermal and morphological properties for PLA and PLA/PEG nanocomposites were investigated. Effects of molecular weight and plasticizer type on the short- and long-term thermal and mechanical properties of PLA were also studied. Interactions between PLA and POSS and also PLA/PEG and POSS were determined by thermodynamically adhesion. After that correlation between non-isothermal crystallization kinetics of nanocomposites and mechanical adhesion was studied. Moreover, the enzymatic degradation of the nanocomposites was investigated. Avrami, Ozawa, combined Avrami-Ozawa models were applied to examine the non-isothermal crystallization behavior by using differential scanning calorimeter (DSC). The morphology during the crystal growth was observed by means of a polarized optical microscope (POM). The mechanical analysis revealed that some POSS types positively affected the stiffness-touhgness balance of nanocomposites. POSS particles (regardless of POSS type) dispersed homogeneously and nano-scale level in PLA and PLA/PEG matrix at lower loadings. It was found that the short- and long-term properties of PLA/PEG blends were directly related to the molecular weight of PEG. The crystallization kinetic results indicated that POSSs particles increased the crystallization rate of plasticized and unplasticized PLA by acting as a nucleating agent. It was shown that thermodynamically interactions between POSS and matrix was important for nucleation rate.

Keywords: Non-isothermal Crystallization Kinetics, Mechanical Properties, Nanocomposite, PLA, POSS.

GİRİŞ

Çevre bilincinin hızla artması ile biyobozunur polimerlerin kullanımı da önemli derecede artmıştır. Başta ambalaj ve otomotiv plastikleri sanayi olmak üzere plastik sektöründeki hızlı büyümenin bir sonucu olarak ortaya çıkan atık sorunun çözümü için yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilen ve biyolojik olarak parçalanabilen biyobozunur polimer malzemeler geliştirilmektedir.

En çok bilinen biyobozunur polimerler alifatik polyesterlerdir. Bu gruptaki önemli polimerler poli(laktik asit) (PLA), poli(ε-kaprolakton) (PCL), poli(bütilenadipat teraftalat) (PBAT) ve polihidroksibütürat (PHB)'dir. Bunların arasında PLA, gerek fiziksel özellikleri gerekse yenilenebilir kaynaklardan ekonomik olarak üretilmesi gibi nedenlerden dolayı öne çıkmaktadır. PLA'nın momomeri olan laktik asit mısır, melas, buğday gibi karbonhidrat temelli tarımsal ürünlerin fermantasyonu ile üretilmektedir [1]. Üretilen bu monomer zincir açılma polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı (100000 Da) poli(laktik asit)'e dönüştürülebilmektedir [2-4]. Endüstriyel PLA poli(L-laktik asit) ve poli(D-laktik asit)'in karışımıdır [3]. Bu L ve D optik aktif polimerlerin oranı PLA'nın özelliklerini belirlemektedir.

Endüstriyel PLA'in erime noktası 150-180°C aralığında, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ise 55-65°C arasındadır. Yüksek camsı geçiş sıcaklığı nedeniyle oda sıcaklığında düşük uzama ve tokluk ve yüksek elastik modüle sahiptir. Bu nedenle saf halde iken PLA'nın özellikle ambalaj endüstrisinde kullanılması oldukça sınırlıdır [5, 6]. Aslında PLA'nın diğer monomerlerle kopolimerizasyonu yöntemi ile istenilen özelliklerde kopolimer malzemeler elde etmek mümkündür. Ancak bu kopolimerizasyon yöntemlerinin hiçbiri henüz ekonomik değildir. Bu sebeple de kopolimer sentezi endüstriyel olarak uygulanamamaktadır. Bu noktadan hareketle PLA'ya istenilen özelliklerin kazandırılması için çeşitli malzemelerle harmanlanması (compounding) konusunda araştırmalar yapılmıştır [7-9]. PLA'dan esnek, yüksek toklukta ambalaj materyalleri üretebilmek için plastikleştiricilerden faydalanılmaktadır. PLA'nın plastikleştirilmesinde kullanılan maddelerin başında çevreci bir polimer olan poli(etilen glikol) (PEG) [10-18] ve sitrat esterleri gelmektedir [19-22].

Plastikleştirilen PLA'da, kopmadaki uzama ve tokluk artarken elastik modül, çekme mukavemeti ve ısı ile bükülme sıcaklığı (heat deflection temperature, HDT) değerleri düşmektedir [13, 23]. Düşen modülün, mukavemetin ve HDT'nin geri kazanılmasında düşük yükleme oranlarında sağladığı mekanik özelliklerdeki iyileştirme ve işlenebilirliğin kaybolmaması avantajları sebebiyle nanokompozit uygulamalarından faydalanılmaktadır.

Poli(hedral oligomerik silsesquioxane) (POSS) nanoparçacıklar, sağladığı esnek kimyasal, fiziksel özellikler ve nispeten daha ekonomik oluşu sebebiyle diğer nanoparçacıklardan (organokiller, nanosilika ve nanotüpler) ayrılmakta, polimerlerle birlikte gerek kopolimerizasyon, gerek aşılama, gerekse de harmanlama teknikleri ile bir arada kullanılarak polimerlerin mekanik, termal, yanmazlık, gibi özelliklerini iyileştirmede kullanılmaktadırlar. Özellikle polimer matris ile uyumlu POSS türlerinin kullanılması durumunda organokillerde ve nanotüplerde karşılaşılan dispersiyon güçlükleri ile de karşılaşılmamaktadır. PLA ile kovalent bağlanabilecek, PLA'ya uyumlu fonksiyonel gruplara sahip POSS'lar plastikleştirilmiş veya plastikleştirilmemiş PLA'nın mekanik özelliklerini iyileştirme noktasında da yüksek bir potansiyele sahiptir.

Diğer taraftan yarı kristalin bir polimer olan PLA'nın mekanik özellikleri, ısı ile deformasyon sıcaklığı (HDT sıcaklığı) ve biyobozunma oranı kristalinitesi ile çok alakalıdır. PLA'dan yavaş kristallenme hızı sebebiyle yüksek oranda kristalin malzemeler elde edilebilmesi oldukça güçtür. Bu noktada çekirdeklenme ajanlarının kullanımı ile kristallenme hızı geliştirilebilmektedir. Literatürde nano-takviye malzemelerinin çekirdeklenme ajanı olarak davranması sebebiyle PLA'nın kristalizasyon kinetiğini olumlu yönde etkilediğinin gösterildiği çalışmalar bulunmaktadır. Bu noktada farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS'ların da plastikleştirilmiş veya plastikleştirilmemiş PLA'nın kristalizasyon davranışını, PLA zincirlerini POSS yüzeyinde gerek kimyasal gerekse de fiziksel etkileşimler sonucunda konforme ederek etkilemesi beklenmektedir.

Bununla birlikte PLA'da meydana gelen fiziksel yaşlanma olayı da mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Fiziksel yaşlanma camsı veya kısmen camsı polimerlerde amorf fazın fiziksel özelliklerini önemli derecede etkileyen ve camsı geçiş sıcaklığı etrafında gözlenen bir durumdur [24]. Fiziksel yaşlanma olayı polimerlerde spesifik entalpi, spesifik hacim, entropi ve moleküler hareketliliğin azalmasına neden olur. Bu fenomena polimer zincirlerinin büyük segmentlerinin

hareketliliğini kontrol eden serbest hacimin azalmasıyla ilişkilidir. Bu durum sonucunda da polimerlerin mekanik özelliklerinde (büzüşme, peklik, kırılganlık gibi) değişimler meydana gelir [25, 26]. Doktora tez çalışması kapsamında kullanılan POSS taneciklerinin izo-bütil yan grupları sayesinde bir kayganlaştırıcı gibi davranarak PLA'nın zincir hareketliliğini artırma potansiyeli vardır. Böylelikle PLA'da meydana gelen fiziksel yaşlanmanın önüne geçilebileceği düşünülmektedir.

Bu doktora tez çalışması kapsamında, literatürdeki çalışmalardan farklı olarak ilk defa PEG ile plastikleştirilmiş veya plastikleştirilmemiş PLA/POSS nanokompozitleri eriyik harmanlama tekniğiyle üretilmiş, mekanik, ısıl ve morfolojik özellikleri, izotermal olmayan kristalizasyon davranışı ve kristalizasyon kinetiği araştırılmıştır. Deneysel parametre olarak PLA'nın zincir sonu grupları ile reaksiyona girebilecek farklı fonksiyonel gruplar içeren ve PLA ile uyumlu üç farklı tür POSS türü ve reaktif grup içermeyen bir POSS türü, bu POSS'ların yükleme oranları ve eriyik harmanlama süreç koşulları (vida hızı ve alıkonma süresi) ele alınmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucunda mekanik özellikleri (başta peklik olmak üzere çekme mukavemeti ve darbe mukavemeti) plastikleştirilmiş PLA'dan daha üstün olan yeni nesil biyobozunur polimerik nanokompozitlerin üretilmesinin yanı sıra, POSS türü, yükleme oranı ve eriyik harmanlama süreç koşullarının da üretilecek nanokompozitlerin özellikleri üzerine etkileri derinlemesine anlaşılmıştır. Bunun yanı sıra POSS türü ve yükleme oranının PLA'nın izotermal olmayan kristalizasyon davranışı üzerine etkileri de detaylıca irdelenmiştir. Bununla birlikte, PLA-POSS ve PLA/PEG-POSS arasındaki etkileşimler termodinamik tekniklerle belirlenmiştir. Ayrıca, enzimatik bozunma testleri ile POSS taneciklerinin plastikleştirilmiş ve plastikleştirilmemiş PLA'nın enzimatik bozunmasına olan etkisi incelenmiştir.

Bu çalışmalara ilave olarak farklı plastikleştiriciler ile özelliklerin zamanla değişimi ilk defa sistematik olarak incelenmiştir. Farklı plastikleştiriciler içeren her bir PLA karışımının kısa ve uzun dönem ısıl ve mekanik özellikleri derinlemesine çalışılmıştır.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Poli(Laktik Asit)

Poli(laktik asit) (PLA) genellikle α-hidroksi asitlerden elde edilen alifatik poliesterler ailesine aittir. PLA, endüstriyel ambalaj veya biyo-uyumlu/biyo-absorplanan medikal sektöründe kullanılmak üzere yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilen yüksek dayanıma ve modüle sahip olan termoplastik bir polimerdir. Kalıplanmış parçalar, film veya fiber üretmek için standart plastik ekipmanları kullanılarak kolayca işlenebilir [27, 28]. Yüksek molekül ağırlıklı amorf ya da yarı kristalin polimerler üretebilmek için L- veya D- izomerlerinin kontrollü bir karışımının polimerizasyonu ile stereokimyasal yapısı kolayca modifiye edilebilen nadir polimerlerden birisidir. PLA ester bağlarının hidrolizi ile kolayca bozunabilir ve bu bozunma esnasında hidroliz olayını katalizleyen herhangi bir enzime ihtiyaç yoktur. Bozunma hızı bozunan parçanın boyutuna ve şekline ve hidroliz sıcaklığına bağlıdır [27, 28].

PLA'nın enjeksiyonlu kalıplama, şişirerek kalıplama, ısıl şekillendirme ve ekstrüzyon gibi uygulamalarda büyük ölçekli üretiminin olabilmesi için yeterli ısıl kararlılığa sahip olması gerekir. Bu durum, PLA'nın bozunmasını önlemek, moleküler ağırlığını ve mekanik özelliklerini korumak açısından büyük önem arz etmektedir. PLA, 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hidroliz, laktidlerin yeniden oluşumu, oksidatif ana zincir bölünmesi ve molekül içi veya moleküller arası transesterifikasyon reaksiyonları yoluyla ısıl bozunmaya uğrar [27, 29]. PLA'nın bozunması zamana, sıcaklığa, düşük molekül ağırlıklı safsızlıklara ve katalizör derişimine bağlıdır [27, 29]. Katalizörler ve oligomerler PLA'nın bozunma sıcaklığını düşürür ve bozunma hızını artırırlar. Bununla birlikte, vizkozite ve reolojik özelliklerde değişime, işlenme esnasında duman çıkışına ve mekanik özelliklerin düşmesine neden olurlar.

Poli(laktik asit) homopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_m) sırasıyla yaklaşık olarak 55°C ve 175°C'dir. PLA'nın işlenme sıcaklığı 185-190°C aralığındadır [27, 30]. Bu sıcaklıklarda dahi moleküler ağırlık kaybına sebebiyet veren zincir bölünme reaksiyonlarının meydana geldiği bilinmektedir. Sonuç olarak, PLA'nın çok dar bir işlenme sıcaklığına sahip olduğu söylenebilir. PLA'nın işlenebilirliğini iyileştirmek için en çok kullanılan yöntemlerden bir tanesi polimer

içerisine düşük miktarlarda karşıt konfigürasyonlu laktid enantiyomerlerinin rastgele ilavesi (örneğin, PDLLA elde etmek için düşük miktarda D-laktidin L-laktide ilave edilmesi gibi) yoluyla PLA'nın erime sıcaklığının bastırılmasına dayanmaktadır. Ancak, bu işlem sonucunda PLA'nın kristalizasyon hızında ve kristalinitesinde önemli derecede azalmalar meydana gelir [27, 30].

Yüksek molekül ağırlıklı poli(laktik asit) renksiz, parlak ve pek bir termoplastik polimer olmasından dolayı polistirene benzer özellikler taşır. Amorf PLA tetrahidrofuran (THF), klorlanmış çözücüler, benzen, asetonitril ve diokzan gibi birçok organik çözücüde çözünür [27, 28]. Kristalin PLA yüksek sıcaklıklarda klorlanmış çözücüler ve benzende çözünür. PLA yavaş soğutma ve T_g sıcaklığının üzerinde tavlanarak kristallendirilebilir [27,28].

Poli(laktik asit), tek kullanımlık ambalaj uygulamalarının pek çoğu için yeterli raf ömrü olan, uygun bir şekilde imha edildiğinde doğal ve zararsız ürünlere hidroliz olabilen termoplastik bir polimerdir. PLA, dünya genelinde ciddi bir tüketim miktarına sahip olan ve önemli derecede atık problemi oluşturan plastik ambalaj sektörü için teknik ve ekonomik bir çözüm oluşturabilecek kapasiteye sahiptir. Örneğin, Amerika Birleşik Devleti'nde 1993 yılında yapılan bir araştırmada, tek kullanımlık plastik ambalaj tüketiminin oluşturduğu atık sonucunda her yıl 100000'den fazla deniz canlısının ve 1-2 milyon deniz kuşunun bu olaydan olumsuz etkilendiği tespit edilmiştir [27, 31]. 2015 yılında dünya genelindeki plastik tüketim hızının 365 milyon ton olacağı tahmin edilmektedir [32]. Bu durum ise ciddi bir çevre kirliliğine neden olacaktır. Polistiren (PS) ve polietilen (PE) gibi konvensiyonel plastiklerin doğadaki bozunma süreçlerinin 500-1000 yıl arasında değiştiği dikkate alındığında, doğadaki bozunma süreci sadece 6 ay ile 2 sene arasında değişen PLA plastik atık probleminin çözümü için umut vaad etmektedir [27, 31].

1.1.1. Poli(laktik asit)'in sentezi

PLA'nın temel yapı bloğu olan laktik asit ilk olarak İsveçli kimyacı Scheele tarafından 1780 yılında kesilmiş sütten izole edilmiş ve ticari olarak ilk defa 1881 yılında üretilmiştir [27, 28]. Laktik asidin en büyük kullanım alanı yiyecek temeline dayanan uygulama alanlarıdır. Laktik asit pek çok işlenmiş yiyecekte bir tampon ajanı, asidik tatlandırıcı ajan, pH düşürücü madde ve bakteriyel inhibitör olarak kullanılır. Laktik asit karbonhidrat fermantasyonu veya kimyasal sentezle üretilebilir [27, 33, 34].

Laktik asit (2-hidroksi propiyonik asit) iki tane optik olarak aktif konfigürasyonda bulunabilen ve bir asimetrik karbon atomuna sahip en basit hidroksi asittir. L(+)-izomeri insanlarda ve diğer memelilerde üretilirken D(-)- ve L(+)-enantiyomerleri ise bakteriyel sistemlerde üretilir. Dünya genelinde ticari olarak üretilen laktik asidin önemli bir kısmı çeşitli optimize veya modifiye edilmiş *Lactobacilli* türüne ait homolaktik organizmalar kullanılarak karbonhidratların bakteriyel fermantasyonu ile üretilir [27, 28]. Genellikle L(+)-izomer ürünü veren organizmalar *Lactobacilli amylophilus*, *L. bavaricus*, *L. casei*, *L. maltaromicus* ve *L. salivarius*'tur. *L. delbrueckii*, *L. jensenii* veya *L. acidophilus* gibi türler ise D-izomeri veya her ikisinin karışımını üretirler [27, 28]. Bu bakteriler homofermentif sınıfına girerler ve Embden-Meyerhof-Parnas (Gustov Embden, Otto Meyerhof ve Jakub Karol Parnas tarafından keşfedilen en genel glikoliz türü) yoluyla 1 mol heksoz (altı karbon atomu içeren bir şeker veya sakkarit) başına 1,8 mol laktik asit üretirler. Bu bakteriler düşük oksijen derişimi, 40°C civarında sıcaklık ve kısmen düşük pH gibi standart fermantasyon koşullarında yüksek karbon dönüşümü sağlarlar [35].

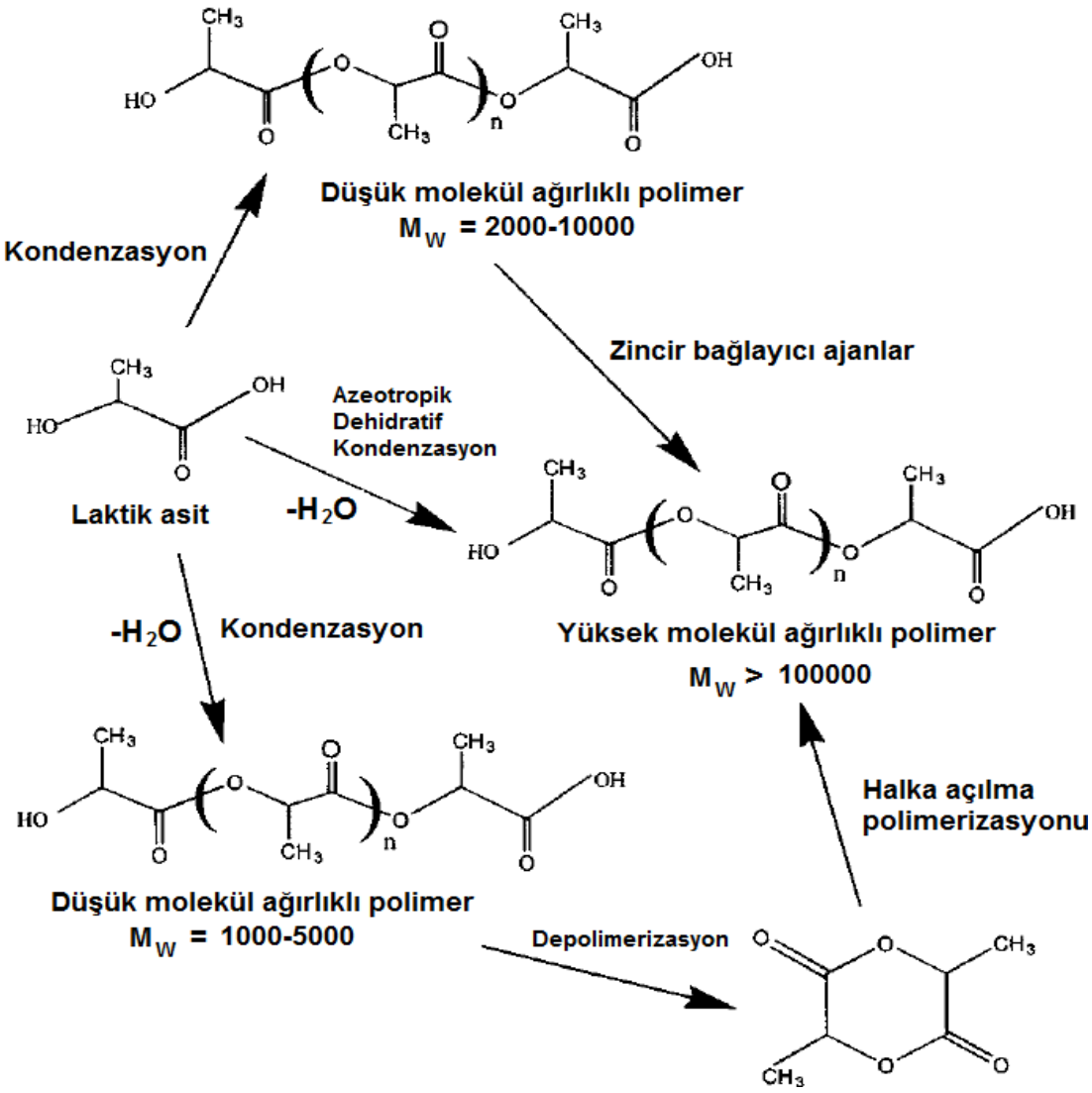
Lactobacillus türüne bağlı olarak fermantasyonda çeşitli karbonhidrat türleri kullanılabilir. Genellikle, tarımsal yan üründen elde edilen basit şekerler kullanılabilir. Bu şekerler: (1) mısır veya patates nişastasından elde edilen glukoz, maltoz ve dekstroz; (2) şeker kamışı veya şeker pancarından elde edilen sukroz; ve (3) kesilmiş sütten elde edilen laktozu içerirler. Organizmalar, karbonhidratlara ilave olarak mısır viskisi, maya ekstraktı, pamuk çekirdeği, soya fasülyesinden elde edilebilen B-vitamini, amino asitler ve nükleotitler gibi bazı kompleks besinlere ve proteinlere ihtiyaç duyarlar [33-35].

Ticari fermantasyon genellikle kesikli reaktörlerde gerçekleştirilir ve reaksiyonun tamamlanması 3-6 gün sürer. Şeker derişimi %5-10 arasındadır. Her bir saatte 1 litre besi yeri başına 2 gram asit üretilir. En yüksek proses verimini elde etmek için yüksek bir laktik asit derişiminin elde edilmesi istenir. Ancak, yüksek derişimler laktik asit toksisitesine ve büyüme inhibasyonuna neden olur. Yüksek bir verim elde etmek ve hücre büyümesini ve üretimini devam ettirmek için üretilen asidin nötralizasyonu ve ekstraksiyonu için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Ayırma yöntemlerinden en önemlisi, fermantasyon asidini nötürleştirmek için kalsiyum karbonat veya kalsiyum hidroksit ilave edilmesini içerir. Bu işlem sonucunda çözünür kalsiyum laktat çözeltileri elde edilir. Elde edilen kalsiyum laktat hücre biyokütlesini ve diğer çözünmeyen maddeleri uzaklaştırmak için filtre edilir. Daha sonra buharlaştırılır, yeniden kristallendirilir ve saf laktik asit elde etmek için sülfürik asitle asitleştirilir.

Çözünmeyen kalsiyum sülfat (alçı taşı) filtrelendikten sonra atılır. Her bir ton laktik asit başına 1 tondan fazla alçı taşı elde edilir. Tipik olarak; polimer, farmasetikler veya yiyecek türevleri için gerekli olan asit eldesinde proteinlerin ve karbonhidratların yan ürünlerini uzaklaştırmak için daha fazla saflaştırma işlemi gerekir. Daha fazla saflaştırma işlemi asidin distilasyonu işlemiyle sağlanır [33-35].

Şekil 1.1'de gösterildiği gibi, laktik asidin yüksek molekül ağırlıklı PLA'ya sentezlenmesi işlemi iki farklı tür polimerizasyon işlemi ile gerçekleştirilir. Laktik asidin kondenzasyon polimerizasyonu ile herhangi bir endüstriyel uygulaması olmayan düşük molekül ağırlıklı, kırılgan bir polimer elde edilir. Elde edilen polimerin molekül ağırlığını artırmak için zincir bağlayıcı ajanlar kullanılır. Kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerin molekül ağırlığının düşük olmasının nedeni; viskoz polimer eriyiği, ortamda su bulunması, safsızlıklar ve reaktif son grupların düşük derişimidir. PLA üretiminde kullanılan ikinci yöntem yüksek molekül ağırlıklı PLA'nın (M_w>100000) elde edildiği halka açılma polimerizasyonu yöntemidir. Mitsui Toatsu Chemicals tarafından ticari bir proses geliştirilene kadar laktid metodu saf, yüksek molekül ağırlıklı PLA üretiminde kullanılan tek yöntemdi. Bu proseste laktik asit ve katalizör ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 300000'den büyük olan PLA elde etmek için düşük basınçlarda aprotik (proton içermeyen), yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde azeotropik olarak dehidrate edilir [27, 36-39].

Şekil 1.1'de yüksek molekül ağırlıklı PLA elde etmek için bilinen yöntemler gösterilmektedir: laktidin kondenzasyon/bağlayıcı, azeotropik dehidratif kondenzasyonu veya halka açılma polimerizasyonu. Kondenzasyon polimerizasyonu en ucuz yöntem olmasına rağmen çözücü içermeyen bir sistemde yüksek molekül ağırlıklı PLA eldesi oldukça zordur. Bunun için bağlayıcı ajanların ve esterifikasyon ilerletici maddelerin kullanılması gerekmektedir. Bu ise hem maliyeti artırmakta hem de sistemin daha kompleks bir hal almasına neden olmaktadır [27, 40-52]. Laktik asidin kondenzasyonu sonucu eşit molarite hidroksil ve karboksil son grupları içeren düşük molekül ağırlıklı bir ürün elde edilir. Molekül ağırlığını artırmak için zincir bağlayıcı ajanlar eklenmelidir. Bu ajanlar hem hidroksil hem de karboksil grupları ile reaksiyona girerler. Kondense edilmiş PLA tamamen hidroksil ya da tamamen karboksil grupları üretmek için modifiye edilebilir.



Şekil 1.1. Yüksek molekül ağırlıklı PLA için sentez yöntemleri [28, 40]

2-büten-1,4-diol, gliserol veya 1,4-bütandiol gibi çok fonksiyonlu hidroksil bileşiklerinin küçük miktarları varlığında gerçekleştirilen laktik asidin kondenzasyonu ile, veya hidroksil son gruplarına dönüştürmek üzere karboksil asitle bütil glisidil eter gibi tek fonksiyonlu epoksitlerin kondenzasyon sonrası reaksiyonları ile istenilen miktarda hidroksil son grupları içeren PLA sentezlenebilir [27, 48]. Benzer bir yaklaşım maleik, süksinik, adipik veya itakonik gibi çok fonksiyonlu karboksilik asitlerin varlığında gerçekleştirilen kondenzasyon reaksiyonları ile tamamen karboksil son grupları içeren PLA sentezinde de kullanılabilir [27, 45-47]. PLA'nın daha sonradan maleik veya süksinik gibi asit anhidritlerle reaksiyonu ile de hidroksil son grupları karboksil son gruplarına dönüştürülebilir [27, 47].

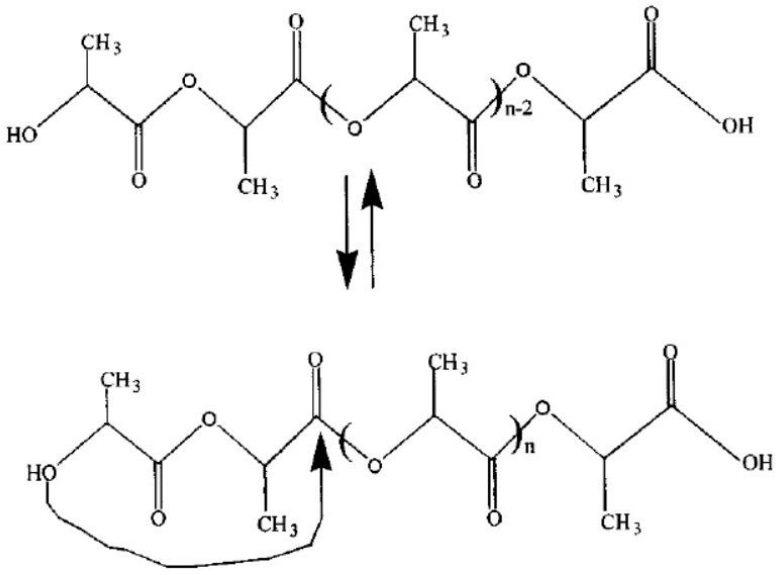
Çeşitli esterifikasyon ilerletici maddeler ve zincir uzatıcı ajanlarla PLA kondenzasyon ürünlerinin molekül ağırlığı artırılabilir [27, 41]. Bis(triklorometil) karbonat, disiklohekzilkarbodiimid ve karbonil diimidazol esterifikasyon ilerletici maddelere örnek verilebilir. Bu maddeler nötürleştirilmesi vaya uzaklaştırılması gereken reaksiyon yan ürünleri üretirler. Bis(triklorometil) karbonat polimerin bozunmasına neden olan hidroklorik asit üretirken, disiklohekzilkarbodiimid ise saflaştırma aşamasında filtre edilebilen, reaksiyon vermeyen ve çözünmeyen disiklohekzil üre oluşturur. Esterifikasyon ilerletici maddelerin kullanımının avantajı elde edilen son ürünün oldukça saf olmasıdır. Burada, düşük molekül ağırlıklı oligomerlerin, katalizörlerin veya atık metallerin uzaklaştırılması gibi saflaştırma işlemlerine gerek yoktur. Bu tür maddelerin kullanımının dezavantajları olarak ise; fazla miktarda reaksiyon aşaması olması, tehlikeli veya alev alabilir çözücülerin kullanımı, farklı fonksiyonel gruplar içeren kopolimerlerin oluşturulamaması ve geri dönüşümü olmayan yan ürünlerin ek saflaştırma ve ayırma aşamaları olarak sayılabilir [27, 28].

Zincir uzatıcı ajanların kullanılması ile esterifikasyon ilerletici maddelerin kullanımı sonucu oluşan olumsuzlukların pek çoğunun üstesinden gelinebilir. Zincir uzatıcı ajanların reaksiyonları hem ek ayırma ekipmanlarına gerek duyulmamasından hem de düşük miktarlarda kullanılmasının yeterli olmasından dolayı daha ekonomik olarak uygulanabilme potansiyeline sahiptir. Bununla birlikte zincir uzatıcı ajanların kullanılması mekanik özelliklerin iyileşmesine ve farklı fonksiyonel gruplar içeren kopolimerlerin üretilmesine olanak sağlar. Elde edilen polimerin halen daha reaksiyona girmemiş zincir uzatıcı ajanlar içermesi, atık metaller, polimer safsızlıkları veya zincir uzatıcı ajanların biyobozunur ya da biyoabsorplanabilir olmaması zincir uzatıcı ajanların kullanımındaki dezavantajlar olarak sayılabilir [27, 28]. İzosiyanatlar, asit klorürler, anhidritler, epoksitler, etilen sülfit gibi maddeler zincir uzatıcı ajanlara örnek olarak verilebilir. Toksik özellikte olmaları izosiyanatların zincir uzatıcı ajan olarak kullanılmalarında bir dezavantajdır [27, 28].

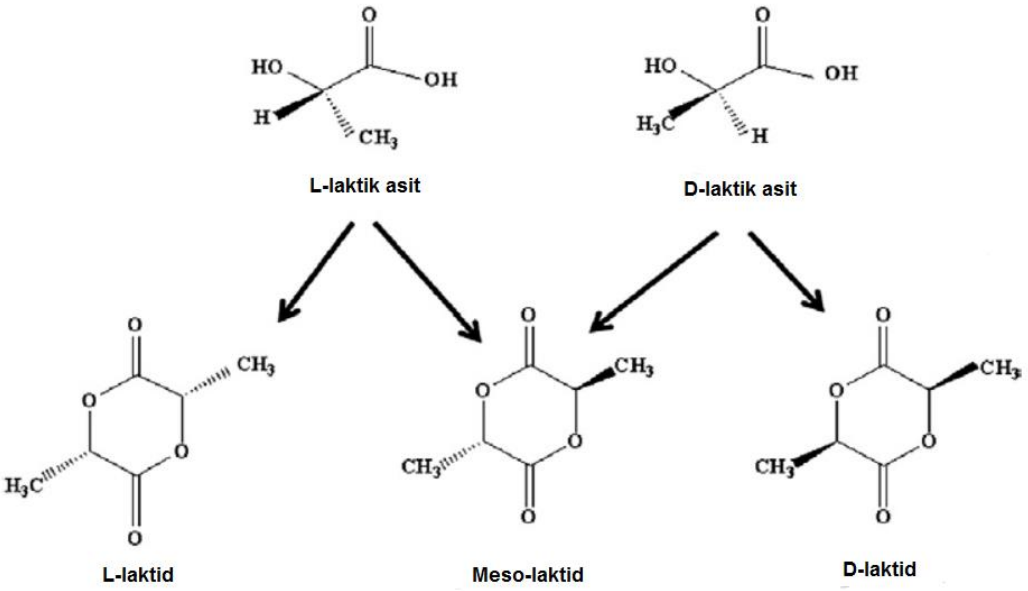
Azeotropik kondenzasyon polimerizasyonu, zincir uzatıcı ve esterifikasyon ilerletici maddelerin kullanımını gerektirmeyen ve yüksek molekül ağırlıklı polimer eldesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde kondenzasyon suyunun büyük bir kısmını ortamdan uzaklaştırmak için 130°C'de 2-3 saat boyunca laktik asidin düşük basınç altında distilasyonu yapılır. Katalizör ve difenil eter eklendikten sonra 3-Å'lük moleküler elek ile doldurulmuş olan bir boru reaktör vanasına bağlanır. Geri besleme çözücüsü moleküler elek vasıtasıyla 130°C'de 30-40 saatlik bir zaman diliminde vanaya geri döndürülür. Elde edilen polimer çöktürüldükten sonra

saflaştırma işlemine tabi tutulur [27, 36-39, 53, 54]. Bu polimerizasyon yöntemi ile yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilebilir ancak gerekli olan reaksiyon hızına ulaşabilmek için fazla miktarda katalizör kullanılması sonucunda ciddi anlamda katalizör safsızlıkları oluşur. Atık katalizör daha sonraki proseslerde istenmeyen bozunmalar, kontrol edilemeyen hidroliz hızları gibi birçok problemlere neden olabilir. Fosforik asit veya pirofosforik asit katalizörü deaktive etmek için kullanılabilir. Bu işlem aynı zamanda polimere ısı ve depolama stabilitesi ve atmosferik ortam koşullarına karşı direnç kazandırır. Sülfürik asit gibi kuvvetli bir asit kullanılarak da ortamda bulunan katalizör çöktürüldükten sonra filtrelenerek ortamdan uzaklaştırılabilir. Katalizör seviyesi 10 ppm ya da daha düşük derişimlerde olmalıdır [27, 28, 55].

Laktidin halka açılma polimerizasyonu ilk olarak 1932 yılında Carothers tarafından bulunmuştur [27, 56]. Ancak bu yöntem kullanılarak yüksek molekül ağırlıklarına ulaşılması DuPont tarafından 1954 yılında laktidin saflaştırma tekniklerinin geliştirilmesiyle mümkün olmuştur [57]. Laktid, düşük molekül ağırlıklı PLA'nın düşük basınç altında L-laktid, D-laktid veya *meso*-laktidin bir karışımını vermek üzere depolimerize edilmesiyle elde edilir. Laktik asit izomer hammaddesi, sıcaklık ve katalizöre bağlı olarak laktid izomerlerinin farklı yüzdeleri oluşur [27, 28]. Şekil 1.2 ve Şekiş 1.3'de sırasıyla laktid halkasından PLA sentezi ve laktidin stereo düzenleri gösterilmektedir. D-laktid ve L-laktid enantiyomerleri erime sıcaklığı 126-127°C olan bir 1:1 rasemik stereo kompleksi (D,L-laktid) oluşturabilir [27, 28, 40].



Şekil 1.2. Laktid halka oluşumu [27]



Şekil 1.3. Laktidin stereo düzenleri [58]

Halka açılma polimerizasyonu çoğunlukla kalay oktoat kullanılarak gerçekleştirilir. Kalay alkoksitin (kalay oktoat ve alkol arasında meydana gelen reaksiyon ürünü) polimerizasyonda başlatıcı madde olarak kullanılması tavsiye edilir. Başlatıcı oluşumu, zincir transferi ve transesterifikasyon reaksiyonlarına neden olabileceği için alkol polimerizasyona etki edebilir. Karboksilik asitler ise deaktivasyon reaksiyonları yoluyla polimerizasyona etki ederler. Alkol PLA üretim hızını artırırken karboksilik asit aksi yönde hareket ederek üretim hızını yavaşlatır. Alkol derişimi ne kadar fazla olursa polimerin molekül ağırlığı o kadar düşük olur. Fakat, karboksilik asit derişimi PLA'nın molekül ağırlığını etkilemez. Tablo 1.1'de PLA sentezi için kullanılan bazı katalizörler gösterilmektedir [58].

Tablo 1.1. PLA üretiminde kullanılan farklı katalizörler [58]

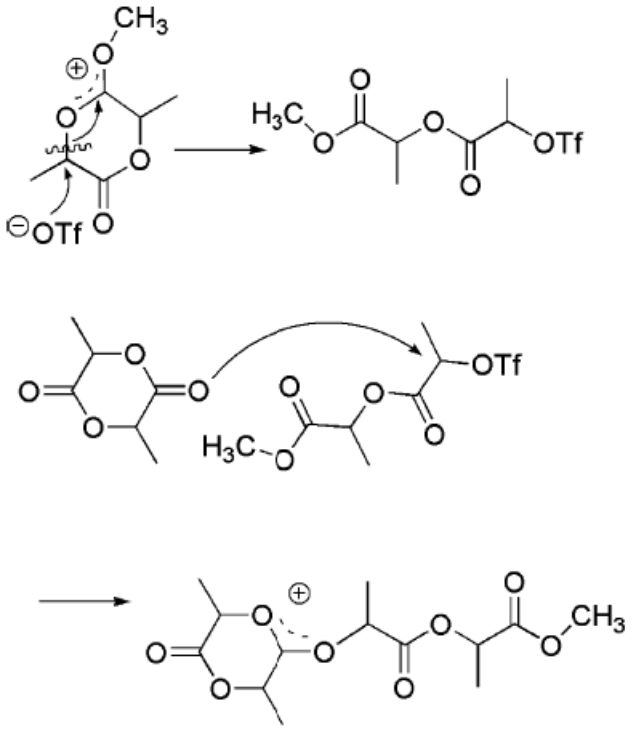
Polimer	Katalizör	Çözücü	Molekül ağırlığı
D, L PLA/ L-PLA	Alüminyum İzopropoksit	Toluen	M_n= 90000
D-L PLA	Kalay oktoat	Alkoller	M_w<350000
L-PLA	Kalay oktoat	Alkoller, karboksilik asit	M_n= 250000
L-PLA	Kalay oktoat ve titanyum ve zirkonyum bileşikleri	Toluen	M_n= 40000-100000

Tablo 1.1.(Devam) PLA üretiminde kullanılan farklı katalizörler [58]

Polimer	Katalizör	Çözücü	Molekül ağırlığı
D-PLA **L-PLA** **D-L PLA**	Kalay triflorometan sülfonat, skandiyum(III) trifloro matan sülfonat	Etanol	-
L-PLA	Mg, Al, Zn, Titanyum alkoksitler	Metilen klorür	-
L-PLA	Itriyum tris(2,6-di-tert bütil fenolat)	2-propanol, bütanol, etanol	M_n<25000
D-L PLA	Zn laktad	-	M_n=212000
D-L PLA	Bütilmagnezyum, Grignard reaktifleri	Eterler	M_n<300000
L-PLA	Potasyum naftalenit	THF, toluen	M_n<16000
L-PLA	Asetik, bütirik, siobütirik ve dikloroasetik asitli demir kompleksleri	-	M_w=150000

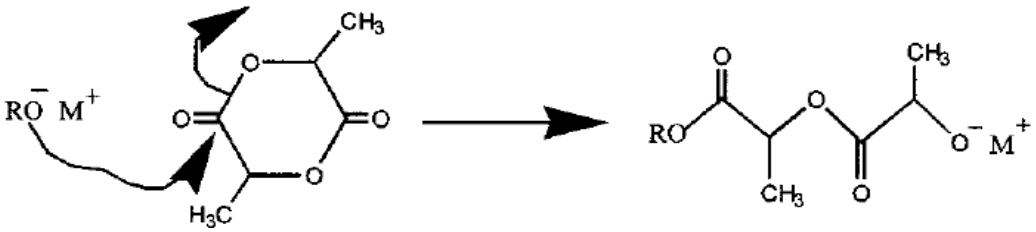
L- ve D- laktidlerin rasemik bir karışımının polimerizasyonu sonucu amorf poli-DL-laktid (PDLLA) elde edilir. Stereo spesifik katalizörlerin kullanılması ile kristallenebilen heterotaktik yapıda bir PLA elde edilebilir. D ve L enantiyomerlerinin oranı ayarlanarak kristalinite derecesi kontrol edilebilir [58].

Poli(laktik asit) katyonik halka açılma polimerizasyonu ile de elde edilebilir. Laktidi polimerize etmek için kullanılan katyonik başlatıcılar triflorometansülfonik asit (trifilik asit) ve metil triflorometansülfonik asittir (metil trifilat) [27, 59-61]. Polimerizasyon serbest karbenyum iyonları yerine trifilat ester son grupları boyunca ilerler. Rekemizasyon olmaksızın düşük sıcaklıklarda (<100°C) optik olarak aktif bir polimer oluşur. Alkil-oksijen bağının kopmasıyla zincir büyür. Büyüme mekanizması alkil oksijen bağının kopması sonucu pozitif olarak yüklenmiş olan laktid halkasına trifilat anyonu tarafından yapılan S_N2 saldırısı ile başlar. Trifilat son grupları açılmış bir pozitif yüklü laktid oluşturmak üzere laktidin ikinci molekülü ile reaksiyon verir. Daha sonra, trifilat anyonu yüklenmiş olan laktidi tekrar açar ve polimerizasyon devam eder [27, 62]. Katyonik polimerizasyon mekanizması Şekil 1.4'de gösterilmektedir.



Şekil 1.4. PLA'nın katyonik halka açılma polimerizasyonu mekanizması [63]

Anyonik laktid polimerizasyonu ise anyonun karbonil ve daha sonra meydana gelen asil-oksijen bölünmesi ile yaptığı nükleofilik reaksiyon ile ilerler. Bu reaksiyon sonucu büyümeye devam eden bir alkoksit son grubu oluşur. Şekil 1.5'de anyonik polimerizasyon mekanizması gösterilmektedir. Potasyum metoksit gibi birincil alkoksitler kullanıldığında %5'den daha az oranda rekemizasyonun oluştuğu polimerler elde edilebilir [27, 64, 65].

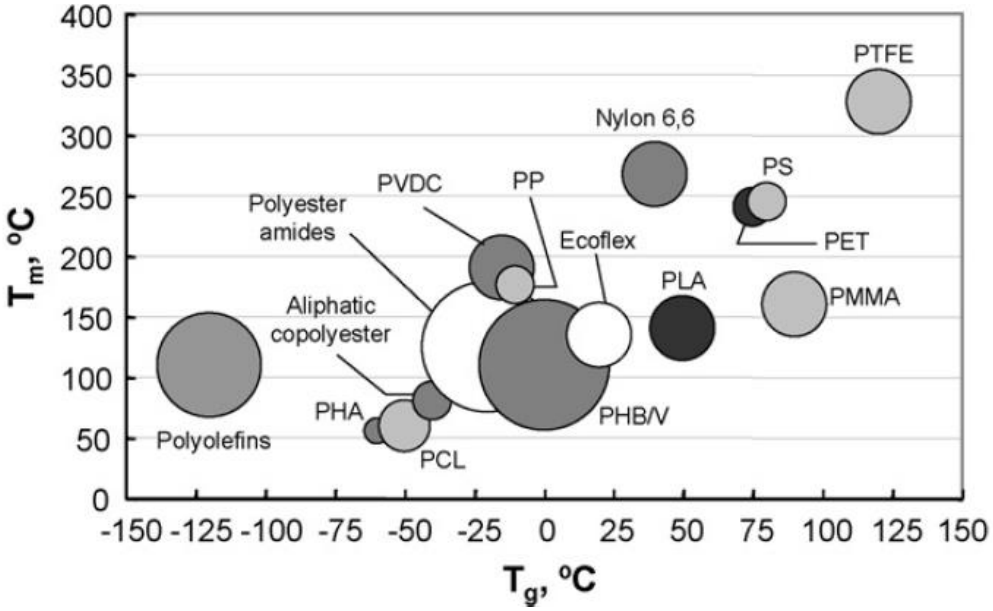


Şekil 1.5. PLA'nın anyonik halka açılma polimerizasyonu mekanizması [27]

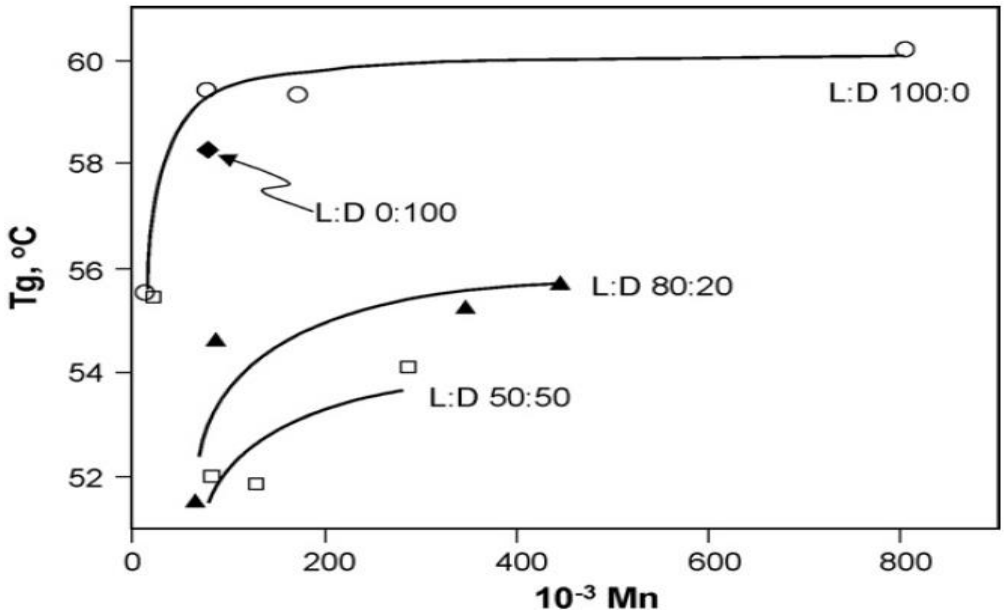
Laktid polimerizasyonunda ki anyonik başlatıcılar için pek çok çalışma yapılmıştır. Laktid halkasını açmak için başlatıcıların yüksek nükleofilik özellik taşımaları gerekmektedir [27, 66-68]. Potasyum benzoat, potasyum fenoksit ve çinko stereat gibi zayıf temelli başlatıcılar yüksek sıcaklıklarda (120°C) aktif olurlar. Bu tür başlatıcılar kullanıldığında zincir büyümesini engelleyen rekemizasyon ve diğer yan reaksiyonlar meydana gelir [27, 66-69]. *n*-, *sec*-, veya *tert*-bütil lityum ve potasyum *tert*-bütoksit gibi başlatıcılar ise laktid monomerinin deprotonasyonu gibi istenmeyen yan reaksiyonlar oluştursa da polimerizasyonu düşük sıcaklıklarda hızlı bir şekilde başlatırlar [27, 70-72]. Deprotonasyon sonucu istenmeyen polimerizasyon ve rekemizasyon oluşumunun yanında aktif zincirlerin sonlanması gerçekleşirse düşük molekül ağırlıklı polimer oluşumu gerçekleşir. Başlatıcı olarak lityum kullanılması toksiklik problemini doğururken, potasyum veya sodyum metal iyonlarının kullanılması daha az toksik ve biyo-uyumlu olduğu düşünülen polimerlerin üretilmesini sağlar [28]. Şu ana kadar bahsedilen anyonik ve katyonik başlatıcıların kullanılması bu tür başlatıcıların yüksek olan reaktivitelerinden dolayı istenmeyen rekemizasyon, transesterifikasyon ve de safsızlıklara neden olur. Pratik ve büyük ölçekli ticari kullanımlar için bahsedilen problemlere neden olmayan ve toksik özellikte olmayan katalizörlerin düşük miktarlarının kullanıldığı kütle polimerizasyonu tercih edilir. Bu tür problemleri ortadan kaldırmak için metal karboksilatlar, oksitler ve alkoksitler gibi daha az reaktif olan maddelerin kullanılmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı PLA çok daha saf bir şekilde ve de kolayca kalay, çinko, alüminyum ve diğer ağır metaller varlığında polimerize edilebilmektedir. Bu tür katalizörler metal-oksijen bağlarından ve p ve d orbitallerinin boş olmalarından dolayı tercih edilirler [27, 66, 73].

1.1.2. Isıl özellikleri

Birçok termoplastik polimere benzer şekilde yarı kristalin PLA'nın da camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_m) vardır. T_g (~58°C) üzerinde ki sıcaklıklarda kauçuğumsu davranırken T_g altındaki sıcaklıklarda cam gibi davranır. Yaklaşık -45 °C olan β geçiş sıcaklığına kadar soğutulduğunda halen daha sürünme (creep) yeteneğine sahiptir. Ancak bu sıcaklığın altında ise kırılgan bir polimer gibi davranır [74, 75]. Şekil 1.6'da PLA'nın T_g ve T_m değerlerinin diğer polimerlerle bir karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 1.6. PLA'nın camsı geçiş ve erime sıcaklığının diğer termoplastiklerle karşılaştırılması [74]



Şekil 1.7. Farklı L-içeriklerine bağlı olarak PLA'nın camsı geçiş sıcaklığının molekül ağırlığının bir fonksiyonu olarak değişimi [76]

Şekil 1.6'da da görüldüğü gibi diğer termoplastiklerle kıyaslandığında PLA kısmen daha yüksek T_g ve T_m değerlerine sahiptir. PLA'nın T_g değeri polimerin hem molekül ağırlığına hem de optik saflığına bağlıdır.

Şekil 1.7'de görüldüğü gibi %100, %80 ve %50 L-stereo izomer içeren PLA için T_g değerleri sırasıyla 60,2, 56,4 ve 54,6°C'dir. PLA'nın T_g değeri molekül ağırlığının artmasıyla birlikte artmakta ve sonsuz molekül ağırlığında maksimum değere ulaşmaktadır. Bununla birlikte, yüksek oranda L-laktid içeren PLA aynı miktarda D-laktid içerene kıyasla daha yüksek T_g değerine sahiptir [74, 76].

Tablo 1.2'de farklı kopolimer oranlarında üretilmiş olan PLA polimerlerinin camsı geçiş ve erime sıcaklıkları gösterilmektedir. PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı aynı zamanda polimerin ısıl geçmişine de bağlıdır. Polimerin eriyikten yüksek bir soğutma hızında (örneğin enjeksiyonla kalıplama esnasında soğutma hızı >500 °C/dakikadır) aniden soğutulması da polimerin camsı geçiş davranışını etkiler. Bu durum oldukça amorf bir polimer oluşmasına neden olur. Düşük kristaliniteye sahip olan PLA polimerleri ılımlı şartlar altında hızlı yaşlanma eğilimi sergilerler [74, 77, 78].

Tablo 1.2. Seçilmiş PLA kopolimerleri için birincil geçiş sıcaklıkları [79]

Kopolimer oranı	Camsı geçiş sıcaklığı (°C)	Erime sıcaklığı (°C)
100/0 (L/D,L)-PLA	63	178
95/5 (L/D,L)-PLA	59	164
90/10 (L/D,L)-PLA	56	150
85/15 (L/D,L)-PLA	56	140
80/20 (L/D,L)-PLA	56	125

PLA'nın erime sıcaklığı da optik saflığının bir fonksiyonudur. Stereo kimyasal saf PLA için (L veya D) pratik olarak elde edilen maksimum erime sıcaklığı değeri yaklaşık 180°C'dir. PLA'nın yapısında meso-laktid bulunması durumunda D-laktid miktarına bağlı olarak PLA'nın erime sıcaklığı yaklaşık olarak 50°C azalır. Meso-laktidin PLA'nın erime sıcaklığını azaltması sonucunda PLA'nın işlenme penceresinin genişlemesi, ısıl ve hidrolitik bozunmasının azalması ve laktid oluşumunu önlemesi üzerinde olumlu etkileri oluşturur. Genel olarak PLA'nın erime sıcaklığı 130-160°C arasında değişmektedir [74].

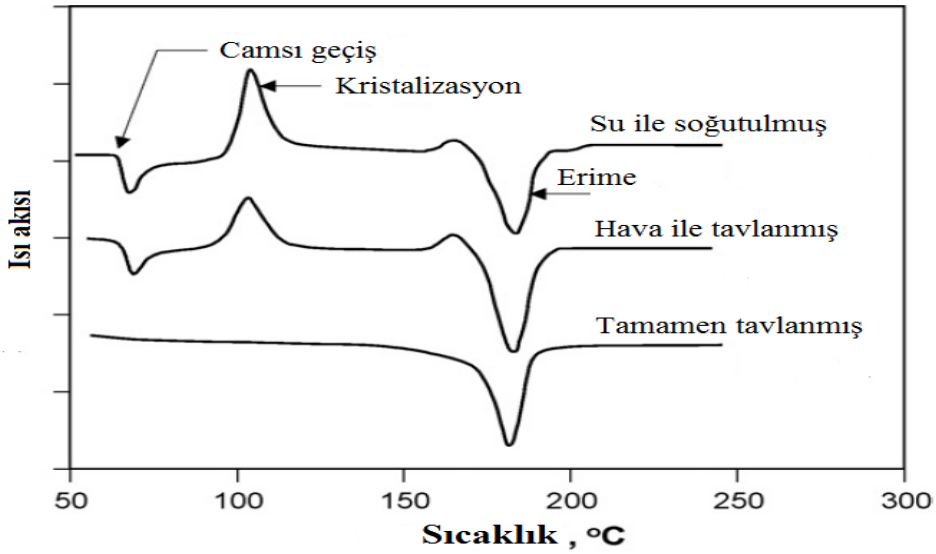
1.1.3. Kristalizasyon davranışı

PLA'nın fiziksel, mekanik ve bariyer özellikleri katı-faz morfolojisi ve kristalinitesine bağlıdır. PLA, stereo kimyasına ve ısıl geçmişine bağlı olarak amorf ya da yarı kristalin olabilir. PLA'nın kristalinitesi genellikle diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak belirlenir. ΔH_m erime entalpisi (J/g) ve ΔH_c kristalizasyon entalpisi (J/g) ölçülerek Denklem (1.1)'de gösterildiği gibi % kristalinite belirlenebilir;

$$\%X_C = 100x\left(\frac{\Delta H_m - \Delta H_C}{\Delta H_m^* \varphi}\right) \quad (1.1)$$

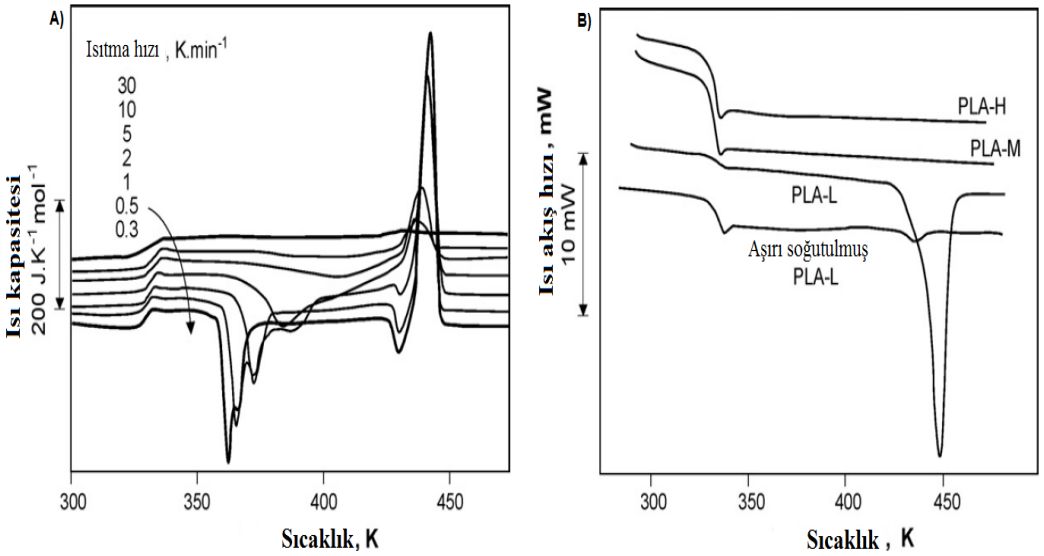
ΔH_m^* %100 kristalin PLLA vaya PDLA homopolimerlerinin erime enatalpisini (93 J/g) ve φ ise polimerin kompozitteki kütle fraksiyonunu göstermektedir [74].

Optik olarak saf PLA'nın eriyik fazdan hızlı bir şekilde soğutulması (örneğin enjeksiyonlu kalıplama işlemi esnasında) oldukça amorf yapıda bir polimerin oluşmasına neden olur. Şekil 1.8'de gösterildiği gibi polimer eriyik halden yüksek soğutma hızlarında soğutulduğunda ve polimer daha sonradan yeniden ısıtıldığında DSC termogramlarında ekzotermik bir kristalizasyon pikinin oluşması ile sonuçlanır. Polimer düşük soğutma hızlarında soğutulduğunda ise daha yüksek bir kristalinite ve daha düşük bir kristalizasyon entalpisi elde edilir [74, 80].



Şekil 1.8. Suda soğutulmuş, havada tavlanmış (220°C'den oda sıcaklığına 5 dakikada soğutulmuş) ve tamamıyla tavlanmış (220°C'den oda sıcaklığına 105 dakikada soğutulmuş) PLLA örneklerinin 10°C/dakika ısıtma hızıyla elde edilmiş olan DSC termogramları [80]

Daha sonradan ısıtıldığında PLA'nın kristallanme eğilimi Şekil 1.9 A-B'de gösterildiği gibi ısıtma hızı ve polimerin optik saflığına da bağlıdır. Şekil 1.9 B'de görüldüğü gibi ~%8'den daha fazla D-izomeri içeren PLA polimerleri 145°C'de 15 saat boyunca izotermal muameleye maruz bırakıldıklarında dahi amorf yapıdadırlar. Aksine, %1,5 D-izomeri seviyesinde, aniden soğutulmuş örnek ("Quenched PLA-L") minimal kristaliniteye sahip olsa bile 145°C'de yapılan izotermal muamele 450K civarında büyük bir endotermik erime piki vermiştir [74, 81]. Polimerizasyon karışımlarında her bir %1 (w/w) meso-laktid için PLA'nın kristalizasyon yarılanma süresi yaklaşık %40 oranında artmaktadır. Bu durum ise kopolimerin erime sıcaklığının azalmasından kaynaklanmaktadır [74, 82].

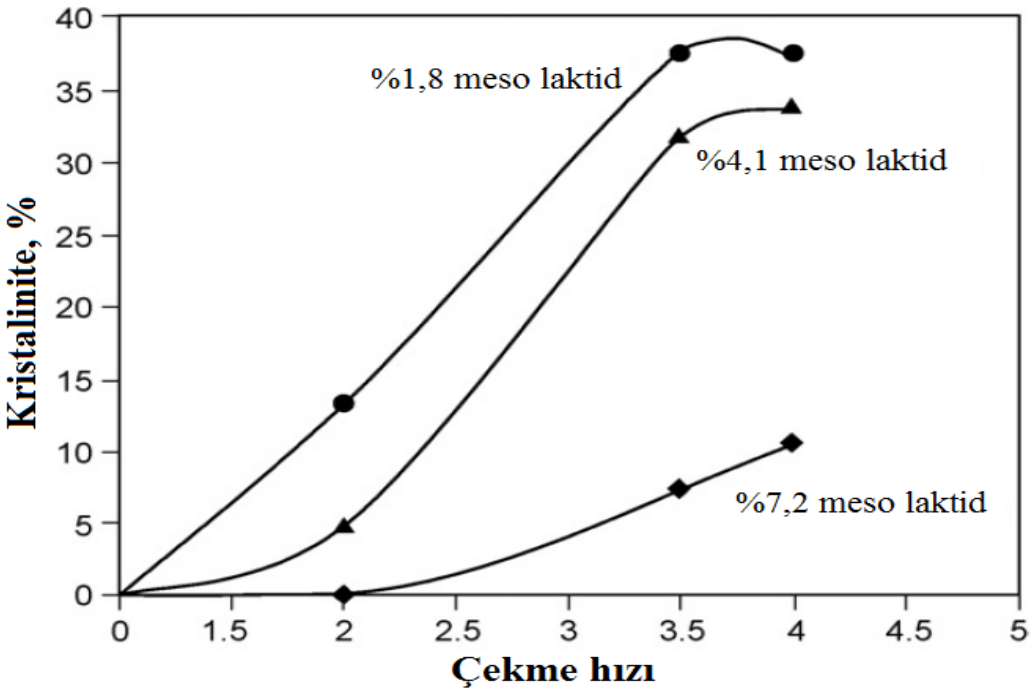


Şekil 1.9. PLA'nın kristallanmesine A) Isıtma hızının B) Polimerin optik saflığının etkisi (PLA-L %1,5, PLA-M %8,1 ve PLA-H %16,4 D-izomeri içeren PLA) [81]

Kristal oluşumu PLA'nın son kullanım yerinin gerekliliklerine bağlı olarak olumlu veya olumsuz bir durum oluşturabilir. Örneğin; yüksek kristalinite, daha sonradan şişirerek kalıplanacak olan enjeksiyonla kalıplanmış preformalarda istenmeyen bir durumdur. Çünkü polimerin hızlı kristalizasyonu preformanın uzamasını ve elde edilen şişenin optik olarak parlak olmasını engelleyen bir durum oluşturur. Aksine, ısıl kararlılığın yüksek olmasının önemli olduğu enjeksiyonlu kalıplanmış parçaların yüksek kristalinitede olması beklenir. PLA malzemelerinin ısıl kararlılığını iyileştirmek için kristalizasyonu T_g'nin üzerindeki ve erime noktasının altındaki sıcaklıklarda tavlama yapılarak başlatılabilir.

PLA'nın kristalinitesini artırmak için bir diğer yöntem ekstrüzyon aşamasında çekirdeklenme ajanlarının eklenmesidir. Bu tür maddelerin ilavesi çekirdeklenme için yüzey serbest enerji bariyerini düşürür ve kristalizasyonun soğutma esnasında yüksek sıcaklıklarda başlamasına olanak sağlar [74].

Polimer mekanik olarak yönlendirildiği zaman gerinme kaynaklı kristalizasyon meydana gelir. PLA filmleri, şişelerin şişirme yöntemiyle kalıplanması, kutuların ısıl şekillendirilmesinde, çoklu filament üretiminde bu fenomenaya sıkça rastlanır. D- ve L- izomerlerinin oranı mekanik yönlenme esnasında gerinme kaynaklı kristalizasyona etki eder [74]. Şekil 1.10'da görüldüğü gibi amorf PLA'nın yüzde kristalinitesi çekme hızının artmasıyla birlikte artmaktadır. Bununla birlikte, polimerin stereo izomerik saflığı azaldıkça kristalinite azalmaktadır [74, 83]. Yönlendirme ile elde edilmiş kristalinite miktarı aynı zamanda gerdirme türüne, gerdirme hızına, sıcaklığa ve tavlama şartlarına bağlıdır [83-85].



Şekil 1.10. 80 °C'de %100 gerdirme hızında iki eksenli gerdirilmiş PLA polimerlerinin yüzde kristalinitesi [83]

Literatürde, PLA'nın kristalizasyon kinetiğinin incelendiği modeller de vardır. Bu modeller arasında en sık kullanılanları Avrami ve Ozawa modelidir. İzotermal şartlar altında bir polimerin kristalizasyon hızı genellikle Avrami modeli kullanılarak belirlenebilir [86]. Avrami modeli zamanın bir fonksiyonu olarak kristalizasyon fraksiyonunun hesaplanmasını sağlar [87-89]. Avrami eşitliği Denklem (1.2)'de gösterildiği gibidir;

$$X_t = 1\text{-}\exp(-Kt^n) \quad (1.2)$$

Burada, K kristalizasyon hız sabitini ve n ise çekirdeklenme ve büyüme geometrisi hakkında bilgi veren Avrami üstelini göstermektedir. İzotermal olmayan şartlar altında kinetik parametreleri incelemek için çeşitli modeller geliştirilmiştir. Jeziorny [90] ve Ozawa [91] modelinde olduğu gibi önerilen modellerin temeli Avrami modeline dayanır [86]. Mo tarafından önerilen model ise Avrami ve Ozawa modellerinin birleştirilmesiyle elde edilmiştir [92]. Rapor edilen teoriler arasında bulunan Ozawa modeli dinamik solidifikasyon analizlerine başarılı bir şekilde uygulanabilir. Denklem (1.3)'de Ozawa modeli gösterilmektedir;

$$X_t = 1\text{-}\exp(-K^*/ø^m) \quad (1.3)$$

Burada, ø soğutma hızı, m Ozawa üsteli ve K^* ise Ozawa soğutma kristalizasyon fonksiyonunu göstermektedir. Pek çok saf polimerin izotermal olmayan kristalizasyonu Ozawa eşitliğine uyar [93]. Bu kısımda sözü edilen modeller Bölüm 4.3'de detaylıca ele alınmaktadır.

1.1.4. Reolojik özellikleri

PLA'nın eriyik reolojik özellikleri dönüşüm prosesi esnasında polimerin nasıl akacağı konusunda önemli bir etkiye sahiptir. PLA'nın reolojik özellikleri sıcaklığa, molekül ağırlığına ve kayma hızına bağlı olduğundan dolayı bu parametlerin makine dizaynı, proses optimizasyonu ve proses modellenmesi/simülasyonunda dikkate alınması gerekir. Yüksek molekül ağırlıklı PLA'nın eriyik viskozitesi 10-50 s^{-1}'de 5000-10000 P (500-1000 Pa s) aralığındadır. Bu polimerlerin enjeksiyonlu kalıplama için ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 100000 Da, film döküm ekstrüzyonu içinse yaklaşık 300000 Da'ya eşittir [27, 74]. Yüksek molekül ağırlıklı PLA eriyiği pseudo plastik, non-newtonian akışkan gibi davranır. Düşük molekül ağırlıklı PLA ise (~40000 Da) tipik bir film ekstrüzyonu kayma hızlarında Newtonian davranış sergiler [74, 94]. Aynı şartlar altında yarı kristalin PLA amorf olana kıyasla daha yüksek bir kayma viskozitesine sahiptir. Bununla birlikte, kayma hızı arttıkça eriyik vizkozitesi önemli derecede azalır. Örneğin, kayma viskozitesi arttıkça polimer eriyiği kayma incelmesi davranışı (shear thinning) sergiler [74, 95].

PLA'nın reolojik özellikleri polimer zincir mimarisine dallanmış yapıların ilavesi ile modifiye edilebilir. Bu amaçla PLA içerine çok fonksiyonlu polimerizasyon başlatıcıları, hidrosiklik ester başlatıcıları ve multisiklik ester gibi maddeler ilave

edilir. Serbest radikal eklenmesi yoluyla çapraz bağlama işlemi de reolojk özelliklerin modifikasyonunda kullanılan yöntemlerden bir tanesidir [74, 96-98]. Her ne kadar çözücüde çözündürülmüş PLA'nın çözelti vizkozitesi eriyik PLA'nın proses şartları ile direk olarak ilgili olmasa da bu özellik sıklıkla reçinelerin ve proses edilmiş malzemelerin istenilen özelliklere sahip olduğunu tespit etmek amaçlı olarak molekül ağırlıklarının belirlenmesinde kullanılır. Seyreltik çözeltileri hazırlanan PLA'nın molekül ağırlığı ve viskozitesi arasındaki ilişkiyi belirlemek için Denklem (1.4)'de gösterildiği gibi Mark-Houwink eşitliği kullanılır;

$$[\eta]=K \times M_V^{\alpha} \qquad (1.4)$$

Burada [η] intrinsik viskoziteyi, K ve α çözücü ve sıcaklığa bağlı deneysel sabitleri ve M_V ise viskozite ortalama molekül ağırlığını göstermektedir. Mark-Houwink eşitliği, PLA türüne, kullanılan çözücüye ve çözeltinin sıcaklığına bağlıdır. Tablo 1.3'de farklı çözeltiler ve farklı bileşimdeki PLA polimerleri için Mark-Houwink parametreleri gösterilmektedir.

Tablo 1.3. PLA'nın bazı çözücülerdeki Mark-Houwink parametreleri [30, 74, 99-104]

Polimer türü	Eşitlikler	Sıcaklık (°C)/Çözücü türü
PLLA	$[\eta] = 5{,}45 \times 10^{-4} M_V^{0,73}$	25/Kloroform
PDLLA	$[\eta] = 1{,}29 \times 10^{-5} M_V^{0,82}$	25/Kloroform
PDLLA	$[\eta] = 2{,}21 \times 10^{-4} M_V^{0,77}$	25/Kloroform
Lineer PLLA	$[\eta] = 4{,}41 \times 10^{-4} M_V^{0,72}$	25/Kloroform
PLLA	$[\eta] = 2{,}04 \times 10^{-4} M_V^{0,77}$	25/Kloroform
PDLLA	$[\eta] = 2{,}59 \times 10^{-4} M_V^{0,689}$	35/THF
PDLLA	$[\eta] = 5{,}50 \times 10^{-4} M_V^{0,639}$	31,15/THF
PLLA (amorf)	$[\eta] = 6{,}40 \times 10^{-4} M_V^{0,68}$	30/THF
PLLA (amorf/yarı kristalin)	$[\eta] = 8{,}50 \times 10^{-4} M_V^{0,66}$	30/THF
PLLA (yarı kristalin)	$[\eta] = 1{,}00 \times 10^{-3} M_V^{0,65}$	30/THF
PDLLA	$[\eta] = 2{,}27 \times 10^{-4} M_V^{0,75}$	30/Benzen
PDLLA	$[\eta] = 1{,}58 \times 10^{-4} M_V^{0,78}$	25/etil asetat

1.1.5. Mekanik özellikleri

Poli(laktik asit), özellikleri bakımından polistirene (PS) benzeyen yüksek modüle sahip termoplastik bir polimerdir. Optik olarak aktif monomerlerden (L-laktid ve D-laktid) elde edilmiş polimerler yarı kristalinken optik olarak inaktif monomerler (rasemik D,L-laktid ve meso-laktid) amorf yapıdadır [105, 106].

Yarı kristalin PLA'nın çekme dayanımı yaklaşık olarak 50-70 MPa, kopmada uzama değeri %2-10, bükme dayanımı 100 MPa ve bükme modülü ise 4000-5000 MPa'dır [14, 27, 53, 105-108]. Enjeksiyonla kalıplanmış örnekler yüksek soğutma hızı uygulanmasından dolayı genellikle amorftur. Tablo 1.4 ve Tablo 1.5'de sırasıyla farklı molekül ağırlığına sahip enjeksiyonla kalıplanmış PLLA ve PDLLA örneklerinin fizikokimyasal ve mekanik özellikleri gösterilmektedir.

Tablo 1.4. Farklı molekül ağırlığındaki PLLA örneklerinin mekanik özellikleri [99]

Örnek	**PLLA I**		**PLLA II**		**PLLA III**	
Tavlama (105°C)	Yok	Var	Yok	Var	Yok	Var
Molekül ağırlığı (M_v, Da)	23000	20000	58000	47000	67000	71000
T_m (°C)	178	178	179	180	181	178
%Kristalinite	9	70	9	52	3	45
Çekme özellikleri						
Akma dayanımı (MPa)	-	-	68	68	70	70
Çekme dayanımı (MPa)	59	47	58	59	59	66
Akma uzaması (%)	-	-	2,3	2,2	2,2	2,0
Kopmada uzama (%)	1,5	1,3	5,0	3,5	7,0	4,0
Elastik modülü (MPa)	3550	4100	3750	4050	3750	4150
Bükme özellikleri						
Bükme dayanımı (MPa)	64	51	100	113	106	119
Maksimum gerinim (%)	2,0	1,6	4,1	4,8	4,7	4,6
Elastik modülü (MPa)	3650	4200	3600	4150	3650	4150
Darbe direnci						
Izod, çentikli (kJ/m^2)	1,9	3,2	2,5	7,0	2,6	6,6
Izod, çentiksiz (kJ/m^2)	13,5	18,0	18,5	34,0	19,5	35,0

Tablo 1.4.(Devam) Farklı molekül ağırlığındaki PLLA örneklerinin mekanik özellikleri [99]

Örnek	PLLA I		PLLA II		PLLA III	
Isıl direnci						
HDT (°C)	57	66	-	-	55	61
Vicat penetrasyon (°C)	60	157	59	163	59	165
Sertlik						
Rockwell (ölçek H)	85	84	83	84	88	88

Tablo 1.5. Farklı molekül ağırlığındaki PDLLA örneklerinin mekanik özellikleri [99]

Örnek	PLLA I	PLLA II	PLLA III
Molekül ağırlığı (M_v, Da)	47500	75000	114000
Çekme özellikleri			
Akma dayanımı (MPa)	49	53	53
Çekme dayanımı (MPa)	40	44	44
Akma uzaması (%)	1,7	1,4	1,5
Kopmada uzama (%)	7,5	4,8	5,4
Elastik modülü (MPa)	3650	4050	3900
Bükme özellikleri			
Bükme dayanımı (MPa)	84	86	88
Maksimum gerinim (%)	4,8	4,1	4,2
Elastik modülü (MPa)	3500	3550	3600
Darbe direnci			
Izod, çentikli (kJ/m^2)	1,8	1,7	1,8
Izod, çentisiz (kJ/m^2)	13,5	14,0	15,0
Isıl direnci			
HDT (°C)	51	50	50
Vicat penetrasyon (°C)	52	53	52
Sertlik			
Rockwell (ölçek H)	78	72	76

Seçilen molekül ağırlığı aralığında PDLLA ve PLLA'in çekme ve bükme özelliklerinin oldukça farklı olduğu Tablo 1.4 ve Tablo 1.5'de görülmektedir. PLLA'in çekme dayanımı 50-70 MPa arasında değişirken PDLLA'nın çekme dayanımı 40-53 MPa

arasında değişmektedir. Bu farklı davranış polimer zincirlerinin stereo düzeninden kaynaklanmaktadır. PLLA örneklerinin 105°C'de tavlanması sonrası %45-70 arasında değişen kristalinite elde edilmiştir. Aynı molekül ağırlığı aralığında PLLA örneklerinin çekme dayanımı 47-70 MPa arasında değişmektedir. Molekül ağırlığının çekme ve bükme özelliklerine etkisi tavlanmamış PLLA ve PDLLA örnekleri ile kıyaslandığında tavlanmış PLLA örneklerinde daha belirgindir. Tavlanmış örneklerin çekme dayanımı molekül ağırlığının artmasıyla birlikte artmaktadır [99].

Çentik açılması PLA'nın darbe direncini önemli derecede etkilemektedir. PLLA'nın Izod darbe direnci değerleri düşük kristaliniteli örneklerde (%3-9) 2,0-3,0 kJ/m^2 gibi düşük değerler sergilemektedir. Daha fazla kristalin PLLA örneklerinin (%45-70) ise Izod darbe direnci 3,0-7,0 kJ/m^2 aralığındadır. PDLLA örneklerinin çentikli Izod darbe direnci değerleri de 1.,5-2,0 kJ/m^2 gibi düşük değerler vermektedir. Farklı kristaliniteye sahip PLLA örneklerinin çentiksiz darbe direnci değerleri arasındaki fark ise daha büyüktür. Düşük kristalineye sahip (%3-9) PLLA örneklerinin çentiksiz darbe direnci 13-20 kJ/m^2 arasında değişirken yüksek kristaliniteye (%32-75) sahip örnekler 18-35 kJ/m^2 arasında değişen çentiksiz Izod darbe direnci değerlerine sahiptirler [99]. PLA'nın darbe direncine malzemenin proses koşullarının da önemli bir etkisi vardır. Polimerize edildikten sonra 47 kJ/m^2 darbe direncine sahip olan çok yüksek molekül ağırlığına sahip olan PLLA'nın (M_v=780000 g/mol) darbe direnci basınçla kalıplandıktan sonra 12 kJ/m^2'ye düşmektedir [105, 109]. Bu durum ise basınçla kalıplama esnasında yüksek soğutma hızı uygulandığı için PLA'da kristalinite kayıplarının meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. PLA'nın darbe direnci aynı zaman da molekül ağırlığına da bağlıdır. Örneğin molekül ağırlığı 78000 g/mol ve 108000 g/mol olan PDLLA'nın Charpy darbe direnci sırasıyla 8 ve 15 kJ/m^2'dir [13, 14, 105].

Saf PLLA enantiyometriksel olarak 60-70°C camsı geçiş sıcaklığına ve yaklaşık 180°C erime sıcaklığına sahip olan yarı kristalin bir polimerdir. PLLA'nın dinamik mekanik analiz (DMA) sonuçları amorf fazın T_g değeriyle ilişkili olarak α-relaksasyonu göstermektedir. Literatür incelendiğinde 1 Hz frekansta elde edilen maksimum tan δ değeri 65-72°C aralığındadır [13, 105, 110]. Kayıp modül eğrilerinden elde edilen PLLA'nın daha düşük T_g değerleri ise 52-60°C aralığında değişmektedir [19, 105, 111-114]. Amorf ve yarı kristalin PLA için kayıp modül pik sıcaklıkları sırasıyla 58°C ve 60°C iken her ikisi için de tan δ pik sıcaklığı 65°C'dir [111]. PLLA'nın depo modülü α-relaksasyonuna karşılık gelen sıcaklıkta hızlı bir azalış göstermektedir. Bu azalıştan önce ise depo modülünde kısmi bir artış

gözlenmektedir. Bu davranış makromoleküllerin yeniden düzenlenerek proses esnasında oluşan gerilmeyi azaltmasından kaynaklanmaktadır. Bu soğuktan kristalizasyon prosesi 91°C civarında meydana gelmektedir [113].

Tablo 1.4 ve Tablo 1.5'de görüldüğü gibi PLA'nın belirli bir yük altında deforme olma sıcaklığı (HDT) molekül ağırlığı değişimi ile birlikte çok fazla değişmemektedir. Amorf ve kristalin PLLA sırasıyla 55-57°C ve 60-66°C HDT değerleri göstermektedir. Dolayısıyla, HDT sıcaklık değerleri polimerin kristalitesinden çok az etkilenmektedir. Bu durum camsı geçiş sıcaklığının HDT üzerindeki etkisinden kaynaklanmaktadır. PDLLA'nın HDT sıcaklığı ise fizikokimysal özelliklerinden dolayı 50°C civarındadır [105].

Vicat penetrasyon sıcaklığı ise PLA'nın kristalinitesinden çok daha fazla etkilenir. PDLLA ve PLLA'nın vicat penetrasyon değerleri sırasıyla 52-53°C ve 59-60°C'dir. Ayrıca bu değerler polimerlerin T_g değerine oldukça yakındır. Diğer taraftan kristalin PLLA 157-165°C vicat penetrasyon sıcaklığına sahiptir. Vicat penetrasyon sıcaklıları arasındaki bu ciddi farklılık mikroskobik seviyede malzemenin termo-mekanik özelliklerine kristalinitenin etki etmesinden kaynaklanmaktadır [53, 99].

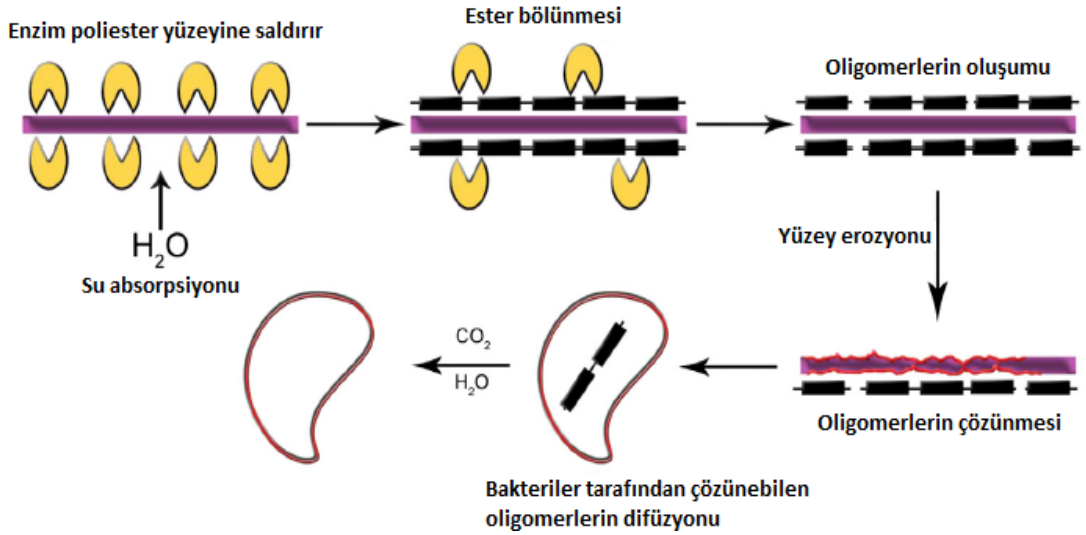
Tablo 1.6. PLA'nın bükme özelliklerine sıcaklığın etkisi [99]

Örnek	PDLLA	PLLA (Aniden soğutulmuş)	PLLA (Tavlanmış)
Molekül ağırlığı (M_v, Da)	75000	58000	47000
T_g (°C)	50	58	59
% Kristalinite	0	9	52
23°C'deki özellikler			
Bükme dayanımı (MPa)	86	100	113
Maksimum gerinim (%)	4,1	4,1	4,8
Elastik modülü (MPa)	3550	3600	4150
36°C'deki özellikler			
Bükme dayanımı (MPa)	60	77	83
Maksimum gerinim (%)	3,3	3,9	4,3
Elastik modülü (MPa)	2800	3400	3600
56°C'deki özellikler			
Bükme dayanımı (MPa)	0,2	0,4	28
Maksimum gerinim (%)	-	8	7,5
Elastik modülü (MPa)	25	50	950

Tablo 1.6'da farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan PLA'nın mekanik özellikleri gösterilmektedir. Tablo 1.6'da görüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda (23, 36, 56°C) PDLLA, yarı kristalin PLLA ve amorf PLLA oldukça farklı bükme özellikleri sergilemektedir. PDLLA, ani soğutulmuş PLLA ve tavlanmış PLLA için 36°C'de ki bükme modülü 23°C'deki ile kıyaslandığında sırasıyla %30, %23 ve %26 azalmaktadır. PDLLA'nın bükme dayanımı sıcaklığın 56°C'ye çıkarılmasıyla 0,2 MPa'ya kadar düşmektedir. PDLLA'nın camsı geçiş sıcaklığının 50°C olması ve düşük kristaliniye sahip olması bu duruma neden olur. Benzer bir durum aniden soğutulmuş amorf PLLA örneklerinde de görülmektedir. Sadece tavlanmış yarı kristalin PLLA diğerlerine kıyasla daha yüksek bir bükme dayanımı değeri sergilemektedir (28 MPa).

1.1.6. PLA'nın enzimatik bozunması

Alifatik poliesterlerin bozunması kimyasal hidroliz, mikrobiyal, enzimatik ve ısıl bozunma şeklinde çeşitli mekanizmalar içerir [115, 116]. Enzimler sadece substrat yüzeyinde adsorptif bağlanma sonucu meydana gelen konformasyonal değişiklikler sonucunda aktif hale gelirler. Bundan dolayı hücre dışı enzimleri çok büyük olduğundan polimer malzemeye kolayca nüfus edemezler ve genelde polimer yüzeyinde hareket ederler. Bunun bir sonucu olarak plastiklerin bozunması genellikle yüzey erozyonu şeklinde meydana gelir. Ayrıca, polimerler suda az çözündüklerinden ve büyük moleküler yapılarından dolayı, mikroorganizmalar hücreleri içine polimerik malzemeleri direkt olarak taşıyamazlar. Böylece, ilk olarak hücre dışı enzimler üreterek polimerleri depolimerize ederler. Bu proses boyunca poliesterlerdeki ester bağları enzimatik olarak bölünürler. Enzimler tarafından gerçekleştirilen bu poliester hidroliz mekanizması sonucunda polimerlerin molar kütlesinde etkili bir azalma meydana gelir ve mikroorganizmalar için gerekli besin kaynağı olan suda çözünebilen ara ürünler oluştururlar [115, 117]. Enzimatik bozunma, poliesterlerin suyu absorplaması, poliester yüzeyine enzimatik atak, makro moleküler zincirlerde ester bölünmesi, oligomerlerin oluşumu, çözünebilen oligomerlerin yüzey erozyonu, bakteriler tarafından çözünebilen oligomerlerin difüzyonu ve en sonunda oligomerlerin tüketimi sonucunda CO_2 ve H_2O oluşumunu içeren oldukça kompleks bir işlemdir. Tüm bu prosedürler Şekil 1.11'de gösterilmektedir.



Şekil 1.11. Alifatik poliesterlerin enzimatik hidroliz işlemi [115]

1.1.7. PLA'nın modifikasyonları

PLA'nın bir takım özellikleri bazı uygulamalar için onu ideal bir malzeme yaparken bazı uygulamalar içinse PLA'nın bir takım özelliklerinin modifiye edilmesi gerekmektedir. Örneğin PLA'nın oksijen ve nem geçirgenliği polietilen (PE), polipropilen (PP) ve hatta poli(etilen tereflalat) (PET) gibi diğer pek çok plastikten daha yüksektir. Bununla birlikte, PLA yüksek camsı geçiş sıcaklığı, zayıf ısıl kararlılığı, kırılgan yapıda olması ve düşük tokluk göstermesi gibi nedenlerden dolayı dar bir kullanım alanına sahiptir [118, 119].

Tablo 1.7. Ambalaj sektörü için PLA'nın özelliklerinde yapılan modifikasyonlar [17, 20, 21, 112, 118, 120-144]

Modifikasyon türü	Muamele veya eklenen malzeme	Etki
Modifiye edici	Sitrat esterleri	T_g'de azalma ve kopmada uzamada iyileşme
	Triasetin veya tribütil sitrat Oligomerik malonat esteramidleri	T_g'de azalma ve kristalinitede artış
	4,4 Metilen difenil diizosiyanat	T_g'de ve çekme dayanımında artış ve PLA'nın kristalizasyonu için çekirdeklenme ajanı etkisi
	Poligliserol esterleri	Kopmada uzamada iyileşme

Tablo 1.7.(Devam) Ambalaj sektörü için PLA'nın özelliklerinde yapılan modifikasyonlar [17, 20, 21, 112, 118, 120-144]

Modifikasyon türü	Muamele veya eklenen malzeme	Etki
Modifiye edici	Poli(etilen glikol) ve asetil trietil sitrat	T_g'de azalma ve kristalizasyon hızında artış
	Talk	Kırılganlıkta %10'dan fazla iyileşme
	Bifonksiyonel siklik ester Poli(1,3-bütilen adipat)	PLA'nın tokluğunda artış Depo modülünde ve T_g'de azalma ancak kopmada uzamada artış
	Polikarboimid	210 °C'de ısıl kararlılığın 30 dakikadan daha fazla iyileşmesi
Karışım	Poli (vinil asetat)	Çekme dayanımı ve kopma yüzdesinde artış
	Poli(etilen oksit) (PEO)	Kopmada uzamada iyileşme
	Poli(Ɛ-kaprolakton) (PCL)	Mekanik özelliklerde iyileşme
	Poli(etilen glikol)	Biyobozunmada ve kristalinitede artış
	Farklı plastikleştiriciler ile birlikte nişasta	Maliyette, T_g'de azalma ve kristalinite ve biyobozunmada artış
	Poli(vinil alkol) ve nişaşta Etilen vinil alkol (EVOH)	Mekanik, ısıl ve biyobozunma özelliklerinde iyileşme
	Polikarbonat	Mekanik özelliklerde ve biyobozunma hızında artış
	Poli(etilen glisidil metakrilat)	Dayanıklı PLA malzemelerinin üretimi
PLA'nın kopolimerizasyonu	DL-mandelik asit	T_g'de artma ve mekanik özelliklerde iyileşme
	Ɛ-kaprolakton	Bozunma sıcaklığında ve kristalinitede iyileşme
	Poli(vinil klorür)	Dayanımda ve toklukta iyileşme
	Akrilonitril-bitadien-stiren	Darbe dayanımında ve kopmada uzamada iyileşme, modülde ve çekme dayanımında kısmi azalma
Fiziksel muamele	Oryantasyon (yönlenme)	Çekme ve darbe özelliklerinde önemli derecede artış
	Tavlama	Toklukta artış
	Yaşlanma	T_g'de artış
	Çekme (drawing)	Çekme ve kırılma özelliklerinde iyileşme

PLA'nın uygulama alanını genişletmek için darbe dayanımı veya esneklik, peklik (stiffness), bariyer özellikleri, ısıl kararlılığı ve üretim maliyetinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu özellikleri iyileştirmek için genellikle modifiye ediciler kullanılmaktadır. Tablo 1.7'de ambalaj sektöründe kullanılabilmesi için PLA'nın özelliklerinde yapılan modifikasyonlar gösterilmektedir

PLA'nın termoplastik nişasta, poli(etilen oksit), poli(etilen glikol), poli(ε-kaprolakton), poli(vinil asetat), poli(hidroksi bütirat), selüloz asetat, poli(bütilen süksinat) ve poli(hekzametilen süksinat) gibi çeşitli polimerlerle karışımına yönelik çok sayıda araştırma mevcuttur. Oligomerik laktik asit, gliserol, triasetin ve düşük molekül ağırlıklı sitratlar gibi düşük molekül ağırlıklı bileşikler de PLA için bir plastikleştirici olarak kullanılmaktadır [112, 118].

PLA'nın kullanım alanı gerekliliklerine göre modifiye edici olarak kullanılan polimerlerin veya plastikleştiricilerin seçimi de oldukça kısıtlı kalmaktadır. Ambalaj ve hijyen uygulamaları için toksik olmayan malzemelerin kullanılması gerekir. Plastikleştiriciler homojen bir karışım elde edilebilmesi için PLA ile karışabilir olmalıdır. Plastikleştirici yüksek işlenme sıcaklıklarında buharlaşmayı önlemek için fazla uçucu özellikte olmamalıdır. Bununla birlikte, plastikleştirici PLA ile karıştırıldıktan sonra yüzeye göç etmemelidir [110, 118]. Genellikle plastikleştiriciler polimerle karıştıktan sonra polimer yüzeyine göç etme eğilimi gösterirler. Göç olayını önlemek için mümkün olan çözüm yöntemlerinden bir tanesi kullanılan plastikleştiricin molekül ağırlığının artırılmasıdır. Fakat molekül ağırlığının çok fazla artırılması çözünürlüğün azalmasına neden olur ve bu durum faz ayrılmasına ve iki fazlı bir sistemin oluşumuna neden olur. Bu karışımların özellikleri orijinal bileşenlerin kimyasal yapısına, bileşenlerin karışım oranına, bileşenler arasındaki etkileşime ve daha sonra maruz kaldıkları proses şartlarına bağlıdır.

Amorf PLA camsı geçiş sıcaklığının üzerinde düşük modül ve zayıf ısıl direnç sergiler. Bu durum PLA'nın geniş kullanım alanını kısıtlar. Bundan dolayı, PLA'nın kristalizasyon davranışını iyileştirmek veya kristalinite derecesini ($\%X_C$) artırmak çözülmesi gereken en önemli problemdir. PLA'nın eriyikten soğutma hızının düşürülmesi ve PLA'nın tavlanması işlemleri PLA'nın yüzde kristalinitesini artırmada kullanılan en etkili yöntemlerdir. Ayrıca, soğutma hızının düşürülmesi ile daha yüksek $\%X_C$ değerleri elde edilmektedir.

Tavlama işlemi PLA zincir segmentlerinin yeterli aktivasyon enerjisi kazanmasını sağlayarak kristallenmenin oluşumunu sağlar. Özellikle belirli şartlar altında tavlama işlemi yapılması PLA'da polimorfik geçişin oluşmasını sağlar [118, 145].

1.1.8. PLA'nın uygulamaları

PLA çeşitli uygulamalarda kullanılabilme potansiyeline sahiptir; Tablo 1.8'de NatureWorks™ ve Ingeo™ tarafından üretilen PLA'nın ticari uygulamalarına örnekler gösterilmektedir. Tablo 1.8'den görüldüğü gibi, PLA'nın yiyecek ambalajı uygulamaları taze ve PLA'nın oksijen geçirgenliğinden etkilenmeyen ürünler için oldukça idealdir. PLA ile ambalajlanmış bu ürünlerin pazar kapasitesi ise sınırsızdır.

Tablo 1.8. Ingeo™ plastik ve Ingeo™ fiber (NatureWorks®) temelli PLA ürünleri [118, 146]

İş alanı	Ticari uygulamaları
1- Ingeo plastik uygulamaları	
Sert termoformlar	Taze meyve ve sebze kutuları Pişirilmiş soğuk et tepsileri Opak mandıra (yoğurt) kapları Pastane, şifalı bitki ve şeker kapları Tek kullanımlık malzemeler ve soğuk içecek bardağı
Çift eksenli yönlendirilmiş filmler	Şekerleme ve paketleme filmleri Laminasyon filmi Ürün (hediye paketi) paketleme filmi Filmden yapılmış kapaklar Yapışkan etiket filmleri Bant filmleri Yiyecek ve içecek kapları üzerindeki marka tanıtıcı filmler Dik durabilen torbalar (stand-up pouches) Kek karışımı, tahıl ve ekmek için filmler
Şişeler	Kısa raf ömürlü süt Yemeklik yağlar Şişelenmiş su

Tablo 1.8.(Devam) Ingeo™ plastik ve Ingeo™ fiber (NatureWorks®) temelli PLA ürünleri [118, 146]

İş alanı	Ticari uygulamaları
2- Ingeo fiber uygulamaları	
Giyim	Spor ve iç çamaşırı kıyafetleri
Dokuma olmayan tekstil ürünleri	Bezler, hijyen ürünleri, çocuk bezi, ayakkabı astarları, otomotiv baş ve kapı astarları ve kağıt güçlendirici
Mobilya	Battaniye ve örtüler, döşeme ve dekoratif kumaşlar
Endüstriyel halılar	Tarım ve geotekstil, konut/kurumsal duvardan duvara halı döşeme
Fiber-katkılı	Yastıklar, yorgan, şilte ve nevresimler

PLA'nın günümüzdeki en büyük kullanım alanı ambalaj sektörüdür (yaklaşık %70); 2020 yılı tahminleri özellikle fiber ve dokuma alanlarında da bir artış olacağını göstermektedir (Tablo 1.9).

Tablo 1.9. PLA'nın 2003 yılı ve 2020 yılı tahmini kullanım alanları [118, 147]

	Toplam üretim yüzdesi (2003)		**Tahmini toplam üretim yüzdesi (2020)**	
Sektör	Cargill Dow	Hycail	Cargill Dow	Hycail
Ambalaj	70	70	20	55
İnşaat Tarım Ulaşım Mobilya	1	12	20	8
Elektrik aletleri ve elektronik Mutfak eşyaları	1	13	10	16
Diğerleri (fiber ve dokuma) Diğerleri (analitik)	28	5	50	21
Toplam	100	100	100	100

PLA'nın ambalaj sektöründe kullanımında, iki taraflı yönlendirilmiş filmler ve sert termoform alanları öne çıkmaktadır. PLA'nın ambalaj sektöründe kullanımı ambalaj sektörüne yenilikler kazandırmıştır. Peklik, berraklık, katlanma ve bükülebilme, düşük sıcaklıklarda damgalanabilme ve lezzet ve aroma bariyer özelliklerini (grese ve yağa karşı dirençli olması gibi) içeren ilginç kombinasyonlar bu yeniliklere örnek verilebilir.

Ticari PLA ürünleri sadece yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi veya biyobozunma özelliğinden dolayı değil aynı zamanda sahip olduğu özelliklerin iyi olması ve rekabet edebilir bir fiyata sahip olmasından dolayı da günümüzde giderek önem kazanmaktadır. Günümüz pazarında birçok ticarileşmiş PLA ürünü bulunmaktadır ve bu ürünlerin çeşitliliği ve tüketimi hızlı bir şekilde artmaktadır (Tablo 1.10).

Tablo 1.10. Bazı ticarileşmiş PLA ürünleri [118, 148]

Ürün	Firma adı
Ambalaj	
Bisküvi, meyve, sebze ve et için filmler ve tepsiler	Treophan, Natura, IPER, Sainsburys, Sulzer, Ecoproducts, RPC
Yoğurt kapları	Cristallina/Cargill Dow
Piller için üretilmiş kolayca çıkarılabilir sert ve şeffaf ambalaj ürünleri	Panasonic
Fast-food yiyecekler için tepsiler ve kâseler	McDonalds
Ekmek için şeffaf kâğıt torbalar ve şeffaf zarflar	Ecocard, Mitsui
Tarım ve bahçıvanlık	
Malç filmleri	Novamont, Cargill Dow
Uzun ömürlü tüketim malları	
Giyim (T-shirt, çorap)	FILA/Cargill Dow, Kanebo, Gosen
Walkman muhafazası	Sony
CD (kompakt disk)	Sonya Marvic Media/Lacea
Bilgisayar tuşları	Fujitsu
Laptop için küçük parçalar	Fujitsu/Lacea
Sapre jant kapağı	Toyota

PLA aynı zamanda biyomedikal uygulamalarda da kullanım alanı bulmaktadır. Bunlar genellikle; ayak bileği, diz ve el için vidalar, ligament bağlantıları için çiviler ve pimler, krainomaksillofasiyal kemik fiksasyonu için vidalar gibi vücut içinde kullanılan parçaları [149] ve ayrıca ameliyat dikiş iplikleri, implantlar ve ilaç salınım [150, 151] sistemlerini içerirler.

1.2. Plastikleştiriciler

Plastikleştirici genellikle bir plastiğin, reçinenin veya elastomerin işlenebilirliğini, esnekliğini ve gerilebilirliğini iyileştirmek için eklenen malzemedir. Bir plastikleştirici plastikleştirilmiş malzemenin temel kimyasal özelliklerini değiştirmeden eriyik viskozitesini, camsı geçiş sıcaklığını ve elastisite modülünü azaltabilir [152]. Plastikleştiriciler genellikle plastikleştirilen polimere kimyasal (kovalent) bağlar yerine dipol kuvvetleriyle fiziksel olarak bağlanırlar.

Polimerlere plastikleştirici ilavesi için stokiometrik bir üst limit yoktur. Bu durum temel polimerlerin esnekliğinin ayarlanabilmesine olanak sağlar. Böylece, ürün özellikleri sıcak ya da soğuk iklimde, normal veya yüksek servis sıcaklıklarında kullanılacağına ve yağ veya yakıtlarla temas edip etmemesine bağlı olarak kullanılacağı sektöre yönelik olarak ayarlanabilir. Plastikleştirici malzemelerin dezavantajlarının başında plastikleştirilen malzemeden ekstrakte olabilmesidir. Bu durum tamamen ortadan kaldırılamamakla birlikte temas halinde bulunduğu ortama bağlıdır. Genellikle, düşük miktarlarda kullanılan plastikleştiriciler bile belirgin bir etki göstermekle birlikte polimerlerin pek çoğu plastikleştiricilerin düşük yükleme oranları kullanılarak plastikleştirilir [152].

PLA iyi mekanik özellikler sergilemesine rağmen kırılgan bir yapıda olması birçok uygulama alanı için büyük bir dezavantaj oluşturmaktadır [105, 120]. Örneğin, PLA'nın Elmendorf yırtılma direnci değeri 5-15 N/mm arasında değişmekte olup bu değer diğer konvensiyonel film sınıfı poliolefinlerle kıyaslandığında oldukça düşüktür. PLLA polistirene benzer özellikler gösteren bir polimer olduğu için kopmada düşük deformasyona uğrayan, kırılgan ve pek (stiffness) bir polimerdir. Bununla birlikte, ambalaj sektörü başta olmak üzere pek çok sektör için PLA filminin ekstrüzyon dökümü diğer polimerlerle kıyaslandığında kısmen daha zordur. Gerçekte, ambalaj üretimi esnasında herhangi bir kuvvete maruz kaldıklarında PLA filmlerinin yırtılma ve çatlamaya karşı bir toleransları yoktur [105, 113]. Bundan dolayı, PE, PP, PET veya PVC gibi ticari ve daha esnek polimerlerle rekabet edebilmesi için PLA'nın bu tür özelliklerinin modiye edilmesi gerekmektedir.

Kopolimerizasyonda olduğu gibi PLLA'in fiziksel özelliklerinin modifiye edilmesiyle PLLA'in esnekliğini iyileştirmek için kullanılan birçok yöntem mevcuttur. Uygun bir komonomere örnek olarak Ɛ-kaprolakton verilebilir. Ɛ-kaprolakton kullanılmasıyla daha yumuşak özellikte bir kopolimer elde edilir [105, 153, 154]. Aynı zamanda

termoplastik nişasta gibi biyomalzemeler ile karıştırıldığında da PLA temelli malzemeler film üretiminde başarılı bir şekilde kullanılabilirler [13, 105]. Fakat, PLLA'nın mekanik özelliklerinin modifiye edilmesi için daha pratik ve ilginç bir yöntem biyobozunur plastikleştiriciler ile karıştırılmasıdır [6, 105]. Genellikle plastikleştiriciler PLA'nın kırılgan özelliğini iyileştirme kapasitesine sahiptirler. Laktid monomeri de PLLA için plastikleştirici bir etkiye sahiptir fakat bu bileşiğin düşük molekül ağırlığından dolayı polimer yüzeyine hızlı bir şekilde göç etmesi dezavantaj oluşturmaktadır [14, 53, 105].

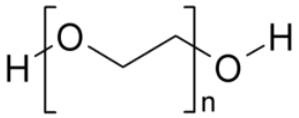
Yarı kristalin bir polimer olan PLA'ya plastikleştirici eklenmesi sadece amorf fazın camsı geçiş sıcaklığının düşmesine neden olmaz aynı zamanda kristal kısmın erime sıcaklığının azalmasına da neden olabilir. PLLA'nın erime sıcaklığı termomekanik özelliklerini önemli derecede etkilemeden azaltılabilse de erime sıcaklığındaki azalmanın önemli boyutlarda olmamasına dikkat edilmelidir. Bundan dolayı, PLA için uygun bir plastikleştirici seçilirken PLA'nın ısıl direncini etkilememesine dikkat edilmelidir. Plastikleştirici seçiminde dikkat edilmesi gereken bir diğer etken ise plastikleştirici kullanıldığında PLA'nın çekme dayanımı değerindeki azalmanın minimum düzeyde olmasıdır.

Plastikleştirilen polimerlerin özellikleri plastikleştirici türüne ve miktarına bağlıdır. Bundan dolayı aşağıda belirtilen konulara dikkat edilmelidir:
- hacim maliyet analizi,
- uyumluluk,
- proses özellikleri,
- ısıl, elektrik ve mekanik özellikler,
- suya, kimyasallara, çevre koşullarına ve mikroorganzimalara karşı direnç,
- toksiklik,
- reolojik özellikler üzerine olan etkiler [152].

Plastikleştirilen polimer için en önemli faktör plastikleştiricinin uyumlu (compatibility) olmasıdır. Yüksek uyumluluk homojen ve stabil bir polimer/plastikleştrici karışımı elde edilmesini sağlar [152]. Sitrat esterler, oligomerik laktik asit, poli(etilen glikol) (PEG) ve poli(propilen glikol) PLA ile uyumlu ve karışabilir plastikleştiricilerdendir [155].

Bu doktora tez çalışması kapsamında PLA ile uyumlu ve biyobozunur bir polimer olan ve molekül ağırlığı 8000 g/mol olan PEG kullanılmıştır. Bununla birlikte farklı molekül ağırlığında plastikleştiricilerin PLA'nın kısa ve uzun dönem ısıl ve mekanik özelliklerine etkisini araştırmak için de 400 g/mol ve 35000 g/mol molekül ağırlığına sahip PEG'ler de bu tez çalışması kapsamında kullanılmıştır.

Poli(etilen glikol) birçok endüstriyel uygulama alanı olan bir polieter bileşiğidir. PEG'in kimyasal yapısı Şekil 1.12'de gösterildiği gibidir.

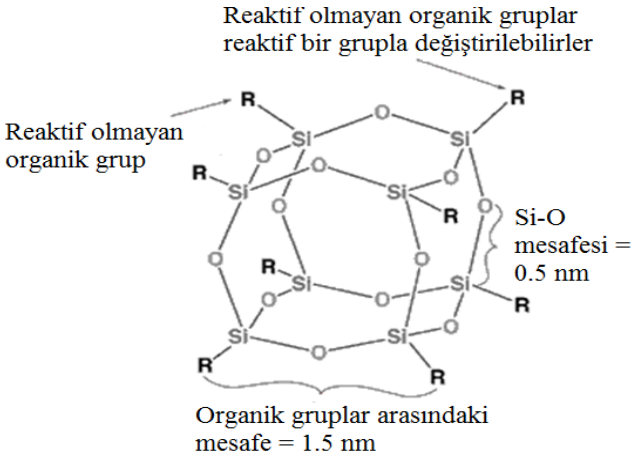


Şekil 1.12. Poli(etilen glikol) (PEG)'in kimyasal yapısı

Poli(etilen glikol) molekül ağırlığına bağlı olarak poli(etilen oksit) (PEO) veya polioksietilen (POE) olarak da bilinir. PEG, PEO, veya POE etilen oksidin oligomeri veya polimeridir. PEG molekül ağırlığı 20000 g/mol'ün altında, PEO molekül ağırlığı 20000 g/mol'ün üstünde ve POE herhangi bir molekül ağırlığında olan bir oligomer veya polimerdir. PEG ve PEO molekül ağırlıklarına bağlı olarak sıvı ya da düşük erime sıcaklığına sahip birer katı olabilirler. PEG'ler etilen oksidin polimerizasyonu ile elde edilirler ve ticari olarak molekül ağırlığı 300-10000000 g/mol'e kadar temin edilmeleri mümkündür. Her ne kadar farklı molekül ağırlığına ve fiziksel özelliklere (örneğin viskozite) sahip olan PEG ve PEO farklı alanlarda kullanılsalar da kimyasal özellikleri nerdeyse birbirine özdeştir. Polimerizasyon işleminde kullanılan başlatıcıya bağlı olarak farklı türlerde PEG elde etmek mümkündür. En sık kullanılan başlatıcılar tek fonksiyonlu metil eter PEG veya metoksipoli(etilen glikol) (mPEG) dür. PEG'ler farklı geometrilerde olabilirler. Dallanmış PEG'ler 3-10 PEG zincirinden, star PEG'ler 10-100 PEG zincirinden ve comb PEG'ler ise çok sayıda PEG zincirinden meydana gelirler. PEG'in isminin yanında yer alan sayılar ortalama molekül ağırlığı sayısını göstermektedir (örneğin; n=9 ise PEG'in ortalama molekül ağırlığı yaklaşık olarak 400 dalton (Da) olup PEG 400 şeklinde gösterilir). PEG'ler farklı molekül ağırlığında moleküllerden oluşmakta olup polidispers yapıdadırlar. PEG; su, metanol, etanol, asetonitril, benzen ve diklorometanda çözünebilirken dietil eter ve hekzanda çözünmez [156, 157].

1.3. Polihedral Oligomerik Silseskuiokzan (POSS)

Polihedral oligomerik silseskuiokzan (POSS)'lar yapısal olarak kafes şeklinde moleküllerdir. Kapalı formülleri $(RSiO_{1,5})_n$ olan silikon ve oksijenin oluşturduğu polihedral iskeletler olarak algılanabilir. Burada n 4'ten büyüktür ve çoğunlukla da 8'dir. Yapıdaki R grubu çok farklı fonksiyonel gruplardan oluşabilir. Bu gruplar, alkiller, olefinler, alkoller, esterler, anhidritler, asitler, aminler, imidler, epoksiler, tioller, sülfonatlar, floroalkiller, silanoller, siloksitler (siloxides) veya POM-kafes yapısına bağlı bir metal olabilir [158]. Bundan dolayı, limitsiz sayıda POSS çeşidi bulunmaktadır. Bununla birlikte farklı R grupları sayesinde POSS'ların farklı polimer matrislerdeki çözünürlüğü ve reaktivitesi gibi kimyasal ve fizikokimyasal özellikleri ayarlanabilmektedir. POSS molekülleri 1,5 nm çapında ve yaklaşık 1000 Da moleküler ağırlıktadır. Bu sebeple POSS molekülleri neredeyse birçok polimer zincirin de moleküler boyutlardadır (Şekil 1.13) [159].

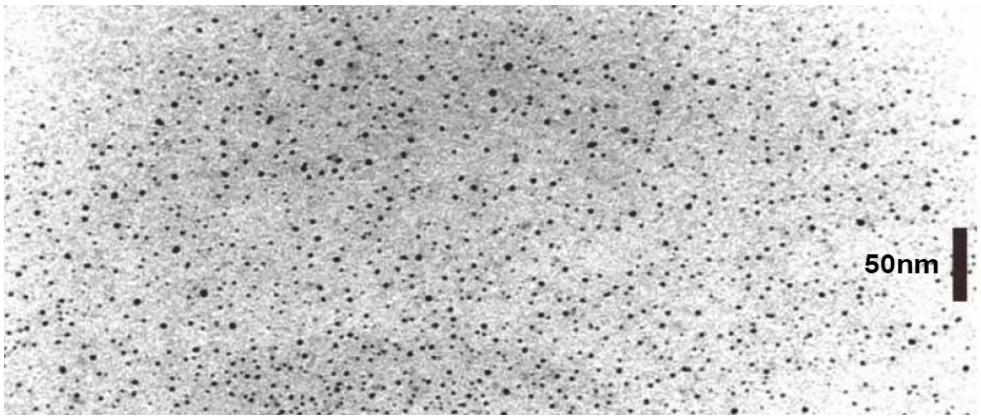


Şekil 1.13. POSS molekülünün anatomisi [158]

POSS'lar polimer matrislere eklendiklerinde fiziksel veya kimyasal bağlar ile (yapıdaki R grubunun türüne bağlı olarak) zincirlere bağlanarak zincir hareketliliğini azaltarak polimerin mekanik, termal ve boyutsal kararlılık özelliklerini modifiye edebilirler [160]. Genel olarak POSS'ların termoplastiklere ilave edilmesi ile servis sıcaklığı değerlerinde, modülde ve yanma geciktiricilik özelliklerinde gelişmeler elde edilmektedir [161-164]. Bunun yanı sıra POSS'lar çekirdeklenme ajanı olarak davranarak da kristallenebilen polimerlerde kristallenme davranışını geliştirebilmektedirler [164].

POSS bir katalizörler veya yüzey işlemcisi olarak ppm veya %1 seviye altında kullanılırlar. Halbuki, bazı uygulamalarda ağırlıkça %50'den daha fazla POSS kullanılabilir. POSS genelde ağırlıkça %1-10 arasında kullanılmaktadır. Elastomerler, termosetler ve yüzey kaplayıcılar için POSS ağırlıkça %10-80 arasında kullanılır. Termoplastikler içinse ağırlıkça %0,5-10 arasında kullanılmaktadır [158, 165].

Diğer taneciklerin aksine, POSS ve matris arasında iyi bir uyum varsa POSS çözünebilir. Örneğin, metanol, THF ve aseton gibi çözücülerde çözünebilir. Benzer şekilde, POSS'un polaritesi ve medyum arasında iyi bir uyum varsa polimerde veya kaplayıcıda çözünebilir [158, 166].



Şekil 1.14. PP matris içinde homojen dağıtılmış POSS taneleri [158]

Eğer POSS'un polaritesi ve matris tam olarak eşleşirse, POSS polimer içinde domain olacaktır. Karışabilir karışımlarda, domainler nano boyutta (nanoskobik) olurken, daha az uyumlu karışımlarda mikro seviyede (mikroskobik) olacaktır. Örneğin Şekil 1.14'de, PP matris içinde homojen bir şekilde dağıtılmış olan POSS tanecikleri görülmektedir. Daha az uyumlu POSS'lar için daha fazla karıştırma enerjisi gereklidir. POSS, çift vidalı bir ekstrüderde yüksek karıştırma hızlarında dağıtılabilir [158].

Silika içerdiği için aşındırıcı etkisi düşünülebilir. Fakat, talka benzer şekilde Mohs sertlik değeri yaklaşık 1'dir ve proses ekipmanlarında herhangi bir aşındırıcı etki göstermez. Bundan dolayı, POSS'un yüksek yüklemeleri yapılabilir. POSS'ların çoğu beyaz katı toz (powder) iken, bazıları renksiz sıvıdır. Tozlar nano boyutta değildirler, genelde 1-100 mikron aralığında olan mikron boyutlu agglomeratlardır.

POSS'lar nano boyutlu tanecikler değildirler. POSS'un nano ölçekli boyutları, plastik veya kauçukta dağıtıldıklarında elde edilir. Erime, kaynama sıcaklığı olan ve doğal olarak çözücülerde çözünebilen moleküllerdir. POSS'un toksikliği "lowest possible category" olarak belirlenmiştir [158, 167].

POSS'un silika kısmı inert ve serttir. Fakat etrafındaki organik gruplar matrisle uyumluluk sağlar ve işlenebilirliği kolaylaştırır. Bundan dolayı, POSS bir organik-inorganik hibrid olarak kabul edilir. POSS bazen bir dolgu maddesi bazen bir molekül olarak düşünülebilir. Örneğin, inorganik dolgu maddeleri gibi inert ve kırılgandır, aynı zamanda dolgu maddelerinden farklı olarak polimerlerde çözünebilir. Normal dolgu maddeleri özellikle nano dolgu maddeleri agglomere olurlar. Agglomerasyon oluştuğunda polimerlerde zayıf noktalar (gerilim konsantrasyon bölgeleri) meydana gelir ve bu durum zayıf darbe direncine ve kopmada uzamaya yol açar. Bir molekül olarak POSS, polimerde 1-3 nm iskeletinde çözünerek diğer katkı maddelerinde görülmeyen performans avantajları sağlar. Normal organik moleküller polimere eklendiğinde, plastikleştirici gibi davranırlar ve modül, akma dayanımı ve HDT/Vicat sıcaklığını azaltırlar. POSS'un polimerde çözünebilmesi için polimerin polaritesine uygun yan gruplar içermesi gerekmektedir. Yanlış seçim POSS ve matris arasında faz ayrılmasına neden olacaktır. Bununla birlikte, yüksek molekül ağırlıklarından dolayı uçucu organik bileşiği (VOC) emisyonu göstermezler [158, 166, 167].

1.4. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri Hakkında Teorik Bilgi

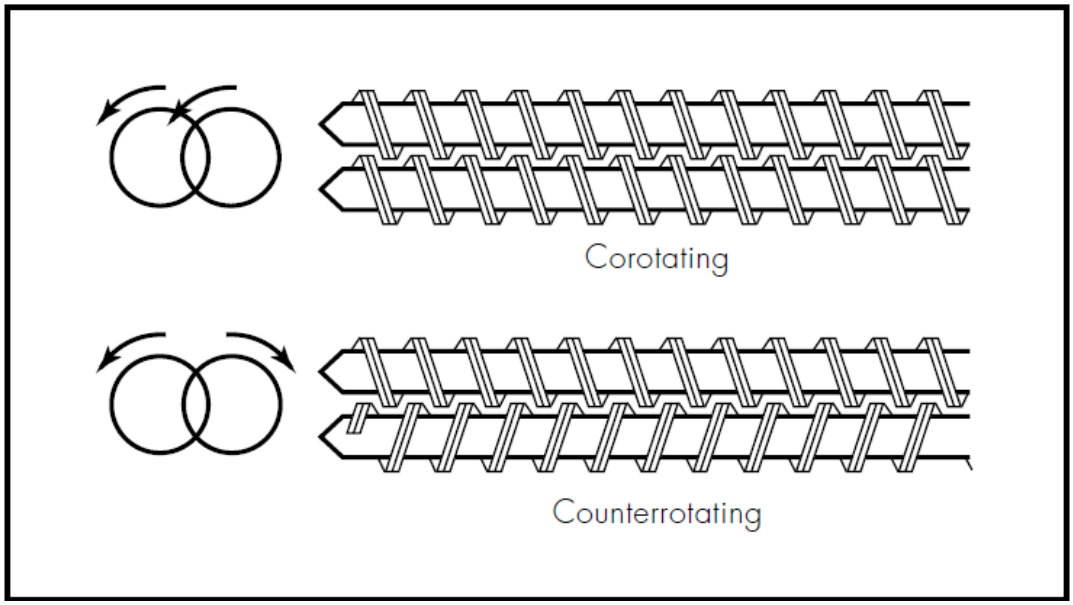
Bu kısımda doktora tez çalışması kapmasında kullanılan üretim yöntemleri ve elde edilen test örneklerine uygulanan test yöntemleri hakkında temel bilgiler yer almaktadır.

1.4.1. Üretim yöntemleri

1.4.1.1. Ekstrüzyon işlemi

Ekstrüzyon, katı plastik bir malzemeyi eriyik vizkoz bir akışkana ve daha sonra elverişli kullanım için katı veya esnek bir film ürüne dönüştürme işlemidir. Ekstrüzyon işlemi sürekli bir proses olup pek çok plastik ürününün üretimi için uygun bir yöntemdir. Katı plastik malzemenin eriyik bir viskoz akışkan haline gelmesi dönen vidanın mekanik kayma kuvveti ve elektrik direnç ısıtıcılarından sağlanan ısı

sayesinde ekstrüderin kovan kısmında gerçekleşir. En çok kullanılan plastik ekstrüzyon yöntemi vida ekstrüzyonudur. Vida ekstrüzyonu kovan içinde dönen bir sarmal besleme vidasından oluşur. Ekstrüder vidası sarmal hareket edebilen bir mildir. Daha fazla karıştırmanın gerekli olduğu yerlerde iki vida da kullanılabilir. Çift vidalı ekstrüderler tüm ekstrüzyon proseslerinin yaklaşık %10'nunu oluşturur. Şekil 1.15'de görüldüğü gibi, çift vidalı ekstrüderlerde vidalar eş yönde (corotating) ya da zıt yönde (counterrotating) dönebilirler. Malzeme vida tarafından ısıtıldığı ve sıkıştırıldığı kovana sürüklenir. Plastik malzeme erime sıcaklığının üzerine ısıtılır ve oluşan eriyik basınç altında tutulur. Eriyik plastik malzeme daha sonra kafa (die) kısmı olarak adlandırılan bir orifize yönlendirilir [168, 169].

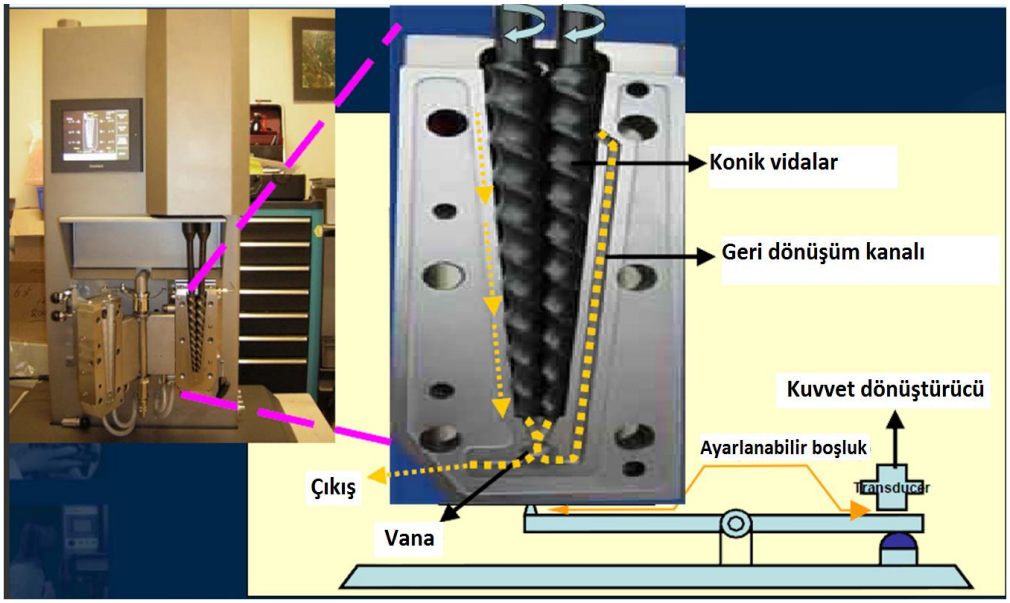


Şekil 1.15. Eş yönlü ve zıt yönlü dönen vidalar [168]

Ekstrüzyon işlemi ile boru, boru sistemleri, çeşitli profiller, yassı ürünler (ince filmden ağır levhaya kadar), kağıt veya başka alt tabakalar için kaplamalar, kablo yalıtımı, kablo mantolama ve monofilamanlar üretilebilir [169].

Bu doktora tezi çalışması kapsamında labaratuvar tipi (mikro-harmanlayıcı) Xplore Instruments marka bir ekstrüder kullanılmıştır. Mikro-harmanlayıcı cihazı dikey konumlandırılmış konik, çift burgulu bir ekstrüderdir. Toplam kovan hacmi 15 cm^3'tür. Hem kesikli, hem de sürekli olarak işletilebilmektedir. Kesikli işletildiğinde 15 cm^3 hacmindeki eriyik bir geri döngü kanalı yardımıyla sürekli olarak vidalar üzerinde devrettirilir (Şekil 1.16). Karışım arzulanan süre sonunda bir vana yardımıyla kafa (die) kısmına yönlendirebilir. Harmanların hazırlanması sırasında mikro-harmanlayıcıya beslenen polimer/dolgu maddesi karışımları belirlenen

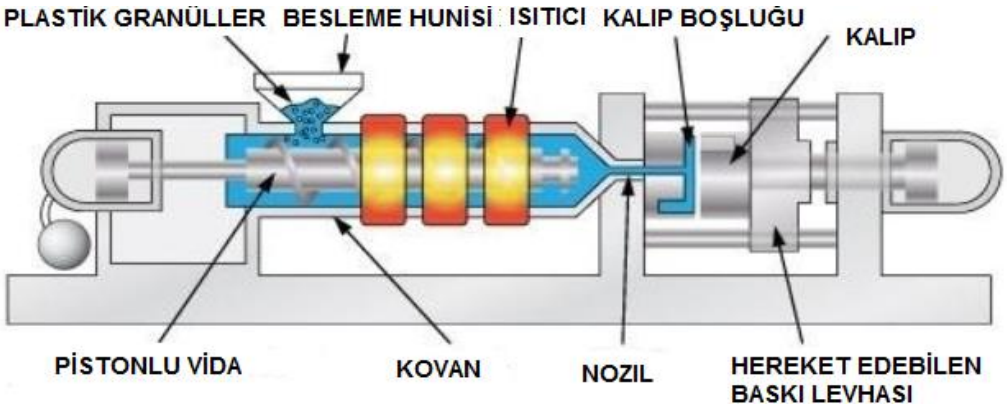
alıkonma süresi boyunca belirlenen vida hızında (rpm) ve belirlenen kovan sıcaklığında karıştırılır. Bu aşamada termo-oksidatif bozunmanın en aza indirilmesi için kovan argon gazı ile süpürülebilir (mikro-harmanlayıcı cihaz inert gazlar ile süpürme işlemine uygun donanıma sahiptir).



Şekil 1.16. Xplore model mikro-harmanlayıcının çalışma prensibi

1.4.1.2. Enjeksiyonlu kalıplama

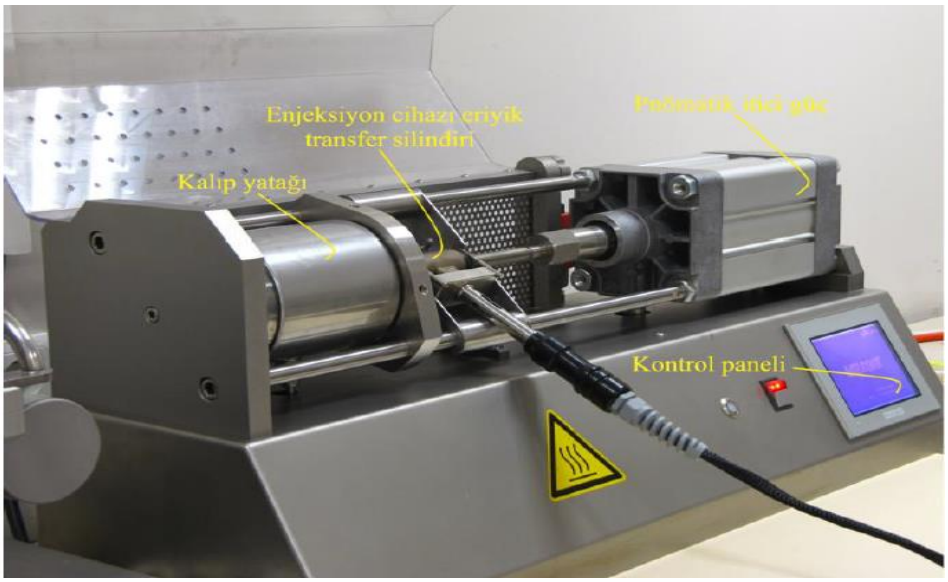
Enjeksiyonlu kalıplama, plastik sanayinde çok yaygın kullanılan bir prosestir. Şekil 1.17'de enjeksiyon makinasının ekipmanları gösterilmektedir.



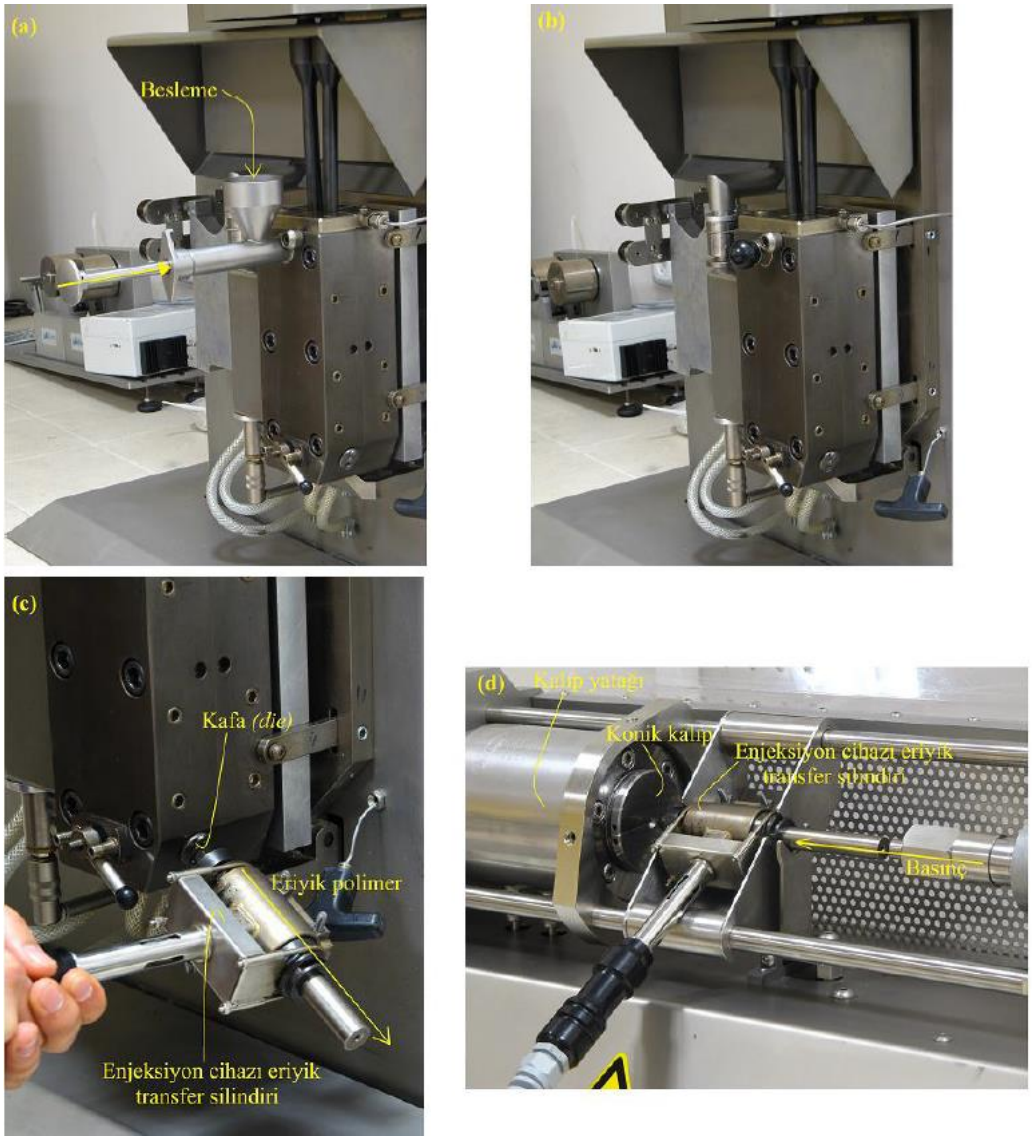
Şekil 1.17. Enjeksiyonlu kalıplama cihazının kısımları

Enjeksiyon ekipmanı, prosese uygun bir ekstrüder ve ucuna değiştirilebilen kalıp takılabilen mengeneli bir presten oluşur. Silindirin bir ucunda bulunan huniden granül haldeki şekil verilecek malzeme beslenir. Genellikle ileri-geri çalışan bir ekstrüder (sonsuz vida) kullanılır. Vidanın ucunda tek yönlü valf ya da kontrol halkası bulunur. Döngü, vida gövde içerisinde ileri konumdayken başlar. Vida gövde içerisinde dönerek erimiş plastiği, doğru kontrol halkasından geçirip vidanın önüne doğru besler. Erimiş plastik vidanın önünde birikirken, vida, erime basıncıyla ekstrüder gövdesi içinde geriye doğru itilir. Vidanın önünde uygun bir miktar erimiş plastik biriktiğinde, vida hızla ileri doğru hareket ettirilerek piston görevi görür ve erimiş plastiği yüksek basınç altında mengeneli kalıba enjekte eder. Kalıp dolar ve bir soğutma süresinin ardından mengene açılır ve kalıplanmış ürün kalıptan geri alınır. Daha sonra vida başlangıç konumuna çekilerek bir sonraki çevrim için hazırlanır [170].

Bu doktora tez çalışmasında labaratuvar tipi Xplore marka bir mikro-enjeksiyon kalıplama cihazı kullanılmıştır. Cihaz mikro-harmanlayıcının kovan kısmından alınan eriyikle aynı sıcaklığa set edilebilen ve eriyiğin enjeksiyon makinasına transferini sağlayan bir transfer silindirine sahiptir. Transfer silindiri vasıtasıyla mikro-enjeksiyon makinasına aktarılan eriyik haldeki plastik uygun bir basınç profilinde kalıba enjekte edilir. Farklı uygulamalar için kalıp önceden ısıtılabilmektedir. Farklı şekillerde kalıplanabilen örnekler daha sonra istenilen testlere tabi tutulur. Şekil 1.18'de doktora tez çalışması kapsamında kullanılan laboratuar ölçekli Xplore marka enjeksiyon kalıplama cihazı görülmektedir.



Şekil 1.18. Xplore marka mikro-enjeksiyon kalıplama cihazı [171]



Şekil 1.19. Mikro-harmanlayıcı ve mikro-enjeksiyon kalıplama cihazının kullanım aşamaları a) Belirlenen kompozisyondaki örneklerin besleme hunisi ile mikro-harmanlayıcıya aktarımı, b) belirlenen ekstrüzyon şartlarında harmanların hazırlanması, c) harmanlama işlemi sonrası elde edilen eriyiğin mikro-kalıplama cihazı transfer silindirine aktarılması, d) belirlenen basınç profilinde harmanların kalıplanması [171]

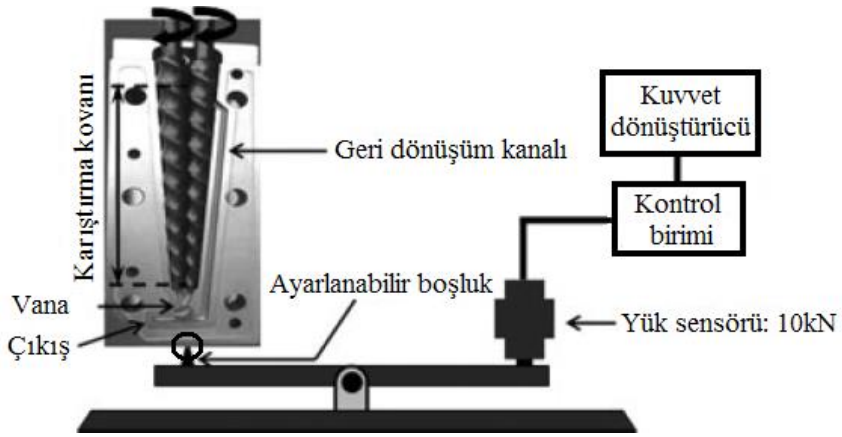
Tez çalışması kapsamında kullanılan Xplore marka mikro harmanlayıcı ile Xplore marka mikro-enjeksiyon kalıplama cihazı eşzamanlı çalıştırılabilmektedir. Belirlenen kompozisyonlarda hazırlanan örnekler mikro harmanlayıcının besleme hunisine beslenip belirlenen karıştırma süresinde ve vida hızında karıştırıldıktan sonra elde edilen eriyik mikro-harmanlayıcının kafa (die) kısmından mikro-harmanlayıcının transfer silinidiri kısmına aktarılır.

Transfer silindiri sıcaklığı mikro-harmanlayıcının kovan sıcaklığı ile aynı sıcaklığa daha önceden ayarlanabilmektedir. Transfer silinidirine aktarılan eriyik mikro-enjeksiyonlu kalıplama cihazı içerinde bulunan kalıba uygun bir basınç profili kullanılarak enjekte edilir ve istenilen test örnekleri elde edilir. Tüm bu işlemler Şekil 1.19'da gösterilmektedir.

1.4.2. Karakterizasyon yöntemleri

1.4.2.1. Eriyik harmanlama sırasında dikey kuvvet ölçümü

Şekil 1.20'de gösterildiği gibi, mikro-harmanlayıcının kovanı sabit bir eksen üzerinde dönen ve diğer uçtaki yük hücresi ile dengeli olan bir manivela üzerinde konumlandırılmıştır. Yük hücresi 10 kN aralığındadır. Yük hücresi, polimer eriyiği devir daim kanalı boyunca ya da kafa kısmına doğru pompalanırken alt kısma doğru vida tarafından uygulanan itme kuvvetine karşılık kovan tarafından uygulanan dikey kuvvetleri ölçer. Herhangi bir polimer için vida hızı ve kovan sıcaklığı sabitlenirse polimerin eriyik viskozitesini ölçmek için dikey kuvvet kullanılabilir.

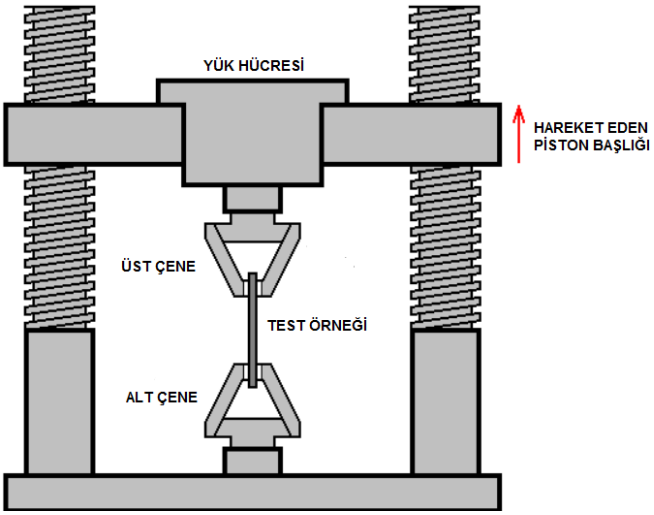


Şekil 1.20.Dikey kuvvet değerlerinin ölçülmesi

1.4.2.2. Çekme testi

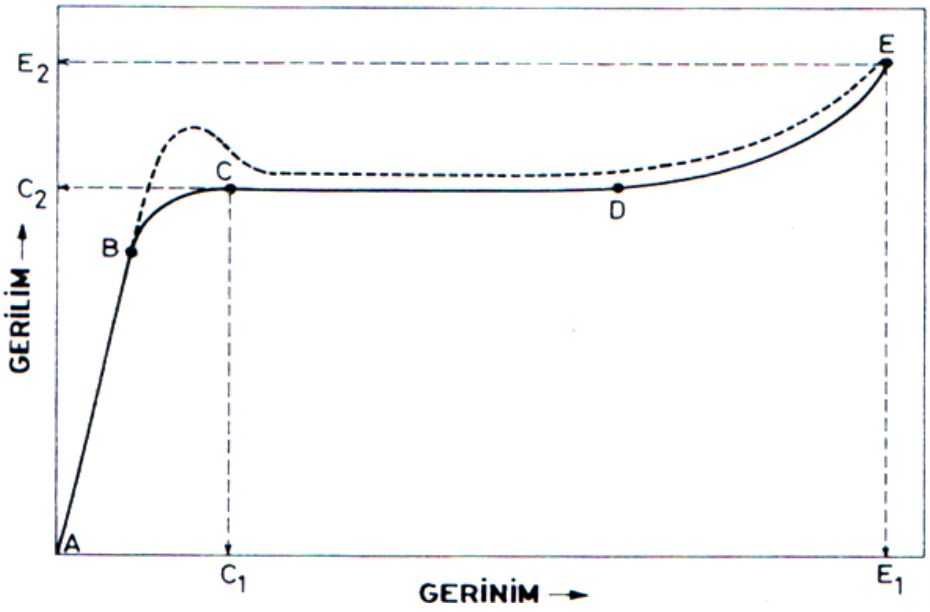
Mekanik testler mühendislik malzemelerinin temel özelliklerini değerlendirmede, yeni malzemelerin geliştirilmesinde ve kalite kontrolünde önemli rol oynarlar. Eğer bir malzeme belirli bir yüke maruz bırakılan bir mühendislik yapısının bir parçası olacaksa malzemenin yeterince dayanıklı olduğunun bilinmesi oldukça önem arz etmektedir [172].

Bir malzemenin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde en yaygın kullanılan yöntem çekme testidir. Çekme testi malzemenin dayanıklılığı hakkında bilgi edinmek ve malzemenin özelliklerinin kabul edilebilir olduğunu belirlemek için sıkça kullanılan bir yöntemdir. Çekme testi Şekil 1.21'de gösterildiği gibi çekme test cihazlarında gerçekleştirilir.



Şekil 1.21. Çekme test cihazı [173]

Çekme testi gerçekleştirildikten sonra gerilme-gerinim (stress-strain) eğrileri elde edilir (Şekil 1.22). Bu eğrilerden yararlanarak test edilen malzemeye ait çekme dayanımı, akma dayanımı, elastik modülü, kopmada uzama ve çekme tokluğu gibi değerleri elde edilebilir.



Şekil 1.22. Çekme testi sonrası elde edilen gerilme-gerinim eğrisi [174]

- Polimerik malzemede meydana gelen elastik deformasyon doğrusal olan AB bölgesinden belirlenir. AB doğrusunun eğiminden elastisite modülü (E) bulunur ve bu değer malzemenin sertliğini ifade eder. AB doğrusunun altında kalan alandan polimerik malzemenin kalıcı deformasyona uğramadan (boyut değiştirmeden) absorplayabileceği enerji miktarı hesaplanır [174].

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\text{Gerilme}}{\text{Gerinim}} \tag{1.5}$$

- BC bölgesinde görülen viskoelastik deformasyon, malzemede az da olsa kalıcı deformasyon oluştuğunu ifade eder. C noktası akma noktasıdır. C_2 noktasından polimerik malzemenin önemli bir kalıcı deformasyona uğramadan taşıyacağı yük miktarı, polimerik malzemede önemli bir kalıcı deformasyon olmadan uzayabileceği değer de C_1 noktasından bulunur. C_1 noktasına akma noktasındaki uzama denir [174].

- Uygulanan gerinimde bir değişiklik olmadan malzemenin önemli oranda uzadığı bölge CD bölgesinde görülmektedir. Soğuk akma olarak adlandırılan bu bölge birçok plastik malzemede görülmektedir. Bu bölgede polimerik yapıda iç içe girmiş halde bulunan polimer zincirleri (amorf bölge) birbirinden ayrılır ve birbiri üzerinden kaymaya ve akmaya başlar. Bu nedenle şiddetli viskoz deformasyon oluşur. Plastik akma bölgesi sadece plastik malzemelerde gözlenir. [174].

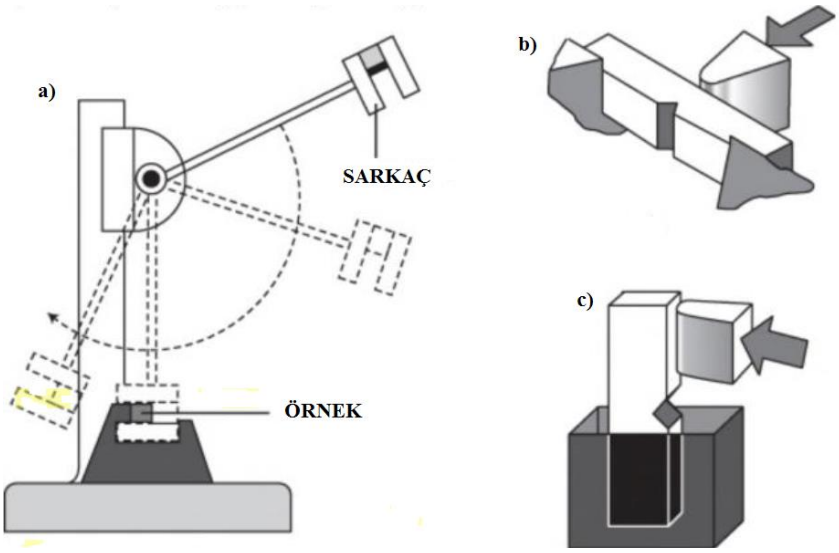
- Akma verimi civarında bir tepe noktası ile kendini belli eden ve gerilme-gerinim eğrisinde kesikli çizgi ile gösterilen olay ise boyun oluşumudur. Boyun oluşumu yarı kristal yapıdaki polimerlerde camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üzerinde ve amorf yapıdaki polimerlerde ise T_g'nin altında yapılan çekme deneylerinde plastik akma başlamadan önce meydana gelmektedir [174].

- Malzemelerin sertliği polimer zincirlerinin yapı içinde aşırı yönlenmesi sonucu artar. Sertlikteki bu artış, gerilme-gerinim eğrisinin DE bölgesinde ki artışa karşılık gelir. E noktasında ise malzemenin daha fazla uzamadığı ve koptuğu görülür. Malzemenin ne kadar dayanıklı olduğu, E_2 noktasından okunan değerin ne kadar büyük olduğu ile doğru orantılıdır. E_1 noktasından okunan değer kopmada uzama olarak ifade edilir. Kopma gerilimi olarak adlandırılan ifade ise E_2 noktasından bulunan gerilim değeridir ve polimerik malzemenin kopmadan taşıyabileceği maksimum yükü gösterir. ABCD eğrisinin altında kalan alan ne kadar küçükse malzeme o kadar kırılgandır [174].

1.4.2.3. Darbe testi

Darbe testi bir malzemenin ani bir darbe ile karşılaştığında gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Bir başka ifadeyle, tokluk bir malzemenin kırılmadan önce absorbe edebileceği enerji miktarının ölçülmesidir. Darbe dayanımı ürün performansı ve servis ömrü ile alakalı olduğundan ve ürün güvenilirliği gibi faktörleri etkilediğinden dolayı birçok plastik malzeme için oldukça kritik bir özelliktir [175].

Bir malzemenin darbe dayanımı uygulanan testin hızı, test örneğinin geometrisi ve test sıcaklığı gibi faktörlere bağlıdır. Kırılma mekaniğinin temeli çatlak ucuna uygulanan kuvvetin ölçülmesine dayanır. Uygulanan kuvvet belirli bir değeri aştığında, çatlak büyümesi meydana gelir [176].



Şekil 1.23. Darbe testlerinin şematik çizimi: a) Hareketli sarkaç; örnek pozisyonu, b) Charpy testi, c) Izod testi [177]

Şekil 1.23'de bir darbe test cihazının şematik çizimi görülmektedir. Kolaylığından dolayı en çok kullanılan darbe test yöntemleri Charpy ve Izod testidir. Her iki test yönteminin de prensibi hareketli ağır bir sarkacın küçük bir polimer test örneğine (bar speciemen) çarpmasına dayanmaktadır. Charpy testinde test örneği üç-nokta bükme testine benzer şekilde her iki ucundan sıkıştırılmış bir şekilde yatay olarak konumlandırılır (Şekil 1.23b). Izod darbe testinde ise örneğin bir ucu sıkıştırılır diğer ucu ise boşta olacak şekilde dikey olarak konumlandırılır (Şekil 1.23c). Her iki yöntem de test örneğine çentik açılarak ya da açılmayarak yapılabilmektedir. Charpy testi ile kıyaslandığında Izod testinde örneğin bir ucu boşta olduğu için örnek daha kırılgan bir yapı sergilemektedir.

Test esnasında sarkacın hızı yaklaşık olarak 3 ms^{-1}'dir. Absorbe edilen enerjiden (E_{ab}) elde edilen toplam kırılma enerjisi sarkacın test öncesi ve sonrasındaki yükseklik farkından hesaplanır [177].

Charpy testinde darbe dayanımı, R_{CH} (kjm^{-2}) Eşitlik (1.6) kullanılarak hesaplanır;

$$R_{CH} = E_{ab} / w(B-a) \quad (1.6)$$

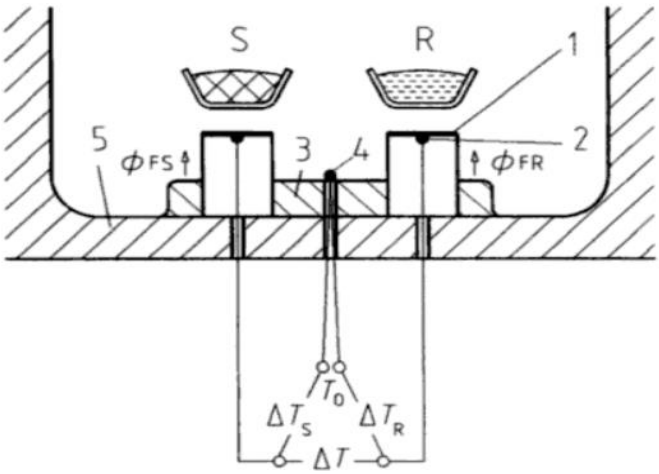
Burada w örnek genişliğini, B kalınlığını ve a ise çentik derinliğini göstermektedir. Izod testinde ise darbe dayanımı, R_{IZ} (Jm^{-1}) Eşitlik (1.7) kullanılarak hesaplanır;

$$R_{IZ} = E_{ab} / (B-a) \quad (1.7)$$

Burada w örnek genişliğini, B kalınlığını ve a ise çentik derinliğini göstermektedir.

1.4.2.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

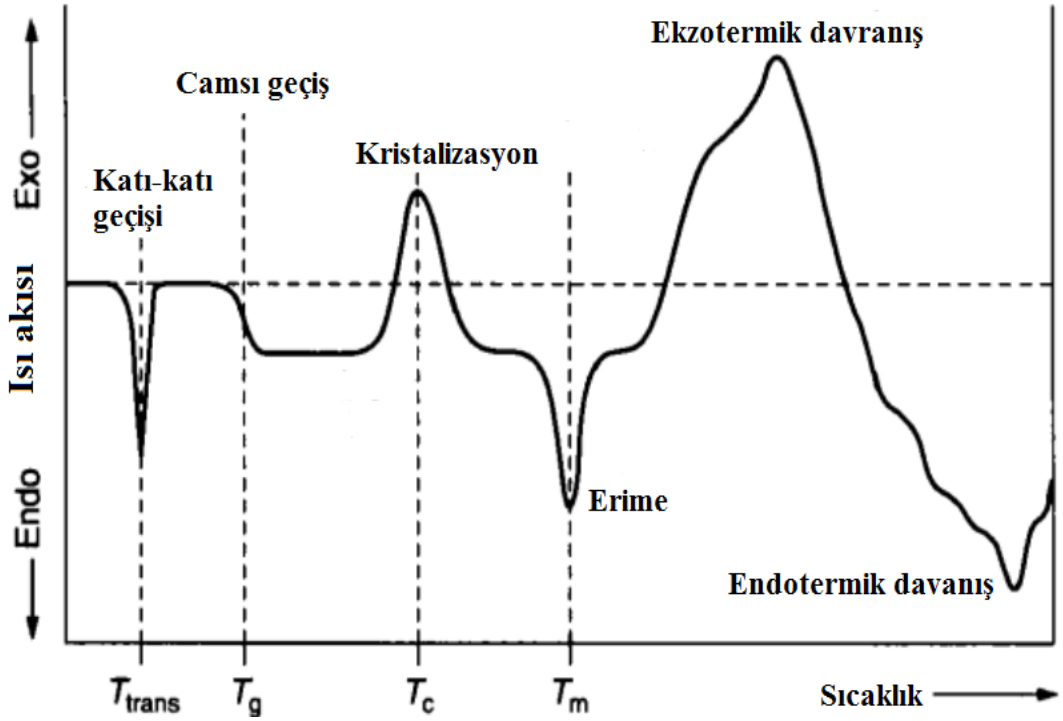
Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) malzemenin ısı kapasitesinin (C_p) sıcaklıkla değişimini inceleyen bir ısıl analiz tekniğidir. Kütlesi bilinen bir test örneği ısıtılarak veya soğutularak ısı akışı değişirken ısı kapasitesinde meydana gelen değişiklikler tespit edilir. Böylece ısıl geçişler esnasında malzemenin erime sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı, kristalizasyon sıcaklığı, entalpi değişimleri, pişme sıcaklığı ve ısıl bozunma sıcaklığı gibi değerleri belirlenebilir [178].



Şekil 1.24. DSC hücresinin kesit alanı: 1- Örnek ve referans örnek için yükseltilmiş platform, 2- Kromel ısıl eleman (thermocouple), 3- Bakır ve nikel alaşımından (konstantan) oluşan gövde, 4- Kromel-konstantan ısıl eleman, 5- Gümüş fırın [178]

Isı akısı (heat flux) yöntemiyle çalışan bir DSC hücresinin kesit alanı Şeki 1.24'de gösterilmektedir. Örnek tartıldıktan sonra alüminyumdan yapılmış olan kaba (DSC pan) konur. Referans kısmına ise boş kap konur. Daha sonra referans ve örnek aynı sıcaklığa ısıtılarak veya soğutularak örnek ve referans arasındaki sıcaklık farkı belirlenir.

DSC analizi tamamlandıktan sonra Şekil 1.25'de gösterildiği gibi DSC termogramları elde edilir ve buradan test edilen malzemeye ait ışıl geçişler belirlenebilir.



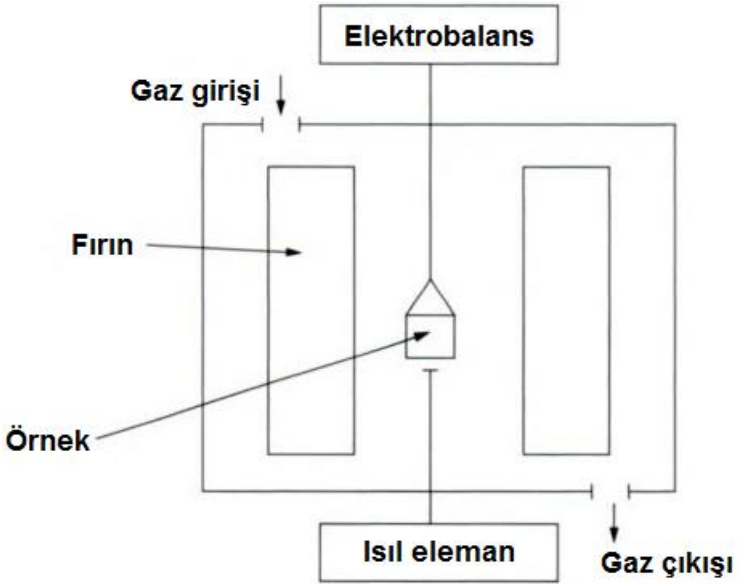
Şekil 1.25. Bir polimer örneği için tipik bir DSC eğrisi [179]

1.4.2.5. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Termal gravimetrik analiz (TGA) kontrol altında tutulan bir atmosferde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak bir malzemenin miktarındaki ve ağırlığındaki değişim hızını ölçmeye yarayan bir tekniktir. Bu analiz test edilen malzemenin bileşimini, ısıl kararlılığını, dekompozisyon kinetiğini, tahmini kullanım süresini, oksidatif kararlılığını, nem ve uçucu madde içeriğini belirlemek için yapılır [180].

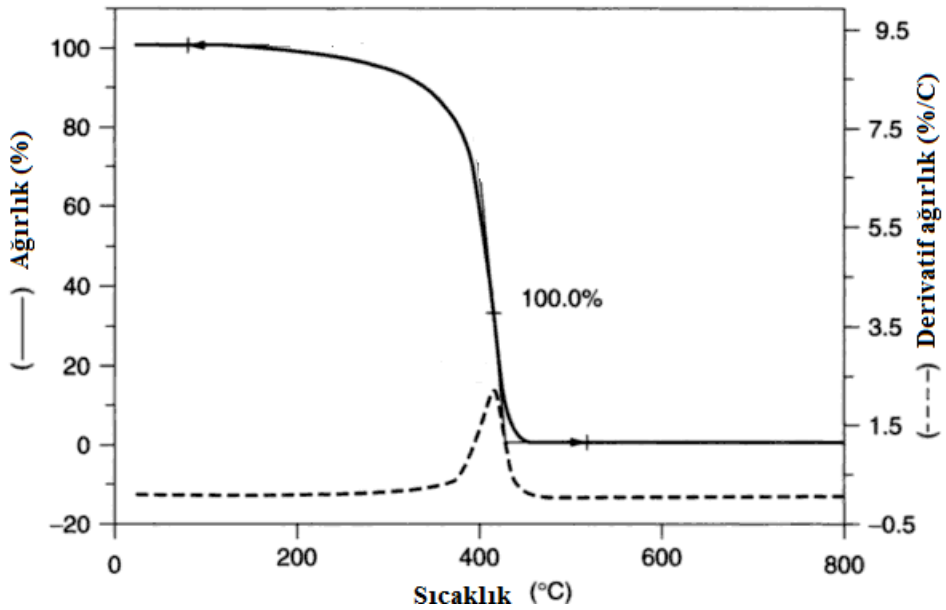
TGA analizinde test edilen örnek cihazın kütleye hassas terazisi içerisine konularak TGA fırınına sevk edilir. Örnek istenilen sıcaklıkta tutulurken veya programlanmış sıcaklığa ısıtılırken örnek kütlesinde meydana gelen değişimler kaydedilir.

Tipik bir TGA cihazının düzeni Şekil 1.26'da gösterilmektedir. TGA cihazları örnek kütlesinde meydana gelecek 0.1 µg'lık değişime dahi hassas tasarlanmışlardır [179].



Şekil 1.26. TGA analiz cihazının şematik görünümü [179]

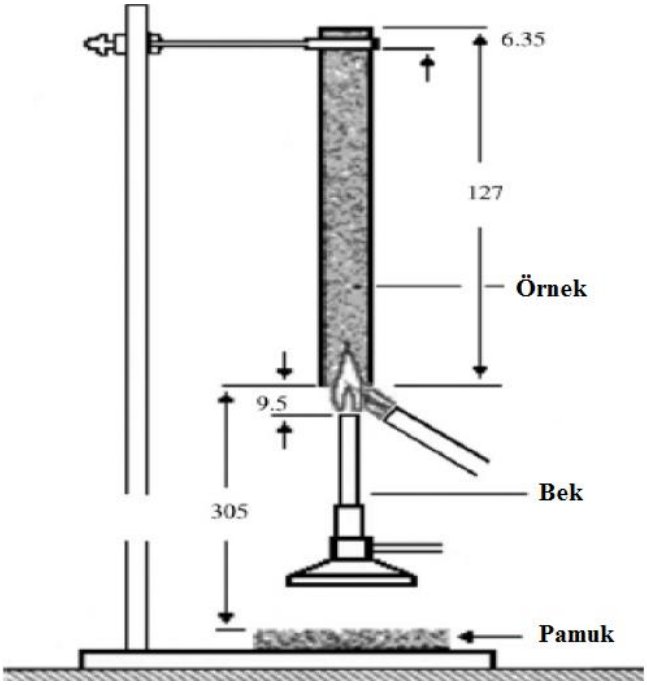
Test tamamlandıktan sonra TGA eğrileri elde edilir. TGA eğrileri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnekte meydana gelen kütle kaybını gösterecek şekilde veya zamanla örneğin kütle değişimine karşılık gelecek şekilde diferansiyel formda çizilebilir. TGA eğrilerine bir örnek Şekil 1.27'de gösterilmektedir.



Şekil 1.27. Bir polistiren örneği için tipik bir TGA eğrisi [179]

1.4.2.6. Yanmazlık testi (UL-94)

UL-94 polimerik malzemelerin dikey pozisyonda tutuşabilirliğini ve düşük miktarda aleve maruz kaldığında alevin yayılabilirliğini ölçmede kullanılan pratik, uygulaması kolay ve en sık kullanılan test yöntemidir. UL-94 testinin şematik gösterimi Şekil 1.28'de gösterilmektedir [181].



Şekil 1.28. UL-94 testinin şematik gösterimi [181]

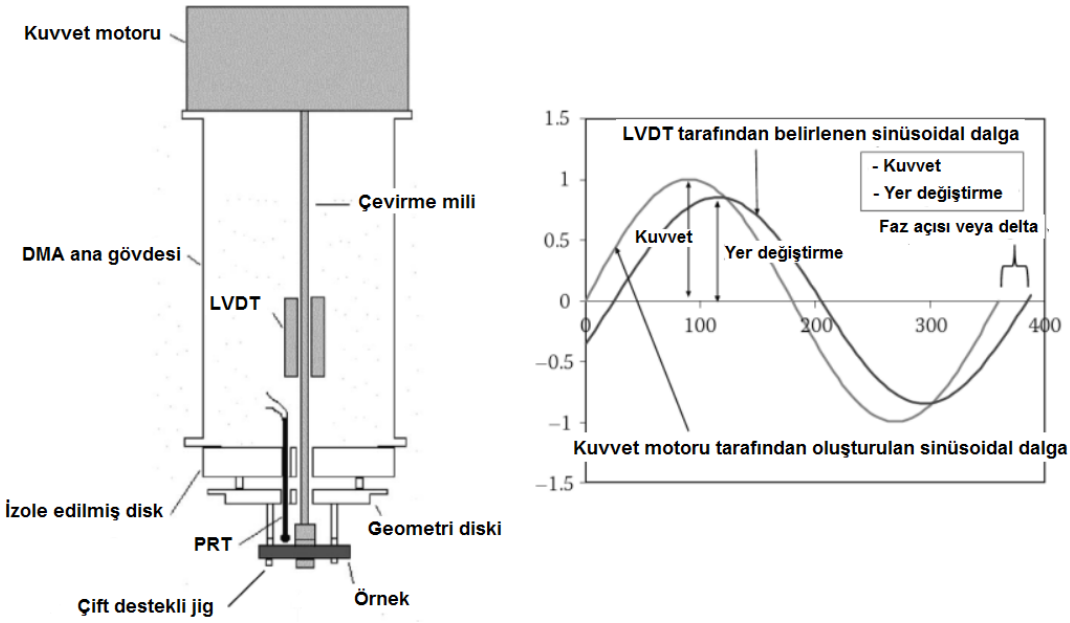
Örneğin alt kısmı aleve maruz bırakılır ve bekin üst kısmı ile örneğin alt kenarı arasında 10 mm'lik bir boşluk bırakılır. Alev 10 saniye boyunca uygulanır ve uzaklaştırılır. Alev sönme süresi t_1 (alevin sönmesi için gerekli olan süre) kaydedilir. Sönme olayı gerçekleştikten sonra, örnek tekrar 10 saniye boyunca aleve maruz bırakılır. Alev sönme süresi t_2 ve sönme sonrası kor görünümünün devam etme süresi t_3 ile birlikte not edilir. Test boyunca örneğin alt kısmında konumlandırılmış halde bulunan pamuğu tutuşturmak için düşen damlalar not edilmelidir. Bu veriler eşliğinde malzemenin tutuşabilirliği her bir örneğin bireysel yanma süresi, tüm örneklerin toplam yanma süresi ve düşen damla sayısı ile alakalı olarak üç kategoride (V0, V1, V2) sınıflandırılır [181-183]. UL-94 testi için sınıflandırma şartları Tablo 1.11'de gösterilmektedir [181, 182].

Tablo 1.11. UL-94 sınıflandırması için kriterler [181]

	V0	V1	V2
t_1	<10	<30	<30
t_2	<10	<30	<30
t_1+ t_2 (beş örnek için)	<50	<250	<250
t_2+ t_3	<30	<60	<60
Pamuğun damlayan parçalar ile alev alması	Hayır	Hayır	Evet
Parçanın tamamen yanması	Hayır	Hayır	Hayır

1.4.2.7. Dinamik mekanik analiz (DMA)

Dinamik mekanik analiz (DMA) testi test örneğine sinüsoidal bir titreşim kuvveti uygulanmasına ve malzemenin bu kuvvete verdiği cevabın analiz edilmesi prensibine dayanır. DMA testi ile polimerik malzemelerin depo modülü, kayıp modül, kayıp faktör veya tan δ, kompleks ve dinamik viskozite, camsı geçiş sıcaklığı ve stress relaksasyonu gibi farklı reolojik özellikleri belirlenebilir viskoelastik davranışları belirlenebilir. Malzemenin bu uygulanan kuvvete verdiği cevaptan malzemenin pekliği ve bu kuvveti ne kadar absorbe edebileceği hakkında bilgi edinilir. DMA analizinin avantajlarından bir tanesi sinüsoidal bir dalga uygulandığında her bir an için bir modül değeri elde edilebilmesidir. [184].



Şekil 1.29. DMA'nın çalışma prensibinin gösterildiği şema [185]

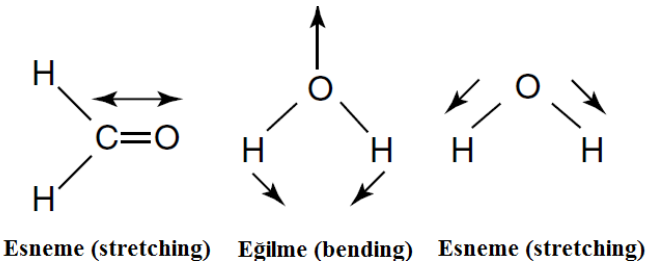
Şekil 1.29'da görüldüğü gibi DMA cihazının yüksek hassasiyetteki LVDT (doğrusal değişken fark transformotoru) duyargacı tarafından test örneğine uygulanan sinüsoidal kuvvete karşılık malzeme tarafından şekilde yer değiştirme (sinüsodial gerinim) olarak görülen bir cevap verilir. Elde edilen gerilme ve gerinim sinüsoidal dalgaları arasındaki gecikmeden ya da bir başka ifadeyle faz açısından δ (delta) değeri elde edilir. Bu değerden malzemenin viskoz davranışını gösteren kayıp modül (E") belirlenir. Malzemenin elastik davranışını temsil eden depo modülü (E') ise deformasyon pikinin genliğinden elde edilir. Kayıp modülün depo modülüne oranı ise tan δ olarak adlandırılan kayıp faktörü verir. [185].

1.4.2.8. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

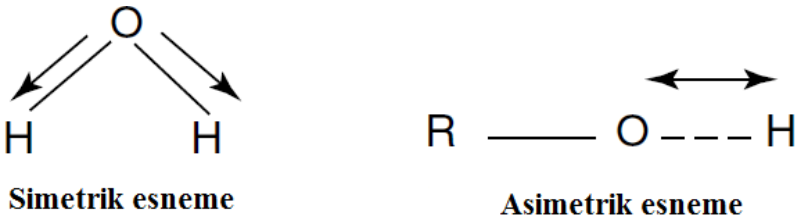
Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) günümüzde oldukça sık uygulama alanı bulan bir analitik tekniktir. FTIR analizi bir moleküldeki atomların tireşimine dayanır. Bir infrared spektrumu analiz örneğinden infrared ışınlarının geçmesiyle elde edilir. Her maddenin kendine özgü bir infrared spektrumu vardır [186].

FTIR analizinde iki atom arasında titreşim halinde bir elektriksel alan meydana gelir. Bunun nedeni moleküldeki atomların titreşirken atomlar arasındaki mesafenin devamlı büyüyüp küçülmesinden kaynaklanır. İnfrared ışınlarının elektrisel alan titreşimi ile atomlar arasındaki titreşim birbiri ile uyunca ışın madde tarafından absorplanır ve ışını absorplayan molekülün elektriksel yük dağılımı daha fazla asimetrik bir hal alır ve dipol moment artar [187].

Titreşim, bağ uzunluğundaki (esneme-streching) veya bağ açısındaki (eğilme-bending) değişimleri içerir (Şekil 1.30). Bazı bağlar düzlem içi (simetrik esneme) veya düzlem dışı (asimetrik esneme) esneyebilirler (Şekil 1.31) Esneme titreşimlerinde bağ açısı değişmezken eğilme titreşimlerinde bağ açısı değişmektedir [186, 187]

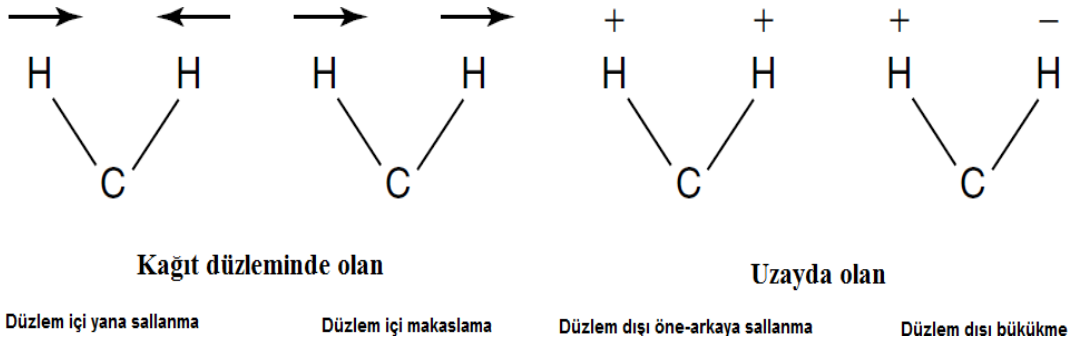


Şekil 1.30. Esneme ve eğilme titreşimleri [186]



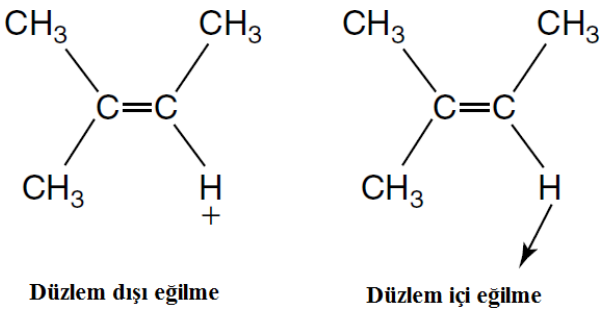
Şekil 1.31. Simetrik ve asimetrik esneme titreşimleri [186]

Eğilme titreşimleri infrared spektrada dört farklı şekilde görülebilir. Bunlar Şekil 1.32'de görüldüğü gibi düzlem içi yana sallanma (deformation), düzlem içi makaslama (rocking), düzlem dışı öne-arkaya sallanma (wagging) ve düzlem dışı bükülme (twisting) olarak bilinen kâğıt düzleminde olan ve uzayda olan titreşimlerdir [186].



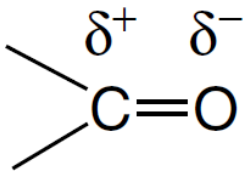
Şekil 1.32. Farklı türde eğilme titreşimleri [186, 187]

Bir molekülün hidrojen atomları ve karbon atomları boyunca bir düzlem tarafından kesildiği düşünülürse, hidrojen atomları bu düzlemde aynı ya da farklı yönlere hareket edebilir. Daha kompleks moleküllerde analiz daha kolay bir hal alır. Çünkü hidrojen atomu izole edilmiş gibi düşünülebilir ve molekülün rijit kısmını oluşturur. Bu durum Şekil 1.33'de gösterildiği gibi düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimlerine neden olur [186].



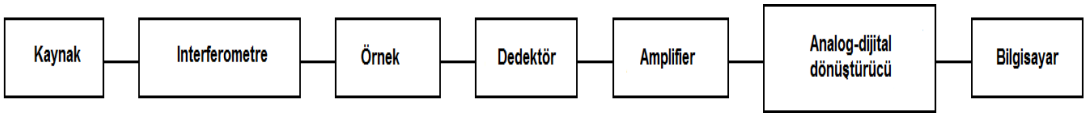
Şekil 1.33. Düzlem dışı ve düzlem içi eğilme titreşimleri [186]

Infrared absorpsiyonuna sebep olan bir titreşim, molekülün dipol momentinde değişiklik oluşturur. Bu değişim ne kadar büyük olursa absorpsiyon bandının şiddeti o kadar büyük olur. Karbon ve oksijenin elektronegatiflikleri farklı olduğu için, Şekil 1.34'de gösterildiği gibi karbonil grubu polarize bir karakter kazanır. Bu bağın esnemesi dipol momenti artırır ve dolayısıyla C=O esnemesinin şiddeti artar [186]. Homonükleer moleküller (N_2, O_2, Cl_2 gibi) haricinde bütün maddeler infrared veya titreşim spektrumu verirler [187].



Şekil 1.34. Karbonil grubundaki dipol moment [186]

Şekil 1.35'de FTIR cihazının çalışma prensibi gösterilmektedir. Işın kaynağından elde edilen radyasyon detektöre ulaşmadan önce bir interferometre kanalıyla örnek üzerine aktarılır. Detektörden elde edilen sinyaller bir amplifierde çoğaltıldıktan sonra elde edilen analog veriler bir analog-dijital dönüştürüde dijital hale dönüştürülür ve buradan Fourier transformu için bilgisayara aktarılır [186].



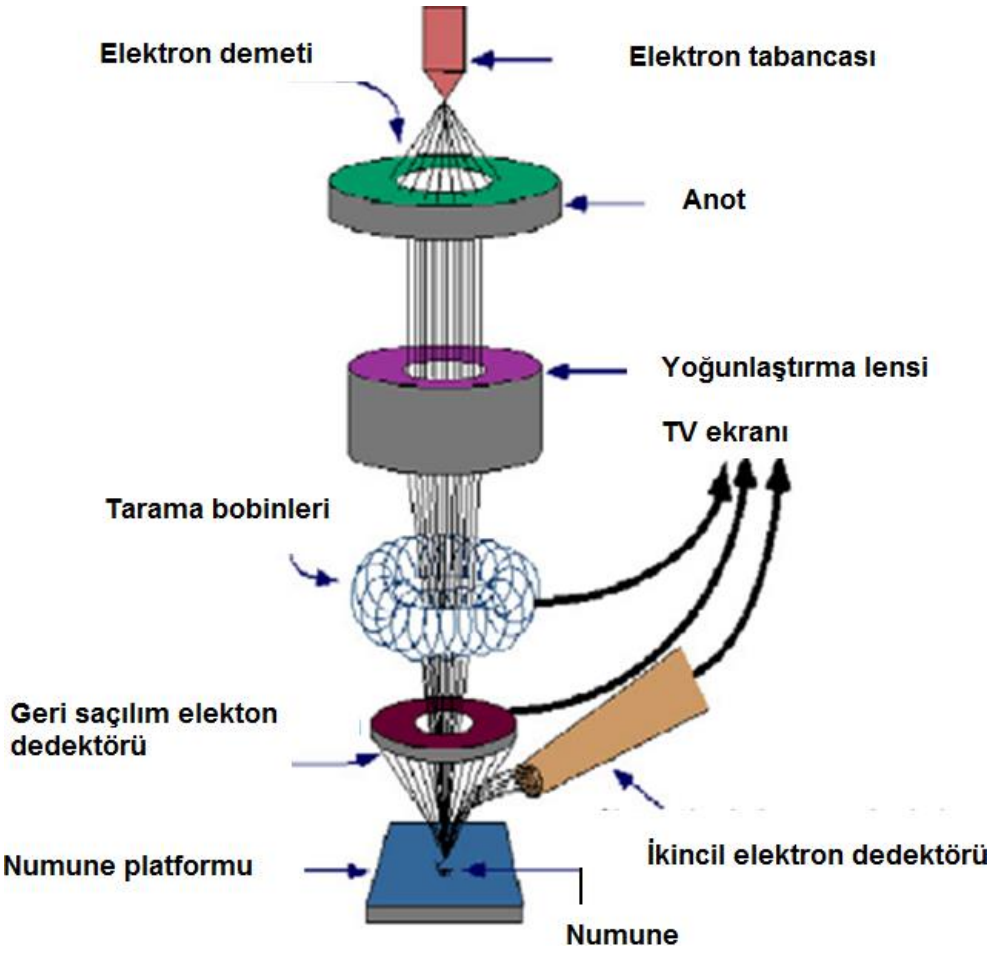
Şekil 1.35. FTIR spektroskopisinin çalışma prensibi [186]

1.4.2.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile vakum ortamında oluşturulan ve elektromagnetik lenslerle inceltilen elektron demetleri sayesinde analiz edilen örneğe ait yüksek çözünürlüklü resim oluşturularak malzemelerin analiz edilmesi sağlanır. Elektron demetinin malzeme ile etkileşiminden ortaya çıkan ışımalar ve geri yansıyan elektronlar sayılarak mikroskopta örneğe ait resimler oluşturulur [188, 189].

Şekil 1.36'da SEM'in çalışma prensibi gösterilmektedir. Mikroskobun en üst kısmında bulunan elektron tabancası sayesinde elektron demetleri üretilir. Üretilen bu elekron demetleri vakum altında tutulan dikey bir yol boyunca ilerlerler.

Daha sonra bu elektron demetleri elektromagnetik alan ve ışınları test edilecek örneğe odaklayan lensler boyunca ilerler. Elekton demetleri örneğe çarptığında, örnekten elektronlar ve X-ışınları kopar. Dedektör kısmında bu X-ışınları, geri saçılmış elektronlar ve ikincil elekronlar toplanarak sinyale dönüştürülür ve ekrana dönüştürülür. Böylece örneğin yüzey topografyası görüntülenmiş olur [188, 189].



Şekil 1.36. SEM cihazının bölümleri ve çalışma prensibi [189]

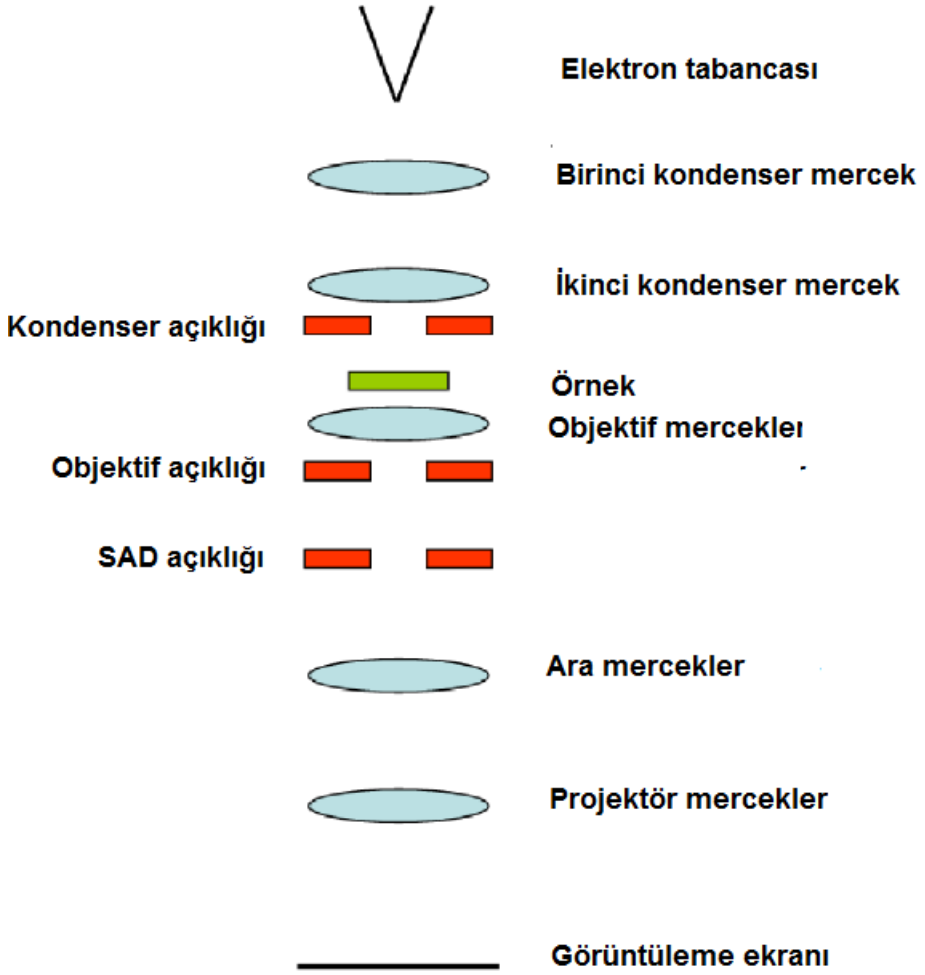
SEM analizi vakum altında yapıldığından ve görüntü almak için elekronlar kullanıldığından dolayı test örneklerinin özel olarak hazırlanması gerekir. Ayrıca vakum esnasında buharlaşacağından dolayı örnekte nem olmamasına dikkat edilmelidir. Tüm metalik maddeler iletken olduklarından dolayı bu tür malzemelerin test öncesinde özel işlemlere tutulmasına gerek yoktur. Metalik olmayan malzemelerin ise dış yüzeylerinin ince iletken bir malzemeyle kaplanması gerekmektedir. Bu amaçla “sputter coater” adı verilen cihazlar kullanılır. Bu cihaz bir elektrik alan ve argon gazı kullanır. Örnek vakum altında tutulan küçük bir çember içine alınır ve argon atomlarının pozitif yüklenmesi sağlanır. Pozitif yüklü argon iyonları daha sonra negatif yüklü altın folyo ile birleştirilir.

Argon iyonları altın folyo yüzeyinden altın atomlarının kopmasına neden olur. Yüzeyden kopan bu altın atomları ise test edilecek örneğin yüzeyinde ince bir altın kaplama oluşturur [188, 189].

1.4.2.10. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) angström seviyeden mikrometreye seviyeye kadar malzemelerin çalışılmasında kullanılan güçlü bir tekniktir. Analitik bilgi (örneğin kimyasal) elde etmenin yanında görüntüleme ve difraksiyon için kullanılabilir. TEM analizinde çözünürlük kalitesinin çok iyi olması yüksek enerjili elektronların kısa dalga boylarından kaynaklanır. 1Å çapındaki tipik bir atom ile karşılaştırıldığında potansiyel olarak 200 kV'a hızlandırılmış bir elektronun dalga boyu 0,02705Å, 300 kV'a hızlandırılmış olanın ise 0,01969Å'dür. İyi olmayan elektromagnetik lensler kullanılan standart bir mikroskobun çözünürlüğü ise 2Å'dır. TEM cihazında ise bu değer 1Å'nın altındadır [190, 191].

TEM cihazının şematik bir görünümü Şekil 1.37'de görülmektedir. Elektronlar elektron tabancasından çıktıktan sonra bir potansiyel boyunca hızlanırlar. Test örneğinin yukarısında konumlandırılmış olan ve kondenser mercek olarak bilinen iki veya daha fazla lens ışınların oluşmasını ve örneğin aydınlatılmasını sağlar. Objektif mercekler örneğin ilk görüntüsünü oluşturur. Elde edilen bu görüntü daha sonra ara ve projektör mercekler vasıtasıyla büyütülür [190].

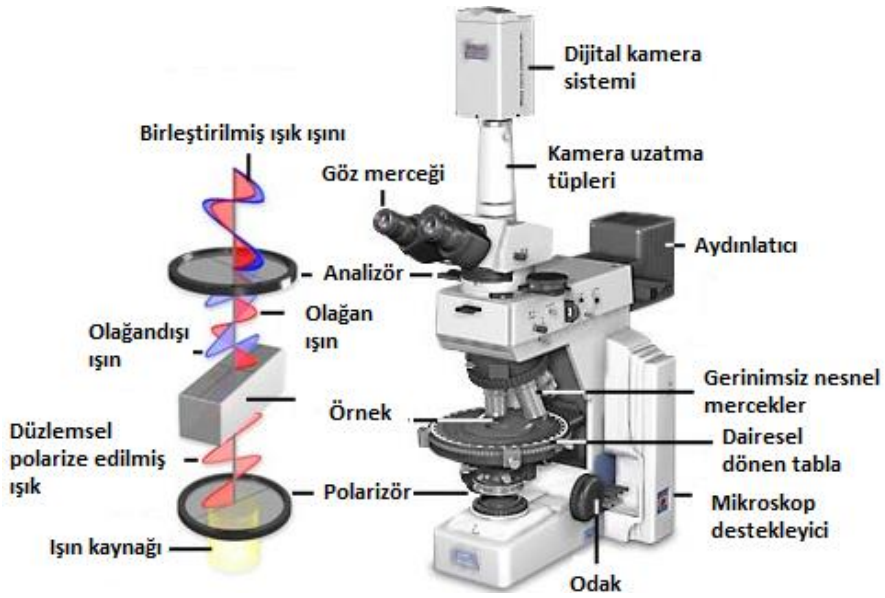


Şekil 1.37. TEM'in şematik görünümü [190]

1.4.2.11. Polarize optik mikroskop (POM)

Polarize ışık mikroskobu (POM) karanlık alan ve açık alan aydınlatması, ayrımsal girişim kontrast, faz kontrast, Hoffman modülasyon kontrast ve flüoresans gibi tekniklerle kıyaslandığında örnek resminin kalitesini iyileştiren kontrast artırıcı bir tekniktir. POM anizotropik örneklerin hem nicel hem de nitel olarak çalışılması için tasarlanmış yüksek hassasiyet derecesine sahip bir ışık mikroskobudur. POM cihazı polarizör ve analizör olarak iki ana kısımdan oluşmaktadır. Polarizör ışık örneğe varmadan önce ışık yolunda herhangi bir yere yerleştirilmiştir (Şekil 1.38). Analizör (ikinci bir polarizör) ise nesnel mercek açıklığı ve gözlem tüpleri veya kamera portu arasındaki optik yollara yerleştirilmiştir. Görüntü kontrastı düzlemsel polarize edilmiş ışığın çift kırılmalı örnekle yaptığı etkileşim sonucu elde edilir.

POM'da karşılıklı dik düzlemlerde polarize olan "olağan" (ordinary) ve "olağandışı" (extraordinary) olmak üzere bireysel iki tane dalga bileşeni vardır. Bu bileşenlerin hızları birbirinden farklı olup örnek boyunca yayılma yönleri değişiklik gösterir. Örnekten çıktıktan sonra bu bileşenler faz dışı olurlar ancak analizörden geçerken tekrar birleşirler [192].



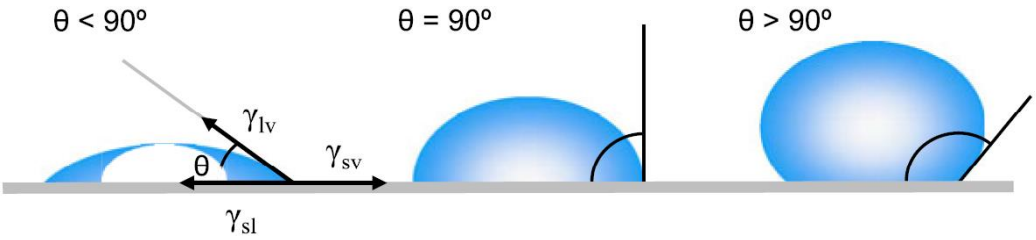
Şekil 1.38. POM cihazının bölümleri [192]

1.4.2.12. Temas açısı ölçümü

Temas açısı yüzey heterojinitesi, yüzey enerjileri ve yüzey pürüzlülüğü ile ilgili bilgi verir. Temas açısı aynı zamanda yüzey kirliliğinin bir ölçümüdür [185]. Temas açısı katı, sıvı ve gaz fazlarının kesiştiği sınır noktasında sıvı tarafından oluşturulan geometrik bir açıdır. Denge halinde ve temas halindeki bu üç faz için bilinen en genel Young eşitliği aşağıdaki şekildedir [193];

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_Y \qquad (1.8)$$

Eşitlik (1.8)'de gösterilen γ_{SV}, γ_{SL} ve γ_{LV} sırasıyla katı-buhar, katı-sıvı ve sıvı-buhar arasında meydana gelen arayüzey gerilimi ya da bir başka ifadeyle yüzey serbest enerjisidir. Şekil 1.39'da görüldüğü üzere temas açısı değeri ne kadar küçük olursa yüzey o kadar daha fazla ıslatılabilir.Temas açısının 35°'den küçük olduğu durumlarda yüzeyin hidrofilik, 90°'den büyük olduğu durumlarda ise hidrofobik ve 35-90° arasında olduğu durumlarda ise kısmen ıslatılabilir olduğu kabul edilir [193, 194].



Şekil 1.39. Pürüzsüz homojen bir katı yüzey üzerinde sıvı damlacığının şekli [194]

2. LİTERATÜR TARAMASI

Literatür taraması bölümünde doktora tez çalışmasının amacı kapsamında araştırılan bilimsel çalışmalar anlatılmıştır. Bu bölümün ilk kısmında literatürde yer alan POSS takviyeli polimer kompozitlerin hazırlanışı ve elde edilen test sonuçları detaylıca irdelenmiştir. Daha sonra farklı tür plastikleştiriciler ile plastikleştirilmiş PLA kompozitleri ile ilgili çalışmalar ele alınmıştır. Son olarak ise PLA'nın kristalizasyon kinetiği ile ilgili çalışmalar incelenmiş ve literatürdeki çalışmalardan farklı olarak doktora tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalar detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

2.1. POSS Takviyeli Polimer Kompozitleri

Bu bölümde POSS takviyeli polimer kompozit malzemelerin hazırlanışı, uygulanan karakterizasyon yöntemleri ve elde edilen önemli sonuçlar hakkında bilgi verilmiştir.

2009 yılında Qui ve Pan tarafından yapılan bir çalışmada PLLA/POSS kompoziti ilk defa eriyik döküm yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. PLLA'nın kristalizasyonu, dinamik mekanik özellikleri ve hidrolitik bozunması üzerinde POSS'un etkisi incelenmiştir. POSS türü olarak okta-izobütil POSS kullanılmıştır. Yapılan çalışmada POSS'un 200-400 nm tanecik büyüklüğünde PLLA matrisinde topaklandığı tespit edilmiştir. POSS aggregat taneciklerinin polimer matriste mikron seviyesinin altında olması, POSS ve PLLA'nın uyumundan kaynaklandığı ve bu uyumunda POSS'daki modifiye izobütil grupları sayesinde gerçekleştiği belirtilmiştir. Bunun nedeni olarak, bu kompozitlerin eriyik karıştırma yöntemi ile elde edilmesinden kaynaklandığı, bu çalışmada ise kompozitlerin hazırlanırken eriyik döküm yöntemi kullanılmasının mikron seviyesinin altında tanecikler elde edilmesini sağladığı belirtilmiştir. Bununla birlikte, POSS ile karıştırılmış olmasına rağmen PLLA polimerinin halen daha amorf olduğu tespit edilmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analiz sonuçları, PLLA'nın kristallenmesinin POSS kullanımı ile arttığını göstermiştir. PLLA kristalizasyonunda, POSS'un heterojen bir çekirdeklenme ajanı gibi davrandığı belirtilmiştir. Dinamik mekanik analiz (DMA) sonuçları, PLLA'nın camsı geçiş sıcaklığının altında PLLA/POSS nanokompozitlerinin elastik modülünün saf haldeki PLLA'ya göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. POSS'un varlığı, amorf fazda

PLLA'nın elastik özelliklerini kuvvetli bir şekilde etkilemiştir. PLLA'nın camsı geçiş sıcaklığının üstünde, POSS'un varlığı PLLA'nın elastik özellikleri üzerinde bir etki göstermemiştir. Camsı geçiş sıcaklığının üstünde nanokompozitin pekliği matris bağımlı olmuştur. Saf PLLA ve elde edilen nanokompozitin tan δ değerleri incelendiğinde ise, nanokompozitteki PLLA'nın segment hareketlerine POSS'un önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Yirmidört gün NaOH'a maruz bırakıldıktan sonra, saf PLLA ve PLLA/POSS nanokompozitlerinin hidrolitik bozunma hızları incelendiğinde ise, saf PLLA'da kütle kaybının %41,8 olduğu, bu kaybın POSS kullanılmasıyla %89,7'ye yükseldiği tespit edilmiştir. POSS kullanılması PLLA'nın bozunmasını hızlandırmıştır. Bozunma işlemi esnasında saf polimerin ve hazırlanan kompozitin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı değerleri tespit edilmiştir. Bozunmadan sonra, ölçülen bu değerlerin değişmemesi bozunma esnasında herhangi bir zincir bölünmesi olmadığını göstermiştir. Bu çalışmada, saf PLLA ve PLLA/POSS kompozitlerinin bozunmasının yüzey erozyonu mekanizması şeklinde olduğu düşünülmektedir. Bu durum ise bozunma prosesi esnasında örneğin sadece yüzeyinin aşınmasına ve iç kısımların neredeyse değişmeden kalmasına bağlanmıştır. Bundan dolayı, hidrolitik bozunma süresince moleküler ağırlık genelde değişmeden kalmıştır [195].

Pramoda ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise PLA temelli nanokompozitlerin özellikleri üzerine dolgu maddesinin modifikasyonunun etkisi incelenmiştir. Dolgu maddesi olarak hidroksil grupları ile fonksiyonlaştırılmış grafen oksit (GO) ve fonksiyonlaştırılmış okta(3-hidroksi-3metilbütildimetil(siloksi)) POSS kullanılmıştır. PLA/GO, PLA/POSS, GO ve POSS'un fiziksel karışımı sonucu elde edilmiş PLA/GO ve POSS ve PLA/GO-graft-POSS nanokompozitleri hazırlanarak yapı-özellik arasındaki ilişki değerlendirilmiştir. Nanokompozitler laktik asidin yerinde halka açılma polimerizasyonu ile üretilmiştir. Yapılan çalışmada katkı maddelerinin fiziksel karıştırılması ile elde edilen PLA nanokompozitlerinin ısıl kararlılığının dolgu maddelerinin sinerjistik etkisinden kaynaklanmasına bağlanarak arttığı ifade edilmiştir. DSC analiz sonuçlarından PLA/GO ve POSS nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklığının saf PLA ile kıyaslandığında yaklaşık 11°C daha fazla olduğu bulunmuştur. Ancak PLA/GO, PLA/POSS nanokompozitleri için bu durumun tersi elde edilmiştir. Camsı geçiş sıcaklığındaki bu azalma ise bu nanokopozitlerde ki PLA zincirlerinin daha düşük molekül ağırlığına sahip olmasına bağlanmıştır. POM sonuçları GO ve POSS'un PLA'nın eriyikten kristallenmesi esnasında bir çekirdeklenme ajanı gibi davrandıklarını göstermiştir [196].

Song ve arkadaşları polilaktid kompozitlerinin azot ve hava altında yanmazlık direnci üzerine trisilanolizobütil-POSS'un (T-POSS) etkisini termogravimetrik analiz (TGA) ile incelemişlerdir. Saf PLA ile kıyaslandığında T-POSS içeren kompozitlerin sınırlayıcı oksijen indeksinde (LOI) %32'nin üzerinde bir artış gözlenmiştir. T-POSS kullanılmasının yanabilir gazların salınımını önemli derecede azalttığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, T-POSS okside olarak yanmış (char) tabaka üzerinde silika tabakası oluşturmuştur. Bu durum ise yanmış tabakanın termo-oksidasyon direncini artırmıştır. Böylece, T-POSS kullanılmasıyla PLA'nın alev geciktiriciliği önemli derecede artırılmıştır [197].

PLA'nın alev geciktiriciliği üzerine bir başka çalışma ise Wang ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. POSS türü olarak trisilanolizobütil-POSS (T-POSS) kullanılmış ve kompozitler bir milde eriyik karıştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. Karıştırma işlemi sonrasında LOI ve UL-94 analizleri için istenilen örnek kalınlığını elde edebilmek için örnekler 170°C ve 10 MPa'da preslenmiştir. DMA ve çekme testi analiz sonuçları POSS varlığının PLA'nın mekanik özelliklerini olumsuz etkilemediğini ve bazı durumlarda artırdığını göstermiştir. LOI ve UL-94 testleri T-POSS'un PLA için mükemmel bir alev geciktirici özelliği kattığını göstermiştir. Yanmış olan kısmın ısıl kararlılığı saf PLA'ya T-POSS ilavesi ile birlikte artmıştır. T-POSS ilavesinin yanmış kısmın daha fazla okside olmasını önlediği belirtilmiştir [198].

2009 yılında Wang ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada oktavinil POSS (v-POSS) ve epoksisiklohekzil POSS (e-POSS) eriyik karıştırma yöntemi ile poli(laktik asit)/poli(bütilen süksinat-co-adipat) (PLA/PBSA) karışımlarına ilave edilmiştir. SEM analiz sonuçları, PLA/PBSA'de v-POSS'un mikroaggregatlar halinde olduğunu ve zayıf dağılım gösterdiğini göstermiştir. v-POSS yükleme oranı %2'den %5'e çıkarıldığında, gözlenen kristal aggregatlar daha da büyümüştür. v-POSS ile kıyaslandığında, e-POSS PLA/PBSA matrisinde daha iyi bir dağılım göstermiştir. Örneklerin reolojik davranışları incelendiğinde, %2 v-POSS içeren kompozitin kompleks viskozitesinin (η^*), PLA/PBSA karışımından daha düşük olduğu görülmüştür. Oran %5'e çıkarıldığında bu değer artmıştır. v-POSS'un düşük yüklemelerinde PLA/PBSA matrisi ile olan uyumluluğu, v-POSS'un iyi bir dağılımına neden olmuştur. Polimer zincirleri ve v-POSS arasında zayıf van der Waals bağları gibi fiziksel bir etkileşim olmuştur. Böylece, daha düşük bir (η^*) değeri elde edilmiştir. v-POSS %5 oranında eklendiğinde daha büyük olan kristalin v-POSS agreggatları polimer zincirlerinin akışını engellemiştir ve (η^*) değeri artmıştır. Sıvı

benzeri POSS'un rijit polimerler üzerinde plastikleştirici bir etki oluşturduğu belirtilmiştir. PLA/PBSA karışımı ile kıyaslandığında, PLA/PBSA/e-POSS kompozitleri için (%2 e-POSS ve %5 e-POSS) daha büyük depo modülü (σ'), kayıp modülü (σ'') ve (η^*) değerleri elde edilmiştir. Bu durum, e-POSS'daki epoksi grupları ile PLA ve PBSA moleküler zincirindeki hidroksil ve karboksil son gruplarının reaksiyon yapmasına bağlanmıştır. e-POSS eklenmesi, PLA kristal oluşumunu ve sayısını artırmış, boyutunu ise azaltmıştır. e-POSS eklendiğinde elde edilen kristaller daha sönük durumdayken, v-POSS eklendiğinde büyük miktarlarda elde edilen küçük kristal aggregatlar görünür durumda olmuştur. Bu durum, v-POSS'un e-POSS'a göre PLA üzerindeki çekirdeklenme (nucleating) etkisinin daha büyük olduğunu göstermiştir. Elde edilen TGA eğrileri tek aşamalı bir bozunma mekanizması olduğunu göstermiştir. Bu durum, POSS varlığının polimer matrisin bozunma mekanizmasını önemli derecede etkilediğini göstermiştir. PLA/PBSA karışımının termal kararlılığı, her iki tip POSS'un da eklenmesiyle de iyileşmiştir. POSS'ların eklenmesi kompozitlerin dekompozisyon aktivasyon enerjisini artırmıştır [199].

Lee ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada kalay(II)octoate [$Sn(Oct)_2$] katalizörü varlığında, 3 hidroksipropilheptaizobütil POSS bir başlatıcı olarak kullanılmış ve l-laktidin halka-açılması polimerizasyonu yoluyla POSS-PLA nanokompozitleri sentezlenmiştir. Ayrıca, Saf PLA homopolimeri ve POSS/PLA 0,50 hibriti çözelti karıştırma yöntemiyle karıştırılarak bir seri PLA/POSS-PLA nanokompozitleri hazırlanmıştır. X-ışını difraktometre (XRD) analiz sonuçları, POSS'un PLA'da iyi dağıldığını göstermiş, POSS'a ait kristal faz veya aggregat oluşumuna rastlanmamıştır. %5 ve %50 (azot gazı etkisinde) kütle kayıpları için termal bozunma sıcaklıkları TGA ile analiz edilmiştir. %1-20 oranında POSS-PLA 0,5 hibritleri içeren PLA/POSS-PLA nanokompozitlerinin termal kararlılığının saf PLA'ye göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan, termal bozunma sıcaklığı POSS-PLA 0,50 hibritlerinin miktarı %1'den %30'a yükseldikçe azalmıştır. Oksijen atmosferinde saf PLA ve POSS-PLA nanokompozitlerinin %5 ve %50 kütle kaybı için termo-oksidatif bozunma sıcaklıkları, azot atmosferi ile kıyaslandığında daha düşük elde edilmiştir. Fakat, oksijen atmosferinde PLA/POSS-PLA nanokompozitlerinin termo-oksidatif bozunma sıcaklıkları, saf PLA'ninkine göre 2-15°C daha yüksek çıkmıştır. Termo-oksidatif kararlılıktaki bu artış, PLA matrisi yüzeyinde silika tabakasının oluşumuna bağlanmıştır. Bunlara ilaveten, oksijen atmosferi azot atmosferi ile karşılaştırıldığında, TGA eğrilerinde beklenmedik

sıcaklık azalmaları olmuştur. PLA/POSS-PLA nanokompozitlerinin T_g değerlerinin POSS-PLA miktarından etkilenmediği DSC analiz sonuçlarından elde edilmiştir. PLA'ya %1 POSS-PLA 0,5 eklendiğinde modül kısmen azalmıştır. Saf PLA ile hibrit kompozitlerin akma dayanımı değerleri aynı değerler sergilemiştir [200].

Fina ve arkadaşları polipropilen (PP)/POSS kompozitleri hazırlamışlardır. POSS türü olarak oktametil POSS (ome-), oktaizobütil POSS (oib-) ve oktaizooktil POSS (oic-) kullanılmıştır. Ağırlıkça %1-30 arasında değişen miktarlarda POSS'lar PP ile 180°C'de 10 dakika boyunca bir mikser yardımıyla karıştırılmıştır. Ome-POSS'un PP için bir çekirdeklenme ajanı gibi davrandığı tespit edilmiştir. POSS içeriğine bağlı olarak kristalizasyon sıcaklığı 2-3°C artmıştır. Oib-POSS, PP'nin küresel morfolojisini artırmıştır. Katılan tüm POSS'ların yüksek yüklemelerinde PP matrisin termo-oksidatif davranışında iyileşmeler tespit edilmiştir [201].

Zhang ve arkadaşları fenolik reçine/trisilanolfenil POSS (kütlece % 1, 3, 5, 7 ve 10,4 oranında POSS içeren) nanokompozitleri hazırlamışlardır. Fenolik reçine-POSS kompozitleri 70-100°C'de izopropanol ve su ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra saydam ve homojen çözeltiler oluşturmak için örneklerin tetrahidrofuran (THF) içinde çözündürülmesiyle hazırlanmıştır. THF uzaklaştırıldıktan sonra, geriye kalan kısım 10 saat boyunca 150°C'de pişirilmiştir. Analiz sonuçları, pişirilmiş matris içinde heterojen olarak dağılmış POSS dolgusunun hem nano hem de mikro boyutta agregatlarının ve taneciklerinin olduğunu göstermiştir. FTIR analizi, fenolik reçine ve POSS'un Si-OH grupları arasında H bağları olduğunu göstermiştir. TGA analiz sonuçları, 550°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, POSS eklenmesiyle ısıl kararlılığın keskin bir şekilde arttığını göstermiştir. Nanokompozitlerin T_g değerlerinin ise POSS'dan kısmen etkilendiği belirtilmiştir [202].

2008 yılında Kim ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise yerinde polimerizasyon yöntemi ile aminopropil izobütil POSS (AM-POSS-1) ve aminopropil izooktil POSS (AM-POSS-2) kullanılarak poli(etilen tereftalat) (PET)/POSS nanokompozitleri üretilmiştir. Nanokompozitlerin %5 kütle kaybında ölçülen ısıl bozunma sıcaklıkları 5-10°C artmıştır. Kütlece %1 oranında AM-POSS-1'in matriste iyi dağıldığı tespit edilmiştir. Bu durum yaklaşık 80 nm boyutundaki AM-POSS-1'in polimerizasyon esnasında PET ile kuvvetli yüzeyler arası etkileşim göstermesinden kaynaklanmıştır. AM-POSS-1'in yüksek derişimlerinde aggregatların oluştuğu gözlenmiştir. Kütlece %1 oranında AM-POSS-2 içeren nanokompozitlerin morfolojisi incelendiğinde ise, sıvı formda olmasına rağmen katı taneciklere rastlanmıştır.

Reaktif olmayan AM-POSS-2'nin yüksek derişimlerinde sıvı damlacıklar tespit edilmiştir. AM-POSS-1/PET nanokompozitleri ile kıyaslandığında, AM-POSS-2 içeren nanokompozitlerin viskozite değerleri daha düşük elde edilmiştir. %1 oranında AM-POSS-1 ve AM-POSS-2 içeren nanomompozitlerin çekme dayanımı değerleri sırasıyla %63 ve %35 ve modül değerleri ise %300 ve %200 artmıştır. Saf PET'in aksine, yüksek sıcaklıklarda %1 AM-POSS-2 katkılı nanokompozitlerin depo modülü değerleri ise değişmeden kalmıştır [203].

2.2. Plastikleştirilmiş PLA Nanokompozitleri

PLA oldukça kırılgan yapıda bir malzeme olduğu için kullanılmadan önce plastikleştirimesi gerekir. Literatür taramasının bu kısmında plastikleştirilmiş PLA nanokompozitleri hakkında detaylı bir araştırma yapılmıştır.

Turan ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada PLA ve plastikleştirilmiş PLA'nın mekanik, ısıl ve morfolojik özellikleri üzerine POSS taneciklerinin etkisi incelenmiştir. Çalışmada plastikleştirici olarak ağırlıkça %20 oranında poli(etilen glikol) (PEG) ve katkı maddesi olarak ise aminopropilizobütil-POSS kullanılmıştır. Kompozitler eriyik karıştırma yöntemi ile hazırlanmış ve standart test örnekleri elde etmek için kalıplanmıştır. Taramalı elektron mikroskopi (SEM) analizleri POSS taneciklerinin plastikleştirilmiş PLA matrisinde homojen bir şekilde dağıldığını ve POSS ve matris arasındaki ara yüzey etkileşiminin iyi olduğunu göstermiştir. POSS tanecikleri kayganlaştırıcı bir ajan gibi davranarak kompozitlerin eriyik vizkositesini düşürmüştür. Bununla birlikte, PLA ve plastikleştirilmiş PLA'ya %1-3 oranında POSS ilave edilmesi kopmada uzama ve modül değerlerinde artışa neden olmuştur. POSS taneciklerinin yüksek yükleme oranlarında ise elde edilen kompozitlerin mekanik özelliklerinde azalmalar tespit edilmiştir. Ayrıca, POSS moleküllerinin bir çekirdeklenme ajanı gibi davrandıkları ve ayı zamanda PLA'nın yüzde kristalinitesini artırdığı DSC analiz sonuçlarından tespit edilmiştir [10].

2009 yılında Kemaloğlu ve Özkoç tarafından yapılan bir diğer çalışmada film üretme cihazına bağlı bir laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstrüder kullanılarak %0, 3 ve 5 organokil (Cloisite 30B) içeren PLA ve PEG ile plastikleştirilmiş PLA nanokompozitleri hazırlanmıştır. XRD ve geçirimli elektron mikroskopu (TEM) analiz sonuçları plastikleştirilmiş PLA nanokompozitlerinde delamine (exfoliation) yapının ve plastikleştirilmemiş örneklerde ise yarı açılmış (intercalated) yapının baskın olduğunu göstermiştir. Saf PLA ile kıyaslandığında plastikleştirilmemiş örneklerde

çekme dayanımı değişmeden kalırken modülde artış elde edilmiştir. Plastikleştirilmiş PLA'ya kil ilavesi ise PLA/PEG karışımı ile kıyaslandığında daha yüksek bir modül değeri vermiştir. PEG ve kil ilavesi aynı zamanda PLA'nın biyobozunma hızını artırmıştır [23].

Baiardo ve arkadaşları plastikleştirilmiş poli(L-laktik asit)'in ısıl ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Plastikleştirici olarak asetil tri-*n*-bütil sitrat (ATBC) ve farklı molekül ağırlıklarında (400-10000 g/mol) PEG kullanılmıştır. Kullanılan plastikleştiricilerin molekül ağırlığının artmasıyla PLA ile olan uyumunun azaldığı ve ayrıca PEG'in plastikleştirici etkisinin molekül ağırlığındaki azalış ile arttığı belirtilmiştir. PLA'ya plastikleştirici ilvasi PLA'nın kopmada uzama değerinde önemli bir artışa aksine modül ve çekme dayanımında ise azalmaya neden olmuştur. Ayrıca beklendiği şekilde plastikleştirici türünden bağımsız olarak PLA'ya plastikleştirici ilavesi PLA'nın camsı geçiş sıcaklığının düşmesine neden olmuştur [16].

Yakın zamanda yapılan bir diğer çalışmada PLA düşük molekül ağırlıklı PEG (PEG-200) ile plastikleştirilmiş ve PEG-200'ün farklı derişimlerinin PLA'nın çekme, ısıl ve morfolojik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Düşük molekül ağırlıklı PEG kullanılması hem T_g değerinin düşmesinde etkili olmuş hem de PLA ve PEG arasında ki uyumluluğu artırmıştır. PLA'nın plastikleştirilmesi sonucu çekme dayanımı ve çekme modülü azalmış ancak kopmada uzaman değeri kayda değer bir şekilde (>7 kat) artmıştır. Plastikleştiricinin artan miktarlarda kullanılması T_g değerlerinde daha fazla azalmaya neden olurken aynı zamanda soğuk kristalizasyon sıcaklığını da düşürmüştür. SEM anazlizlerinden plastik deformasyonun oluştuğu tespit edilmiştir. PEG-200 kullanılması moleküller arası kuvvetleri azaltmış ve polimer zincirlerinin hareketliliğini artırmıştır. Böylece, PLA'nın esnekliği ve plastik deformasyonunda artışlar gözlendiği belirlenmiştir [204].

2014 yılında yayınlanan bir çalışmada eriyik karıştırma yöntemi kullanılarak PEG ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarına grafen nanotabakalarının (xGnP) etkisi incelenmiştir. Düşük xGnP yükleme oranlarında elde edilen nanokompozitlerin çekme dayanımı değerlerinde önemli oranda iyileşmeler gözlenmiştir. PLA/PEG karışımına kütlece %0,3 oranında xGnP ilave edildiğinde elde edilen nanokompozitin çekme dayanımı, çekme modülü ve kopmada uzaması sırasıyla %32,7, %69,5 ve %21,9 oranında artırılmıştır. Bununla birlikte, xGnP PLA/PEG karışımında homojen bir şekilde dağıtılmış ve PLA/PEG karışımının ısıl kararlılığını artırmıştır [205].

Courgneau ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada amorf PLA'nın mekanik ve bariyer özellikleri üzerine tribütil sitrat (ATBC) ve PEG-300 plastikleştiricilerinin etkisi incelenmiştir. Kütlece %5'den daha fazla oranda PEG-300 kullanıldığında faz ayrılması meydana geldiği tespit edilmiştir. Benzer bir durum ise kütlece %17'den fazla ATBC kullanıldığında gözlenmiştir. ATBC'nin %13 yükleme oranında PLA'nın kopmada uzama değeri yaklaşık olarak %300 oranında artırılmıştır. Ayrıca, %17'den daha fazla miktarda ATBC kullanılarak plastikleştirilen örneklerin helyum geçirgenliği devam ederken oksijen geçirgenlik katsayısı ve su buharı geçirgenlik hızı iki kat artmıştır. Bu durumun PEG ile plastikleştirilmiş örneklerde 5 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir [206].

Rodriguez-Llamazares ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada eriyik karıştırma yöntemi ile hazırlanan PLA/kil nanokompozitlerinin yapı ve ısıl özelliklerine PEG içeriğinin etkisi araştırılmıştır. Plastikleştirilmemiş örneklerle kıyaslandığında düşük miktarlarda PEG kullanılarak elde edilen PLA/kil nanokompozitlerinde kilin dağılımının daha iyi olduğu tespit edilmiştir. TGA analiz sonuçlarında PEG ilavesi ile elde edilen nanokompozitlerin ısıl kararlılığının kısmen de olsa iyileştirildiği belirtilmiştir [207].

Martin ve Averous tarafından yapılan çalışmada ise PLA'nın fiziksel özellikleri üzerine oligomerik laktik asit (OLA), sitrat ester (CITRO), farklı PEG türleri ve gliserol gibi farklı plastikleştiricilerin etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar gliserolün etkinliği en düşük plastikleştirici olduğunu göstermiştir. Yazarlar OLA ve düşük molekül ağırlıklı PEG'in (PEG400) en iyi sonuçları verdiğini belirtmişlerdir. Kütlece %20 oranında OLA ve PEG kullanıldığında PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı 58 °C'den sırasıyla 12°C ve 18°C 'ye düşmüştür. Bununla birlikte plastikleştirici kullanılmasıyla PLA'nın erime sıcaklığının 10-15°C azaldığı ifade edilmiştir. Plastikleştirilen örneklerde elastisite modülü azalırken kopmadan uzama değerlerinde %200'ün üzerinde artış tespit edilmiştir [13].

Nekhamanurak ve arkadaşları tarafından yapılan 2012 yılında yayınlanan bir çalışmada PEG ve tribütil sitrat ile plastikleştirilmiş PLA/kalsiyum karbonat nanokompozitlerinin ısıl ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Plastikleştirici türünden bağımsız olarak plastikleştirilmiş örneklerin kopmada uzama değerlerinde artış meydana gelmiştir.

Bununla birlikte, 20 phr PEG kullanıldığında nanokompozitlerin darbe dayanımının 1,6 kat ve 20 phr tribütil sitrat kullanıldığında ise 1,4 kat arttığı belirtilmiştir. Plastikleştirici ilavesinden sonra PLA/kalsiyum karbonat nanokompozitlerinin kırılma davranışı kırılgan bir halden sünek bir hale dönmüştür [208].

Paul ve arkadaşları %20 oranında PEG1000 kullanarak plastikleştirilmiş ve organo modifiye edilmiş ve edilmemiş kil içeren PLA nanokompozitlerini eriyik karıştırma yöntemi ile hazırlamış ve bu kompozitlerin ısıl ve morfolojik özelliklerini incelemişlerdir. Yazarlar, PEG1000'nin kil tabakaları arasına göç etmesinin çalışmada kullanılan montmorillonit-Na türü kilin yarı açılmış bir şekilde matris içinde dağılmasına neden olduğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte, TGA analiz sonuçları plastikleştirilmiş PLA'ya kil ilavesinin elde edilen kompozitlerin ısıl kararlılığını iyileştirmediğini göstermiştir [209].

Pluta ve arkadaşları farklı türde (Cloisite® 20A, Cloisite® 25A ve Cloisite® 30B) ve farklı miktarlarda montmorillonit ve eriyik karıştırma yöntemi ile ağırlıkça %20 oranında poli(etilen glikol) ile plastikleştirilmiş tabakalı silikat nanokompozitleri hazırlamışlardır. Yapılan çalışmada, katkı maddesi içeren ve içermeyen PLA nanokompozitlerinin özellikleri karşılaştırılmıştır. Bununla birlikte, 1 ve 4 yıl yaşlandırılan örneklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri yaşlandırılmamış örneklerle karşılaştırılmıştır. Özellikle Cloisite derişiminin artmasıyla birlikte PLA'nın molekül ağırlığının yaşlandırma işlemi sonrasında ve eriyik işleme sıcaklığının üzerinde azaldığı tespit edilmiştir. Bu durumun tam tersi ise PEG ile plastikleştirilen örneklerde gözlemlenmiştir. Yapı analiz çalışmaları ise plastikleştirilmiş PLA ve plastikleştirilmiş PLA nanokompozitlerinin yaşlanma süresi boyunca kararsız bir hal sergilediklerini ve deplastizasyonun gerçekleştiğini göstermiştir. Yaşlanma süresinin artmasıyla birlikte örnek yüzeyine göç eden plastikleştirici miktarı da artmıştır [210].

2.3. PLA ve PLA Esaslı Harmanların Kristalizasyon Kinetiği

PLA'nın kristallenme yeteneğinin düşük olması mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkileyen bir faktördür. Bu nedenle PLA'nın kristalizasyon yeteneğinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu bölümde PLA'nın kristallizasyonuna yönelik yapılan çalışmaların bir özeti verilmektedir.

Gümüş ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan bir çalışmada PEG ile plastikleştirilmiş ve plastikleştirilmemiş PLA/organokil nanokompozitleri hazırlanmış ve bu kompozitlerin kısa ve uzun dönem ısıl özellikleri, morfolojisi ve farklı kinetik

modeller kullanılarak izotermal olmayan kristalizasyon davranışı araştırılmıştır. Uzun dönemde plastikleştirilmiş PLA ve plastikleştirilmemiş PLA nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklığı ve soğuk kristalizasyon sıcaklığı artmış ancak erime sıcaklığı ve yüzde kristalinitesi değişmeden kalmıştır. Avrami temelli kristalizasyon kinetik çalışmaları örneklerin birincil kristallenmesinin iki boyutlu (2D) olduğunu ve kristal büyümesinin küresel difüzyon ile kontrol edildiğini göstermiştir. Bununla birlikte, Ozawa temelli kinetik analiz çalışmalarından ise elde edilen nanokompozitlerin izotermal olmayan kristalizasyon kinetik çalışmalarına uymadığı tespit edilmiştir. Birleştirilmiş Avrami ve Ozawa modeli sonuçlarının kristalizasyon yarılanma süresi ve Avrami analizinden elde edilen verilerle uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Çalışmada kullanılan organokilin plastikleştirilmiş PLA için bir çekirdeklenme ajanı gibi davranmadığı ise Dobreva ve Gutzow tarafından önerilen yöntemden elde edilmiştir. Örneklerin aktivasyon enerji değerleri ise Kissinger ve Takhor tarafından geliştirilen matematiksel modeller ile belirlenmiştir. Buradan elde edilen veriler de kilin bir çekirdeklenme ajanı gibi davranmadığını göstermiştir. Matris içinde yarı açılmış ya da delamine bir şekilde dağılmış olan kilin 1 yıl sonunda ki yaşlanma testinden sonra PLA'nın fiziksel yaşlanması, PEG'in yüzeye göç etmesi ve faz ayrılması sonucunda taktoid bir yapıda dağıldığı gözlenmiştir [155].

Hongbo ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada PLA'nın kristalizasyonu üzerine çekirdeklenme ajanlarının ve plastikleştiricilerin etkisi araştırılmıştır. Çalışmada çekirdeklenme ajanı olarak talk, sodyum stearat ve kalsiyum laktat kullanılmıştır. Plastikleştirici olarak ise asetil trietil sitrat ve poli(etilen glikol) kullanılmıştır. PLA zincir hareketliliği kütlece %10 üzerinde plastikleştirici kullanılmasıyla artmıştır. Kristalizasyon kinetik çalışmaları DSC analizi kullanılarak hem izotermal hem de izotermal olmayan şartlar altında gerçekleştirilmiştir. İzotermal veriler 80-120°C aralığında PLA'nın çekirdeklenmesi için talkın oldukça etkili olduğunu göstermiştir. İzotermal olmayan DSC çalışmalarında 10, 20, 40 ve 80°C/dakika soğutma hızları kullanılmıştır. İzotermal olmayan kristalizasyon çalışmaları yüksek soğutma hızlarında PLA'nın kristalinitesinin geliştirilebilmesi için çekirdeklenme ajanı ve plastikleştiricinin birlikte kullanılması gerektiğini göstermiştir. Bununla birlikte, çekirdeklenmiş ve/veya plastikleştirilmiş PLA örnekleri enjeksiyonla kalıplanmış ve kristalinite üzerine kalıplama sıcaklığının etkisi araştırılmıştır.

Düşük sıcaklıklarda (<40°C) kalıplanmış örnekler amorf bir yapıdayken yüksek kalıplama sıcaklıklarında (>60°C) çekirdeklenme ajanı ve plastikleştirci içeren örneklerin %40'ın üzerinde kristallendiği belirlenmiştir. Tüm şartlar için kritallenmiş PLA örnekleri modifiye edilmemiş PLA örnekleri ile kıyaslandığında daha yüksek ısıl direnç sergilemişlerdir [122].

Plastikleştirilmiş poli(L-laktid)'in kristalizasyonu ve yapısı hakkında bir başka çalışma Kulinski ve Piorkowska tarafından yapılmıştır. Plastikleştirici olarak molekül ağırlığı 400 g/mol ve 600 g/mol olan ve hidroksil son grupları içeren poli(etilen glikol) yanında molekül ağırlığı 550 g/mol ve 750 g/mol olan hidroksil ve metil son grupları içeren poli(etilen glikol)'ün monoetil eterleri kullanılmıştır. DSC analiz sonuçları, plastikleştirici son gruplarından bağımsız ancak plastikleştirici içeriğine bağlı olarak elde edilen kristalizasyon piklerinin saf PLA'ya kıyasla daraldığını ve düşük sıcaklıklara kaydığını göstermiştir. Saf ve plastikleştirilmiş PLA'nın ortalama sferulit boyutunu belirlemek için ışık saçılma yöntemi kullanılmıştır. Saf PLA'nın ortalama sferulit çapı 1,8 μm ve kristallendirilmiş PLA filmlerinin ise 1,5-2 μm elde edilmiştir. Ayrıca saf PLA için 103°C'deki sferulit büyüme hızının 0,46 μm/dak ve ve %5 PEG600 ve PEG750 içeren örneklerin ise sferulit büyüme hızlarının sırasıyla 1,2 ve 0,96 μm/dak olduğu belirtilmiştir. Sferulit büyüme hızının PEG içeriğinin artmasıyla birlikte arttığı ifade edilmiştir [111].

Lee ve Jeong kalay (II) oktoat [$Sn(Oct)_2$] katalizörü varlığında başlatıcı olarak 3-hidroksipropilheptaizobütil POSS kullanarak L-laktidin halka açılma polimerizasyonu ile polihedral oligomerik silseskuiokzan bağlı bir seri polilaktidler (POSS-PLAs) sentezlemişlerdir. Daha sonra elde edilen PLA-POSS hibritleri PLA homopolimeri ile çözeltide karıştırma yöntemiyle karıştırılmışlar ve PLA/POSS-PLA nanokompozitleri hazırlanmıştır. Eriyikten ani bir şekilde soğutulmuş olan PLA/POSS-PLA nanokompozitlerinin soğuktan kristalizasyon sıcaklıkları POSS içeriğinin artmasıyla birlikte daha düşük sıcaklıklara kaymıştır. Bununla birlikte, %0,5 oranında POSS-PLA kullanıldığında daha büyük bir kristalizasyon ekzotermik piki elde edilmiştir. Bu durum ise PLA matrisinde daha iyi dağılan POSS moleküllerinin çekirdeklenme etkisine ve böylece PLA'nın kristalizasyon hızının artmasına bağlanmıştır. Diğer taraftan, PLA/POSS-PLA nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklığı ise POSS-PLA içeriği ne olursa olsun değişmeden kalmıştır [200].

Lee ve Jeong'un bir başka çalışmasında ise montmorillonit ile modiye edilmiş POSS (POSS-MMT) ile güçlendirilmiş PLA nanokompozitlerinin kristalizasyon davranışı incelenmiştir. Kütlece %1-10 POSS-MMT içeren kompozitler eriyik karıştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. %3 oranında POSS-MMT içeren kompozitlerin eriyik kristalizasyon hızının saf PLA ile kıyaslandığında önemli derecede arttığı tespit edilmiştir. Avrami modeli temel alınarak yapılan izotermal kristalizasyon kinetiği çalışmaları PLA/POSS-MMT nanokompozitlerinin eriyik kristalizasyonunun heterojen çekirdeklenme ve üç boyutlu sferulit büyümesi ile gerçekleştiğini göstermiştir. POM analiz çalışmalarından PLA/POSS-MMT nanokompozitlerinin çekirdeklenme yoğunluğunun saf PLA'dan daha fazla olduğu gözlemlenmiştir [211].

Li ve arkadaşları farklı şartlarda tavlanmış PLLA'nın kristal yapısını ve erime davranışlarını analiz etmişlerdir. PLLA'nın kristalizasyonunu artırmak için fonksiyonlaştırılmış çok duvarlı karbon nanotüpler (f-MWCNTs) kullanılmıştır. PLLA'nın kristalizasyon derecesi tavlama zamanının ve tavlama sıcaklığının artırılmasıyla kısmen de olsa artırılmıştır. Düşük tavlama süresi ve tavlama sıcaklıklarında PLLA'nın soğuk kristalizasyonu önemli derecede iyileştirilmiştir. Tavlama işlemi esnasında hem saf PLA'da hem de PLLA/f-MWCNT nanokompozitlerinde sadece α formunda kristallerin oluştuğu belirlenmiştir. Kristalinitenin artması camsı geçiş sıcaklığının daha yüksek sıcaklıklara kaymasına neden olmuştur. f-MWCNT kısa sürede homojen ve küçük sferulitlerin oluşmasına neden olarak çekirdeklenme yoğunluğunu artırmış ve PLLA için heterojen bir çekirdeklenme ajanı gibi davranmıştır [145].

Miyata ve Masuko 1997 yılında yaptıkları çalışmalarında farklı molekül ağırlığına sahip PLLA filmlerinin kristalizasyon özelliklerini incelemişlerdir. İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları soğutma hızının azalmasıyla birlikte PLLA filmlerinin kristallenmesinin önemli derecede arttığını göstermiştir. Maksimum sferulit büyüme hızı 120°C'de elde edilmiştir. PLLA'nın molekül ağırlığının azalmasıyla birlikte kristalizasyon hızı artmıştır. Bununla birlikte, Avrami modelinden elde edilen Avrami sabiti n değeri ise yaklaşık olarak 4 elde edilmiştir [212].

PLA nanokompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği üzerine katkı maddelerinin etkisini inceleyen bir çalışma Papageorgiou ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Katkı maddesi olarak kütlece %2,5 sabit oranda karbon nanotüp, dumanlı silika ve montmorillonit kullanılmıştır. PLA'nın eriyikten izotermal olmayan kristalizasyonu esnasında kullanılan katkı maddelerinin çekirdeklenme aktivitesi çok

kısmi gerçekleşmiştir. Silika veya karbon nanotüp kullanıldığında kristalizasyon olayı daha yüksek sıcaklıklarda başlamış daha düşük aktivasyon enerjisi değerleri elde edilmiştir. Kullanılan katkı maddelerinin kısmi çekirdeklenme etkisi gösterdikleri Dobreva tarafından önerilen modelde de elde edilmiştir. Yazarlar çalışmalarında PLA'nın soğuk kristalizasyonunu da incelemişlerdir. Soğuk kristalizasyon ise düşük sıcaklıklarda gerçekleşmiş ve bu durum ise katkı maddelerinin çekirdeklenme ajanı gibi davranmalarına bağlanmıştır. Bu tür kristalizasyonda nihai kristallenmeyi engelleyen mükemmel yapıda olmayan kristaller tespit edilmiştir [213].

Saf PLA'nın ve trifenil fosfatla (TPP) plastikleştirilmiş PLA'nın sferulitik morfolojsisi ve büyüme hızı, kristal yapısı ve kristalizasyon kinetiği 2008 yılında Xiao ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. POM analiz çalışmaları 100-142°C aralığında yapılmıştır. PLA'nın sferulitik morfolojisi ve büyüme hızı kristalizasyon sıcaklığı ve TPP içeriğinden etkilenmiştir. Düşük sıcaklıklarda büyük ve kristal yapıda elde edilen sferulitler sıcaklığın artmasıyla birlikte düzensiz ve şekli bozulmuş bir yapıya dönüşmüşlerdir. Bununla birlikte, benzer değişiklikler düşük sıcaklıklarda TPP ilavesiyle birlikte elde edilmiştir. PLA'nın sferulit büyüme hızı da TPP içeriğine veya sıcaklığa bağlı bulunmuştur. Plastikleştirilmiş PLA'nın sferulit büyüme hızı değerleri saf PLA ile kıyaslandığında artmıştır. Düşük miktarlarda TPP ilavesinin sferulit büyüme hızını artırdığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, plastikleştirici ilavesi PLA'nın camsı geçiş sıcaklığını azaltırken kristalinite derecesini önemli derecede artırmıştır. Avrami sabiti n değeri ise plastikleştirici ilavesi ne olursa olsun değişmeden kalmıştır. Dolayısıyla plastikleştirici ilavesi PLA'nın kristalizasyon mekanizmasını etkilememiştir [214].

2.4. Tez Çalışmasının Özgünlüğü ve Literatüre Yapacağı Katkılar

Yukarıda önemli noktaları öne çıkartılarak bahsedilen PLA temelli nanokompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu konusunda yayınlanmış çalışmalar incelendiğinde aşağıdaki genel sonuçlara ulaşılmaktadır:

- Literatürde PLA'nın son grupları ile reaksiyon verme potansiyeli olan amin, epoksi veya hidroksil fonksiyonel gruplarına sahip POSS'ların kullanıldığı, reaktif POSS'ların reaktif olmayan POSS ile karşılaştırıldığı sistematik bir yayına rastlanmamıştır. Bu doktora tez çalışmasında reaktif ve reaktif olmayan POSS'ların plastikleştirilmiş veya plastikleştirilmemiş PLA'nın mekanik, termal, morfolojik, termomekanik özellikleri, enzimatik bozunma sürecine etkisi ve kristalizasyon davranışına olan etkileri incelenmiştir.

- Literatürde plastikleştirilmiş PLA/POSS nanokompozitleriyle ilgili yayınlanmış bir çalışmaya rastlanmamaktadır. Oysa PLA endüstriyel uygulamaların çok büyük bir kısmında tokluğunun arttırılması amacıyla plastikleştirilerek kullanılmakta, bu esnada da mekanik özelliklerini belli ölçüde yitirmektedir. Bu doktora tez çalışmasında ilk defa, plastikleştirilmiş PLA'nın plastikleştirme ile kaybedilen özelliklerinin geri kazanılması amacıyla farklı POSS'lar ile takviye edilmiştir.

- Nanokompozitlerde karıştırma koşulları nanoparçacık dağılımını etkilediğinden özellikleri de belirleyen önemli bir faktör olduğu bilinmektedir. Ancak literatürde rapor edilen PLA/POSS esaslı nanokompozitleri konu alan çalışmaların hiçbirinde karıştırma koşullarının etkileri incelenmemiştir. Bu tez çalışmasında PLA/POSS ve plastikleştirilmiş PLA/POSS nanokompozitlerinin mekanik, termal ve morfolojik özelliklerine eriyik harmanlama süreç koşullarının (vida hızı ve alıkonma süresi) etkileri derinlemesine ele alınmıştır.

- Literatürde yayınlanan çalışmaların büyük bir kısmında çözeltiden dökme tekniği kullanılmıştır. Bu teknik laboratuvar ortamında oldukça kullanışlı bir teknik olsa da endüstriyel olarak uygulanabilirliği çok sınırlıdır. Endüstriyel olarak kullanılan eriyik harmanlama (melt-compounding) tekniğinin uygulandığı PLA/POSS temelli bir çalışmada ise kapalı bir mikser ile karışımlar hazırlanmıştır ki endüstride genellikle çift vidalı ekstrüderler kullanılmaktadır. Bu açıdan literatürde bu konuda bir boşluk vardır. Bu tez çalışmasında literatürdeki bu boşluk, PLA/POSS ve plastikleştirilmiş PLA/POSS nanokompozitlerinin eriyik harmanlama tekniği ile üretilmesiyle doldurulmuştur.

- Literatüde farklı plastikleştiriciler ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının uzun ve kısa dönem ısıl ve mekanik özelliklerini inceleyen hiçbir yayın bulunmamaktadır. Bu doktora tez çalışması ile birlikte ilk defa farklı molekül ağırlığına sahip plastikleştiriciler ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının kısa ve uzun dönem özellikleri incelenmiştir. Bununla birlikte kullanılan plastikleştiricilerin yükleme oranlarının PLA'nın kısa ve uzun dönem mekanik ve ısıl özelliklerine etkisi de detaylıca araştırılmıştır.

- Literatürde de ifade edildiği gibi POSS varlığında plastikleştirilmiş veya plastikleştirilmemiş PLA'nın kristalizasyon kinetiği etkilenmektedir. Bu etki POSS türüne ve POSS yüzdesine göre değişmektedir. Literatürde bu etkilerin incelenmesi amacıyla izotermal kristalizasyon kinetiği çalışmaları yapılmıştır. Ancak ekstrüzyon, enjeksiyonlu kalıplama ve film şişirme gibi birçok endüstriyel polimer işleme süreçleri izotermal olmayan koşullarda meydana gelmektedir. Bu sebeple elde edilen kristalizasyon kinetiği parametreleri endüstriyel süreçlerle üretilecek PLA, plastikleştirilmiş PLA ve PLA/POSS nanokompozitlerinin özelliklerini yansıtmayacaktır. Literatürde yer bulmayan izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışması bu tez çalışması kapsamında POSS türü ve yükleme oranının fonksiyonu olarak ele alınmıştır.

- Literatürde farklı katkı maddeleri ile takviye edilmiş PLA nanokompozitlerinin kristalizasyon kinetiği çalışmaları mevcut olsada bu katkı maddelerinin PLA'nın kristalizasyon hızına nasıl etki ettiğine dair bir mekanizma anlatılmamıştır. Bu tez çalışması kapsamında ilk defa PLA'nın kristalizasyon kinetiği ile PLA ve POSS tenecikleri ve PLA/PEG ve POSS taneciklerinin ara yüzey etkileşimi arasında bir korelasyon tanımlanmıştır. PLA, PLA/PEG ve POSS türleri arasındaki ara yüzey etkileşiminin plastikleştirilmiş ve plastikleştirilmemiş PLA'nın kristalizasyon hızına etkisi tespit edilmiştir.

Bu doktora tez çalışmasında, literatürdeki çalışmalardan farklı olarak ilk defa PEG ile plastikleştirilmiş veya plastikleştirilmemiş PLA/POSS nanokompozitleri eriyik harmanlama tekniğiyle üretilmiş, mekanik, termal ve morfolojik özellikleri ve enzimatik bozunma süreci incelenmiş, izotermal olmayan kristalizasyon davranışı ve kristalizasyon kinetiği araştırılmıştır. Bununla birlikte, plastikleştirilmiş ve plastikleştirilmemiş PLA ve POSS arayüzey etkileşiminin PLA ve PLA/PEG'in kristalizasyon kinetiğine etkisi incelenmiştir. Deneysel parametre olarak PLA'nın zincir sonu grupları ile reaksiyona girebilecek farklı fonksiyonel gruplar içeren ve

PLA ile uyumlu 3 farklı POSS türü ve reaktif grup içermeyen 1 POSS türü, bu POSS'ların yükleme oranları ve eriyik harmanlama süreç koşulları (vida hızı ve alıkonma süresi) ele alınmıştır. Bu çalışmalara ilaveten farklı molekül ağırlığı ve yükleme oranına sahip PEG ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının uzun ve kısa dönem ısıl ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Yapılan bu çalışmaların sonucunda mekanik özellikleri (başta peklik olmak üzere çekme mukavemeti ve darbe mukavemeti) plastikleştirilmiş PLA'dan daha üstün olan yeni nesil biyobozunur polimerik nanokompozitlerin üretilmesinin yanı sıra, POSS türü, yükleme oranı ve eriyik harmanlama süreç koşullarının da üretilecek nanokompozitlerin özellikleri üzerine etkileri derinlemesine anlaşılmıştır. Bunun yanı sıra POSS türü ve yükleme oranının PLA'nın izotermal olmayan kristalizasyon davranışı üzerine etkileri de detaylıca irdelenmiştir. Ayrıca PLA/POSS ve PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği ve mekanik yapışma arasındaki ilişki belirlenmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

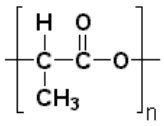
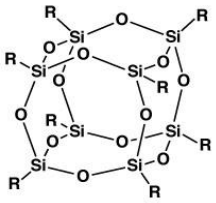
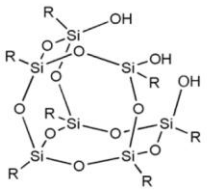
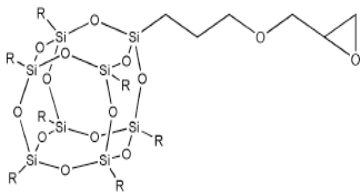
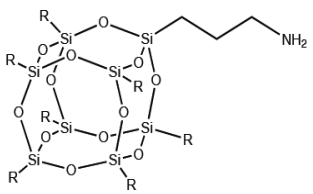
3.1. Malzemeler

Doktora tez çalışması kapsamında kullanılan malzemeler Tablo 3.1'de gösterilmektedir.

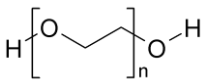
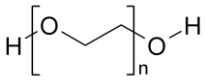
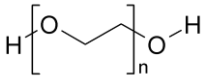
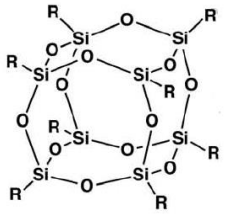
POSS türleri seçilirken PLA ile uyumluluk esas alınmıştır. Tablo 3.1'de gösterilen 4 POSS türü de, PLA gibi kloroform ve THF'de çözünmektedir. Ortak çözücülerinin olması sebebiyle PLA ile uyumlu olacakları öngörülmektedir. Ayrıca yine POSS'ların çözünürlüğünü belirleyen –R grupları (i-bütil) da POSS türleri için aynı seçilmiştir. Böylelikle bu dört tür POSS ile PLA arasında uyumluluk bakımından farklılık beklenmemektedir. Bunun dışında POSS'un fonksiyonel grupları seçilirken PLA'nın zincir sonu grupları ile kovalent olarak bağlanabilecek hidroksil, epoksi ve amin içeren türler olmasına dikkat edilmiştir. Böylelikle eriyik harmanlama esnasında PLA matris ile kovalent olarak bağlanarak PLA/POSS ara yüzeyinin sağlam olması sağlanabilir ki bu üstün mekanik ve termal özellikler elde edebilme açısında son derece önemlidir. Ayrıca reaktif grup içermeyen POSS (oktaizobütil-POSS) da yapısal olarak diğer POSS türleri ile benzerdir. Bu sayede reaktif grubun yaratacağı fark açık olarak izlenebilecektir. Çalışmada plastikleştirici olarak ağırlıkça %10 oranında PEG (MW_{ort}: 8000 g/mol) kullanılmıştır. PEG yüksek yükleme oranlarında (örneğin %20) kullanıldığında saf PLA'nın akma dayanımı ve elastisite modülünde sırasıyla yaklaşık olarak %48 ve %78 oranında azalma meydana geldiği için ağırlıkça %10 oranında PEG kullanılmasına karar verilmiştir. Bununla birlikte düşük molekül ağırlıklı PEG'in polimer yüzeyine göç etmesi ve yüksek molekül ağırlıklı PEG'lerin ise faz ayrılmasına neden olmasından dolayı bu çalışmada ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı 8000 g/mol olan PEG kullanılmıştır. POSS türlerinin yükleme oranı olarak 4 farklı yükleme oranı (%1, 3, 7 ve 10) kullanılmıştır. Bunlara ilaveten, farklı plastikleştiricilerin PLA'nın kısa ve uzun dönem ısıl ve mekanik özelliklerine olan etkilerini incelemek amacıyla 3 farklı molekül ağırlığında PEG kullanılmıştır. Kullanılan PEG'lerin molekül ağırlıkları 400, 8000 ve 35000 g/mol'dür. Ayrıca, yan dallarında 400 g/mol ağırlığında PEG fonksiyonel grubu içeren bir plastikleştirici daha kullanılarak PLA'nın kısa ve uzun dönem özelliklerine olan etkisi özellikle PEG-400 ile karşılaştırılarak araştırılmıştır.

Kullanılan plastikleştiricilerin PLA içindeki miktarları ise kütlece %5, 10, 15 ve 20 oranında olacak şekilde belirlenmiştir.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

Malzeme	**Ticari Adı ve Firma**	**Kimyasal Yapısı**	**Özellikleri**
PLA	PLA 2002D, Natureplast	 Poli(laktik asit)	Ekstrüzyon ve film uygulamaları için saydam film T_m: 60-65°C Yoğunluk: 1,24 g/cm^3 MFI: 5-7 g/10dk (190°C, 2,16 kg) M_n: ~ 200000
Oktaizobütil-POSS (O-POSS)	Hybrid Plastics, Inc. USA	 R = *i*-butyl	FW: 873,60 g/mol Çözündüğü Solventler: THF, hekzan ve kloroform Görünüm: Beyaz toz
Trisilanolizobütil-POSS (T-POSS)		 R = *i*-butyl	FW: 791,42 g/mol Çözündüğü Solventler: THF ve Kloroform Görünüm: Beyaz toz
Glisidilizobütil-POSS (G-POSS)		 R=*i*-butyl	FW: 931,61 g/mol Çözündüğü Solventler: THF ve Kloroform Görünüm: Beyaz toz
Aminopropilizobütil-POSS (A-POSS)		 R = *i*-butyl	FW: 874,58 g/mol Çözündüğü Solventler: THF ve Kloroform Görünüm: Beyaz toz

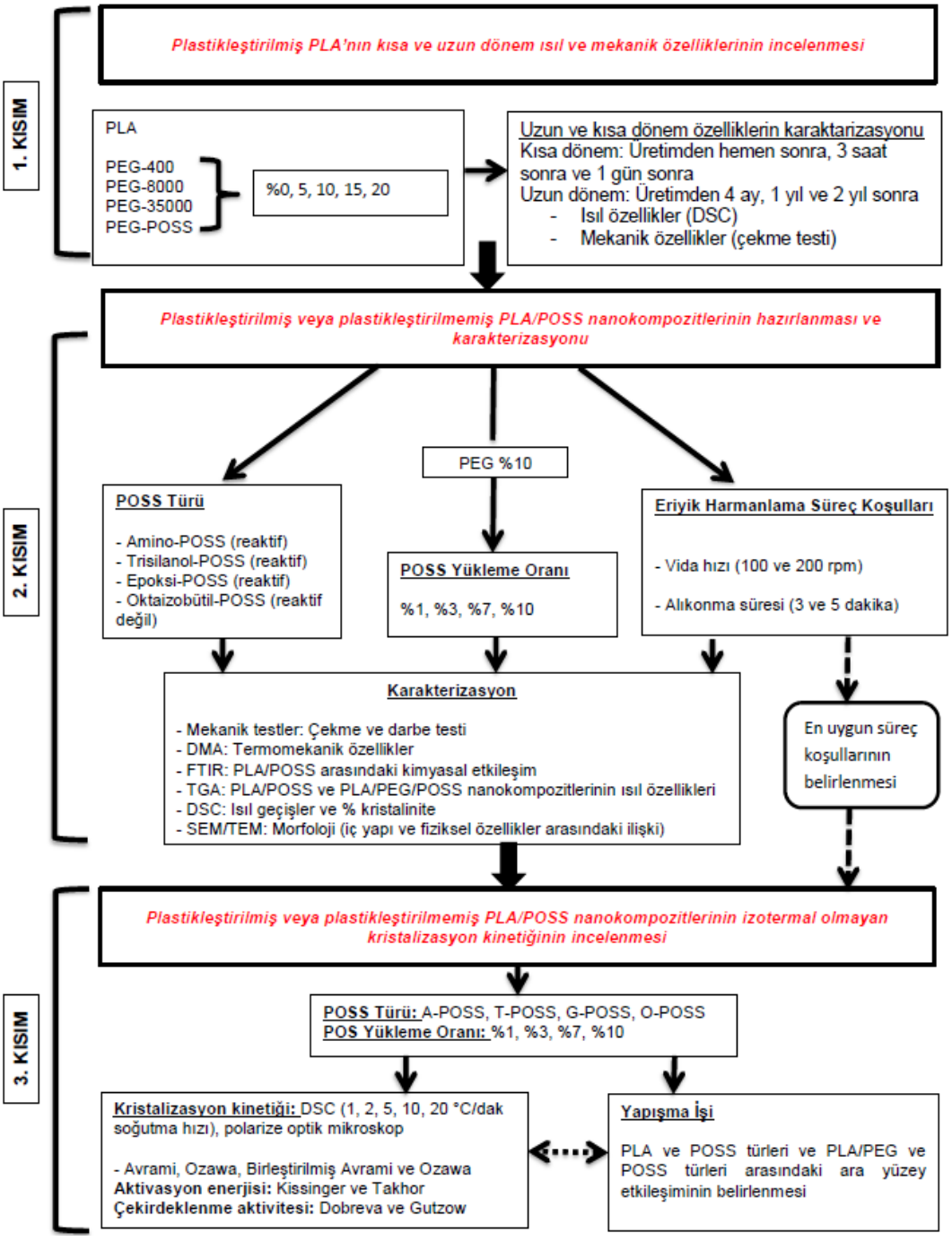
Tablo 3.1.(Devam) Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

Malzeme	Ticari Adı ve Firma	Kimyasal Yapısı	Özellikleri
PEG-400	Merck	Poli(etilen glikol) 	M_n: ~ 400 T_m: 4-8°C n: 9
PEG-8000	Aldrich	Poli(etilen glikol) 	M_n: ~ 8000 T_m: 62°C n: 182
PEG-35000		Poli(etilen glikol) 	M_n: ~ 8000 T_m: 60-65°C n: 795
PEG-POSS	Hybrid Plastics, Inc. USA	 R = $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_mOCH_3$, m = ~13.3	Çözündüğü Solventler: Su ve alkol Görünüm: Şeffaf sıvı

3.2. Yöntem

Doktora tez çalışması temel olarak üç kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda farklı molekül ağırlığında ve yükleme oranında plastikleştiriciler (PEG'ler ve PEG-POSS) kullanılarak bu plastikleştiricilerin PLA'nın kısa ve uzun dönem ısıl ve mekanik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Birinci kısımdan elde edilen verilere göre ikinci kısımda kullanılacak olan plastikleştirici belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında, belirlenen POSS türleri ve yükleme oranları ve eriyik harmanlama süreç koşullarına göre PLA/POSS ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu nanokompozitlerin mekanik özellikleri çekme ve darbe testleriyle, PLA ve POSS arasındaki etkileşimler FTIR ile, termomekanik özellikleri DMA ile, ısıl özellikleri TGA ile, yanmazlık özellikleri UL-94 testi ile, ısıl geçişler ve %-kristalinite DSC ile ve iç yapı ve fiziksel özellikler arasındaki ilişkiler ise SEM ve TEM analizleri ile belirlenmiştir. Daha sonra, elde edilen test sonuçlarına göre hazırlanan tüm nanokompozit malzemeler için en iyi süreç koşulları belirlenmiştir. Bu kısımda aynı zamanda POSS türlerinin PLA ve PLA/PEG'in enzimatik bozunmasına olan etkisi de araştırılmıştır. Çalışmanın üçüncü ve son kısmında ise en iyi süreç koşullarında üretilen PLA/POSS ve PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin izotermal olmayan

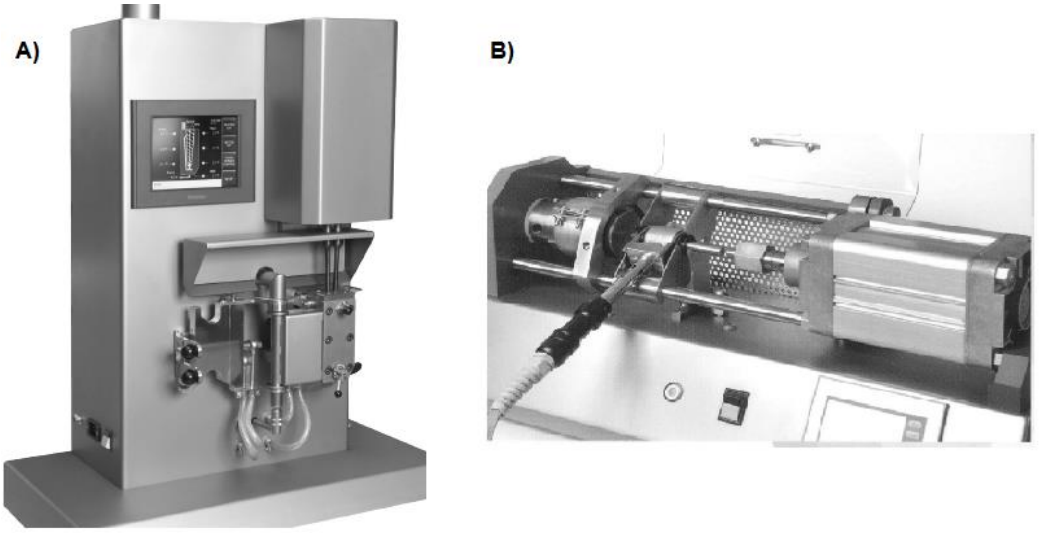
kristalizasyon kinetiği çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Avrami, Ozawa, birleştirilmiş Avrami ve Ozawa, Kissinger, Takhor ve Dobreva ve Gutzow modelleri baz alınmıştır. Ayrıca, izotermal olmayan kinetik çalışmalarının yanısıra eriyikten izotermal olmayan kristalizasyon morfolojisi sıcak tablalı polarize optik mikroskop (hot stage-POM) ile çalışılmıştır. Bununla birlikte kristalizasyon kinetiği ve yapışma dayanımı arasındaki ilişki de bu kısımda belirlenmiştir. Doktora tez çalışmasında yapılan çalışmaların kapsamlı bir gösterimi Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Tez çalışmasında yapılan çalışmaların şematik olarak gösterimi

3.2.1. Harmanlama ve enjeksiyonlu kalıplama ile örnek hazırlama

PLA/POSS ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri 15 ml hacimli ve çift vidalı bir Xplore marka mikro harmanlayıcı cihazı ile harmanlandıktan sonra hemen 12 ml Xplore marka mikro kalıplama cihazı ile standart test örnekleri haline getirilmiştir. (Şekil 3.2 A-B). Harmanlama işleminden önce PLA etüvde 50°C'de 12 saat boyunca vakum altında kurutulmuştur.



Şekil 3.2. Tez çalışmasında kullanılan A) mikro harmanlama cihazı, B) mikro kalıplama cihazı

Karıştırma işlemi esnasında termo-oksidatif bozunmayı en aza indirmek için kovan argon gazı ile süpürülmüştür. Mikro-harmanlama işleminden hemen sonra eriyik haldeki karışım mikro kalıplama cihazının transfer silindiri yardımıyla alınarak ISO 527 ve ISO 180'e uygun olarak kalıplanmıştır.

Tablo 3.2'de çalışmanın birinci kısmı için hazırlanan karışımların bir listesi görülmektedir. Karışımlar 100 rpm vida hızı, 3 dakika alıkonma süresi ve 180°C ektrüzyon şartlarında harmanlanmıştır. 10 bar enjeksiyon basınıcında ise kalıplanmışlardır. Tablo 3.3'de ise çalışmanın ikinci ve üçüncü kısmı için hazırlanan karışımlar gösterilmektedir. Hazırlanan nanokompozitler POSS türü ve yükleme oranına göre isimlendirilmiştir. Örneğin PLA/PEG/A-POSS1'de kütlece %1 oranında aminopropilizobütil-POSS (A-POSS) bulunmaktadır. Harmanlama şartları 100 rpm ve 200 rpm vida hızı ve 3 dakika ve 5 dakika alıkonma süresi şeklindedir. Kovan sıcaklığı ise 180°C'dir. Enjeksiyon kalıplama makinesinin eriyik sıcaklığı ve kalıp sıcaklığı sırasıyla 180°C ve 25°C'dir. Enjeksiyon basıncı ise 10 bardır.

Tablo 3.2. Plastikleştirici içeren PLA karışımları ve isimlendirme

PLA (%w)	PEG-400 (%w)	PEG-8000 (%w)	PEG-35000 (%w)	PEG-POSS (%w)	İSİMLENDİRME
100	-	-	-	-	PLA
95	5	-	-	-	PLA/% 5PEG 400
90	10	-	-	-	PLA/% 10PEG 400
85	15	-	-	-	PLA/% 15PEG 400
80	20	-	-	-	PLA/% 20PEG 400
95	-	5	-	-	PLA/% 5PEG 8000
90	-	10	-	-	PLA/% 10PEG 8000
85	-	15	-	-	PLA/% 15PEG 8000
80	-	20	-	-	PLA/% 20PEG 8000
95	-	-	5	-	PLA/% 5PEG 35000
90	-	-	10	-	PLA/% 10PEG 35000
85	-	-	15	-	PLA/% 15PEG 35000
80	-	-	20	-	PLA/% 20PEG 35000
95	-	-	-	5	PLA/% 5PEG POSS
90	-	-	-	10	PLA/% 10PEG POSS
85	-	-	-	15	PLA/% 15PEG POSS
80	-	-	-	20	PLA/% 20PEG POSS

Tablo 3.3. Hazırlanan karışımlar ve isimlendirme

PLA (%w)	PEG (%w)	Aminopropilizobütil POSS (A-POSS) (%w)	Trisilanolizobütil POSS (T-POSS) (%w)	Glisidilizobütil POSS (G-POSS) (% w)	Oktaizobütil POSS (O-POSS) (%w)	İSİMLENDİRME
100	-	-	-	-	-	PLA
90	10	-	-	-	-	PLA/PEG
89	10	1	-	-	-	PLA/PEG/A-POSS1
87	10	3	-	-	-	PLA/PEG/A-POSS3
83	10	7	-	-	-	PLA/PEG/A-POSS7
80	10	10	-	-	-	PLA/PEG/A-POSS10
89	10	-	1	-	-	PLA/PEG/T-POSS1
87	10	-	3	-	-	PLA/PEG/T-POSS3
83	10	-	7	-	-	PLA/PEG/T-POSS7
80	10	-	10	-	-	PLA/PEG/T-POSS10
89	10	-	-	1	-	PLA/PEG/G-POSS1
87	10	-	-	3	-	PLA/PEG/G-POSS3
83	10	-	-	7	-	PLA/PEG/G-POSS7
80	10	-	-	10	-	PLA/PEG/G-POSS10
89	10	-	-	-	1	PLA/PEG/O-POSS1
87	10	-	-	-	3	PLA/PEG/O-POSS3
83	10	-	-	-	7	PLA/PEG/O-POSS7
80	10	-	-	-	10	PLA/PEG/O-POSS10
99	-	1	-	-	-	PLA/A-POSS1
97	-	3	-	-	-	PLA/A-POSS3
93	-	7	-	-	-	PLA/A-POSS7
90	-	10	-	-	-	PLA/A-POSS10
99	-	-	1	-	-	PLA/T-POSS1
97	-	-	3	-	-	PLA/T-POSS3
93	-	-	7	-	-	PLA/T-POSS7
90	-	-	10	-	-	PLA/T-POSS10
99	-	-	-	1	-	PLA/G-POSS1
97	-	-	-	3	-	PLA/G-POSS3
93	-	-	-	7	-	PLA/G-POSS7
90	-	-	-	10	-	PLA/G-POSS10
99	-	-	-	-	1	PLA/O-POSS1
97	-	-	-	-	3	PLA/O-POSS3
93	-	-	-	-	7	PLA/O-POSS7
90	-	-	-	-	10	PLA/O-POSS10

3.2.2. Karakterizasyon

3.2.2.1. Dikey kuvvet ölçümleri

Bu çalışmada dikey kuvvet ölçümleri kompozisyonun bir fonksiyonu olarak proses edilen materyallerin eriyik vizkozitelerini karşılaştırmak için yapılmıştır. Dikey kuvvet verileri besleme yapıldıktan sonraki her dakika için kaydedilmiştir. Dikey kuvvet ölçümleri ile ilgili detaylı bilgi bölüm 1.4.2.1'de verilmişitir.

3.2.2.2. Çekme testi

PLA, PLA/POSS ve PLA/PEG/POSS nanokompozitlerin çekme testleri ISO 527 standardına uygun olarak 25 mm/dak çekme hızında ve oda sıcaklığında Instron (Model 3345) çekme test cihazı ile yapılmıştır. Çekme testi sonrasında her bir kompozit malzeme için elde edilen gerilme-gerinim grafiğinden test örneklerine ait akma dayanımı, elastisite modülü ve kopmada uzama değerleri belirlenmiştir.

3.2.2.3. Izod darbe testleri

Izod darbe testleri ISO 180 standardına göre, oda sıcaklığında ZWICK/ROELL marka darbe test cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Test edilecek numunenin genişliği ve kalınlığı ölçüldükten sonra her bir örneğe 2 mm'lik V- şekilli çentik açılmıştır. Çentik açılan malzemeler darbe makinesinin alt sıkıştırma bölümüne sıkıştırıldıktan sonra sarkaç belirli bir yükseklikten ilk hızsız olarak bırakılmıştır. Numune kırıldıktan sonra, sarkacın çıktığı yükseklik değeri ölçülmüş ve numuneyi kırmak için gerekli olan enerji miktarı hesaplanmıştır.

3.2.2.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

PLA, PLA/POSS ve PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin ve farklı molekül ağırlıkta PEG'ler ve PEG-POSS ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının kısa ve uzun dönem ısıl özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC, Mettler Toledo DSC-1 Star Model) kullanılarak yapılmıştır. DSC analizleri, N_2 gazı altında, 10°C/dak hızla, örneklerinin 25°C'den 190°C'ye ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Örneklerin %-kristalinite ($\%X_C$) değerleri Eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır [10];

$$\%X_C = 100x\left(\frac{\Delta H_m - \Delta H_C}{\Delta H_m^* \varphi}\right) \quad (3.1)$$

Burada ΔH_m erime entalpisini (J/g), ΔH_c kristalizasyon entalpisini (J/g), ΔH_m^* %100 kristalin PLA'nın erime enatalpisini (93 J/g) [215] ve φ ise polimerin kompozitteki kütle fraksiyonunu göstermektedir.

Eşitlik (3.2)'de gösterildiği gibi, DSC analizinden elde edilen soğuk kristalizasyon pik sıcaklığı (T_{cc}) ve soğuk kristalizasyon başlangıç sıcaklığı ($T_{cc,onset}$) arasındaki fark ise kompozitlerin kristalizasyon hızlarının göreceli olarak karşılaştırılması amacıyla kullanılmıştır [160].

$$\text{Çekirdeklenme hızı} \equiv T_{cc} - T_{cc,onset} \quad (3.2)$$

3.2.2.5. Termal gravimetrik analiz (TGA)

PLA, PLA/POSS ve PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin termal kararlılıklarını belirlemek için TA Q50 model termal gravimetri analiz (TGA) cihazı ile termal gravimetri analizi yapılmıştır. Örnekler azot gazı altında 20°C/dak ısıtma hızıyla 25°C'den 600°C'ye kadar ısıtılarak test edilmiştir. TGA analizi sonrası test edilen örneklerin sırasıyla %5 ve %10 kütle kaybındaki bozunma sıcaklıkları ve maksimum bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir.

3.2.2.6. Yanmazlık testi (UL-94)

Örneklerin UL-94 testleri ASTM D3801 standartına göre yapılmıştır. Bu amaçla 130 x 13 x 3,25 mm^3 boyutunda test örnekleri hazırlanmıştır. V0 en iyi V2 ise en kötü deney sonuçlarını göstermektedir.

3.2.2.7. Dinamik mekanik analiz (DMA)

PLA, PLA/POSS ve PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin viskoelastik özelliklerinin belirlenmesi için dinamik mekanik analiz (DMA) testleri 01dB-Metravib marka DMA50 model DMA cihazı ile yapılmıştır. DMA testleri 1 Hz sabit frekansta 3°C/dak ısıtma hızıyla örneklerin 0°C'den 100°C'ye ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.8. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi analizleri (FTIR), Perkin Elmer Spectrum 100 model bir infrared spektroskopisi ile yapılmıştır. Örneklerin 650-4000 cm^{-1} arasında taranmasıyla elde edilen spektrumlardan PLA ve POSS arasındaki kimyasal etkileşimler belirlenmiştir.

3.2.2.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

PLA, PLA/POSS ve PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin morfolojileri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerin darbe testi ile elde edilen kırılma yüzeyleri JEOL JSM 6060 model SEM cihazı ile incelenmiştir. Analizden önce örnekler altın ile kaplanmıştır.

3.2.2.10. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

İlk olarak belirlenen nanokompozitler Leica EM FC 6 model ultramikrotom ile yaklaşık 100 nm kalınlığında parçalar halinde kesilmiştir. Kesilen örnekler 400-mesh'lik bakır bir gride alındıktan sonra JEOL 2100 model yüksek çözünürlüklü bir geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak analiz edilmiştir.

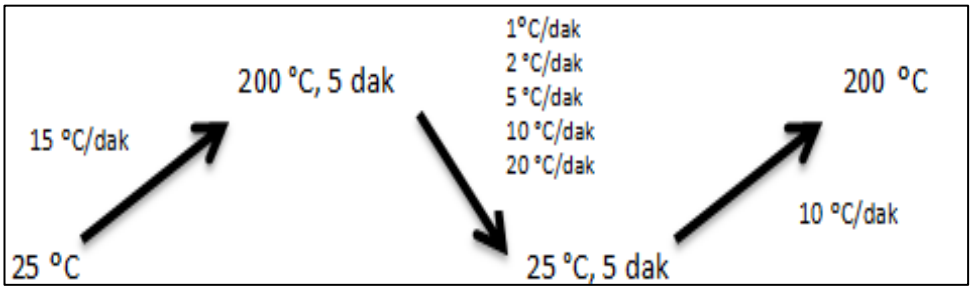
3.2.2.11. Enzimatik bozunma testleri

Enzimatik bozunma testleri için 20 X 20 X 0,5 mm ebadında PLA, PLA/PEG ve kütlece %1 ve %7 oranında POSS içeren PLA/POSS ve PLA/PEG/POSS içeren örnekler hazırlanmıştır. Bu örnekler 48 saat süreyle vakum altında 60°C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan örneklerin ağırlıkları ölçüldükten sonra 10 ml'lik şişeler içindeki tris-HCl (pH=8,5) tampon çözeltisine konulmuştur. Bu çözelti içerisine daha sonra 0,7 gram proteinaz K (novozymes Savinase) ve 2,12 gram 2-amin-2-(hidroksimetil)-1,3 propandiol (trizma base) ilave edilmiştir. İnkübasyon, 37°C sıcaklıkta sürekli karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Tris-HCl çözeltisi ve enzim 24 saatte bir tazelenmiştir. Belirlenen süreler sonunda örnekler çözelti içinden alınarak saf su ile temizlenmiş ve 48 saat vakum altında 60°C sıcaklıkta kurutulmuştur. Ardından örnekler tartılarak kütle kayıpları tespit edildikten sonra tekrar çözeltiye alınmıştır. Bu işlem her bir örnek için en az üç kere tekrarlanmış ve ortalama değerler elde edilmiştir.

3.2.2.12. İzotermal Olmayan Kristalizasyon Kinetiği Çalışmaları

En uygun süreç koşullarında üretilmiş olan PLA, PLA/POSS, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon davranışı çalışmaları için enjeksiyonlu kalıplama ile üretilen örneklerden elde edilmiş yaklaşık 10 mg kadar örnek DSC ile analiz edilmiştir. DSC'de izlenen yol Şekil 3.3'de şematik olarak gösterilmektedir. Örnekler öncelikle oda sıcaklığından 200°C'ye 15°C/dak hızla ısıtılmıştır. Daha sonra termal geçmişin ortadan kaldırılması amacıyla örnekler bu sıcaklıkta 5 dakika boyunca inert atmosferde tutulmuştur. Ardından 1, 2, 5, 10 ve

20°C/dak hızla oda sıcaklığına soğutularak kristallendirilmişlerdir. İkinci ısıtmada bu örnekler 10°C/dak hızla tekrar ısıtılmışlardır. Farklı soğutma hızları ile kristallendirilmiş örneklerin ısıtılması ile elde edilen ikinci ısıtma termogramlarından relatif kristalinite elde edilmiştir. Relatif kristalinite ve kristallenme süresi eğrilerinden kristalizasyon yarılama zamanı ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır. Kristalizasyon yarılanma süresi, PLA, plastikleştirilmiş PLA ve bunların farklı tür ve oranda POSS içeren nanokompozitlerinin kristalizasyon hızlarının karşılaştırılması konusunda bilgi vermektedir. Bununla birlikte DSC analizi ile elde edilen verilerden Avrami, Ozawa, birleştirilmiş Avrami ve Ozawa kinetik modelleri çalışılmıştır. Örneklerin aktivasyon enerjileri Kissinger ve Takhor matematiksel modelleri ile ve çekirdekleme aktiviteleri ise Dobreva ve Gutzow modeli kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 3.3. İzotermal olmayan kristalizsyon kinetiği çalışmalarında DSC analizlerinde izlenen yöntem

3.2.2.13. Temas açısı ölçümü ve yüzey enerji analizi

Örneklerin temas açısı ölçümleri Attension Theta Lite model bir temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Liftshitz-van der Waals etkileşimleri için gösterge sıvısı olarak bromonaftalin, asit-baz komponentinin belirlenmesi için etilen glikol ve deiyonize su ikilisi kullanılmıştır. Ortalama temas açısı değerlerini elde etmek için her bir örnekten 10 adet üretilip ölçüm tekrarlanmıştır. PLA ve PLA/PEG sübstratların hazırlanması amacıyla çekme çubuklarının uç kısımlarından 1 x 1 cm ebadında örnekler kesilmiştir. POSS sübstratların hazırlanması amacıyla toz halindeki örnekler 25 mm çapında 5 mm yüksekliğindeki disk şekilli kalıpların içerisinde oda sıcaklığında 150 MPa basınç ile sıkıştırılarak hazırlanmıştır. Ortalama temas açıları belirlendiktan sonra Bölüm 4.5'de bahsedilen matematiksel yaklaşımlar kullanılarak örneklerin yüzey enerji ve yapışma işi değerleri belirlenmiştir.

3.2.2.14. Polarize optik mikroskop (POM) çalışmaları

PLA, PLA/POSS, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinden ince filmler elde edebilmek amacıyla 180°C'de 3 dakika boyunca preslenen örnekler oda sıcaklığına soğutulmuştur. Bu filmlerde kristal gelişim morfolojisinin incelenmesi amacıyla Nikon LV100 POL marka polarize optik mikroskopa (POM) bağlı Linkam THMS 600 marka ısıtma tablası kullanılmıştır. Örneklerin kristallenme davranışları örneklerin 190°C'ye kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilmesinden sonra 1°C/dak soğutma hızıyla 90°C'ye kadar soğutulmasıyla gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında elde edilen deneysel sonuçlar üç başlık altında toplanmıştır. İlk kısımda farklı molekül ağırlığında PEG'ler ile ve PEG-POSS ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının kısa ve uzun dönem ısıl ve mekanik analiz test sonuçları tartışılmıştır. İkinci kısımda ise ekstrüzyon koşullarının (vida hızı ve alıkonma süresi) PLA/POSS ve PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin morfolojik, ısıl, mekanik ve morfolojik özellikleri üzerine etkisi derinlemesine tartışılmıştır. Bununla birlikte bu kısımda PLA-POSS ve PLA/PEG-POSS arasındaki kimyasal etkileşimler ve POSS türlerinin PLA ve PLA/PEG karışımının enzimatik bozunma sürecine etkisi tartışılmıştır. Tez çalışmanın üçüncü ve son kısmında ise PLA/POSS ve PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği incelenmiştir. Bu kısımda ayrıca, nanokompozitlerin sferulitik morofolojileri POM ile incelenmiştir. PLA-POSS ve PLA/PEG-POSS sistemleri arasındaki termodinamik yapışma belirlendikten sonra kinetik modellerle ara yüzey yapışması arasındaki korelasyonlar belirlenmiştir.

4.1. Plastikleştirilmiş PLA Karışımlarının Kısa ve Uzun Dönem Isıl ve Mekanik Özellikleri

Tez çalışmasının Giriş bölümünde daha önceden bahsedildiği gibi PLA'nın kırılgan bir yapı sergilemesi özellikle ambalaj sektöründe kullanımını kısıtlamaktadır. PLA'dan daha esnek yapıda malzemeler elde etmek için plastikleştiricilerden faydalanılmaktadır [10]. PLA'nın plastikleştirilmesinde sıklıkla biyobozunur bir polimer olan poli(etilen glikol) (PEG) kullanılmaktadır [10-18]. PEG, PLA ile uyumludur ve karışabilir özelliktedir. PEG'in karışabilirliği moleküler ağırlığındaki artış ile azalmaktadır. Bu sebeple plastikleştirme etkinliği de etkilenmektedir. Bununla birlikte, plastikleştirme işleminin en büyük dezavantajı zamanla plastikleştiricinin polimer yüzeyine göç etmesidir [216]. Bu durum ise hem performans özelliklerinin zamanla değişmesine hem de plastikleştiricilerin özellikle ambalaj uygulamalarında paket içerisindeki gıda maddesine geçmesine sebep olmaktadır [19].

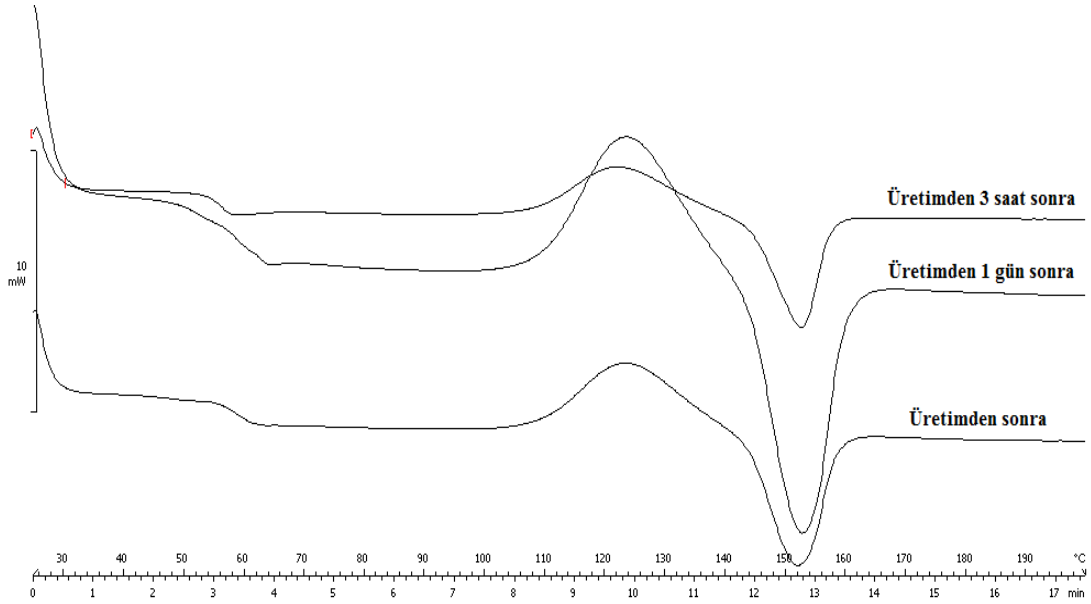
PEG ile plastikleştirilmiş PLA için de benzer dezavantajlı durum söz konusudur. Bu nedenle PLA/PEG sisteminin kısa vadeli özelliklerinin yanı sıra uzun vadeli performans özelliklerinin de incelenmesi önem arz etmektedir. Literatürde PLA/PEG sisteminin uzun dönem performans özelliklerinin sistematik bir şekilde incelendiği bir çalışmaya rastlanmamaktadır.

Tez çalışmasının bu kısmında farklı molekül ağırlığında PEG'ler kullanılarak elde edilen karışımların kısa ve uzun dönem ısıl ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla PEG-400, PEG-8000 ve PEG-35000 farklı konsantrasyonlarda (%0, 5, 10, 15 ve 20) PLA içerisine ilave edilmiştir. Ayrıca yan dallarında PEG-400 ihtiva eden bir POSS türü de (PEG-POSS) plastikleştirici olarak kullanılmıştır. Buradaki temel düşünce, kullanılan PEG türleri arasında en düşük moleküler ağırlığa sahip olan ve polimer yüzeyine göç etme ihtimali en fazla olan PEG-400'ün, POSS'un kafes yapısına bağlanarak PLA içerisine çapalanması (anchoring) ve böylelikle göçünün engellemesidir.

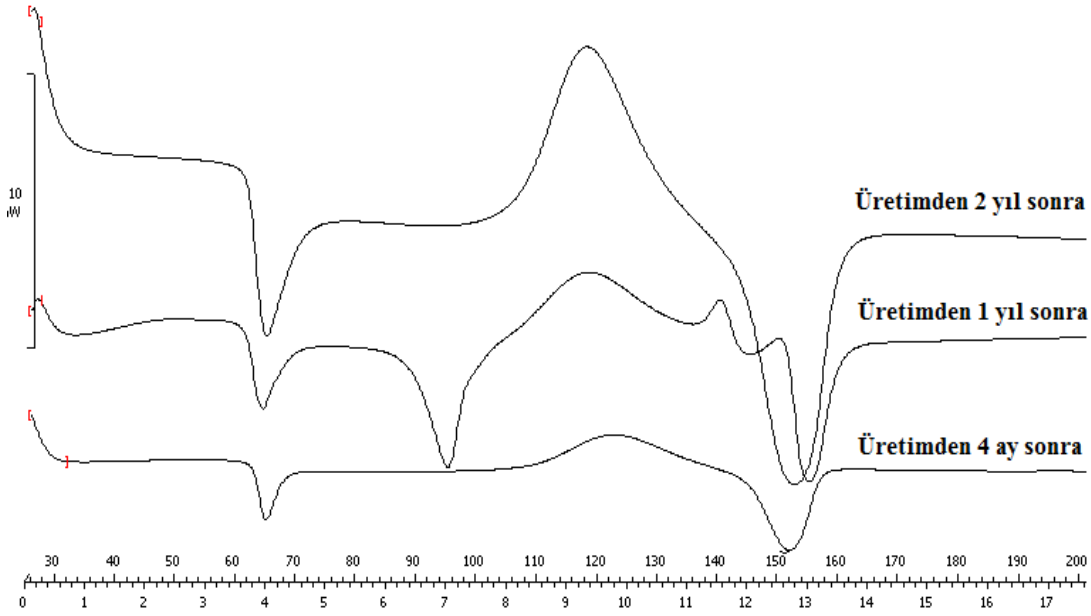
Çalışmada kullanılan PEG'lerin kimyasal yapıları Tablo 3.1'de gösterilmektedir. PLA/plastikleştirici karışımları laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstrüder ile karıştırıldıktan sonra standart test örnekleri elde etmek için laboratuvar ölçekli bir enjeksiyonlu kalıplama cihazı ile kalıplanmıştır. Uzun dönem ısıl ve mekanik özellikler belirlenirken %15 PEG içeren PLA baz alınmıştır. Elde edilen örnekler test süresi gelene kadar sıcaklığı 23-30°C ve relatif rutubeti %40-65 arasında değişen laboratuvar koşullarında, ışık almayacak şekilde çift kat polietilen poşetler içerisinde bekletilmiştir. Örneklerin mekanik özellikleri üretimin hemen sonrasında (ilk gün içinde), üretimden 1 yıl sonra ve üretimden 2 yıl sonra belirlenmiştir. Isıl özelliklerin zamanla değişiminin izlenebilmesi için ise karışımlar üretimden hemen sonra, 3 saat, 1 gün, 4 ay, 1 yıl sonra ve 2 yıl sonra DSC analizine tabi tutulmuştur.

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de saf PLA için farklı zamanlarda elde edilmiş DSC termogramları görülmektedir. DSC termogramlarından elde edilen değerler ise Tablo 5.1'de özetlenmiştir. Genel olarak PLA için farklı zamanlarda elde edilen DSC termogramları incelendiğinde camsı geçiş sıcaklığı (T_g), soğuk kristalizasyon sıcaklığı (T_{cc}) ve erime sıcaklığı (T_m) gibi karakteristik ısıl özellikler görülmektedir. PLA'nın kısa ve uzun dönemde gerçekleştirilen DSC testleri sonrası, camsı geçiş sıcaklığının 58°C'den 63°C' ye yükseldiği görülmektedir. Şekil 4.2'den görüleceği üzere, üretimden 4 ay, 1 yıl ve 2 yıl sonra gerçekleştirilen DSC analizlerinde, camsı geçiş sıcaklığından hemen sonra bir endoterm görülmektedir. Bu durum

enjeksiyonlu kalıplama esnasında eriyiğin T_g'nin altındaki bir sıcaklığa çok hızlı bir şekilde soğutulmasından kaynaklanmaktadır. Başka bir ifadeyle, yönlenmiş amorf zincirler aşırı düzenli, dengede olmayan bir durumda hareketsiz kalmakta, bir nevi donmaktadırlar. Bu donmuş durumdan T_g'nin üzerine ısıtıldıklarında ise segmentel zincir hareketleri ile kendilerini tekrar organize ederek bir denge durumuna doğru gevşeme göstermektedirler [10, 217, 218]. Bu davranış entalpi gevşemesi olarak adlandırılmaktadır. Oda sıcaklığında daha uzun sürelerde gerçekleşen bu değişiklik fiziksel yaşlanma olarak da bilinmektedir. Kısa ve uzun dönem ısıl test sonuçları PLA'nın yaklaşık 109°C'de soğuk kristallenmeye başladığını göstermektedir (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2). PLA'nın erime sıcaklığının ise 150-153°C aralığında değiştiği görülmektedir (Tablo 4.1). Bununla birlikte üretimden 1 sene sonra gerçekleştirilen testlerde tepe noktası 106,4°C olan yeni bir endoterme de rastlanmaktadır (Şekil 4.2). Bu endoterm, PLA zincirlerinin zamanla daha farklı bir düzenlilik içine girdiğini göstermektedir. Üretimden 1 yıl sonra çekilen DSC termogramlarında, PLA'nın bimodal erime davranışı sergilediği görülmektedir. Biri 147,5°C ve diğeri 153,4°C'de olmak üzere gözlenen iki erime piki PLA'da farklı kristal morfolojilerinin oluştuğunun bir göstergesidir [219, 220]. %-kristalinite değerleri ise %1-5 aralığında değişmektedir. Bu düşük kristalinite değerleri PLA'nın tamamen armof yapılı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1. Saf PLA için üretimden hemen sonra, üretimden 3 saat sonra ve üretimden 1 gün sonra elde edilen DSC termogramları



Şekil 4.2. Saf PLA için üretimden 4 ay sonra, 1 yıl sonra ve 2 yıl sonra elde edilen DSC termogramları

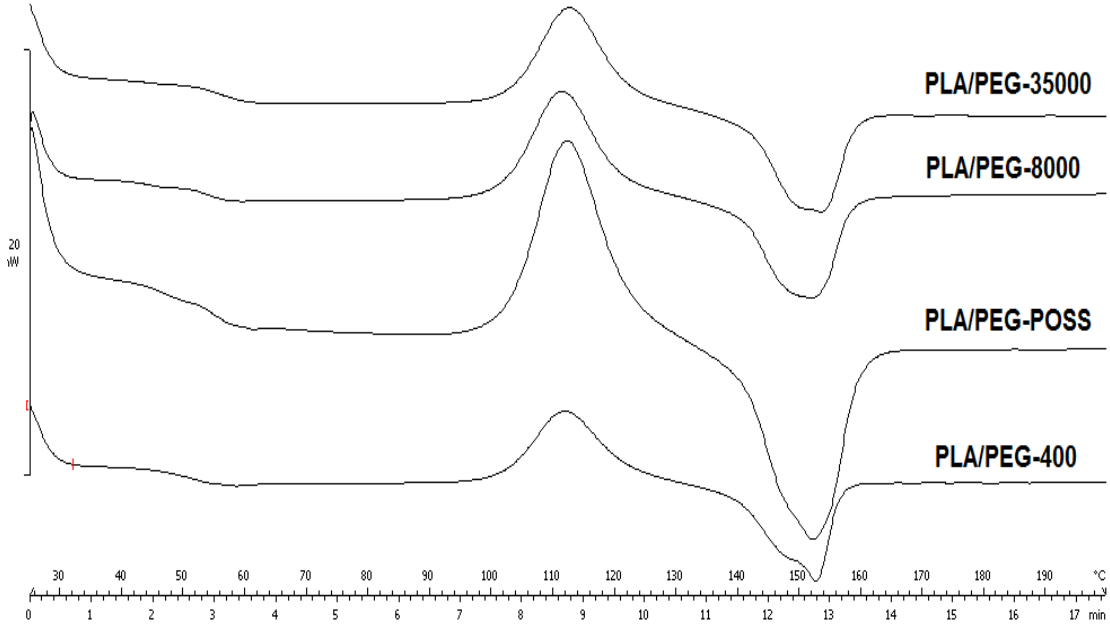
Tablo 4.1. Saf PLA için farklı zaman aralıklarında DSC ısıl eğrilerinden elde edilen veriler

Örnek	Test zamanı	T_g (°C)	$T_{cc,onset}$ (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
PLA	Üretimden hemen sonra	58,8	109,2	123,2	151,5	0,7
	Üretimden 3 saat sonra	58,6	109,7	123,3	151,9	0,9
	Üretimden 1 gün sonra	58,9	108,8	122,1	152,1	1,4
	Üretimden 4 ay sonra	58,2	107,3	121,1	150,1	2,4
	Üretimden 1 sene sonra	60,5	108,7	124,4	106,4*/147,5/153,4	4,1
	Üretimden 2 sene sonra	63,3	109,8	125,7	150,4	5,4

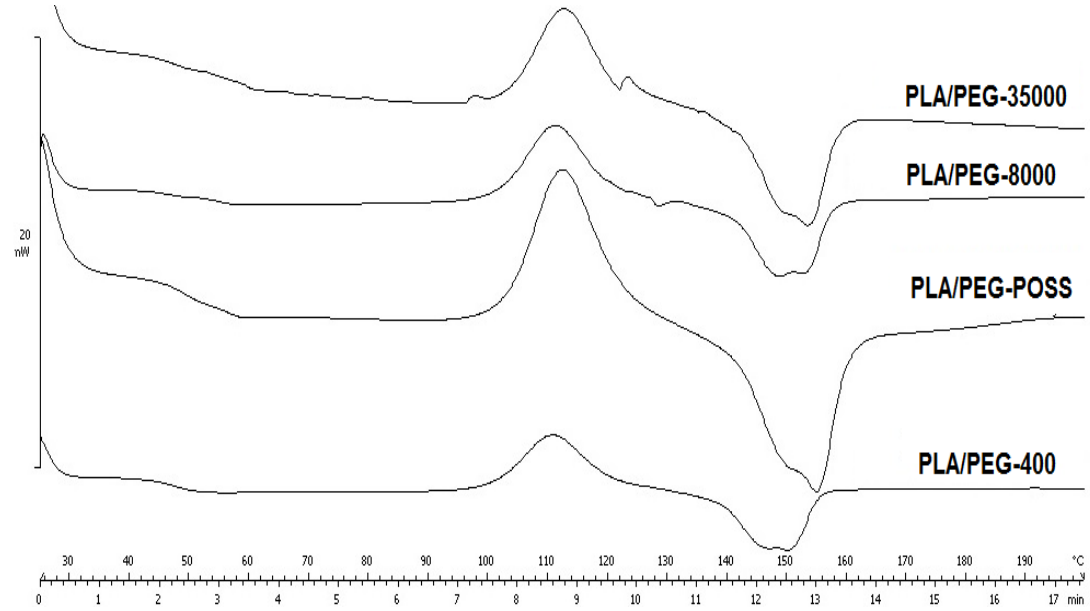
* Camsı geçiş sıcaklığının yaklaşık 40° üzerinde gözlenen endotermin tepe sıcaklığıdır.

Farklı molekül ağırlığındaki PEG'ler ve PEG-POSS ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının kısa dönem ısıl özelliklerinin kullanılan plastikleştiricilerin yükleme oranına bağlı olarak değişimini gösteren DSC eğrileri Şekil 4.3 ila Şekil 4.14 arasında gösterilmektedir. DSC termogramlarından elde edilen ısıl geçişler ise Tablo 4.2 ila Tablo 4.5 arasında gösterilmektedir. Plastikleştirici yükleme oranından bağımsız olarak tüm plastikleştirilmiş PLA karışımlarında camsı geçiş sıcaklığı değerlerinin düştüğü görülmektedir. Bu durum kullanılan plastikleştiriciler ile PLA'nın uyumlu olduğunu ve aralarında faz ayrımı olmadığını göstermektedir [221]. Saf PLA için elde edilen DSC termogramlarından farklı olarak hemen hemen tüm PLA/PEG karışımlarının erime endotermlerinin bimodal olduğu görülmektedir.

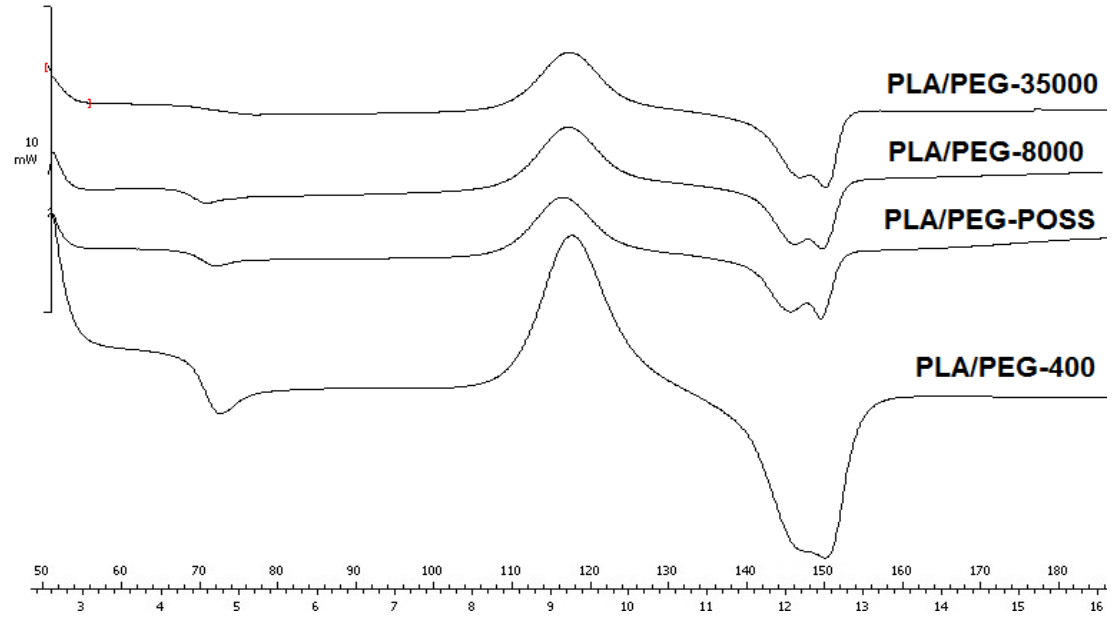
Bu durum PLA/PEG karışımlarında enjeksiyonlu kalıplama ve soğuk kristalizasyon aşamasında iki farklı kristal yapının oluştuğunun bir göstergesidir. Bu fazlar; plastikleştirici bakımından zengin olan ve daha düşük sıcaklıkta eriyen bir faz ile, plastikleştirici bakımından fakir ve daha yüksek sıcaklıkta eriyen kristal yapılardır.



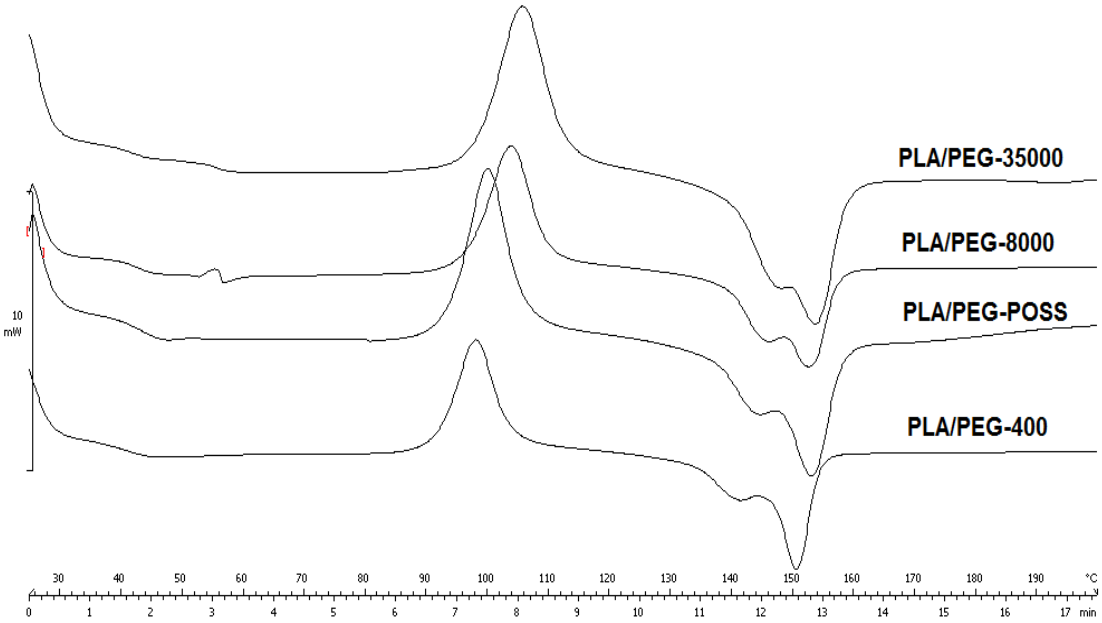
Şekil 4.3. Kütlece %5 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretim sonrası elde edilen DSC termogramları



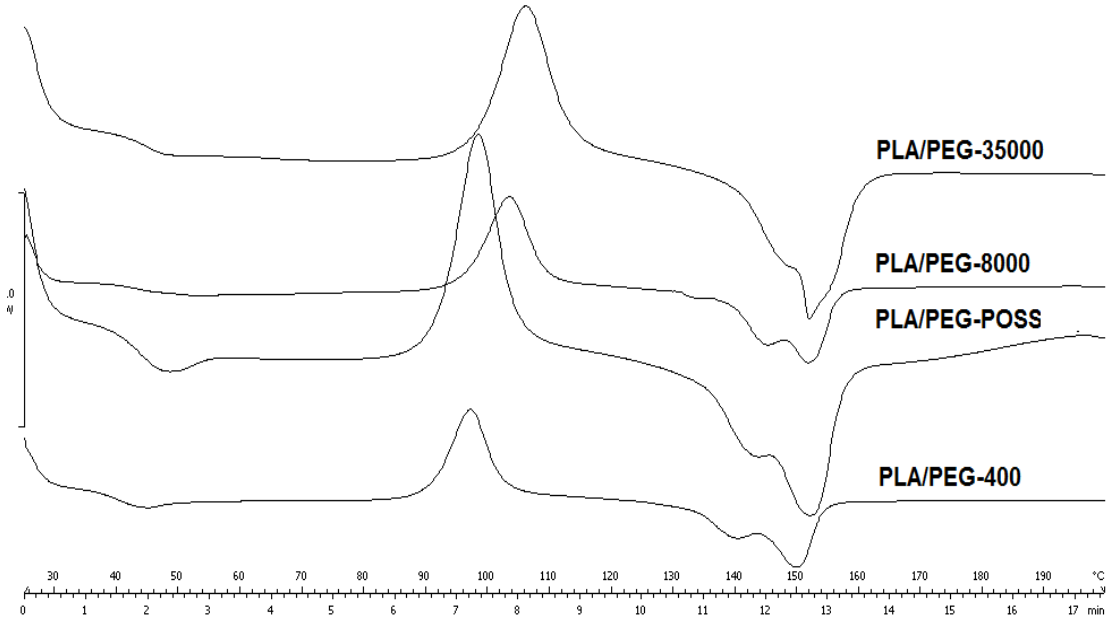
Şekil 4.4. Kütlece %5 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretimden 3 saat sonra elde edilen DSC termogramları



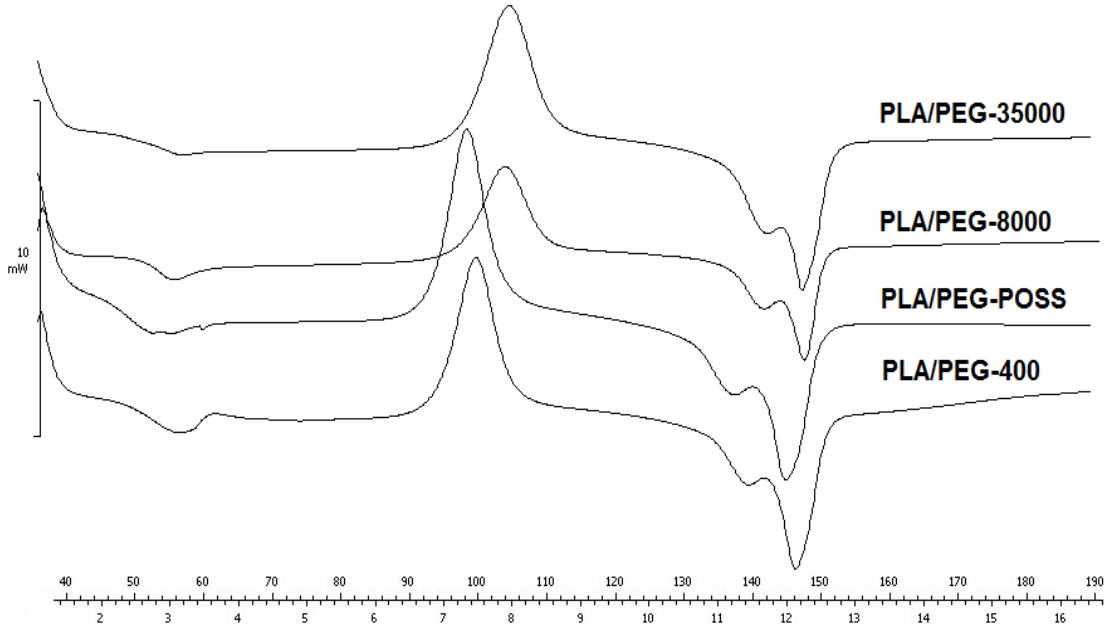
Şekil 4.5. Kütlece %5 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretimden 1 gün sonra elde edilen DSC termogramları



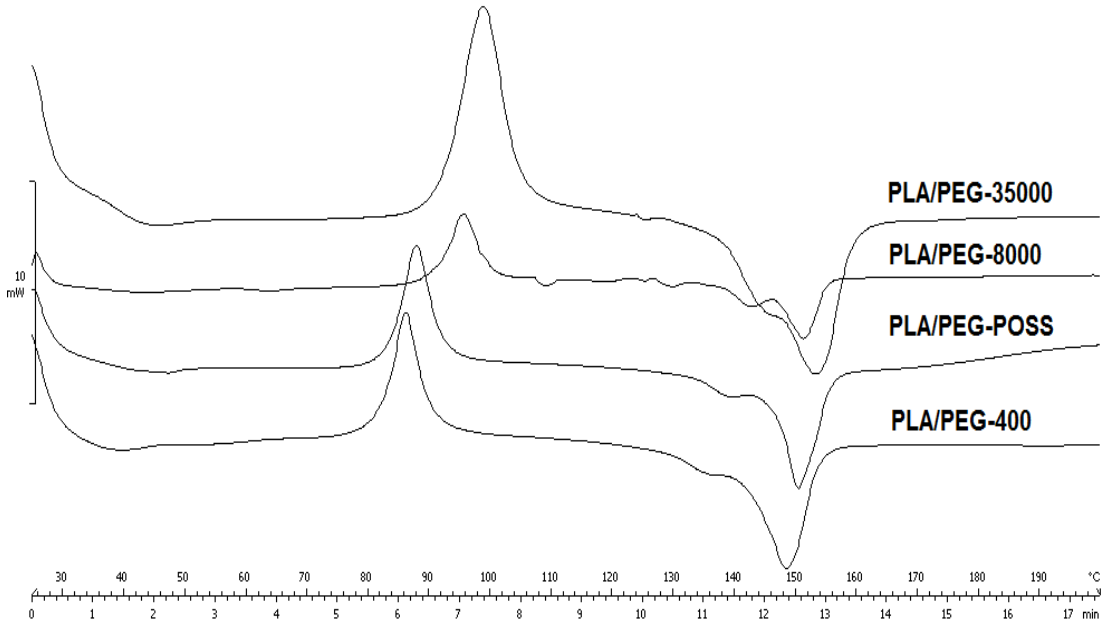
Şekil 4.6. Kütlece %10 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretim sonrası elde edilen DSC termogramları



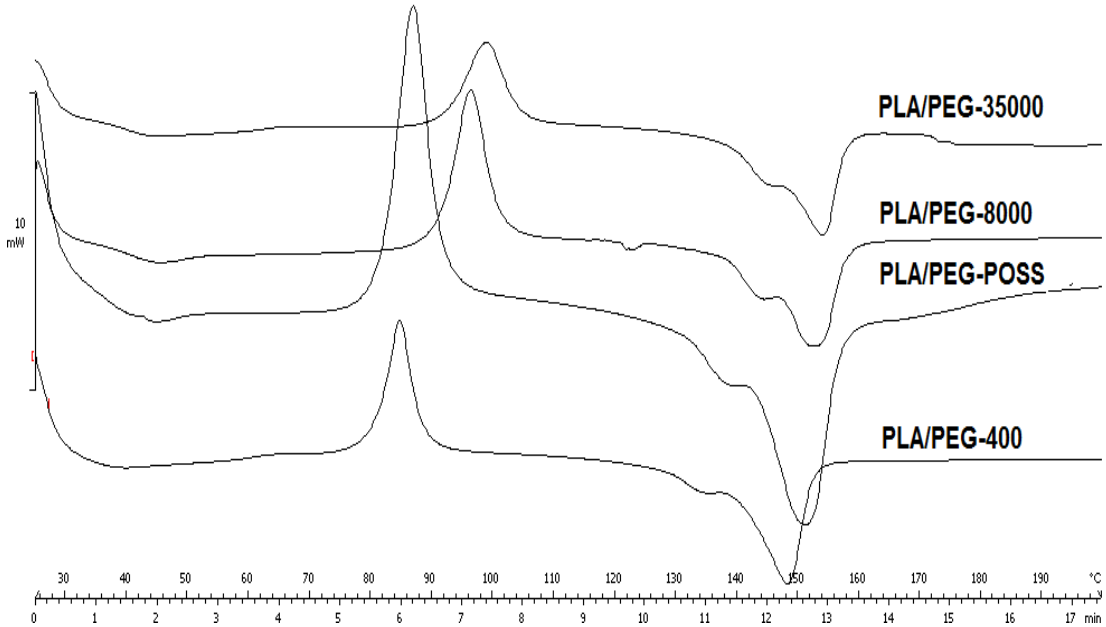
Şekil 4.7. Kütlece %10 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretimden 3 saat sonra elde edilen DSC termogramları



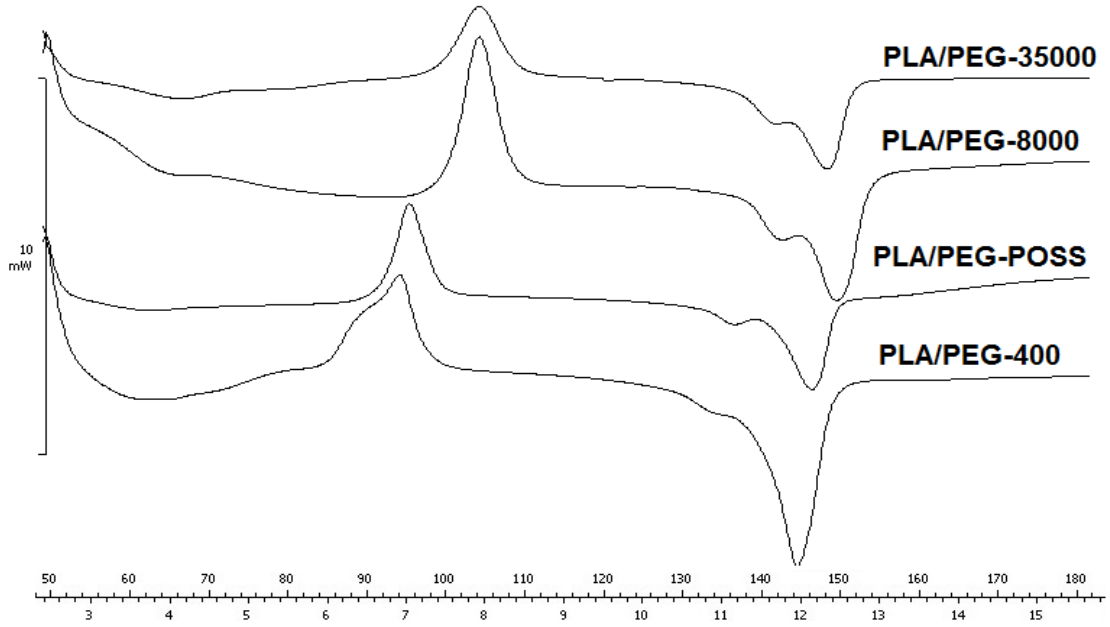
Şekil 4.8. Kütlece %10 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretimden 1 gün sonra elde edilen DSC termogramları



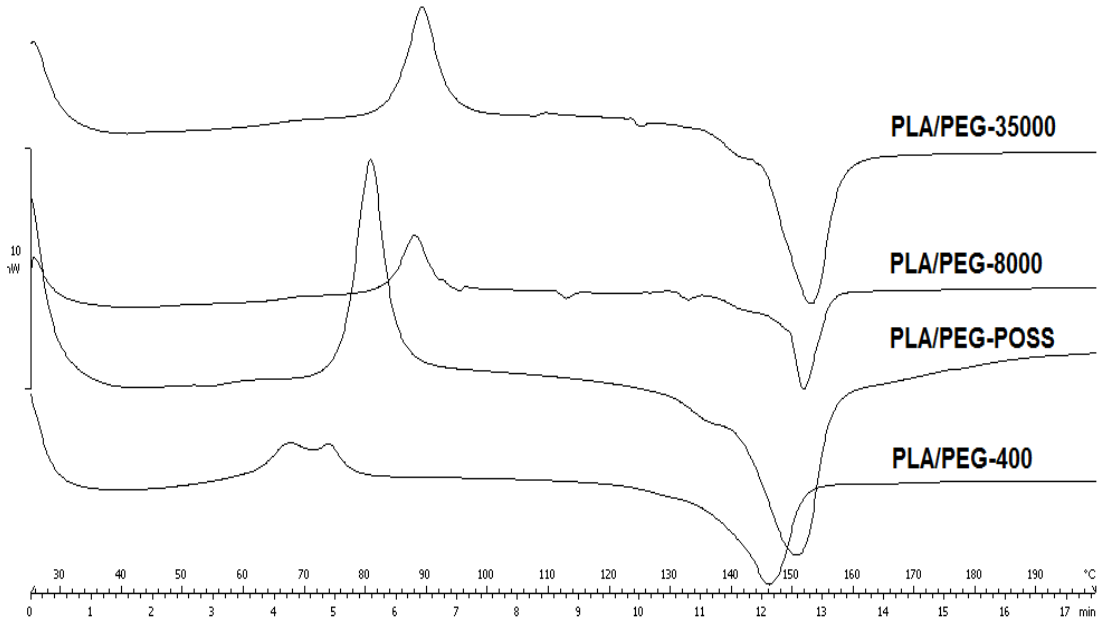
Şekil 4.9 Kütlece %15 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretim sonrası elde edilen DSC termogramları



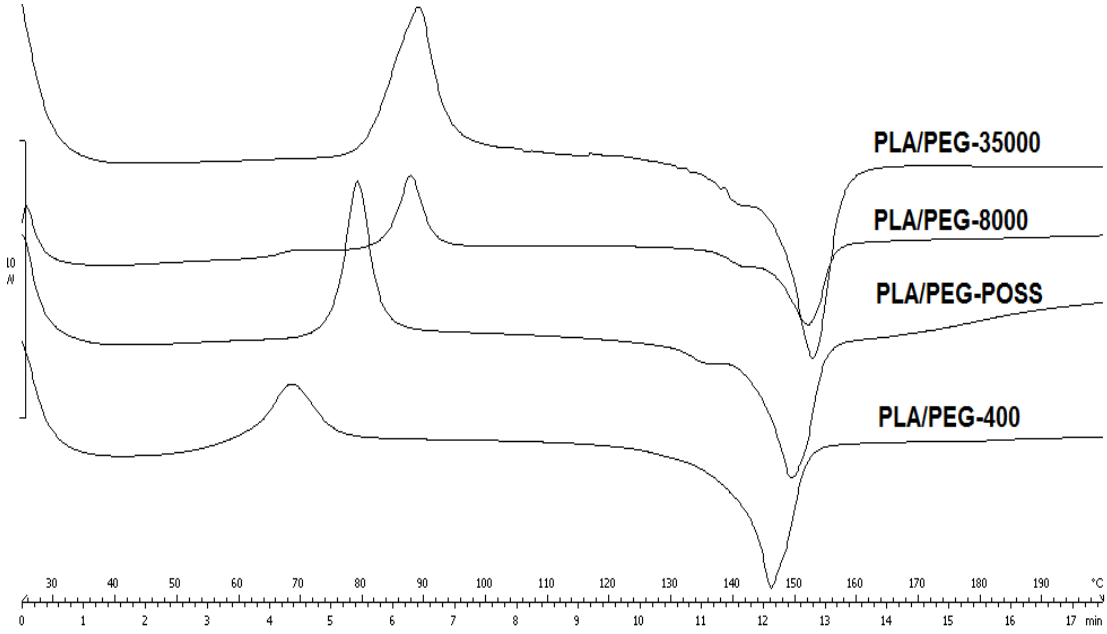
Şekil 4.10. Kütlece %15 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretimden 3 saat sonra elde edilen DSC termogramları



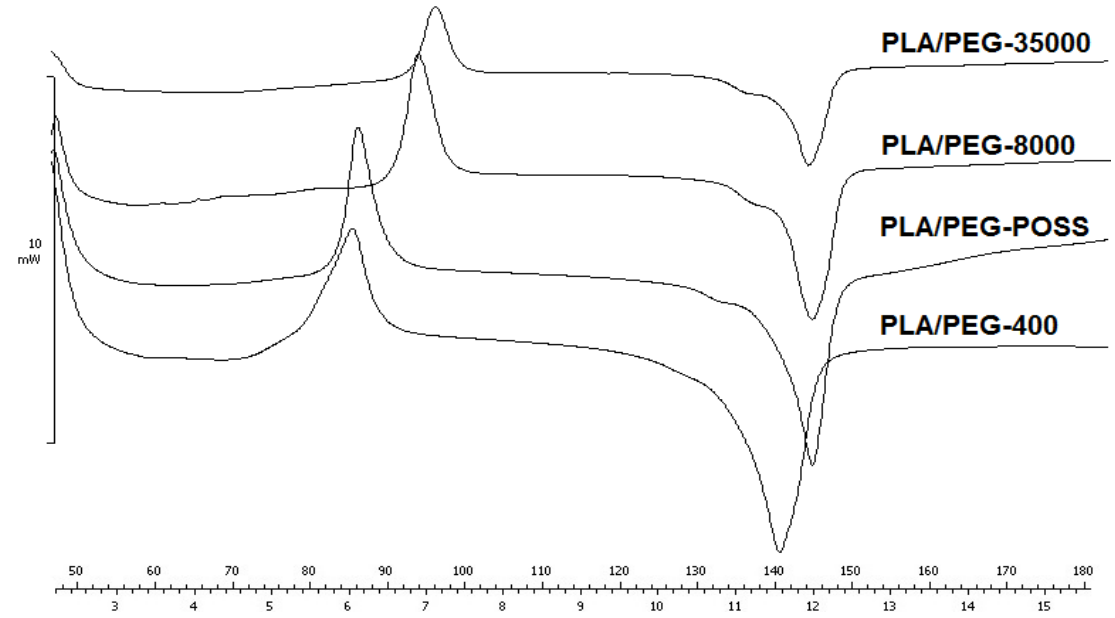
Şekil 4.11. Kütlece %15 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretimden 1 gün sonra elde edilen DSC termogramları



Şekil 4.12. Kütlece %20 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretim sonrası elde edilen DSC termogramları



Şekil 4.13. Kütlece %20 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretimden 3 saat sonra elde edilen DSC termogramları



Şekil 4.14. Kütlece %20 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretimden 1 gün sonra elde edilen DSC termogramları

Tablo 4.2'den görüleceği üzere PLA'ya kütlece %5 oranında 400 g/mol molekül ağırlığındaki PEG ilavesi edilmesi PLA'nın camsı geçiş sıcaklığında (T_g) ~10°C'lik bir azalmaya neden olmuştur. PEG-400 miktarındaki artışa paralel bir şekilde T_g de azalmıştır. PEG-400 PLA zincirleri arasındaki boşluklara difüze olarak polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağı oluşumuna ve moleküler hareketlilik için gerekli olan enerjinin azalmasına neden olmakta ve bu durum serbest hacmin ve moleküler

hareketliliğin artmasına neden olmaktadır [222]. Saf PLA'nın soğuk kristalizasyon başlangıç ($T_{cc,onset}$) ve pik sıcaklığının ($T_{cc,pik}$) PEG-400 ilavesiyle birlikte daha düşük sıcaklıklara kaydığı görülmektedir (Tablo 4.2). Bununla birlikte, T_{cc} değerleri PEG-400'ün yüksek yükleme oranlarında daha da düşük değerler sergilemektedir. PEG-400 ilavesiyle birlikte PLA'nın T_{cc} değerlerinde meydana gelen düşüşler PLA'nın kristalizasyon hızını arttırdığının bir göstergesidir. PEG-400'ün düşük yükleme oranlarında PLA'nın erime sıcaklığı değişmeden kalırken, %20 yükleme oranında PLA'nın erime sıcaklığında ~5°C azalma meydana gelmiştir. Her ne kadar PEG-400 ilavesi PLA'nın kristalizasyon hızını artırsa da daha az mükemmel yapıda kristallerin oluşması bu durumu açıklamaktadır. Bununla birlikte PLA'nın yüksek oranda PEG-400 ile plastikleştirilmesi sonucu yüzde kristalinite değerinde kayda değer artışlar elde edilmiştir.

Tablo 4.2. PLA/PEG-400 karışımlarının kısa dönem ısıl özellikleri

Örnek	Test zamanı	T_g	$T_{cc,onset}$	T_{cc}	T_m	X_c (%)
PLA/%5 PEG-400	Üretimden hemen sonra	48,9	102,0	111,8	152,3	2,7
	Üretimden 3 saat sonra	48,6	101,1	110,8	149,9	2,8
	Üretimden 1 gün sonra	49,5	101,1	110,9	152,0	2,8
PLA/%10 PEG-400	Üretimden hemen sonra	42,7	91,7	98,2	150,3	2,8
	Üretimden 3 saat sonra	41,1	90,9	97,2	149,6	3,0
	Üretimden 1 gün sonra	41,5	90,2	96,2	148,9	3,1
PLA/%15 PEG-400	Üretimden hemen sonra	40,9	82,0	86,2	148,0	9,7
	Üretimden 3 saat sonra	40,5	80,5	84,8	148,0	11,6
	Üretimden 1 gün sonra	40,2	70,7	82,9	147,2	12,0
PLA/%20 PEG-400	Üretimden hemen sonra	38,1	60,8	67,4	145,8	16,0
	Üretimden 3 saat sonra	38,5	61,3	68,4	145,8	17,3
	Üretimden 1 gün sonra	37,6	66,0	74,7	145,2	18,3

PEG-400'e benzer şekilde %5 PEG-POSS ilavesi ile birlikte PLA'nın camsı geçiş sıcaklığında ~10°C'lik bir azalma meydana geldiği görülmektedir (Tablo 4.3). Bununla birlikte PEG-POSS'un yükleme oranının artırılmasıyla T_g'de görülen azalma PEG-400 ile kıyaslandığında daha düşük kalmaktadır. Bu durum PEG-POSS'un dentrimere benzer molekül yapısından kaynaklanmaktadır. PEG-POSS'un plastikleştirici etkinliğinin PEG-400 kadar olmadığı sonucuna varılabilir. Bununla birlikte, PEG-POSS ile plastikleştirilmiş PLA'nın da ısıtma esnasında $T_{cc,onset}$ değerleri daha düşük sıcaklıklara kaymaktadır.

PEG-400'e benzer şekilde PLA'ya PEG-POSS ilavesi de PLA'nın kristalizasyon hızını artırmaktadır. PEG-POSS ilavesi ile birlikte yüzde kristalinite değerlerinde artışlar meydana gelirken, PLA'nın erime sıcaklığının değişmeden kaldığı tespit edilmiştir.

Tablo 4.3. PLA/PEG-POSS karışımlarının kısa dönem ısıl özellikleri

Örnek	Test zamanı	T_g	$T_{cc,onset}$	T_{cc}	T_m	X_c (%)
PLA/%5 PEG-POSS	Üretimden hemen sonra	47,0	102,6	112,3	151,3	0,7
	Üretimden 3 saat sonra	49,1	102,7	112,5	154,3	0,9
	Üretimden 1 gün sonra	47,2	100,0	109,3	151,7	1,2
PLA/%10 PEG-POSS	Üretimden hemen sonra	47,1	93,4	100,1	152,8	4,0
	Üretimden 3 saat sonra	47,3	91,6	98,6	151,5	4,1
	Üretimden 1 gün sonra	48,4	91,4	97,9	150,5	4,5
PLA/%15 PEG-POSS	Üretimden hemen sonra	46,5	83,3	87,9	150,1	7,8
	Üretimden 3 saat sonra	46,2	81,5	87,1	150,7	8,0
	Üretimden 1 gün sonra	45,7	80,0	84,5	149,8	8,0
PLA/%20 PEG-POSS	Üretimden hemen sonra	44,6	76,0	80,9	150,2	11,5
	Üretimden 3 saat sonra	43,1	75,2	79,4	149,1	13,4
	Üretimden 1 gün sonra	43,1	72,3	75,7	150,6	15,3

8000 g/mol molekül ağırlığındaki PEG ile plastikleştirilmiş PLA'nın kısa dönem ısıl özellikleri de PEG-400 ile plastikleştirilenler ile benzerlikler göstermektedir. PEG-8000 PLA zincirleri arasına girerek zincir hareketliliğini artırmış ve PLA'nın T_g'sini azaltmıştır. PLA'nın soğuk kristalizasyon sıcaklığının PEG-8000 ilavesiyle daha düşük sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. PEG-8000 ile plastikleştirilen PLA'da da kristalizsyon hızı artmıştır. PEG-8000'nin yüksek yükleme oranlarında yüzde kristalinite değerlerinde ise önemli bir artış olduğu görülmektedir. Bununla birlikte PEG-8000'nin yükleme oranından bağımsız olarak PLA'nın erime sıcaklığını etkilemediği görülmektedir (Tablo 4.4).

Tablo 4.4. PLA/PEG-8000 karışımlarının kısa dönem ısıl özellikleri

Örnek	Test zamanı	T_g	$T_{cc,onset}$	T_{cc}	T_m	X_c (%)
PLA/%5 PEG-8000	Üretimden hemen sonra	54,1	101,8	111,5	151,6	0,9
	Üretimden 3 saat sonra	45,4	101,4	111,2	148,4	1,2
	Üretimden 1 gün sonra	45,9	100,7	110,4	152,0	1,8
PLA/%10 PEG-8000	Üretimden hemen sonra	41,5	96,6	103,9	152,4	3,6
	Üretimden 3 saat sonra	42,3	96,2	103,5	151,6	3,9
	Üretimden 1 gün sonra	41,0	95,3	102,7	152,3	4,4

Tablo 4.4.(Devam) PLA/PEG-8000 karışımlarının kısa dönem ısıl özellikleri

Örnek	Test zamanı	T_g	$T_{cc,onset}$	T_{cc}	T_m	X_c (%)
PLA/%15 PEG-8000	Üretimden hemen sonra	40,1	91,2	95,7	151,2	7,2
	Üretimden 3 saat sonra	41,3	91,2	96,4	152,5	7,8
	Üretimden 1 gün sonra	41,1	90,5	95,8	153,7	8,2
PLA/%20 PEG-8000	Üretimden hemen sonra	37,2	83,8	88,0	151,8	17,5
	Üretimden 3 saat sonra	37,4	83,9	87,9	152,0	18,5
	Üretimden 1 gün sonra	37,3	82,0	85,7	150,7	20,0

Tez çalışması kapsamında kullanılan en yüksek molekül ağırlığındaki PEG ile (PEG 35000) plastikleştirilen PLA'nın kısa dönem ısıl özellikleri incelendiğinde de PLA'nın camsı geçiş sıcaklığının düştüğü, kristalizasyon hızının ve %-kristalinitenin arttığı görülmektedir. Bununla birlikte PEG-35000 ilavesi PLA'nın erime sıcaklığını etkilememiştir (Tablo 4.5).

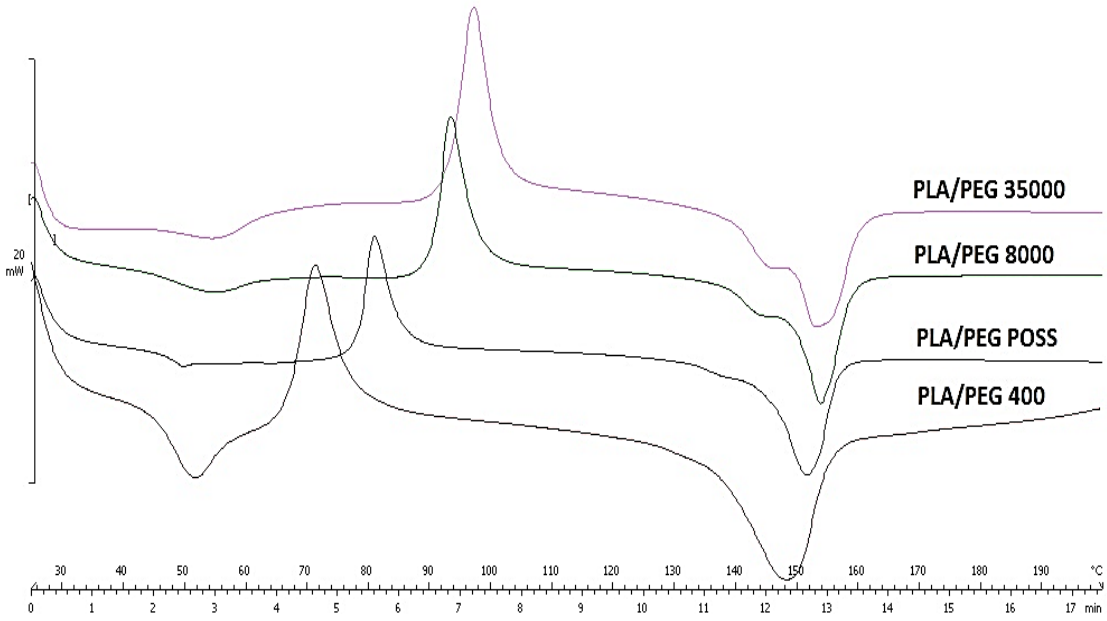
Tablo 4.5. PLA/PEG-35000 karışımlarının kısa dönem ısıl özellikleri

Örnek	Test zamanı	T_g	$T_{cc,onset}$	T_{cc}	T_m	X_c (%)
PLA/%5 PEG-35000	Üretimden hemen sonra	50,1	102,9	112,6	153,0	0,8
	Üretimden 3 saat sonra	47,1	103,2	112,4	152,7	0,9
	Üretimden 1 gün sonra	46,9	100,5	110,5	152,3	1,0
PLA/%10 PEG-35000	Üretimden hemen sonra	42,2	97,8	105,8	153,2	2,2
	Üretimden 3 saat sonra	44,6	98,0	106,2	151,4	2,3
	Üretimden 1 gün sonra	46,5	95,5	103,4	151,8	2,7
PLA/%15 PEG-35000	Üretimden hemen sonra	41,4	91,8	98,9	152,5	10,6
	Üretimden 3 saat sonra	41,7	92,2	99,0	153,9	10,7
	Üretimden 1 gün sonra	41,2	89,0	95,8	152,1	11,4
PLA/%20 PEG-35000	Üretimden hemen sonra	38,0	84,3	89,4	152,5	15,5
	Üretimden 3 saat sonra	38,4	80,6	89,1	152,4	16,2
	Üretimden 1 gün sonra	37,9	84,8	88,5	150,2	17,3

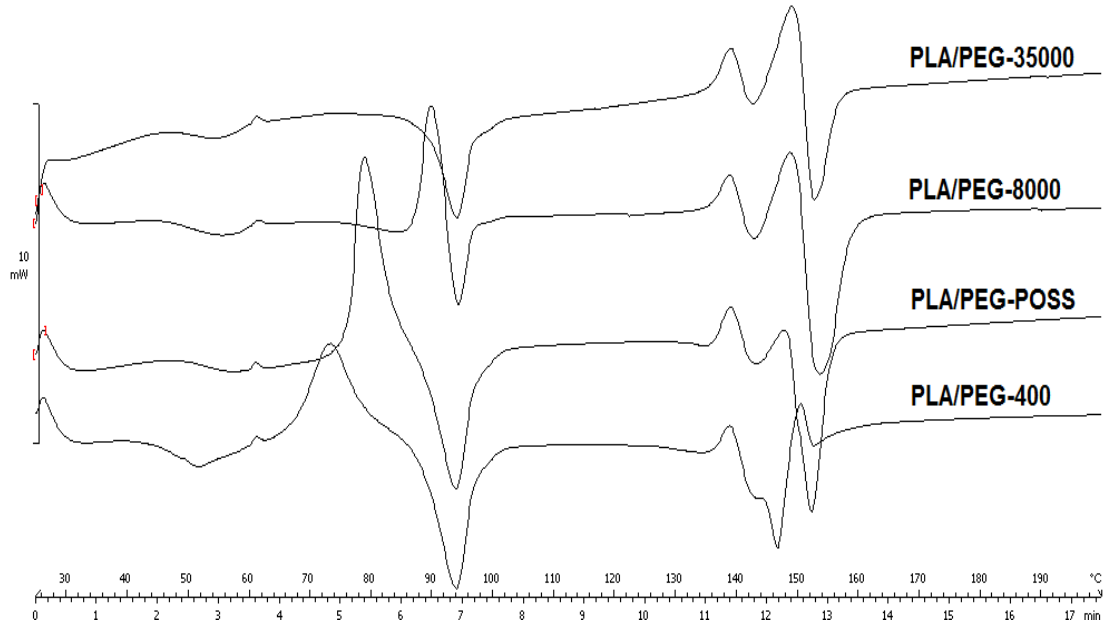
Genel olarak elde edilecen sonuçlar özetlenecek olursa, kullanılan her bir plastikleştiricinin PLA'nın camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğü ve yüksek yükleme oranlarında %-kristalinite değerlerini artırdığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte molekül ağırlığından bağımsız olarak kullanılan PEG'lerin plastikleştirici etkinliğinin PEG-POSS ile kıyaslandığında daha fazla olduğu tespit edilmiştir. PEG-400'ün yüksek yükleme oranları haricinde plastikleştirici ilavesinin PLA'nın erime sıcaklığını etkilemediği görülmektedir. PLA'nın soğuk kristalizasyon sıcaklığı farklı molekül

ağırlığına sahip PEG'ler ve PEG-POSS ilavesiyle birlikte ısıtma esnasında düşük sıcaklıklara kaymıştır. Soğuk kristalizasyon sıcaklığında elde edilen en düşük değerler %20 PEG-400 ilavesinde elde edilmiştir.

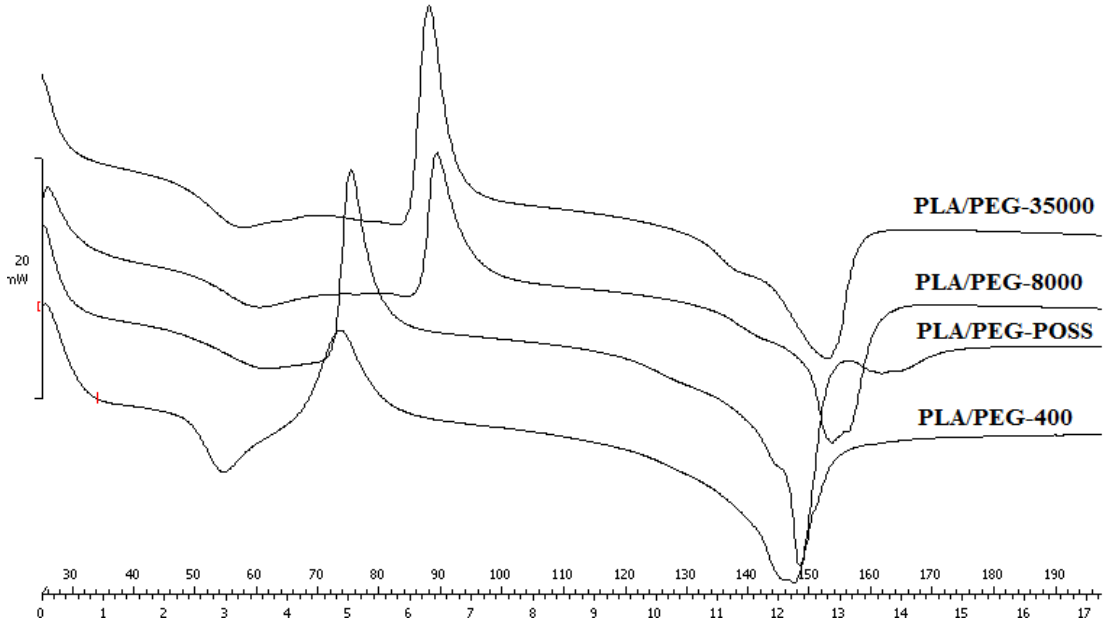
Farklı molekül ağırlığındaki PEG'ler ve PEG-POSS ile plastikleştirilmiş PLA'nın uzun dönem ısıl özelliklerinin incelenmesi için %15 plastikleştirici yükleme miktarı baz alınmıştır. Elde edilen karışımların üretimden 4 ay, 1 yıl ve 2 yıl sonraki DSC termogramları Şekil 4.15-4.17'de gösterilmektedir. DSC termogramlarından elde edilen veriler ise Tablo 4.6'da gösterilmektedir. Üretimden 4 ay sonra elde edilen DSC termogramlarından görüleceği üzere, PEG-400 ile plastikleştirilmiş PLA'da bir entalpi relaksasyon davranışı görülmektedir. Bununla birlikte daha yüksek molekül ağırlığına sahip PEG ve PEG-POSS ile plastikleştirilmiş PLA'da ise fiziksel yaşlanmının daha az olduğu görülmektedir (Şekil 4.15). Benzer bir durum 1 yıl ve 2 yıl süre ile bekletilen örneklerde de görülmektedir (Şekil 4.16 ve Şekil 4.17). Bununla birlikte, soğuk kristalizasyon sıcaklığının PEG'in molekül ağırlığının azalmasıyla birlikte daha düşük sıcaklılara kaydığı görülmektedir (Şekil 4.15). Ayrıca PEG-8000 ve PEG-35000 ile plastikleştirilmiş PLA'nın erime endoterminde bimodal bir durum gözlenmektedir. Bu durumun nedeni, PLA'nın kiristalizasyon esnasında lamelar yapısının yeniden düzenlemesidir [13]. %15 PEG-35000 içeren PLA karışımlarına ait yaklaşık 92°C'de gelen soğuk kristalizasyon pikinin 1 yıl bekletilen PLA karışımlarında olmadığı görülmektedir (Şekil 4.16). Bu durum kristalizasyon prosesinin tamamlanamamasından kaynaklanmış olabilir [223]. Bundan dolayı kristalit oluşumu gözlenememiştir. Bununla birlikte PEG-POSS, PEG-8000 ve PEG-35000 ile plastikleştirilmiş PLA zincirlerinin 141°C dolaylarında yeniden organize olmaya başladıkları görülmektedir (Şekil 4.16).



Şekil 4.15. Kütlece %15 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretimden 4 ay sonra elde edilen DSC termogramları



Şekil 4.16. Kütlece %15 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretimden 1 yıl sonra elde edilen DSC termogramları



Şekil 4.17. Kütlece %15 plastikleştirici içeren PLA karışımlarının üretimden 2 yıl sonra elde edilen DSC termogramları

%15 PEG-400 içeren PLA karışımının üretim sonrası elde edilen T_g (40.9°C) değerinin 4 ay sonunda 43.8°C'ye ve 2 yıl sonra ise 53,8°C'ye yükseldiği görülmektedir (Tablo 4.6). %15 PEG-POSS içeren PLA karışımının üretim sonrası tespit edilen T_g (~46,5°C) değeri ise 2 yıl sonunda 50,3°C'ye yükselmiştir. %15 PEG-8000 ve PEG-35000 içeren karışımlar için sırasıyla üretim sonrası elde edilen T_g değerlerinin (40,1°C ve 41,4°C) 2 yıl sonunda sırasıyla 51,1°C ve 47,2°C'ye yükseldiği görülmektedir (Tablo 4.6). Plastikleştirici içeren her bir PLA karışımı için uzun dönem ısıl özelliklerden elde edilen veriler T_g değerlerinde artışlar olduğunu göstermektedir. T_g değerlerinde meydana gelen bu artış kullanılan plastikleştiricilerin zamanla polimer yüzeyine göç etmesinden ve daha kırılgan bir yapının oluşmasından kaynaklanmaktadır [224].

Tablo 4.6. PLA/PEG ve PLA/PEG-POSS karışımlarının uzun dönem ısıl özellikleri

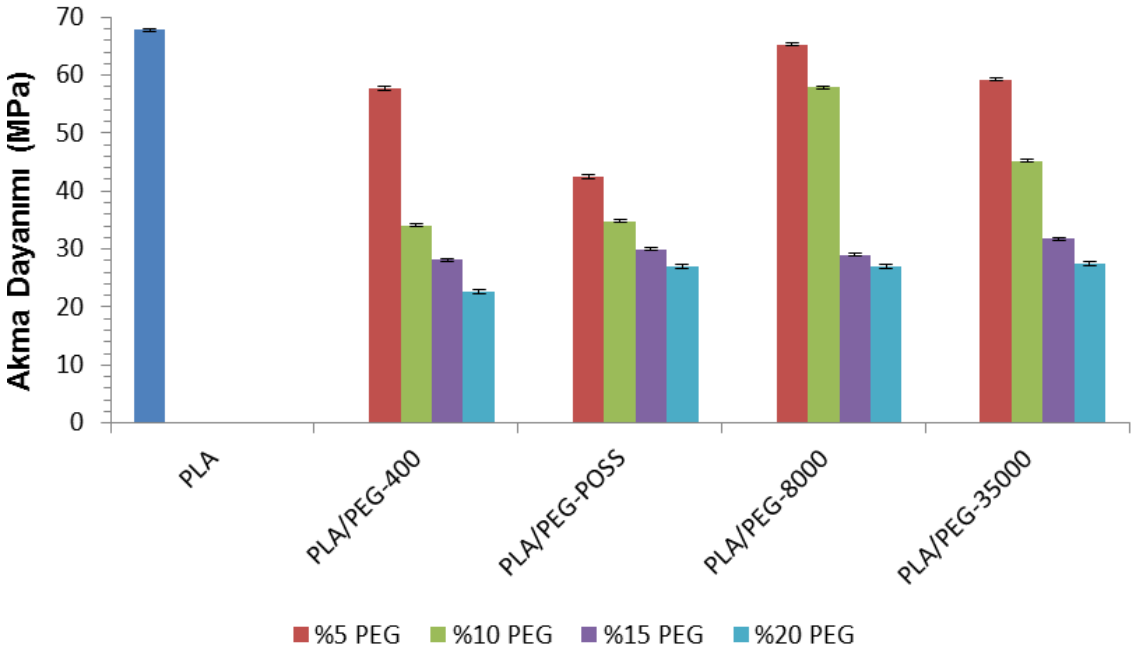
Örnek	Test zamanı	T_g	$T_{cc,onset-1}$	$T_{cc,onset-2}$	T_{cc-1}	T_{cc-2}	T_m	X_c (%)
PLA/%15 PEG-400	Üretimden 4 ay sonra	43,8	66,7	-	71,3	-	147,6	11,4
	Üretimden 1 sene sonra	44,8	66,9	-	73,4	-	93,6/149,6	12,1
	Üretimden 2 sene sonra	53,8	66,9	-	73,4	-	146,4	19,0

Tablo 4.6.(Devam) PLA/PEG ve PLA/PEG-POSS karışımlarının uzun dönem ısıl özellikleri

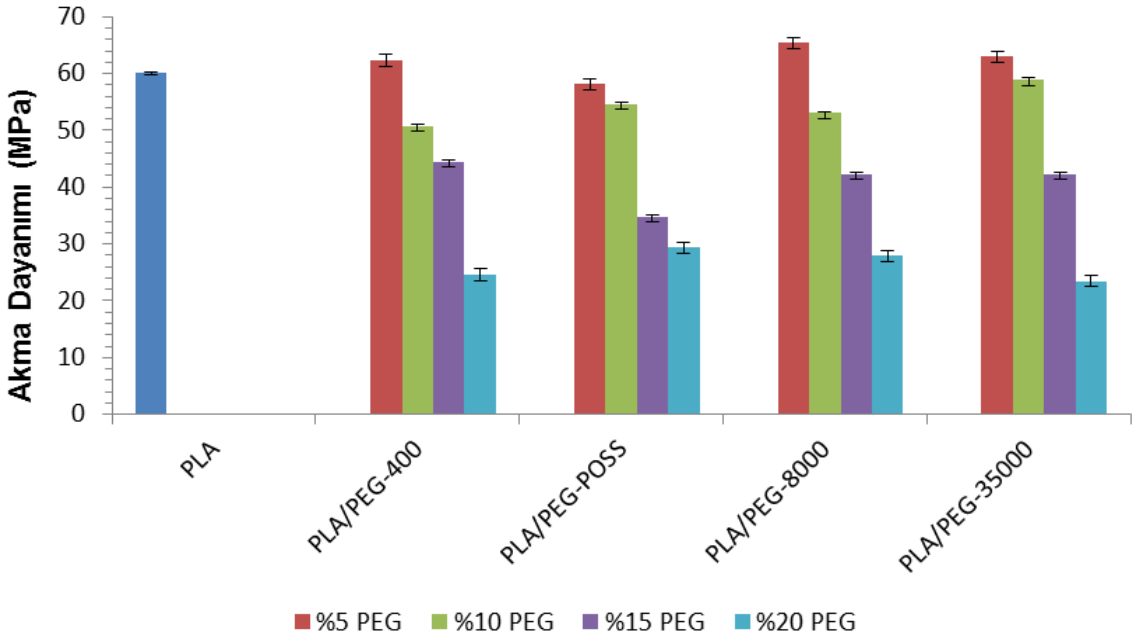
Örnek	Test zamanı	T_g	$T_{cc,onset-1}$	$T_{cc,onset-2}$	T_{cc-1}	T_{cc-2}	T_m	X_c (%)
PLA/%15 PEG-8000	Üretimden 4 ay sonra	43,4	90,2	-	93,6	-	153,4	8,1
	Üretimden 1 sene sonra	46,3	87,3	141,0	89,9	146,5	94,2/153,1	10,4
	Üretimden 2 sene sonra	51,1	86,6	-	89,4	-	152,7	14,7
PLA/%15 PEG-35000	Üretimden 4 ay sonra	45,2	93,0	-	97,6	-	152,8	10,3
	Üretimden 1 sene sonra	45,4	143,1	-	146,6	-	94,0/152,7	11,3
	Üretimden 2 sene sonra	47,2	84,8	84,8	88,2	-	151,8	14,1
PLA/%15 PEG-POSS	Üretimden 4 ay sonra	46,0	78,1	-	81,0	-	151,2	7,8
	Üretimden 1 sene sonra	47,0	76,2	141,1	79,0	146,6	93,7/152,1	8,0
	Üretimden 2 sene sonra	50,3	72,4	-	75,4	-	147,0	15,2

Farklı molekül ağırlığındaki PEG'ler ve PEG-POSS ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının kısa ve uzun dönem mekanik özellikleri çekme testleri ile belirlenmiştir. Üretilen her bir kompozisyon için üretim sonrası ve üretimden 1 sene sonra elde edilen çekme testi sonuçları Şekil 4.18 ve Şekil 4.23 arasında ve elde edilen sayısal veriler ise Tablo 4.7'de gösterilmektedir.

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da saf PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG-POSS karışımlarının plastikleştirici miktarına bağlı olarak üretim sonrası ve üretimden bir sene sonra gerçekleştirilen çekme testi sonrası elde edilen akma dayanımı değerleri gösterilmektedir.



Şekil 4.18. Üretim sonrası saf PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG-POSS karışımları için akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler

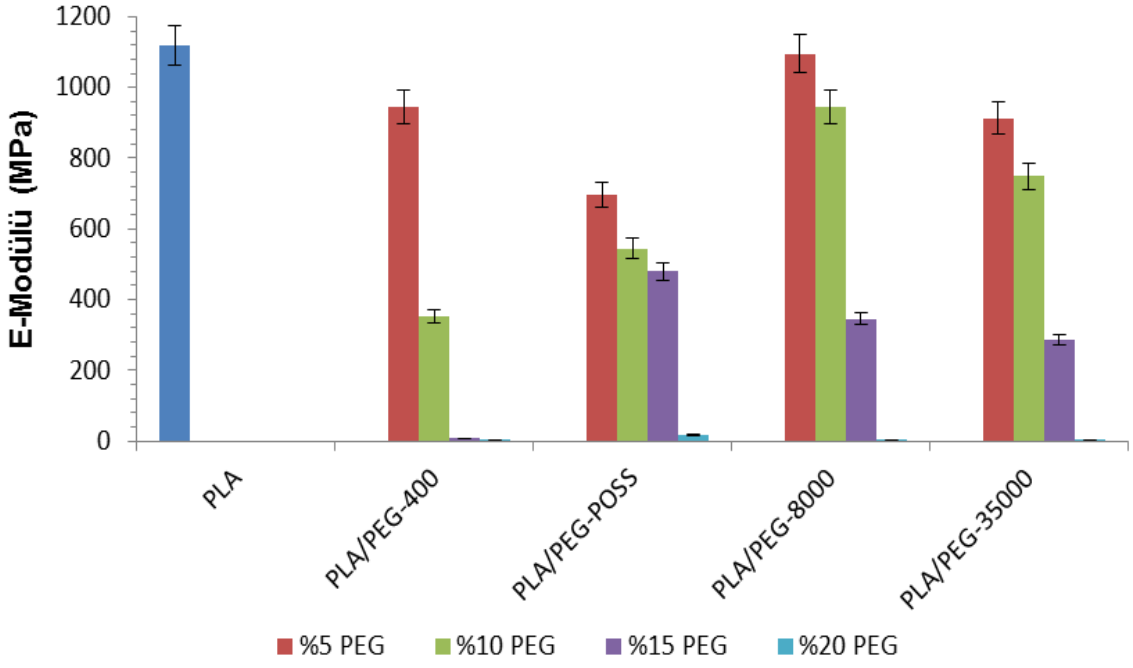


Şekil 4.19. Üretimden 1 yıl sonra saf PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG-POSS karışımları için akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler

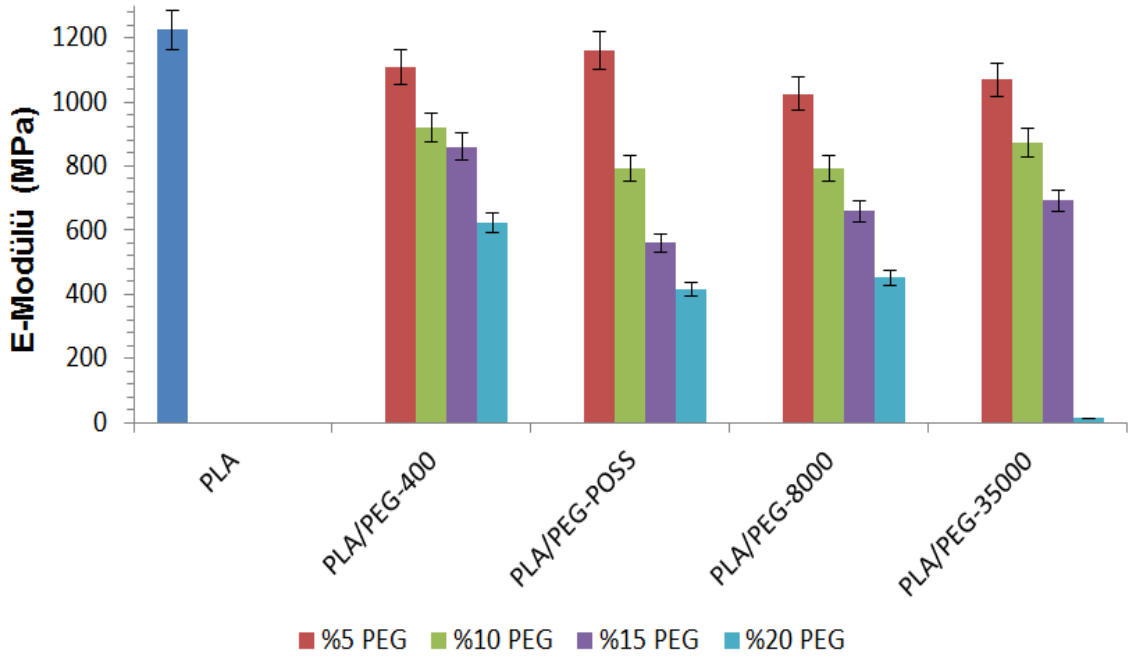
Hem üretim sonrası hem de üretimden 1 sene sonra gerçekleştirilen testler sonrasında en yüksek akma dayanımı değerinin saf PLA'da olduğu görülmektedir. PEG'in molekül ağırlığından bağımsız olarak PEG ilavesi ile birlikte saf PLA'nın akma dayanımı değerinde azalmalar gözlenmektedir. Bu azalma PEG'lerin artan miktarda kullanılmasıyla birlikte devam etmektedir. Benzer bir durum PEG-POSS ile

plastikleştirilmiş PLA karışımlarında da gözlenmektedir. Bu durum kullanılan her bir PEG türünün plastikleştirici etkisinden kaynaklanmaktadır. Plastikleştirici ilavesi ile birlikte PLA'nın camsı geçiş sıcaklığının düşmesi daha esnek bir yapı oluşmasına neden olmaktadır [130]. Bununla birlikte PEG-8000'nin düşük yükleme oranları (%5 ve %10) hariç 1 yıl sonunda PLA/PEG ve PLA/PEG-POSS karışımlarının akma dayanımı değerlerinde artışlar olduğu görülmektedir. Bu durum plastikleştiricilerin polimer yüzeyine göç etmeleri sonucu PLA zincirleri arasındaki etkileşimin artmasından kaynaklanmaktadır. PEG-8000'nin düşük yükleme oranlarında ise üretim sonrası elde edilen akma dayanımı değerleri ile kıyaslandığında akma dayanımının değişmeden kaldığı görülmektedir. Bu durum diğer plastikleştiriciler ile kıyaslandığında PEG-8000'nin PLA yüzeyine göçünün daha az olmasından kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de saf PLA ve farklı molekül ağırlığındaki PLA/PEG ve PLA/PEG-POSS karışımlarının plastikleştirici miktarına bağlı olarak üretim sonrası ve üretimden bir sene sonra gerçekleştirilen çekme testi sonrası elde edilen elastisite modülü değerleri gösterilmektedir.



Şekil 4.20. Üretim sonrası saf PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG-POSS karışımları için elastisite modülü değerlerinde meydana gelen değişimler

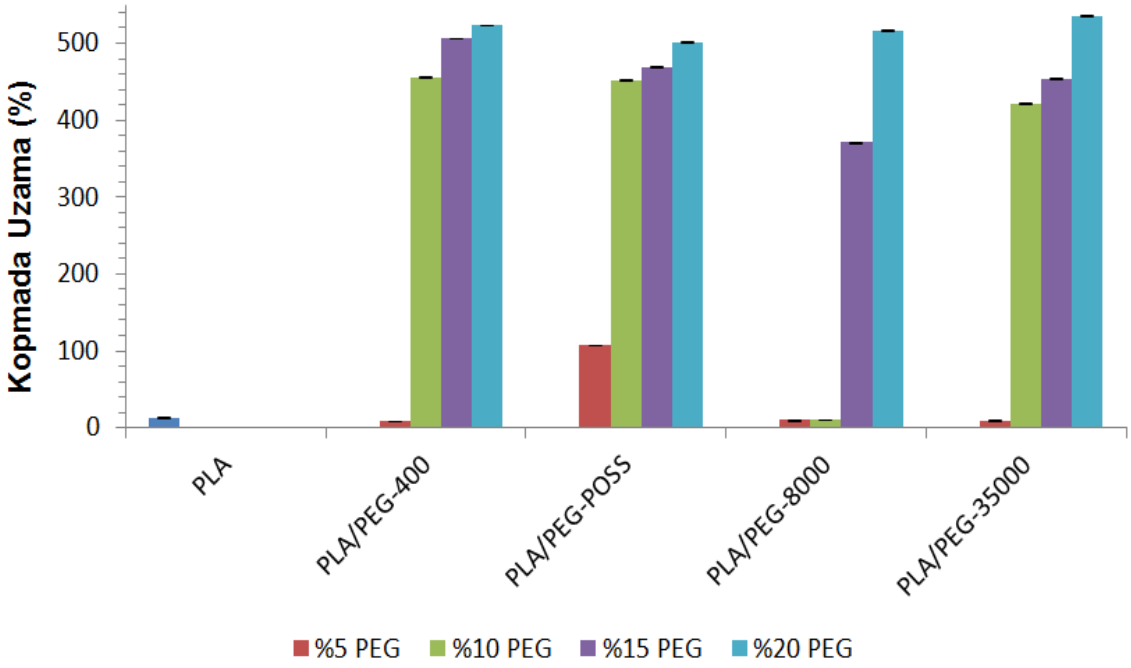


Şekil 4.21. Üretimden 1 yıl sonra saf PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG-POSS karışımları için elastisite modülü değerlerinde meydana gelen değişimler

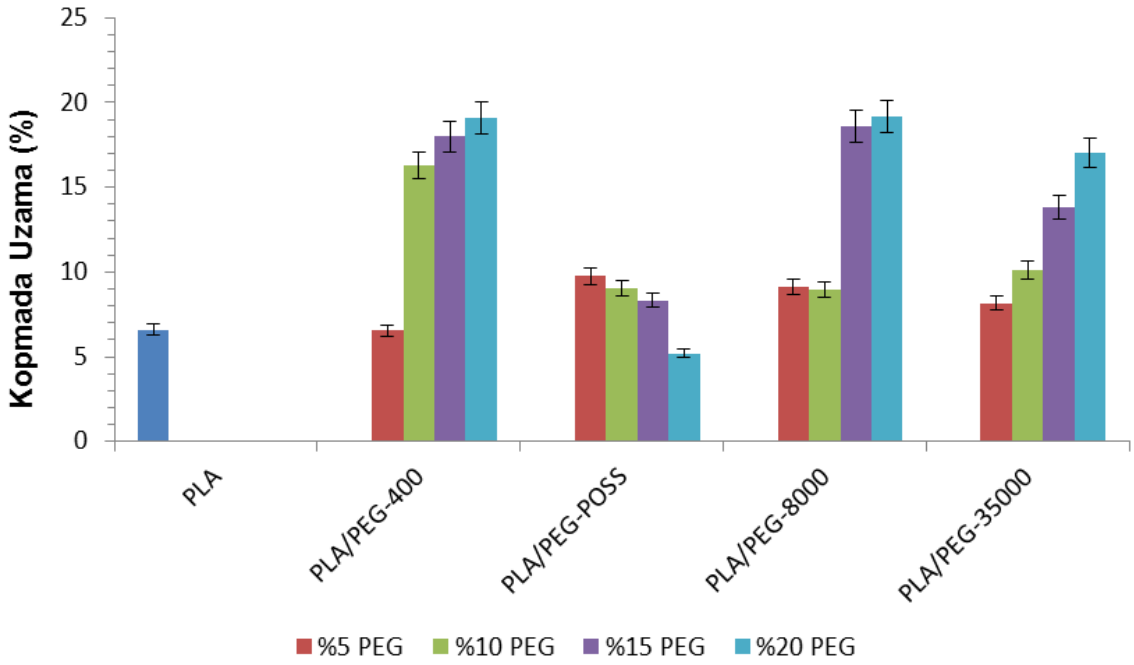
Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'den görüleceği üzere hem üretim sonrası hem de üretimden 1 yıl sonra saf PLA'nın yüksek bir modül değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum PLA'nın nispeten yüksek olan camsı geçiş sıcaklığından dolayı oldukça kırılgan bir yapıda olmasından kaynaklanmaktadır. Plastikleştirici türü ve molekül ağırlığından bağımsız olarak %5 PEG ilavesinde dahi saf PLA'nın elastisite modülü değerlerinde azalmalar görülmektedir. Bununla birlikte, artan miktarda plastikleştirici ilavesi ile birlikte PLA'nın modül değerinde yüksek oranda azalmalar meydana gelmektedir. Özellikle %20 plastikleştirici ilavesi ile birlikte saf PLA'nın elastisite modülü değerinde neredeyse %100'e varan azalmalar gözlenmektedir. Plastikleştirici ilavesi ile birlikte PLA'nın kırılgan yapıdan oldukça sünek bir yapıya geçtiği görülmektedir. Bununla birlikte, plastikleştirici türü ve molekül ağırlığından bağımsız olarak üretimden 1 yıl sonra elde edilen elastisite modülü değerleri üretim sonrası elde edilen modül değerleri ile kıyaslandığında genel olarak verilen herhangi bir yükleme oranında PLA/PEG karışımları için modül değerlerinde artışlar görülmektedir (Şekil 4.21). Genel olarak modül değerlerinde gözlemlenen en yüksek artış en yüksek yükleme oranı olan %20 plastikleştirici yükleme oranında tespit edilmiştir. %20 plastikleştirici içeren karışımların üretimden 1 yıl sonraki modül değerlerindeki artışlar PEG-POSS, PEG-400, PEG-8000 ve PEG-35000 için sırasıyla yaklaşık %96; %99,5; %99,3 ve %77 olarak tespit edilmiştir.

Bununla birlikte %15 PEG-400 içeren karışımda dahi modül değerinde %99 oranında bir artış tespit edilmiştir. Bu bakımdan polimer yüzeyine en hızlı göç eden plastikleştirici türünün PEG-400 olduğu söylenebilir. Bu durum PEG-400'ün düşük olan molekül ağırlığından kaynaklanmaktadır. PEG-400 ile kıyaslandığında PEG-POSS içeren karışımların modül değerinde meydana gelen artışlar %20 yükleme oranı hariç daha düşük değerler sergilemektedir. Polimer yüzeyine göç bakımından dikkate değer sonuçlar PEG-8000'de elde edilmiştir. PEG-8000'nin düşük yükleme oranlarında (%5 ve %10) modül değerinin üretim sonrası elde edilenle kıyaslandığında değişmeden kaldığı tespit edilmiştir.

Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de saf PLA ve farklı molekül ağırlığındaki PLA/PEG ve PLA/PEG-POSS karışımlarının plastikleştirici miktarına bağlı olarak üretim sonrası ve üretimden bir sene sonra gerçekleştirilen çekme testi sonrası elde edilen kopmada uzama değerleri gösterilmektedir.



Şekil 4.22. Üretim sonrası saf PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG-POSS karışımları için kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.23. Üretimden 1 yıl sonra saf PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG-POSS karışımları için kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler

Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'den görüleceği üzere elastisite modülündeki değişime paralel bulgular her bir örnek için kopmada uzama değerlerinde de görülmektedir. Üretimden hemen sonra test edilen örneklerin kopmada uzama değerlerinden görüleceği üzere, artan miktarda plastikleştirici ilavesi ile birlikte saf PLA'nın kopmada uzama değerlerinde önemli artışlar görülmektedir. PLA/PEG karışımlarının kırılgan bir yapıdan ziyade oldukça sünek bir yapı sergilemeleri beklenen bir durum olmakla birlikte bir sene boyunca atmosferik ortamda bekletilen örneklerin saf PLA'ya benzer şekilde oldukça kırılgan bir yapıda oldukları dikkat çekmektedir. Plastikleştiricilerin PLA yüzeyine göç etmeleri sonucu oluşan gözenekli yapı PLA/PEG karışımlarının daha kırılgan bir yapı sergilemesine neden olmuştur. Bununla birlikte tüm plastikleştirici türleri içinde PEG-8000'nin düşük yükleme oranlarında bir yıl sonunda polimer yüzeyine göçünün en az olduğu elde edilen verilerden görülmektedir.

Tablo 4.7. Saf PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG-POSS karışımlarının kısa ve uzun dönem mekanik test sonuçları

Örnek	Akma Dayanımı (MPa)		Elastisite Modülü (MPa)		Kopmada Uzama (%)	
	Üretim sonrası	Üretimden 1 yıl sonra	Üretim sonrası	Üretimden 1 yıl sonra	Üretim sonrası	Üretimden 1 yıl sonra
PLA	67,7	60,0	1116	1225	12	6
PLA/%5 PEG-400	57,7	62,3	945	1107	8	6
PLA/%10 PEG-400	34,0	50,7	351	919	455	16
PLA/%15 PEG-400	28,1	44,4	7	859	506	18
PLA/%20 PEG-400	22,6	24,5	3	623	523	19
PLA/%5 PEG-POSS	42,5	58,1	695	1159	107	9
PLA/%10 PEG-POSS	34,7	54,6	545	791	451	9
PLA/%15 PEG-POSS	30,0	34,7	479	561	468	8
PLA/%20 PEG-POSS	27,0	29,3	16	415	501	5
PLA/%5 PEG-8000	65,3	65,3	1095	1025	9	9
PLA/%10 PEG-8000	57,8	53,0	944	792	10	8
PLA/%15 PEG-8000	29,0	42,3	345	658	370	18
PLA/%20 PEG-8000	26,9	27,9	3	451	515	19
PLA/%5 PEG-35000	59,2	62,9	912	1068	9	8
PLA/%10 PEG-35000	45,2	58,9	749	874	420	10
PLA/%15 PEG-35000	31,7	42,3	286	691	454	13
PLA/%20 PEG-35000	27,5	23,4	3	13	535	17

2 yıl boyunca bekletilen örneklerin aşırı kırılgan bir yapıda olmaları nedeniyle çekme testleri gerçekleştirilememiştir. Şekil 4.24'de gösterildiği gibi her bir karışım çekme cihazının çeneleri arasına sıkıştırılır sıkıştırılmaz küçük parçalar halinde ufalanmaya başlamıştır. İki yıl sonunda kullanılan plastikleştiricilerin büyük bir kısmının PLA yüzeyine göç ettiği söylenebilir.



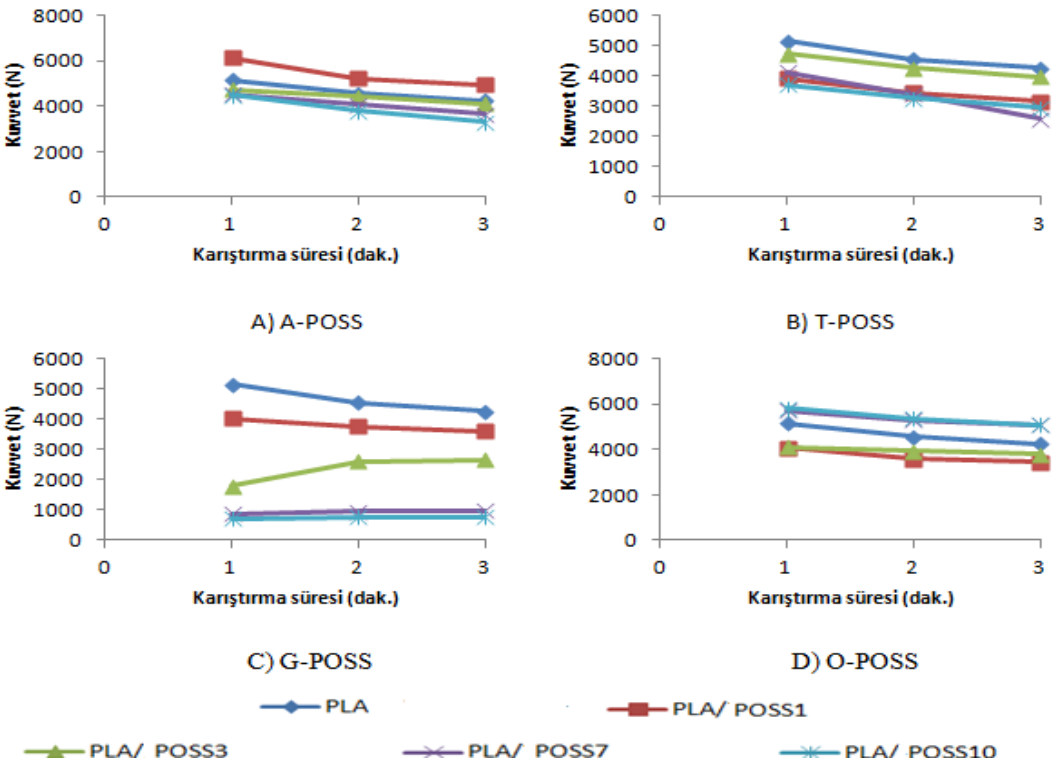
Şekil 4.24. İki yıl beklemiş çekme testi çubukları

Tez çalışmasının birinci kısmından elde edilen veriler ışığında tez çalışmanın ikinci kısmında 8000 g/mol molekül ağırlığında PEG kullanılmıştır.

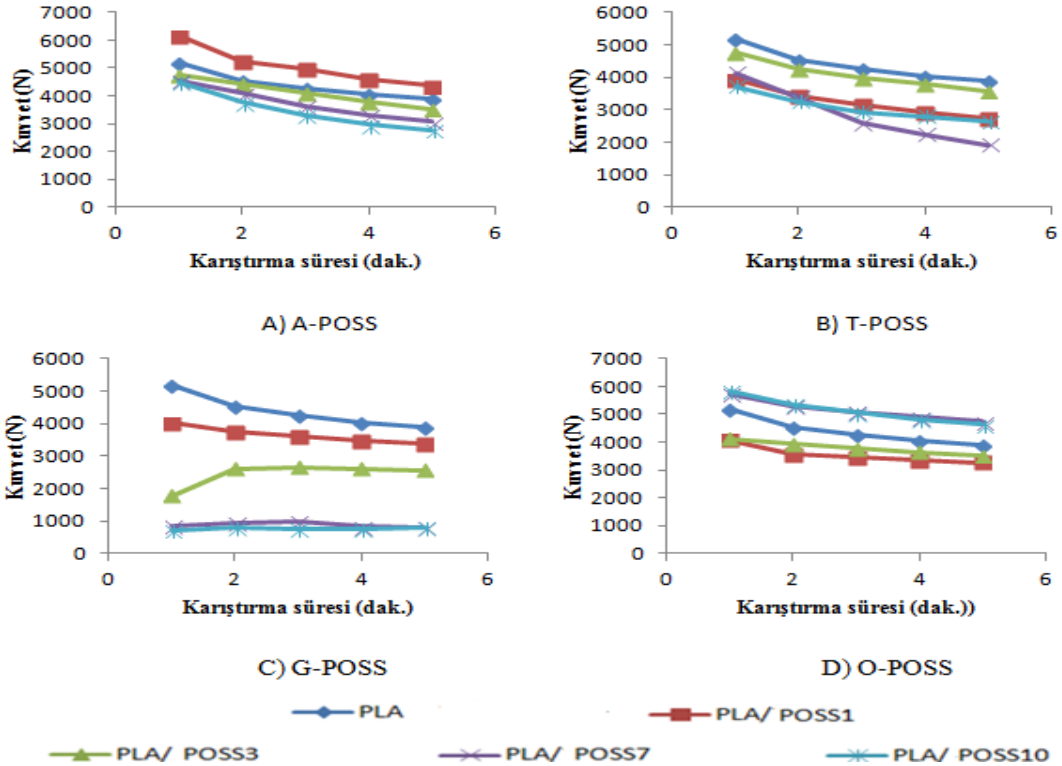
4.2. Akış, Mekanik, Isıl ve Morfolojik Özellikler ve Enzimatik Bozunma Davranışı

4.2.1. Dikey kuvvet ölçümleri ile akış özelliklerinin belirlenmesi

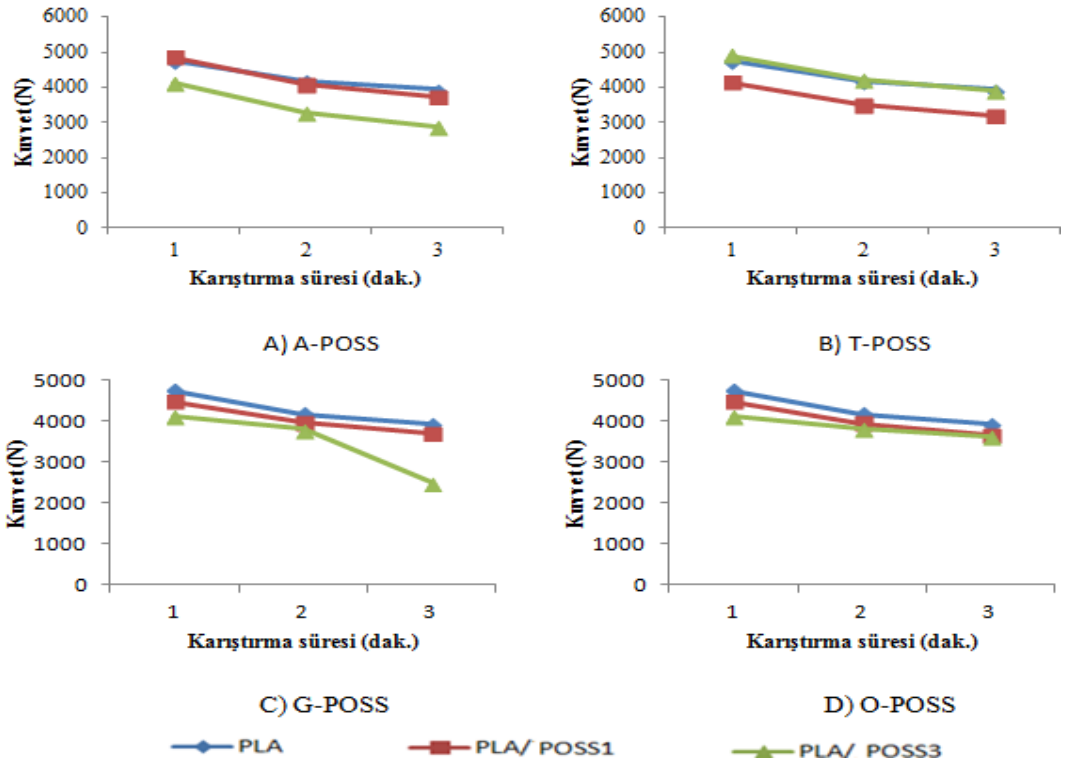
Her bir karışım için zamana karşı elde edilen dikey kuvvet (N) değerleri incelenmiştir. Şekil 4.25 ve Şekil 4.28 arasında sırasıyla 100 rpm/3 dak, 100 rpm/5 dak, 200 rpm/3 dak ve 200 rpm/5 dak proses koşullarında elde edilen, PLA/POSS nanokompozitlerine ait dikey kuvvet-zaman garafikleri gösterilmektedir.



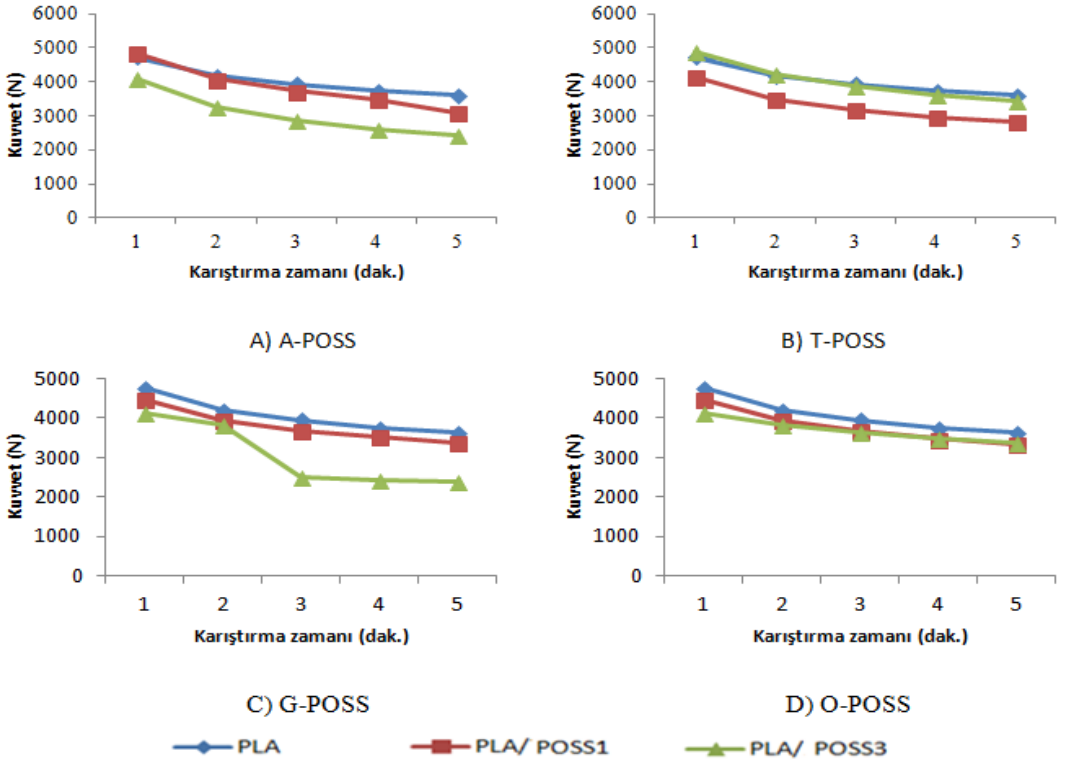
Şekil 4.25. PLA ve POSS içeriğine göre PLA/POSS nanokompozitlerinin dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler A) A-POSS, B) T-POSS, C) G-POSS, D) O-POSS (Harmanlama koşulu: 100 rpm 3 dakika)



Şekil 4.26. PLA ve POSS içeriğine göre PLA/POSS nanokompozitlerinin dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler A) A-POSS, B) T-POSS, C) G-POSS, D) O-POSS (Harmanlama koşulu: 100 rpm 5 dakika)



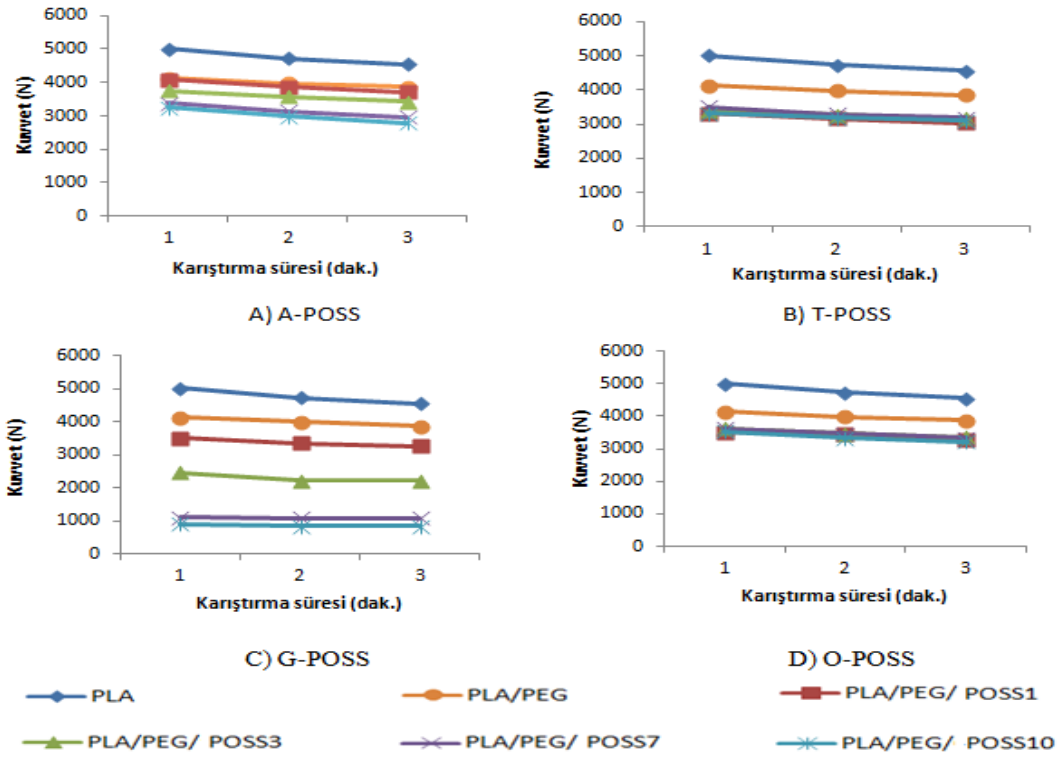
Şekil 4.27. PLA ve POSS içeriğine göre PLA/POSS nanokompozitlerinin dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler A) A-POSS, B) T-POSS, C) G-POSS, D) O-POSS (Harmanlama koşulu: 200 rpm 3 dakika)



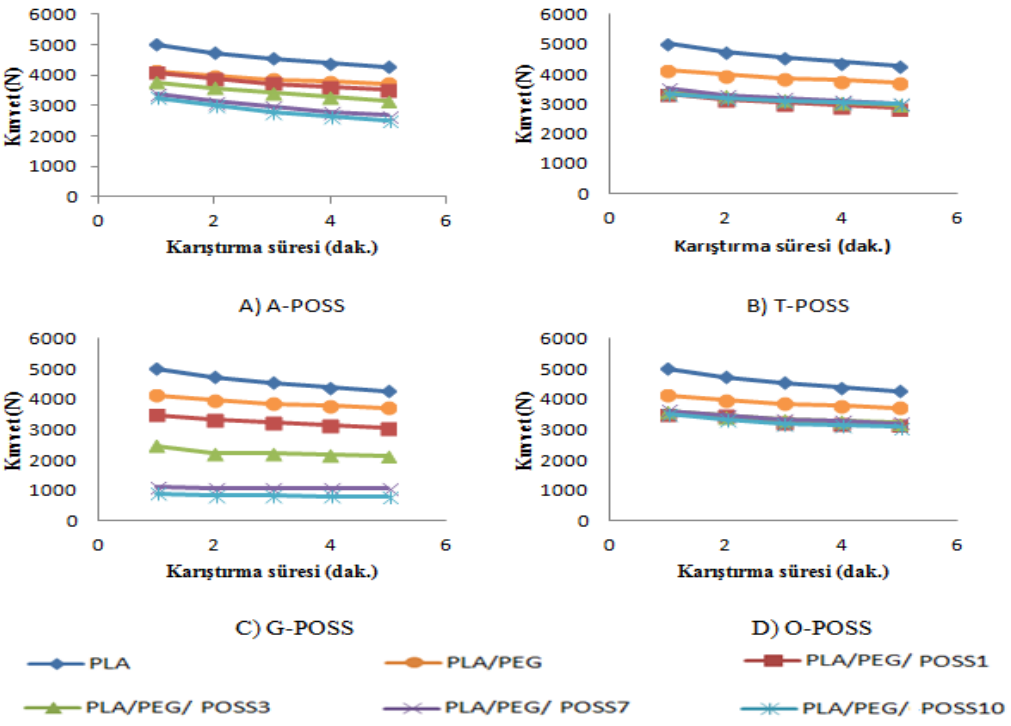
Şekil 4.28. PLA ve POSS içeriğine göre PLA/POSS nanokompozitlerinin dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler A) A-POSS, B) T-POSS, C) G-POSS, D) O-POSS (Harmanlama koşulu: 200 rpm 5 dakika)

Karıştırma işlemi argon gazı altında yapılmış olmasına rağmen kompozisyona bakmaksızın tüm harmanlama koşulları için dikey kuvvette ki zamana bağlı kısmi azalmanın, kayma incelmesi etkisiyle beraber PLA'nın moleküler ağırlık kaybından ileri geldiği düşünülmektedir [225]. Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da görüldüğü gibi, POSS türünden ve kompozisyondan bağımsız olarak elde edilen nanokompozitlerin eriyik viskoziteleri genellikle saf PLA ile kıyaslandığında daha düşük değerler sergilemektedir. Benzer bir durum 200 rpm harmanlama koşullarında elde edilen nanokompozitler için de geçerlidir (Şekil 4.27 ve Şekil 4.28). Bununla birlikte, PLA/A-POSS1, PLA/O-POSS7 ve PLA/O-POSS10 nanokompozitleri için zamana karşı elde edilen dikey kuvvet değerleri saf PLA ile kıyaslandığında daha yüksek değerler sergilediği gözlenmektedir (Şekil 4.25 ve Şekil 4.26). Literatürde, POSS tanecikleri ile polimer arasında kovalent bağlanma olmadığı zaman POSS içeriğinin artmasıyla birlikte kompozitlerin vizkositesinin azaldığı fakat POSS reaktif bir şekilde matrise bağlandığında ise vizkozitede sabit bir artış olduğu belirtilmektedir [10]. PLA ve POSS molekülleri arasında meydana gelen etkileşimler FTIR analiz test sonuçları bölümünde detaylıca ele alınmıştır (Bölüm 4.2.6).

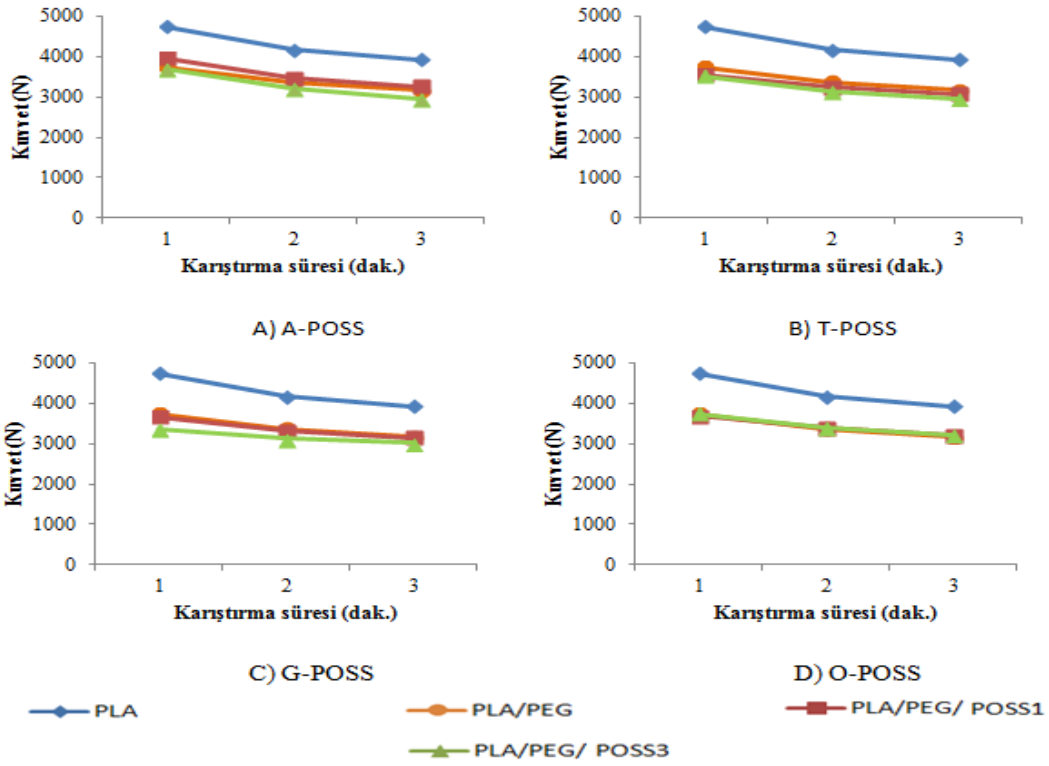
PLA/POSS nanokompozitlerinin dikey kuvvet ölçüm sonuçları ile benzer bir eğilim genel olarak PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinde de elde edilmiştir. PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için PEG ilavesi ile birlikte saf PLA'nın eriyik viskozitesinin azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.29-Şekil 4.32). PEG ilavesi ile meydana gelen bu azalma PLA/PEG nanokompozitlerine POSS türlerinin ilavesi ile devam etmiştir. Polimer matris içinde POSS taneciklerinin moleküler kayganlaştırıcı etki göstermeleri bu durumu açıklamakta ve bununla paralel bulgular literatürde de rapor edilmektedir [10, 226, 227]. Ayrıca, POSS katkılı polimer nanokompozitlerin vizkozitelerinin bileşenlerin etkileşim seviyesine bağlı olduğu görülmektedir [203, 228, 229]. Tüm PLA/PEG/POSS nanokompozitleri içinde en düşük eriyik viskozite değerleri ekstrüzyon aşamasında matris içinde sıvı fazda karışan (bakınız bölüm 4.2.7) G-POSS içeren nanokompozitlerde elde edilmiştir. Literatürde, polimerlerin sıvı fazda POSS türlerinin plastikleştirici etkisinden önemli derecede etkilediğinden bahsedilmektedir [199, 230-232]. Bununla birlikte, genel olarak vizkozitenin azalması eriyik işleme esnasında güç tüketimi bakımından önem arz etmektedir.



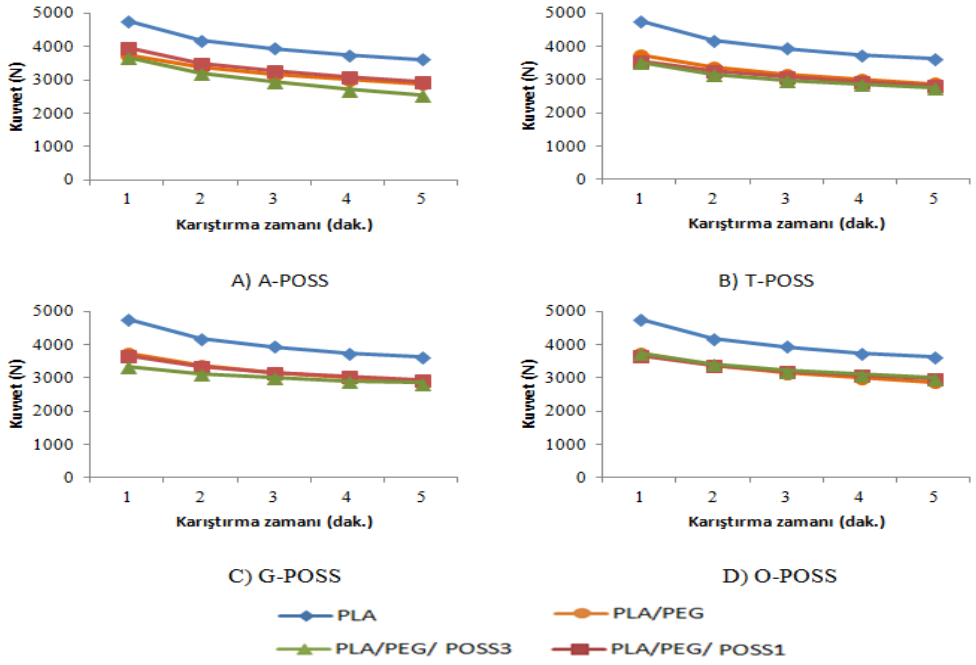
Şekil 4.29. PLA, PLA/PEG ve POSS içeriğine göre PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler A) A-POSS, B) T-POSS, C) G-POSS, D) O-POSS (Harmanlama koşulu: 100 rpm 3 dakika)



Şekil 4.30. PLA, PLA/PEG ve POSS içeriğine göre PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler A) A-POSS, B) T-POSS, C) G-POSS, D) O-POSS (Harmanlama koşulu: 100 rpm 5 dakika)



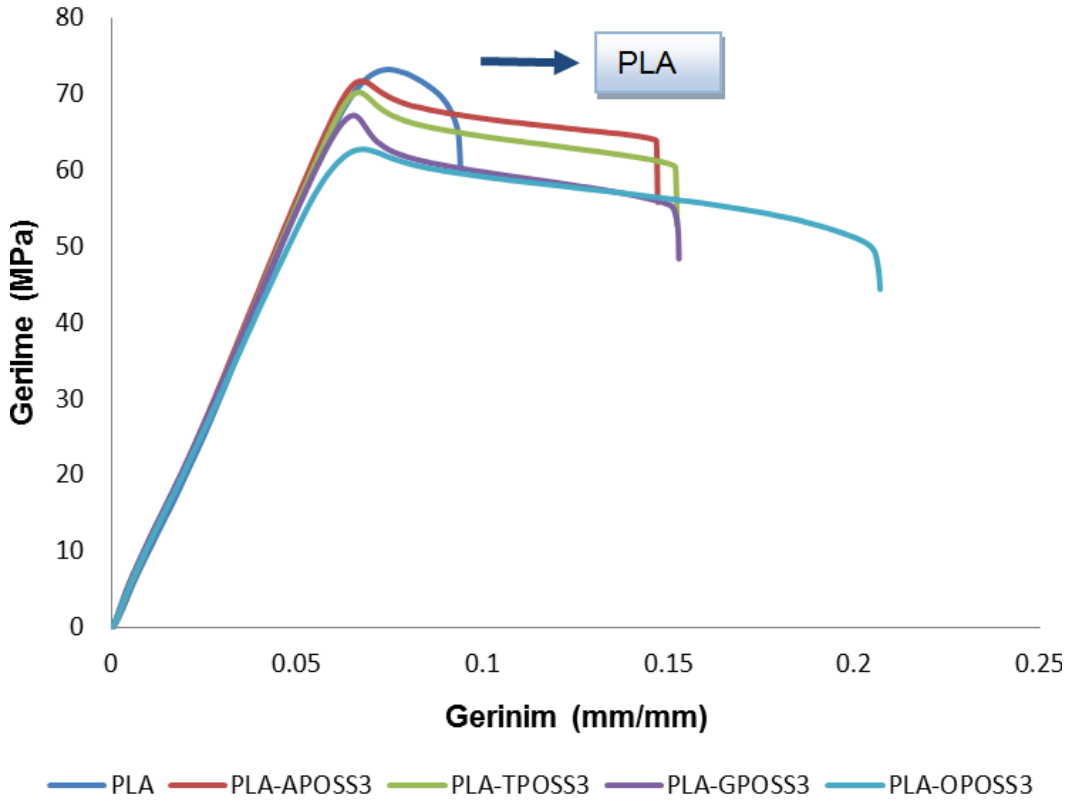
Şekil 4.31. PLA, PLA/PEG ve POSS içeriğine göre PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler A) A-POSS, B) T-POSS, C) G-POSS, D) O-POSS (Harmanlama koşulu: 200 rpm 3 dakika)



Şekil 4.32. PLA, PLA/PEG ve POSS içeriğine göre PLA/PEG/POSS kompozitlerinin dikey kuvvet ölçümlerinde meydana gelen değişimler A) A-POSS, B) T-POSS, C) G-POSS, D) O-POSS (Harmanlama koşulu: 200 rpm 5 dakika)

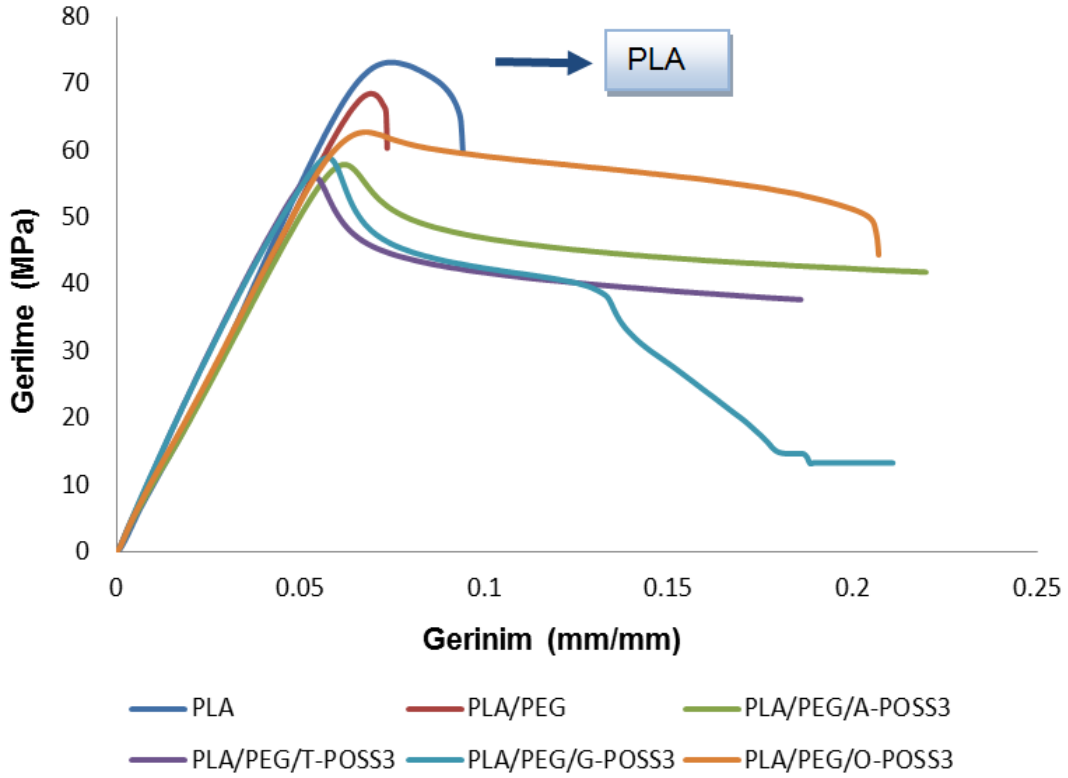
4.2.2 Çekme ve izod darbe testi sonuçları

Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'de 100 rpm vida hızı ve 3 dakika alıkonma süresinde hazırlanan ağırlıkça %3 POSS içeren PLA/POSS ve PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin gerilme-gerinim eğrilerine örnekler gösterilmektedir. Şekil 4.33'de görüldüğü gibi en yüksek akma dayanımı saf PLA'da görülmesine rağmen saf PLA boyun oluşumu gösterdikten sonra oldukça düşük bir kopmada uzama göstermektedir. Bu durum PLA'nın oldukça kırılgan bir yapıda olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, A-POSS içeren nanokompozitlerin akma dayanımı değerleri neredeyse saf PLA ile aynı olmakla birlikte boyun oluşumundan sonra daha yüksek kopmada uzama bir başka ifadeyle daha yüksek tokluk sergilemektedir. Diğer POSS türleri de benzer davranış göstererek saf PLA ile kıyaslandığında boyun oluşumundan sonra daha yüksek kopmada uzama değerlerine sahiptirler.



Şekil 4.33. PLA ve %3 POSS içeren PLA/POSS nanokompozitlerinin gerilme-gerinim eğrisi

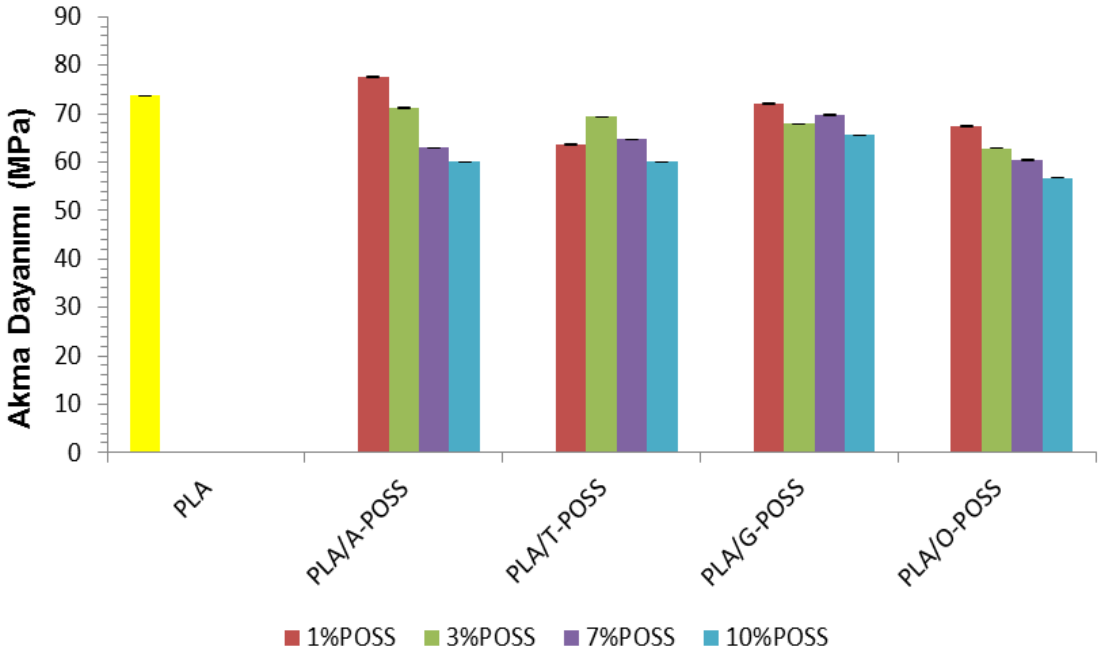
PLA/POSS nanokompozitlerine benzer bir davranış PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinde de tespit edilmiştir (Şekil 4.34). PLA/PEG karışımları her ne kadar POSS içeren PLA/PEG nanokompozitlerine göre daha yüksek akma dayanımı değerine sahip olsa da daha düşük kopmada uzama değerine sahiptir. POSS türleri içinde en yüksek akma dayanımı değeri O-POSS içeren nanokompozitlerde elde edilmiştir. Bununla birlikte, POSS türünden bağımsız olarak POSS ilavesi ile birlikte PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin saf PLA ve PLA/PEG ile kıyaslandığında daha düşük akma dayanımı göstermeleri POSS'ların izobütil yan gruplarının bir plastikleştirici gibi davranmasına bağlanabilir.



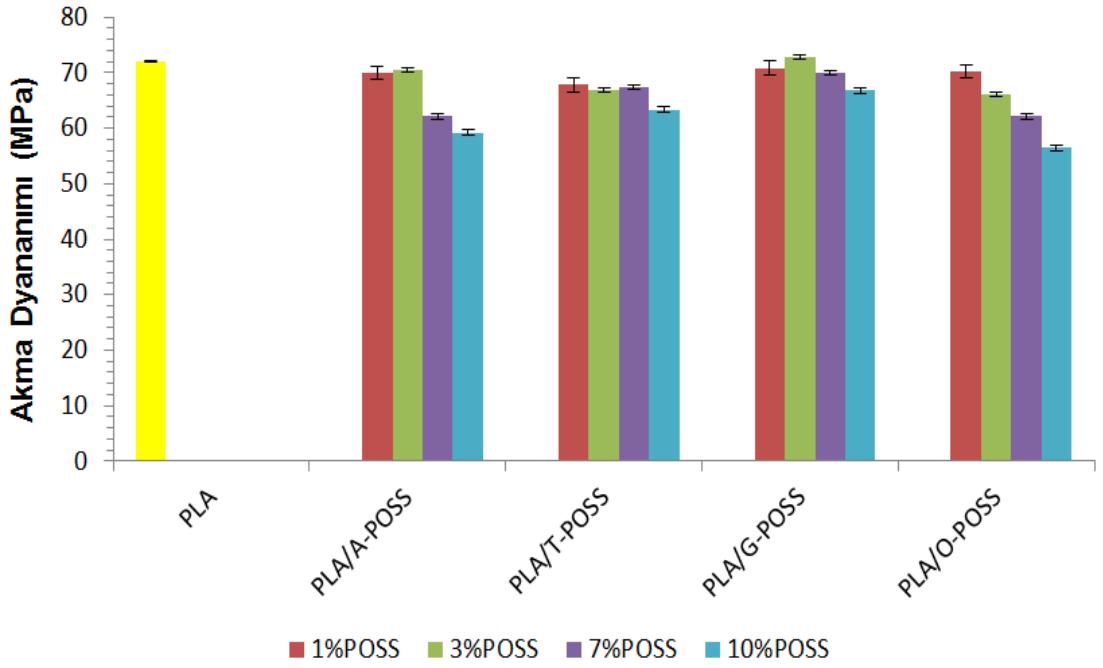
Şekil 4.34. PLA ve %3 POSS içeren PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin gerilme-gerinim eğrisi

Şekil 4.35-Şekil 4.38'de sırasıyla 100 rpm-3 dakika, 100 rpm-5 dakika, 200 rpm-3 dakika ve 200 rpm-5 dakika proses koşullarında elde edilen PLA/POSS nanokompozitlerine ait çekme testi sonrasında elde edilen akma dayanımı değerleri görülmektedir. Şekil 4.35'den görüldüğü gibi, PLA/POSS nanokompozitleri incelendiğinde akma dayanımları değerlerinde genel olarak her ne kadar POSS içeriğinin artmasıyla birlikte bir azalma gözlense de bu azalma oldukça düşüktür. Bununla birlikte, %1 A-POSS içeren PLA nanokompozitinin akma dayanımı değerinde PLA'ya error bar konulduğunda hata limitleri içinde değişme olmadığı gözlenmektedir.

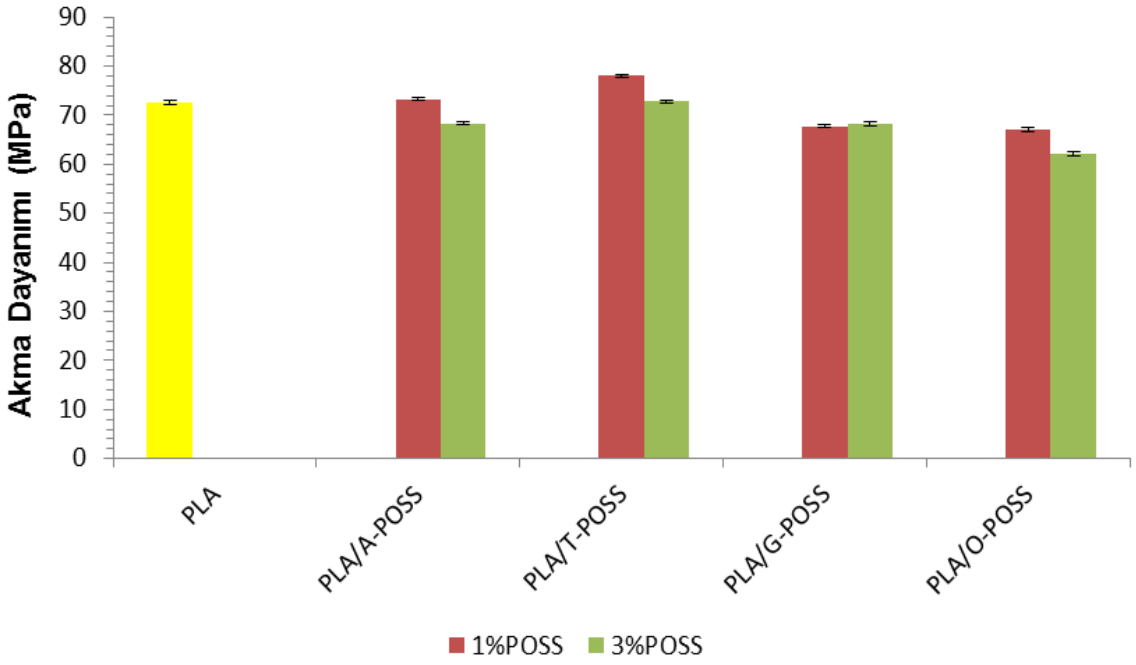
Genel olarak düşük yükleme oranlarında yüksek akma dayanımı değerleri elde edilmiştir ve POSS türü bakımından bir fark gözlenmemiştir. POSS miktarındaki artış ile akma dayanımı değerleri monoton bir eğilimle azalmaktadır. Bu azalan davranış POSS moleküllerinin plastikleştirici etkisi ve PLA ile zayıf ara yüzey etkileşimine bağlanabilir. Alıkonma süresinin 3 dakikadan 5 dakikaya çıkarılmasıyla PLA/POSS nanokompozitlerinin akma dayanımı değerlerinin değişmeden kaldığı ya da kısmi artışlar gösterdiği gözlenmektedir (Şekil 4.36). Alıkonma süresindeki artış PLA'nın daha uzun süre ısıya maruz kalmasına sebebiyet vermesine karşın elde edilen nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde önemli kayıplar yaşanmaması POSS moleküllerinin PLA'nın ısıl kararlılığını iyileştirdiği şeklinde yorumlanabilir. Bu durumu detaylıca araştırmak için TGA analizleri yapılmıştır. POSS moleküllerinin PLA'nın ısıl kararlılığını iyileştirildiği TGA analiz sonuçlarından açıkça görülmektedir (Bakınız Bölüm 4.2.8). Şekil 4.37'de 200 rpm vida hızı ve 3 dakika alıkonma süresinde hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin akma dayanımı sonuçları görülmektedir. Bölüm 4.2.2'nin ilerleyen bölümlerinde de tartışıldığı gibi her ne kadar vida hızının artması genel olarak mekanik özellikleri olumsuz etkilese de %1 A-POSS içeren PLA/POSS nanokompozitinin akma dayanımı değerinde PLA ile kıyaslandığında değişme olmadığı gözlenmektedir. Saf PLA ile kıyaslandığında %1 T-POSS içeren nanokompozitlerin akma dayanımı değeri daha yüksek elde edilmiştir. Buna ilaveten, diğer POSS türleri ile kıyaslandığında %3 T-POSS yükleme oranında dahi PLA'ya error bar konulduğunda hata limitleri içinde akma dayanımında değişme olmadığı gözlenmiştir. G-POSS ve O-POSS içeren PLA nanokompozitlerinde ise akma dayanımı değerlerinde nispi azalmalar tespit edilmiştir. 200 rpm karıştırma hızında alıkonma süresinin 5 dakikaya çıkarılması ile her ne kadar saf PLA'nın akma dayanımında azalmalar gözlense de özellikle %1 POSS içeren PLA/POSS nanokompozitlerinin daha yüksek akma dayanımı değerlerine sahip olması POSS moleküllerinin PLA'nın ısıl kararlılığını artırmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.38).



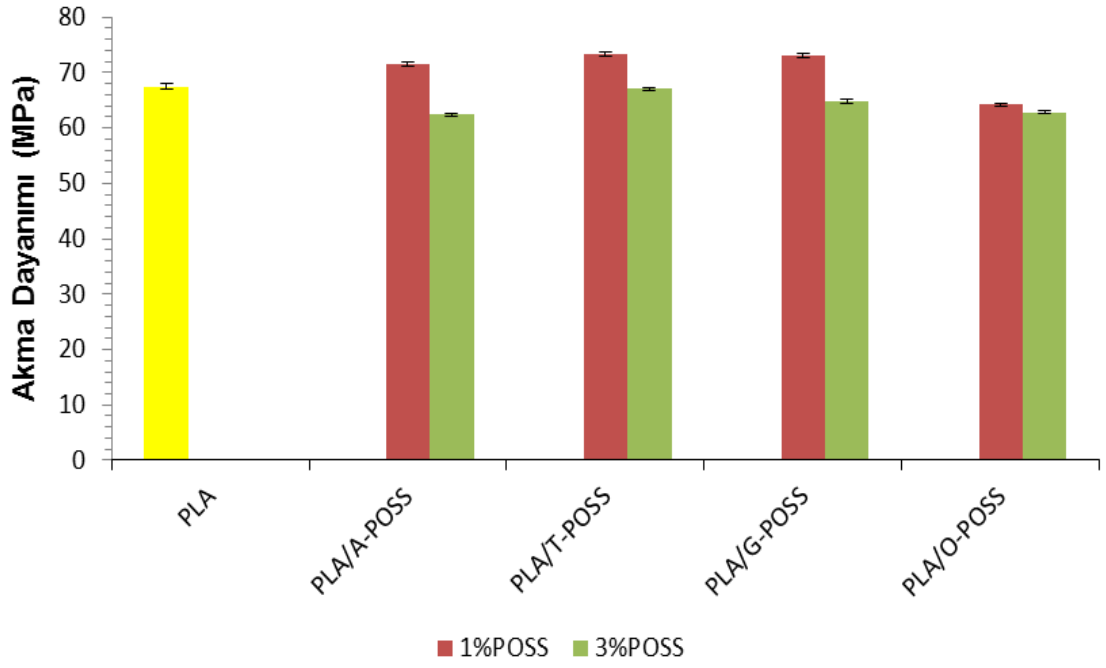
Şekil 4.35. 100 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişim



Şekil 4.36. 100 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişim



Şekil 4.37. 200 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



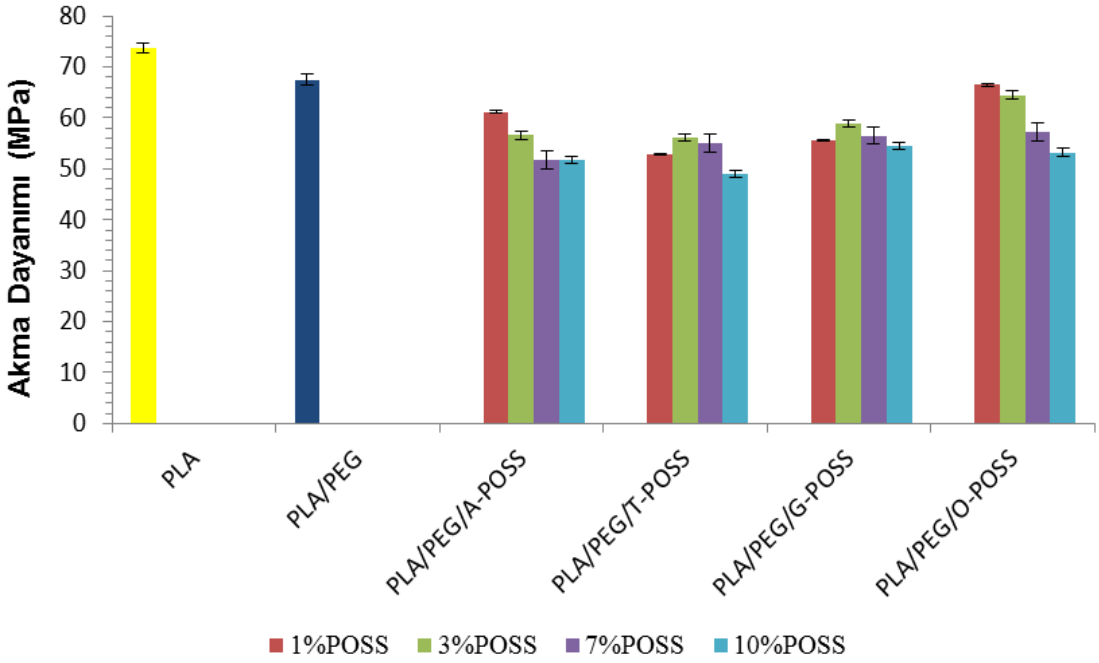
Şekil 4.38. 200 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler

Şekil 4.39'da görüldüğü gibi PLA'ya PEG ilavesi akma dayanımında azalmaya neden olmuştur. Plastikleştirici ilavesinin akma dayanımı ve elastisite modülü gibi mekanik özelliklere olan olumsuz etkisi beklenen bir durum olmakla birlikte

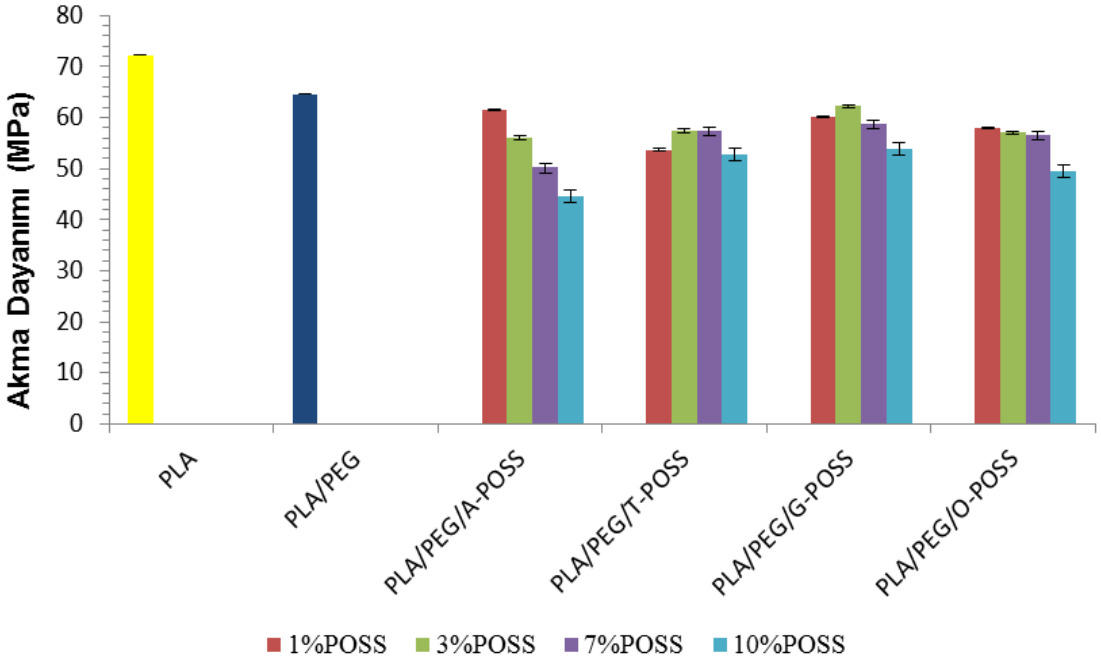
plastikleştiricinin polimer zincirleri arasındaki kohezif kuvvetleri azaltıcı etkisine bağlanmaktadır [6]. A-POSS ve O-POSS içeren PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinde artan POSS miktarı ile akma dayanımı değerlerindeki azalma devam etmektedir. T-POSS ve G-POSS içeren nanokompozitlerde ise POSS miktarı %1'den %3'e çıktığında akma dayanımı değerinde nispi bir artış olmuş daha sonra POSS miktarının matris içinde artmasıyla akma dayanımında azalmalar tespit edilmiştir. Genel olarak, PLA/PEG nanokompozitlerinde POSS ilavesi ile birlikte akma dayanımında gözlenen bu azalma POSS'un izobütil yan gruplarının PLA için bir iç kayganlaştırıcı gibi davranmasına bağlanabilir. Bir başka değişle POSS moleküllerinin ilavesi bir plastikleştirici etkisi oluşturmaktadır. En yüksek akma dayanımı değerleri O-POSS içeren PLA/PEG nanokompozitlerinde gözlenmiştir. Bu durum polar olan diğer POSS türleri ile kıyaslandığında apolar olan O-POSS taneciklerinin yine apolar olan PLA/PEG ile daha iyi bir etkileşim içinde olabileceği şeklinde ile açıklanabilir. Böylece, matrise daha iyi tutunan O-POSS tanecikleri çekme testi esnasında matristen daha zor ayrılarak daha fazla yük taşıyabilmektedirler. Bölüm 4.2.4'deki SEM analizi sonuçlarından da görüleceği üzere O-POSS tanecikleri matris içinde nispeten daha iyi bir dağılım sergilemektedirler. Dağılımın iyi olması polimer-POSS ara yüzeyinin artmasına ve etkileşimin ve yük transferinin çekme testi sırasında verimli olmasına sebep olmaktadır.

Alıkonma süresinin 5 dakikaya çıkarılmasıyla özellikle POSS moleküllerinin düşük yükleme oranlarında akma dayanımı değerlerinin neredeyse stabil olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.40). Bununla birlikte, G-POSS içeren PLA/POSS nanokompozitlerinde alıkonma süresinin arttırılması ile elde edilen nanokompozitlerin akma dayanımı değerlerinde kısmi bir artış elde edilmiştir. Alıkonma süresinin artmasıyla birlikte G-POSS taneciklerinin PLA/PEG matrisinde nispeten daha iyi bir dağılım sergilemesi bu durumu açıklamaktadır (Bakınız Bölüm 4.2.4). 200 rpm 3 dakika alıkonma süresi harmanlama koşulunda, her bir POSS türü için PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinde artan POSS miktarı ile akma dayanımı değerlerindeki azalmanın devam ettiği görülebilmektedir (Şekil 4.41). %1 A-POSS içeren nanokompozitin nispeten diğer POSS türlerini içeren nanokompozitlerden daha yüksek akma dayanımı değeri sergilemesi bir diğer göze çarpan husustur. Vida hızı 200 rpm'e çıkarıldığında gözlemlenen en belirgin değişim PLA/PEG nanokompozitlerinin akma dayanımı değerinin 100 rpm 3 dakika alıkonma süresinde elde edilenle kıyaslandığında (67.54 MPa) yaklaşık 11 MPa azalarak 56,7 MPa

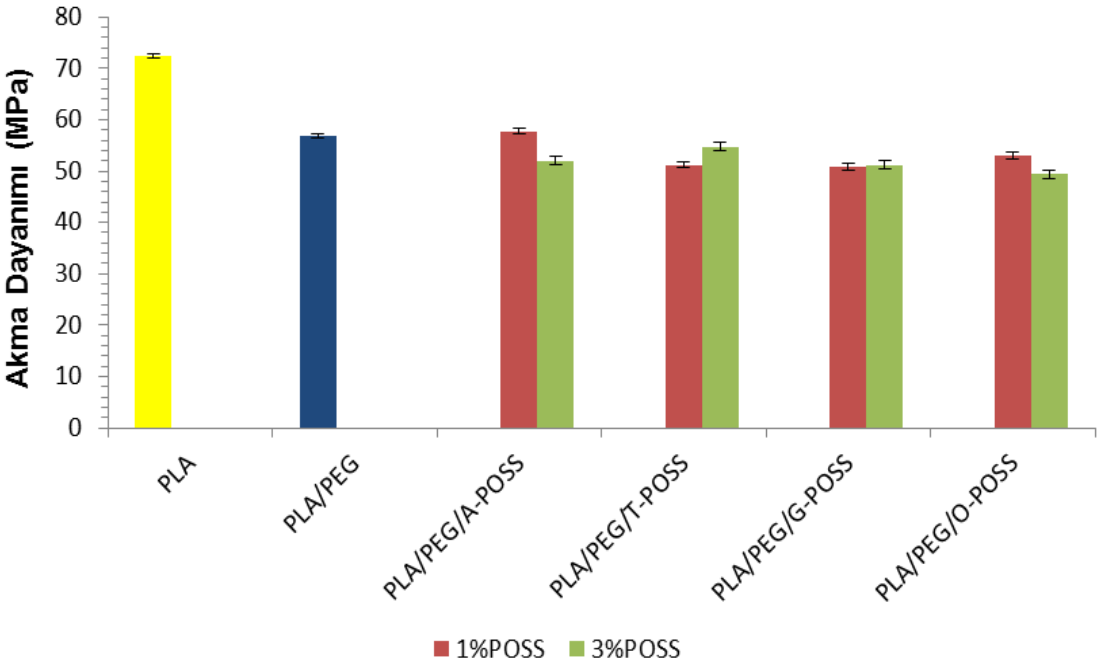
gerilemesidir. Şekil 4.42'de görüldüğü gibi 200 rpm 5 dakika harmanlama süreç koşulunda %1 A-POSS içeren PLA/PEG nanokompozitinin akma dayanımında saf PLA ve PLA/PEG ile kıyaslandığında nispi bir artış görülmektedir. A-POSS miktarının kütlece %3'e yükseltilmesiyle birlikte ise elde edilen nanokompozitin akma dayanımında yaklaşık %30'a varan bir azalma tespit edilmiştir. Bu durum A-POSS'un bir plastikleştirici gibi davranmasından kaynaklanmaktadır. Genel olarak, 100 rpm vida hızı proses koşullarında elde edilen PLA/PEG/POSS nanokompozitleri ile kıyaslandığında vida hızının 200 rpm'e çıkarılması, elde edilen tüm PLA/PEG nanokompozitlerinin akma dayanımı değerlerinde azalmalara sebebiyet vermektedir. PLA termomekanik bozunmaya karşı oldukça hassas bir polimerdir, bu sebeple eriyik işleme esnasında bir takım bozunmalara uğraması kaçınılmaz bir olaydır [233, 234]. Vida hızının 200 rpm'e çıkarılması ile birlikte PLA/PEG nanokompozitlerinin mekanik özelliklerinde gözlemlenen düşüşlerin PLA'nın alifatik ester yapısındaki zincir bölünmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



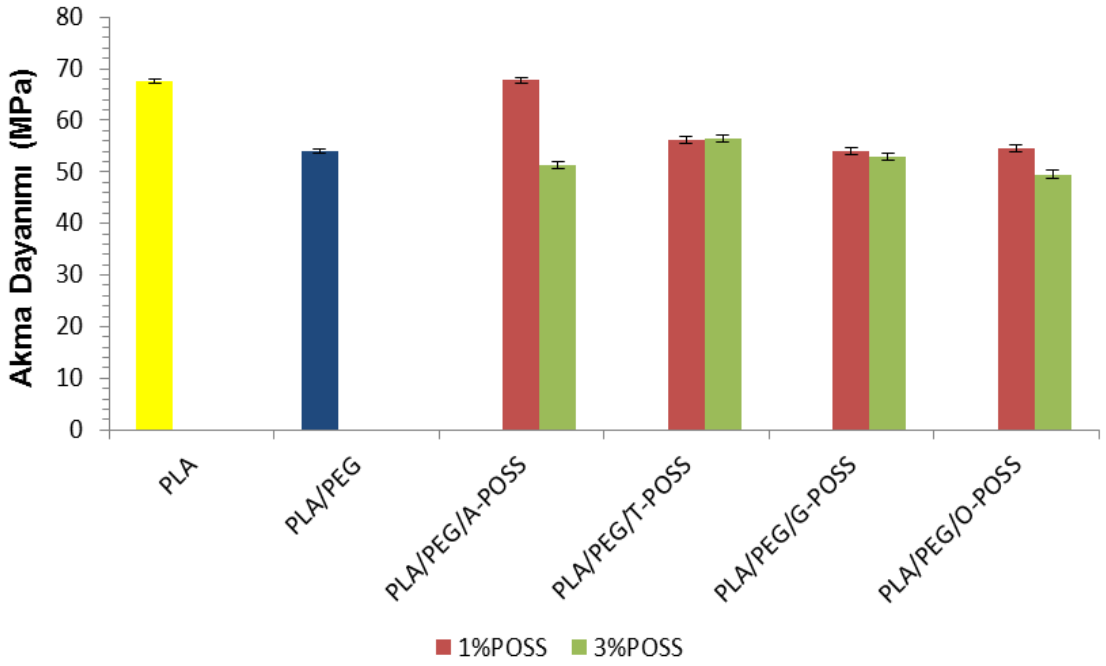
Şekil 4.39. 100 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.40. 100 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



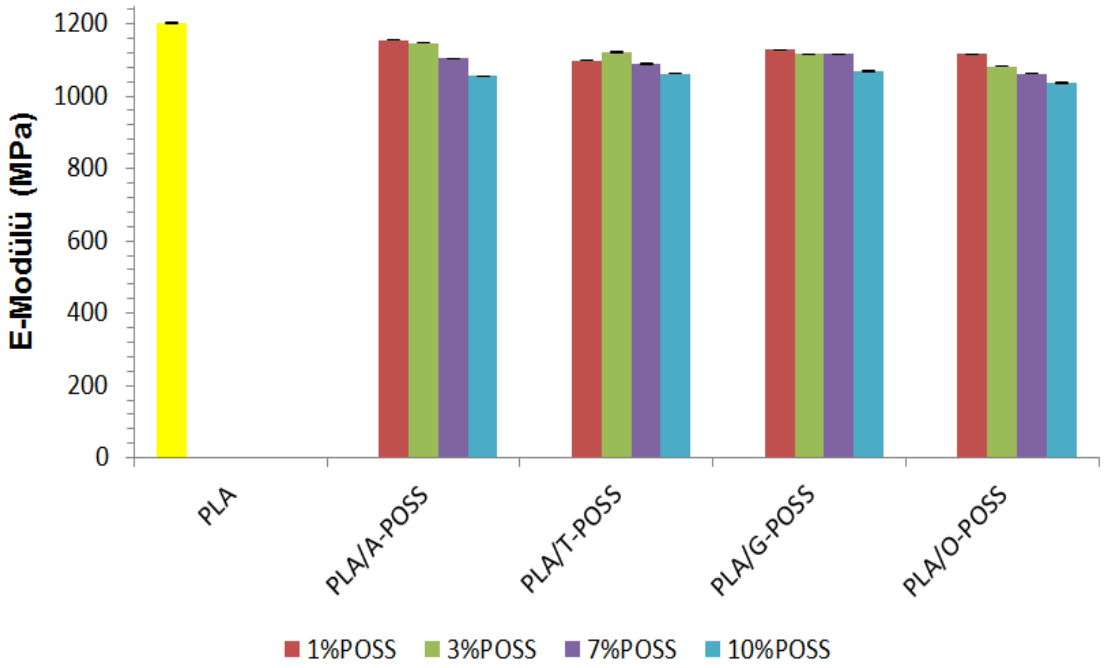
Şekil 4.41. 200 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



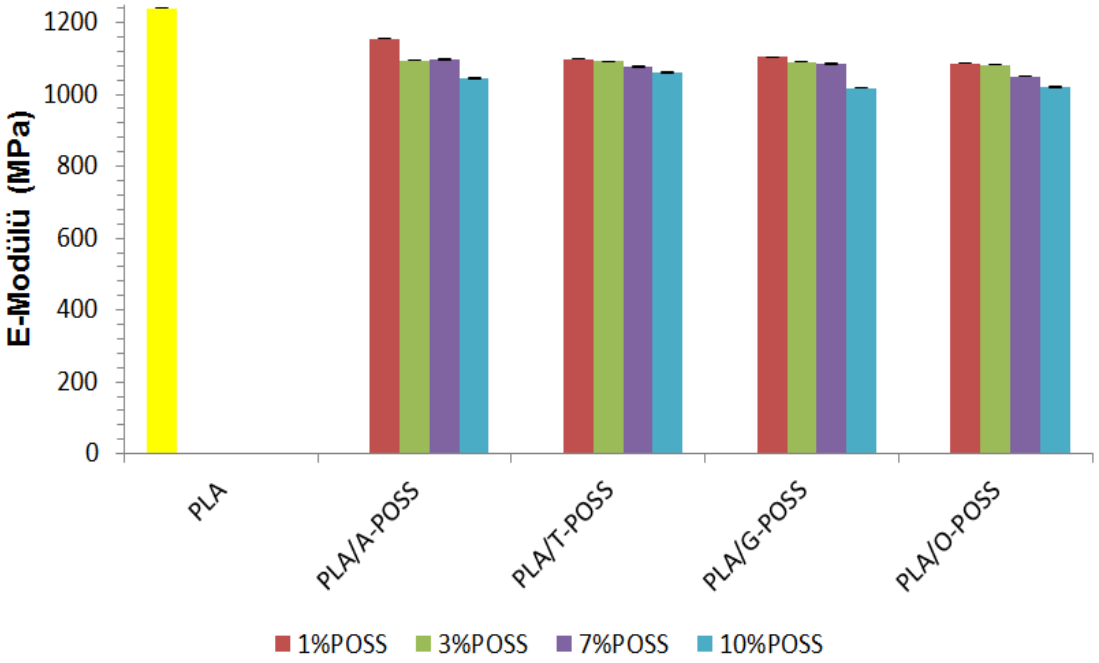
Şekil 4.42. 200 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre akma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler

Farklı harmanlama koşullarında hazırlanmış olan PLA/POSS nanokompozitlerinin elastisite modülü değerlerinin POSS türü ve yükleme oranıyla değişimi Şekil 4.43, 4.44, 4.45 ve 4.46'da görülmektedir. Plastikleştirici içermeyen PLA/POSS nanokompozitlerinin elastisite modül değerleri POSS türünden bağımsız olarak düşük yükleme oranlarında neredeyse saf PLA ile aynı değerlerdedir (Şekil 4.43). POSS ilavesinin artmasıyla birlikte elastisite modülü değerlerinde nispi azalmalar meydana geldiği görülmektedir. 100 rpm karıştırma hızı koşullarında alıkonma süresinin 5 dakikaya çıkarılması ile de PLA/POSS nanokompozitlerinin elastisite modül değerlerinin 3 dakika alıkonma süreç koşullarında elde edilen nanokompozitlerle benzer davranışlar göstermektedir (Şekil 4.44). Özellikle POSS moleküllerinin düşük yükleme oranlarında PLA/POSS nanokompozitlerinin elastisite modül değerlerinin saf PLA ile neredeyse aynı değerler sergilemesi arayüzey alanının daha fazla olmasına bağlanabilir. Bölüm 4.2.4'de SEM analiz sonuçlarından görüleceği üzere POSS moleküllerinin düşük yükleme oranlarında matris içerisinde daha homojen ve de daha küçük çaplı tanecikler şeklinde dağılması bunu açıklamaktadır. POSS türünden bağımsız olarak POSS taneciklerinin yüksek yükleme oranlarında nispeten daha düşük elastisite modülü değerleri elde edilmesi ise artan POSS yüklemesi ile birlikte POSS'ların topaklanma eğilimlerinin artmasından kaynaklanmaktadır. Topaklanan partiküller matris/POSS arayüzeyinin azalmasına sebep olmaktadırlar. Bununla birlikte, vida hızının 200 rpm'e çıkarıldığı

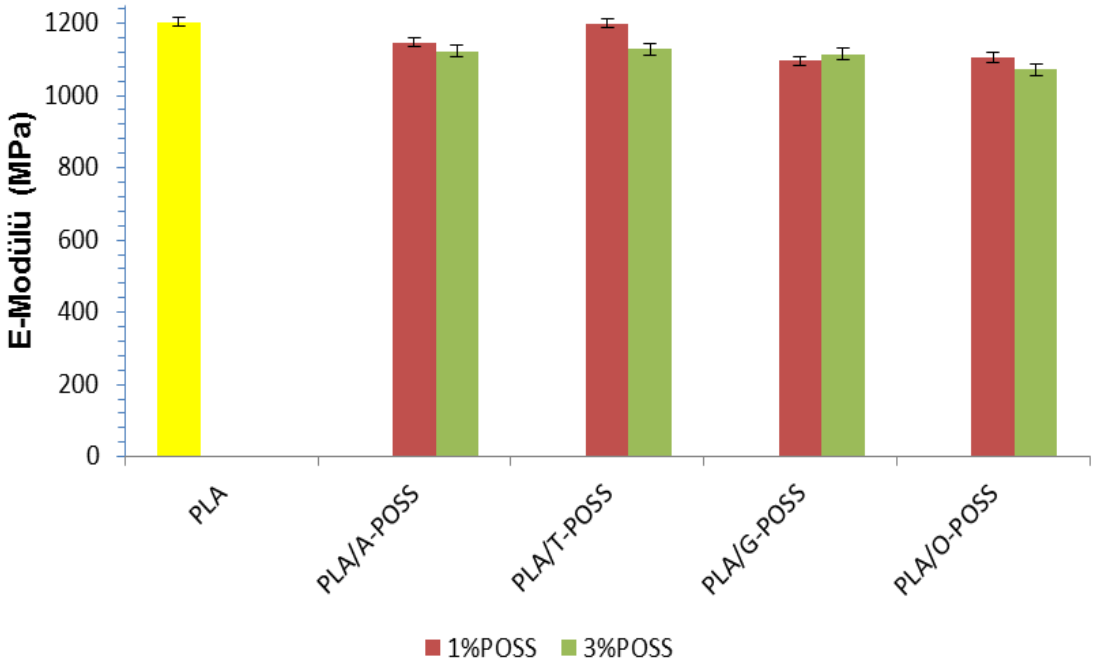
durumlarda ise (Şekil 4.45 ve Şekil 4.46) PLA/POSS nanokompozitlerinin modül değerlerinin saf PLA ile kıyaslandığında değişmediği görülmektedir. POSS türünden bağımsız olarak POSS miktarının artması modül değerlerinde önemli değişiklilere neden olmamaktadır. Ayrıca, vida hızının artırılmasının PLA/POSS nanokompozitlerinin elastisite modülü değerlerinde belirgin bir değişikliğe neden olmadığı tespit edilmiştir.



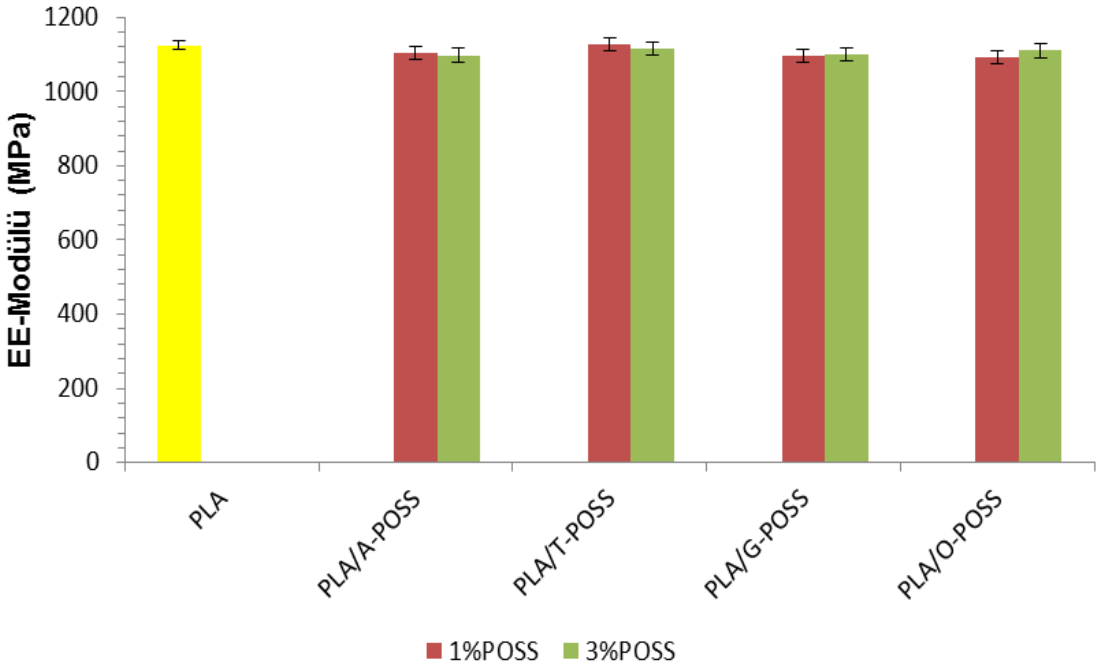
Şekil 4.43. 100 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre elastisite modülü değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.44. 100 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre elastisite modülü değerlerinde meydana gelen değişimler



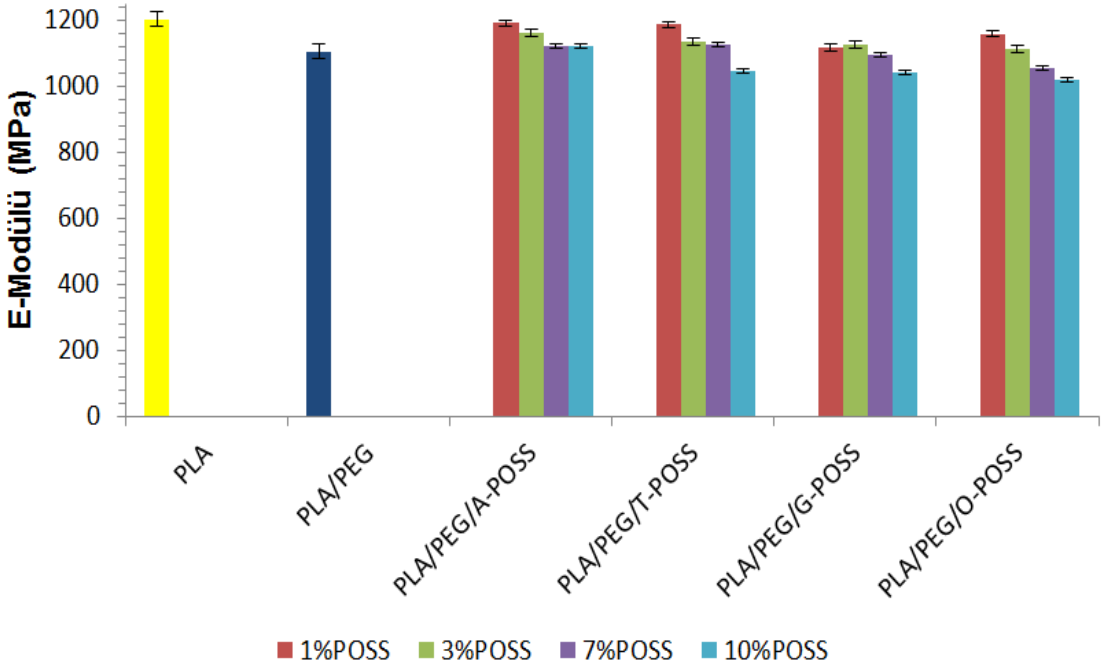
Şekil 4.45. 200 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre elastisite modülü değerlerinde meydana gelen değişimler



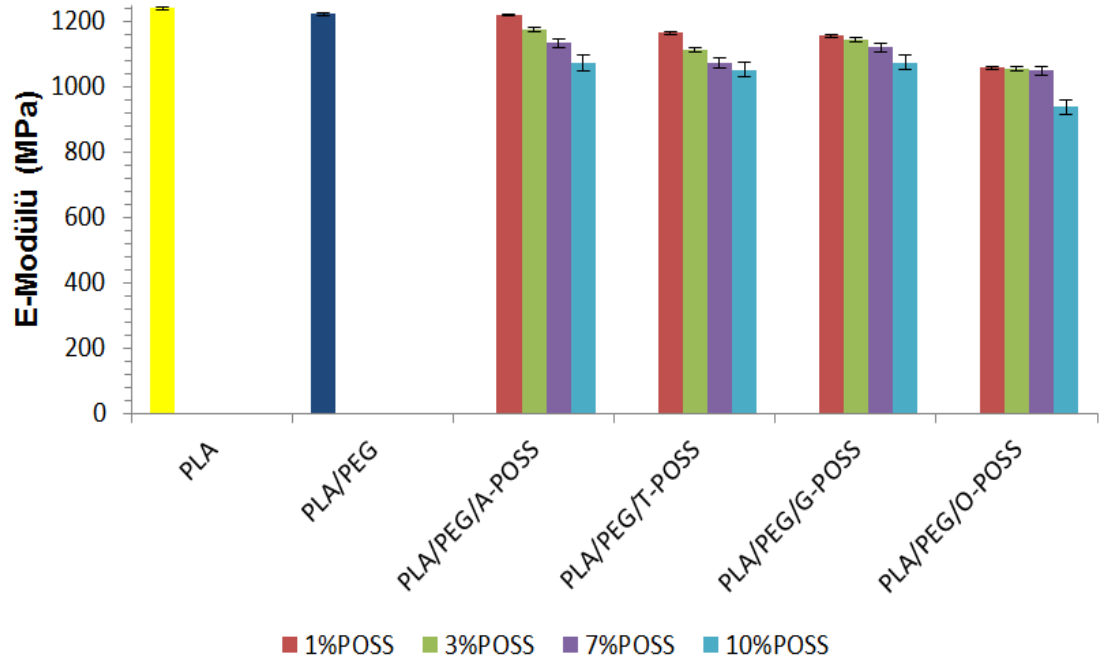
Şekil 4.46. 200 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre elastisite modülü değerlerinde meydana gelen değişimler

Şekil 4.47'den, saf PLA'nın 1203 MPa olarak ölçülen elastisite modülü değerinin %10 PEG ilavesi ile birlikte yaklaşık %8 azalarak 1105 MPa değerine düştüğü görülmektedir. PEG ile düşen modül değeri özellikle %1 A-POSS, %1 T-POSS, ve %1 O-POSS ilavesiyle sırasıyla %7,27, %6,93 ve %4,67 oranında geri kazanılabilmektedir (Şekil 4.47). POSS'un yüksek yükleme oranlarında ise modül değerlerinde daha keskin azalmalar meydana gelmektedir. Düşük yükleme oranlarında POSS tanecikleri matris içinde oldukça iyi dağılmaktadırlar. Bu durum, özellikle partikül takviyeli kompozitlerde elastisite modülünün artması için oldukça kritik olan daha büyük bir ara yüzey alanının oluşmasına neden olmaktadır. Ancak, POSS taneciklerinin yüksek yükleme oranlarında matris içinde daha büyük boyutlarda dağılmakta ve bu durum ara yüzey alanının küçülmesine ve de elastisite modülün azalmasına neden olmaktadır (Bölüm 4.2.4'de SEM analiz sonuçlarında detaylıca tartışılmıştır). 100 rpm vida hızı ve 5 dakika alıkonma süresi proses koşullarında ise %1 A-POSS içeren PLA/PEG nanokompoziti dışında diğer POSS içeren nanokompozitlerde POSS miktarının artmasıyla modül değerlerinde düşüşler gözlenmektedir (Şekil 4.48). 100 rpm 3 dakika harmanlama koşullarında hazırlanan %1 POSS içeren PLA/PEG/POSS nanokompozitleri ile kıyaslandığında alıkonma süresinin 5 dakikaya çıkarılmasıyla PEG ilavesiyle düşen modülün geri kazanılamadığı söylenebilir. Bununla birlikte G-POSS içeren nanokompozitlerin modül değerlerinde alıkonma süresinin artmasıyla nispi artışlar tespit edilmiştir.

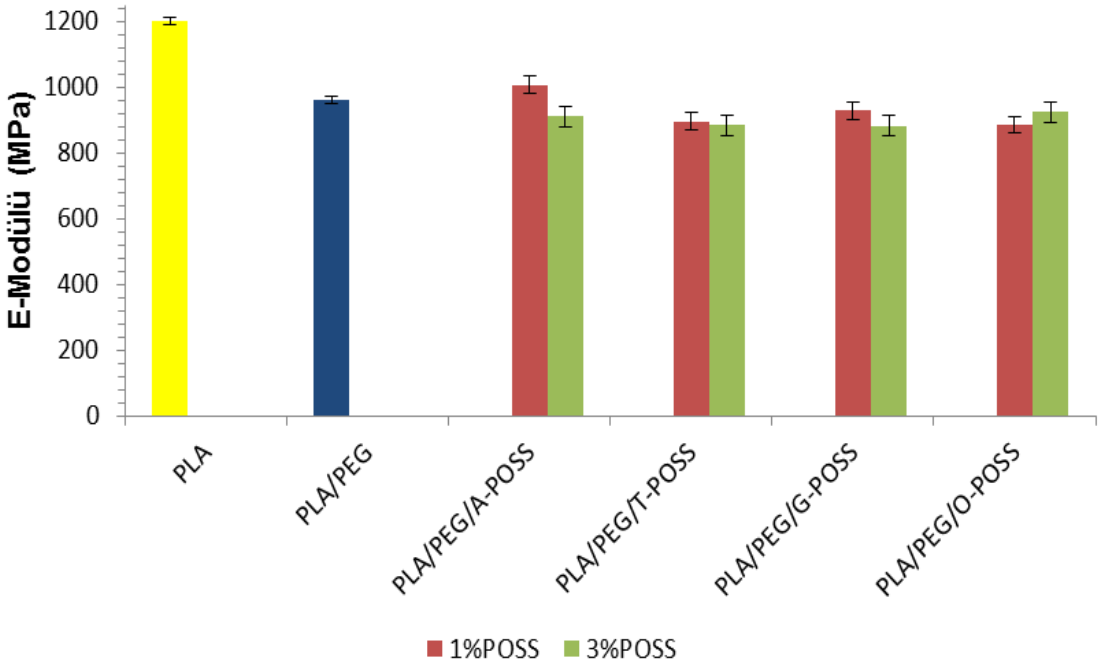
Genel olarak, POSS moleküllerinin yüksek yükleme oranlarında modül değerlerinde daha keskin azalmalar meydana gelmektedir. Düşük yükleme oranlarında POSS tanecikleri matris içinde oldukça iyi dağılmaktadırlar ve bu durum POSS taneciklerinin yüksek yükleme oranları ile kıyaslandığında daha yüksek modül değerlerinin elde edilmesine neden olmaktadır. Şekil 4.49'da görüldüğü gibi vida hızının 200 rpm'e çıkarılması ve PEG ilavesiyle birlikte saf PLA'nın modül değeri %20 seviyelerinde azalmıştır. Her ne kadar düşen modül %1 A-POSS ilavesi ile kısmen geri kazanılsa da 100 rpm proses koşulları ile kıyaslandığında tüm PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin modül değerlerinde önemli derecede azalmalar olduğu gözlenmektedir. PLA termomekanik bozunmaya karşı oldukça hassas bir polimerdir. Termomekanik bozunmalar esnasında alifatik ester yapısında zincir bölünmeleri meydana gelir [233, 234]. PLA'nın termal bozunması rastgele zincir bölünme reaksiyonları ile gerçekleşir [225, 234, 235]. Depolimerizasyon, oksidatif dagradasyon (bozunma), ve transesterifikasyon reaksiyonları PLA'nın termal bozunmasına neden olan diğer faktörlerdir [225, 235, 236]. Ayrıca ortamda az miktarda nem, hidroliz olmuş monomerler ve oligomerlerin olması zincir bölünme olayını daha da hızlandırarak PLA'nın bozunmasını hızlandırırlar [29, 233, 234, 236, 237]. Eriyik işleme esnasında her ne kadar PLA'nın ısıl bozunmasını önlemek için kovan argon gazı ile süpürülse de PLA'nın ısıya karşı hassas olması vida hızının artmasıyla birlikte zincir bölünme reaksiyonlarının oluşumunu artırmaktadır [225, 233]. Bu durum elde edilen ürünün mekanik dayanımı gibi özelliklerini olumsuz etkilemektedir [225, 234, 238]. 200 rpm ve 5 dakika harmanlama süreç koşulları için de benzer bir eğilimin olduğu Şekil 4.50'den görülmektedir. Vida hızının 200 rpm'e çıkarılmasının PLA'nın zincir bölünme reaksiyonlarını tetiklediği düşünülmektedir.



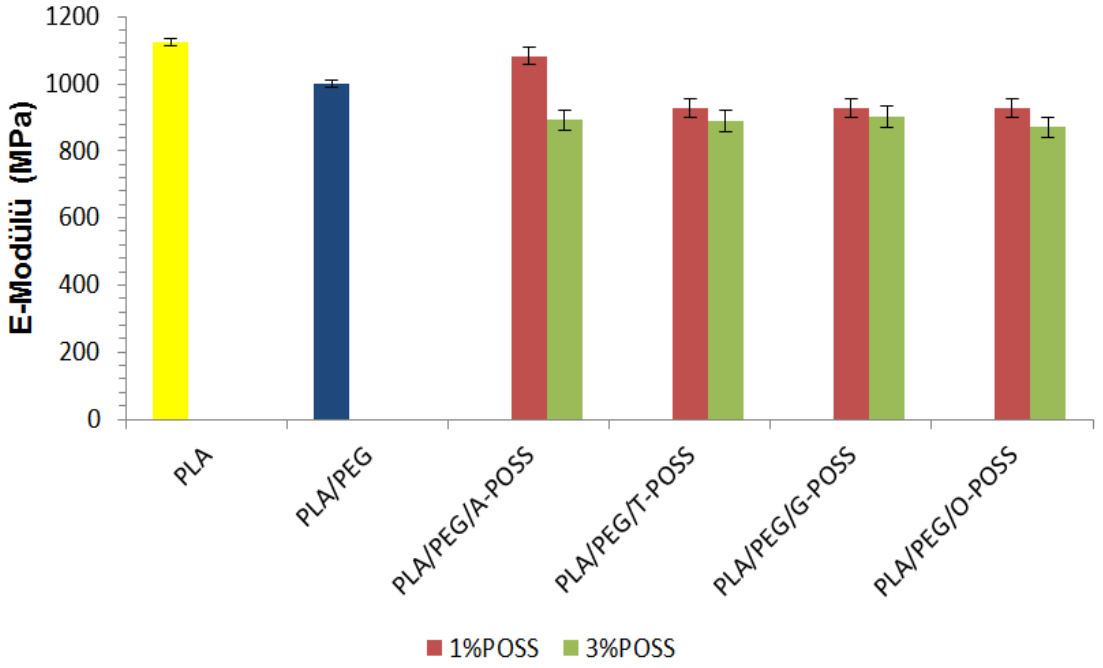
Şekil 4.47. 100 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre elastisite modülü değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.48. 100 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre elastisite modülü değerlerinde meydana gelen değişimler



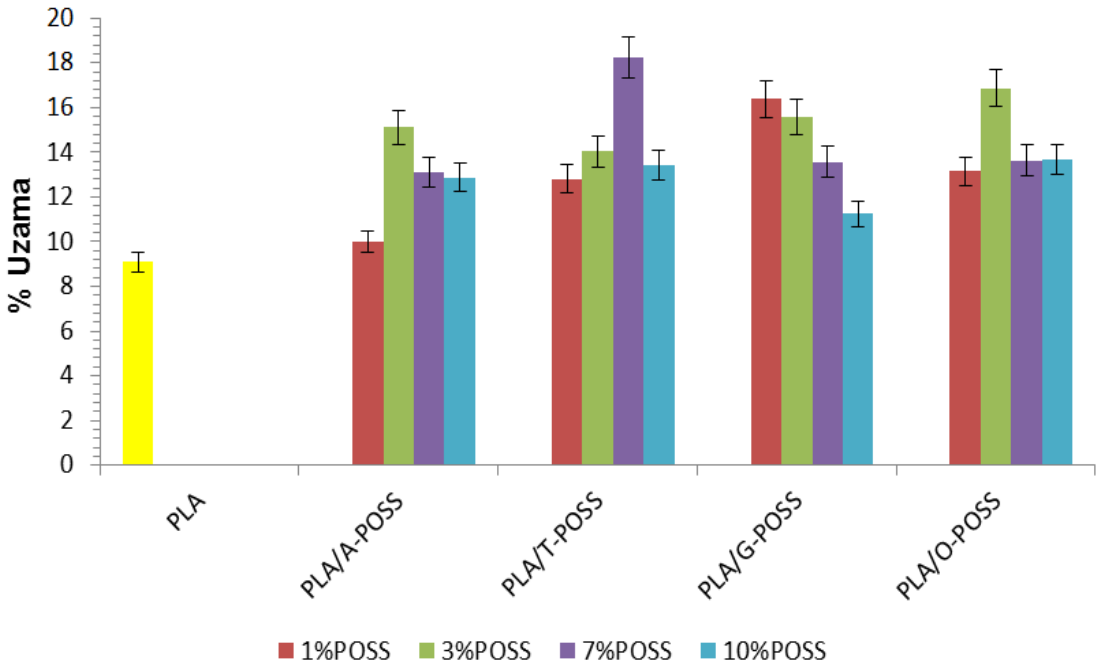
Şekil 4.49. 200 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre elastisite modülü değerlerinde meydana gelen değişimler



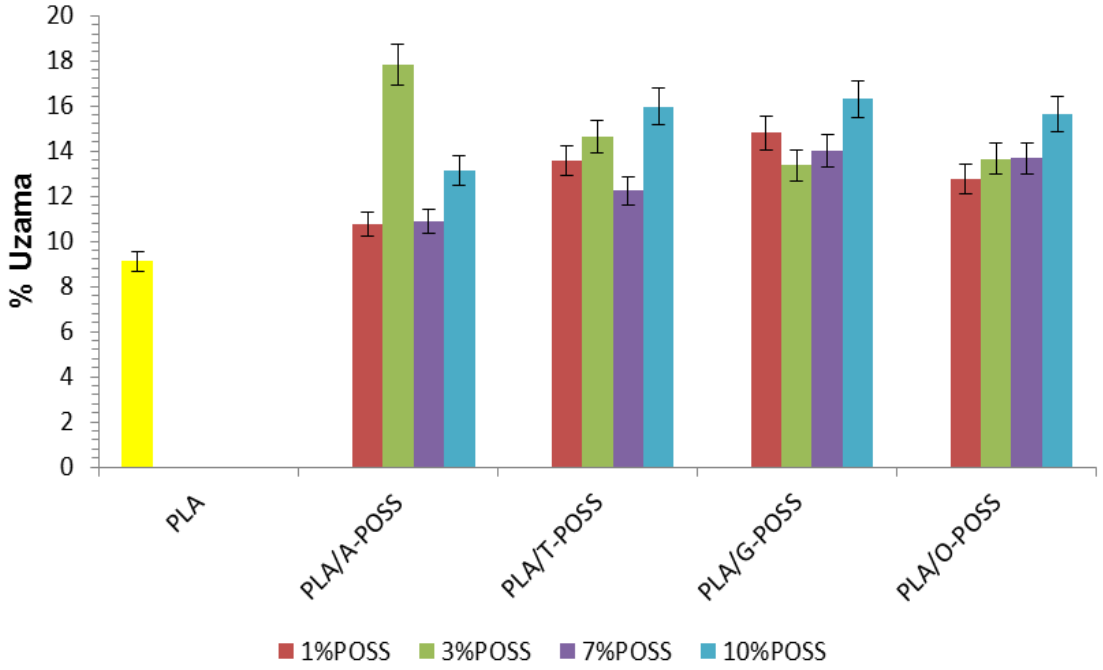
Şekil 4.50. 200 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre elastisite modülü değerlerinde meydana gelen değişimler

Farklı harmanlama süreç koşullarında hazırlanmış olan PLA/POSS nanokompozitlerinin %-uzama değerlerinin POSS türü ve yükleme oranıyla değişimi Şekil 4.51-Şekil 4.54'de görülmektedir. PLA, oda sıcaklığında düşük uzama

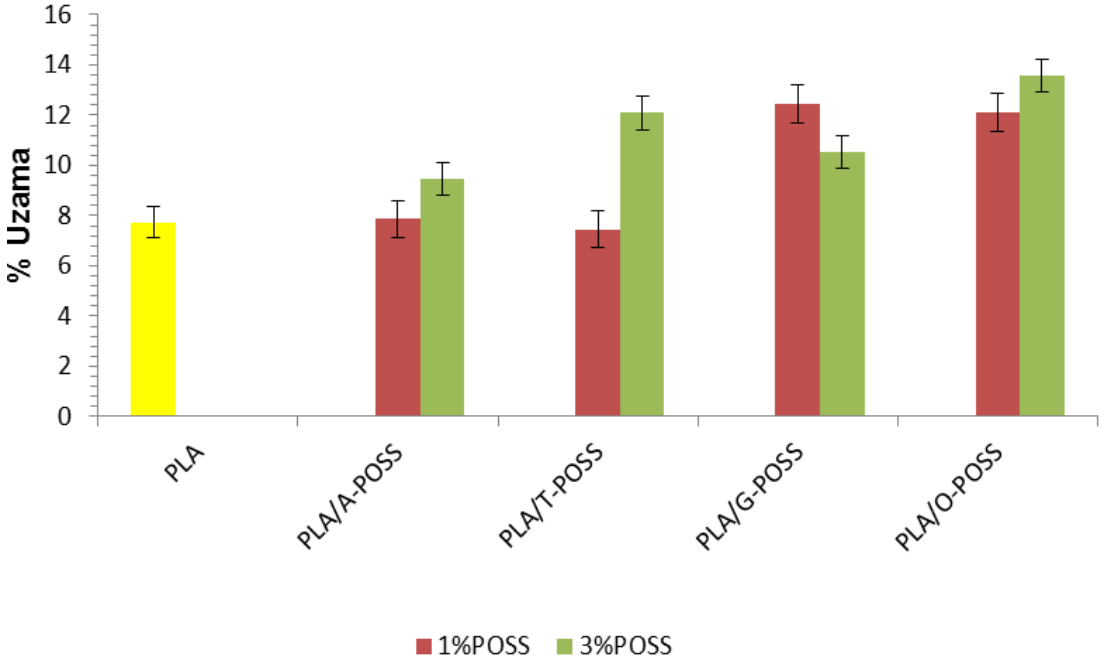
yüzdesine sahip, kırılgan, gevrek bir davranış sergilemektedir. PLA/POSS nanokompozitlerinde saf PLA'ya göre %-uzama değerlerinde artışlar gözlenmektedir. Ancak bu durumda artışlar belli bir konsatrasyonda maksimum vermekte, bu konsantrasyondan sonra düşmektedir. Elde edilen maksimumlar her bir POSS türü için farklı yüklemelerde meydana gelmektedir (Şekil 4.51). 100 rpm vida hızı 5 dakika alıkonma süresi proses koşulunda hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinde ise yine saf PLA'ya göre %-uzama değerlerinde artışlar gözlenmektedir. Ancak bu durumda artışlar O-POSS içeren nanokompozitler dışında belli bir konsantrasyonda maksimum vermekte, bu konsantrasyondan sonra düşmektedir (Şekil 4.52). PLA/POSS sisteminde vida hızının 200 rpm çıkarılmasıyla A-POSS içeren nanokompozitler için belirgin bir artış gözlenmezken, O-POSS ve G-POSS içerenlerde ise %-uzama değerlerinde %50'ye varan artışlar gözlenmektedir. T-POSS içeren PLA/POSS nanokompozitinde ise bu artışın POSS yükleme oranının %1'den %3'e arttırılmasıyla elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.53). 200 rpm vida karıştırma koşulunda alıkonma süresinin 5 dakikaya çıkarılması ile saf PLA'nın düşük olan %-uzama değerinde azalmanın devam ettiği görülmektedir. Bu durumun PLA'da zincir bölünme reaksiyonlarının oluşumunun bir etkisi sonucunda oluştuğu düşünülmektedir. PLA/POSS nanokompozitlerinde ise saf PLA ile kıyaslandığında %-uzama değerlerinde belirgin bir artış %3 O-POSS katkılı nanokompozitlerde görülmektedir (Şekil 4.54).



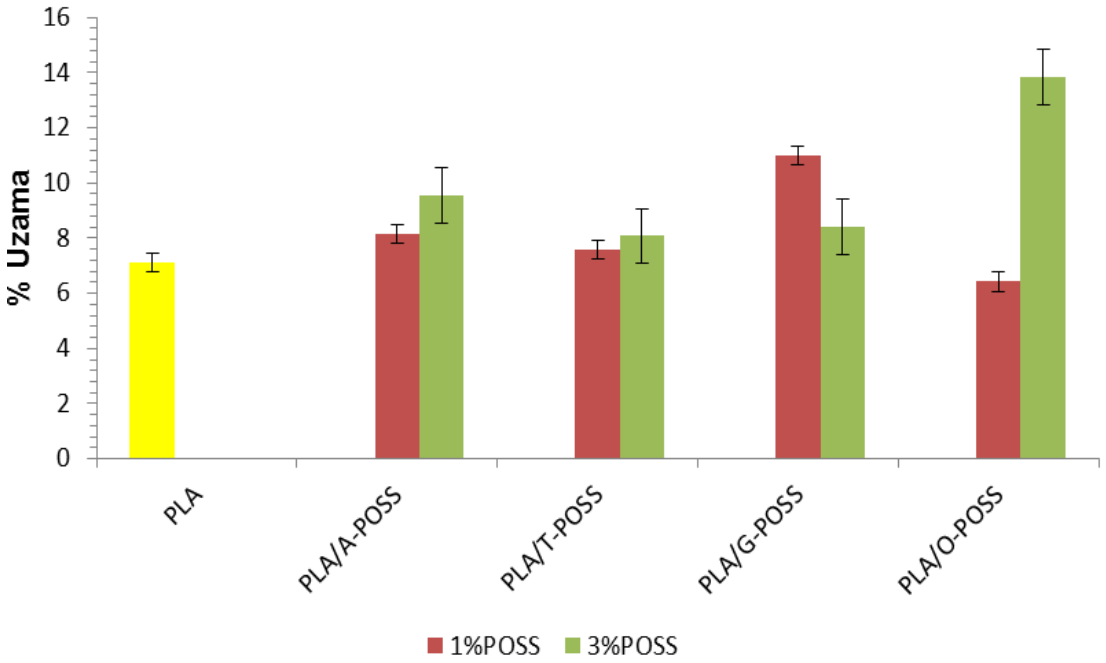
Şekil 4.51. 100 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre %-uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.52. 100 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre %-uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



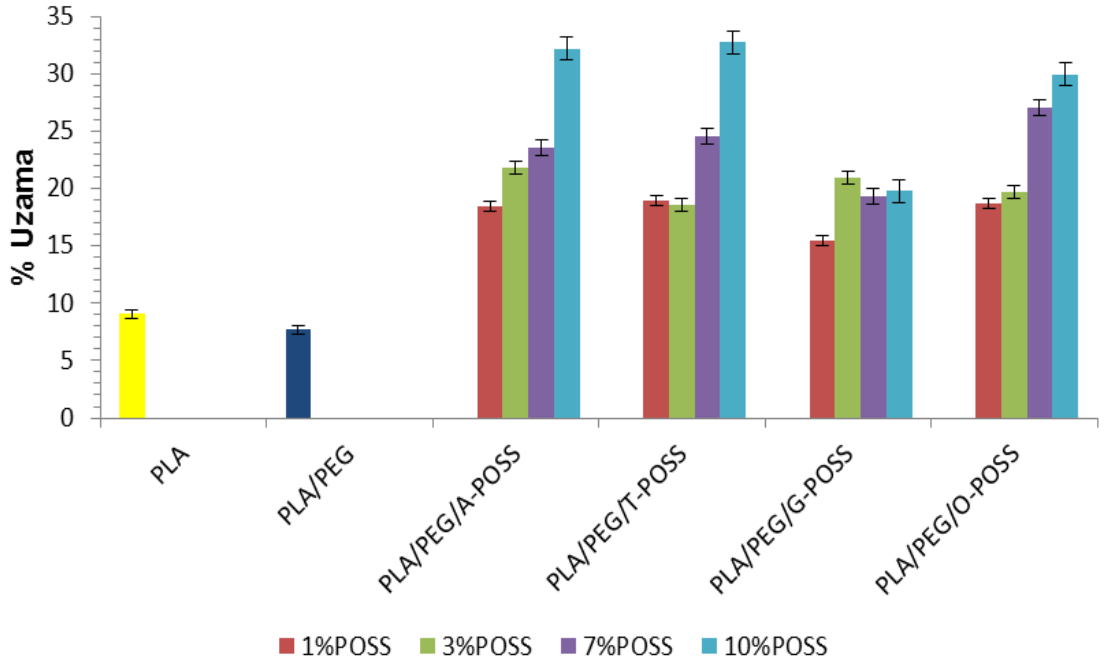
Şekil 4.53. 200 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre %-uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



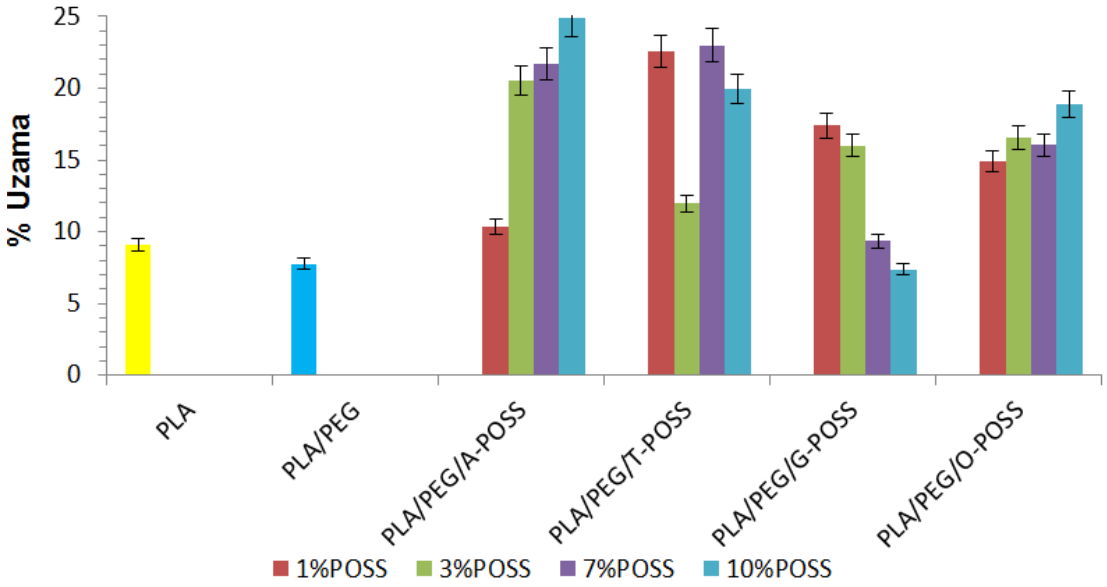
Şekil 4.54. 200 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre %-uzama değerlerinde meydana gelen değişimler

Şekil 4.55'de görüldüğü gibi PLA'ya %10 PEG ilavesi %-uzama değerini pek fazla etkilememektedir. PEG ile birlikte POSS türleri kullanıldığında ise %-uzama değerleri kayda değer bir seviyede artmaktadır. PLA/PEG sisteminde, POSS türünden bağımsız olarak POSS miktarındaki artış ile %-uzama değerleri de artmaktadır. PLA/PEG/POSS nanokompozitleri içinde en düşük uzama değerleri G-POSS kullanıldığı durumda elde edilmiştir, ancak bu durumda bile hala elde edilen değerler saf PLA'ya ve PLA/PEG'e göre yüksektir. Diğer POSS türleri kullanıldığı durumda %-uzama değerleri arasında çok fazla bir farklılık göze çarpmamaktadır. 100 rpm vida hızı ve 5 dakika alıkonma süresi harmanlama koşullarında ise A-POSS ve O-POSS içeren nanokompozitlerde POSS miktarındaki artış ile birlikte nanokompozitlerin %-uzama değerlerinin arttığı ancak G-POSS içeren nanokompozitlerde aksi bir durumun olduğu görülmektedir (Şekil 4.56). Bu durum G-POSS'un yüksek yükleme oranlarında topaklanma eğiliminin fazla olmasından kaynaklanmaktadır (Bakınız bölüm 4.2.4). T-POSS içeren nanokompozitlerde ise en yüksek %-uzama değeri %7 yükleme oranında elde edilmiştir. Şekil 4.57'de görüldüğü gibi, her ne kadar tüm PLA/PEG/POSS nanokompozitleri saf PLA'ya göre daha yüksek %-uzama değerleri sergilese de özellikle O-POSS içeren nanokompozitlerin PLA/PEG karışımı ile aynı %-uzama değerlerinde olduğu görülmektedir. Bununla birlikte %1 A-POSS kullanıldığında %-uzama değerinde kayda değer bir artış görülmektedir. Alıkonma süresi 5 dakikaya çıkarıldığında ise

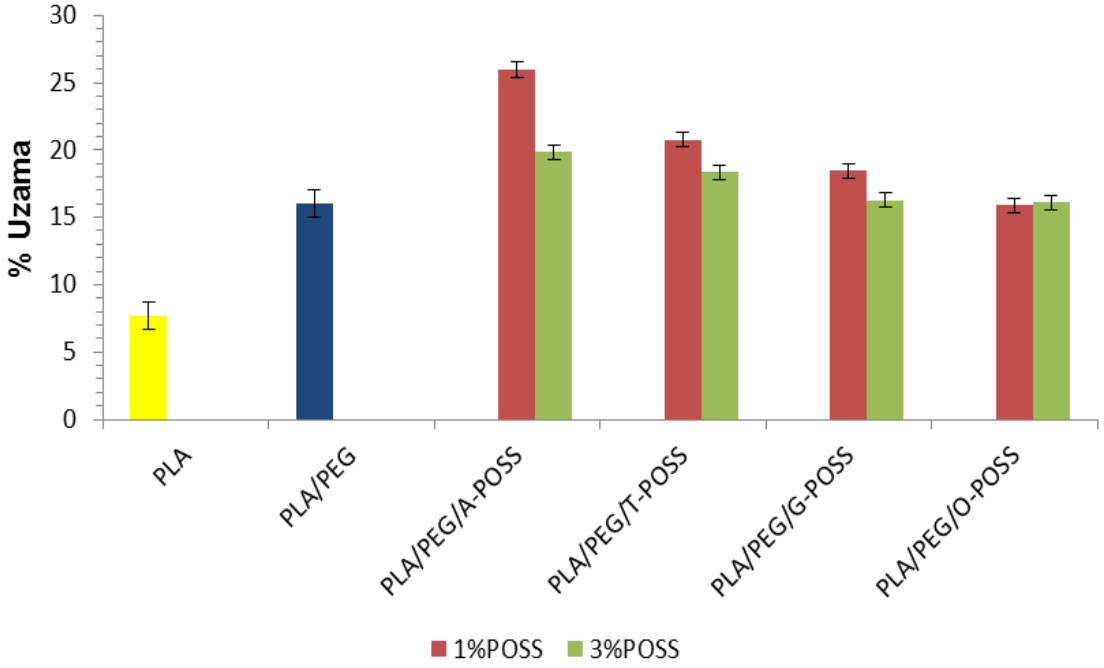
en düşük uzama değerleri T-POSS'un yüksek yükleme oranlarında kullanıldığı durumda elde edilmiştir. Diğerleri ile kıyaslandığında %1 A-POSS içeren PLA/PEG nanokompozitlerinin diğer POSS türleri ile kıyaslandığında 200 rpm 3 dakika alıkonma harmanlama süreç koşullarına benzer şekilde en yüksek %-uzama değeri sergilediği görülmektedir (Şekil 4.58).



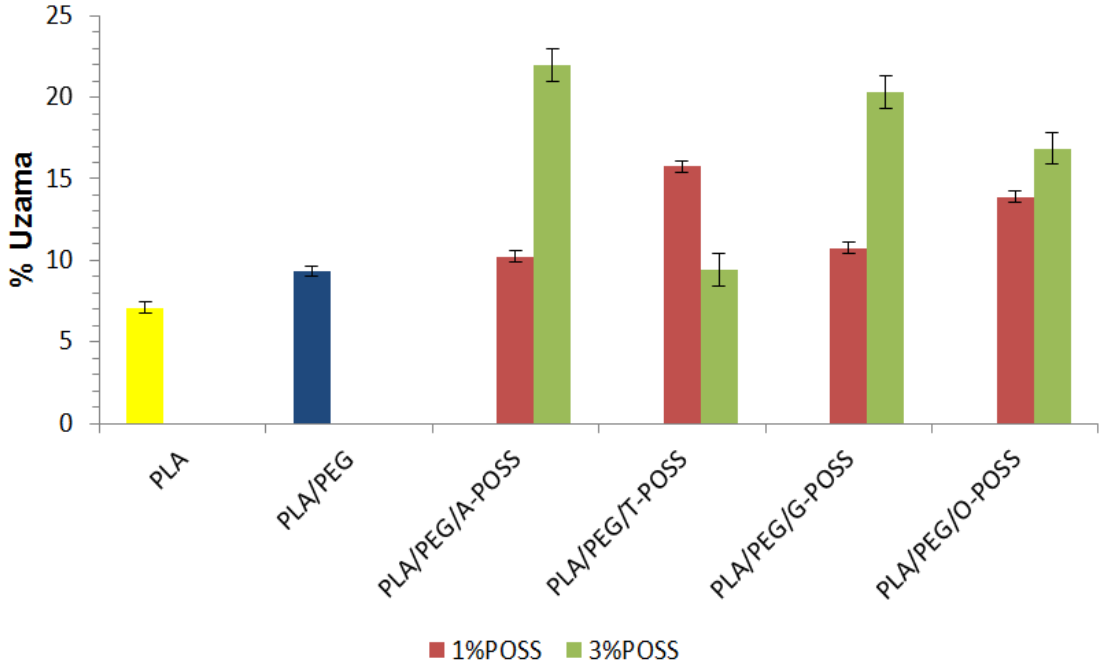
Şekil 4.55. 100 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre %-uzama değerlerinde meydana gelen değişim



Şekil 4.56. 100 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre %-uzama değerlerinde meydana gelen değişim



Şekil 4.57. 200 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre %-uzama değerlerinde meydana gelen değişim

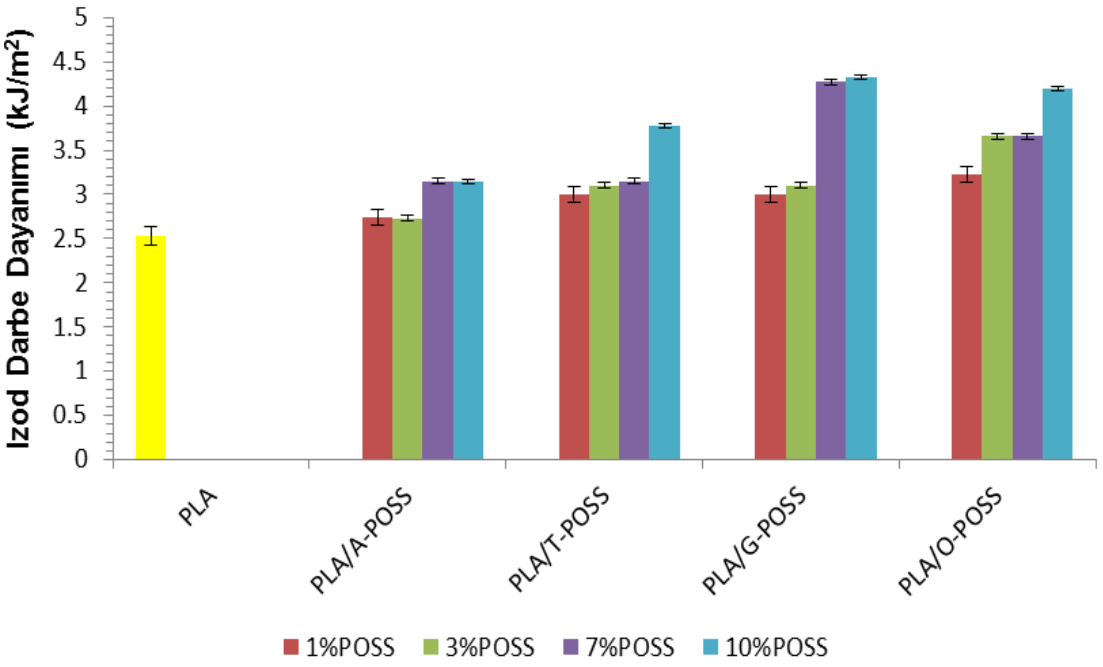


Şekil 4.58. 200 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre %-uzama değerlerinde meydana gelen değişim

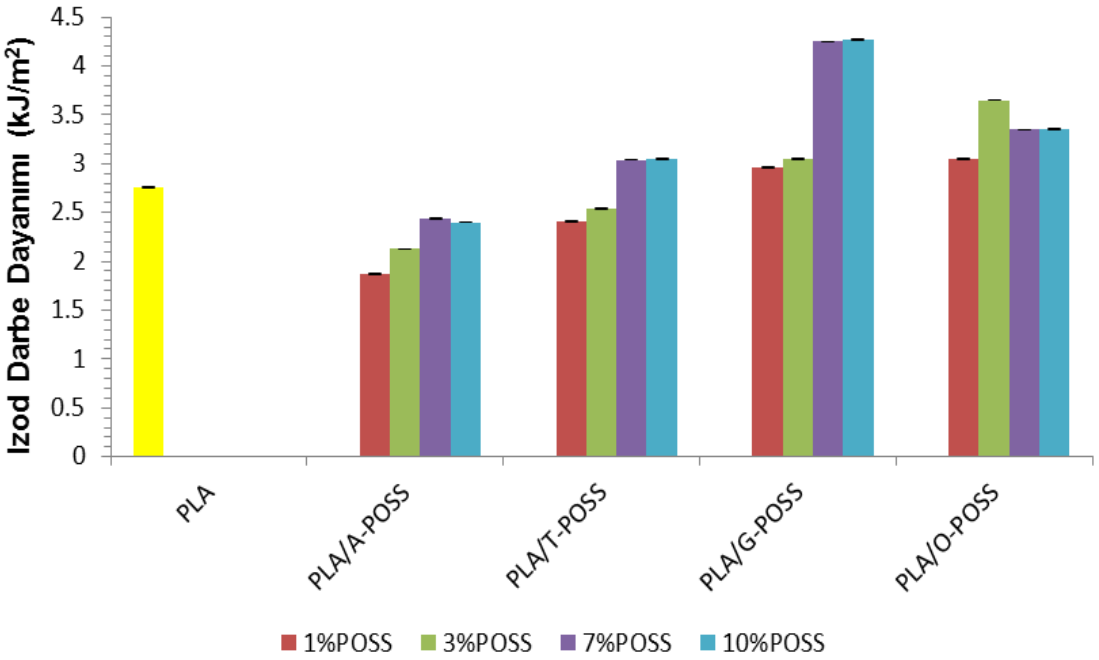
Farklı harmanlama süreç koşullarında hazırlanmış olan PLA/POSS nanokompozitlerinin Izod darbe dayanımı değerlerinin POSS türü ve yükleme oranıyla değişimi Şekil 4.59 ile Şekil 4.62 arasında gösterilmektedir. Şekil 4.59'da

görüldüğü gibi PLA/POSS nanokompozitleri POSS türünden bağımsız olarak tüm POSS yüklemelerinde saf PLA'dan daha yüksek Izod darbe dayanımı değerleri sergilemektedir. PLA/POSS nanokompozitleri incelendiğinde en yüksek Izod darbe dayanımı değeri G-POSS'un yüksek yükleme oranlarında elde edilmiştir. G-POSS'un plastikleştirici etkisinin yüksek olması bu durumu açıklamaktadır. PLA/O-POSS nanokompozitlerinin Izod darbe dayanımı değerlerin yüksek olması ise O-POSS'un matris içinde iyi dağılması ve de ara yüzey etkileşiminin polimer ile uyumlu olmasından kaynaklanmaktadır. Matris içinde homojen ve uniform dağılımlı parçacıkların var olması durumunda plastik deformasyon darbe yükü altında meydana gelebilir [239, 240]. Matris içinde O-POSS'a benzer şekilde homojen bir şekilde dağılan A-POSS ve T-POSS içeren nanokompozitlerde (bakınız bölüm 4.2.4 SEM analiz sonuçları) ise yüksek yükleme oranlarında Izod darbe dayanımı değerleri maksimum değerler göstermektedir. Matris içinde uniform bir şekilde dağılan POSS kümeleri varlığında tokluğun iyileştirilmesi ile alakalı bir diğer mekanizma çatlak sönümlenmesi (crack pinning) mekanizması olabilir. Darbe yükü altında POSS aggregatları çatlağın ilerlemesi için gerekli olan enerji ihtiyacını bir bariyer gibi davranarak artırırlar [241-244]. İlk defa Lange [245] ve Evans [246] tarafından önerilen bu modelde, büyüyen bir çatlak ikinci bir dağıtılmış fazla karşılaşırsa ikincil çatlağın büyümesi için gerekli olan enerji miktarı saf malzeme boyunca ilerleyen çatlakla kıyaslanırsa daha fazla olacaktır. İkinci dağıtılmış fazda (POSS içeren nanokompozitler) çatlağın ilerlemesi için gerekli olan kırılma enerjisi tanecikler arasındaki mesafe azaldıkça (POSS taneciklerinin yüksek yükleme oranları) artmaktadır. Böylece, POSS konsantrasyonu arttıkça POSS kümeleri arasındaki mesafe azalmakta ve bundan dolayı çatlağın ilerlemesi için gerekli olan enerji de artmaktadır. Bir başka ifadeyle, POSS türünden bağımsız olarak POSS kullanımı ile saf PLA'nın tokluğu iyileştirilmiştir. Şekil 4.60'da görüldüğü gibi, 100 rpm vida hızı ve 5 dakika alıkonma süresi proses koşullarında hazırlanan PLA/A-POSS nanokompozitlerin tamamının Izod darbe dayanımı saf PLA'dan daha düşük değerler sergilemektedir. %1 ve %3 T-POSS içeren PLA nanokompozitlerinde de benzer bir süreç gözlenmekle birlikte, T-POSS miktarının %7 ve %10'a çıkarılmasıyla Izod darbe dayanımında artışlar gözlenmiştir. Tüm PLA/G-POSS ve PLA/O-POSS içeren nanokompozitlerde ise saf PLA'ya kıyasla daha yüksek Izod darbe dayanımı değerleri elde edilmiştir. O-POSS'un ise polarite bakımından matris ile daha uyumlu olması ve de matris içinde çok iyi bir dağılım sergilemesi PLA'nın Izod darbe dayanımını artırmaktadır (Bakınız Bölüm 4.2.4). Vida hızı 200 rpm'e çıkarıldığında ise PLA/POSS nanokompozitlerinin tamamının Izod darbe

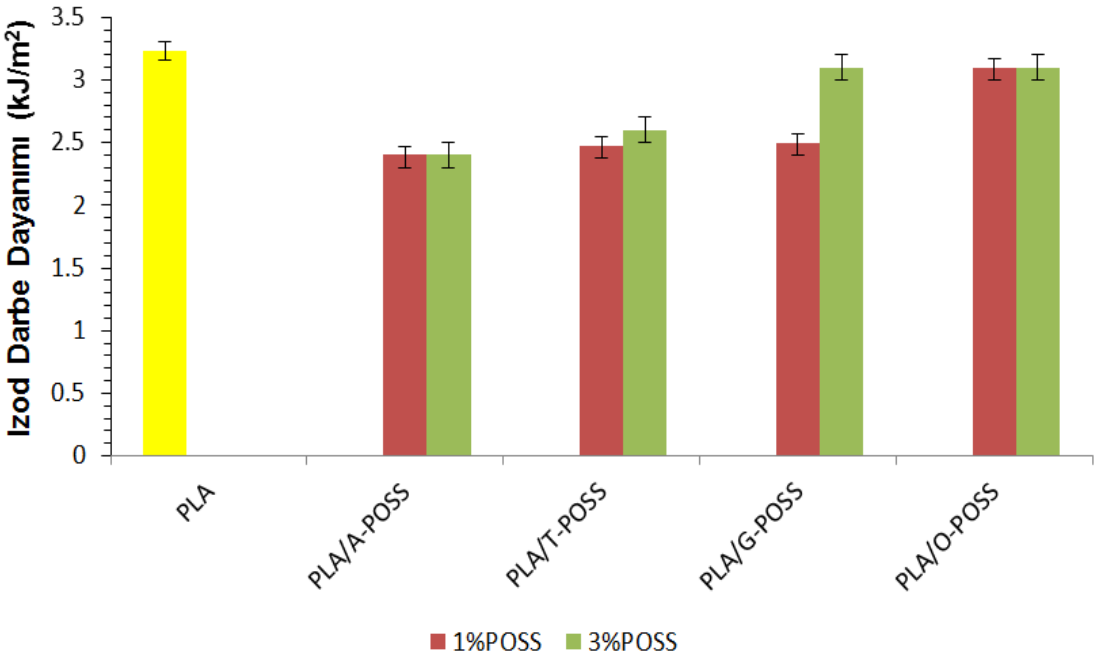
dayanımının saf PLA'dan daha düşük olduğu Şekil 4.61'de görülmektedir. Şekil 4.62'de görüldüğü gibi, 200 rpm vida hızı ve 5 dakika alıkonma süresi proses koşullarında hazırlanan PLA/A-POSS, PLA/T-POSS ve PLA/G-POSS nanokompozitlerin tamamının Izod darbe dayanımı değerlerinin saf PLA ile kıyaslandığında değişmeden kaldığı görülmektedir. PLA/O-POSS içeren nanokompozitlerde ise saf PLA'ya kıyasla daha yüksek Izod darbe dayanımı değerleri görülmektedir. Genel olarak, çekme testi sonuçlarına benzer şekilde vida hızının artırılması PLA/POSS nanokompozitlerinin Izod darbe dayanımı değerlerini de olumsuz yönde etkilemektedir.



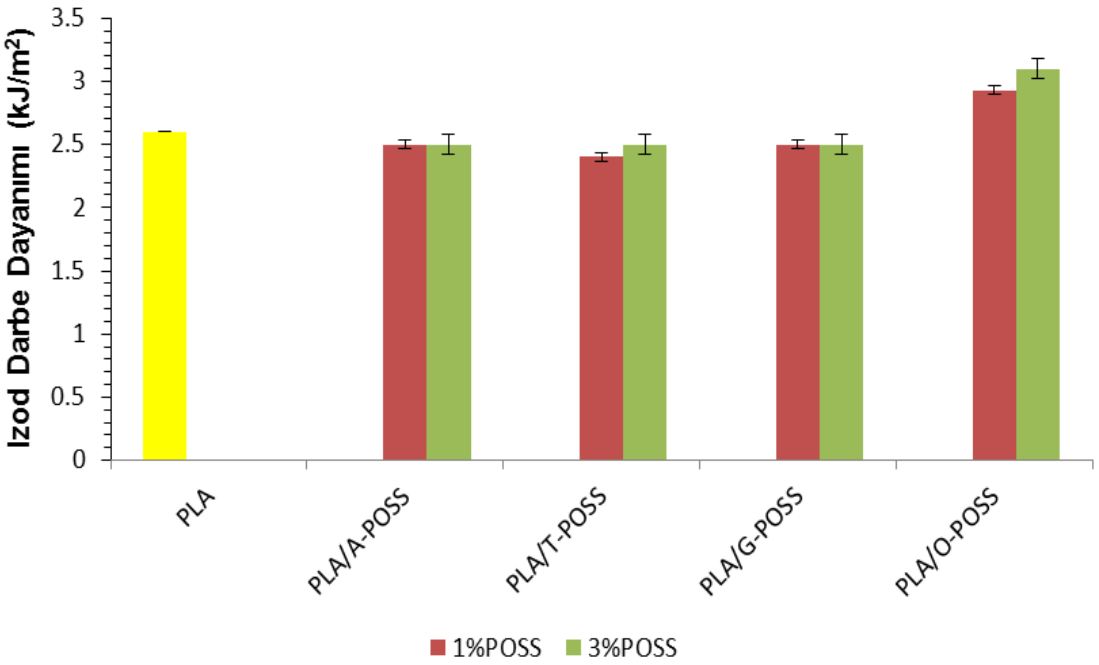
Şekil 4.59. 100 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre Izod darbe dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.60. 100 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre Izod darbe dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



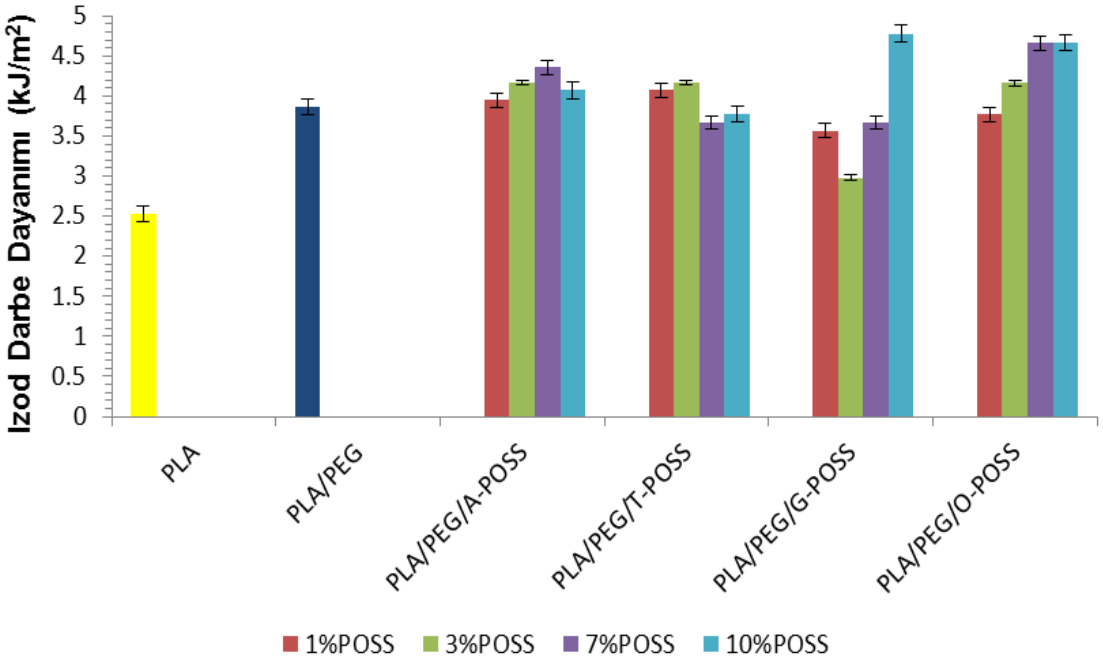
Şekil 4.61. 200 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre Izod darbe dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



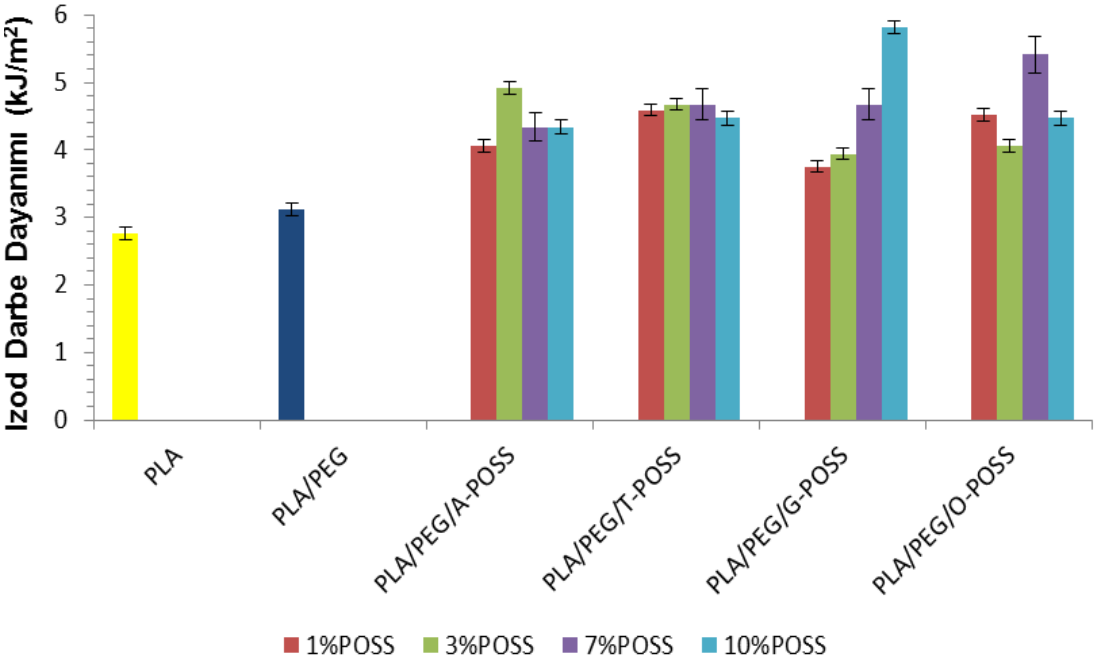
Şekil 4.62. 200 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre Izod darbe dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler

Şekil 4.63'den PEG ilavesi ile saf PLA'nın Izod darbe dayanımında yaklaşık %50 mertebesinde önemli bir artış meydana geldiği görülmektedir. POSS türünden bağımsız olarak hem reaktif hem de reaktif olmayan POSS türlerinin ilavesi ile birlikte Izod darbe dayanımındaki artış devam etmektedir. En yüksek Izod darbe dayanımı değeri ilginç bir şekilde %10 G-POSS içeren PLA/PEG nanokompozitinde elde edilmiştir. Bölüm 4.2.4'deki SEM analiz sonuçlarında da tartışıldığı üzere G-POSS'un yüksek yükleme oranlarında matris içinde iyi bir şekilde dağılmadığı görülmektedir. Buna rağmen G-POSS içeren nanokompozitin Izod darbe dayanımındaki bu artış diğer POSS türlerine kıyasla plastikleştirici etkisinin daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır (Bu durum Bölüm 4.2.7'deki DSC analiz sonuçlarında ve de Bölüm 4.2.1'deki dikey kuvvet ölçüm sonuçlarında tartışılmıştır). PLA/PEG/A-POSS ve PLA/PEG/T-POSS nanokompozitleri içinse sırasıyla %7 ve %3'lük yükleme oranlarında maksimum Izod darbe dayanımı değerleri elde edilmiştir. Polarite bakımından matris ile daha uyumlu olmasından ve de matris içinde daha iyi bir dağılım sergilemesinden dolayı PLA/PEG/O-POSS içeren nanokompozitlerin artan POSS miktarı ile birlikte Izod darbe dayanımı değerlerinde de artışlar elde edilmiştir. Matris içinde, matrisle uyumlu taneciklerin varlığı plastik deformasyonu kolaylaştırmaktadır. Bundan dolayı, mineral dolguların boyutlarının küçük olduğu ve iyi disperse oldukları durumlarda ki kompozitin kırılganlığı esnasında gerilim daha büyük olacaktır ve tanecikler etrafında daha kolay meydana

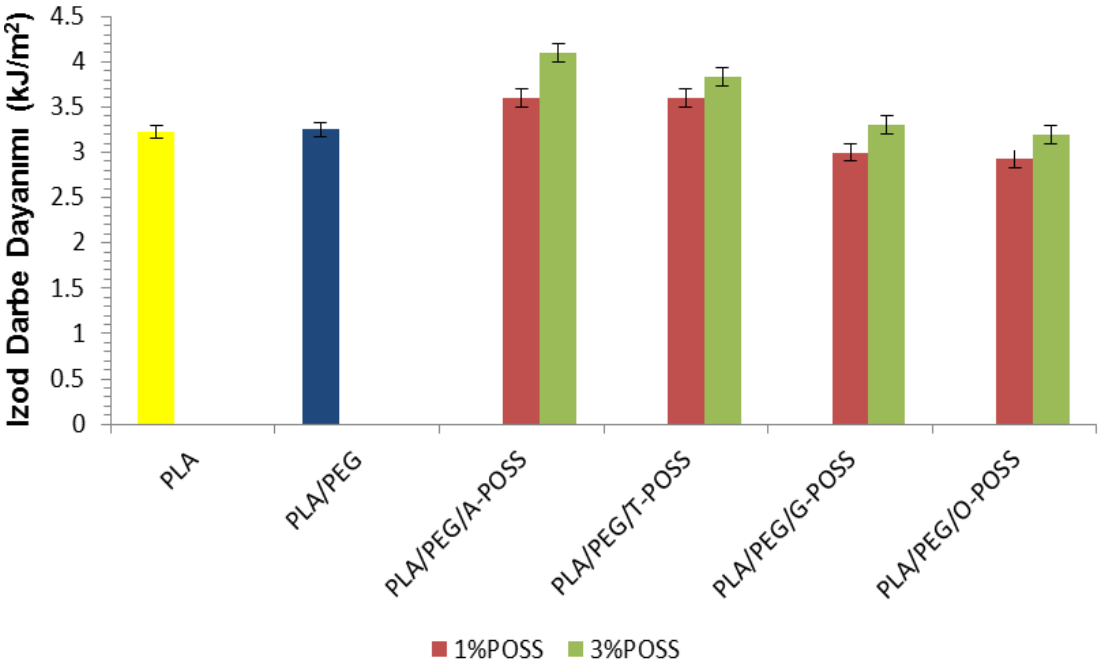
gelen plastik deformasyon tarafından darbe enerjisi daha fazla absorbe edilecektir [239]. Şekil 4.64'de görüldüğü üzere PEG ilavesi ile saf PLA'in Izod darbe dayanımında 100 rpm 3 dakika harmanlama koşullarına benzer şekilde bir artış meydana geldiği görülmektedir. POSS türünden bağımsız olarak hem reaktif hem de reaktif olmayan POSS türlerinin ilavesi ile birlikte Izod darbe dayanımında kayda değer artışlar tespit edilmiştir. Örneğin, PLA/PEG nanokompozitine %1 oranında dahi A-POSS, T-POSS, G-POSS ve O-POSS eklendiğinde sırasıyla Izod darbe dayanımında yaklaşık %47, %66, %36 ve %63 oranında artışlar tespit edilmiştir. En yüksek Izod darbe dayanımı değeri yine %10 G-POSS içeren PLA/PEG nanokompozitinde elde edilmiştir. %10 oranında G-POSS ilave edildiğinde saf PLA'nın Izod darbe dayanımı yaklaşık olarak %110 artmaktadır. G-POSS içeren nanokompozitin Izod darbe dayanımındaki bu artış diğer POSS türlerine kıyasla plastikleştirici etkisinin daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. PLA/PEG/A-POSS ve PLA/PEG/O-POSS nanokompozitleri içinse sırasıyla %3 ve %7'lik yükleme oranlarında maksimum Izod darbe dayanımı değerleri elde edilmiştir. PLA/PEG/T-POSS nanokompozitleri içinse yükleme oranının %1'den %3'e artmasıyla Izod darbe dayanımı artmış ve daha ileri yükleme oranlarında bu değer stabil kalmıştır. Vida hızı 200 rpm'e çıkarıldığında ise A-POSS ve T-POSS içeren PLA/PEG nanokompozitlerinin Izod darbe dayanım değerleri saf PLA'ya göre yüksek olmasına karşın özellikle G-POSS ve O-POSS içerenler için bu artan trend tersine dönmüştür (Şekil 4.65). Bununla birlikte, 200 rpm 5 dakika alıkonma süreç koşulları için elde edilen Izod darbe dayanımı değerlerinin 100 rpm karıştırma koşulları ile kıyaslandığında daha düşük kaldığı görülmektedir (Şekil 4.66). PLA/POSS nanokompozitlerine benzer şekilde vida hızının artırılması PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin Izod darbe dayanımı değerlerini de olumsuz yönde etkilemektedir.



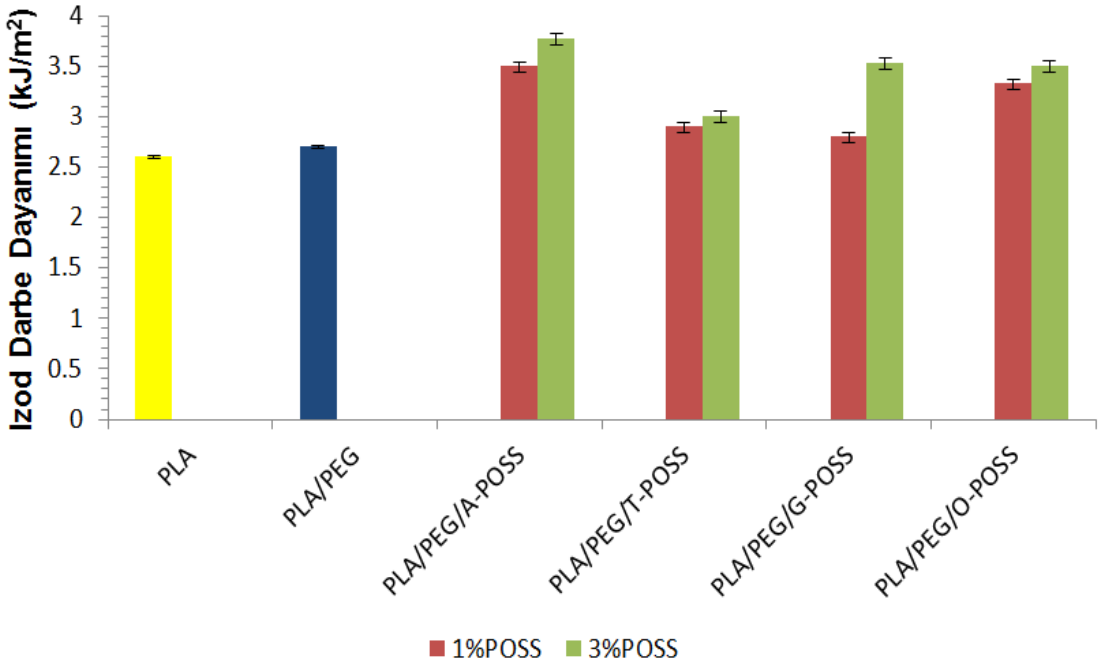
Şekil 4.63. 100 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre Izod darbe dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.64. 100 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre Izod darbe dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.65. 200 rpm ve 3 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre Izod darbe dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.66. 200 rpm ve 5 dakika alıkonma süresi koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin POSS içeriğine göre Izod darbe dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler

Elde edilen tüm mekanik analiz test sonuçları irdelendiğinde, PEG ilavesi ile birlikte PLA'nın düşen mekanik özellikleri POSS türlerinin ilavesi ile birlikte genel olarak iyileştirilmiştir. PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinde her ne kadar akma dayanımı

ve elastisite modül değerleri POSS türlerinin artan miktarda kullanılmasıyla ciddi kayıplara sebebiyet vermeyecek şekilde azalsa da, Izod darbe dayanımı ve %-uzama değerlerinde kayda değer iyileşmelere neden olmuştur. PLA/POSS nanokompozitlerin de ise benzer şekilde Izod darbe dayanımı ve %-uzama değerlerinde önemli artışlar gözlenmiştir. Bununla birlikte, PEG içeren nanokompozitlere kıyasla akma dayanımı ve elastisite modül değerlerindeki azalmalar (artan POSS miktarıyla) minimal düzeydedir. Genel olarak, PLA'nın farklı endüstriyel uygulamalarda kullanılabilmesi için gerekli olan peklik/tokluk dengesinin POSS türlerinin ilavesi ile sağlandığı tespit edilmiştir. Elde edilen mekanik analiz test sonuçları çevre kirliliği bakımından büyük problem yaratan plastik katı atık sorununa çözüm üretmek için biyobozunur polimerlerin endüstriyel ölçekte kullanılabilmesi açısından ümit vaat etmektedir.

Elde edilen çekme testi ve Izod darbe testi verileri ışığında PLA/POSS ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için belirlenen en iyi süreç koşulları aşağıdaki gibidir:

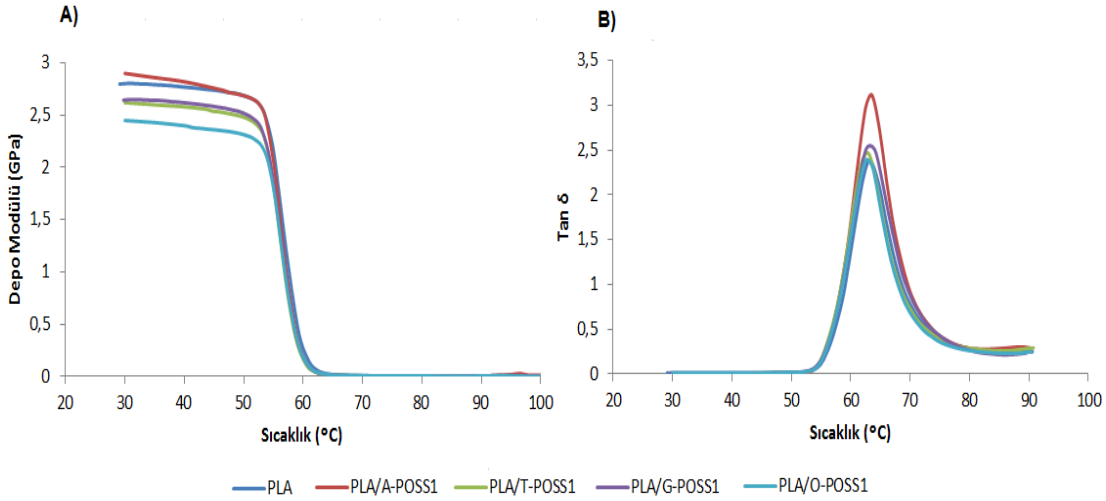
- PLA/POSS nanokompozitleri için tüm POSS türlerinde 100 rpm vida hızı ve 3 dakika alıkonma süresi,

PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için POSS türüne bağlı olarak:

- A-POSS içeren nanokompozitler için 100 rpm vida hızı ve 3 dakika alıkonma süresi,
- T-POSS içeren nanokompozitler için 100 rpm vida hızı ve 3 dakika alıkonma süresi,
- G-POSS içeren nanokompozitler için 100 rpm vida hızı ve 5 dakika alıkonma süresi,
- O-POSS içeren nanokompozitler için 100 rpm vida hızı ve 3 dakika alıkonma süresi.

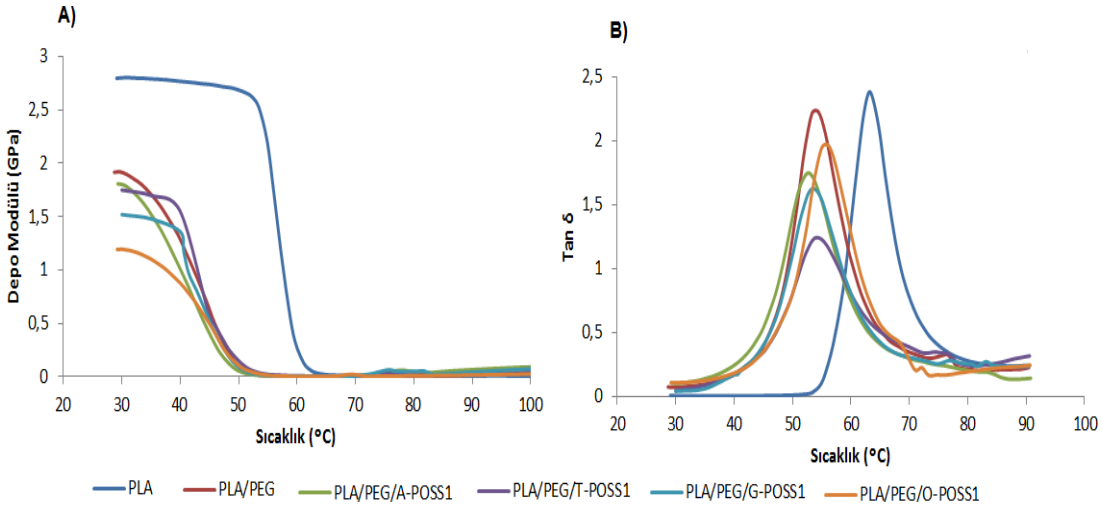
4.2.3. Dinamik mekanik analiz (DMA) testi sonuçları

Şekil 4.67A-B'de PLAPOSS nanokompozitlerinin sıcaklığa bağlı olarak depo modülü ve kayıp faktör (tan δ) ve Şekil 4.68A-B'de ise PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin sıcaklığa bağlı olarak depo modülü ve kayıp faktör (tan δ) değişimleri gösterilmektedir.



Şekil 4.67. 100 rpm vida hızı ve 3 dakika alıkonma proses koşullarında hazırlanan saf PLA ve %1 POSS içeren PLA nanokompozitlerinin POSS türüne göre A) depo modülü ve B) tan δ değerlerinde meydana gelen değişimler

Şekil 4.67A'da görüldüğü gibi %1 A-POSS içeren PLA nanokompozitinin depo modül değeri saf PLA'dan daha yüksektir. Bu durum PLA zincirleri ile A-POSS'un $–NH_2$ fonksiyonel grupları arasındaki muhtemel kovalent veya fiziksel (H-bağı) etkileşimden kaynaklanmaktadır (PLA ve POSS arasındaki kimyasal etkileşimler Bölüm 4.2.6'da FTIR analiz sonuçlarında tartışılmıştır). T-POSS, G-POSS ve O-POSS içeren PLA nanokompozitlerinde ise POSS ilavesi ile depo modül değerlerinde kısmi azalmalar gözlenmektedir. Kayıp modülün depo modülüne oranı mekaniksel kayıp faktörünü veya bir diğer ifadeyle tan δ'yı verir. Malzemenin sönümleme özellikleri polimerik bir yapıda elastik ve viskoz faz arasındaki dengeyi gösterir [247]. Ashida ve Noguchi [248] tan δ ve arayüzey yapışması arasıda bir bağıntı tanımlamışlardır. Bu bağıntıya göre tan δ'nın şiddeti ne kadar küçük olursa polimer ve katkı maddesi arasındaki arayüzey etkileşimi o kadar iyi olur [247-249]. Şekil 4.67B'den görüleceği üzere, PLA/POSS nanokompozitlerinde T-POSS, G-POSS ve O-POSS içeren nanokompozitlerin tan δ pik şiddetinin A-POSS içerenlere kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, PLA/POSS nanokompozitleri için elde edilen tan δ eğrilerinden POSS türlerinin PLA'nın camsı geçiş sıcaklığını çok fazla etkilemediği görülmektedir (Şekil 4.67B).

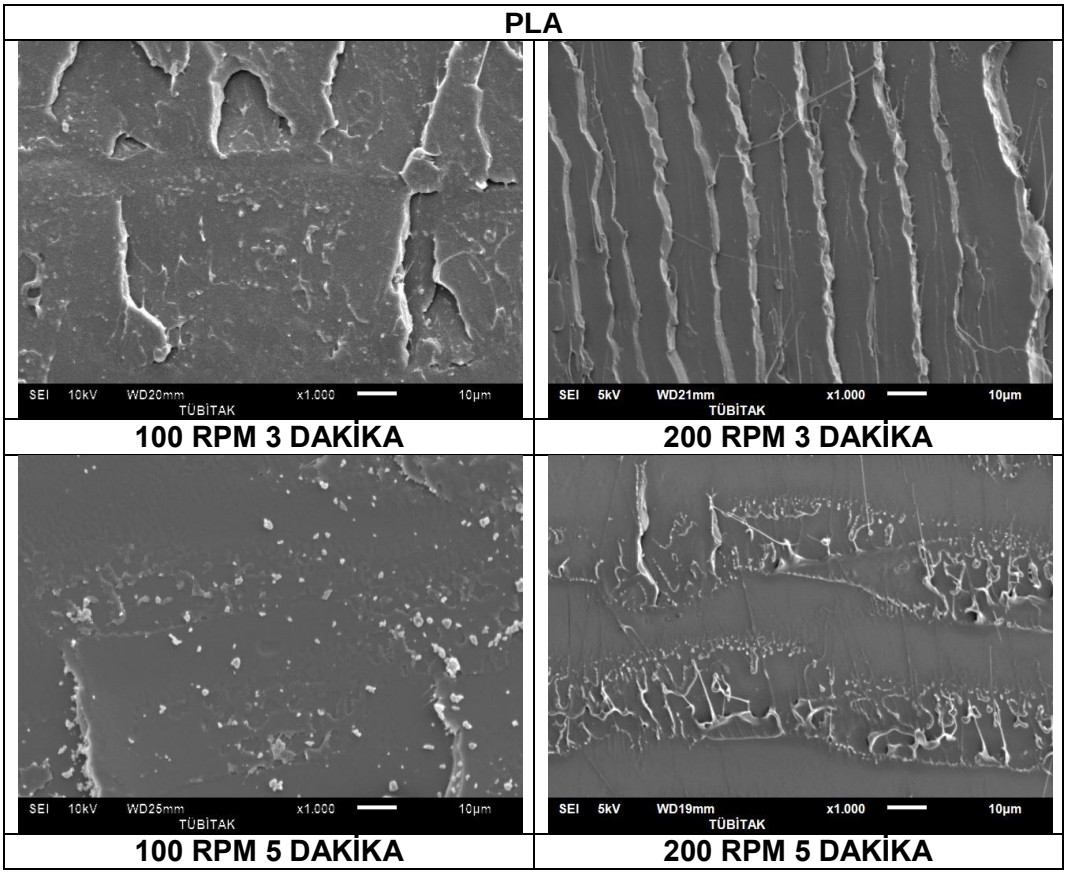


Şekil 4.68. 100 rpm vida hızı ve 3 dakika alıkonma süresi proses koşullarında hazırlanan saf PLA ve %1 POSS içeren PLA/PEG nanokompozitlerinin POSS türüne göre A) depo modülü ve B) tan δ değerlerinde meydana gelen değişimler

Şekil 4.68A'da görüldüğü gibi, PLA/PEG karışımı ve PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin depo modül değerleri saf PLA ile kıyaslandığında daha düşüktür. Bununla birlikte PEG ve POSS moleküllerinin plastikleştirici etkisinden dolayı camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üzerinde POSS türünden bağımsız olarak PLA/PEG nanokompozitlerinin depo modül değerlerinde önemli azalmalar görülmektedir. Şekil 4.68B'de görüldüğü gibi, PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin tamamının tan δ eğrilerinde gözlenen pik değerleri POSS türüne bağlı olarak nanokompozitlerin T_g değerlerini göstermektedir. PEG ilavesi ile PLA'nın T_g değerinde 10°C'lik bir azalma olmuştur. Bu durum PEG'in plastikleştirici etkisinden kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde A-POSS, T-POSS ve G-POSS molekülleri de birer plastikleştirici gibi davranarak PLA/PEG karışımının T_g değerinde yaklaşık 2°C'lik bir azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir. %1 O-POSS ilavesi ile PLA/PEG karışımının T_g değerinde ise nispi bir artış gözlenmiştir. Bununla birlikte, T-POSS ve G-POSS içeren PLA/PEG nanokompozitlerinin diğer PLA/PEG/POSS nanokompozitleri ile kıyaslandığıda daha düşük tan δ pik şiddetine sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçtan, PLA/PEG matrisi ve T-POSS ve G-POSS arasında daha etkili bir gerilme transferi olduğu söylenebilir.

4.2.4. SEM ile kırılma yüzeylerinin incelenmesi

Şekil 4.69'da farklı harmanlama süreç koşullarında üretilmiş olan saf PLA'nın Izod darbe testi ile kırılmış yüzeylerinden elde edilen taramalı elektron mikroskopu (SEM) analiz sonuçları görülmektedir. Saf PLA'nın harmanlama süreç koşullarından bağımsız olarak Izod darbe testi ile kırılmış yüzeyinde görülen derin ve büyük çatlaklar kırılgan bir yüzey morfolojisini göstermektedir.

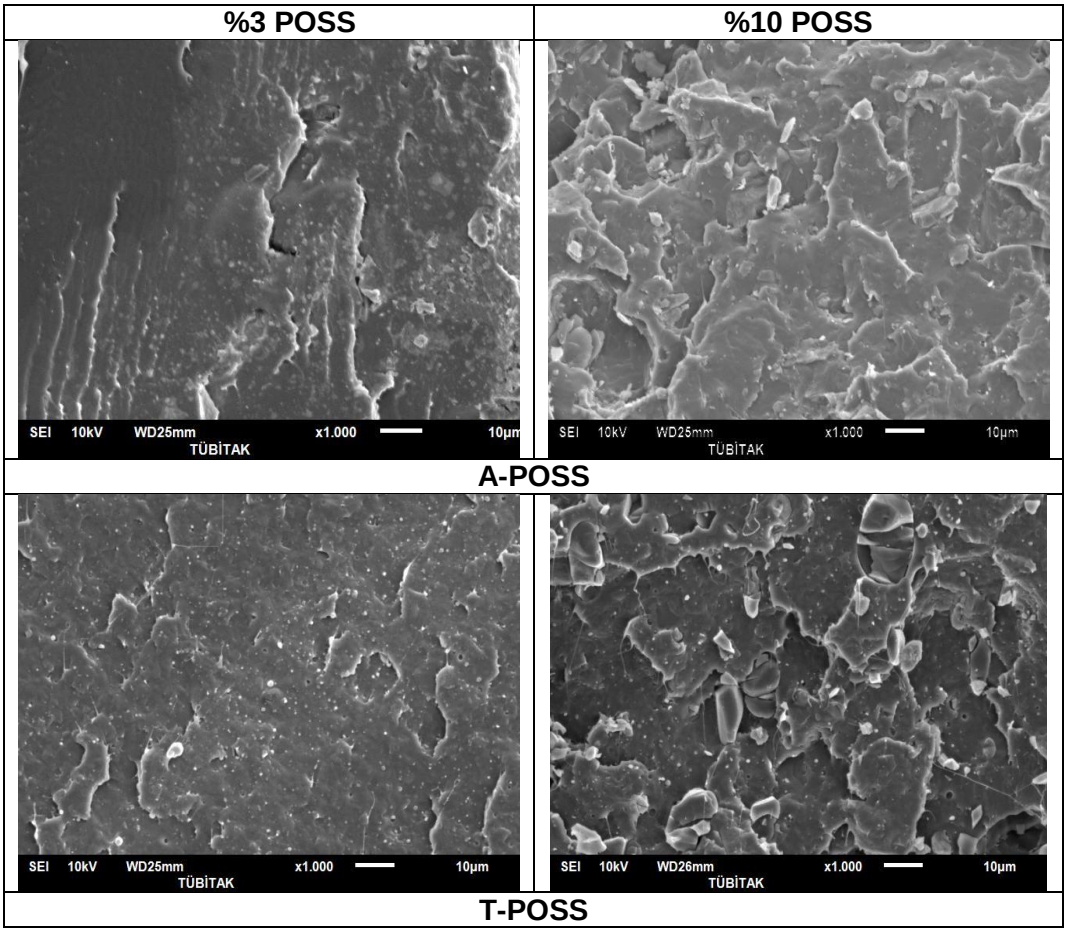


Şekil 4.69. 100 rpm 3/5 dakika ve 200 rpm 3/5 dakika harmanlama koşullarında hazırlanmış saf PLA'nın SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron)

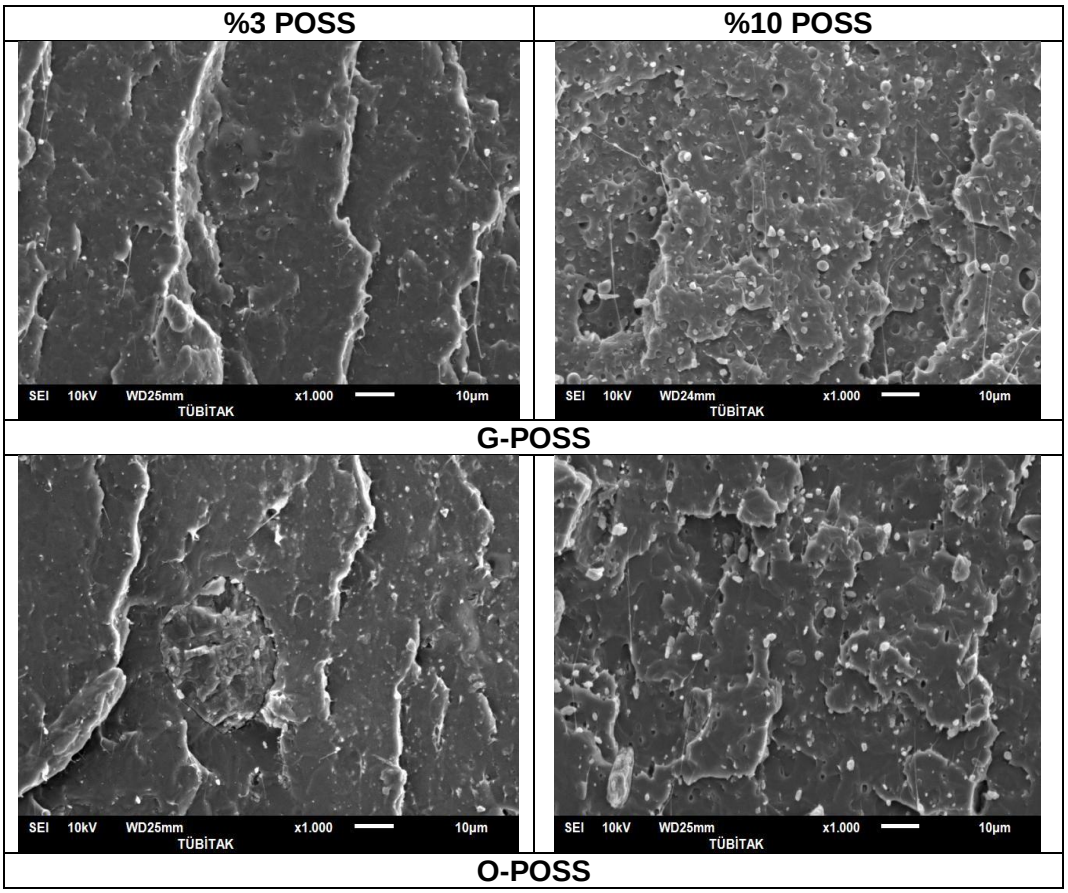
Şekil 4.70-Şekil 4.72'de farklı harmanlama süreç koşullarında üretilmiş olan PLA/POSS nanokompozitlerinin Izod darbe testi ile kırılmış yüzeylerinden elde edilen taramalı elektron mikroskopu (SEM) analiz sonuçları görülmektedir.

Şekil 4.70'de 100 rpm 3 dakika harmanlama süreç koşulunda üretilmiş olan %3 ve %10 POSS içeren PLA/POSS nanokompozitlerinin Izod darbe testi ile kırılmış yüzeylerinden elde edilen taramalı elektron mikroskopu (SEM) analiz sonuçları görülmektedir. PLA/A-POSS nanokompozitlerinde her iki yükleme oranında da A-POSS taneciklerinin homojen bir dağılımı görülmektedir. %3 T-POSS içeren

nanokompozit daha düz bir yüzey topografyası sergilerken, T-POSS içeriği %10'a çıkarıldığında daha kırılgan bir yüzey ve daha büyük T-POSS tanecikleri görülmektedir. %3 T-POSS içeren PLA matrisinde de içi boş siyah delikler olmasına rağmen, PLA/PEG/T-POSS10 nanokompoziti ile kıyaslandığında delik sayısının oldukça sınırlı sayıda olduğu gözlenmektedir. G-POSS taneciklerinin %3 yükleme oranında homojen bir dağılım gösterdiği, fakat %10 yükleme oranında topaklandığı ve iyi bir dağılım göstermediği görülmektedir. Benzer sonuçlar PEG içeren PLA/POSS nanokompozitlerinde de elde edilmiştir. O-POSS'un ise her iki yükleme oranında da matris içinde homojen dağıldığı görülmektedir. Ancak, PLA/PEG/O-POSS nanokompoziti ile kıyaslandığında matris içinde %10 yükleme oranında daha büyük O-POSS tanecikleri görülmektedir. PLA/O-POSS10 nanokompozitinde O-POSS taneciklerinin matris ile uyumlu olmasına rağmen PLA içinde çözünmediği açıkça görülmektedir.

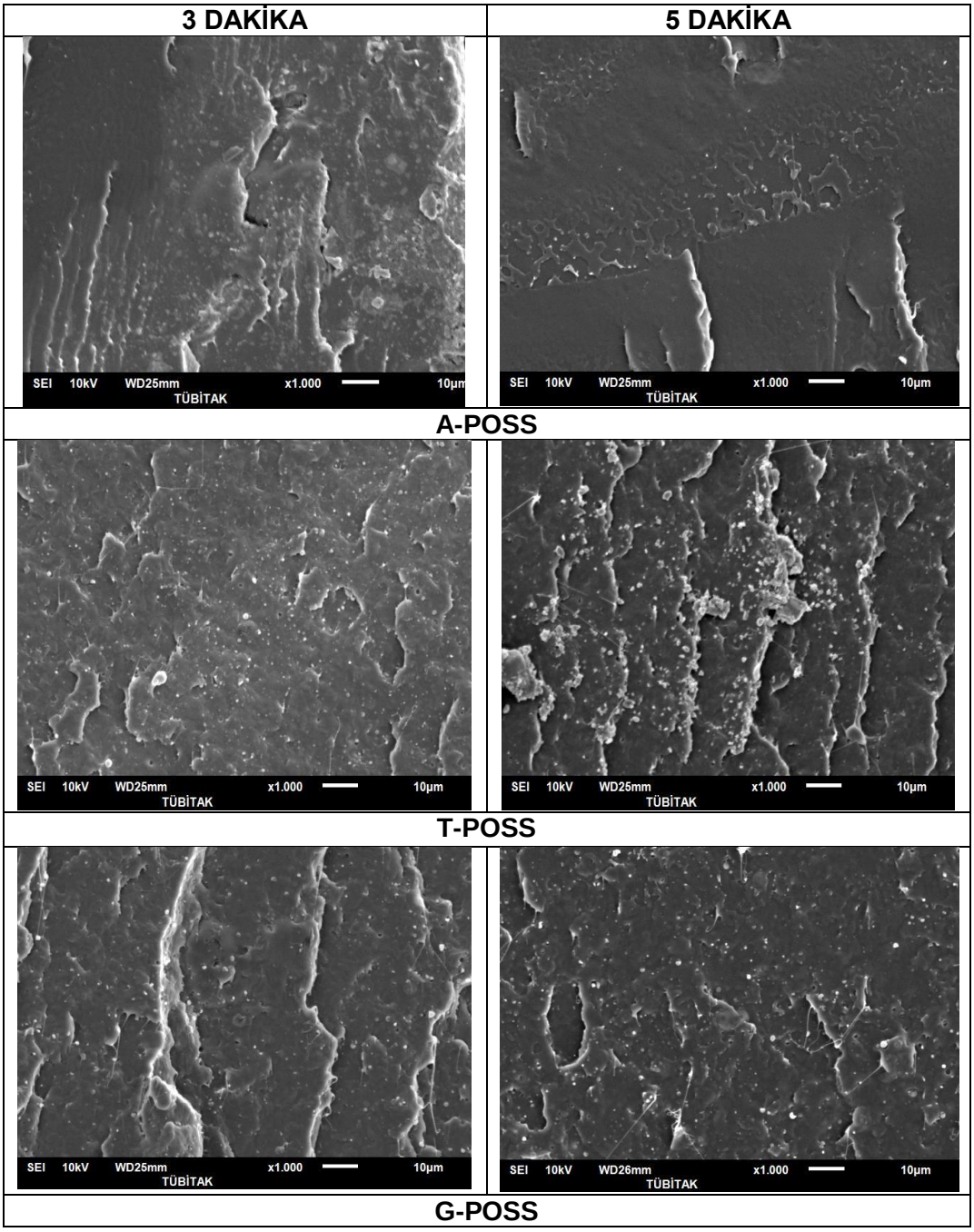


Şekil 4.70. 100 rpm 3 dakika harmanlama koşullarında hazırlanmış PLA/POSS nanokompozitlerinde POSS yükleme miktarına bağlı olarak derlenmiş SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron)

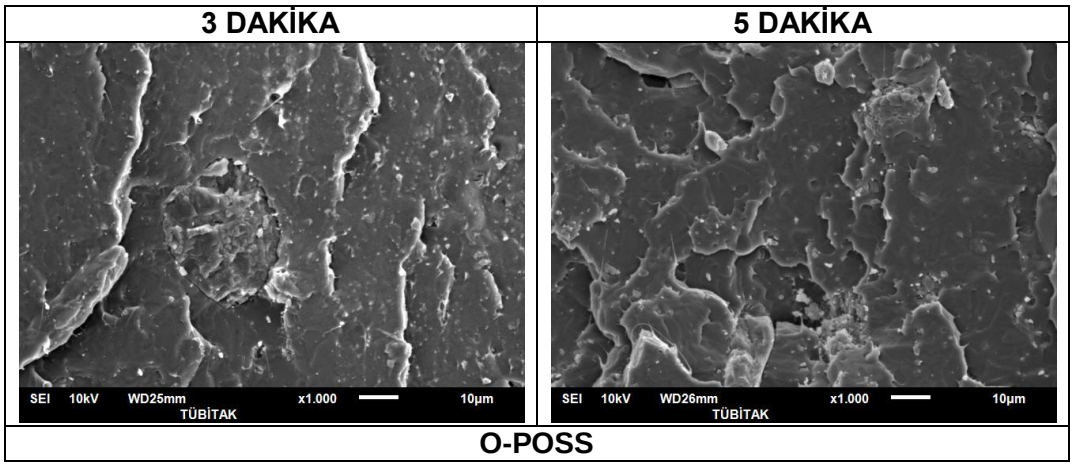


Şekil 4.70.(Devam) 100 rpm 3 dakika harmanlama koşullarında hazırlanmış PLA/POSS nanokompozitlerinde POSS yükleme miktarına bağlı olarak derlenmiş SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron)

100 rpm vida hızı ve 5 dakika alıkonma süreç koşullarında hazırlanan PLA/A-POSS nanokompozitinde A-POSS taneciklerinin matriste yine iyi bir şekilde dağıldığı ve düz bir yüzey topografyası sergilediği görülmektedir (Şekil 4.71). PLA/T-POSS nanokompozitinin darbe testi ile kırılan yüzeyinde daha fazla sayıda T-POSS taneciği görülmektedir. Diğer POSS içeren nanokompozitler de olduğu gibi kırılgan bir yüzey görülmektedir. G-POSS ve O-POSS taneciklerinin de 3 dakika alıkonma süresinde hazırlanan nanokompozite benzer bir şekilde %3 yükleme oranında matris içinde homojen bir şekilde dağıldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.71). Ancak, PLA/O-POSS3 nanokompoziti yüzeyinde görülen alçalıp yükselen platolar yüzeyin daha kırılgan olduğunun bir göstergesidir.

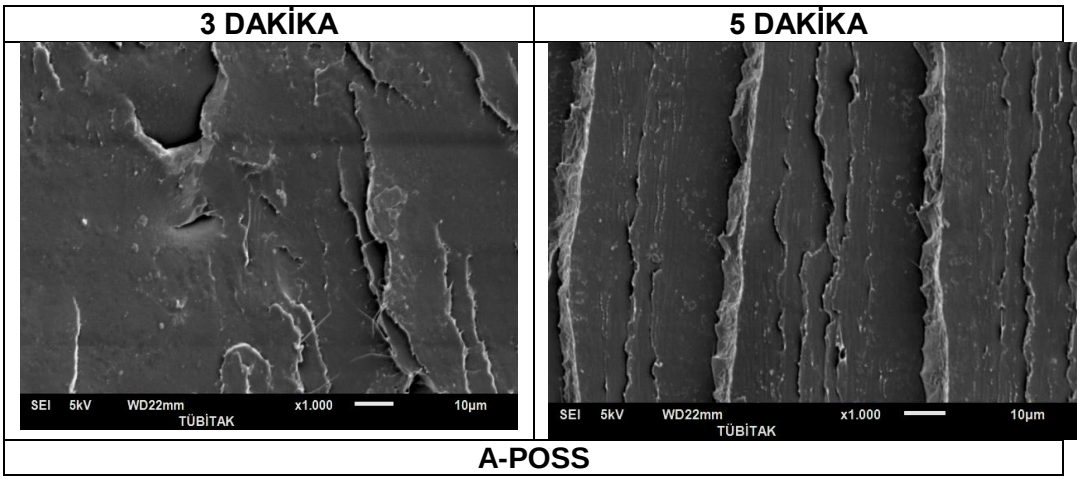


Şekil 4.71. 100 rpm 3 veya 5 dakika harmanlama koşullarında hazırlanan PLA/%3POSS nanokompozitlerinin POSS türüne göre derlenmiş SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron)

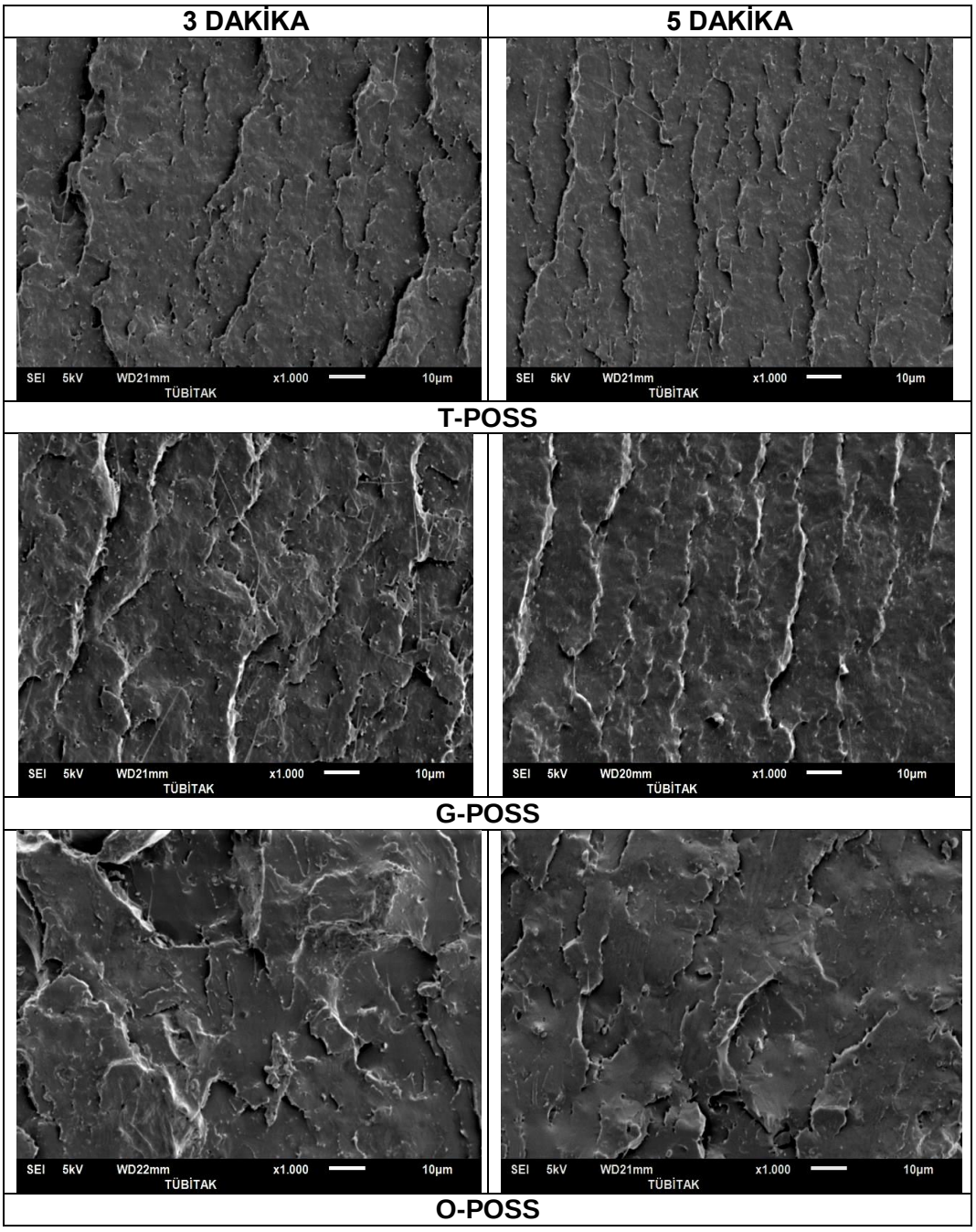


Şekil 4.71.(Devam) 100 rpm 3 veya 5 dakika harmanlama koşullarında hazırlanan PLA/%3POSS nanokompozitlerinin POSS türüne göre derlenmiş SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron)

Harmanlama süreç koşullarının 200 rpm çıkarıldığı durumlarda da her iki alıkonma süresinde de POSS türünden bağımsız olarak POSS moleküllerinin PLA matrisinde homojen bir dağılım sergiledikleri görülmektedir (Şekil 4.72). A-POSS ve G-POSS içeren PLA nanokompozitlerinde daha düz bir yüzey morfolojisi görülürken, T-POSS içeren nanokompozitlerde görülen delikler ise yüzeyden kopan T-POSS taneciklerinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte PLA/O-POSS nanokompozitlerinin ise diğer POSS içeren PLA nanokompozitleri ile kıyaslandığında daha kırılgan bir yapı sergiledikleri görülmektedir (Şekil 4.72).

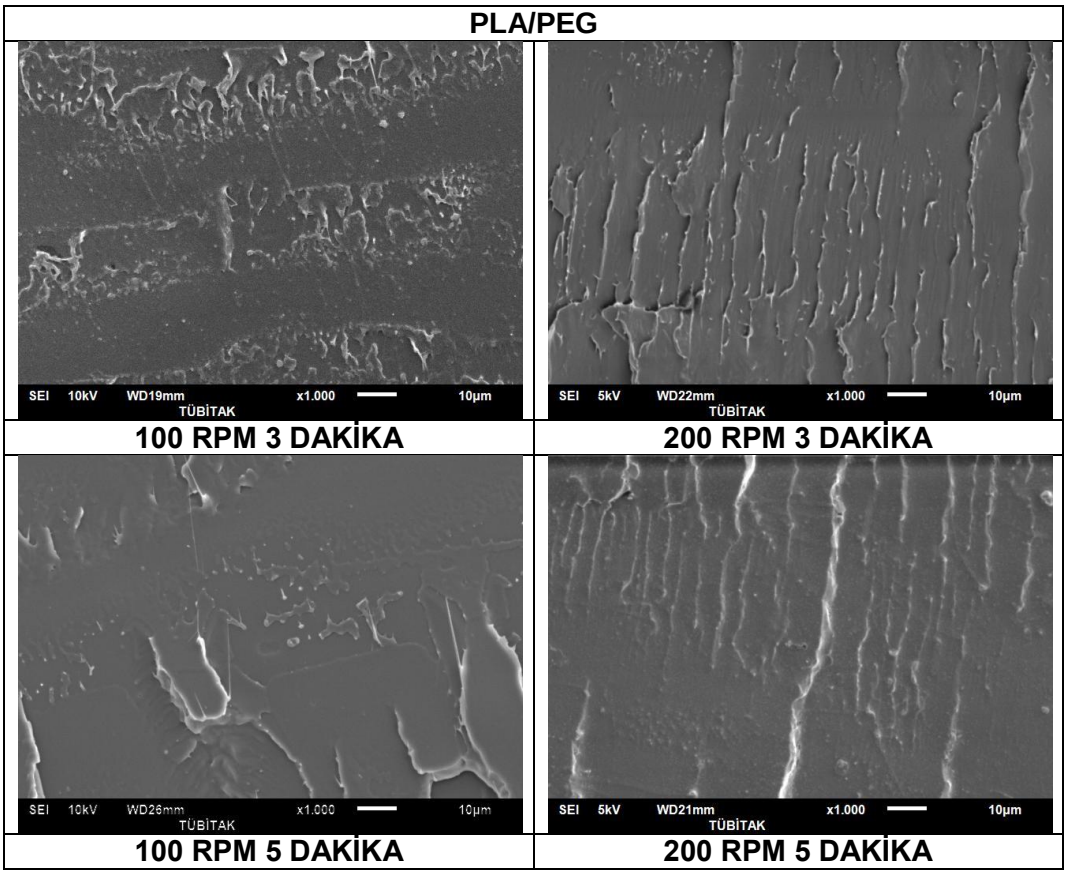


Şekil 4.72. 200 rpm 3 veya 5 dakika harmanlama koşullarında hazırlanan PLA/%3POSS nanokompozitlerinin POSS türüne göre derlenmiş SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron)



Şekil 4.72.(Devam) 200 rpm 3 veya 5 dakika harmanlama koşullarında hazırlanan PLA/%3POSS nanokompozitlerinin POSS türüne göre derlenmiş SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron)

Şekil 4.73'de farklı harmanlama süreç koşullarında üretilmiş olan PLA/PEG karışımlarının Izod darbe testi ile kırılmış yüzeylerinden elde edilen taramalı elektron mikroskopu (SEM) analiz sonuçları görülmektedir. Şekil 4.73'den görüleceği üzere tüm harmanlama koşullarında üretilen PLA/PEG karışımlarının kırılgan bir yapı sergiledikleri ve PLA ve PEG arasında herhangi bir faz ayrımı olmadığı görülmektedir.

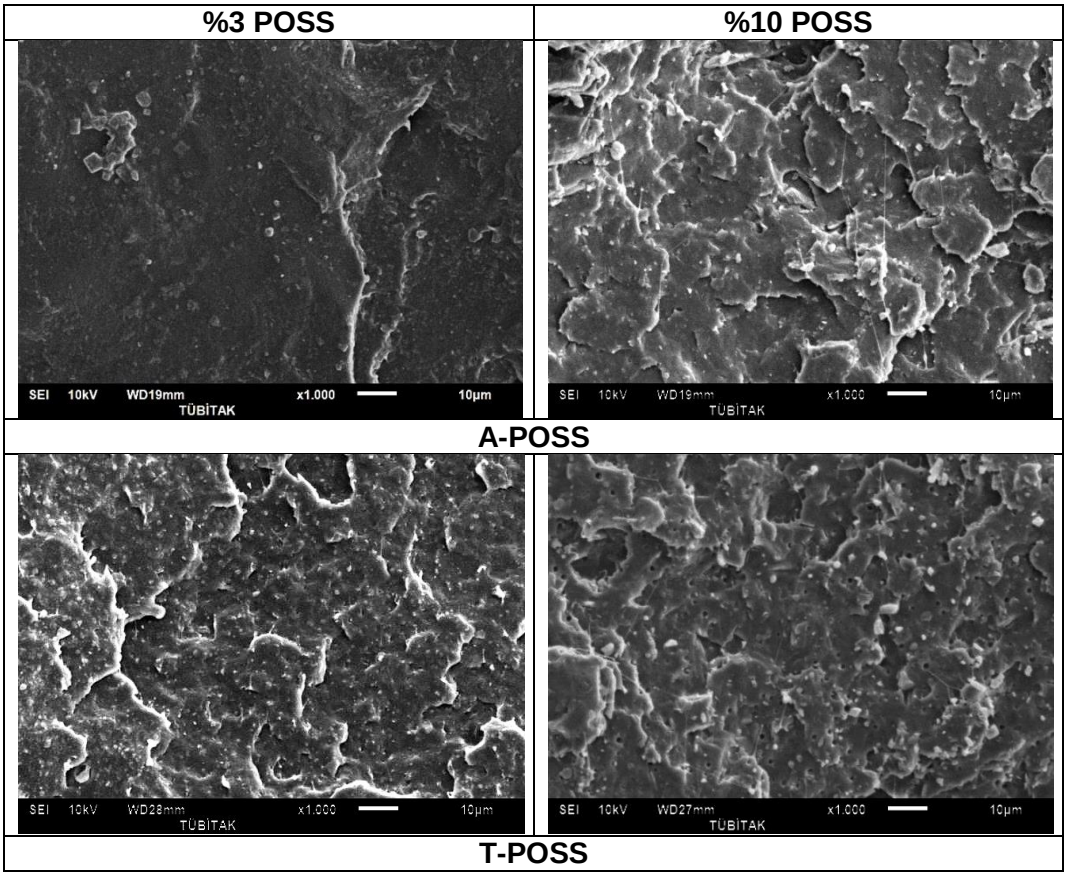


Şekil 4.73. 100 rpm 3/5 dakika ve 200 rpm 3/5 dakika harmanlama koşullarında hazırlanmış PLA/PEG karışımlarının SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron)

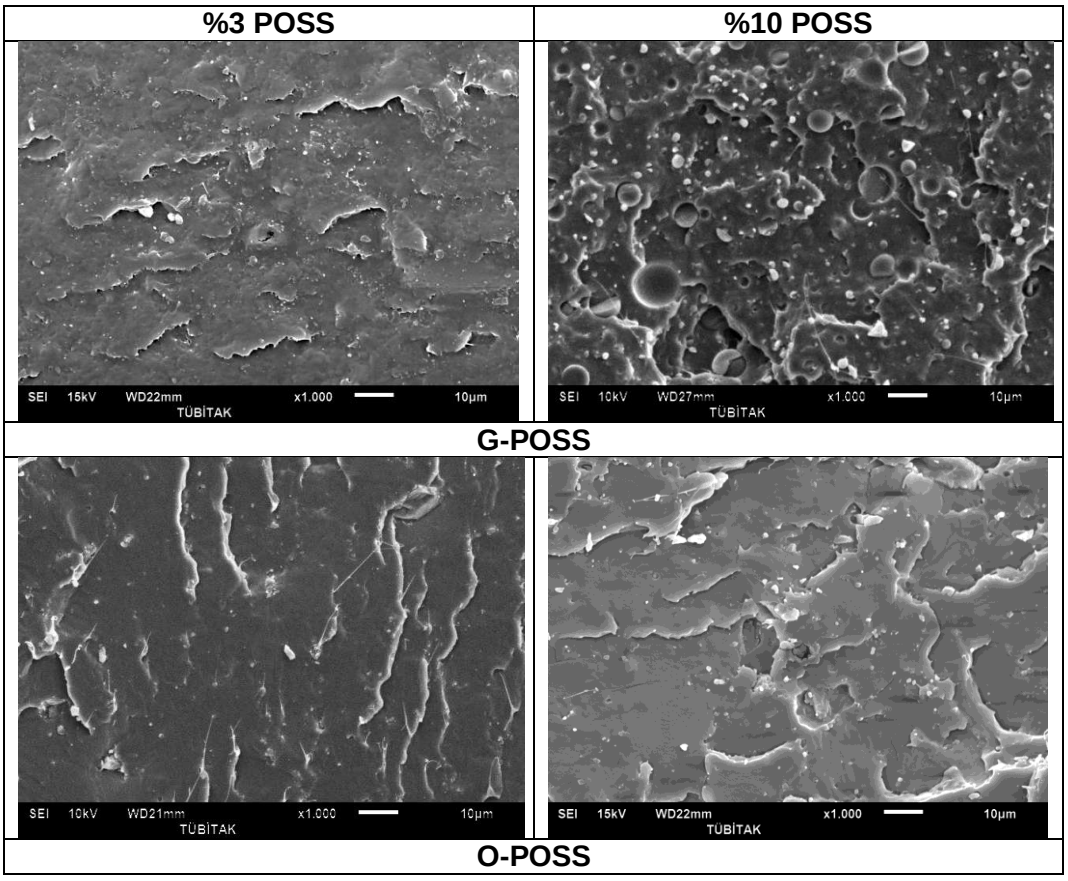
Şekil 4.74-Şekil 4.76'de farklı harmanlama süreç koşullarında üretilmiş olan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin Izod darbe testi ile kırılmış yüzeylerinden elde edilen taramalı elektron mikroskopu (SEM) analiz sonuçları görülmektedir.

Şekil 4.74'den görüleceği üzere, 100 rpm 3 dakika harmanlama süreç koşulunda her iki yükleme oranında da (%3 ve %10) A-POSS tanecikleri PLA/PEG matrisi içinde homojen bir şekilde dağılmaktadır. Bununla birlilte, %10 yükleme oranında daha büyük boyutlu A-POSS tanecikleri görülmektedir. T-POSS katkılı PLA/PEG nanokompozitlerinde de T-POSS taneciklerinin matris içinde homojen bir şekilde dağıldıkları gözlenmektedir. Ancak, %10 yükleme oranında görünen içi boş siyah delikler darbe testi esnasında T-POSS taneciklerinin matristen koptuğunun bir işaretidir. Bu durum, T-POSS tanecikleri ile matris arasındaki ara yüzey etkileşiminin zayıf olduğunun bir göstergesidir. T-POSS molekülünün oldukça polar olan –OH gruplarına sahip olması bu durumu açıklamaktadır. %3 yükleme oranında G-POSS tanecikleri de PLA/PEG matrisinde homojen bir şekilde dağılmıştır (Şekil 4.74). Ayrıca, diğer PLA/PEG/POSS nanokompozitlerin de olduğu gibi kırılgan bir yüzey

topografyası görülmektedir. G-POSS yükleme oranı %10'a çıkarıldığında topaklanmaların olduğu ve matris ile ara yüzey etkileşiminin yetersiz olduğu görülmektedir. %10 yükleme oranında G-POSS taneciklerinin küresel geometride olması harmanlama sıcaklığı olan 180°C'de G-POSS'un erimesinden kaynaklanmaktadır (Bölüm 4.2.7'de DSC analiz sonuçlarında tartışılmaktadır). O-POSS katkılı PLA/PEG nanokompozitlerinde her iki yükleme oranında da oldukça iyi bir yüzey morfolojisi elde edilmiştir. %10 yükleme oranında az sayıda O-POSS taneciklerine rastlanması O-POSS'un matris içinde çözündüğünün bir göstergesidir. Bu durum, O-POSS tanecikleri ile PLA/PEG matrisi arasında iyi bir ara yüzey etkileşiminin olmasından kaynaklanmaktadır.

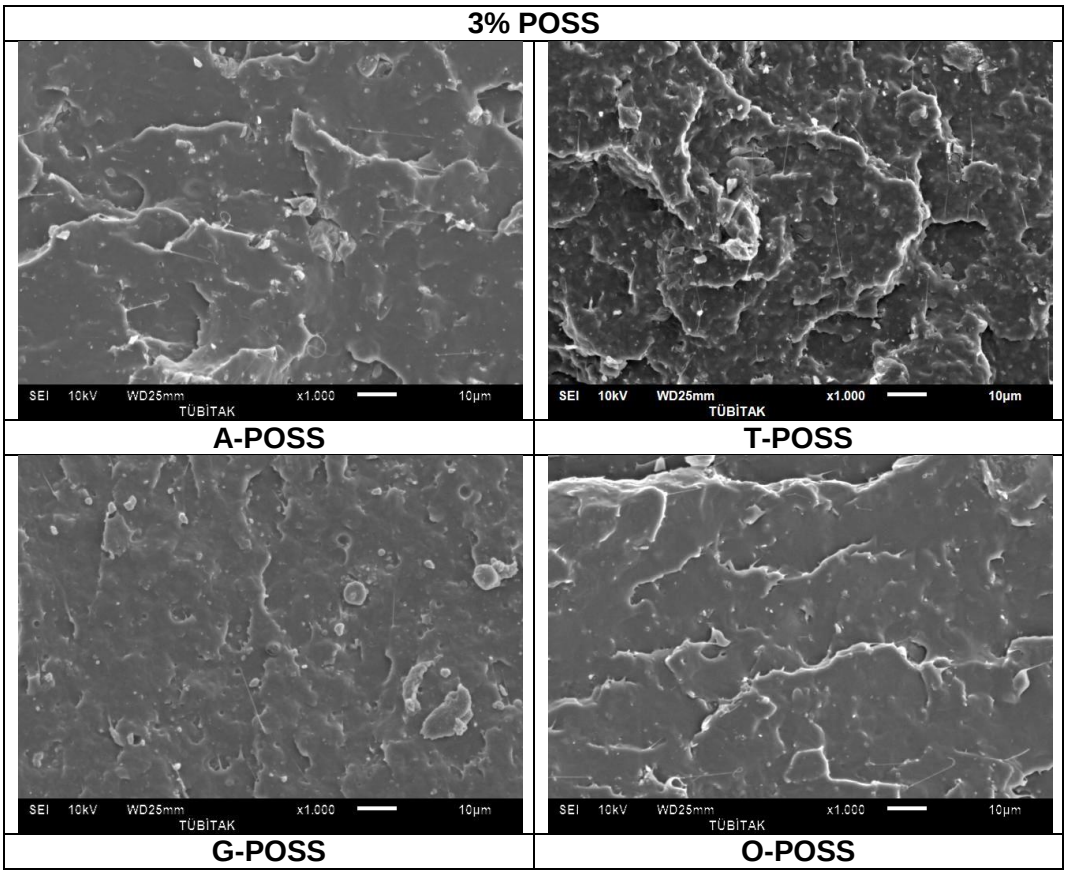


Şekil 4.74. 100 rpm 3 dakika harmanlama koşullarında hazırlanmış PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinde POSS yükleme miktarına bağlı olarak derlenmiş SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron)

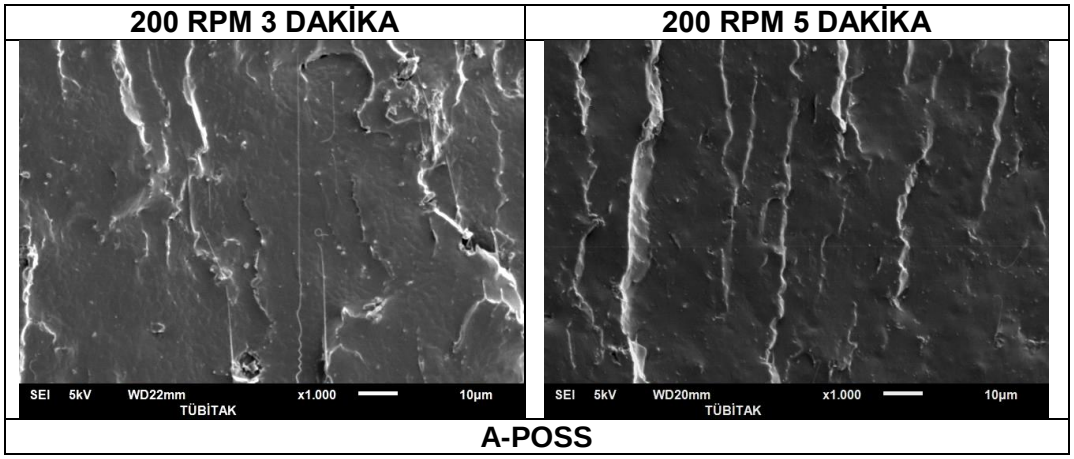


Şekil 4.74.(Devam) 100 rpm 3 dakika harmanlama koşullarında hazırlanmış PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinde POSS yükleme miktarına bağlı olarak derlenmiş SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron)

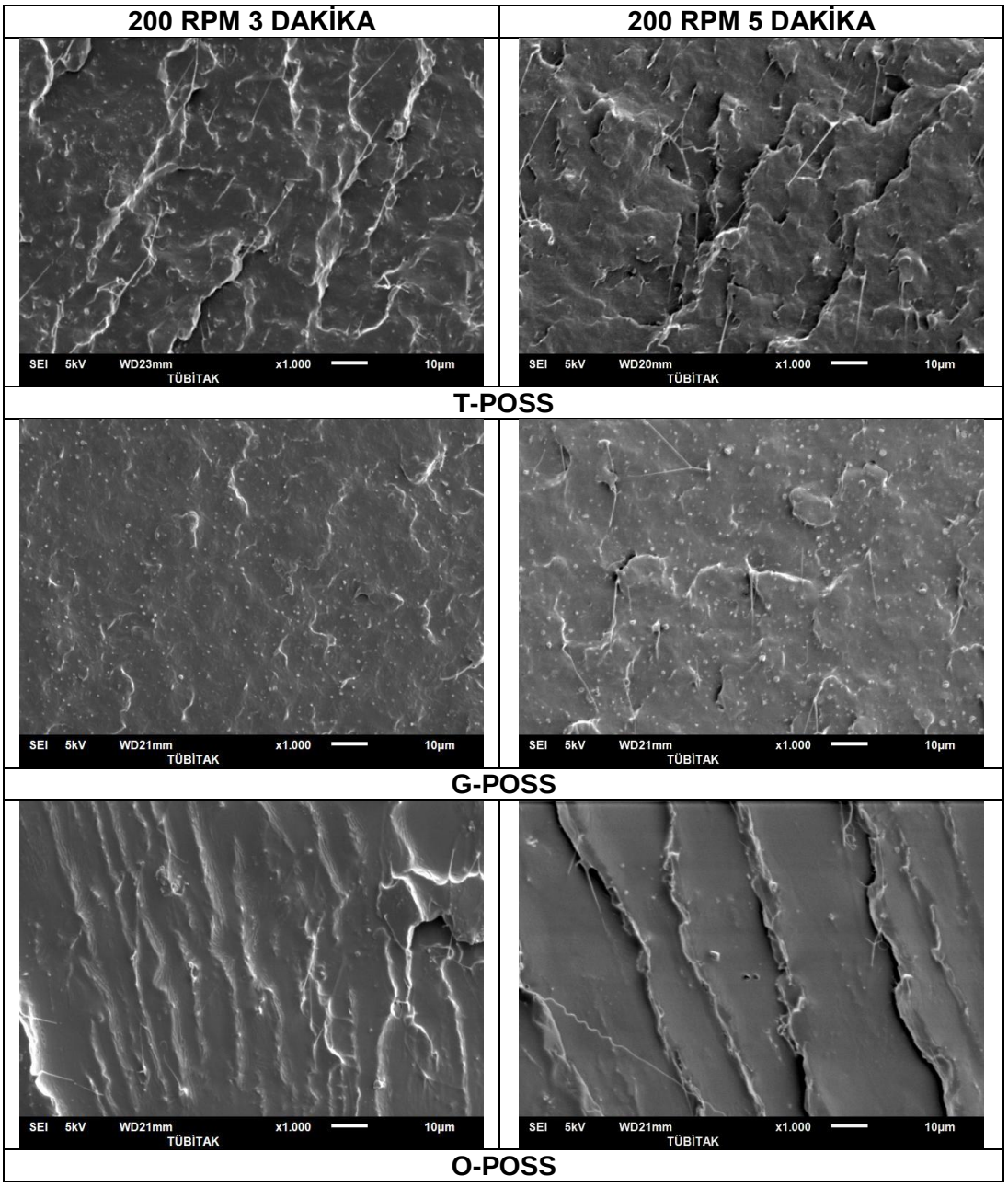
Şekil 4.75'den görüleceği üzere, 100 rpm 5 dakika harmanlama süreç koşullarında da POSS türünden bağımsız olarak POSS tanecikleri %3 yükleme oranında PLA/PEG matrisi içinde homojen bir şekilde dağılmışlardır. Tüm PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinde PLA ve PLA/PEG nanokompozitine benzer şekilde kırılgan bir yüzey topografyası görülmektedir. A-POSS ve O-POSS içeren PLA/PEG nanokompozitlerinin matris ile daha uyumlu oldukları söylenebilir. En kırılgan yüzey morfolojisi ise T-POSS içerenler de görülmektedir. Bununla birlikte G-POSS taneciklerinin 100 rpm ve 3 dakika harmanlama süreç koşullarına benzer şekilde küresel geometride olduğu görülmektedir.



Şekil 4.75. 100 rpm 5 dakika harmanlama süreç koşullarında hazırlanmış POSS türüne göre PLA/PEG/%3POSS nanokompozitlerinin SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron)



Şekil 4.76. 200 rpm 3 veya 5 dakika harmanlama koşullarında hazırlanan PLA/PEG/%3POSS nanokompozitlerinin POSS türüne göre derlenmiş SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron)

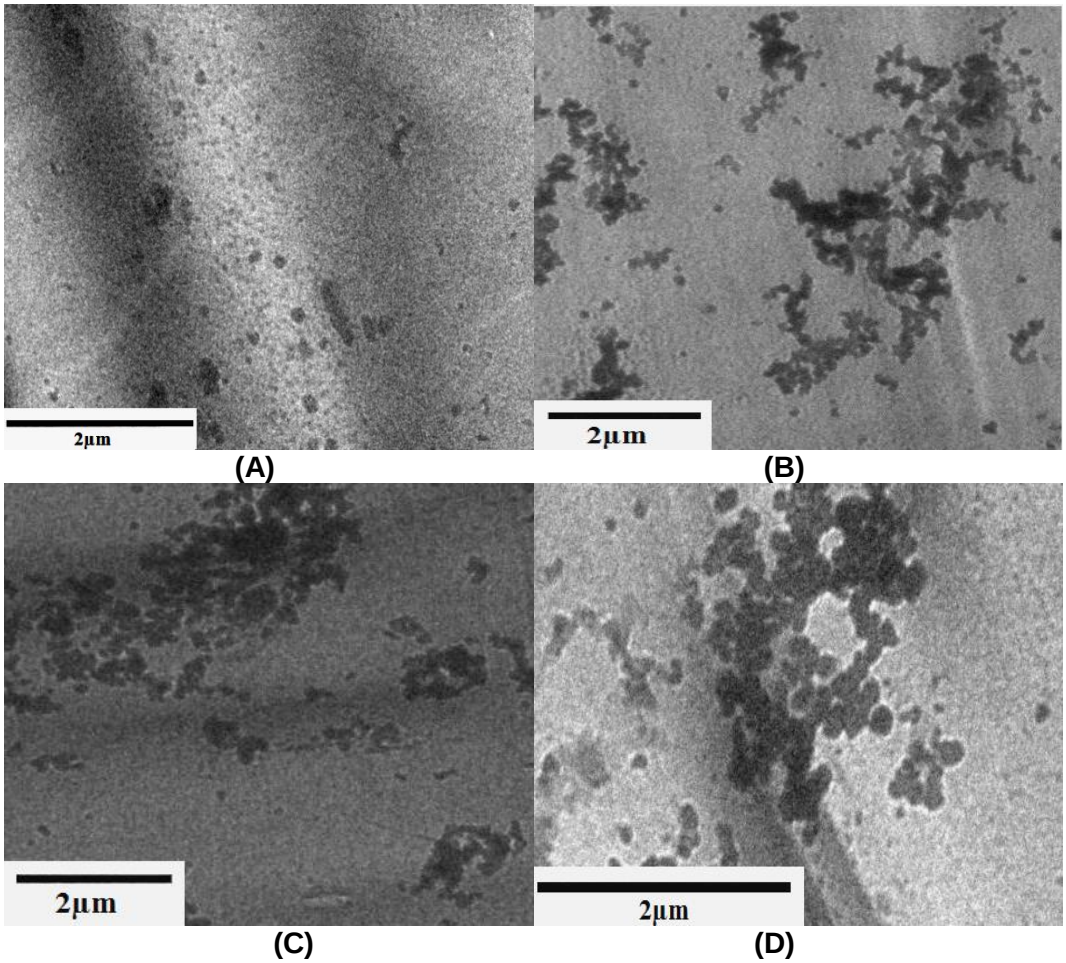


Şekil 4.76.(Devam) 200 rpm 3 veya 5 dakika harmanlama koşullarında hazırlanan PLA/PEG/%3POSS nanokompozitlerinin POSS türüne göre derlenmiş SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron)

PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin 200 rpm harmanlama süreç koşullarındaki Izod darbe testi ile kırılma yüzeylerinde elde edilmiş olan yüzey morfolojileri ise Şekil 4.76'da gösterilmektedir.

Diğer harmanlama süreç koşullarına benzer şekilde POSS türlerinin tamamının PLA/PEG matrisinde homojen bir şekilde dağıldıkları görülmektedir. Bununla birlikte 100 rpm süreç koşulları ile kıyaslandığında O-POSS içeren PLA/PEG nanokompozitlerinin daha kırılgan bir yapı sergiledikleri görülmektedir.

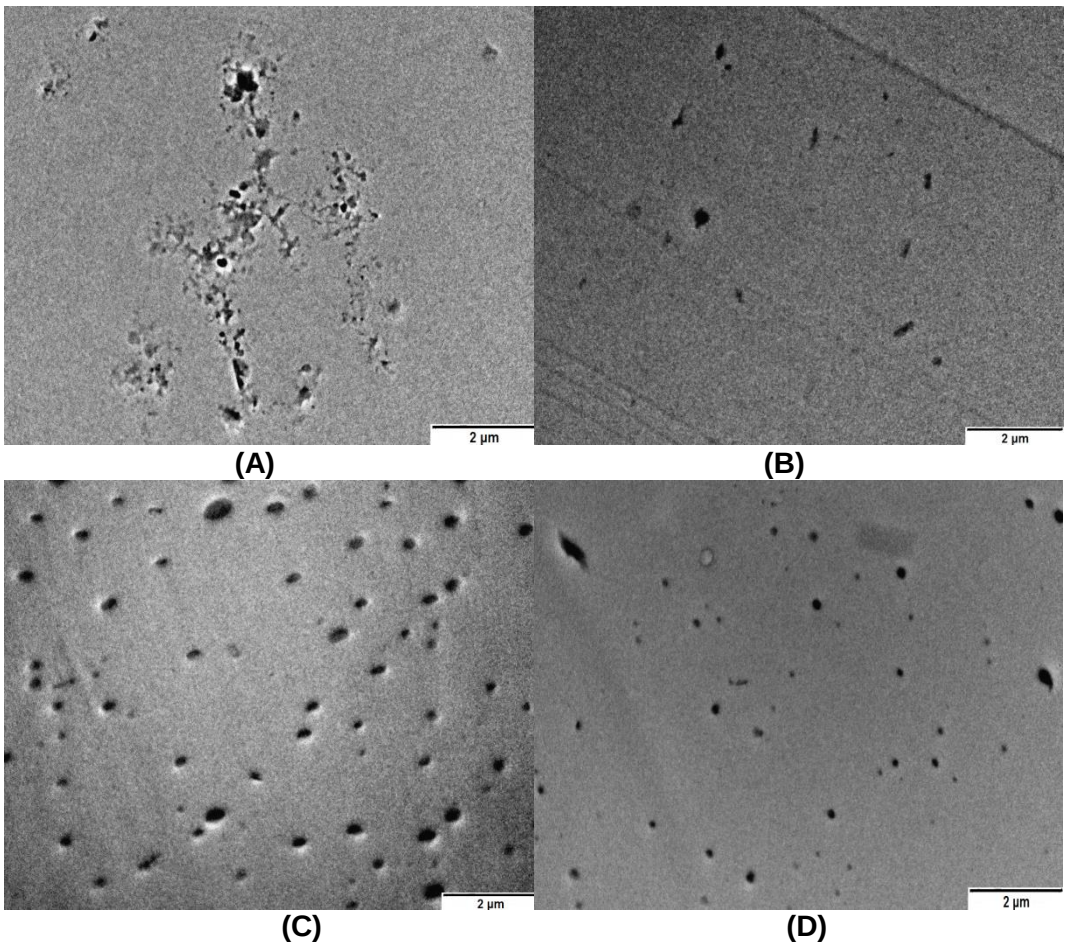
4.2.5. Geçirimli elektron mikroskopu (TEM) ile içyapının incelenmesi



Şekil 4.77. POSS türüne göre %1 POSS içeren PLA nanokompozitlerinin TEM mikrografikleri A) A-POSS, B) T-POSS, C) G-POSS ve D) O-POSS

POSS moleküllerinin PLA matris içinde partikül boyut dağılımını daha küçük ölçekte, detaylı bir şekilde incelemek için geçirimli elektron mikroskopu (TEM) analizleri yapılmıştır. Bu analizler 100 rpm 3 dakika koşullarında hazırlanan nanokompozitlere uygulanmıştır. %1 POSS içeren PLA nanokompozitlerinin TEM ile analiz edilmiş yüzey morfolojileri Şekil 4.77A-D'de gösterilmektedir. A-POSS taneciklerinin PLA matrisinde homojen bir şekilde ve yaklaşık olarak ortalama 50 nm partikül boyutunda dağıldığı görülmektedir (Şekil 4.77A). Şekil 4.77B-D'de görüldüğü gibi, T-POSS, G-POSS ve O-POSS taneciklerinin ise matris içinde bir araya gelerek

ortalama boyutu 1 mikron ve altında olan topaklanmalar (aglomeratlar) oluşturdukları gözlenmektedir. T-POSS, G-POSS ve O-POSS için topakları oluşturan her bir taneciğin ortalama parçacık boyutları sırasıyla yaklaşık 100 nm, 300 nm ve 120 nm'dir.



Şekil 4.78. POSS türüne göre %1 POSS içeren PLA/PEG nanokompozitlerinin TEM mikrografikleri A-POSS, B)T-POSS, C) G-POSS ve D) O-POSS

Şekil 4.78A-D'de %1 POSS içeren PLA/PEG nanokompozitlerinin TEM analiz sonuçları görülmektedir. A-POSS taneciklerinin PLA/PEG matrisinde aglomeratlar halinde ve homojen bir şekilde dağıldıkları ve aglomeratı oluşturan her bir A-POSS taneciğinin ortalama tanecik boyutunun yaklaşık olarak 250 nm olduğu görülmektedir (Şekil 4.78A).

Şekil 4.78B-D'de görüldüğü gibi T-POSS, G-POSS ve O-POSS taneciklerinin de PLA/PEG matrisi içinde dağılımlarının homojen olduğu görülmektedir. PLA/PEG matrisinde homojen dağılım gösteren T-POSS, G-POSS ve O-POSS için her bir taneciğin parçacık boyutu sırasıyla yaklaşık 250 nm, 360 nm ve 100 nm'dir.

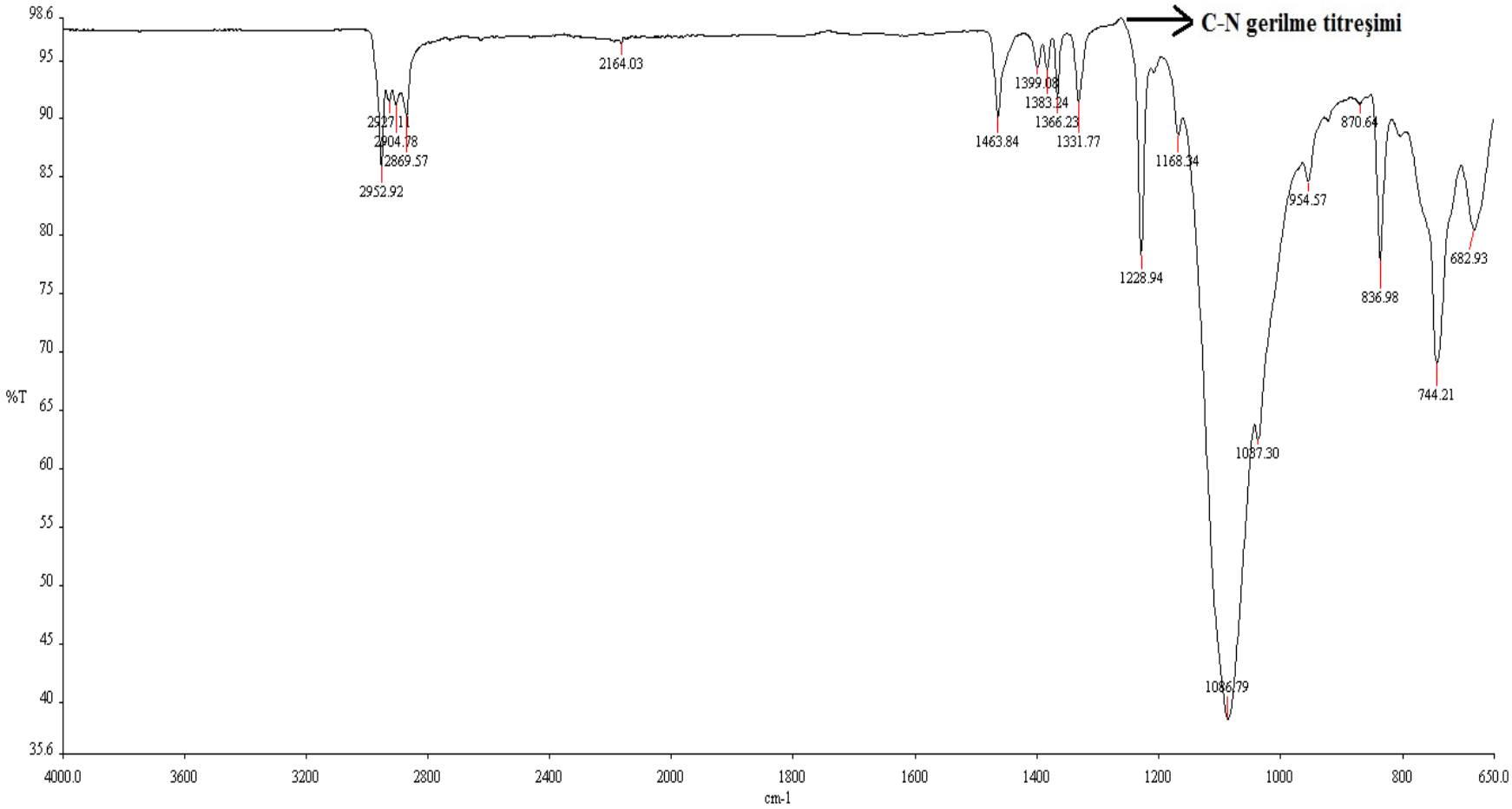
4.2.6. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) analizi

Şekil 4.79 ve Şekil 4.83 arasında PEG ve POSS türleri için elde edilen FTIR spektraları görülmektedir. Saf PEG için 2880, 2741, 2695, 1466, 1455, 1413, 1359,1341, 1279, 1241, 1145, 1094, 1059, 960, 946 ve 841 cm^{-1}'de elde edilen absorpsiyon bantları Tablo 4.8'de açıklanmaktadır. POSS türleri için 1080 cm^{-1} ve 1038 cm^{-1}'de görünen absorpsiyon bantları Si-O-Si gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. A-POSS'un amin fonksiyonel grubuna ait pik Şekil 4.79'da görüldüğü gibi 1270 cm^{-1}'de olup C-N gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. T-POSS'un fonksiyonel grubu olan –OH ise 3188 cm^{-1}'de görülmekte olup O-H gerilme titreşimidir (Şekil 4.80). G-POSS'un epoksi fonksiyonel grubu ise Şekil 4.81'de görüldüğü gibi 912 cm^{-1}'deki epoksi halka titreşimidir. Bununla birlikte tüm POSS türleri için elde edilen benzer absorpsiyon bantları ise Tablo 4.8'de gösterilmektedir.

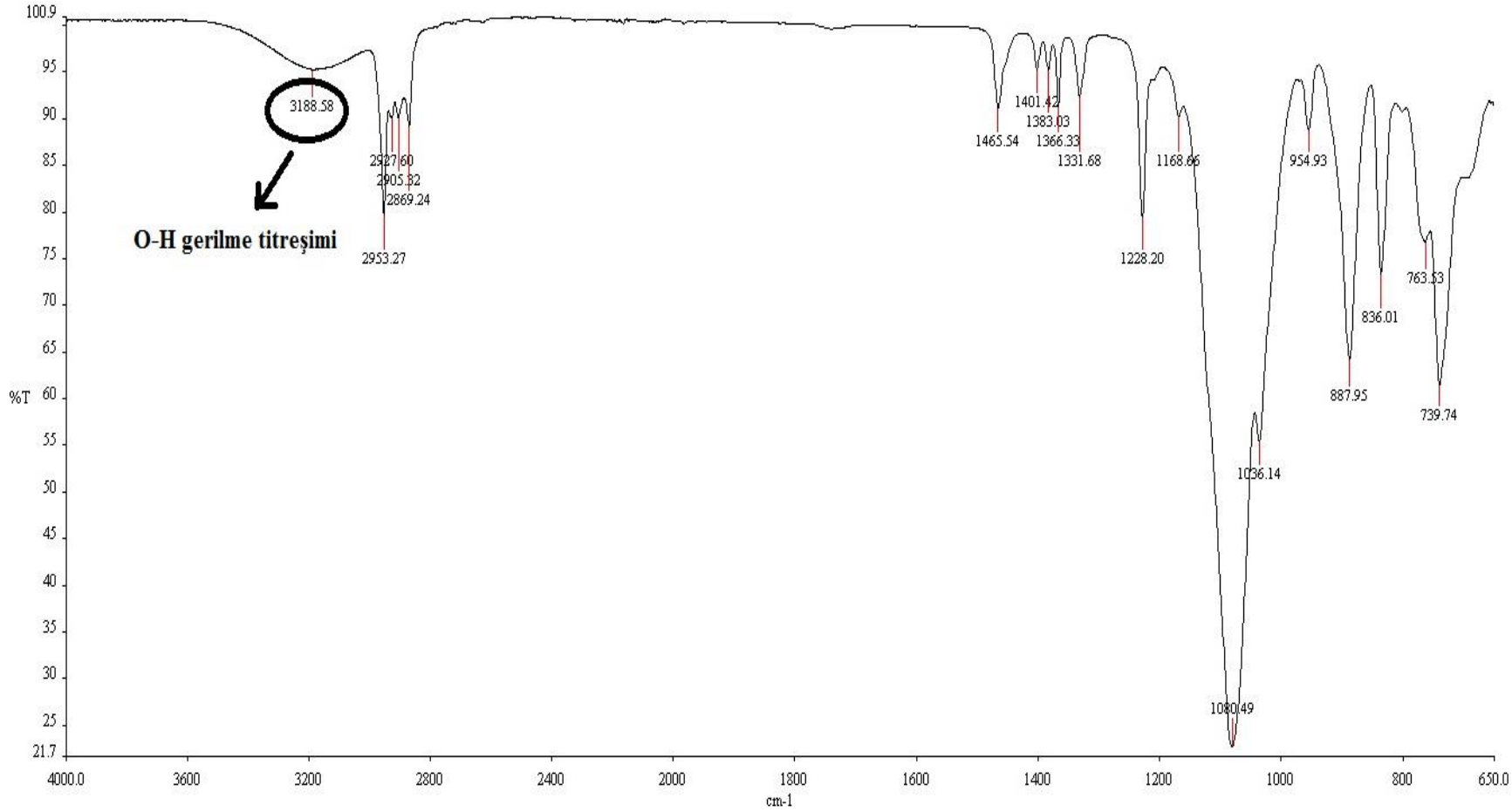
Saf PLA için tespit edilen onsekiz farklı absorpsiyon bandı (3505, 2995, 2926, 2854, 1746, 1440, 1381, 1360, 1265, 1180, 1127, 1080, 1043, 955, 894, 867, 754 ve 700 cm^{-1}) Tablo 4.8'de gösterilmektedir. Şekil 4.84'den görüldüğü üzere, PLA/A-POSS3 nanokompozitlerinde A-POSS'ın fonksiyonel grubuna ait spektrumun olmadığı görülmektedir. Bu durum A-POSS'un fonksiyonel grubuna ait spektrumun PLA/A-POSS nanokompozitinde kendisinden çok daha geniş olan 1086 cm^{-1}'deki Si-O-Si gerilme titreşiminden kaynaklanan spektrumun içinde kaybolmasından kaynaklanmaktadır. PLA/T-POSS3 nanokompozitinde ise T-POSS'un hidroksil fonksiyonel grubundan gelen (3188 cm^{-1}) bandın 3506 cm^{-1}'e kaydığı ve saf PLA'dan gelen 1746 cm^{-1}'deki bandın ise 1749 cm^{-1}'e kaydığı görülmektedir. Bu kaymaların nedeni T-POSS varlığında meydana gelen zayıf Van der Waals kuvvetleri şeklinde fiziksel bir etkileşim olarak ele alınabilir [199]. Bununla birlikte saf PLA ve PLA/G-POSS3 ve PLA/O-POSS3 nanokompozitlerinin FTIR spektralarında bariz bir farklılık göze çarpmamaktadır. FTIR analiz sonuçlarından PLA ve POSS türleri arasında herhangi bir kovalent bağlanma olmadığı fiziksel bir etkileşim söz konusu olduğu söylenebilir.

Tablo 4.8. PLA, PEG-8000 ve POSS türleri için FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri

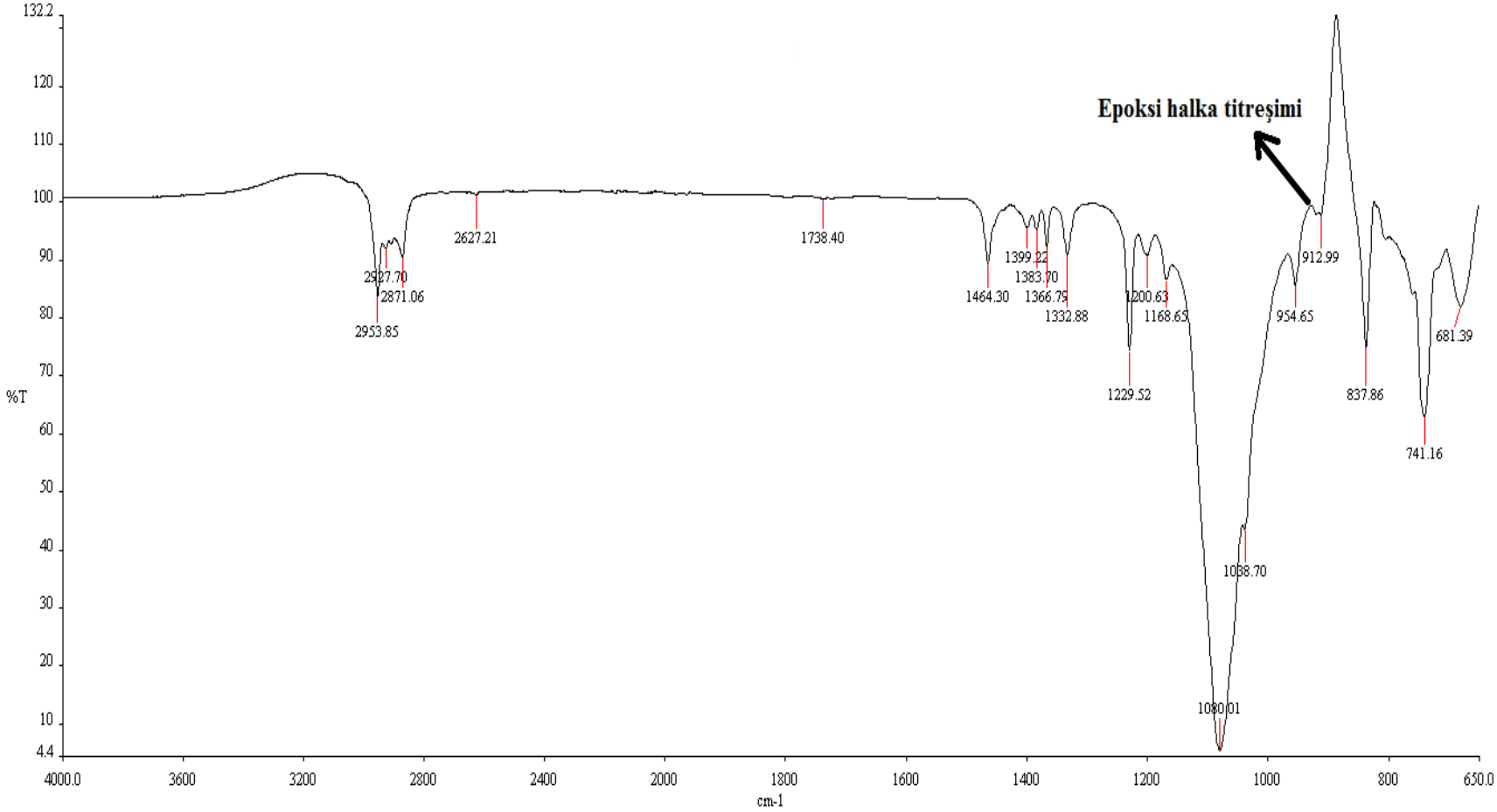
Madde	Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
PLA	2500-3300	O-H gerilme titreşimi
	2900-3000	CH_3, CH_2 simetrik gerilme titreşimi
	2840-2870	C-H simetrik gerilme titreşimi
	1725-1745	C=O gerilme titreşimi
	1440-1465	C-H asimetrik deformasyon titreşimi
	1340-1385	C-H simetrik deformasyon titreşimi
	1200-1300	C-H deformasyon titreşimi
	1180-1195	C-O-C gerilme titreşimi
	1120-1200	C-O gerilme titreşimi
	1050-1160	C-O-C simetrik gerilme titreşimi
	1020-1060	CH_3 deformasyon titreşimi
	830-930	C-H salınım titreşimi
	754	α-CH_3 dalgalanma titreşimi
	700	CH_2 salınım titreşimi
PEG-8000	2835-2880	CH_2 simetrik gerilme titreşimi
	2695-2775	C-H gerilme titreşimi
	1435-1470	CH_2 simetrik deformasyon titreşimi
	1405-1435	C-H asimetrik deformasyon titreşimi
	1355-1360	C-H simetrik deformasyon titreşimi
	1200-1350	C-H deformasyon titreşimi
	1060-1150	C-O gerilme titreşimi
	1085-1125	C-O gerilme titreşimi
	820-1140	C-O simetrik gerilme titreşimi
Tüm POSS türleri	2840-2960	C-H simetrik gerilme titreşimi
	1440-1465	C-H asimetrik deformasyon titreşimi
	1325-1440	C-H sallanma titreşimi
	1165-1225	C-H iskelet titreşimi
	1030-1110	Si-O-Si gerilme titreşimi
	830-960	C-H sallanma titreşimi
	790-840	C-C iskelet titreşimi
	735-745	C-C iskelet titreşimi (sallanma)
	610-690	C-H dalgalanma titreşimi
A-POSS	1270	C-N gerilme titreşimi
	650-900	N-H düzlem dışı eğilme titreşimi
T-POSS	3188	O-H gerilme titreşimi
G-POSS	912	Epoksi halka titreşimi



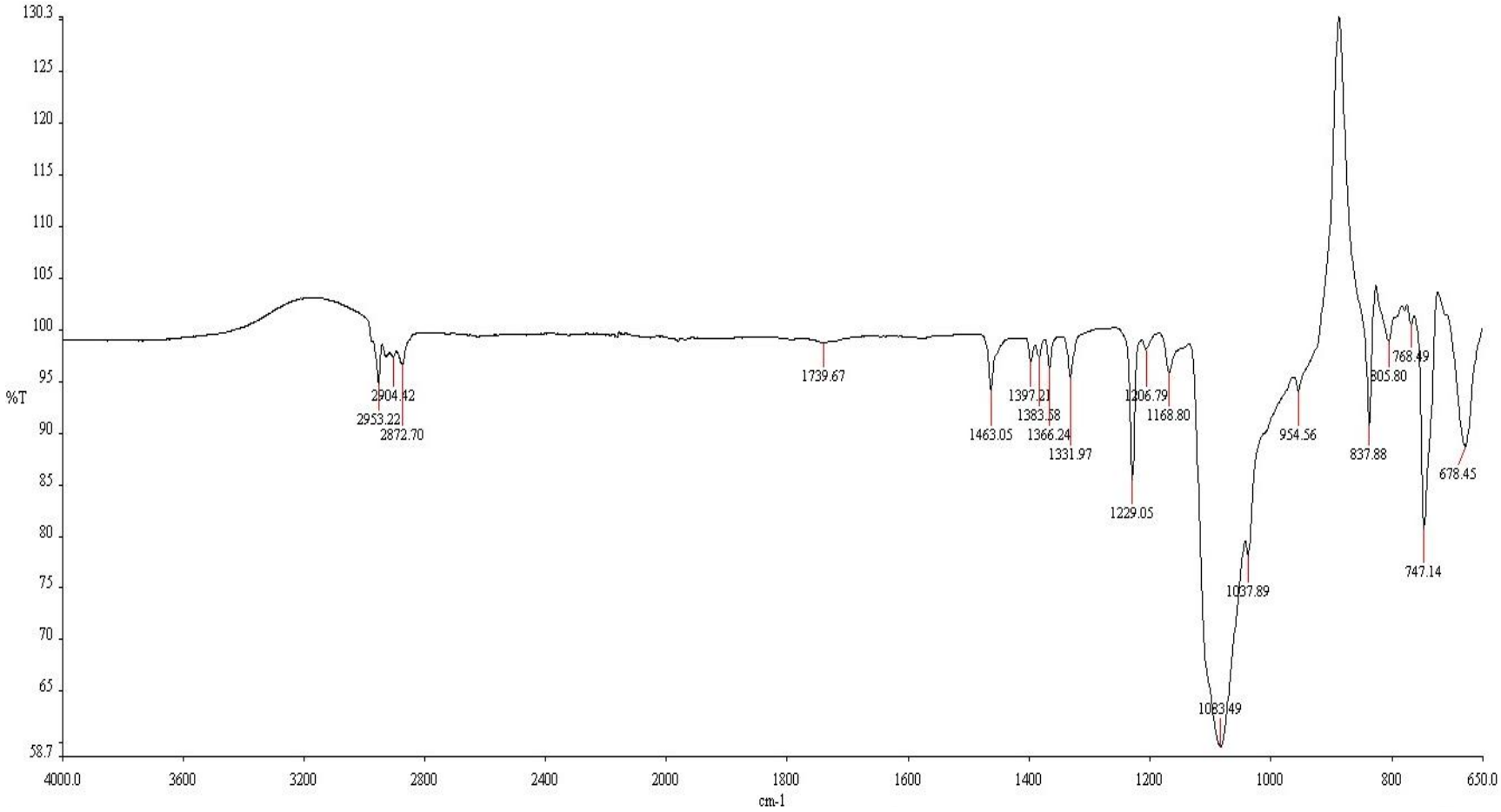
Şekil 5.79. A-POSS'un FTIR spektrumu



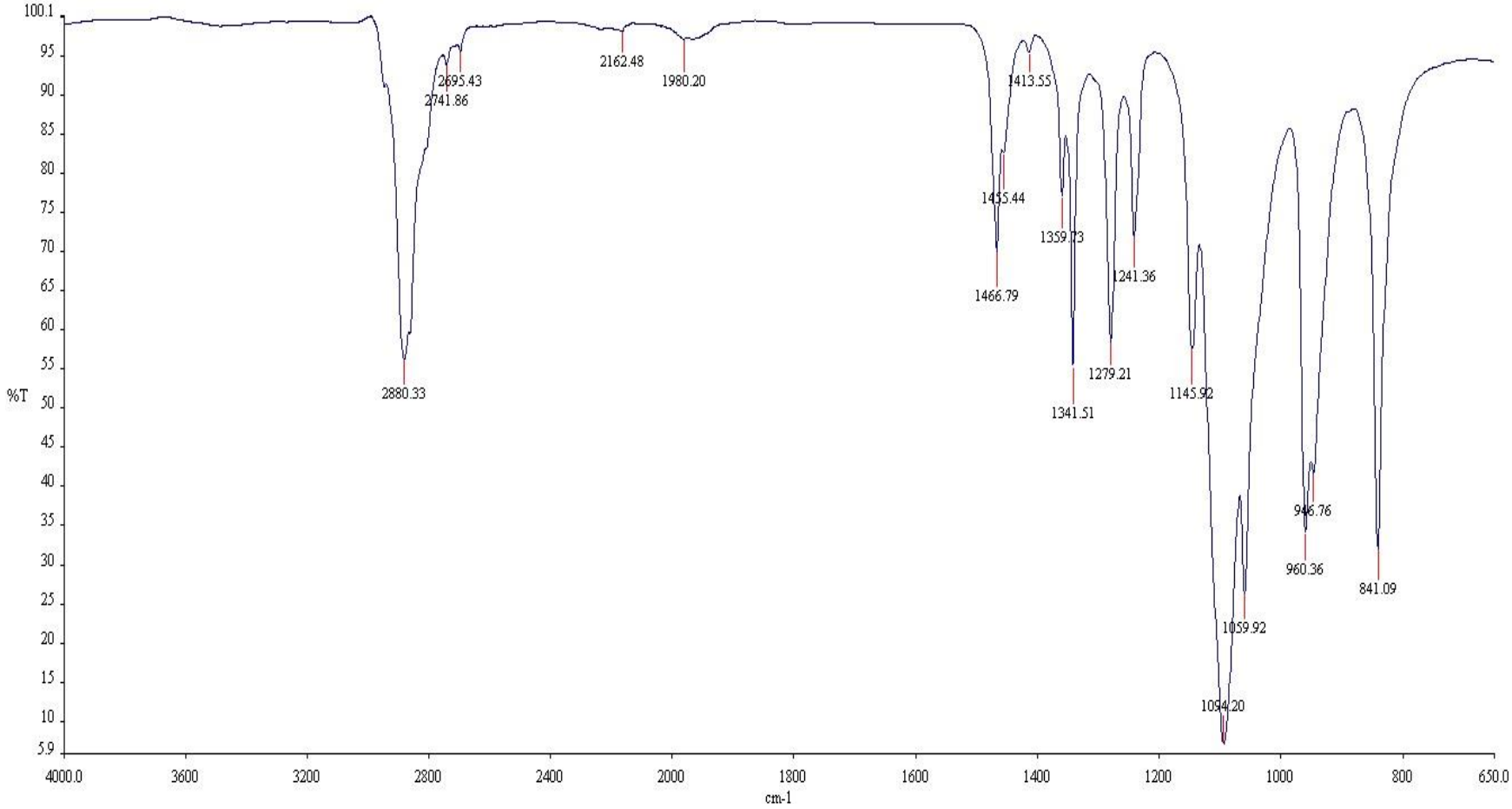
Şekil 5.80. T-POSS'un FTIR spektrumu



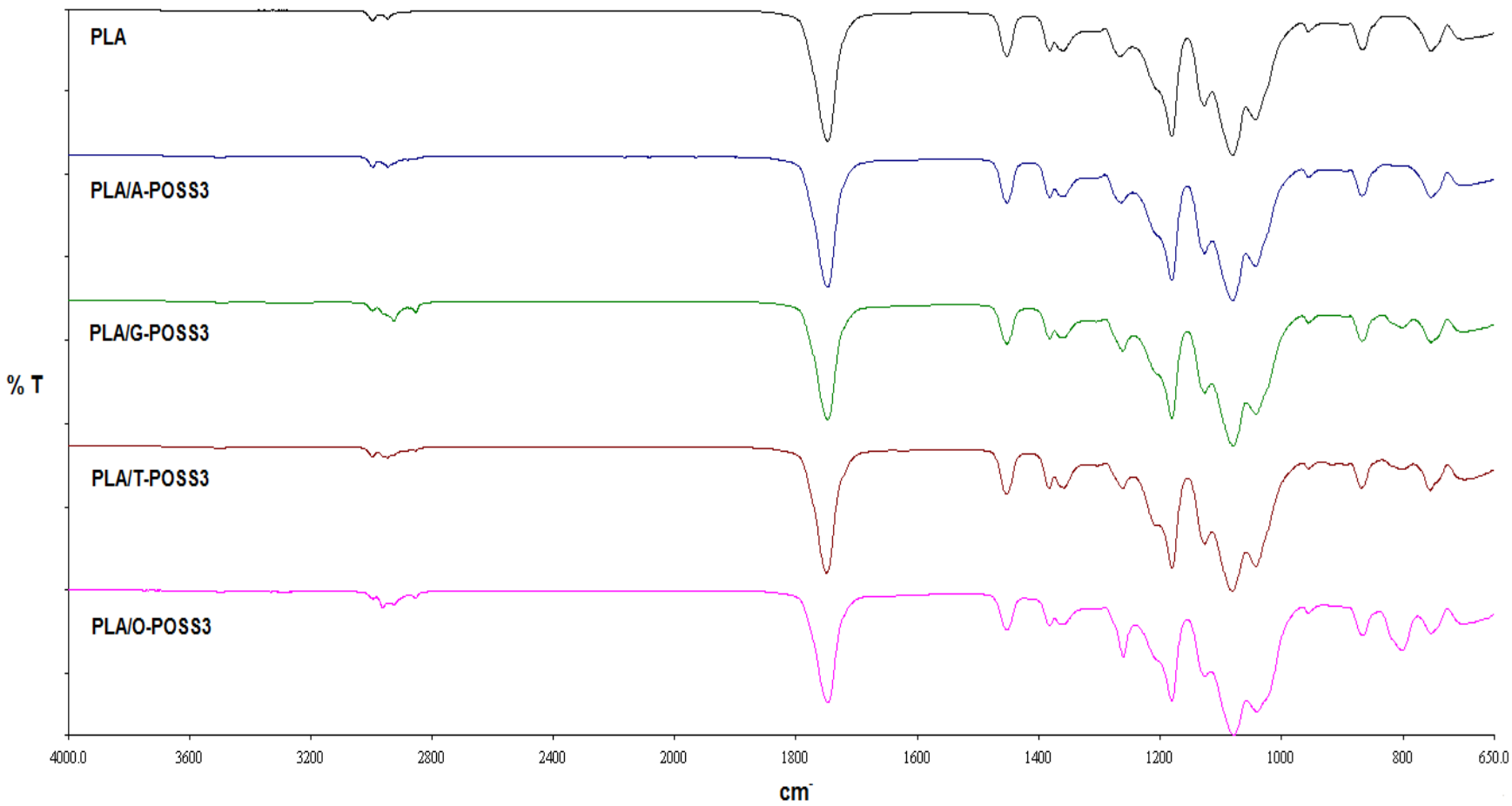
Şekil 5.81. G-POSS'un FTIR spektrumu



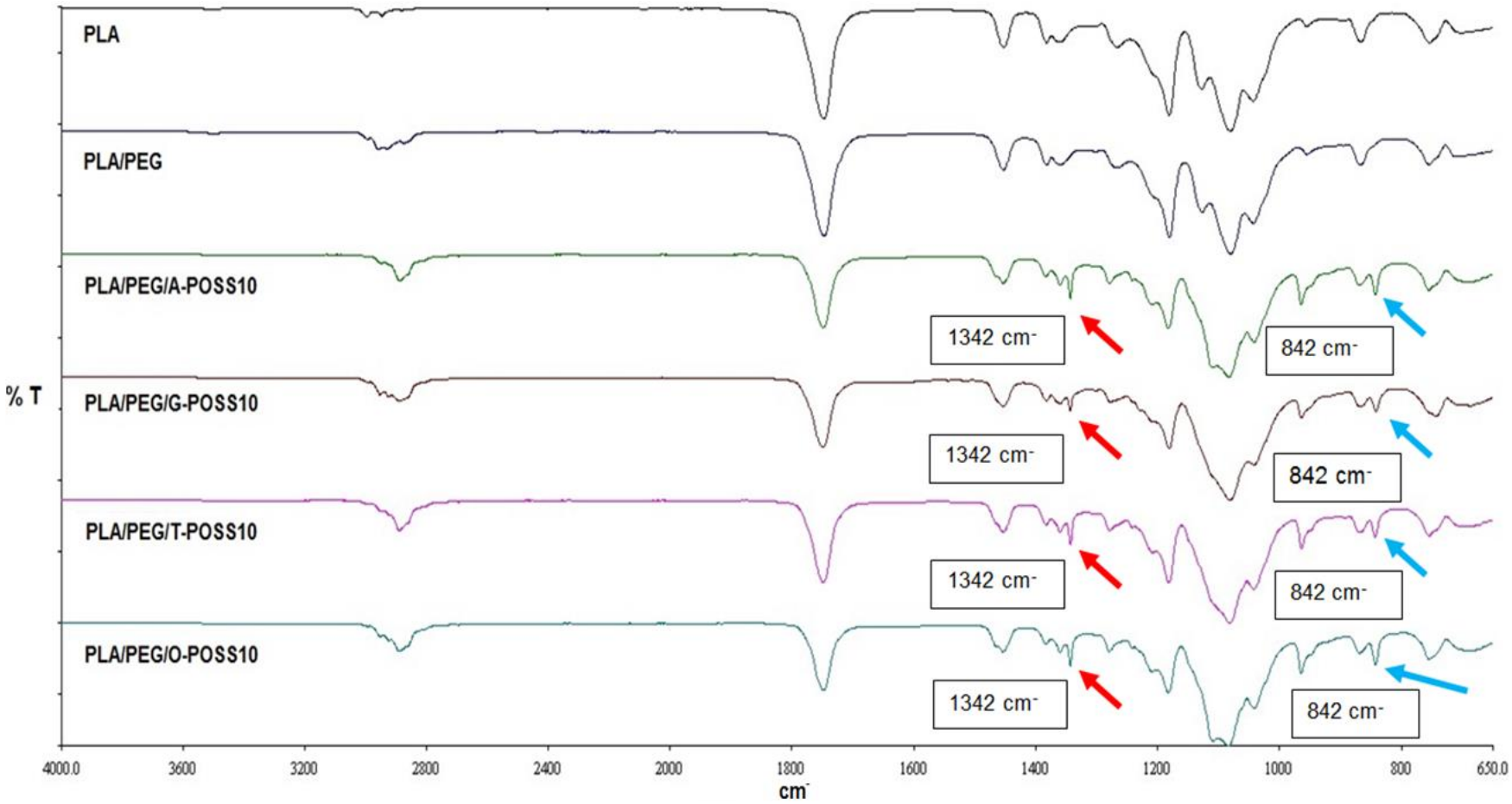
Şekil 5.82. O-POSS'un FTIR spektrumu



Şekil 5.83. PEG-8000'in FTIR spektrumu



Şekil 5.84. 100 rpm vida hızı ve 5 dakika alıkonma süresi proses koşullarında hazırlanan PLA/POSS nanokompozitlerinin FTIR spektrası



Şekil 5.85. 100rpm hızı ve 3 dakika alıkonma süresi proses koşullarında hazırlanan PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin FTIR spektrası

Şekil 4.85'de 100 rpm vida hızı ve 3 dakika alıkonma süresinde hazırlanan PLA, PLA/PEG ve %10 POSS içeren PLA/PEG nanokompozitlerinin FTIR spektrumları görülmektedir. Şekil 4.85'den görüldüğü üzere, saf PLA için elde edilen absorpsiyon bantları PLA/PEG karışımında da de görülmektedir. Spektrumlardan elde edilen sonuçlar PLA ve PEG arasında herhangi bir kimyasal etkileşim olmadığını göstermektedir. Bununla birlikte, PLA/PEG karışımına ait absorpsiyon bantlarından farklı olarak PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinde POSS türünden bağımsız olarak 1342 cm^{-} ve 842 cm^{-}'de görünen iki absorpsiyon bandı (elde edilen bu bantlar Şekil 4.85'de ok ile işaretlenmiştir) saf PEG'den gelen sırasıyla C-H deformasyon titreşimi ve C-O simetrik gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

4.2.7. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analiz sonuçları

A-POSS, T-POSS, G-POSS, O-POSS, PLA ve PLA/POSS nanokompozitlerinin DSC analiz sonuçları Tablo 4.9'da gösterilmektedir.

Tablo 4.9. POSS türleri ve 100 rpm 3 dakika alıkonma süresinde hazırlanan PLA ve PLA/POSS nanokompozitleri için DSC ısıl eğrilerinden elde edilen veriler

Malzemeler	T_g (°C)	$T_{cc,onset}$ (°C)	T_{cc} (°C)	T_{cc}-$T_{cc,onset}$ (°C)	T_m (°C)	$\%X_c$
A-POSS	-	-	-	-	270,1	-
T-POSS	-	-	-	-	198,3	-
G-POSS	-	-	-	-	137,8	-
O-POSS	-	-	-	-	269,5	-
PLA	58,1	110,6	125,8	15,2	153,3	0,1
PLA/APOSS-1	56,1	108,7	123,7	15,0	152,3	0,5
PLA/APOSS-3	55,8	109,3	123,2	13,9	152,4	0,7
PLA/APOSS-7	55,5	107,8	119,5	11,6	151,6	1,1
PLA/APOSS-10	54,1	107,1	118,1	11,0	150,0	1,7
PLA/TPOSS-1	56,9	108,6	123,6	15,0	151,7	0,3
PLA/TPOSS-3	56,5	109,7	124,9	15,2	152,5	0,4
PLA/TPOSS-7	56,6	109,7	127,1	17,4	154,0	0,9
PLA/TPOSS-10	57,1	108,8	124,9	16,0	151,2	1,6
PLA/GPOSS-1	55,2	109,8	125,8	16,0	153,4	1,0
PLA/GPOSS-3	56,1	110,2	125,7	15,5	152,7	1,2
PLA/GPOSS-7	54,8	107,4	124,0	16,5	151,1	2,7
PLA/GPOSS-10	55,4	108,5	125,0	16,4	151,0	3,0
PLA/OPOSS-1	56,7	108,9	124,7	15,7	151,3	1,6
PLA/OPOSS-3	56,8	109,5	124,2	14,6	151,7	2,3
PLA/OPOSS-7	55,7	109,6	125,0	15,3	152,5	3,1
PLA/OPOSS-10	55,9	108,8	124,5	15,6	151,4	4,0

Tablo 4.9'dan de görüldüğü üzere G-POSS'un erime sıcaklığı 137,8°C olup proses şartlarında PLA ile sıvı halde karışmıştır. %10 G-POSS katkılı PLA/POSS ve PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin SEM fotoğraflarında G-POSS taneciklerinin sıvı damlacıklar şeklinde olması G-POSS'un erimesinden kaynaklanmaktadır. Diğer tüm POSS türleri ise karıştırma şartlarında katı haldedirler. Saf PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g), soğuk kristalizasyon ekzotermi ve erime endotermi ise sırasyla 58,1°C, 125,8°C ve 153,3°C'dir. POSS ilavesi PLA'nın erime sıcaklığını etkilememiştir. POSS tanecikleri ise bir plastikleştirici gibi davranarak saf PLA'nın camsı geçiş sıcaklığında (T_g) azalmalara neden olmuştur. Bununla birlikte, bu azalma PEG içeren PLA/POSS nanokompozitleri kadar olmamıştır (bu durum PEG içeren nanokompozitlerin DSC analiz sonuçlarında tartışılmıştır). Bu anlamda POSS'ların PEG yokluğunda plastikleştirici etkisi belirgin değildir. Bununla birlikte, saf PLA'nın soğuk kristalizyon sıcaklığı (T_{cc}) A-POSS taneciklerinin yüksek yükleme oranlarında daha düşük değerler sergilemekte diğer POSS türlerinin farklı yükleme oranlarında ise değişiklik göstermemektedir. A-POSS'un yüksek yükleme oranlarında T_{cc} değerlerinde meydana gelen bu azalmalar A-POSS molekülünün bir çekirdeklenme ajanı gibi davranmasından kaynaklanmaktadır (Bu durum bölüm 4.3'deki kinetik çalışmalarında ve bölüm 4.4'deki polarize optik mikroskop çalışmalarında detaylıca ele alınmıştır). T_{cc}-$T_{cc,onset}$ değeri çekirdeklenme hızının bir ölçüsü olarak kullanılabilir. Bu fark ne kadar küçük olursa çekirdeklenme hızı o kadar hızlı olur [160, 250]. Bu bağlamda, genel olarak çekirdeklenme hızının en yüksek olduğu nanokompozitlerin bu veriler ışığında A-POSS içerenler olduğu görülmektedir.

Tablo 4.10-Tablo 4.12'de ise farklı harmanlama süreç koşullarında üretilmiş olan ve %3 POSS içeren PLA/POSS nanokompozitlerinin DSC analiz sonuçları gösterilmektedir. Harmanlama süreç koşullarının değiştirilmesi ile birlikte POSS türlerinin 100 rpm 3 dakika proses koşullarına benzer şekilde PLA'nın erime sıcaklığını etkilemediği ve düşük %-kristalinite değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Bununla birlikte Tablo 4.10'dan açıkça görüldüğü üzere, 100 rpm 5 dakika alıkonma süresi proses koşulunda PLA'nın camsı geçiş sıcaklığında POSS türüne bağlı olarak 4-5 derecelik bir artış olduğu görülmektedir. Bu durum, Bölüm 4.2.6'daki FTIR analiz sonuçlarında da tartışıldığı gibi POSS tanecikleri ile PLA arasında bir fiziksel etkileşim olduğu şeklinde açıklanabilir [203, 251]. Genel olarak 200 rpm 3 ve 5 dakika alıkonma süresinde hazırlanan PLA/POSS nanokompozitleri de 100 rpm 5 dakika alıkonma süreç koşullarına benzer DSC analiz sonuçları göstermektedir (Tablo 4.11 ve Tablo 4.12).

Tablo 4.10. 100 rpm 5 dakika alıkonma süresinde hazırlanan PLA ve %3 POSS içeren PLA/POSS nanokompozitleri için DSC analiz sonuçları

Malzemeler	T_g (°C)	$T_{cc,onset}$ (°C)	T_{cc} (°C)	T_{cc}-$T_{cc,onset}$ (°C)	T_m (°C)	%X_c
PLA	56,6	107,2	119,0	11,8	151,4	0,6
PLA/A-POSS3	60,5	108,0	121,1	13,1	150,7	0,6
PLA/T-POSS3	59,8	109,0	123,7	14,7	151,0	0,9
PLA/G-POSS3	60,7	109,2	124,3	15,1	150,6	1,9
PLA/O-POSS3	61,4	108,4	122,6	14,2	151,4	0,8

Tablo 4.11. 200 rpm 3 dakika alıkonma süresinde hazırlanan PLA ve %3 POSS içeren PLA/POSS nanokompozitleri için DSC analiz sonuçları

Malzemeler	T_g (°C)	$T_{cc,onset}$ (°C)	T_{cc} (°C)	T_{cc}-$T_{cc,onset}$ (°C)	T_m (°C)	%X_c
PLA	59,5	105,8	118,9	13,1	150,9	0,3
PLA/A-POSS3	62,2	107,4	117,7	10,3	153,1	0,8
PLA/T-POSS3	61,3	108,0	121,0	13,0	150,4	1,2
PLA/G-POSS3	61,6	108,6	123,8	15,2	151,3	1,3
PLA/O-POSS3	62,5	107,5	120,1	12,6	151,1	0,5

Tablo 4.12. 200 rpm 5 dakika alıkonma süresinde hazırlanan PLA ve %3 POSS içeren PLA/POSS nanokompozitleri için DSC analiz sonuçları

Malzemeler	T_g (°C)	$T_{cc,onset}$ (°C)	T_{cc} (°C)	T_{cc}-$T_{cc,onset}$ (°C)	T_m (°C)	%X_c
PLA	61,0	107,6	121,8	14,2	151,1	0,4
PLA/A-POSS3	62,1	105,8	116,0	10,2	151,3	2,0
PLA/T-POSS3	61,6	107,1	120,1	13,0	152,3	2.0
PLA/G-POSS3	62,4	109,0	123,3	14,3	152,2	3,5
PLA/O-POSS3	62,7	108,3	120,3	12,0	152,4	3,2

Tablo 4.13'den görüleceği üzere POSS ve PEG ilavesi PLA'nın erime sıcaklığını etkilememiştir. Hazırlanan tüm nanokompozitlerin T_g değerleri saf PLA'dan daha düşük değerlerdedir. PEG, PLA zincirleri arasına girerek zincir hareketliliğini artırmış ve T_g'nin düşmesine neden olmuştur. Ayrıca dört tür POSS'un da artan miktarlarda kullanılmasıyla T_g değerleri daha da düşmüştür. Bu durum dört tür POSS'un da plastikleştirici etkisini göstermektedir [203, 252-256]. Bununla birlikte, soğuk kristalizyon sıcaklığı (T_{cc}) değerleri dört POSS türünün de eklenmesiyle

azalmaktadır. Bu durum kullanılan POSS'ların çekirdeklenme ajanı gibi davranmaları veya plastikleştirici etkisi sebebiyle eriyik vizkozitesini düşürmelerine bağlanabilir [10, 257]. Saf PLA proses koşullarında kristallenme sergilememekte iken hazırlanan tüm nanokompozitlerde düşük de olsa kristalizasyon gözlenmektedir. En düşük T_{cc}-$T_{cc,onset}$ değerlerinin G-POSS içeren nanokompozitlerde olduğu görülmektedir. Bu bağlamda PLA/PEG/G-POSS nanokompozitlerinde kristalizasyon hızının daha yüksek olduğu söylenebilir. Bununla birlikte PEG içeren PLA/POSS nanokompozitlerinin %-kristalinite değerleri PLA/POSS nanokompozitleri ile kıyaslandığında kayda değer artışlar göstermektedir.

Tablo 4.13. 100 rpm 3 dakika alıkonma süresinde hazırlanan PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için DSC ısıl eğrilerinden elde edilen veriler

Malzemeler	T_g (°C)	$T_{cc,onset}$ (°C)	T_{cc} (°C)	T_{cc}-$T_{cc,onset}$ (°C)	T_m (°C)	%X_c
PLA	52,9	103,3	114,7	11,3	151,1	-
PLA/PEG	50,1	92,5	101,0	8,5	151,6	6,8
PLA/PEG/A-POSS1	49,0	93,1	103,4	10,3	151,6	5,2
PLA/PEG/A-POSS3	48,4	92,7	100,8	8,1	152,6	6,4
PLA/PEG/A-POSS7	48,3	91,0	98,1	7,0	152,4	10,2
PLA/PEG/A-POSS10	44,8	89,4	97,6	8,2	152,6	14,3
PLA/PEG/T-POSS1	47,1	92,2	97,4	5,1	151,7	5,8
PLA/PEG/T-POSS3	49,0	90,6	96,1	5,5	151,9	8,8
PLA/PEG/T-POSS7	43,9	86,7	94,8	8,0	151,2	10,0
PLA/PEG/T-POSS10	43,8	87,6	96,1	8,5	151,4	12,7
PLA/PEG/G-POSS1	43,1	88,7	94,1	5,3	150,9	4,3
PLA/PEG/G-POSS3	43,1	87,8	93,4	5,5	153,0	4,6
PLA/PEG/G-POSS7	43,3	87,2	92,5	5,2	151,1	8,1
PLA/PEG/G-POSS10	40,6	87,1	92,4	5,3	151,3	10,4
PLA/PEG/O-POSS1	42,9	88,9	97,3	8,3	150,6	2,5
PLA/PEG/O-POSS3	41,6	89,9	96,5	6,5	151,5	4,7
PLA/PEG/O-POSS7	45,0	87,6	95,7	8,1	151,5	5,4
PLA/PEG/O-POSS10	38,4	87,7	95,7	8,0	151,8	7,8

Tablo 4.14-Tablo 4.16'da ise farklı harmanlama süreç koşullarında üretilmiş olan ve %3 POSS içeren PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin DSC analiz sonuçları gösterilmektedir.

Farklı harmanlama süreç koşullarında hazırlanmış tüm nanokompozitler 100 rpm 3 dakika alıkonma süresi süreç koşullarında üretilenlerle benzer sonuçlar göstermektedir. Harmanlama süreç koşulundan bağımsız olarak POSS'ların PLA'nın erime sıcaklığını etkilemediği, camsı geçiş sıcaklığını ve soğuk kristalizasyon sıcaklığını düşürdüğü, %-kristalinite değerlerini ve kristalizasyon hızını artırdığı Tablo 4.14-Tablo 4.16'da görülmektedir.

Tablo 4.14. 100 rpm 5 dakika alıkonma süresinde hazırlanan PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için DSC ısıl eğrilerinden elde edilen veriler

Malzemeler	T_g (°C)	$T_{cc,onset}$ (°C)	T_{cc} (°C)	T_{cc}-$T_{cc,onset}$ (°C)	T_m (°C)	%X_c
PLA	56,6	98,2	107,0	8,8	151,4	0,6
PLA/PEG	51,9	95,1	101,7	6,6	153,8	5,1
PLA/PEG/A-POSS3	45,6	93,0	99,1	6,1	152,2	4,2
PLA/PEG/T-POSS3	48,5	86,6	90,1	3,5	152,7	8,2
PLA/PEG/G-POSS3	48,8	79,4	83,2	3,8	150,2	11,7
PLA/PEG/O-POSS3	46,6	77,1	81,1	4,0	151,0	12,4

Tablo 4.15. 200 rpm 3 dakika alıkonma süresinde hazırlanan PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için DSC ısıl eğrilerinden elde edilen veriler

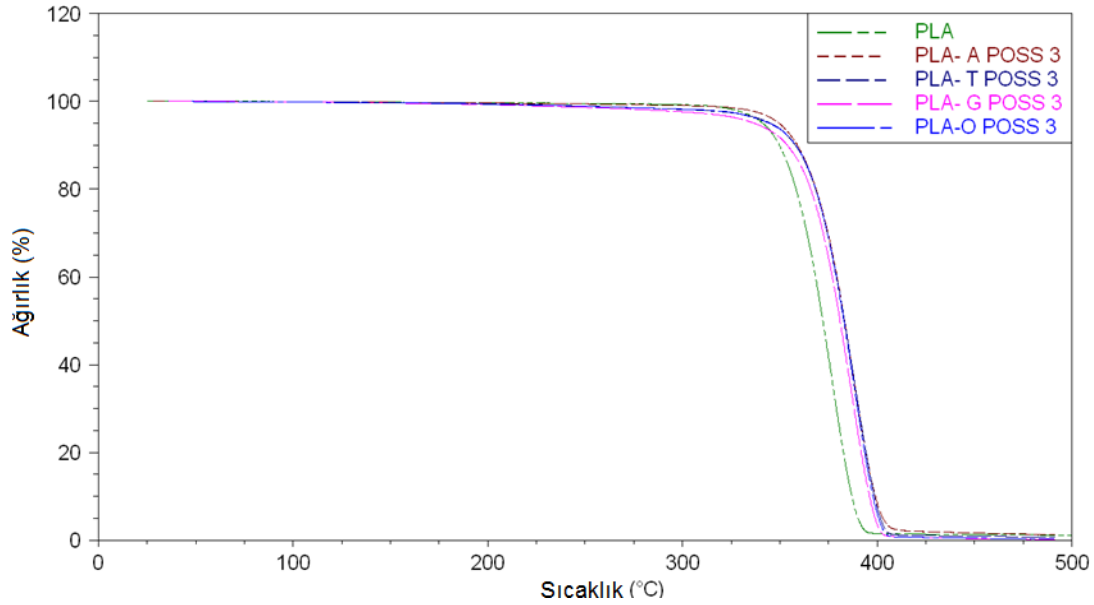
Malzemeler	T_g (°C)	$T_{cc,onset}$ (°C)	T_{cc} (°C)	T_{cc}-$T_{cc,onset}$ (°C)	T_m (°C)	%X_c
PLA	59,5	105,8	118,9	13,1	149,9	1,3
PLA/PEG	51,4	97,1	104,6	7,5	153,1	3,9
PLA/PEG/A-POSS3	50,3	89,6	93,5	3,9	151,2	7,9
PLA/PEG/T-POSS3	49,0	85,8	88,9	3,1	151,5	12,4
PLA/PEG/G-POSS3	50,4	79,0	83,4	4,3	151,6	13,7
PLA/PEG/O-POSS3	49,2	80,4	84,4	4,0	150,9	12,1

Tablo 4.16. 200 rpm 5 dakika alıkonma süresinde hazırlanan PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için DSC ısıl eğrilerinden elde edilen veriler

Malzemeler	T_g (°C)	$T_{cc,onset}$ (°C)	T_{cc} (°C)	T_{cc}-$T_{cc,onset}$ (°C)	T_m (°C)	%X_c
PLA	61,0	107,6	121,8	14,2	151,1	0,4
PLA/PEG	49,0	90,5	94,5	4,0	151,4	6,3
PLA/PEG/A-POSS3	44,0	90,7	94,5	3,8	151,9	9,5
PLA/PEG/T-POSS3	45,8	86,1	89,4	3,3	151,0	11,1
PLA/PEG/G-POSS3	46,1	77,6	81,7	4,1	150,5	14,0
PLA/PEG/O-POSS3	46,0	81,7	85,6	3,9	150,7	12,7

4.2.8 Termal gravimetrik analiz (TGA)

POSS taneciklerinin %3 POSS yükleme oranında PLA nanokompozitlerinin ısıl kararlılığına olan etkisi Şekil 4.86'da gösterilmektedir.



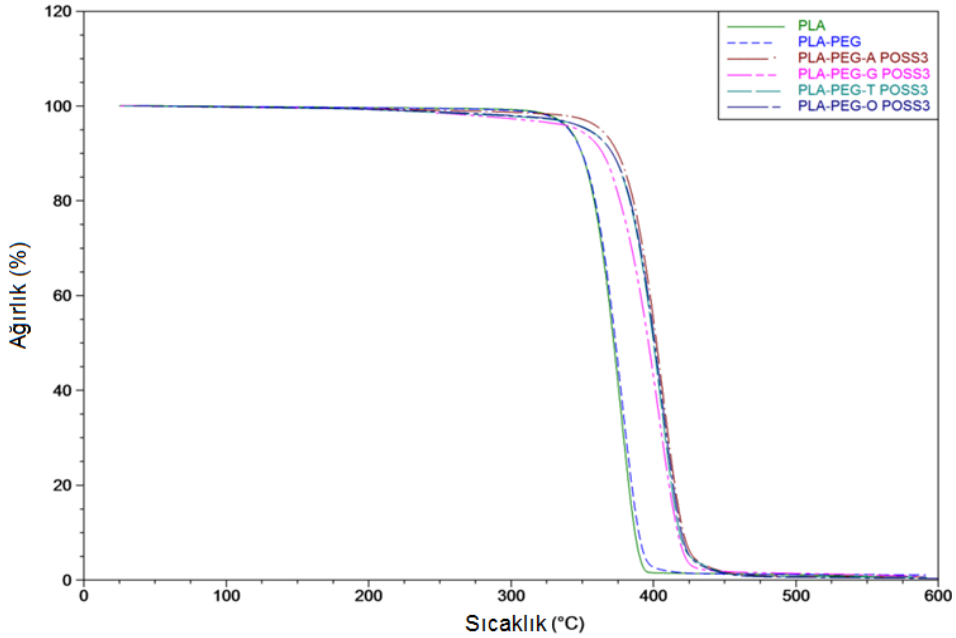
Şekil 4.86. PLA ve %3 POSS içeren PLA/POSS nanokompozitlerinin TGA eğrileri

Şekil 4.86'dan açıkça görüldüğü gibi TGA eğrilerinin daha yüksek sıcaklıklara doğru kayması tüm POSS türlerinin PLA nanokompozitlerinin ısıl kararlılığını artırdığını göstermektedir. POSS tanecikleri fiziksel bir bariyer özellik göstererek PLA matrisine doğru olan ısı akışını engellemektedirler [199]. Bununla birlikte Tablo 4.17'de görüldüğü gibi, %5 kütle kaybındaki (T_d5) (G-POSS içeren nanokompozit hariç) ve %10 kütle kaybındaki (T_d10) bozunma sıcaklıkları POSS taneciklerinin kullanılmasıyla artmaktadır. Tüm POSS türleri içinde bir kıyaslama yapılacak olursa, A-POSS içeren PLA nanokompozitleri kısmen de olsa daha yüksek ısıl bozunma sıcaklığına sahiptir.

Tablo 4.17. PLA ve %3 POSS içeren PLA/POSS nanokompozitlerinin TGA analiz sonuçları

Malzemeler	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)	$T_{d, max}$ (°C)
PLA	341,3	349,7	376,8
PLA/A-POSS3	349,6	359,0	387,9
PLA/T-POSS3	345,3	358,0	389,1
PLA/G-POSS3	337,0	353,8	387,3
PLA/O-POSS3	341,6	358,2	388,4

POSS taneciklerinin %3 POSS yükleme oranında PLA/PEG nanokompozitlerinin ısıl kararlılığına olan etkisi Şekil 4.87'de gösterilmektedir.



Şekil 4.87. PLA, PLA/PEG ve %3 POSS içeren PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin TGA eğrileri

PLA/POSS nanaokompozitlerin de olduğu gibi POSS türünden bağımsız olarak PLA/PEG nanokompozitlerinde de TGA eğrilerinin daha yüksek sıcaklıklara doğru kayması POSS moleküllerinin PLA'nın ve PLA/PEG'in ısıl kararlılığını iyileştirdiğini göstermektedir. TGA eğrilerinden elde edilen sayısal değerler Tablo 4.18'de gösterilmektedir.

Tablo 4.18. PLA, PLA/PEG ve %3 POSS içeren PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin TGA analiz sonuçları

Malzemeler	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)	$T_{d,max}$ (°C)
PLA	341,3	349,7	377,1
PLA/PEG	340,6	349,8	378,6
PLA/PEG/A-POSS3	363,2	375,0	407,7
PLA/PEG/T-POSS3	354,5	371,2	406,0
PLA/PEG/G-POSS3	347,3	364,5	403,8
PLA/PEG/O-POSS3	353,7	371,2	406,0

Tablo 4.18'de görüldüğü gibi, %5 kütle kaybındaki (T_d5) ve %10 kütle kaybındaki (T_d10) bozunma sıcaklıkları POSS taneciklerinin kullanılmasıyla artmaktadır.

4.2.9. Yanmazlık testi (UL-94) sonuçları

Tablo 4.19'da UL-94 testine tabi tutulan saf PLA, PLA/PEG karışmı ve %3 POSS içeren PLA ve PLA/PEG nanokompozitleri için yanma süreleri ve alev alma kriterleri görülmektedir. Yapılan sınıflandırmada V0 en iyi V2 ise en kötü sonuçları göstermektedir.

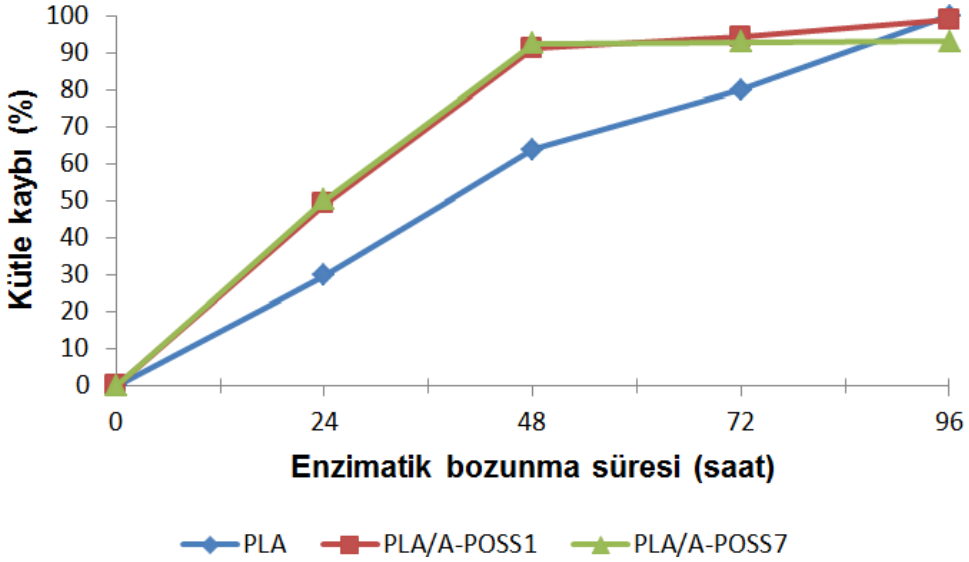
Tablo 4.19. PLA, PLA/PEG, PLA/POSS3 ve PLA/PEG/POSS3 nanokompozitlerinin UL-94 test sonuçları

ÖRNEK	UL-94	t_1 (s)	t_2 (s)
PLA	V1	202	14
PLA/A-POSS3	V2	234	5
PLA/T-POSS3	V2	200	12
PLA/G-POSS3	V2	130	-
PLA/O-POSS3	V2	120	-
PLA/PEG	V1	194	19
PLA/PEG/A-POSS3	V2	141	4
PLA/PEG/T-POSS3	V2	117	-
PLA/PEG/G-POSS3	V2	156	3
PLA/PEG/O-POSS3	V2	104	10

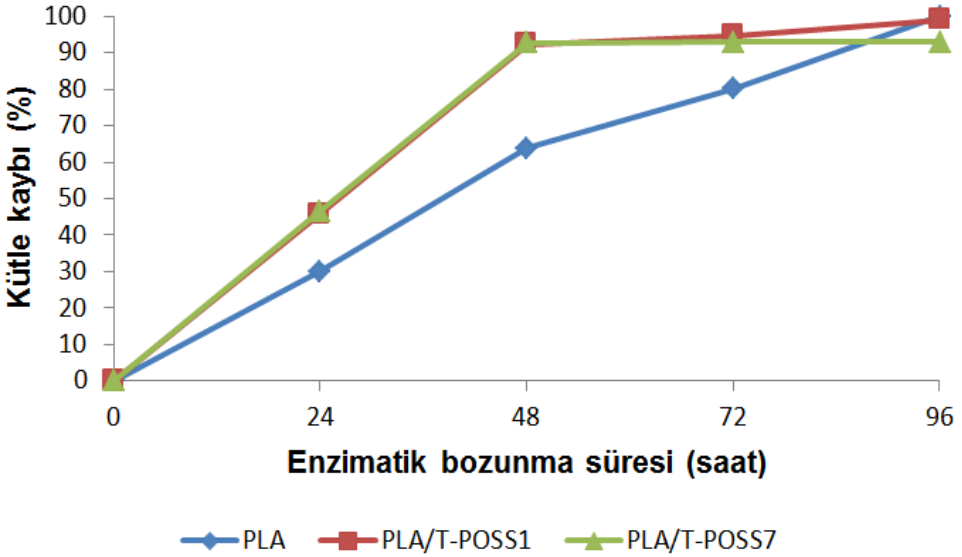
Tablo 4.19'dan görüleceği üzere, saf PLA ve PLA/PEG karışımının ilk 10 ve sonraki 10 saniye için aleve maruz bırakıldıktan sonraki t_1+ t_2 değerinin 200 saniyenin üzerinde olduğu görülmektedir. PLA/POSS3 ve PLA/PEG/POSS3 nanokompozitlerinde de benzer bir durum görülmektedir. Bununla birlikte, aleve maruz bırakılan tüm nanokompozitlerde yanma işlemi başladıktan sonra zemine serili olan pamuğun üzerine düşen damlaların pamuğun alev almasına neden olduğu görülmüştür. Ayrıca POSS türünden bağımsız olarak POSS ilavesi ile birlikte damlama hızının da arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum POSS türünden bağımsız olarak POSS ilavesinin plastikleştirilmiş ve plastikleştirilmemiş tüm PLA nanokompozitlerinin alev alma eğilimini artırdığını göstermektedir. Saf PLA ile kıyaslandığında POSS içeren tüm nanokompozitlerde alev alma davranışının artması POSS'ların yapısında bulunan izo-bütil yan gruplarından kaynaklanmaktadır.

4.2.10. PLA, PLA/POSS, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin enzimatik bozunma davranışı

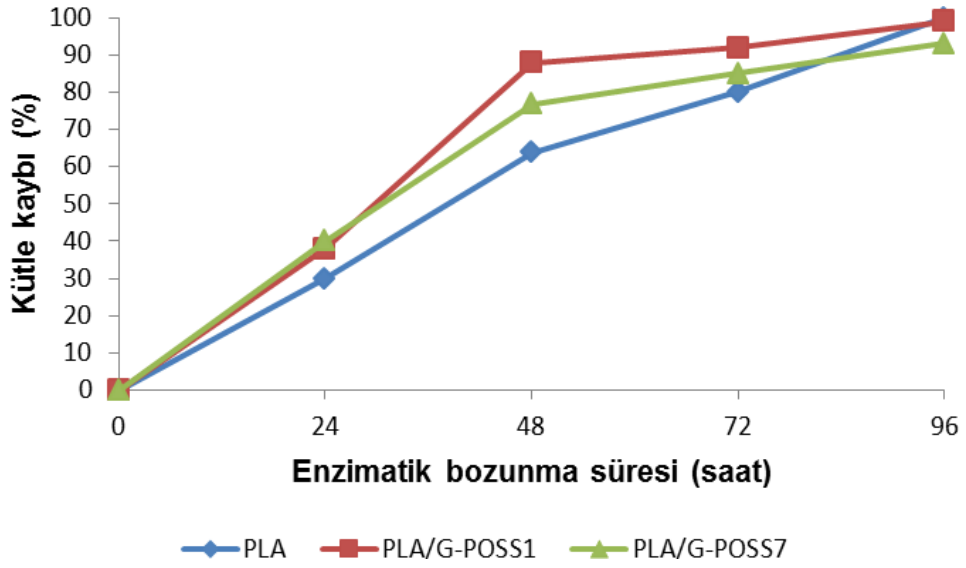
Şekil 4.88-4.91'de PLA ve kütlece %1 ve %7 POSS içeren PLA/POSS nanokompozitlerinin enzimatik bozunma sürelerine karşı kütle kaybı (%) değerleri görülmektedir.



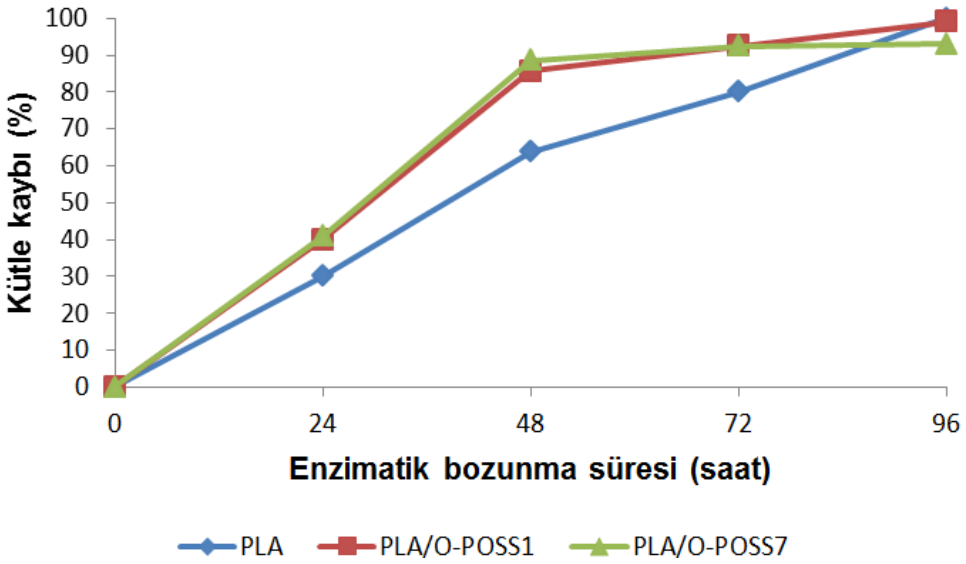
Şekil 4.88. PLA ve PLA/A-POSS nanokompozitlerinin enzimatik bozunma süresine karşı kütle kaybı (%) değişimleri



Şekil 4.89. PLA ve PLA/T-POSS nanokompozitlerinin enzimatik bozunma süresine karşı kütle kaybı (%) değişimleri



Şekil 4.90. PLA ve PLA/G-POSS nanokompozitlerinin enzimatik bozunma süresine karşı kütle kaybı (%) değişimleri

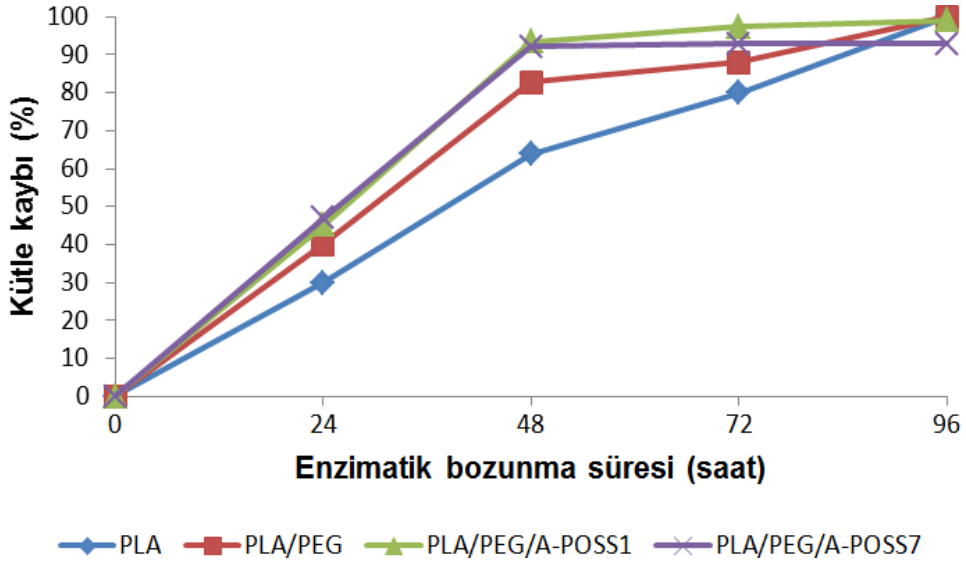


Şekil 4.91. PLA ve PLA/O-POSS nanokompozitlerinin enzimatik bozunma süresine karşı kütle kaybı (%) değişimleri

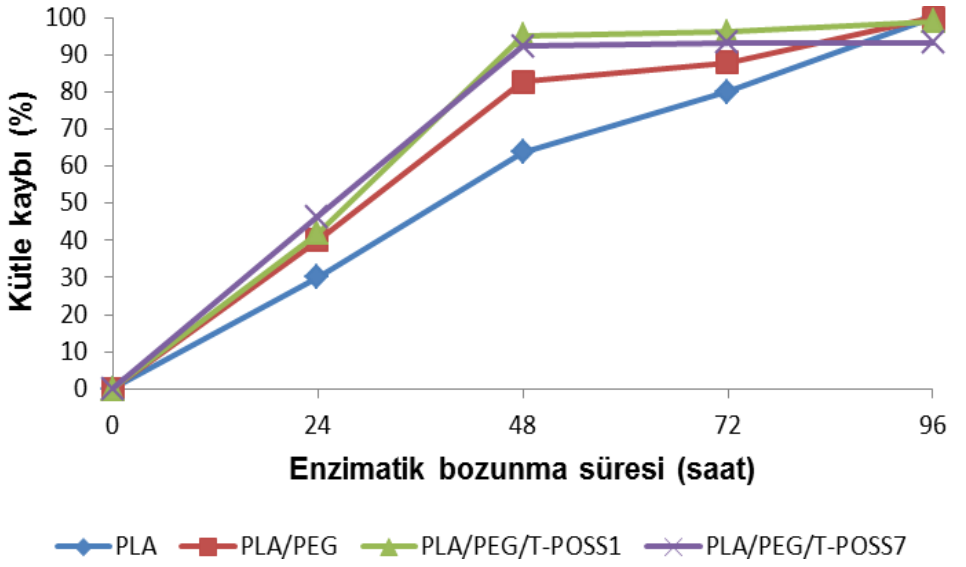
Şekil 4.88-4.91'den de görüleceği üzere POSS türünden bağımsız olarak PLA'ya POSS ilavesi saf PLA'nın enzimatik bozunma hızını artırmaktadır. En hızlı enzimatik bozunma A-POSS ve T-POSS içerenlerde görülmektedir. %1 oranında A-POSS, T-POSS, G-POSS ve O-POSS ilavesi ile birlikte 48 saat sonrasında saf PLA'nın enzimatik bozunmasında sırasıyla %28, %29, %25 ve %22 oranında artış elde edilmiştir. Elde edilen test sonuçlarından da görüleceği üzere genel olarak POSS moleküllerinin ilavesi ile birlikte PLA'nın enzimatik bozunması da kayda değer ölçüde artmaktadır. POSS türünden bağımsız olarak elde edilen PLA/POSS nanokompozitlerinin enzim çözeltisi içindeki hidrolizlenme hızının saf PLA ile

kıyaslandığında daha yüksek olmasının nedeni, POSS moleküllerinin enzimin aktif bölgesinde POSS içeren PLA nanokompozitleri lehine konformasyonel değişiklik meydana getirmesinden dolayı enzim çözeltisinin nanokompozitleri daha hızlı bir şekilde hidrolizlemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

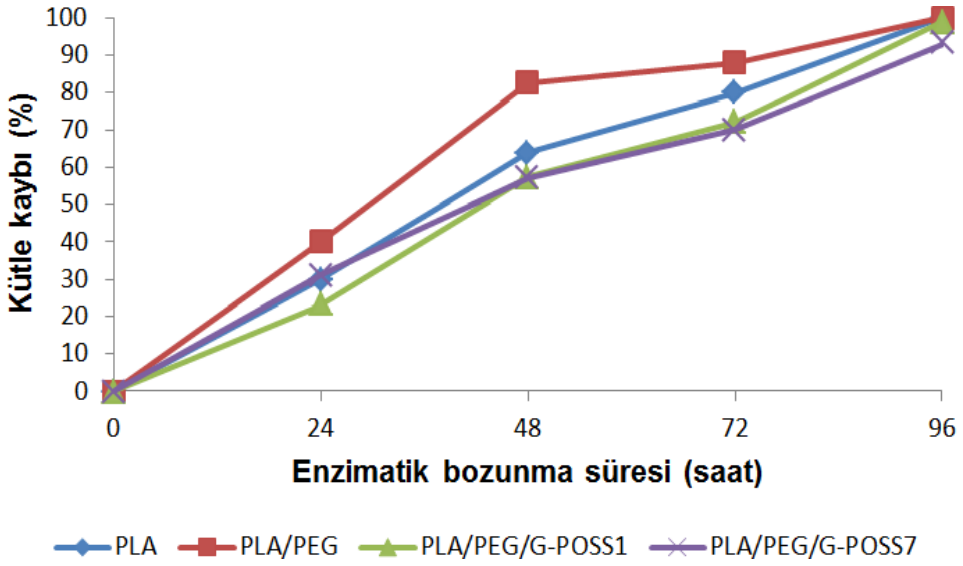
Şekil 4.92-4.95'de PLA, PLA/PEG ve kütlece %1 ve %7 POSS içeren PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin enzimatik bozunma sürelerine karşı kütle kaybı (%) değerleri görülmektedir.



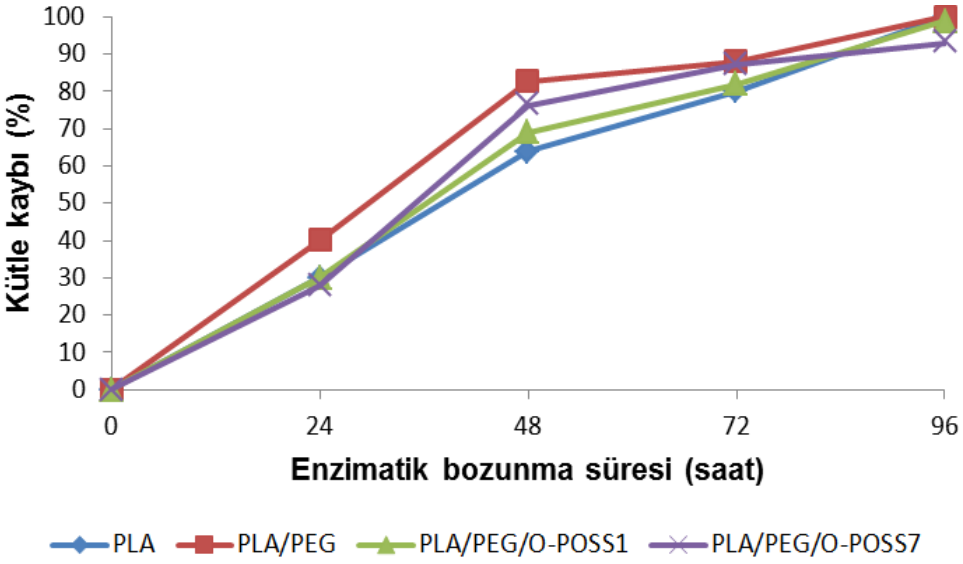
Şekil 4.92. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/A-POSS nanokompozitlerinin enzimatik bozunma süresine karşı kütle kaybı (%) değişimleri



Şekil 4.93. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/T-POSS nanokompozitlerinin enzimatik bozunma süresine karşı kütle kaybı (%) değişimleri



Şekil 4.94. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/G-POSS nanokompozitlerinin enzimatik bozunma süresine karşı kütle kaybı (%) değişimleri



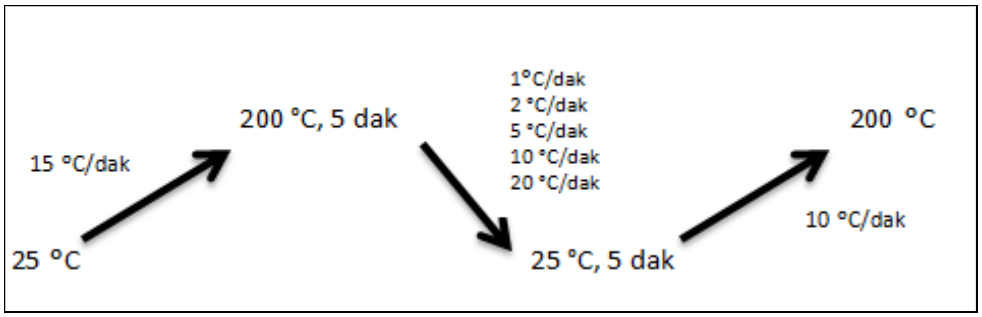
Şekil 4.95. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/O-POSS nanokompozitlerinin enzimatik bozunma süresine karşı kütle kaybı (%) değişimleri

Şekil 4.92-4.95'den de görüleceği üzere enzim çözeltisi içerisinde saf PLA'nın 48 saat sonunda yaklaşık %68 kütle kaybına uğradığı, bir başka ifadeyle enzimatik bozunmaya uğradığı görülmektedir. 96 saat sonunda ise saf PLA'nın tamamen bozunduğu görülmektedir. PLA'ya PEG ilavesi ile birlikte 48 saat sonrasında PLA'nın kütle kaybı yaklaşık %83'tür. Başka bir ifadeyle, PEG ilavesiyle birlikte karışımın enzimatik bozunma hızı artmaktadır. Bu durum, PEG'in suda çözünmesi sonucu karışımların daha poroz bir yapıya bürünmesinden kaynaklanmış olabilir. Böylece enzimin PLA'ya ulaşması için daha büyük bir yüzey alanı oluşmaktadır. Mümkün olan diğer bir açıklama ise, PEG ilavesiyle yüzeyin daha hidrofilik bir hal

almasından dolayı bozunma da artmaktadır [130]. Şekil 4.92'den görüleceği üzere kütlece hem %1 hem de %7 A-POSS ilavesi ile birlikte plastikleştirilmiş PLA nanokompozitlerinin enzimatik bozunması hem PLA'ya hem de PLA/PEG'e göre daha hızlıdır. A-POSS içeren nanokompozitlerin 48 saat sonunda yaklaşık %94 kütle kaybına uğradığı görülmektedir. Benzer bir durum Şekil 4.93 ve Şekil 4.95'den de görüleceği üzere T-POSS, ve O-POSS içeren PLA/PEG nanokompozitleri için de geçerlidir. Bu durum, POSS moleküllerinin yapısında bulunan hidrofilik silisyum dioksit gruplarının sayesinde enzim moleküllerinin PLA zincirindeki ester gruplarına daha rahat saldırmasından kaynaklanmış olabilir [258]. Bununla birlilkte G-POSS içeren nanokompozitlerin enzimatik bozunma hızları diğer POSS içeren nanokompozitlerle kıyaslandığında daha yavaştır (Şekil 4.94). Bu durum G-POSS içeren nanokompozitlerde daha fazla kristal yapı bulunmasından kaynaklanmış olabilir.

4.3. İzotermal Olmayan Kristalizasyon Kinetiği Çalışmaları

Proje çalışmasının bu kısmında ikinci kısımda belirlenen süreç koşullarında üretilmiş PLA, PLA/POSS, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği incelenmiştir. Bu amaçla enjeksiyonlu kalıplama ile üretilen örneklerden elde edilmiş yaklaşık 10 mg kadar örnek DSC ile analiz edilmiştir. DSC'de izlenen yol Şekil 4.96'da şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.96. İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları için DSC analizlerinde izlenen yöntem

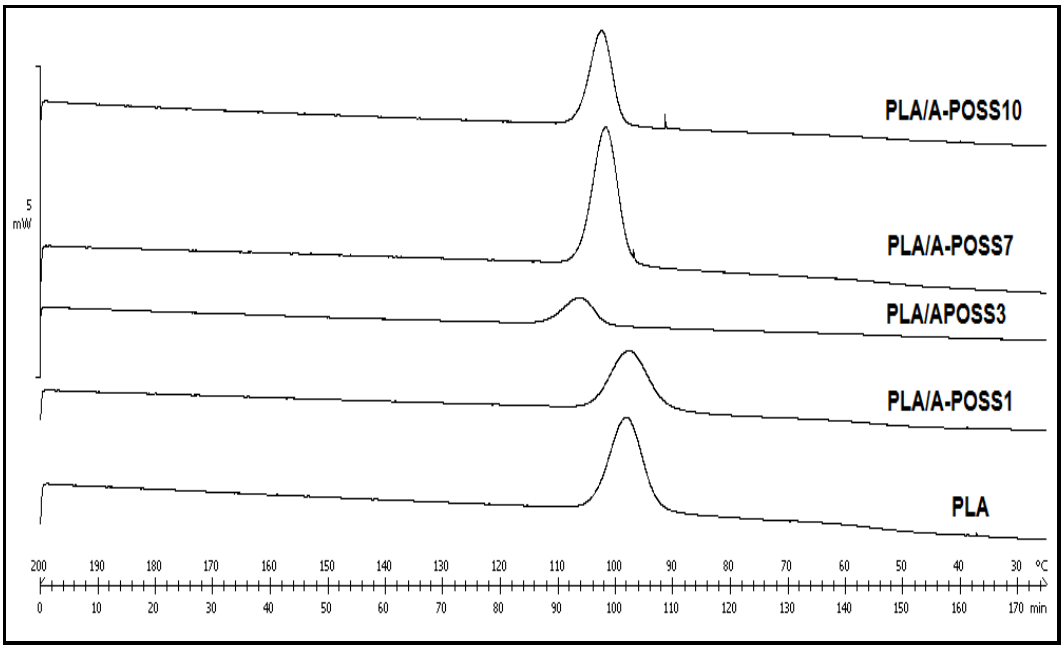
PLA ve PLA/A-POSS nanokompozitlerinin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş olan izotermal olmayan kristalizasyon termogramları Şekil 4.97-Şekil 4.101'de gösterilmektedir. T-POSS, G-POSS ve O-POSS içeren PLA ve PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş olan izotermal olmayan kristalizasyon termogramları ise EK-A'da (Şekil A.1-Şekil A.35) gösterilmektedir.

Kristalizasyon başlangıç sıcaklığı ($T_{c,onset}$), kristalizasyon pik sıcaklığı ($T_{c,pik}$), kristalizasyon yarılanma süresi ($t_{1/2}$) değerleri DSC analizinde elde edilen soğutma termogramlarından elde edilmiştir. Tablo 4.20'de saf PLA ve PLA/A-POSS nanokompozitleri için Tablo A.1-Tablo A.7'de ise sırasıyla PLA/T-POSS, PLA/G-POSS, PLA/O-POSS ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için elde edilen değerler gösterilmektedir. Tüm örnekler için, eriyikten kristalizasyon pik sıcaklığı, soğutma hızının artmasıyla birlikte daha genişlemekte ve düşük sıcaklıklara kaymaktadır (Şekil 4.97-Şekil 4.101 ve Şekil A.1-Şekil A.35). Düşük soğutma hızlarında, kristallenmenin başlama ve bitiş sıcaklıkları arasında, yarı-kristalin polimerlerin pek çoğu kristallerin büyümesinde gerekli olan yeterli segment hareketi sağlamak için daha fazla zaman harcarlar [155, 259]. Başka bir ifadeyle, kristalizasyonun başlaması için daha hızlı soğutma işlemi gerekir. Çünkü örnek eriyik halden hızlı bir şekilde soğutulduğu zaman polimer moleküllerinin hareketi soğutma hızını takip edemez [260]. Böylelikle embriyo kristaller oluşabilir ki bunlar kristalizasyonu başlatan çekirdeklerdir. Tablo 4.20'den görüleceği üzere PLA nanokompozitine A-POSS eklenmesi 1°C/dak, 2°C/dak gibi düşük soğutma hızlarında PLA'nın $T_{c,onset}$ değerlerini etkilememiştir. Benzer bir durum PLA/T-POSS, PLA/G-POSS, PLA/O-POSS, PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinde de görülmektedir (Tablo A.1-Tablo A.7). Bununla birlikte, eğer soğutma hızı çok yüksekse, saf PLA zincirlerinin kristalin faza geçmelerinde gerekli olan konformasyonel düzenin oluşması için gerekli zaman yoktur. Bundan dolayı, çok yüksek soğutma hızlarında tümüyle amorf bir faz oluşumu söz konusudur (Tablo 4.20).

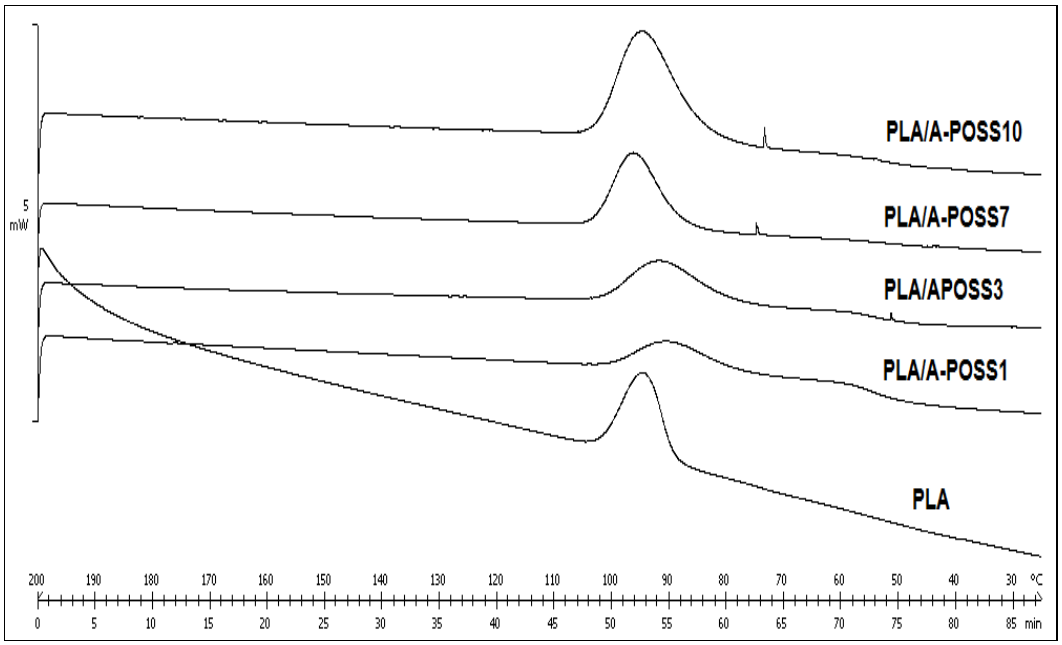
Düşük soğutma hızlarında plastikleştirilmemiş ve plastikleştirilmiş PLA/POSS nanokompozitlerinin tamamında, matris ve kompozitlerin kristalizasyon başlangıç sıcaklığı aynı değerleri sergilemektedir (Tablo 4.20 ve Tablo A.1-Tablo A.7). Yüksek soğutma hızlarında ise PLA/T-POSS ve PLA/O-POSS nanokompozitlerinin (Tablo A.1 ve Tablo A.3) kristalizasyon başlangıç sıcaklığı saf PLA ile kıyaslandığında neredeyse benzer değerlerdedir. Bu durum, kristalin faza geçmek için yeni bir düzen oluşması bakımından yeterli zaman olmamasından kaynaklanmaktadır. A-POSS'un %10 gibi yüksek konsantrasyonlarda kullanıldığı durumlarda, PLA'nın kristallenmesini etkilediği görülmektedir (Tablo 4.20). Bununla birlikte, PLA/POSS nanokompozitleri içinde PLA'nın kristallenmesi en fazla etkileyen molekülün G-POSS olduğu görülmektedir (Tablo A.2). G-POSS'un %7 ve %10 gibi yüksek yükleme oranlarında yüksek bir soğutma hızı olan 20°C/dak soğutma hızında dahi PLA'nın kristallanmesini sağladığı görülmektedir. Bu bağlamda PLA/POSS

nanokompozitleri içerisinde G-POSS içerenlerin daha etkin bir şekilde PLA'nın kristallenmesine katkıda bulundukları aşikardır. Bu durum özellikle G-POSS'un diğer POSS türleri ile kıyaslandığında daha etkili bir çekirdeklenme ajanı gibi davranmasından kaynaklanmaktadır.

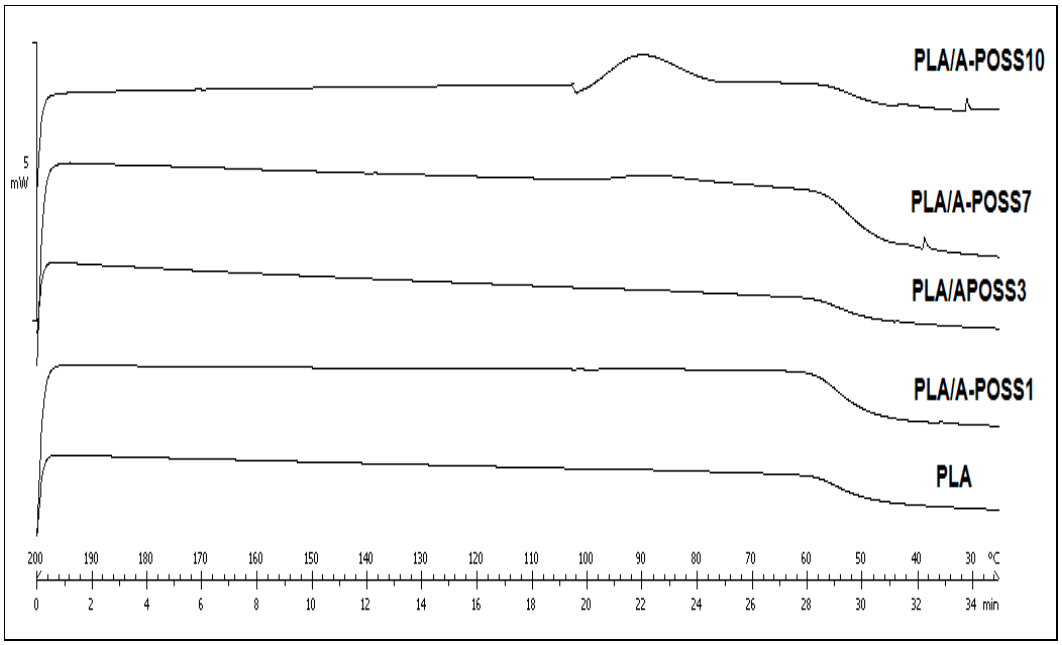
Yüksek soğutma hızlarında PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin kristalizasyon başlangıç sıcaklığı PLA/PEG karışımı ile kıyaslandığında neredeyse benzer değerler sergilemektedir (Tablo A.4-Tablo A.7). Bununla birlikte, A-POSS ve T-POSS'un %7 ve %10 gibi yüksek konsantrasyonlarda kullanıldığı durumlarda, hem PLA'nın hem de PLA/PEG'in kristallenmesini etkilediği görülmektedir. G-POSS ve O-POSS içeren PLA/PEG nanokompozitlerinin hem PLA hem de PLA/PEG'in kristallenmesine etkisi daha fazladır. G-POSS ve O-POSS ise %3 yükleme oranında dahi yüksek soğutma hızlarında kristallenme sağlarken, %7 ve %10 yükleme oranında kullanıldıklarında en yüksek soğutma hızı olan 20°C/dak soğutma hızında da PLA ve PLA/PEG'i kristallendirmektedirler (Tablo A.6 ve Tablo A.7). Özetle, POSS türünden bağımsız olarak tüm POSS moleküllerinin bir çekirdeklenme ajanı gibi davranarak yüksek soğutma hızlarında dahi PLA ve PLA/PEG'in kristallenmesini sağladığı görülmektedir.



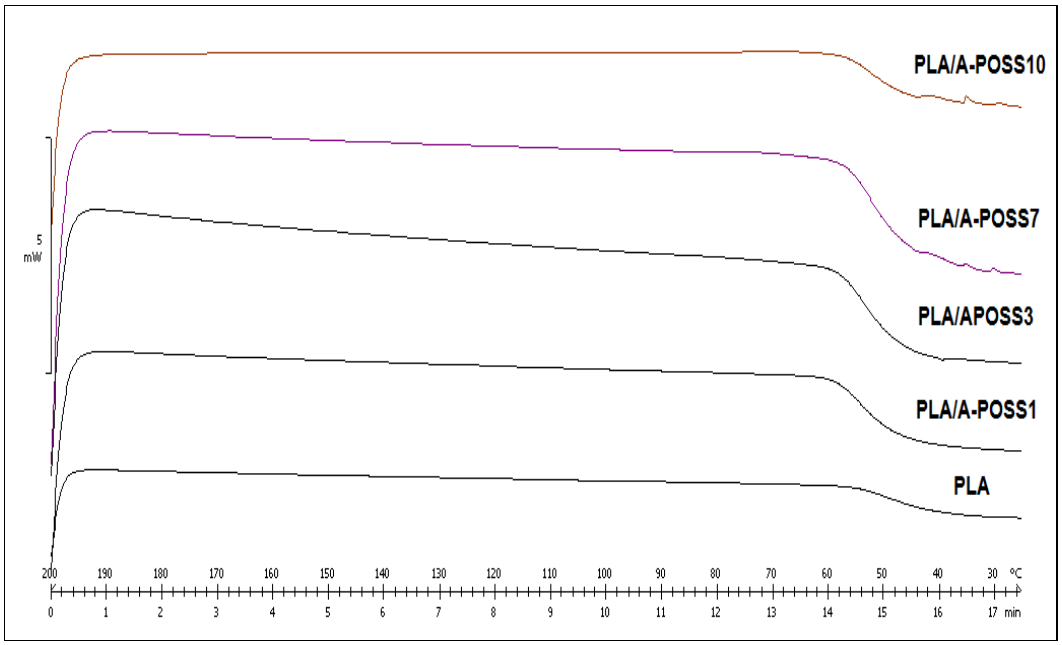
Şekil 4.97. Saf PLA ve A-POSS miktarına göre PLA/A-POSS nanokompozitlerinin 1°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



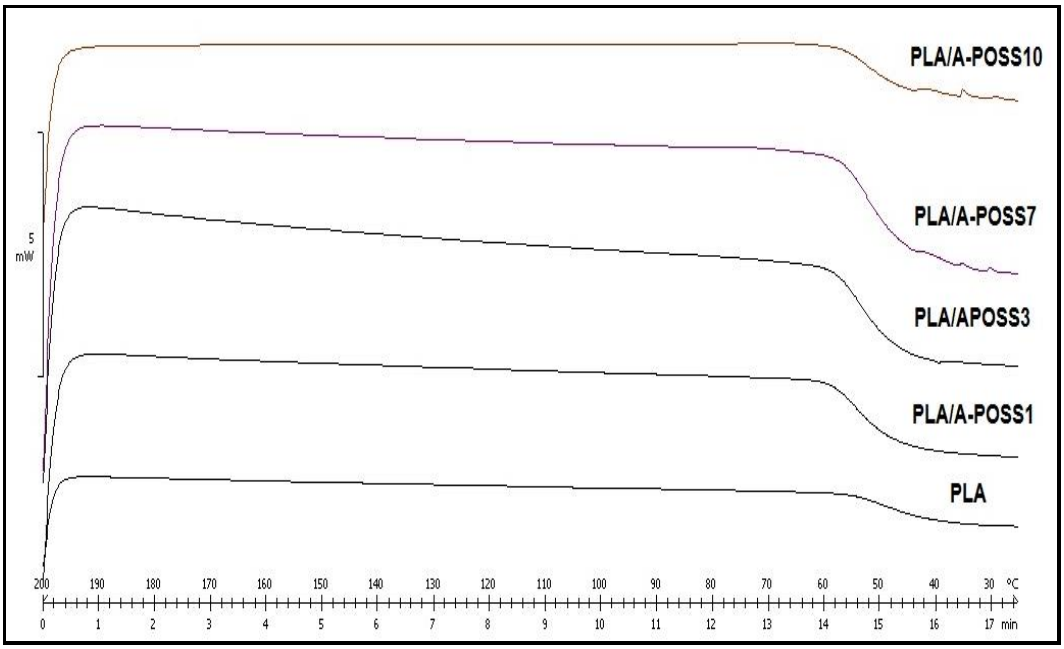
Şekil 4.98. Saf PLA ve A-POSS miktarına göre PLA/A-POSS nanokompozitlerinin 2°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



Şekil 4.99. Saf PLA ve A-POSS miktarına göre PLA/A-POSS nanokompozitlerinin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



Şekil 4.100. Saf PLA ve A-POSS miktarına göre PLA/A-POSS nanokompozitlerinin 10°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



Şekil 4.101. Saf PLA ve A-POSS miktarına göre PLA/A-POSS nanokompozitlerinin 20°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları

Tablo 5.20. PLA ve PLA/A-POSS nanokompozitlerinin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş karakteristik özellikleri

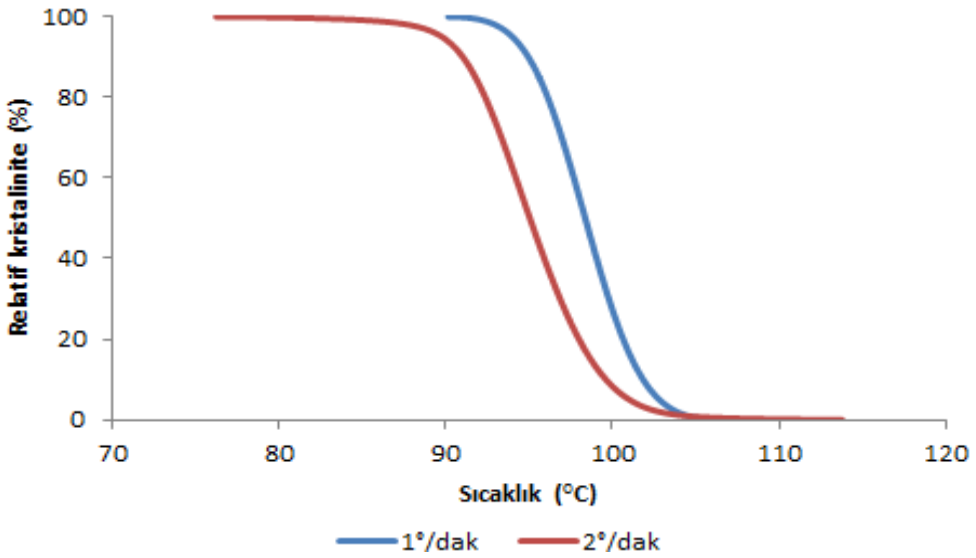
ÖRNEK	Soğutma Hızı (β, °C/dak)	$T_{c,onset}$ (°C)	$T_{c,pik}$ (°C)	Yarılanma Zamanı ($t_{1/2,}$ dak)
PLA	1	103,8	98,2	9,3
	2	101,8	94,5	8,3
	5	-	-	-
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/A-POSS1	1	103,6	97,7	11,6
	2	99,8	90,2	6,6
	5	-	-	-
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/A-POSS3	1	111,7	106,2	11,5
	2	100,7	91,9	8,8
	5	-	-	-
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/A-POSS7	1	106,1	101,9	11,0
	2	102,4	94,7	6,4
	5	-	-	-
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/A-POSS10	1	106,4	102,5	11,5
	2	102,7	96,2	4,5
	5	98,2	88,5	2,3
	10	-	-	-
	20	-	-	-

Kristalizasyon hızını belirlemek için, relatif kristalinite sıcaklığa veya zamana karşı grafiğe geçirilebilir. Eşitlik (4.1), kristalizasyon sıcaklığına karşı relatif kristaliniteyi, *X(T)*, göstermektedir;

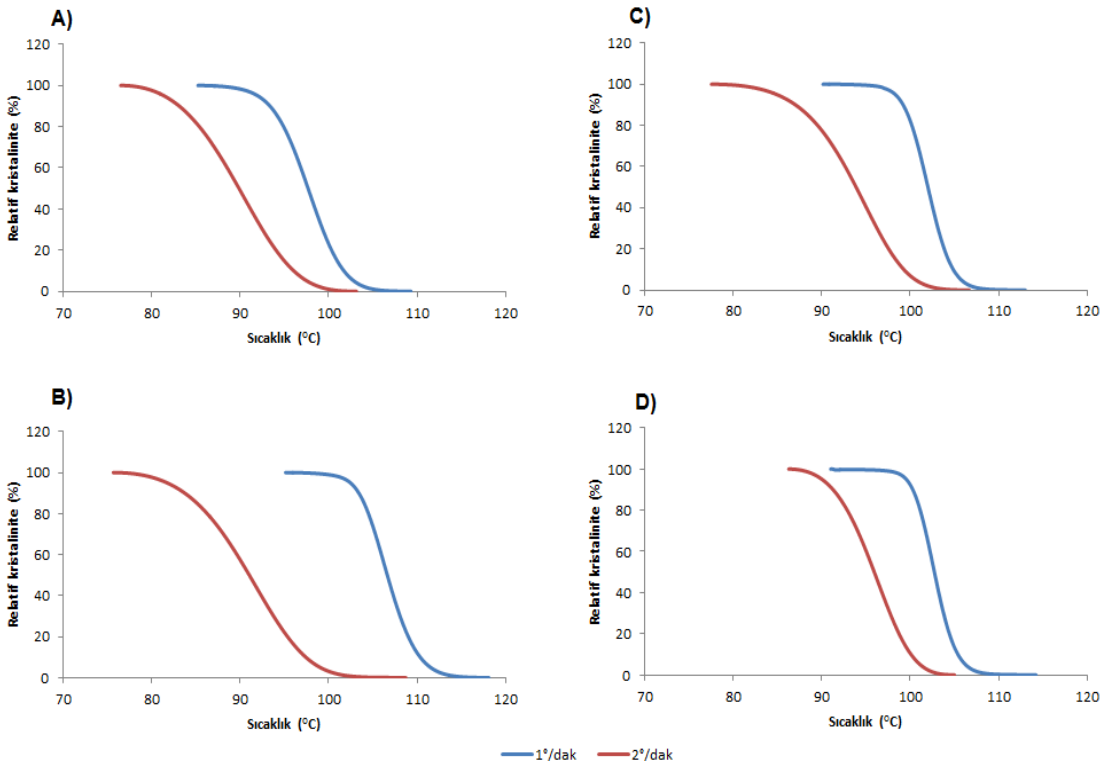
$$X(T)= \int_{T_0}^{T} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT / \int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) \cdot dT \qquad (4.1)$$

Burada T_0 ve T_∞ sırasıyla, kristalizasyon başlangıç ve bitiş sıcaklıklarını göstermektedir. T kristalizasyon esnasında herhangi bir sıcaklığı göstermekte, dH_c ise dT sıcaklık aralığında değişen diferansiyel kristalizasyon entalpisini göstermektedir. Kristalizasyon hızını belirlemek için, relatif kristalinite sıcaklığa veya zamana karşı grafiğe geçirilebilir.

Şekil 4.102'de saf PLA, Şekil 4.103'de PLA/A-POSS ve Şekil A.36-Şekil-EA.43'de sırasıyla PLA/T-POSS, PLA/G-POSS, PLA/O-POSS, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi gösterilmektedir. Tüm nanokompozitler için elde edilen eğrilerin tamamı sigmodial bir eğilim sergilemektedir. Kristalizasyon prosesinin ilk aşamasında elde edilen eğrilerin ilk plato bölgesi çekirdeklerin oluştuğu indüksiyon periyodudur. Çekirdeklenme aşamasının bitiminde, kristaller büyümeye başlar. Bu durum kritalizasyon işlemini hızlandırır ve relatif kristalinite-sıcaklık eğrilerinde gözlenen lineer ikinci kısımda görülür. Kristalizasyonun hızlı olduğu bu bölüm, kristaller birbiriyle temas edinceye kadar devam eder. Kristallerin birbiri ile temas etmeye başlamasıyla kristalizasyon hızı azalır, fakat kristalinite yavaşta olsa artmaya devam eder. Bu durum kendini eğrilerin üst bölgesinde azalan eğim ve ikinci plato bölgesi şeklinde gösterir. Bu kısım ikincil kristalizasyona karşılık gelmektedir [261-263].



Şekil 4.102. Saf PLA için farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi

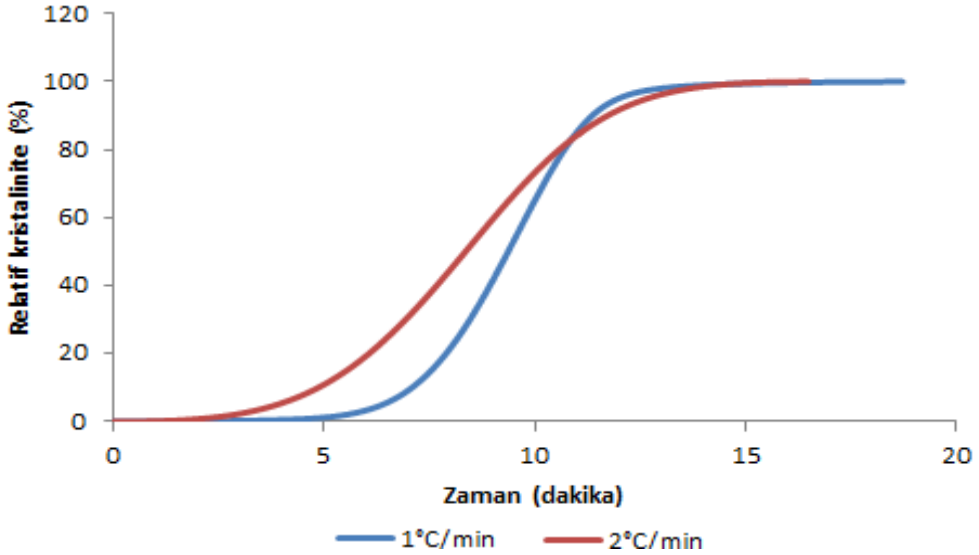


Şekil 4.103. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) PLA/A-POSS1, B) PLA/A-POSS3, C) PLA/A-POSS7, D) PLA/A-POSS10

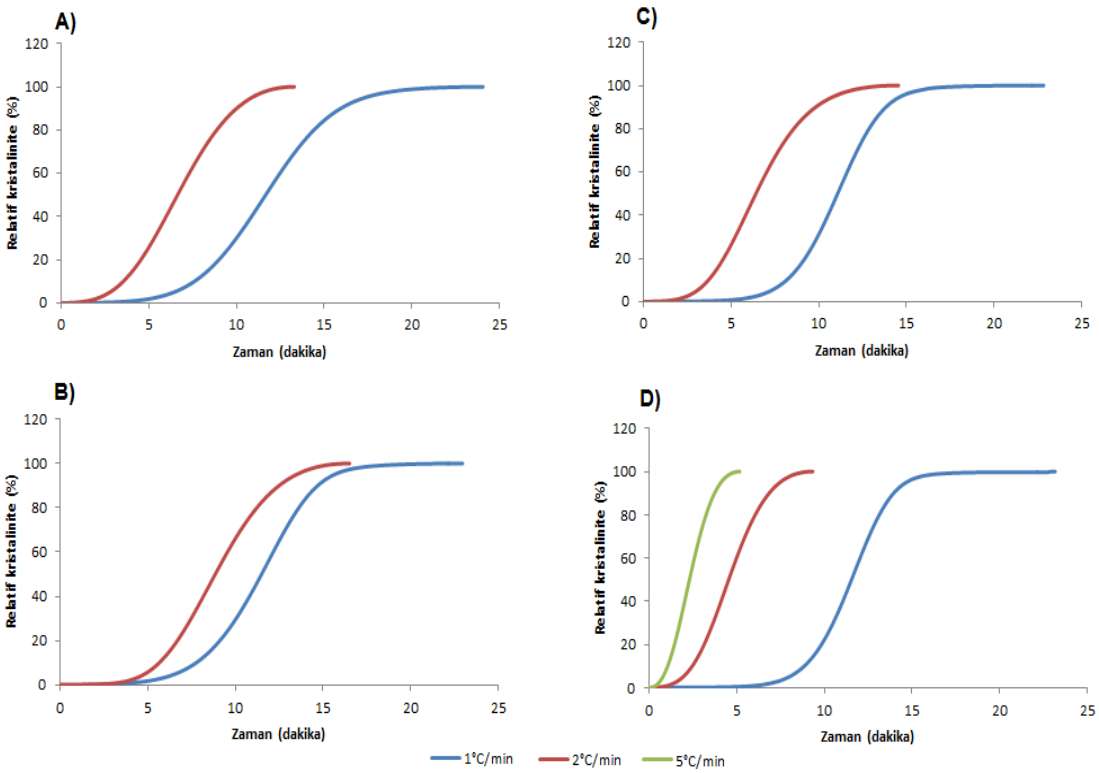
Kristalizasyon zamanı, *t*, Eşitlik (4.2)'den elde edilebilir:

$$t=(T_0-T)/\beta \qquad (4.2)$$

Burada; T, kristalizasyon süresi t deki sıcaklık ve β ise soğutma hızıdır. Bu eşitlik relatif kristalinite (X(t)) ve kristalizasyon süresi (t) arasındaki ilişkiyi değerlendirmek için kullanılabilir. Bununla birlikte, %50 relatif kristaliniteye ulaşmak için gerekli zaman olan kristalizasyon yarılanma süresi ($t_{1/2}$) hesaplanabilir. Şekil 4.104'de saf PLA, Şekil 4.105'de PLA/A-POSS ve Şekil A.44-Şekil-EA.51'de sırasıyla PLA/T-POSS, PLA/G-POSS, PLA/O-POSS, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için zamana karşı çizilen X(t) değerleri gösterilmektedir.



Şekil 4.104. Saf PLA için farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi



Şekil 4.105. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi: A) PLA/A-POSS1, B) PLA/A-POSS3, C) PLA/A-POSS7, D) PLA/A-POSS10

Şekil 4.104'de görüldüğü gibi saf PLA'da soğutma hızının artmasıyla birlikte kristalizasyon prosesi için gerekli olan süre kısmen de olsa azalmaktadır. PLA'ya A-POSS ilave edildiğinde ise düşük soğutma hzılarında saf PLA ile benzer sonuçlar elde edildiği görülürken daha yüksek bir soğutma hızında (5°C/dak) kristalizasyon prosesi için gerekli olan sürenin kısaldığı görülmektedir (Şekil 4.105).

Benzer şekilde diğer PLA/POSS nanokompozitlerinde de kristalizasyon süresi soğutma hızının artmasıyla birlikte azalmaktadır (Şekil A.44-Şekil A.51). Bununla birlikte özellikle G-POSS'un yüksek yükleme oranlarında (%7 ve %10) örneklerin saf PLA'dan farklı olarak daha yüksek soğutma hızlarında da (10°C/dak ve 20°C/dak) kristallendikleri ve kristalizasyon süresinin bu soğutma hızlarında oldukça düşük olduğu görülmektedir (Şekil A.45). PLA'ya PEG ilave edildiğinde ise, soğutma hızının artmasıyla birlikte, kristalizasyon prosesi için gerekli olan süre PLA/POSS nanokompozitlerine benzer şekilde kısalmaktadır (Şekil A.47). Plastikleştirilmiş PLA/POSS nanokompozitlerinin düşük soğutma hızlarında (1°C/dak ve 2°C/dak) kristalizasyon hızı PLA/PEG karışımı ile benzer sonuçlar gösterirken, yüksek soğutma hızlarında ve yüksek POSS konsantrasyonlarında (%7 ve %10) kristalizasyon için gerekli olan süre kısalmaktadır (Şekil A.48-Şekil A.51). Bununla birlikte PLA/PEG/A-POSS ve PLA/PEG/T-POSS nanokompozitlerinden farklı olarak PLA/PEG/G-POSS ve PLA/PEG/O-POSS nanokompozitlerinin 20°C/dak soğutma hızında oldukça hızlı bir kristallenme davranışı sergiledikleri görülmektedir.

Yarı-kristalin polimerlerin izotermal kristalizasyon davranışını açıklamak için genellikle Avrami Modeli kullanılmaktadır [87, 264, 265]. İzotermal olmayan kristalizasyonda, çekirdeklenme ve kristal büyüme süreçleri sıcaklığa ya da başka bir ifadeyle soğutma hızına bağlıdır. İzotermal olmayan koşullarda Avrami modeli kristalizasyonun hızlı büyüme basamağı olan X(T) – T eğrilerinin lineer kısmına uygulanabilmektedir (Şekil 4.106, Şekil 4.107 ve Şekil A.52-Şekil A.59) [155]. Avrami modelinin matematiksel ifadesi Eşitlik (4.3)'de gösterilmektedir;

$$1-X(t)=\exp\left(-Zt^{n}\right) \tag{4.3}$$

Burada;

-X(t): t anındaki relatif kristalinite derecesi,

-Z: çekirdeklenme ve büyüme hızı hakkında bilgi veren hız sabiti,

-n: Avrami üstelidir, çekirdeklenme türü ve oluşan kristallerin morfolojisi hakkında bilgi vermektedir.

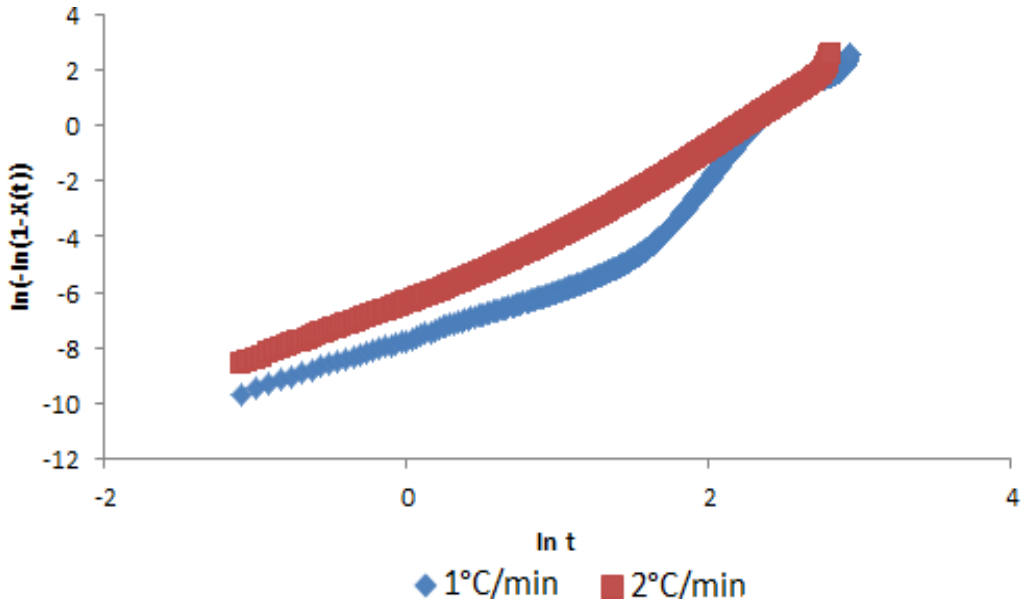
Hız sabiti "Z" ve Avrami üsteli "n" 'yi hesaplamak için Eşitlik (4.3)'ün iki kere logaritması alınır (Eşitlik 4.4):

$$\ln\left(-\ln\left(X(t)\right)\right)=\ln Z+n\cdot\ln t \tag{4.4}$$

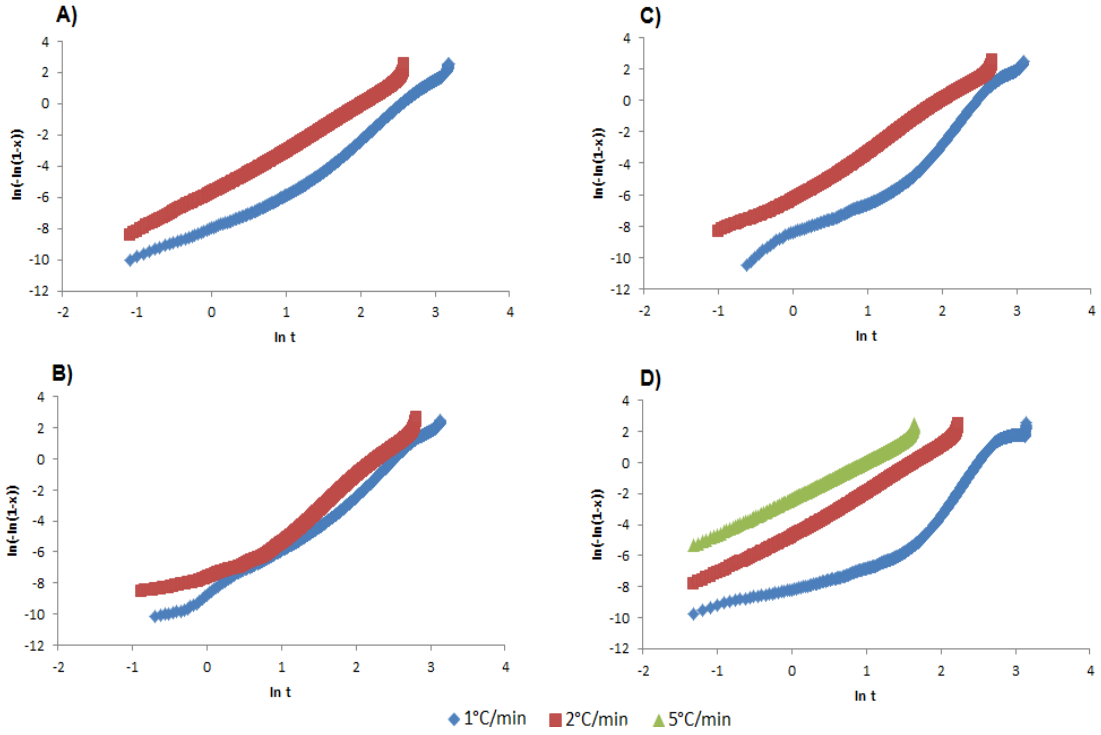
In t'ye karşı In(-In(1-X(t)) grafiğe geçirildiğinde, eğim ve kayma noktasından sırasıyla n ve Z değerleri bulunabilir. Avrami eşitliği genellikle izotermal şartlar için uygulanmaktadır. Jeziorny [90], Eşitlik (4.5)'de görüldüğü gibi, izotermal olmayan kristalizasyon prosesinde sıcaklık değişimini hesaba katmak için kristalizasyon hızı Z yi soğutma hızına bölerek Avrami eşitliğini yeniden revize etmiştir;

$$\ln Z_c = \frac{\ln Z}{\beta} \tag{4.5}$$

Bu çalışmada elde edilen Avrami eğrileri Şekil 4.106, Şekil 4.107 ve Şekil A.52-Şekil A.59'da görülmektedir. Eğriler farklı eğime sahip iki kısımdan oluşmaktadır. Bu iki kısım sırasıyla birincil ve ikincil kristalizasyon aşamalarını göstermektedir. Birincil kristalizasyon çekirdeklenme ve kristal büyümesinin bir sonucu olarak kristalinite derecesinin makroskopik gelişimini ifade etmektedir [262]. İkincil kristalizasyon ise, birincil kristalizasyon tamamlandıktan sonra birincil kristallenmeye göre daha yavaş olan ve başlangıçta kristallenmiş makromoleküllerin mükemmel bir hal aldığı kristallenme aşamasıdır. İkincil kristallenme, Avrami eğrilerinin doğrusal davranıştan saptığı kısma karşılık gelmektedir. Doğrusallığın kaybolduğu kısımların eğimi kristalizasyon hızının azalması nedeniyle daha küçüktür. Avrami eşitliğinde tanımlanan birincil kristalizasyon, Şekil 4.106, Şekil 4.107 ve Şekil A.52-Şekil A.59'daki eğrilerden görüleceği üzere In(-In(1-X(t))<0 olduğu kısımlara karşılık gelmektedir.



Şekil 4.106. Saf PLA'nın farklı soğutma hızlarında elde edilmiş Avrami eğrileri



Şekil 4.107. Örneklerin Avrami eğrileri A) PLA/A-POSS1, B) PLA/A-POSS3, C) PLA/A-POSS7, D) PLA/A-POSS10

Tablo 4.21'de saf PLA ve PLA/A-POSS nanokompozitleri Tablo A.8-Tablo A.14'de ise sırasıyla PLA/T-POSS, PLA/G-POSS, PLA/O-POSS ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için hesaplanan hız sabiti (Z_c) ve Avrami üsteli (n) değerleri görülmektedir. Tablo 4.21'de görüldüğü gibi PLA için düşük soğutma hızlarında n değeri yaklaşık 2 olarak elde edilmiştir. Bu değer örneklerin birincil kristallenmesinin iki boyutlu olduğunu ve oluşan kristallerin tabakalı yapıda olduğunu ifade etmektedir. Benzer bir durum PLA/A-POSS nanokompozitlerinde de elde edilmiştir. Bununla birlikte 2°C/dak soğutma hızlarında genel olarak saf PLA'dan farklı olarak PLA/A-POSS nanokompozitleri için elde edilen n değerlerinin yaklaşık olarak 3'e yakın olduğu görülmektedir. A-POSS'un yükleme oranına bağlı olarak farklı soğutma hızları için elde edilen Avrami üsteli değeri 1.79<n<3.09 arasında değişen değerler almaktadır. Bu değer literatür incelendiğinde, oluşan çekirdeklerin kristallenmenin başladığı andan itibaren tabakalı veya küresel olarak büyüdüklerini işaret etmektedir [266-268]. Avrami üsteli n değerlerinin 2 veya 3'e yakın değerler alması örneklerin birincil kristallenmesinin iki boyutlu (2D) ve küresel şekilde olabileceğini ifade etmektedir. Kristalllerin büyümesi küresel difüzyon ile kontrol edilmektedir [267, 268]. T-POSS, G-POSS ve O-POSS içeren PLA nanokompozitlerininde de genel olarak n değerlerinin 2'ye yakın değerler sergilediği görülmektedir.

PLA/T-POSS, PLA/G-POSS ve PLA/O-POSS nanokompozitleri için de oluşan çekirdekler kristallenme süreci boyunca tabakalı bir yapı sergilemektedirler ve kristallenme iki boyutlu olmaktadır (Tablo A.8-Tablo A.10). Bununla birlikte G-POSS içeren PLA nanokompozitleri diğer PLA/POSS nanokompozitleri ile kıyaslandığında, G-POSS'un yüksek yükleme oranlarında yüksek soğutma hızlarında da (10°C/dak ve 20°C/dak) kristallenmektedir. Ancak G-POSS'un düşük soğutma hızlarında elde edilen n değerleri ile kıyaslandığında yüksek soğutma hızlarında elde edilen n değerleri kısmen de olsa daha düşük değerler sergilemektedir. Bu durum, yüksek soğutma hızının ve/veya düşük sıcaklığın soğuktan kristalizayon aşamasında mükemmel yapıda kristallerin oluşumunu engellediğini göstermektedir (Tablo A.9).

PLA/POSS nanokompozitleri ile benzer bir durum PLA/PEG nanokompozitlerinde de görülmektedir. Plastikleştirilmiş PLA'ya %1 oranında A-POSS ilavesi ile birlikte elde edilen Avrami üsteli değerlerinde artış tespit edilmiştir. Bununla birlikte, plastikleştirilmiş PLA'ya artan miktarlarda A-POSS ilavesi ile birlikte "n" değerinin de arttığı görülmektedir. A-POSS'un yüksek yükleme oranlarında ve 5°C/dak altındaki soğutma hızlarında, A-POSS yükleme oranına bağlı olarak Avrami üsteli $2,26<n<3,06$ arasında değişen değerler almaktadır. A-POSS'un yüksek yükleme oranlarında ve 10°C/dak soğutma hızında ise "n" değeri yaklaşık olarak 2'ye yakın değerler sergilemektedir. n=2 değeri, örneklerin birincil kristallenmesinin iki boyutlu (2D) ve küresel şekilde olabileceğini ifade etmektedir. Yüksek soğutma hızlarında ise kristalizayon aşamasında elde edilen kristallerin mükemmel yapıdan uzaklaştıkları görülmektedir. Örneğin, %10 A-POSS içeren PLA/PEG nanokompozitinin 10°C/dak altındaki soğutma hızında elde edilen "n" değeri 1,98 olup aynı nanokompozit için düşük soğutma hızlarında elde edilenlerle kıyaslandığıda düşük bir değer sergilemektedir (Tablo A.11). PLA/PEG/A-POSS nanokompozitlerinin Avrami eğrilerinden elde edilen sonuçlara benzer veriler T-POSS, G-POSS ve O-POSS içeren plastikleştirilmiş PLA nanokompozitlerinde de görülmektedir. Genel olarak bu nanokompozitlerde de POSS türünden bağımsız olarak düşük soğutma hızlarında kristallenmenin 2 boyutlu (2D) olduğu, kristallenme mekanizmasının küresel düfüzyon ile kontrol edildiği ve POSS'ların yüksek yükleme oranlarında ve yüksek soğutma hızlarında elde edilen kristallerin zayıf kristaller oldukları söylenebilir (Tablo A.12-Tablo A.14).

Tablo 4.21. PLA ve PLA/A-POSS nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilen Avrami kinetik parametreleri

Örnek	β (°C/dak)	*n*	*Z*	Z_c	R^2
PLA	1	2,01	4,42E-4	4,42E-4	0,996
	2	2,28	1,80E-3	4,24E-2	0,995
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/A-POSS1	1	1,82	7,66E-4	7,66E-4	0,992
	2	2,68	3,09E-3	5,56E-2	0,995
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/A-POSS3	1	1,79	5,11E-4	5,11E-4	0,961
	2	2,28	2,05E-3	4,53E-2	0,966
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/A-POSS7	1	1,79	5,83E-4	5,83E-4	0,993
	2	3,09	2,38E-3	4,87E-2	0,966
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/A-POSS10	1	1,85	7,77E-4	7,77E-4	0,990
	2	2,89	8,97E-3	9,47E-2	0,995
	5	2,47	9,53E-2	6,24E-1	0,994
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-

Tablo 4.21'de ve Tablo A.8-Tablo A.14'den görüleceği üzere, hazırlanan tüm plastikleştirilmiş ve plastikleştirilmemiş PLA/POSS nanokompozitleri için hız sabiti Z_c soğutma hızının artmasıyla birlikte artmaktadır. Bu durum kristalizasyon hızının daha büyük olduğunu ve eriyikten kristallenmenin düşük sıcaklıklarda meydana geldiğini göstermektedir. Bununla birlikte, verilen herhangi bir soğutma hızında plastikleştirilmiş veya plastikleştirilmemiş PLA'ya POSS türünden bağımsız olarak POSS ilavesi ile birlikte de Z_c değerlerinde artışların devam ettiği görülmektedir.

Benzer bir eğilim kısmen de olsa POSS yükleme oranına bağlı olarak kristalizasyon yarılanma süresi değerleri için de geçerlidir (Tablo 4.20 ve Tablo A.1-Tablo A.7).

İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği için diğer bir yaklaşım ise Ozawa modelidir [91]. Avrami modelinde soğutma hızının ve sıcaklığın zamanla değişimi dikkate alınmamıştır. Hâlbuki soğutma hızı izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğini etkiler. Ozawa tarafından modifiye edilmiş Avrami modeli Eşitlik (4.6)'daki gibidir:

$$\ln\left(-\ln\left(1-X(t)\right)\right)=\ln K(T)-m\cdot\ln\beta \qquad (4.6)$$

Burada, K(T) Ozawa kristalizasyon hız sabiti ve "m" ise Ozawa üstelidir. Eğer Ozawa modeli geçerliyse belirli bir sıcaklık için ln(-ln(1-X(T))'ye karşı ln β grafik edildiğinde düz bir doğru elde edilmelidir [269]. Ozawa kristalizasyon hız sabiti K(T) ve Ozawa üsteli m sırasıyla kayma noktası ve eğimden tespit edilir.

Şekil 4.108'de saf PLA ve Şekil 4.109'da ise PLA-A-POSS nanokompozitleri için elde edilen Ozawa eğrileri görülmektedir. Elde edilen düz çizgiler saf PLA ve PLA/A-POSS nanokompoztileri için Ozawa modelinin geçerli olduğunu göstermektedir. Elde edilen doğruların eğiminden tespit edilen Ozawa üsteli m değerleri ve kayma noktasından elde edilen Ozawa kristalizasyon hız sabiti K(T) değerleri Tablo 4.22'de gösterilmektedir.

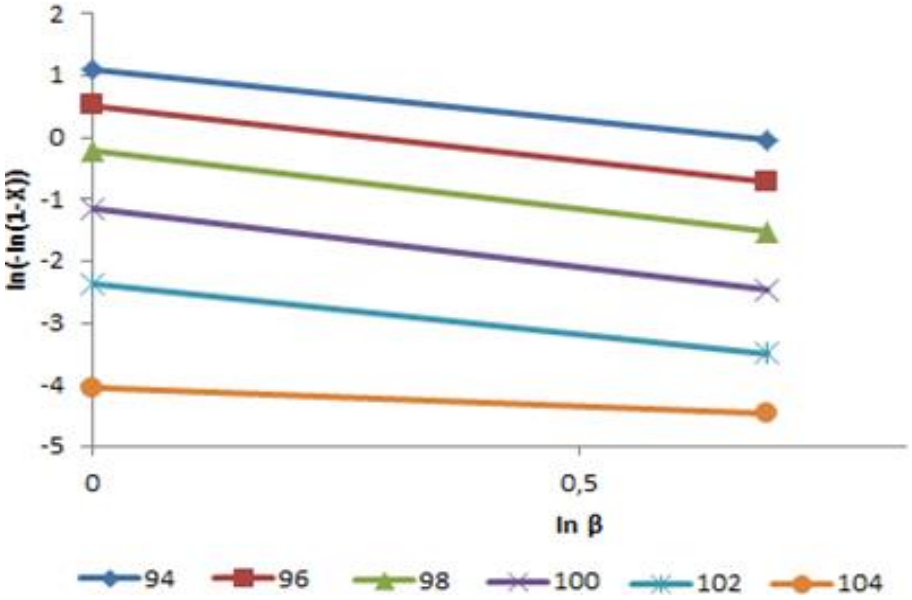
Tablo 4.22. PLA ve PLA/A-POSS nanokompozitleri için farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen Ozawa kinetik parametreleri

Örnek	Sıcaklık (°C)	m	K(T)
PLA	104	0,59	0,017
	102	1,64	0,093
	100	1,89	0,316
	98	1,88	0,808
	96	1,77	1,666
	94	1,63	3,000
PLA/A-POSS1	102	6,62	0,088
	100	4,62	0,259
	98	3,93	0,614
	96	3,45	1,184
	94	3,13	1,997
	92	2,85	2,988

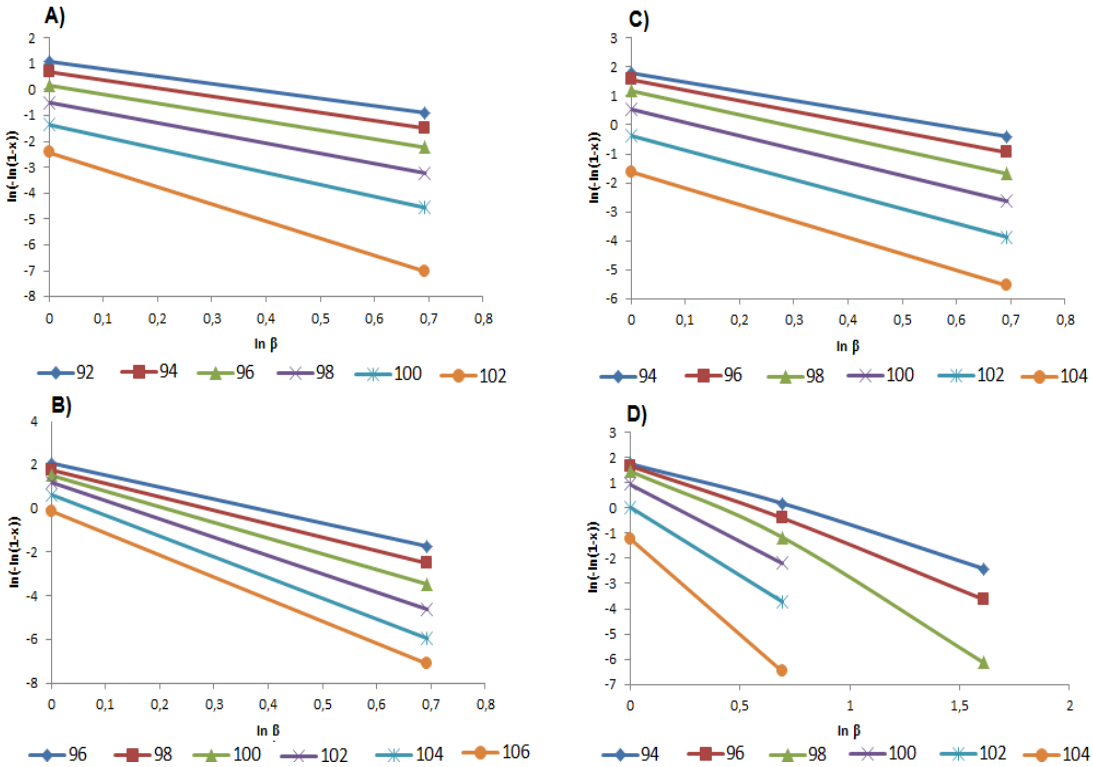
Tablo 4.22.(Devam) PLA ve PLA/A-POSS nanokompozitleri için farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen Ozawa kinetik parametreleri

Örnek	Sıcaklık (°C)	m	K(T)
PLA/A-POSS3	106	10,11	0,896
	104	9,51	1,903
	102	8,39	3,337
	100	7,19	4,582
	98	6,17	5,890
	96	5,50	8,043
PLA/A-POSS7	104	5,66	0,198
	102	5,04	0,691
	100	4,57	1,723
	98	4,12	3,248
	96	3,62	4,777
	94	3,15	6,022

Düşük K (T) değerleri, nispeten daha yavaş kristalizasyon hızını ifade etmektedir. Elde edilen değerlerden sıcaklığın azalmasıyla birlikte kristalizasyon hızının arttığı söylenebilir [269]. Bununla birlikte verilen herhangibir sıcaklık değerinde A-POSS içeren nanokompozitlerin (%1 A-POSS içeren nanokompozit haricinde) içeren nanokompozitlerin daha yüksek K(T) değerleri sergiledikleri görülmektedir. Yüksek K(T) değerleri kristalizasyon hızının artmasının bir göstergesidir [270]. Bu durum A-POSS ilavesinin saf PLA'nın kristalizasyon hızını artırdığını göstermektedir. Bununla birlikte saf PLA ve %1-7 oranında A-POSS içeren PLA nanokompozitleri için uygulanabilen Ozawa modeli PLA/A-POSS10 (Şekil 4.109-(D)) için uygulanamamaktadır. Ozawa eşitliği ikincil kristalizasyonun göz ardı edildiği Avrami eşitliğinden türetilir. PLA/A-POSS10 nanokompozitlerindeki Ozawa eşitliğinden meydana gelen sapma, verilen bir sıcaklıkta ve farklı soğutma hızlarında kristalizasyonun farklı periyodlarda meydana gelmesinden kaynaklanmış olabilir. Örneğin, yüksek soğutma hızlarında kristalizasyon başlangıç aşamasında meydana gelirken, düşük soğutma hızlarında ikincil kristalizasyonun gerçekleştiği son aşamada meydana gelmiş olabilir [271]. Bununla birlikte, farklı soğutma hızlarından dolayı, kristalizasyon prosesi farklı sıcaklık aralıklarında meydana gelir. Bundan dolayı, verilen bir sıcaklık ve soğutma hızında kristalizasyon aşaması birbirinden farklı olacaktır [155].



Şekil 4.108. Saf PLA için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş Ozawa eğrileri



Şekil 4.109. Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş Ozawa eğrileri: A) PLA/A-POSS1, B) PLA/A-POSS3, C) PLA/A-POSS7, D) PLA/A-POSS10

Şekil A.60-Şekil A.67'de ise PLA/T-POSS, PLA/G-POSS, PLA/O-POSS, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için elde edilen Ozawa eğrileri görülmektedir. PLA/T-POSS nanokompozitleri için elde edilen düz çizgiler A-POSS içeren nanokompozitlerde olduğu gibi T-POSS içeren PLA nanokompozitleri için de Ozawa

modelinin geçerli olduğunu göstermektedir (Şekil A.60). Verilen herhangibir sıcaklık değerinde T-POSS içeren nanokompozitlerin kısmen de olsa saf PLA'ya göre daha yüksek K(T) değerlerine sahip olduğu görülmektedir (Tablo A.15). Bu verilerden T-POSS ilavesinin de saf PLA'nın kristalizasyon hızını artırdığı söylenebilir. G-POSS içeren PLA nanokompozitlerinde ise G-POSS'un ağırlıkça %1 ve %3 yükleme oranı için Ozawa modelinin geçerli olduğu, yüksek G-POSS yüklemelerinde Ozawa eğrilerinden sapmalar olduğu gözlenmektedir (Şekil A.61). G-POSS'un düşük yükleme oranları için Ozawa eğrilerinden elde edilen veriler Tablo A.16'da gösterilmektedir. Tablo A.16'dan görüleceği üzere saf PLA'nın için K(T) değerleri PLA/G-POSS1 ve PLA/G-POSS3 nanokompozitine göre daha yüksektir. Her ne kadar Ozawa modelinden elde verilere göre saf PLA'nın kristalizasyon hızı G-POSS içeren nanokompozitlere göre daha yüksek elde edilse de G-POSS'un yüksek yükleme oranlarında ve yüksek soğutma (10°C/dak ve 20 °C/dak) hızlarında dahi PLA'nın kristalizasyonuna pozitif katkıda bulunduğu görülmektedir (Bakınız Şekil A.6-Şekil A.10). Ozawa modelinden elde edilen verilere göre O-POSS içeren nanokompozitlerinin saf PLA ile benzer kristalizasyon davranışları gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil A.62 ve Tablo A.17). Bununla birlikte Şekil A.63-Şekil A.67'de görüldüğü gibi PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için elde edilen Ozawa eğrilerinin doğrusal olmadıkları görülmektedir. Plastikleştirici içeren PLA nanokompozitleri için Ozawa modelinin geçerli olmadığı görülmektedir. Bu durum PLA/A-POSS10, PLA/G-POSS7 ve PLA/G-POSS10 nanokompozitlerindekine benzer şekilde, verilen bir sıcaklıkta ve farklı soğutma hızlarında kristalizasyonun farklı periyodlarda meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır.

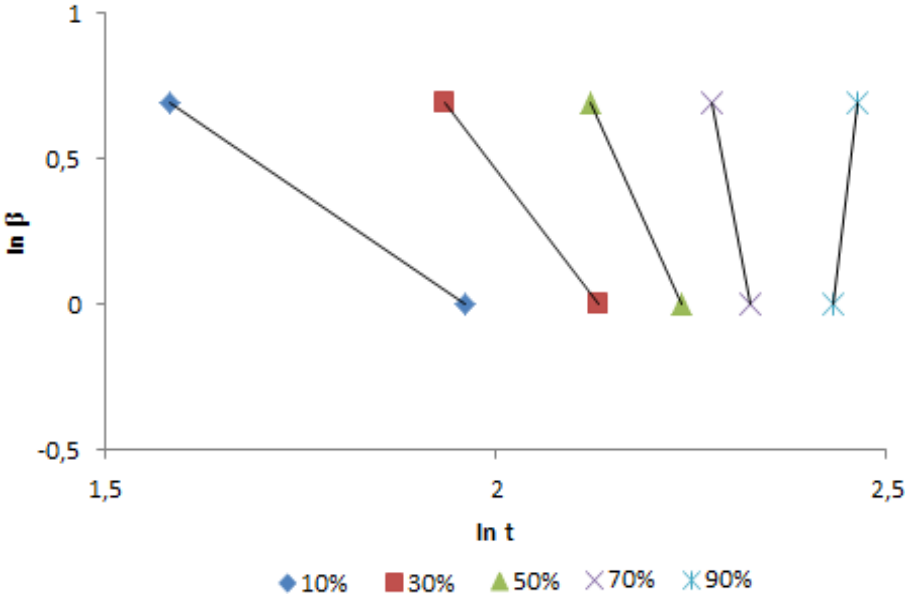
Mo ve arkadaşları Eşitlik (4.7) ve Eşitlik (4.8)'de görüldüğü gibi Avrami ve Ozawa modellerini birleştirerek verilen bir X(t)'de izotermal olmayan kristalizasyon işlemi için yeni bir yaklaşım önermişlerdir [92]:

$$\ln Z+n\cdot\ln t=\ln K(T)-m\cdot\ln \beta \quad (4.7)$$

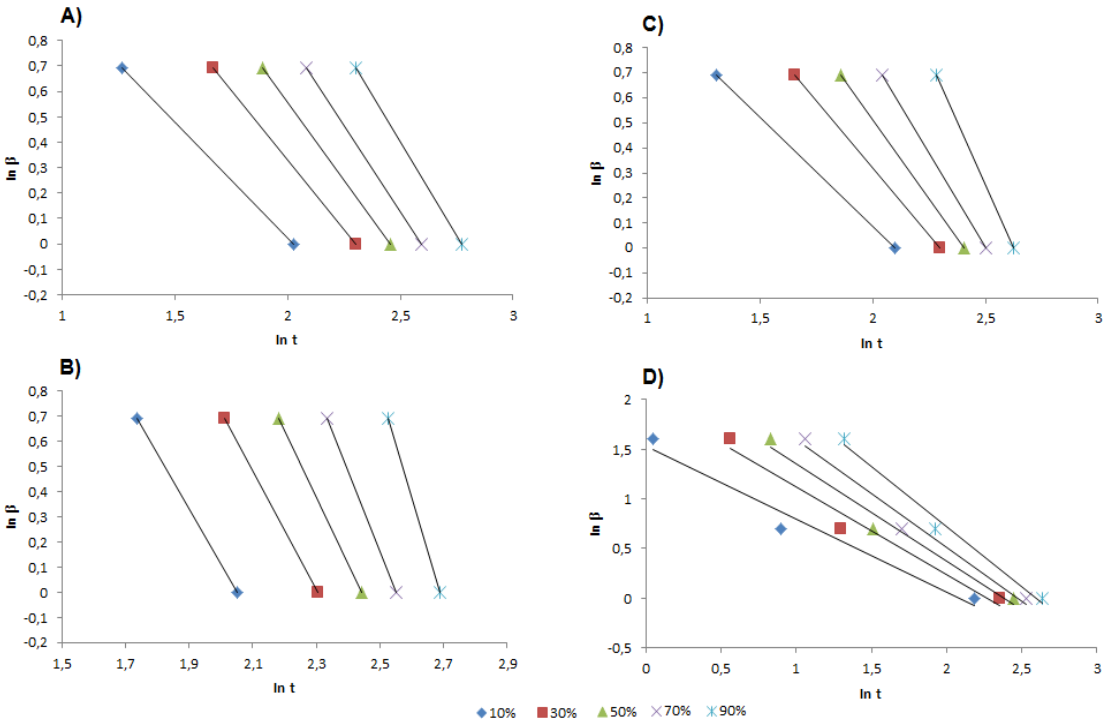
$$\ln \beta=\ln F(T)-\alpha\cdot\ln t \quad (4.8)$$

Kinetik parametre, $F(T) = [K(T)/Z]^{1/m}$, birim zamanda belirli derecede kristaliniteye ulaşmak için gerekli olan soğutma hızıdır. Dolayısıyla, F(T)'nin büyük değerler alması birim zamanda belirli değerde bir relatif kristaliniteye ulaşmak için daha yüksek soğutma hızı gerektiği anlamına gelmektedir. α, Avrami üsteli n'nin Ozawa üsteli m'ye oranına eşittir. Inβ'ya karşı Int grafiğe geçirildiğinde eğim α'yı kayma

noktası ise F(T) değerini verir. Şekil 4.110 ve Şekil 4.111'de farklı relatif kristalinite değerlerinde elde edilmiş saf PLA ve PLA/A-POSS nanokompozitlerine ait eğriler görülmektedir. Eğrilerden elde edilen kinetik parametre değerleri ise Tablo 4.23'de gösterilmektedir.



4.110. Saf PLA için birleştirilmiş Ozawa ve Avrami grafikleri



4.111. Örneklerin birleştirilmiş Ozawa ve Avrami grafikleri A) PLA/A-POSS1, B) PLA/A-POSS3, C) PLA/A-POSS7, D) PLA/A-POSS10

Tablo 4.23. PLA ve PLA/A-POSS için birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinden elde edilen farklı soğutma hızlarında hesaplanmış kinetik parametre değerleri

Örnek	X(t) (%)	α	F(T)
PLA	10	1,83	3,59
	30	3,54	7,56
	50	6,03	13,49
	70	14,32	33,31
	90	21,83	53,07
PLA/A-POSS1	10	0,91	1,84
	30	1,09	2,52
	50	1,22	3,01
	70	1,36	3,52
	90	1,48	4,10
PLA/A-POSS3	10	2,19	4,50
	30	2,36	5,45
	50	2,64	6,46
	70	3,17	8,10
	90	4,27	11,49
PLA/A-POSS7	10	0,87	1,83
	30	1,08	2,48
	50	1,27	3,05
	70	1,51	3,78
	90	2,02	5,30
PLA/A-POSS10	10	0,73	1,53
	30	0,88	2,00
	50	0,98	2,33
	70	1,08	2,67
	90	1,21	3,14

Elde edilen eğrilerin lineerliği ne kadar iyi olursa izotermal olmayan kristalizasyon çalışmaları için Mo modelinin uygunluğu o kadar fazladır [266]. Şekil 4.110 ve Şekil 4.111'den görüleceği üzere PLA ve PLA/A-POSS için elde edilen eğrilerin lineer olduğu bununla birlikte Şekil 4.111D'den görüleceği üzere ağırlıkça %10 A-POSS içeren PLA nanokompozitleri için ise elde edilen eğrilerin lineerlikten kısmen de olsa sapmalar gösterdiği görülmektedir. Ayrıca, Tablo 4.23'den görüleceği üzere saf PLA için elde edilen F(T) değerlerinin relatif kristalinitenin artmasıyla birlikte çok büyük değerler sergilediği görülmektedir. Bu durum, saf PLA'nın oldukça yavaş kristallendiğini göstermektedir. Bununla birlikte, PLA/A-POSS nanokompozitlerinin F(T) değerleri verilen bir kristalinite derecesinde saf PLA ile kıyaslandığında oldukça düşük değerler sergilemektedir. Bu durum A-POSS ilavesi ile birlikte PLA'nın krsitalizasyon hızının arttığını ifade etmektedir. Bu ise PLA'ya A-POSS ilavesi ile birlikte birim zamanda belirli bir kristalinite derecesine ulaşmak için daha düşük soğutma hızı gerektiği anlamını taşımaktadır. Bir başka ifadeyle, PLA/A-POSS nanokompozitlerinin kristalizasyon hızı saf PLA göre daha hızlıdır. Bu durum kristalizasyon yarılanma süresi ve Avrami analizi sonuçları ile de örtüşmektedir.

Tablo 4.23'den görüleceği üzere, tüm örnekler için α değerleri relatif kristalinitenin artmasıyla birlikte artmaktadır. Bununla birlikte, PLA/A-POSS nanokompozitlerinin α değerleri saf PLA ile kıyaslandığında daha düşük değerler sergilemektedir.

PLA/T-POSS, PLA/G-POSS, PLA/O-POSS, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için elde edine birleştirilmiş Avrami ve Ozawa eğrileri ve bu eğrilerden elde edilen kinetik parametre değerleri ise sırasıyla Şekil A.68-Şekil A.75 ve Tablo A.18-Tablo A.24'de gösterilmektedir. PLA/POSS nanokompozitleri için yükleme oranına bağlı olarak daha lineer eğriler elde edildiği görülürken, plastikleştirilmiş PLA/POSS nanokompozitlerinde lineerlikten sapmalar görülmektedir (Şekil A.68-Şekil A.75). Bununla birlikte POSS türünden bağımsız olarak verilen herhangi bir relatif kristalinite değerinde tüm PLA/POSS nanokompozitlerinin saf PLA ile kıyaslandığında daha düşük *F(T)* değerlerine sahip olduğu görülmektedir (Tablo A.18-Tablo A.20). Benzer bir durum PLA'ya PEG ilave edildiğinde de görülmektedir (Tablo A.21). Bununla birlikte PLA/PEG karışımlarına dört tür POSS'un eklenmesiyle de F(T) değerlerinde azalmalar devam etmektedir (Tablo A.21-Tablo A.24). Bu sonuçlar tüm plastikleştirilmiş ve plastikleştirilmemiş PLA nanokompozitlerinin kristalizasyon hızlarının POSS'ların kullanılmasıyla arttığını göstermektedir. PLA/A-POSS nanokompozitlerine benzer şekilde tüm nanokompozitler de elde edilen α değerleri saf PLA'ya kıyasla daha düşük değerlere sahiptir.

Polimerlere güçlendirici katkıların ilavesi onların mekanik ve ısıl özelliklerini artırabilir [272]. Bununla birlikte pek çok durumda POSS gibi malzemeler bir çekirdeklenme ajanı gibi davranırlar [10, 199, 201]. Bu nedenle, çekirdeklenme aktivitesi etkisinin şiddeti ölçülmelidir. Dobreva ve Gutzow [273, 274] Eşitlik (4.9)'da gösterildiği gibi "çekirdeklenme aktivitesi, "φ" olarak adlandırılan çekirdeklenme ajan etkisini ölçmek için basit bir metot önermişlerdir;

$$\varphi = \frac{B^*}{B} \tag{4.9}$$

Burada, B^* ve B sırasıyla heterojen ve homojen ortam parametreleridir. Eğer katkı maddeleri bir çekirdeklenme ajanı gibi davranmazlarsa φ değeri 1 olacaktır; aksi takdirde bu değer sıfıra yaklaşacaktır. B parametresi Eşitlik (4.10)'daki gibi tanımlanmaktadır:

$$B=\frac{\omega\sigma^3 V_m^2}{3nk_B T_m^0 \Delta S_m^2} \quad (4.10)$$

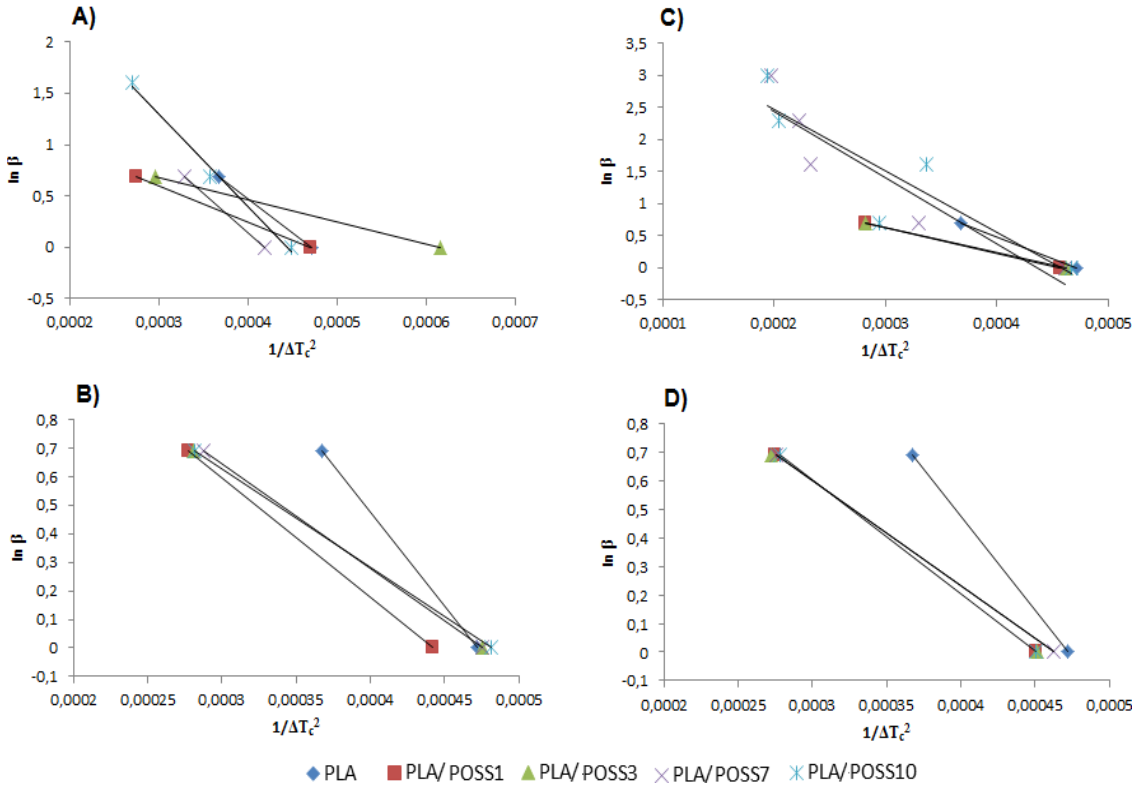
Burada w geometrik faktör, σ ise spesifik enerjidir. V_m kristallenen maddenin molar hacmi, n Avrami üsteli, k_B Boltzman sabiti, ΔS_m erime entropisi ve T_m° ise denge erime sıcaklığıdır. Bununla birlikte, B parametresi deneysel veriler ile Eşitlik (4.11) kullanılarak da elde edilebilir:

$$\ln \beta = C - \frac{B}{\Delta T_c^2} \quad (4.11)$$

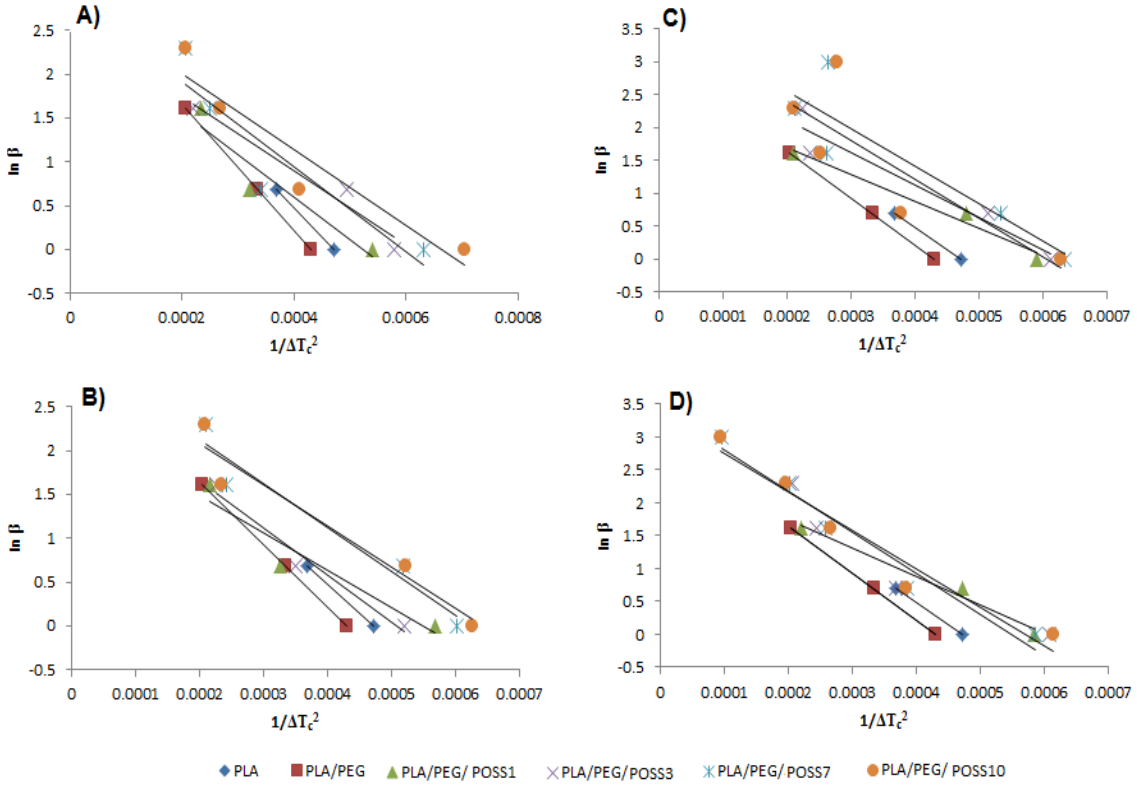
Burada β soğutma hızı, C bir sabit ve ΔT_c ise supercooling'dir (T_m-T_c). Eşitlik (4.11)'den, ln β'ya karşı $1/\Delta T_c^2$ grafik edilirse B ve B^* parametreleri hesaplanabilir. Eğimden, PLA ve PLA/PEG matrisi için B değeri ve plastikleştirilmemiş ve plastikleştirilmiş PLA nanokompozitleri içinse B^* değerleri elde edilir.

Saf PLA, PLA/POSS, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için elde edilmiş olan eğriler Şekil 4.112 ve Şekil 4.113'de gösterilmektedir. Eğrilerden elde edilen matematiksel veriler ise Tablo 4.24 ve Tablo 4.25'de görülmektedir. PLA/A-POSS ve PLA/G-POSS nanokompozitleri için A-POSS ve G-POSS'un düşük yükleme oranlarında elde edilen B^*/B değerlerinin sıfıra yaklaştığı görülürken, A-POSS ve G-POSS'un yüksek yükleme oranlarında ise B^*/B değerlerinin 1'e yaklaştığı görülmektedir. Elde edilen değerlerden A-POSS ve G-POSS moleküllerinin düşük yükleme oranlarında bir çekirdeklenme ajanı gibi davrandıkları görülmektedir. A-POSS ve G-POSS'un yüksek yükleme oranlarında topaklanma eğilimlerinin artması PLA'nın kristalizasyonu engelleyen bir durum oluşturmuş olabilir. Bununla birlikte T-POSS ve O-POSS molekülleri tüm yükleme oranlarında bir çekirdeklenme ajanı gibi davranmaktadırlar (Tablo 4.24).

Tablo 4.25'de görüldüğü gibi, PEG kullanılması beklenildiği gibi PLA'nın kristalizasyon davraşına pozitif yönde katkıda bulunmaktadır. Bununla birlikte PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin tamamında POSS türünden ve yükleme oranından bağımsız olarak tüm POSS molekülleri plastikleştirilmiş PLA için bir çekirdeklenme ajanı gibi davranmaktadırlar.



Şekil 4.112. Örneklerin çekirdeklenme aktivitesi eğrileri A) PLA/A-POSS, B) PLA/T-POSS, C) PLA/G-POSS, D) PLA/O-POSS



Şekil 4.113. Örneklerin çekirdeklenme aktivitesi eğrileri A) PLA/PEG/A-POSS, B) PLA/PEG/T-POSS, C) PLA/PEG/G-POSS, D) PLA/PEG/O-POSS

Tablo 4.24. PLA ve PLA/POSS nanokompozitleri için Dobreva-Gutzow parametreleri ve farklı matematiksel modellerden elde edilmiş aktivasyon enerji değerleri

Örnek	B	B^*	$\varphi=B^*/B$	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol) (Kissinger)	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol) (Takhor)
PLA	6638	-	-	217,72	211,58
PLA/A-POSS1	-	3352	0,53	109,64	103,54
PLA/A-POSS3	-	2170	0,32	61,99	55,81
PLA/A-POSS7	-	7709	1,16	116,60	110,42
PLA/A-POSS10	-	8960	1,34	136,08	129,95
PLA/T-POSS1	-	4211	0,63	112,66	106,55
PLA/T-POSS3	-	3558	0,53	114,23	108,12
PLA/T-POSS7	-	3682	0,55	112,77	106,66
PLA/T-POSS10	-	3470	0,52	105,74	99,64
PLA/G-POSS1	-	3963	0,59	120,14	114,05
PLA/G-POSS3	-	3827	0,57	121,81	115,72
PLA/G-POSS7	-	10318	1,55	178,35	172,34
PLA/G-POSS10	-	9612	1,44	139,82	133,84
PLA/O-POSS1	-	3965	0,59	133,77	127,66
PLA/O-POSS3	-	3865	0,58	129,85	123,73
PLA/O-POSS7	-	3703	0,55	125,84	119,73
PLA/O-POSS10	-	4019	0,60	108,37	102,26

4.25. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için Dobreva-Gutzow parametreleri ve farklı matematiksel modellerden elde edilmiş aktivasyon enerji değerleri

Örnek	B	B^*	$\varphi=B^*/B$	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol) (Kissinger)	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol) (Takhor)
PLA	6638	-	-	217,72	211,58
PLA/PEG	7146	-	-	118,77	112,06
PLA/PEG/A-POSS1	-	4865	0,68	107,88	101,80
PLA/PEG/A-POSS3	-	4198	0,58	86,60	80,53
PLA/PEG/A-POSS7	-	4823	0,67	105,82	99,74
PLA/PEG/A-POSS10	-	4316	0,60	104,14	98,06
PLA/PEG/T-POSS1	-	4302	0,60	93,40	87,33
PLA/PEG/T-POSS3	-	5380	0,75	90,83	84,75
PLA/PEG/T-POSS7	-	5010	0,70	106,36	100,30
PLA/PEG/T-POSS10	-	4704	0,65	107,13	101,06
PLA/PEG/G-POSS1	-	4073	0,56	86,83	80,72
PLA/PEG/G-POSS3	-	4957	0,69	114,58	108,48
PLA/PEG/G-POSS7	-	5010	0,70	106,92	100,84
PLA/PEG/G-POSS10	-	5946	0,83	114,89	102,14

Tablo 4.25.(Devam) PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için Dobreva-Gutzow parametreleri ve farklı matematiksel modellerden elde edilmiş aktivasyon enerji değerleri

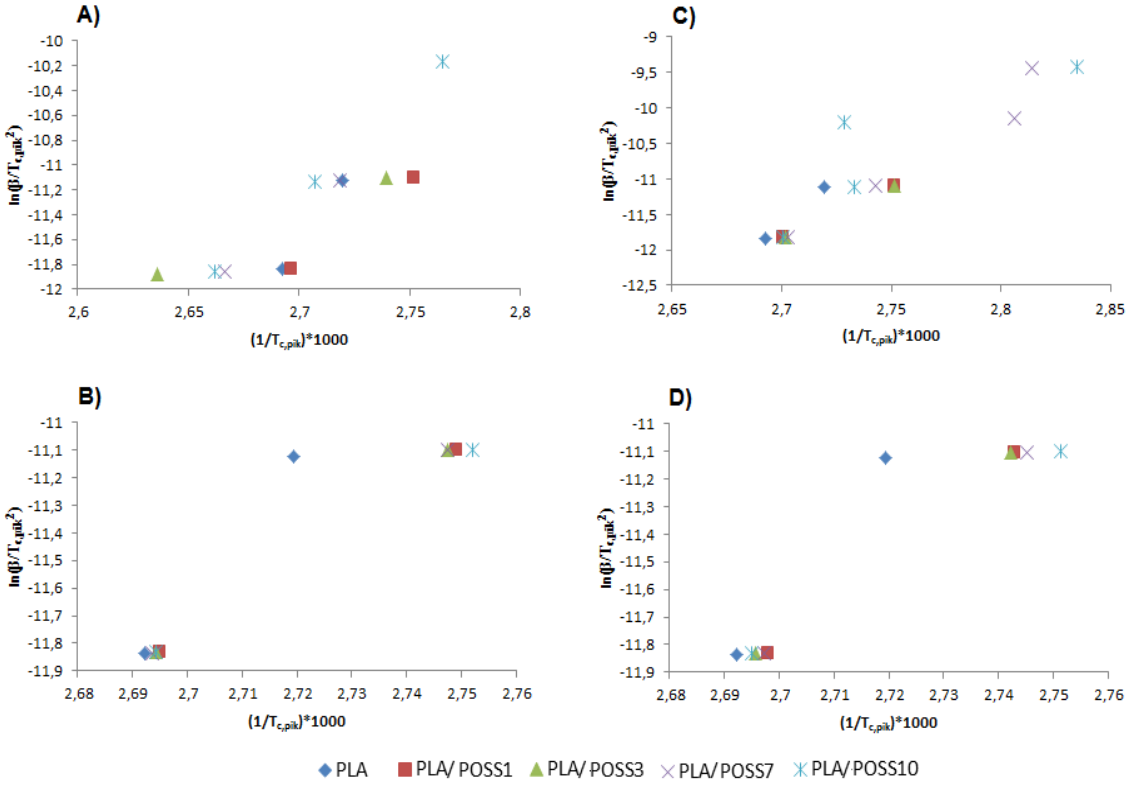
Örnek	B	B^*	$\varphi=B^*/B$	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol) (Kissinger)	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol) (Takhor)
PLA/PEG/O-POSS1	-	4284	0,59	88,23	82,16
PLA/PEG/O-POSS3	-	5277	0,73	110,31	104,23
PLA/PEG/O-POSS7	-	6247	0,87	55,75	49,98
PLA/PEG/O-POSS10	-	5855	0,81	54,74	48,98

Kristalizasyon prosesindeki aktivasyon enerjisini (ΔE) değerlendirmek için birçok matematiksel yaklaşım mevcuttur. Bu çalışmada Kissinger [273, 275] ve Takhor [276, 277] tarafından önerilen yaklaşımlar kullanılmıştır. Eşitlik (4.12) ve Eşitlik (4.13)'de sırasıyla Kissinger ve Takhor denklemleri gösterilmektedir.

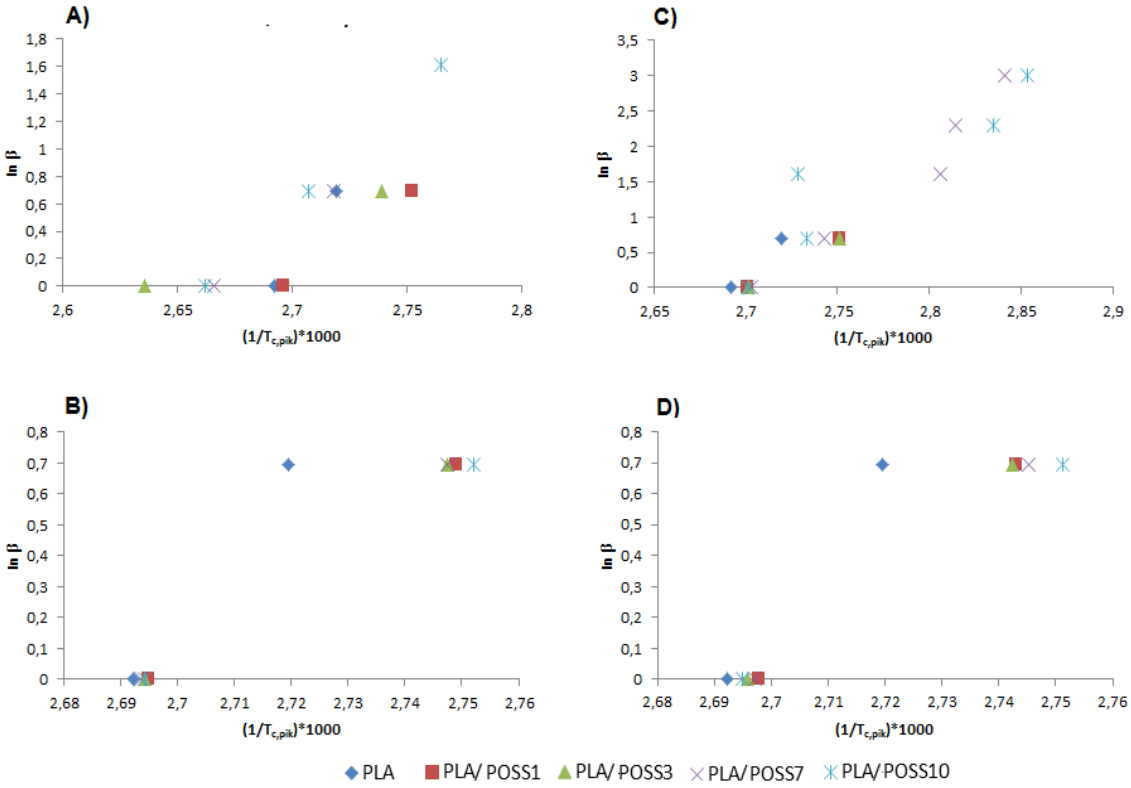
$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)\right]}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{\Delta E}{R} \tag{4.12}$$

$$\frac{d(\ln \beta)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{\Delta E}{R} \tag{4.13}$$

Burada T_p pik sıcaklığı, β soğutma hızı ve R ideal gaz sabitidir. PLA ve PLA/POSS nanokompozitleri için hesaplanan aktivasyon enerjisi (Şekil 4.114 ve Şekil 4.115) değerleri Tablo 4.24'de gösterilmektedir. Eşitlik (4.12)'den $1/T_p$'ye karşı $\ln(\beta/T_p^2)$ ve Eşitlik (4.13)'den ise $1/T_p$'ye karşı ln β grafik edildiğinde elde edilen doğruların eğiminden –ΔE/R değerleri elde edilir. En yüksek aktivasyon enerjisi değerleri saf PLA'da görülmektedir. PLA/POSS nanokompozitlerinin tümünün aktivasyon enerjisi değerleri her iki modelde de saf PLA ile kıyaslandığında oldukça düşük değerler sergilemektedir. Kristalizasyon aktivasyon enerjisi polimerlerin kristalizasyon yeteneğinin bir göstergesidir [278]. Yüksek ΔE değerleri kristalizasyon yeteneğinin düşük olduğunun bir göstergesidir. Elde edilen verilerden de anlaşılacağı üzere saf PLA'nın izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği POSS moleküllerinin ilavesi ile kolaylaşmıştır.

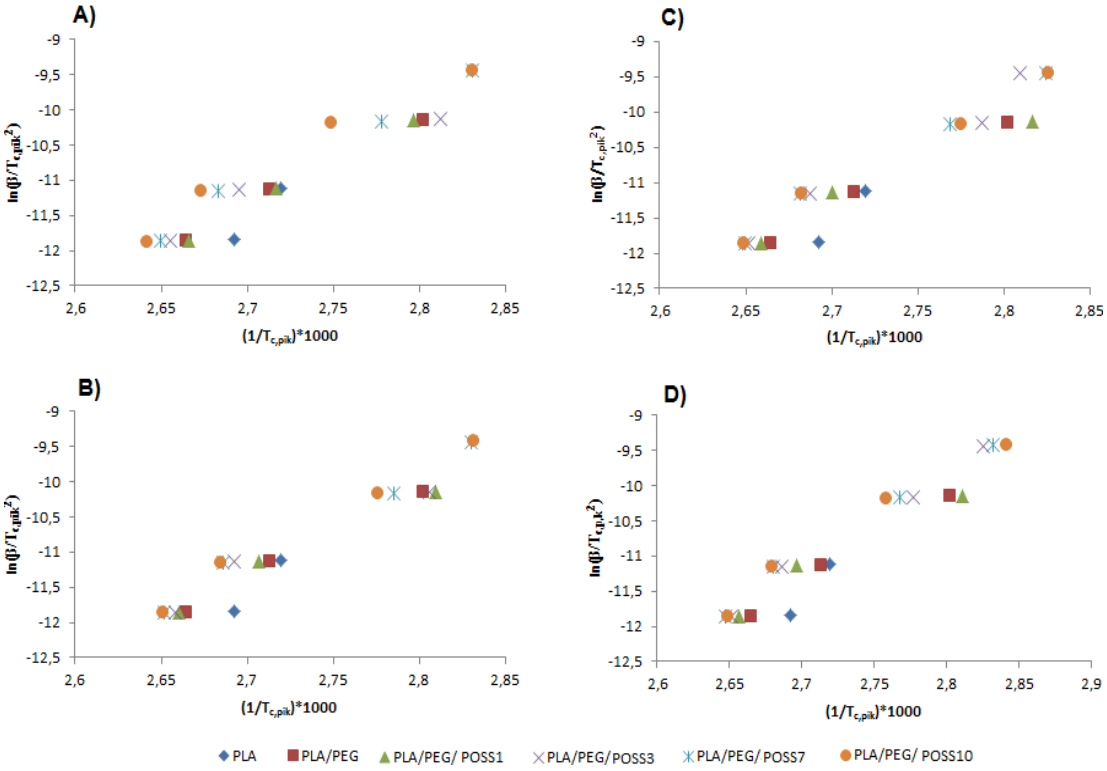


Şekil 4.114. PLA ve PLA/POSS nanokompozitleri için Kissinger grafikleri

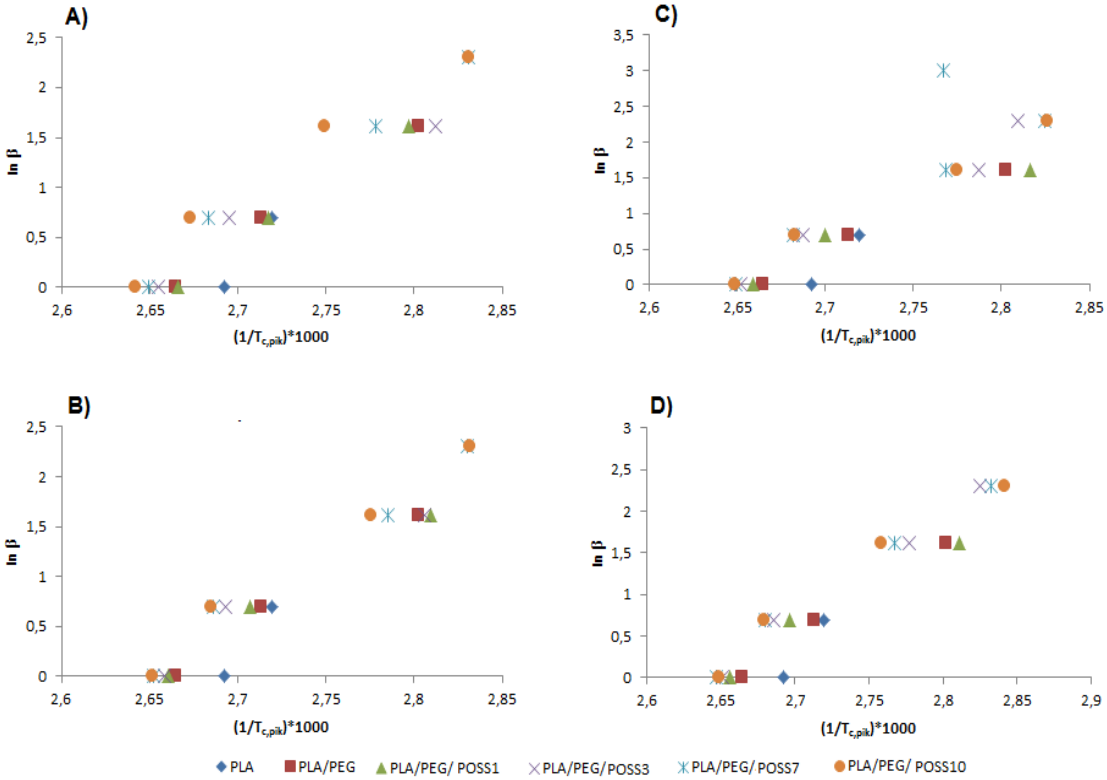


Şekil 4.115. PLA ve PLA/POSS nanokompozitleri için Takhor grafikleri

Şekil 4.116 ve Şekil 4.117'de ise PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için elde edilen aktisyon enerjisi grafikleri gösterilmektedir. Bu şekillerden elde edilen veriler ise Tablo 4.25'de görülmektedir. PLA/PEG karışımında da her iki model için de elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri saf PLA 'dan daha düşüktür. Plastikleştirici kullanılması PLA'nın kristalizasyon yeteneğini artırmaktadır. Bununla birlikte plastikleştirilmiş PLA'nın kristallenme yeteneğinin POSS molekül türünden bağımsız olarak POSS molekülllerin kullanılması ile daha da ileri boyutta iyileştirildiği Tablo 4.25'den görülmektedir.



Şekil 4.116. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için Kissinger grafikleri



Şekil 4.117. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri için Takhor grafikleri

4.4. Polarize Optik Mikroskop (POM) Çalışması Sonuçları

PLA, PLA/POSS, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS'un kristal morfolojisini incelemek amacıyla polarize optik mikroskop (POM) analizleri yapılmıştır. Örneklerin kristallenme davranışları örneklerin 190°C'ye kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilmesinden sonra 1°C/dak soğutma hızıyla 90°C'ye kadar soğutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen videolardan örneklerin 110-90°C aralığındaki resimleri elde edilmiştir. Bu sıcaklık aralığı seçilirken DSC analizlerinde soğutma aşamasında örneklerin genel olarak kristallenmeye başladıkları ve kristallenmenin tamamlandığı aralık dikkate alınarak bu sıcaklık aralığı baz alınmıştır.

Şekil 4.118-Şekil 4.121'de saf PLA ve ağırlıkça %1 ve %7 POSS içeren PLA/POSS nanokompozitlerinin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş kristal morfolojileri gösterilmektedir. Şekil 4.118'den görüleceği gibi saf PLA 110°C'de çok düşük miktarda kristal içermektedir. 90°C'de ise kristalizasyon tamamlanmaktadır. Elde edilen kristallerin çoğunlukla tabakalı bir yapıda olduğu görülmektedir. Gözlenen sınırlı sayıdaki sferulitlerin çapları 25-30 mikron civarındadır. Bununla birlikte, PLA'nın A-POSS ile kristallendirilmesi sonucu, A-POSS'un her iki yükleme oranında da kristallenmenin daha yüksek (erken) sıcaklıklarda başladığı (>110°C)

görülmektedir. Ayrıca, 90°C'de elde edilen morfolojiye bakılırsa tabakalı yapıda kristallerin yanında küresel (sferulitik) yapıda kristallerin de çok sayıda olduğu görülmektedir (Şekil 4.118). Gözlenen sferulitler 25-50 mikron ortalama çapındadır. PLA matrisinde A-POSS'un artan miktarda kullanılmasıyla oluşan kristal yoğunluğunun A-POSS'un düşük yükleme oranlarına kıyasla kısmen de olsa daha fazla olduğu görülmektedir (Şekil 4.118). Genel olarak A-POSS'un düşük yükleme oranlarında dahi PLA matris içinde bir çekirdeklenme ajanı gibi davrandığı görülmektedir.

PLA/T-POSS nanokompozitlerinde de kristallenme 110°C'de başlamaktadır (Şekil 4.119). T-POSS'un her iki yükleme oranında da 110-90°C'de saf PLA ile kıyaslandığında PLA/T-POSS nanokompozitlerinin daha fazla kristal içerdiği görülmektedir. Elde edilen kristaller genel olarak tabakalı yapıdadırlar. PLA/T-POSS1 nanokompozitinde birim alana düşen kristal sayısı PLA/T-POSS7 nanokompoziti ile karşılaştırıldığında daha fazladır. Bununla birlikte, PLA/T-POSS7 nanokompozitinde daha düzgün ve küresel yapıda sferulitler de görülmektedir. Elde edilen POM görüntüleri T-POSS moleküllerinin de PLA'nın kristalizasyonu için bir çekirdeklenme ajanı gibi davrandığını göstermektedir. Bu bulgu, PLA/A-POSS nanokompozitlerinde olduğu gibi kinetik çalışmalar ile örtüşmektedir.

A-POSS ve T-POSS içeren PLA nanokompozitlerinde olduğu G-POSS içeren nanokompozitlerin de benzer şekilde soğutma esnasında daha yüksek sıcaklıklarda kristallenmeye başladıkları görülmektedir. Elde edilen kristaller her iki yükleme oranında da genel olarak iki boyutlu bir kristallenme sergilemekte olup tabakalı yapıya sahiptirler. Bununla birlikte %1 G-POSS içeren nanokompozitte üç boyutlu küresel yapıda spherulitler de göze çarpmaktadır. G-POSS'da saf PLA için bir çekirdeklenme ajanı gibi davranmaktadır (Şekil 4.120).

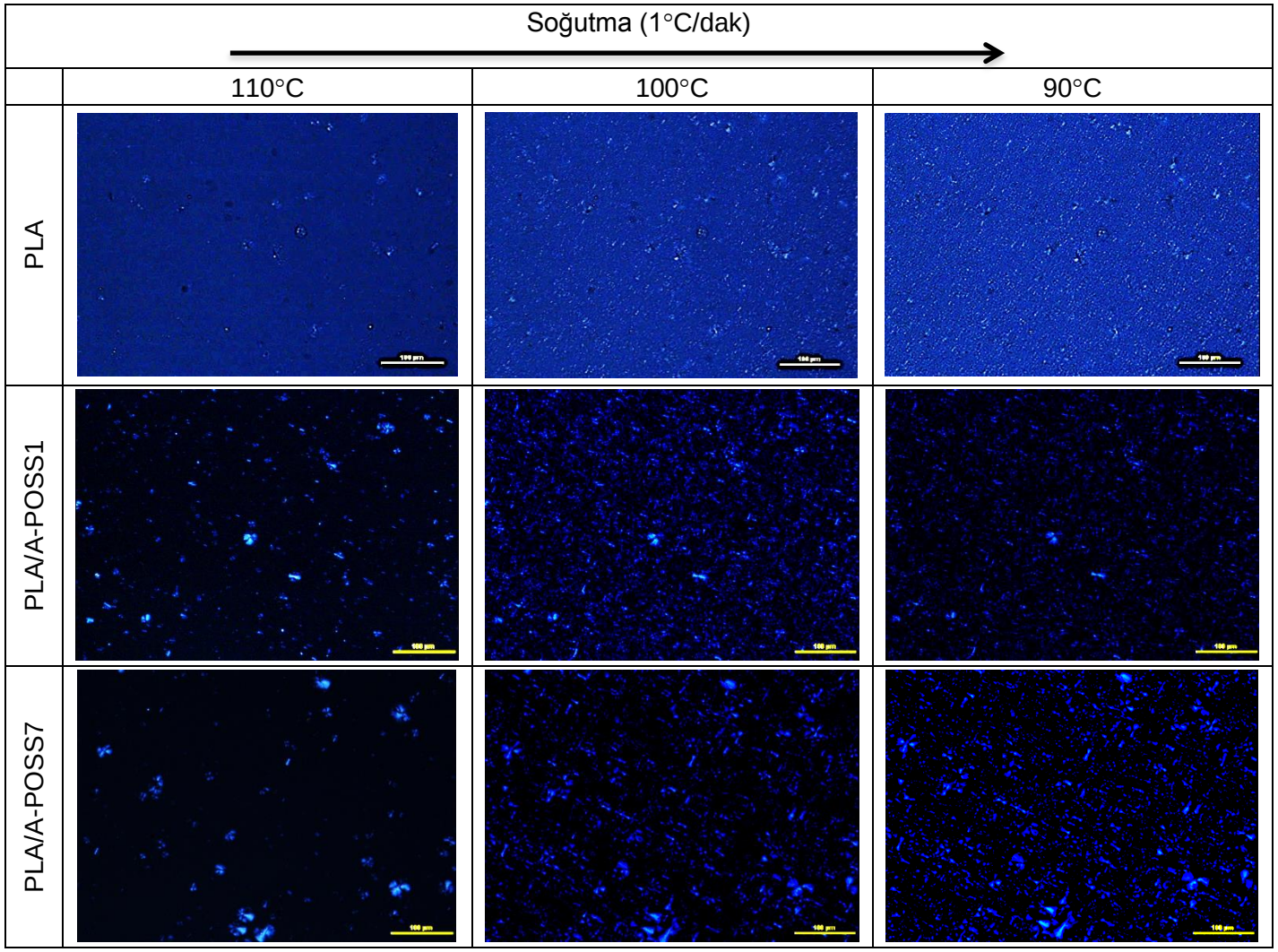
Şekil 4.121'den görüleceği üzere O-POSS içeren PLA nanokompozitleri diğer POSS içeren nanokompozitlerle kıyaslandığında soğutma esnasında daha düşük sıcaklıklarda kristallenmeye (100°C) başlamaktadır. Bu bakımdan saf PLA ile ciddi bir farklılık gözlenmemektedir. Bununla birlikte çekirdeklenme işlemi tamamlandığında (~90°C) hem %1 hem de %7 O-POSS içeren nanokompozitlerin daha fazla sayıda ve tabakalı yapıda kristallere sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.121). Bu bakımdan kristalizasyonun son aşamasında O-POSS'un da PLA matrisinde bir çekirdeklenme ajanı gibi davrandığı söylenebilir.

Şekil 4.122-Şekil 4.125'de PLA/PEG ve %1 ve %7 oranında POSS içeren PLA/PEG nanokompozitlerinin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş olan sferulit kristal morfolojileri gösterilmektedir. PLA/PEG karışımlarında ise kristallenme 110°C'nin üzerinde başlamakta ve 110-100°C aralığında tamamlanmaktadır. Elde edilen kristaller çoğunlukla sferulitik yapıdadır. Bu sferulitler arasında çapları 40 mikron mertebesine varanlar bulunmaktadır (Şekil 4.122). PLA/PEG'e %1 ve %7 oranında A-POSS ilave edildiğinde ise kristalizasyon neredeyse 110°C'de tamamlanmaktadır. Elde edilen kristaller tabakalı veya küresel yapıdadırlar. Bu bulgu, kinetik çalışmalar ile örtüşmekte ve A-POSS'un çekirdeklendirici etkinliğinin olduğunu desteklemektedir.

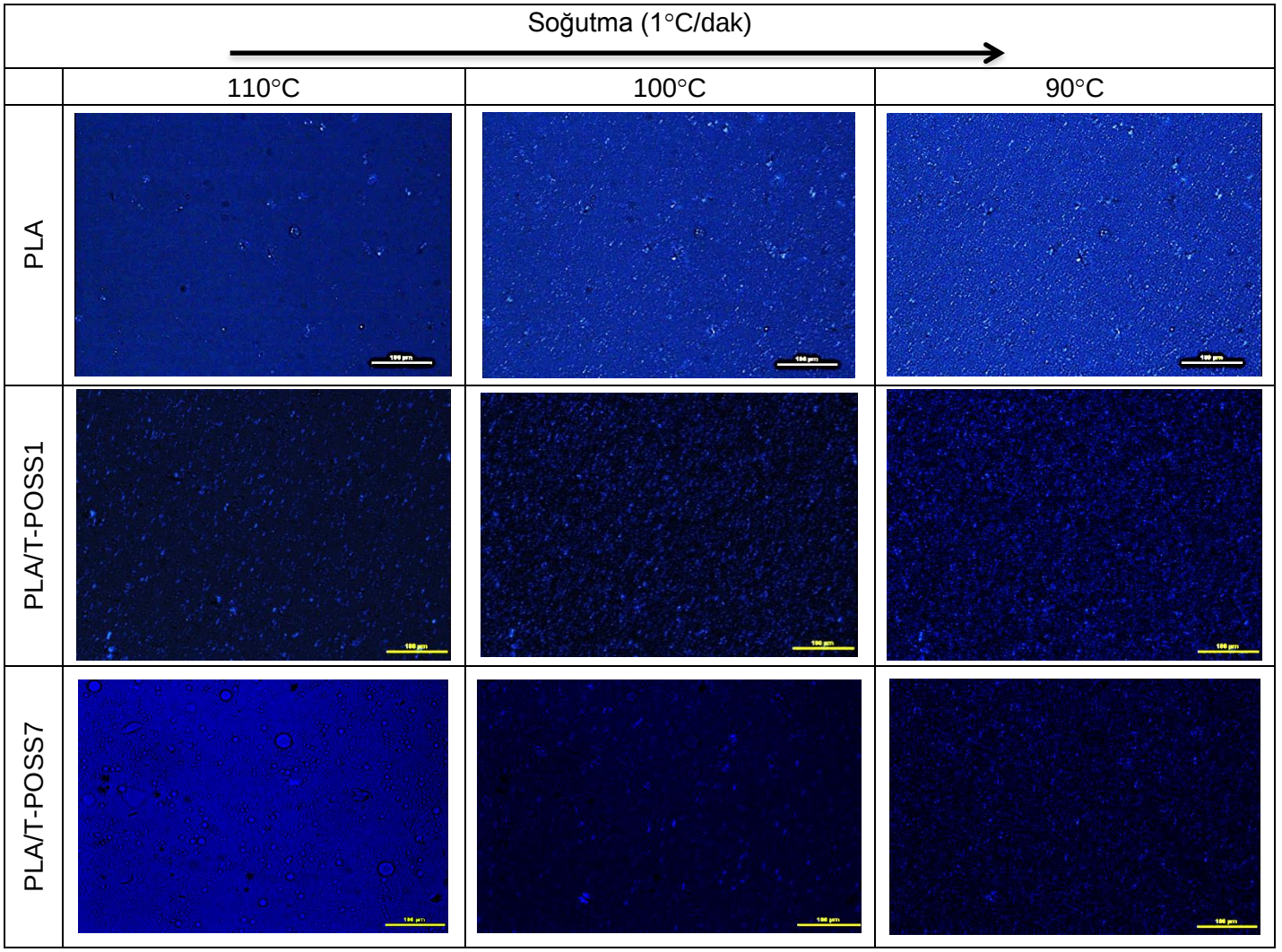
Saf PLA ve PLA/PEG'den farklı olarak T-POSS içeren plastikleştirilmiş PLA nanokompozitleri daha erken kristallenmeye başlamaktadırlar (Şekil 4.123). PLA/PEG/T-POSS1 nanokompozitinde kristallenmenin başladığı 110°C'de elde edilen sferulitler yaklaşık 30 mikron mertebesinde olup genellikle küresel bir geometriye sahiptirler. Bununla birlikte düşük sıcaklıklara doğru gidildikçe ya da başka bir ifadeyle kristallenme tamamlanmaya başladıkça oluşan bu kristallerin tabakalı yapıya dönüştükleri görülmektedir. T-POSS molekülleri de A-POSS moleküllerinde olduğu gibi hem PLA hem de PLA/PEG'in kristalizasyon davranışını iyileştirmektedir.

G-POSS moleküllerinin PLA'nın çekirdeklenmesine olan etkisi ise Şekil 4.124'de gösterilmektedir. Her ne kadar %1 yükleme oranında da kristallenme 110°C'de başlasada PLA/PEG matrisinde G-POSS miktarının artması (%7) ile çekirdeklenme yoğunluğunun da arttığı görülmektedir. Elde edilen kristaller tabakalı yapıda olmakla birlikte PLA/PEG matrisinde küresel yapılı kristallere de rastlanmaktadır (Şekil 4.124).

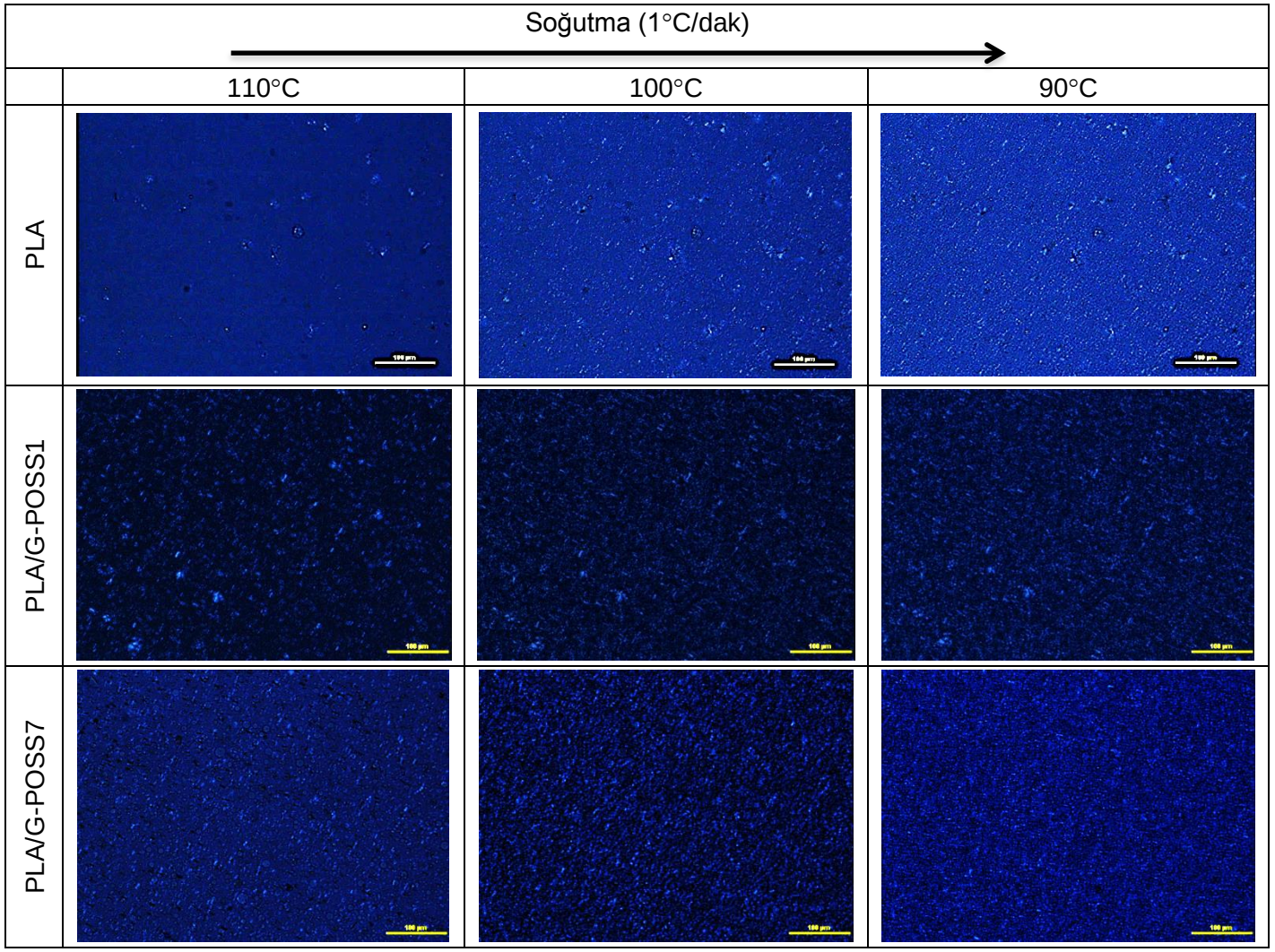
Şekil 4.125'de görüldüğü gibi PLA/PEG/O-POSS nanokompozitleri için de POM analiz sonuçlarından elde edilen resimler diğer PLA/PEG/POSS nanokompozitleri ile genel olarak benzer bir trend sergilemektedir. O-POSS'un da bir çekirdeklenme ajanı gibi davranarak PLA/PEG'in kristalizasyonu artırdığı görülmektedir.



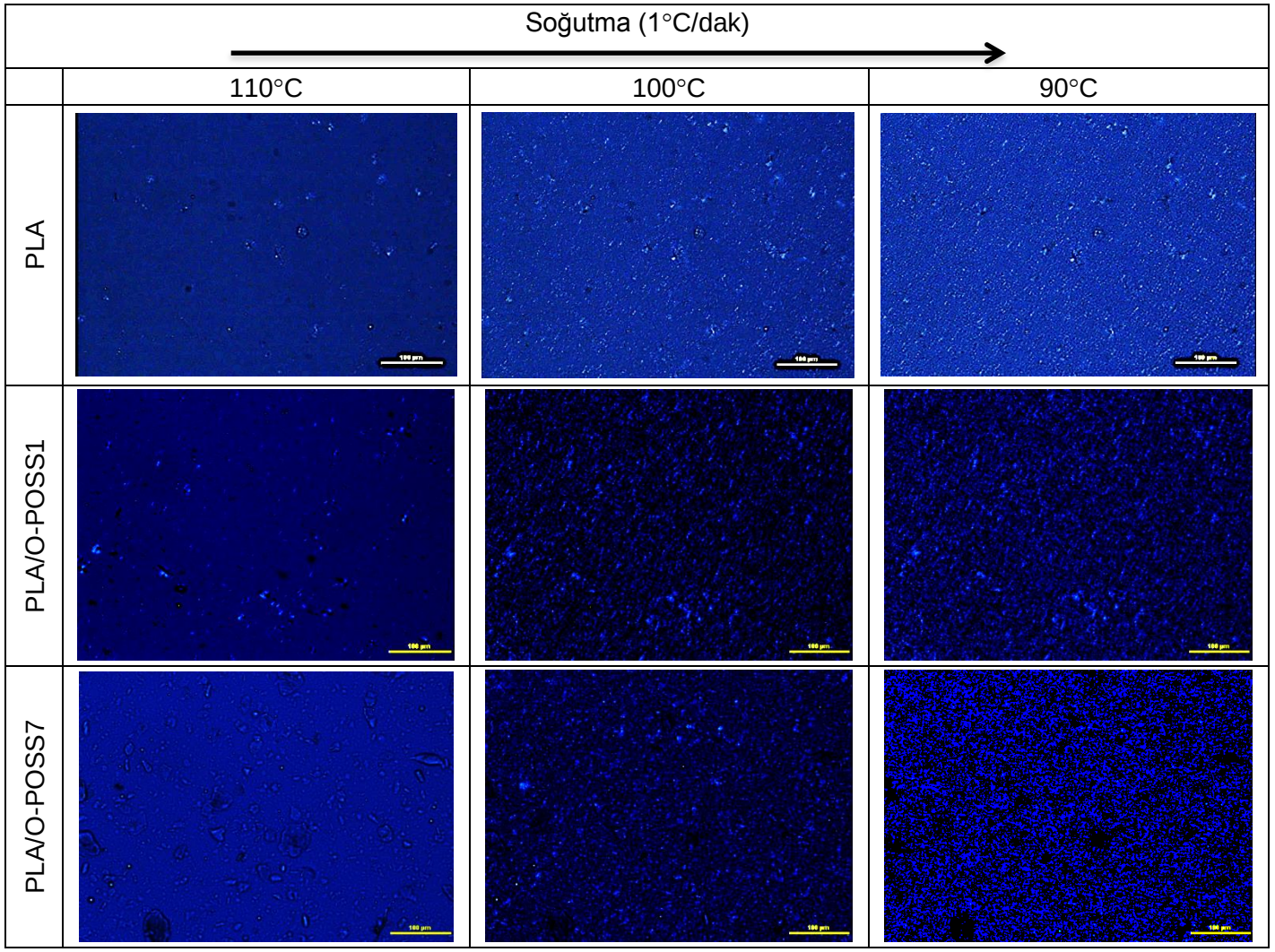
Şekil 5.118. Saf PLA, PLA/A-POSS1 ve PLA/A-POSS7 nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş POM mikrografları



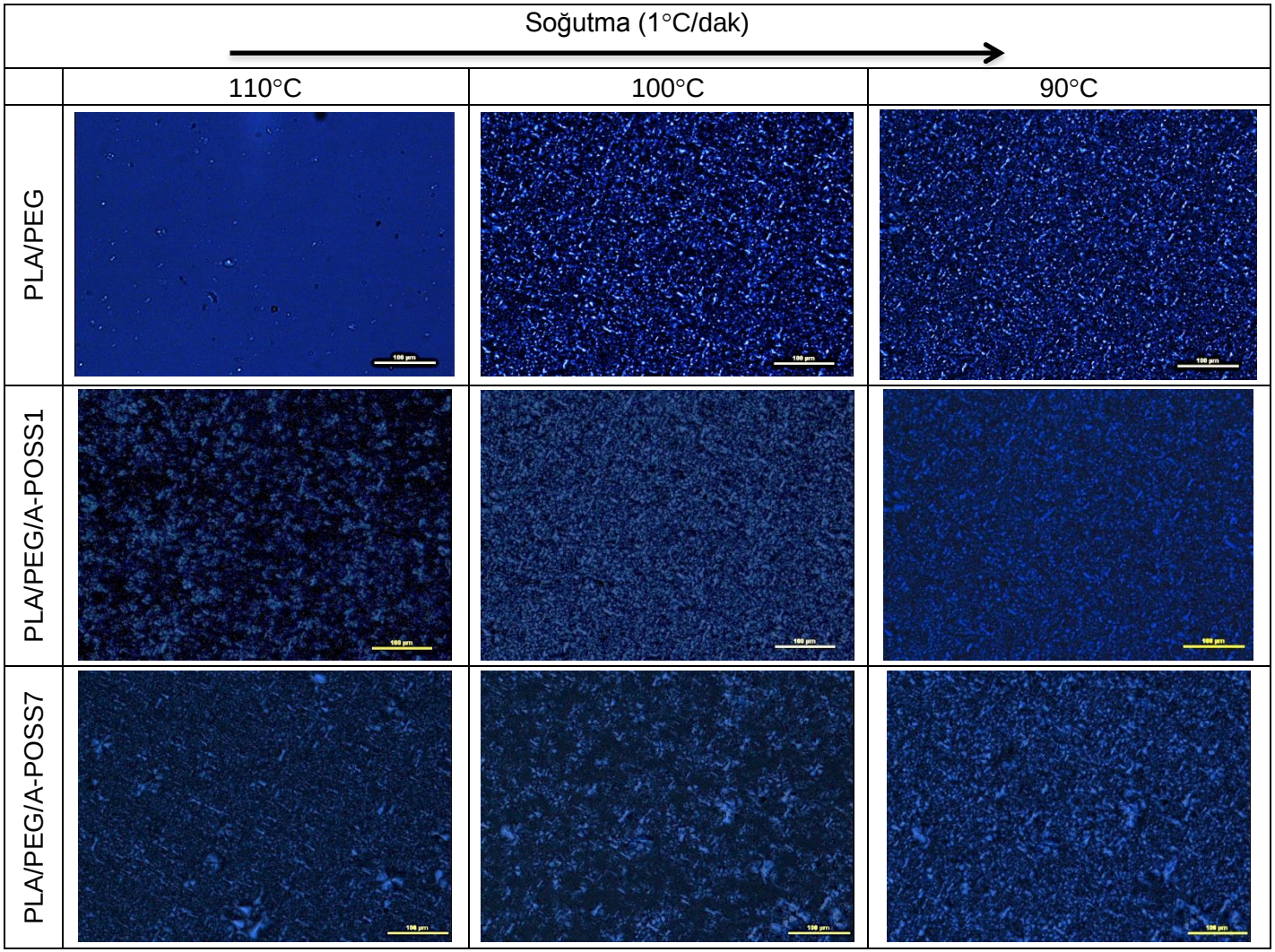
5.119. Saf PLA, PLA/T-POSS1 ve PLA/T-POSS7 nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş POM mikrografları



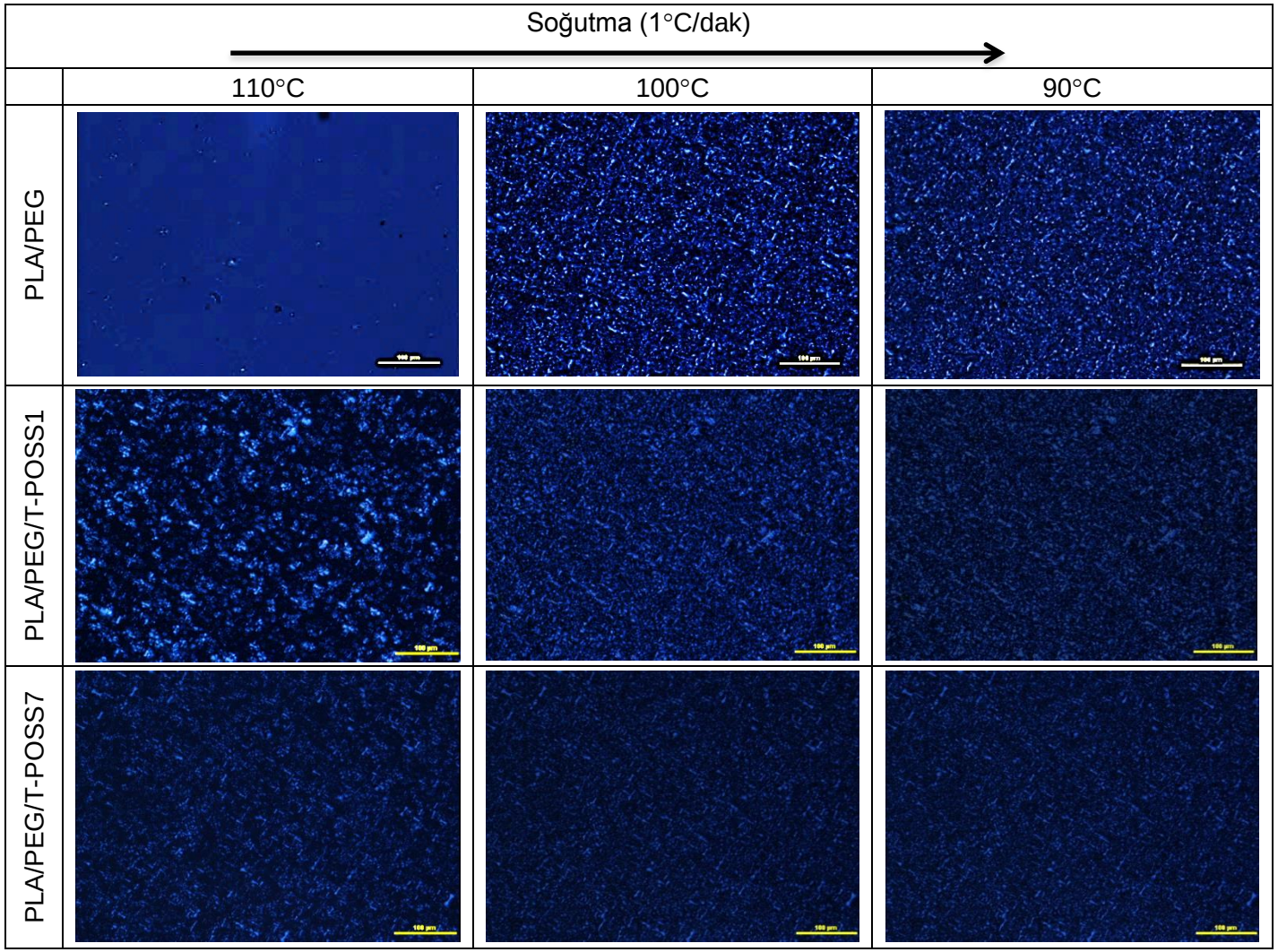
Şekil 5.120. Saf PLA, PLA/G-POSS1 ve PLA/G-POSS7 nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş POM mikrografları



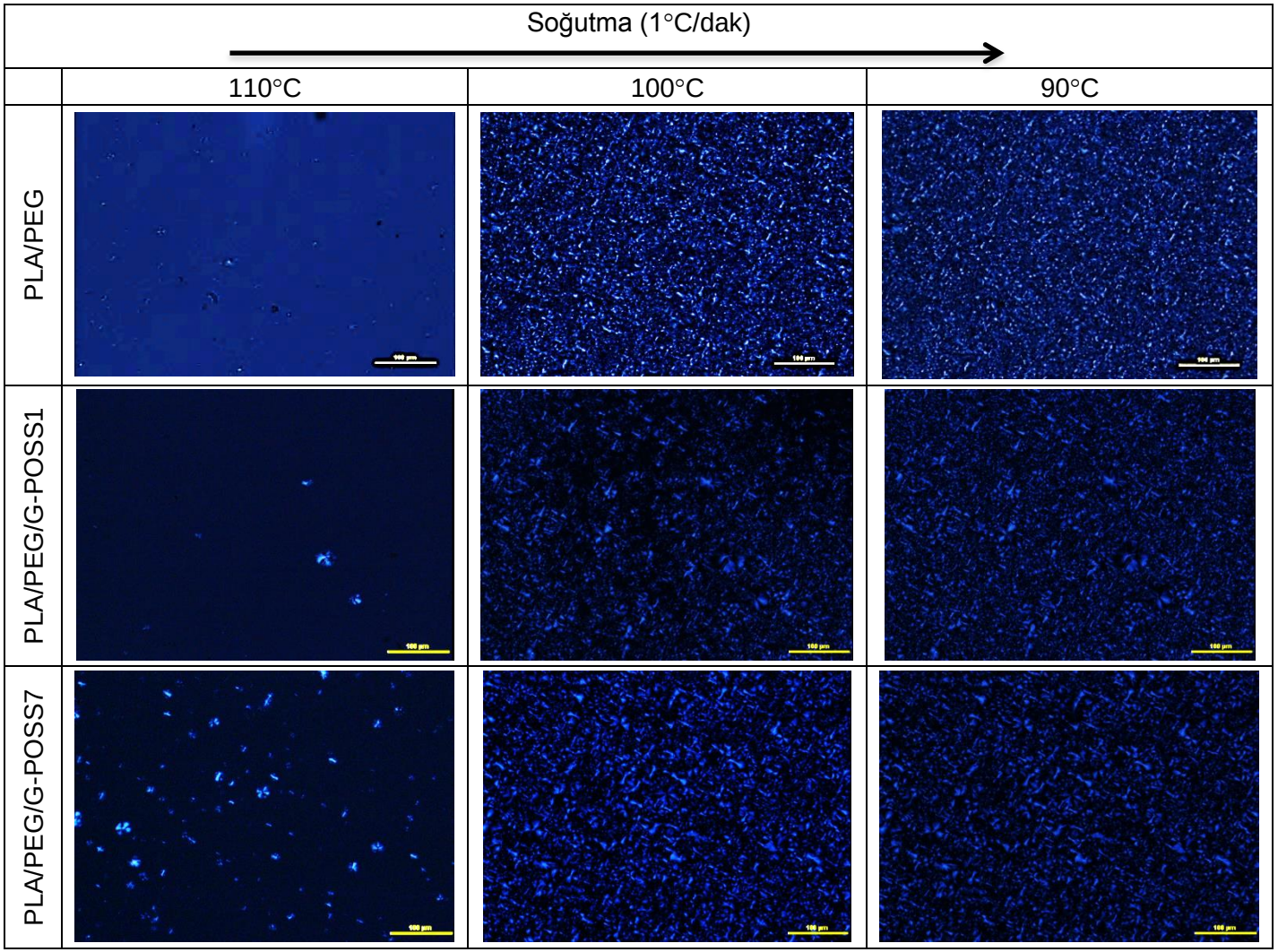
Şekil 5.121. Saf PLA, PLA/O-POSS1 ve PLA/O-POSS7 nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş POM mikrografları



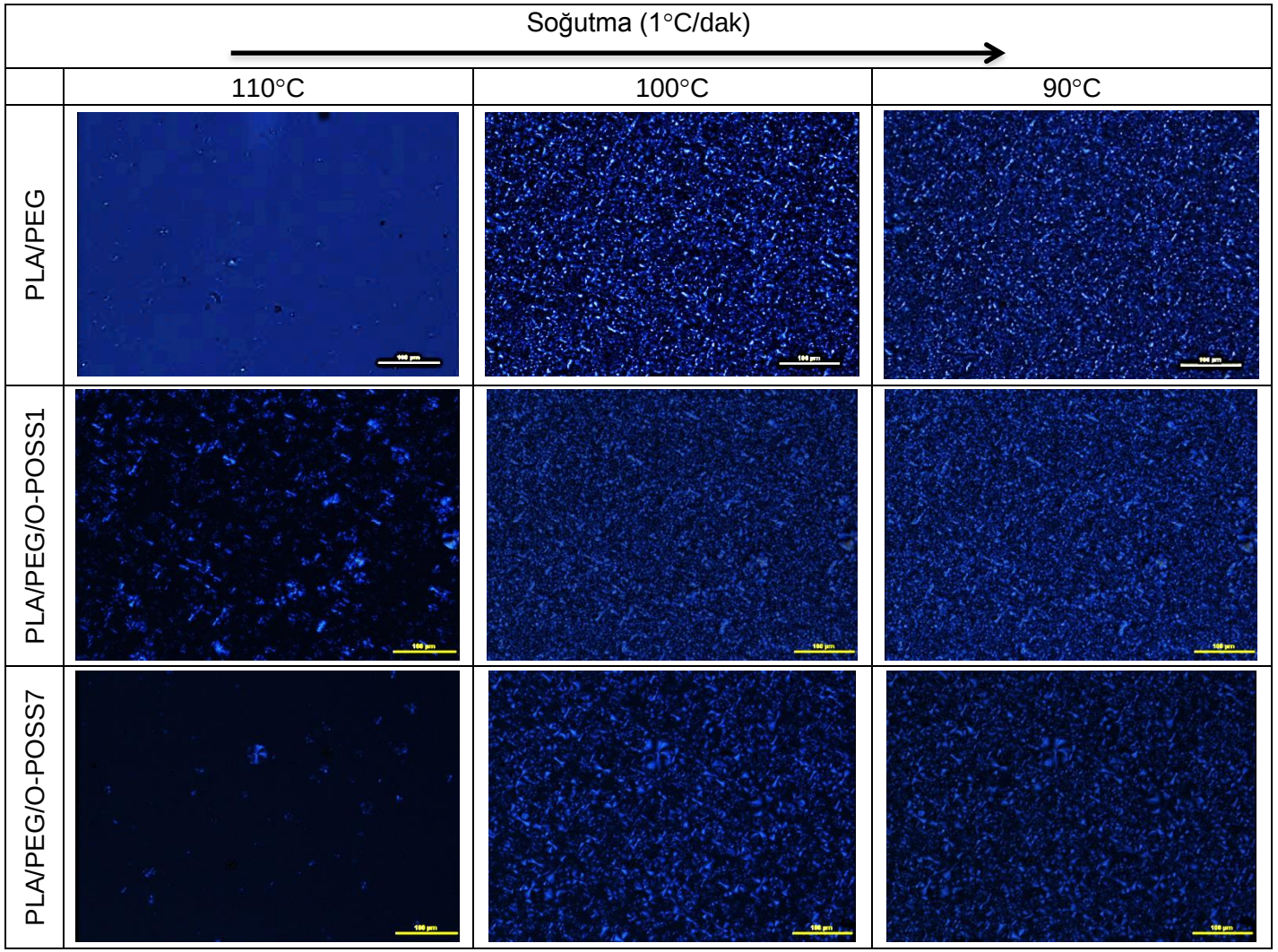
Şekil 5.122. PLA/PEG, PLA/PEG/A-POSS1 ve PLA/PEG/A-POSS7 nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş POM mikrografları



Şekil 5.123. PLA/PEG, PLA/PEG/T-POSS1 ve PLA/PEG/T-POSS7 nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş POM mikrografları



Şekil 5.124. PLA/PEG, PLA/PEG/G-POSS1 ve PLA/PEG/G-POSS7 nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş POM mikrografları



Şekil 5.125. PLA/PEG, PLA/PEG/O-POSS1 ve PLA/PEG/O-POSS7 nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş POM mikrografları

4.5. Termodinamik Yapışma İşi ve İzotermal Olmayan Kristalizasyon Kinetiği ile Ara Yüzey Etkileşimi Arasındaki İlişkinin Belirlenmesi

PLA-POSS ve PLA/PEG-POSS arayüzeyindeki kimyasal/fiziksel etkileşimleri aydınlatmak amacıyla termodinamik yapışma enerjisi yaklaşımı yaygın olarak kulanılan bir yöntemdir [279-282]. Yapışma işi olarak da adlandırılan bu yöntemde, temas halinde bulunan iki fazın (tanecik ve polimer matris) yüzey özellikleri kullanılarak, tanecik-matris arayüzeyindeki termodinamik yapışma teorik olarak belirlenir. Bu termodinamik model yapışma biliminde en sık kullanılan yöntemdir. Bu yaklaşımda ara fazda gerçekleşen atomlar arası ve moleküller arası kuvvetlerden dolayı yapışkan substrata yapışır ve her iki malzeme arasında kuvvetli bir etkileşim sağlanır [280, 283].

Metalik olmayan (i) bir malzemenin toplam yüzey enerjisinin, γ_i^{TOT}, iki kısımdan oluştuğu düşünülebilir: Liftshitz-van der Waals (LW), γ_i^{LW}, ve asit-baz bileşeni, γ_i^{AB} [279, 280, 284]. Toplam yüzey enerjisi Eşitlik (4.14)'de gösterildiği gibi bu ikisinin toplamından elde edilir;

$$\gamma_i^{TOT} = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (4.14)$$

Asit-baz terimi birbirine benzemeyen iki türün (bir Lewis asiti ve bir Lewis bazı) etkileşimine dayanan bir özelliktir. γ_i^{AB} iki bileşenden oluşur : serbest yüzey enerjisinin Lewis asidi bileşeni, γ_i^+, ve Lewis bazı bileşeni, γ_i^-. Bu ikisi birlikte serbest yüzey enerjisinin asit-baz bileşeni olan γ_i^{AB}'yi verirler;

$$\gamma_i^{AB} = 2(\gamma_i^+ \ \gamma_i^-) \quad (4.15)$$

Eğer (i) fazı sadece γ_i^+ veya γ_i^-'ye sahipse bu bileşen (i) fazının toplam yüzey serbest enerjisine katılmaz. Bununla birlikte temas eden fazın (j) zıt bileşeni ile etkileşir. γ_i^{AB}, γ_i^+ ve γ_i^- değerleri, temas açısı θ ve "Young eşitliği" kullanılarak hesaplanır [279, 280, 285];

$$(1 + \cos\theta)\gamma_i^{TOT} = 2[(\gamma_i^{LW}\gamma_j^{LW})^{1/2} + (\gamma_i^+\gamma_j^-)^{1/2} + (\gamma_i^-\gamma_j^+)^{1/2}] \quad (4.16)$$

Katı bir yüzeyin (i) LW bileşeni, katı yüzey üzerinde polar olmayan bir sıvının (j) temas açısından bulunabilir. Bu durumda $\gamma_j^{TOT} = \gamma_j^{LW}$ olur ve Eşitlik (4.16) aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$(1 + \cos\theta)\gamma_j^{TOT} = 2(\gamma_i^{LW}\gamma_j^{LW})^{1/2} \quad (4.17)$$

Sonuç olarak, katı bir yüzeyin LW bileşeni polar olmayan sıvının temas açısı belirlenerek Eşitlik (4.17)'de görüldüğü gibi hesaplanabilir.

Asidik ve bazik yüzey parametreleri (γ_L^+ ve γ_L^-) ve polar olmayan yüzey bileşeni γ_L^{LW}, katı (S) ile temas halindeki γ_L yüzey gerilimine sahip bipolar bir sıvı (L) için Eşitlik (4.18)'de ki gibidir;

$$(1 + \cos\theta_L)\gamma_L^{TOT} = 2[(\gamma_L^{LW}\gamma_S^{LW})^{1/2} + (\gamma_L^+\gamma_S^-)^{1/2} + (\gamma_L^-\gamma_S^+)^{1/2}] \quad (4.18)$$

Bu eşitlik aynı zamanda ikinici bir bipolar sıvı için de yazılabilir. Katının γ_S^- ve γ_S^+ parametreleri ve katı yüzeyinden ölçülen ölçülen θ_1 ve θ_2 açıları kullanılarak eş zamanlı iki eşitlik oluşturulur ve daha sonra bu eşitlikler γ_S^- ve γ_S^+ için eş zamanlı olarak çözülür [284].

Temas halindeki fazların, örneğin polimer matris (faz-1) ve tanecik (faz-2) için bilinen yüzey enerjisi bileşenlerinden, faz-1 ve faz-2 arasındaki yapışma işi (W_a) Eşitlik (4.19) kullanılarak dispersif bileşen (LW) ve asit/baz bileşenlerinin toplamından hesaplanabilir [285]:

$$W_a^{TOT} = W_a^{LW} + W_a^{AB}$$
$$= 2[(\gamma_1^{LW}\gamma_2^{LW})^{1/2} + (\gamma_1^+\gamma_2^-)^{1/2} + (\gamma_1^-\gamma_2^+)^{1/2}] \quad (4.19)$$

PLA-POSS ve PLA/PEG-POSS fazları arasındaki etkileşimleri belirlemek için kullanılan gösterge sıvılarına ait yüzey gerilim değerleri Tablo 4.26'da görülmektedir. Kullanılan test sıvılarından etilen glikol ve deiyonize su polar, bromonaftalin ise apolar yapıdadır.

Tablo 4.26. Gösterge sıvılarının yüzey gerilimi değerleri (mN/m) [286]

Yüzey gerilimi	Bromonaftalatin	Etilen glikol	Deiyonize su
γ_L^{TOT}	44,6	48	72,8
γ_L^{LW}	44,6	29	21,8
γ_L^{AB}	-	19	51,0
γ_L^-	-	47	25,5
γ_L^+	-	1,92	25,5

Yapılan yüzey enerjisi ölçümleri sonucunda saf PLA, PLA/PEG karışımı ve POSS türleri (sübstratlar) için elde edilen temas açısı değerleri Tablo 4.27'de görülmektedir. Bu değerler ve Denklem (4.18) kullanılarak sübstratların yüzey enerjisi komponentleri hesaplanmıştır (Bkz: Tablo 4.28 PLA, PLA/PEG ve POSS türleri için elde edilen yüzey enerjisi değerlerinden Tablo 4.29'da yapışma işi ve yapışma işi komponentleri elde edilmiştir).

Tablo 4.27. Gösterge sıvılarının PLA, PLA/PEG ve POSS'lar üzerinde ölçülen ortalama temas açıları

Sübstrat	Temas açısı (θ)		
	Bromonaftalin	Etilen glikol	Deiyonize su
PLA	16,0	55,7	73,4
PLA/PEG	20,2	114,7	87,8
A-POSS	51,0	71,7	102,2
T-POSS	45,8	73,1	99,1
G-POSS	40,0	77,9	101,6
O-POSS	44,9	77,0	112,0

Tablo 4.28'de PLA, PLA/PEG ve POSS türlerinin yüzey enerji bileşenleri verilmektedir. PLA'da dispersif komponentin sayısal değeri asit-baz komponentden büyüktür. Bu da PLA'nın genel olarak apolar, hidrofobik karakterde bir polimer olduğunu göstermektedir. Bu bulgu PLA/su temas açısıyla da (73.4°) ile de doğrulanmaktadır. PLA'nın γ_S^{AB} bileşeni incelendiğinde, bazik karakterin daha baskın olduğu gözlenmektedir. Bu durum, PLA'nın ana zincirinde bulunan ester yapısındaki elektron zengini karbonil gruplarına bağlanabilir. PLA'nın asidik karakteri ise zincir sonlarındaki karboksilik asitlerden ileri gelmektedir. Ancak bu grupların azlığı, asidik özelliğin düşük izlenmesine sebep olmaktadır. PLA içerisine %10 oranında ortalama moleküler ağırlığı 8000 g/mol PEG ilave edildiğinde, PEG'in ana zincirinde bulunan oksijenler sebebiyle bazik karakter, zincir sonu gruplardaki hidroksiller sebebiyle de asidik karakter artmaktadır. Bunun bir sonucu olarak serbest yüzey enerjisi artmaktadır.

POSS'lar incelendiğinde ise, yapılarında ortak olarak bulunan apolar izobütil grupları sebebiyle dispersif bileşenlerinin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. G-POSS hariç diğer tüm POSS türlerinde asit-baz komponenti ihmal edilecek kadar çok küçük değerler almaktadır. G-POSS'da ise yapıdaki epoksi ve -O- grupları sebebiyle asit-baz komponenti diğerlerine göre daha yüksektir.

Tablo 4.28. Örneklerin yüzey enerjisi bileşenleri

POSS türleri ve Matris malzemesi	Bazik Bileşen γ_S^- (mJ/m^2)	Asidik Bileşen γ_S^+ (mJ/m^2)	Asit-Baz Bileşeni γ_S^{AB} (mJ/m^2)	Dispersif Bileşen γ_S^{LW} (mJ/m^2)	Toplam Yüzey Enerjisi γ_S^{TOT} (mJ/m^2)
PLA	13,24	0,16	2,91	42,87	45,78
PLA/PEG	32,60	17,64	23,98	41,88	65,86
A-POSS	0,17	0,06	0,21	29,59	29,80
T-POSS	0,92	0,01	0,23	32,09	32,32
G-POSS	0,64	0,86	1,48	34,77	36,25
O-POSS	0,49	0,002	0,23	32,51	32,74

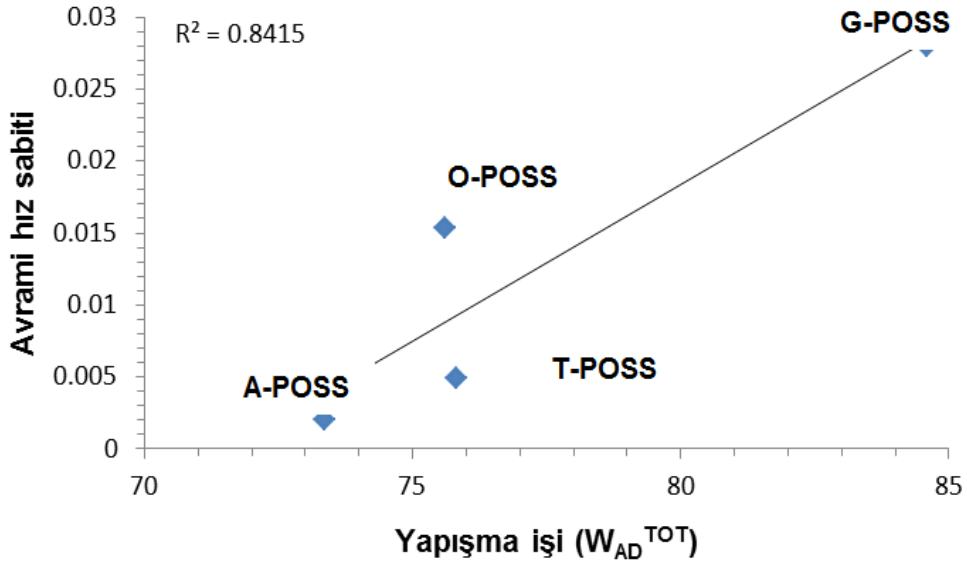
Tablo 4.29'da gösterilen PLA/POSS sisteminde arayüzeyde meydana gelen termodinamik yapışma incelendiğinde, dispersif bileşenlerden kaynaklanan yapışma işi değerlerinin hem PLA-POSS sisteminde, hem de PLA/PEG-POSS sisteminde 70-76 mJ/m^2 aralığında değiştiği görülmekteyken, asit-baz bileşenlerinde değişim 1-17 mJ/m^2 aralığındadır. Toplam yapışma işine asit-baz komponentlerinden, bir diğer değişle polar etkileşimlerden kaynaklanan W_{AD}^{AB}'nin katkısı daha fazladır. Tablo 4.29'da görüldüğü gibi PLA-POSS ve PLA/PEG-POSS sistemlerinde G-POSS'un asit-baz kompenentinin diğer POSS türleri ile kıyaslandığında çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bundan dolayı PLA/G-POSS ve PLA/PEG-G-POSS sistemlerinde diğer sistemler ile kıyaslandığında daha yüksek yapışma işi değerleri elde edilmiştir.

Tablo 4.29. Termodinamik yapışma işinin POSS türüne göre değişimi

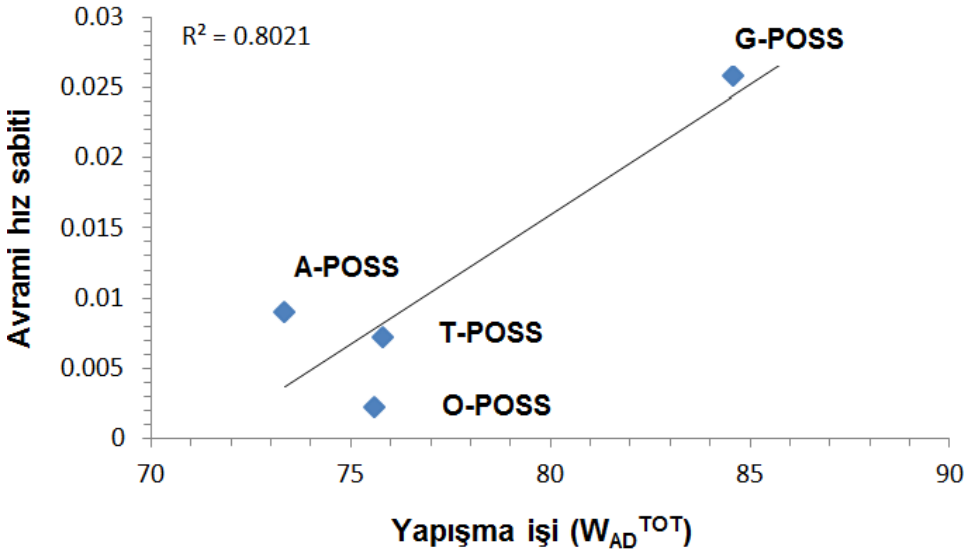
Matris - Tanecik	Dispersif Bileşen W_{AD}^{LW} (mJ/m^2)	Asit-Baz Bileşeni W_{AD}^{AB} (mJ/m^2)	Yapışma İşi (W_{AD}^{TOT}) (mJ/m^2)
PLA - A-POSS	71,22	2,14	73,36
PLA - T-POSS	74,18	1,62	75,80
PLA - G-POSS	77,21	7,38	84,59
PLA - O-POSS	74,66	0,94	75,60
PLA/PEG - A-POSS	70,40	6,30	76,70
PLA/PEG - T-POSS	72,70	10,04	82,74
PLA/PEG - G-POSS	76,32	17,30	93,62
PLA/PEG - O-POSS	73,80	6,46	80,26

Ara yüzey etkileşimleri ile kristalizasyon kinetiği arasındaki ilişkinin irdelenmesi için kristalizasyonun başladığı çekirdeklenme evresine odaklanılmıştır. Heterojen çekirdeklenme esnasında polimer zincirleri bir yabancı yüzey üzerinde ilk etapta adsorplanırlar [287]. Kristallenme hızını kontrol eden bu basamak polimer ile yabancı yüzey arasındaki fizikokimyasal etkileşimlerin seviyesinden etkilenecektir. Bu sebeple çekirdeklenme basamağı ile ilgili olan kinetik parametreler ile yapışma işi arasındaki korelasyon araştırılmıştır. Korelasyon çalışmalarında model sistem olarak %3 ve %10 POSS yükleme oranı ve 2°C/dak ve 10°C/dak soğutma hızı baz alınmıştır. Bununla birlikte PLA-POSS sistemleri için sadece 2°C/dak soğutma hızının baz alınmasının nedeni G-POSS haricinde diğer POSS taneciklerinin yüksek soğutma hızlarında PLA'nın kristallenmesine etki etmemesinden dolayıdır. Bununla birlikte, Avrami hız sabiti embriyo kristallerin oluştuğu bölgeden elde edildiği ve en çok kullanılan kinetik model olduğundan dolayı korelasyon çalışmalarında baz alınmıştır.

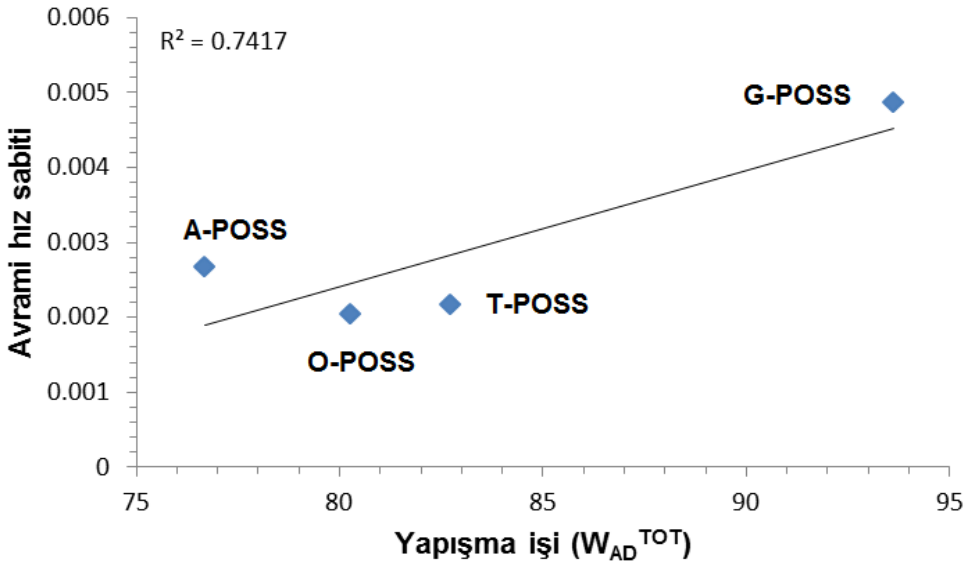
Şekil 4.126 ve Şekil 4.127'de POSS yükleme oranı ve soğutma hızına göre PLA-POSS ve PLA-PEG/POSS sistemleri için Avrami hız sabiti ile yapışma işi arasında elde edilen korelasyonlar görülmektedir. Şekil 4.126 ve Şekil 4.127'de görüldüğü gibi, 2°C/dak soğutma hızı ile soğutulmuş ve %3 ve %10 POSS içeren PLA-POSS sistemlerinde arayüzey etkileşiminin artmasıyla birlikte Avrami hız sabitinin de arttığı görülmektedir. Bununla birlikte POSS yükleme oranının artmasıyla da korelasyondan sapma olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 4.126 ve Şekil 4.127).



Şekil 4.126. %3 POSS içeren PLA-POSS sistemleri için Avrami kristalizasyon hız sabiti ve yapışma işi arasındaki korelasyon (soğutma hızı: 2°C/dak)



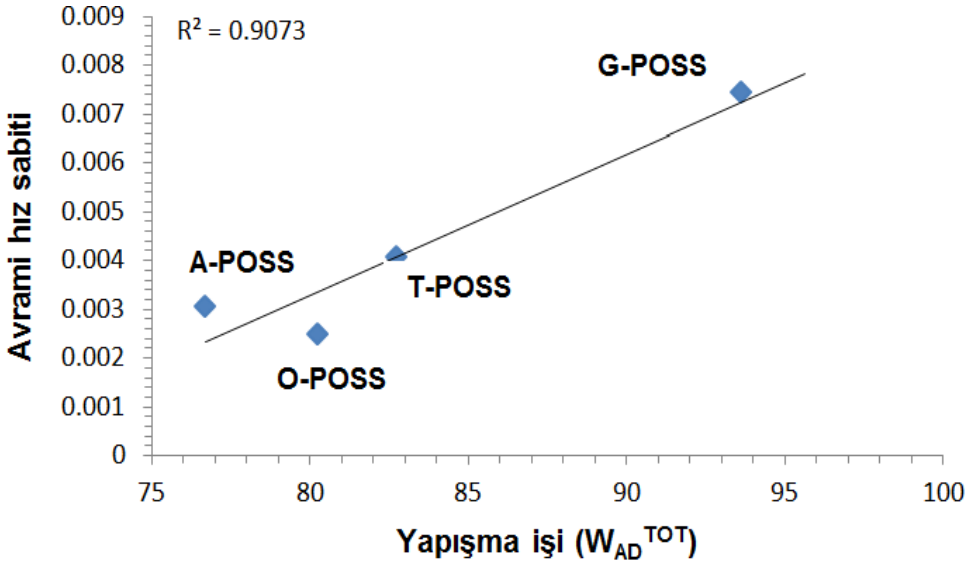
Şekil 4.127. %10 POSS içeren PLA-POSS sistemleri için Avrami kristalizasyon hız sabiti ve yapışma işi arasındaki korelasyon (soğutma hızı: 2°C/dak)



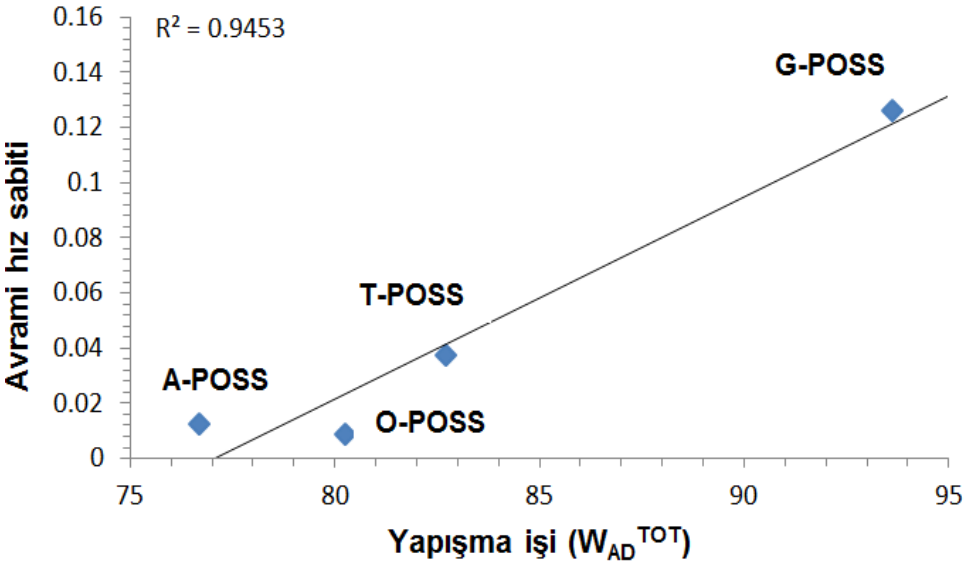
Şekil 4.128. %3 POSS içeren PLA/PEG-POSS sistemleri için Avrami kristalizasyon hız sabiti ve yapışma işi arasındaki korelasyon (soğutma hızı: 2°C/dak)

PLA/PEG-POSS sistemi incelendiğinde de PLA-POSS sistemine benzer sonuçlar görülmektedir. Termodinamik yapışmanın artması sonucu kristalizasyon hızının bir göstergesi olan Avrami hız sabiti de artmaktadır (Şekil 4.128).

Ayrıca POSS yükleme oranı %3'den %10'a (Şekil 4.129) ve soğutma hızı da 2°C/dak'dan 10°C/dak'ya artırıldığında da (Şekil 4.130) arayüzey etkileşimi ve Avrami kinetik hız sabiti arasındaki korelasyonun değişmediği görülmektedir. Tüm bu sonuçlar PLA-POSS ve PLA/PEG-POSS sistemlerinde termodinamik yapışma ve Avrami kinetik modeli arasında lineer bir etkileşim olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.129. %10 POSS içeren PLA/PEG-POSS sistemleri için Avrami kristalizasyon hız sabiti ve yapışma işi arasındaki korelasyon (soğutma hızı: 2°C/dak)



Şekil 4.130. %10 POSS içeren PLA/PEG-POSS sistemleri için Avrami kristalizasyon hız sabiti ve yapışma işi arasındaki korelasyon (soğutma hızı: 10°C/dak)

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Doktora tez çalışması kapsamında PLA, PLA/POSS, PLA/PEG ve PLA/PEG/POSS nanokompozitleri hazırlanmıştır. Çalışmada 3 farklı fonksiyonel grup içeren POSS türü; aminoizopropil-POSS (A-POSS), trisilanolizobütil-POSS (T-POSS), glisidilizobütil-POSS (G-POSS) ve reaktif grup içermeyen bir POSS türü, oktaizobütül-POSS (O-POSS) 4 farklı yükleme oranında (%1, 3, 7 ve 10) kullanılmıştır. Bu çalışma ile farklı molekül ağırlığında (400g/mol, 8000g/mol ve 35000g/mol) PEG'ler ve PEG-POSS ile plastikleştirilmiş PLA karışımlarının kısa (üretimden hemen sonra, üretimden 3 saat ve 1 gün sonra) ve uzun dönem (üretimden 4 ay, 1 yıl ve 2 yıl sonra) ısıl ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Bununla birlikte, POSS türlerinin ve yükleme oranlarının PLA ve PLA/PEG nanokompozitlerinin fiziksel, kimyasal ve kristalizayon davranışına olan etkisinin araştırılmasının yanında harmanlama süreç koşullarının da etkileri (alıkonma süresi ve karıştırma hızı) bir parametre olarak incelenmiştir. Harmanlama süreç koşulları olarak 3 ve 5 dakika alıkonma süresi ve 100 ve 200 rpm vida hızı temel alınmıştır. PLA/POSS ve PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin;

- Eriyik viskoziteleri harmanlama esnasında zamana karşı kaydedilen dikey kuvvet ölçümleri ile,
- Mekanik özellikleri çekme ve Izod darbe testleriyle,
- Termomekanik özellikleri DMA ile,
- Isıl özellikleri, ısıl geçişler ve %-kristalinite değerleri TGA ve DSC ile,
- İç yapı ve fiziksel özellikler arasındaki ilişkiler TEM ve SEM analizleri ile,
- PLA/POSS arasındaki kimyasal etkileşimler FTIR ile,
- POSS moleküllerinin PLA'nın bozunması üzerine etkileri ise enzimatik bozunma testleri ile belirlenmiştir.

Daha sonra, elde edilen test sonuçlarına göre hazırlanan tüm nanokompozit malzemeler için en iyi süreç koşulları belirlenmiştir. En iyi süreç koşulları belirlendikten sonra, en iyi süreç koşullarında üretilen PLA/POSS ve PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Avrami, Ozawa, birleştirilmiş Avrami ve Ozawa, Kissinger, Takhor ve Dobreva ve Gutzow modelleri baz alınmıştır.

Ayrıca, izotermal olmayan kinetik çalışmalarının yanısıra eriyikten izotermal olmayan kristalizasyon morfolojisi sıcak tablalı polarize optik mikroskop ile gözlenmiştir. Bu çalışmalara ilaveten PLA-POSS ve PLA/PEG-POSS sistemleri için termodinamik yapışma işi belirlendikten sonra ara yüzey etkileşimi ile kinetik çalışmalar arasında korelasyonlar belirlenmiştir.

Çalışmanın öne çıkan sonuçları aşağıda maddelenmektedir:

1- Kısa ve uzun dönem ısıl ve mekanik analiz sonuçları kullanılan PEG'lerin ve PEG-POSS'un PLA'nın camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğünü, kristalizasyon hızını artırdığını göstermiştir. Plastikleştirme etkinliği en fazla olan plastikleştiricinin PEG-400 olduğu görülmüştür.
2- Bununla birlikte üretimden 4 ay, 1 yıl ve 2 yıl sonra gerçekleştirilen testler sonrasında genel olarak plastikleştiricilerin yüksek yükleme oranlarında PLA yüzeyine göç ettikleri tespit edilmiştir. Ancak PEG-8000'nin düşük yükleme oranlarında (%5 ve %10) polimer yüzeyine göçünün çok az düzeyde olduğu tespit edilmiştir.
3- Genel olarak tüm harmanlama süreç koşullarında PLA ve PLA/PEG matrisinde POSS moleküllerinin bir plastikleştirici gibi davranarak eriyik viskozite değerlerinde azalmalara neden olduğu tespit edilmiştir.
4- Çalışmalar 100 rpm vida hızında hazırlanan nanokompozitlerin 200 rpm vida hızı işleme koşulunda hazırlananlara kıyasla daha üstün mekanik özellikler sergilediğini göstermiştir. Örneğin, 100 rpm vida hızında her iki karıştırma süresinde de (3 ve 5 dakika) elde edilen PLA/PEG nanokompozitlerinde PLA'nın darbe dayanımı POSS moleküllerinin kullanımı ile önemli derecede artış gösterirken, benzer bir sonuç 200 rpm harmanlama süreç koşulunda gözlenmemiştir. Bununla birlikte, PLA/PEG/POSS ve PLA/POSS nanokompozitlerinde 100 rpm harmanlama süreç koşullarında özellikle POSS parçacıklarının düşük yükleme oranlarında PLA'nın modül değerlerinde önemli azalmalar olmadan tokluk değerlerinde artışlar olduğu tespit edilmiştir. PLA'nın farklı endüstriyel alanlarda kullanılabilmesi için gerekli olan peklik/tokluk dengesinin sağlandığı görülmüştür. Genel olarak, PLA'nın farklı endüstriyel uygulamalarda kullanılabilmesi için gerekli olan peklik/tokluk dengesinin 100 rpm karıştırma hızında POSS türlerinin ilavesi ile sağlandığı tespit edilmiştir.
5- DMA analiz sonuçları, %1 A-POSS içeren PLA nanokompozitlerinin depo modül değerlerinin saf PLA'dan daha yüksek olduğunu ancak PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinde ise depo modül değerlerinin saf PLA'dan düşük olduğunu göstermiştir.

6- SEM ve TEM analizlerinden, düşük yükleme oranlarında POSS moleküllerinin PLA ve PLA/PEG matrisi içinde homojen bir şekilde ve nano seviyede dağıldıkları tespit edilmiştir.

7- PLA ve POSS türleri arasında ise fiziksel bir etkileşim olduğu FTIR analiz sonuçlarından elde edilmiştir.

8- DSC analiz sonuçlarından, PLA/PEG/POSS nanokompozitlerinde tüm proses koşullarında POSS türlerinin bir çekirdeklenme ajanı gibi davranarak PLA'nın soğuk kristalizasyon sıcaklığını düşürdüğü, %-kristaliniteyi artırdığı ve kristalizasyon hızını artırdıkları tespit edilmiştir. PLA/POSS nanokompozitlerinde ise bu etkinlik çok belirgin değildir. Bununla birlikte, POSS moleküllerinin PLA/PEG ve PLA nanokompozitlerinin ısıl kararlılığını artırdığı belirlenmiştir.

9- Şeçilen PLA/PEG/POSS ve PLA/POSS nanokompozitlerinin enzimatik bozunma davranışları incelendiğinde, PEG ve POSS ilavesi ile birlikte saf PLA'nın enzimatik bozunma hızının arttığı gözlenmiştir.

10- Avrami temelli kinetik analizlerinden, hazırlanan nanokompozitler için genel olarak oluşan çekirdeklerin kristallenmenin başladığı andan itibaren küresel olarak ya da tabakalı yapıya benzer bir şekilde büyüdükleri elde edilmiştir.

11- PLA/POSS nanokompozitleri için POSS türüne, yükleme oranına ve soğutma hızına göre Ozawa modelinin geçerli olduğu bununla birlikte plastikleştirilmiş PLA ve POSS içeren plastikleştirilmiş PLA nanokompoztileri için Ozawa temelli izotermal olmayan kristalizasyon modelinin uygun olmadığı tespit edilmiştir.

12- Birleştirilmiş Avrami ve Ozawa modeli sonuçlarının hem kristalizasyon yarılanma süresi hem de Avrami analizleri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Tüm POSS parçacıklarının PLA ve PLA/PEG nanokompozitlerinin kristalizasyon hızını arttığı yapılan analizlerden tespit edilmiştir.

13- Dobreva ve Gutzow modelinden POSS parçacıklarının hem plastikleştirilmiş hem de plastikleştirilmemiş PLA nanokompozitleri için bir çekirdeklenme ajanı gibi davrandıkları ve Kissinger ve Takhor yöntemlerinden ise POSS ilavesi ile birlikte PLA için aktivasyon enerjisinin azaldığı tespit edilmiştir.

14- POM analiz sonuçları da POSS parçacıklarının bir çekirdeklenme ajanı gibi davrandığını ve tabakalı veya küresel yapıda kristallerin oluştuğunu göstermiştir.

15- PLA-POSS ve PLA/PEG-POSS sistemleri için gerçekleştirilen termodinamik yapışma işi analizlerinden tüm POSS türleri içinde G-POSS içeren sistemlerde en yüksek yapışma işi değerleri elde edilmiştir.

Avrami hız sabiti ile yapışma işi arasındaki korelasyon incelendiğinde ise yapışma işinin artmasıyla birlikte Avrami kristalizasyon hız sabitinin ya da bir başka ifadeyle kristalizasyon hızının da arttığı tespit edilmiştir.

Bu çalışma süresince elde edinilen deneyim ve birikim sayesinde ileride PLA ile ilgili çalışma yapacak olan araştırmacılara aşağıdaki öneriler yapılmaktadır:

i. PLA nispeten yüksek T_g'si ve kırılgan yapısı sebebiyle çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılabilsin diye plastikleştirilmektedir. PLA'nın plastikleştirilmesinde literatürde çok çeşitli plastifiyanların kullanıldığı görülmektedir. Bunlar arasında gerek PLA ile yüksek uyumu ve gerekse de biyobozunur karakteri sebebiyle PEG öne çıkmaktadır. PLA, PEG ile plastikleştirilecek ise en önemli faktör seçilecek olan PEG'in molekül ağırlığıdır. Eğer hedeflenen uygulama üretim sonrasında hızlı tüketilecek bir ürünün ambalajı niteliğinde ise yüksek plastikleştirme gücü ve bu sebeple nispeten daha az kullanılacağı için PEG-400 gibi düşük moleküler ağırlıklı PEG'ler olabilir. Ancak, eğer hedeflenen uygulama uzun süreli kullanım gerektiren bir amaca yönelik ise bu durumda nispeten daha yüksek moleküler ağırlıklı PEG türleri (PEG-1000, PEG-8000 gibi) kullanılarak plastikleştirici göçü sebebiyle zamanla karşılaşılacak özelliklerin kötüleşmesi problemi yavaşlatılabilir.

ii. PEG'in kimyasal ve fiziksel olarak PLA matris içine çapalanması (anchoring) yoluyla da plastikleştirici göçü belirli oranda engellenebilir.

iii. PLA'nın plastikleştirilmesinde kullanılabilecek olan PEG-POSS'un farklı PEG uzunluklarında incelenmesi yerinde olacaktır. Bu durumda PEG-POSS'un plastikleştirme etkinliği artırılabileceği gibi, daha büyük bir yapıya PEG aşılanması sonucu PEG'in polimer yüzeyine göçünün önüne geçilmesi sağlanılabilir.

iv. PLA ve plastikleştirilmiş PLA'nın peklik-tokluk dengesi için PLA ile uyumlu POSS türleri kullanılabilir. POSS türleri seçilirken PLA'nın zincir sonunda bulunan –OH ve –COOH grupları ile kovalent veya H bağı yapabilecek türlerin seçilmesine dikkat edilmelidir. Ancak buradaki önemli bir engel POSS'ların nispeten yüksek olan fiyatıdır. Bu durum ise POSS'ların endüstriyel ölçekte kullanılması ile bertaraf edilebilir.

v. PLA ile düşük oranda POSS kullanılarak PLA'nın biyobozunma hızı artırılabilir. POSS türü, POSS oranı ve biyobozunma hızı arasındaki ilişki detaylıca, sistematik olarak incelenebilir.

vi. PLA'nın kristallendirilmesi için PLA ile çok daha uyumlu POSS türleri kullanılabilir. POSS'ların daha düşük yükleme oranlarının (örneğin %0,5) PLA'nın kristalizasyon kinetiğine etkisi incelenebilir.

vii. Heterojen çekirdeklenme davranışı ile arayüzey etkileşimleri arasındaki ilişki uyumlu ve uyumlu olmayan POSS türleri seçilerek sistematik bir şekilde, kontrol deneyleri yapılarak detaylıca çalışılabilir.

viii. PLA'nın POSS varlığında kristalizasyon hızına PLA'nın zincir yapısının (lineer veya dallanmış zincir yapısı), molekül ağırlığının ve D-laktid ve L-laktid enantiyomerlerinin oranının etkisi sistematik olarak incelenebilir.

KAYNAKLAR

[1] Sorrentino A., Gorrosi G., Vittoria V., Potantial perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications, *Trends in Food Sci. Technol.*, 2007, **18**, 84-95.

[2] Ikada Y., Tsuji H., Biodegradable polyesters for medical and ecological applications, *Macromol. Rapid Comm.*, 2000, **21**, 117–132.

[3] Auras R., Harte B., Selke S., An overview of polylactides as packaging materials, *Macromol Biosci.*, 2004, **4**, 835–864.

[4] Xiao L., Wang B., Yang G., Gauthier M., Poly(lactic acid)-based biomaterials: Synthesis, modification and applications, Editors: Ghista D. N., *Biomedical science, engineering and technology*, 1st ed., InTech, Rijeka, 247-282, 2012.

[5] Meinander K., Niemi M., Hakola J. S., Selin J. F., Polylactides-degradable polymers for fibers and films, *Macromol. Symp.*, 1997, **123**, 147-153.

[6] Pillin I., Montrelay N., Grohens Y., Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor, *Polymer*, 2006, **47**, 4676-4682.

[7] Grijpma D. W., Van Hofslot R. D. A., Super H., Nijenhus A. J., Pennings A. J., Rubber toughening of poly (lactide) by blending and block copolymerization, *Polym. Eng. Sci.*, 1994, **34**,1674-1684.

[8] Marega C., Marigo A., Di Noto V., Zannetti R., Martorana A., Paganetto G., Structure and crystallization kinetics of poly(L-lactic acid), *Macromol Chem. Phys.*, 1992, **193**, 1599-1606.

[9] Hoogsteen W., Postema A. R., Pennings A. J., Ten Brinke G., Zugenmaier P., Crystal structure, conformation and morphology of solution-spun poly(L-lactide) fibers, *Macromolecules*, 1990, **23**, 634-642.

[10] Turan D., Sirin H., Ozkoc G., Effects of POSS particles on the mechanical, thermal, and morphological properties of PLA and plasticised PLA, *J. Appl. Polym Sci.*, 2011, **121**, 1067-1075.

[11] Hu Y., Hu Y. S., Topolkaraev V., Hiltner A., Baer E., Crystallization and phase seperation in blends of high stereoregular poly(lactide) with poly(ethylene glycol), *Polymer*, 2003, **44**, 5681-5689.

[12] Hu Y., Rogunova M., Topolkaraev V., Hiltner A., Baer E., Aging of poly(lactide)/poly(ethylene glycol) blends. Part 1. Poly(lactide) with low stereoregularity, *Polymer*, 2003, **44**, 5701-5710.

[13] Martin N. O., Averous L., Poly(lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, *Polymer*, 2011, **42**, 6209-6219.

[14] Jacobsen S., Fritz H. G., Plasticizing polylactide-The effect of different plasticizers on the mechanical properties, *Polym. Eng. Sci.,* 1999, **39**, 1303-1310.

[15] Hu Y., Hu Y. S., Topolkaraev V., Hiltner A., Baer E., Aging of poly(lactide)/poly(ethylene glycol) blends. Part 2. Poly(lactide) with low stereoregularity, *Polymer*, 2003, **44**, 5711-5720.

[16] Baiardo M., Frisoni G., Scandalo M., Rimelen M., Lips D., Ruffieux K., Wintermantel E., Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactic acid), *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **90**, 1731-1738.

[17] Jacobsen S., Fritz H. G., Filling of poly(lactic acid) with native starch, *Polym. Eng. Sci.,* 1996, **36**, 2799-2804.

[18] Younes H., Cohn D., Phase seperation in poly (ethylene glycol)/poly(lactic acid) blends, *Eur. Polym. J.*, 1998, **24**, 765-773.

[19] Ljungberg N., Wesslen B., Tributyl citrate oligomers as plasticizers for poly(lactic acid): Thermo-mechanical film properties and aging, *Polymer*, 2003, **4**4, 7679-7688.

[20] Ljungberg N., Wesslen B., The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly(lactic acid), *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, **86**, 1227-1234.

[21] Ke T., Sun X. S., Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid)/starch/methylenediphenyl diisocyanate blending with triethyl citrate, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **88**, 2947-2955.

[22] Ljungberg N., Andersson T., Wesslen B., Film extrusion and film weldability of poly(lactic acid) plasticized with triacetine and tributyl citrate, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **88**, 3239-3247.

[23] Ozkoc G., Kemaloglu S., Morphology, Biodegradability, Mechanical, and Thermal Properties of Nanocomposite Films Based on PLA and Plasticized PLA, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **114**, 2481–2487.

[24] Struik L., *Physical aging in amorphous polymers and other materials*, 1st ed., Elsevier Scientific Publication, New York, 1978.

[25] McGonigle E. A., Daly J. H., Jenkins S. D., Liggat J. J., Pethrick R. A., Influence of physical aging on the molecular motion and structural relaxation in poly(ethylene terephtalate) and related polyesters, *Macromol*, 2000, **33**, 480-489.

[26] Martinez-Vega J. J., Trumel H., Gacougnolle J. L., Plastic deformation and physical aging in PMMA, *Polyme*r, 2002, **43**, 4979-4987.

[27] Garlotta D., A literature review of poly(lactic acid), *J. Polym. Environ.*, 2001, **9**, 63-84.

[28] Hartmann M. H., High molecular weight polylactic acid polymers, Editörler: Kaplan D. L., *Biopolymers from renewable resources*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 367-411, 1998.

[29] Jamshidi K., Hyon S. H., Ikada Y., Thermal characterization of polylactides, *Polymer*, 1988, **29,** 2229-2234.

[30] Spinu M., Jackson C., Keating M. Y., Gardner K. H., Material design in poly(lactic acid) system: Block copolymers, star homo- and copolymers, and stereocomplexes, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, 1996, **A33**, 1497-1530.

[31] Sinclair R. G., The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, 1996, **A33**, 585-597.

[32] Pardos Marketing, Market overview: Multilayer films, *Rapra International Conference*, Brussels, Belgium, 8-9 Kasım 2005.

[33] Benninga H., *A history of lactic acid making*, 1st ed., Kluver Academic Publishers, London, 1990.

[34] Datta R., Tsai S., Bonsignore P., Moon S., Frank J. R., Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives, *FEMS Microbiol. Rev.*, 1995, **16**, 221-231.

[35] Kharas G. B., Sanchez-Riera F., Severson D. K., Polymers of lactic acid, Editors: Mobley D. P., *Plastic from microbes*, 2st ed., Hanser Gardner Publications, Munich, 93-137, 1994.

[36] Enomoto K., Ajioka M., Yamaguchi A., Polyhydroxycarboxylic acid and preparation process thereof, *U.S. Patent*, 5310865A, 1994.

[37] Kashima T., Kameoka T., Higuchi C., Ajioka M., Yamaguchi A., Aliphatic polyester and preparation process thereof, *U.S. Patent*, 5428126A, 1995.

[38] Ichikawa F., Kobayashi M., Ohta M., Yoshida Y., Obuchi S., Itoh H., Process for preparing polyhydroxycarboxylic acid, *U.S. Patent*, 5440008A, 1995.

[39] Ohta M., Yoshida Y., Obuchi S., Dehydrating polycondensation of lactic acid, *U.S. Patent*, 5444143A, 1995.

[40] Lunt J., Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acidpolymers, *Polym. Degrad. Stabil.*, 1998, **59**, 145-152.

[41] Buchholz B., Process for preparing polyesters based on hydroxycarboxylic acids, *U.S. Patent*, 5302694A, 1994.

[42] Cotarca L, Delogu P., Nardelli A., Sunjic V., Bis(trichloromethyl) carbonate in organic synthesis, *Synthesis*, 1996, **5**, 553-576.

[43] Seppala J., Selin J. F., Su T., Method for producing lactic acid based polyurethane, *U.S. Patent*, 5380813A, 1995.

[44] Harkonen M., Hiltunen K., Malin M., Seppala V., Properties and polymerization of biodegradable thermoplastic poly(ester-urethane), *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, 1995, **A32**, 857-862.

[45] Bonsignore P. V., Production of high molecular weight polylactic acid, *U.S. Patent*, 5470944A, 1995.

[46] Spinu M., L-D polylactide copolymers with controlled morphology, *U.S. Patent*, 5270400A, 1993.

[47] Ibay A. C., Tenney L. P., Polymers from hydroxyl acids and polycarboxylic acids, *U.S. Patent*, 5206341A, 1993.

[48] Inata H,. Matsumura S., Chain extenders for polyesters. I. Addition-type chain extenders reactive with carboxyl end groups of polyesters, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, **30**, 3325-3337.

[49] Aharoni S. M., Largman T., Process for preparing graft and block copolymers, *U.S. Patent*, 4417031A, 1983.

[50] Aharoni S. M., Masilamani D., Process for preparing extended chain polyesters and block or graft copolyesters, *U.S. Patent*, 4568720A, 1986.

[51] Aharoni S. M., Forbes C. E., Hammond W. B., Hindenlag D. M., Mares F., O'Brien K., Sedgwick R. D., High temperature reactions of hydroxyl and carboxyl PET chain end groups in the presence of aromatic phosphite, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1986, **24**, 1281-1296.

[52] Gogolewski S., Pennings A. J., Biodegradable materials of polylactides, 4. Porous biomedical materials based on mixtures of polylactides and polyurethanes, *Die Makromol. Chem. Rapid Comm.*, 1982, **3**, 839-845.

[53] Ajioka M., Enomoto K., Suzuki K., Yamaguchi A., The basic properties of poly(lactic acid) produced by the direct condensation polymerization of lactic acid, *J. Environ. Polym. Degrad.*, 1995, **3**, 225-234.

[54] Ajioka M., Enomoto K., Suzuki K., Yamaguchi A., Basic properties of polylactic acid produced by the direct condensation polymerization of lactic acid, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, **68**, 2125-2131.

[55] Suizu H., Tagaki M., A., Yamaguchi A., Ajioka M., Purification process of aliphatic polyester, *U.S. Patent*, 5496923A, 1996.

[56] Carothers W., H., Dorough G., L., Van Natta F., J., Studies of polymerization and ring formation. X. The reversible polymerization of six-membered cyclic esters, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 761-772.

[57] Lowe C., E., Preparation of high molecular weight polyhydroxyacetic ester, *U.S. Patent*, 2668162A, 1954.

[58] Nampoothiri K., M., Nair N., R., John R., P., An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresource Technol.*, 2010, **101**, 8493-8501.

[59] Kricheldorf H., R., Kreiser I., Polylactones, 11. Cationic copolymerization of glycolide with L,L-dilactide, *Die Makromol. Chem.*, 1987, **188**, 1861-1873.

[60] Kricheldorf H., R.,Sumbel M., Polylactones-18. Polymerization of L,L-lactide with Sn(II) and Sn(IV) halogenides, *Eur. Polym. J.*, 1989, **25**, 585-591.

[61] Dittrich V.,W., Schulz R., C., Kinetik und mechanismus der ringöffnenden polymerization von L(-)-lactid, *Makromol. Mater. Eng.*, 1971, **15**, 109-126.

[62] Kricheldorf H., R., Dunsing R., Polylactones, 8. Mechanism of the cationic polymerization of L,L-dilactide, *Die Makromol. Chem.*, 1986, **187**, 1611-1625.

[63] Kamber N., E., Jeong W., Waymouth R., M., Organocatalytic ring-opening polymerization, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 5813-5840.

[64] Jedlinski Z., Walach W., Kurcok P., Adamus G., Polymerization of lactones, 12. Polymerization of L-dilactide and L,D-dilactide in the presence of potassium methoxide, *Die Makromol. Chem.*, 1991, **192**, 2051-2057.

[65] Kurcok P., Matuszowicz Z., Jedlinski Z., Kricheldorf H., R., Dubois P., Jerome R., Substituent effect in anionic polymerization of β-lactones initiated by alkali metal alkoxides, *Macromol. Rapid Comm.*, 1995, **1**6, 513-519.

[66] Kricheldorf H., R., Kreiser-Saunders I., Polylactones, 19. Anionic polymerization of L-lactide in solution, *Die Makromol. Chem.*, 1990, **191**, 1057-1066.

[67] Kricheldorf H., R., Boettcher C., Polylactones, 25. Polymerizations of racemic-and meso-D,L-lactide with zinc, lead, antimony, and bismuth salts-stereochemical aspects, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, 1993, **A30**, 441-448.

[68] Kricheldorf H., R., Serra A., Polylactones, 6. Influence of various metal salts on the optical purity of poly(L-lactide), *Polym. Bull.*, 1985, **14**, 497-502.

[69] Kleine J., Kleine H., Über hochmolekulare, insbesondere optisch active polyester der milchsaure, ein beitrag zur stereochemie makromolekularer verbindungen, *Die Makromol. Chem.*, 1959, **30**, 23-38.

[70] Kricheldorf H., R., Boettcher C., Polylactones, 27. Anionic polymerization of L-lactide. Variation of endgroups and synthesis of block copolymers with poly(ethylene oxide), *Die Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1993, **73**, 47-64.

[71] Dunsing R., Kricheldorf H., R., Polylactones, 5. Polymerization of L,L-Lactide by means of magnesium salts, *Polym. Bull.*, 1985, **14**, 491-495.

[72] Kricheldorf H., R., Kreiser-Saunders I., Scharnagl N., Anionic and pseudoanionic polymerization of lactones-a comparison, *Die Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1990, **32**, 285-298.

[73] Dahlmann J., Rafler G., Fechner K., Mehlis B., Synthesis and properties of biodegradable aliphatic polyesters, *Brit. Polym. J.*, 1990, **23**, 235-240.

[74] Lim L. T., Auras R., Rubino M., Processing technologies for poly(lactic acid), *Prog. Polym. Sci.*, 2008, **33**, 820-852.

[75] Henton D. E., Gruber P., Lunt J., Randall J., Polylactic acid technology, Editors: Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T., *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*, 1st ed., Taylor and Francis, Boca Raton, 527-577, 2005.

[76] Dorgan J., R., Jansen J., Clayton M., P., Melt rheology of variable L-content poly(lactic acid), *J. Rheology*, 2005, **49**, 607-619.

[77] Celli A., Scandola M., Thermal properties and physical ageing of poly(L-lactic acid), *Polymer*, 1992, **33**, 2699-2703.

[78] Cai H., Dave V., Gross R. A., McCarthy P., Effects of physical aging, crystallinity, and orientation on the enzymatic degradation of poly(lactic acid), *J. Polym. Sci.*, 1996, **B34**, 2701-2708.

[79] Bigg D., M., Effect of copolymer ratio on the crystallinity and properties of polylacitc acid copolymers, *J. Eng. Appl. Sci.*, 1996, **2**, 2028-2039.

[80] Sarasua J. R., Arraiza A. L., Balerdi P., Maiza I., Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends, *Polym. Eng. Sci.,* 2005, **45**, 745-753.

[81] Pyda M., Bopp R. C., Wunderlich B., Heat capacity of poly(lactic acid), *The J. Chem. Thermodyn.*, 2004, **36**, 731-742.

[82] Kolstad J. J., Crystallization kinetics of poly(L-lactide-co-meso-lactide), *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, **62**, 1079-1091.

[83] Drumright R. E., Gruber P. R., Henton D., E., Polylactic acid technology, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 1841-1846.

[84] Ou X., Cakmak M., X-ray studies of structural development during sequential and simultaneous biaxial of polylactic acid film, *ANTEC*, Nashville, A.B.D, 4-8 Mayıs 2003.

[85] Lee J. K., Lee K. H., Jin B. S., Structural development and biodegradability of uniaxially stretched poly(L-lactide), *Eur. Polym. J.*, 2001, **37**, 907-914.

[86] Yong X., Songmin S., Jian H., Sinchi W., Two-stage crystallization kinetics equation and nonisothermal crystallization analyses for PTEG and filled PTEG, *J. Mater. Sci.*, 2011, **46**, 4085-4091.

[87] Avrami M., Granulation, Phase change, and microstructure kinetics of phase change. III, *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 177-185.

[88] Maldelkern L., Quinn F. A., Flory P. I., Crystallization kinetics in high polymers, *J. Appl. Phys.*, 1954, **25**, 830-839.

[89] Verhoyen O., Dupret F., Legras R., Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of polyethylene terephthalate: Mathematical modelling and experimental measurements, *Polym. Eng. Sci.,* 1998, **38**, 1594-1610.

[90] Jeziorny A., Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c., *Polymer*, 1978, **19**, 1142-1144.

[91] Ozawa T., Kinetics of non-isothermal crystallization, *Polymer*, 1971, **12**, 150-158.

[92] Liu T., Mo Z., Wang S., Zhang H., Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone), *Polym. Eng. Sci.,* 1997, **37**, 568-575.

[93] Di Lorenzo M. L., Silvestre C., Non-isothermal crystallization of polymers, *Prog. Polym. Sci.*, 1999, **24**, 917-950.

[94] Cooper-White J. J., Mackay M. E., Rheological properties of poly(lactides). Effect of molecular weight and temperature on the viscoelasticity of poly(L-lactic acid). *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 1999, **37**, 1803-1814.

[95] Fang Q., Hanna M. A., Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers, *Ind. Crop. Prod.*, 1999, **10**, 47-53.

[96] Dorgan J. R., Lehermeier H. J., Mang M., Thermal and rheological properties of commercial grade poly(lactic acid)s, *J. Polym. Environ.*, 2000, **8**, 1-9.

[97] Zhang W., Zheng S., Synthesis and characterization of dendritic star poly(L-lactide)s, *Polym. Bull.*, 2007, **58**, 767-775.

[98] Lehermeier H. J., Dorgan J. R., Melt rheology of poly(lactic acid): consequences of blending chain architectures, *Polym. Eng. Sci.,* 2001, **41**, 2172-2184.

[99] Perego G., Cella G. D., Bastioli C., Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties, *Polymer*, 1996, **59**, 37-43.

[100] Tsuji H., Ikada Y., Blends of isotactic and atactic poly(lactide)s. 2. Molecular-weight effects of atactic component on crystallization and morphology of equimolar blends from the melt, *Polymer*, 1996, **37**, 595-602.

[101] Doi Y., Fukuda K., Biodegradable plastics and polymers, Editors: Doi Y., Fukuda K., *Proceedings of the third international scientific workshop on biodegradable plastics and composites*, 1st ed., Elsevier Science, Amsterdam, 464-469, 1993.

[102] Van Dijk J. A. P. P., Smit J. A. M., Kohn F. E., Feijen J., Characterization of poly(D,L-lactic acid) by gel permeation chromatography, *J.Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1983, **21**, 197-208.

[103] Gupta M. C., Deshmukh V. G., Thermal oxidative degradation of polylactic acid. Part II. Molecular weight and electronic spectra during isothermal heating, *Coll. Polym. Sci.*, 1982, **260**, 514-517.

[104] Xu K., Kozluca A., Denkbas E. B., Piskin E., Synthesis and characterization of PDLLA homopolymers with different molecular weights, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, **59**, 561-564.

[105] Perego G., Cella G. D., Mechanical properties, Editors: Auras R., Lim L. T., Selke S. E. M., Tsuji H., *Poly(lactic acid): Synthesis*, *structures, properties, processing and application*, 2nd ed., John Wiley, New Jersey, 141-153, 2010.

[106] Södergard A., Stolt M., Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, *Prog. Polym. Sci.*, 2002, **27**, 1123-1163.

[107] Urayama H., Kanamori T., Kimura Y., Microstructure and thermomechanical properties of glassy polylactides with different optical purity of the lactate units, *Makromol. Mater. Eng.*, 2001, **286**, 705-713.

[108] Engelberg I., Kohn J., Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: A comparative study, *Biomaterials*, 1991, **12**, 292-304.

[109] Grijpma D. W., Nijenhuis A. J., Van Wijk P. G. T., Pennings A. J., *Polym. Bull.*, 1992, **29**, 571-578.

[110] Ren Z., Dong L., Yang Y., Dynamic mechanical and thermal properties of plasticized poly(lactic acid), *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **101**, 1583-1590.

[111] Kulinski Z., Piorkowska E., Crystallization, structure and properties of plasticized poly(L-lactide), *Polymer*, 2005, **46**, 10290-10300.

[112] Ljungberg N., Colombini D., Wesslen B., Plasticization of poly(lactic acid) with oligomeric esteramides: Dynamic mechanical and thermal film properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, **96**, 992-1002.

[113] Ljungberg N., Wesslen B., Preparation and properties of plasticized poly(lactic acid) films, *Biomacromolecules*, 2005, **6**, 1789-1796.

[114] Ljungberg N., Wesslen B., Thermomechanical film properties and aging of blends of poly(lactic acid) and malonate oligomers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **94**, 2140-2149.

[115] Bikiaris D. N., Nanocomposites of aliphatic polyesters: An overview of the effect of different nanofillers on enzymatic hydrolysis and biodegradation of polyesters, *Polym. Degrad. Stabil.*, 2013, **98**, 1908-1928.

[116] Ferrato F., Carriere F., Sarda L., Verger R., A critical reevaluation of the phenomenon of interfacial activation, *Methods Enzymol*, 1997, **286**, 327-347.

[117] Hakkarainen M., Aliphatic polyesters: abiotic and biotic degradation and degradation products, *Adv. Polym. Sci.*, 2002, **157**, 113-138.

[118] Jamshidian M., Tenrany E. A., Imran M., Jacquot M., Desobry S., Poly-lactic acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies, *Compr. Rev. Food Sci. F.*, 2010, **9**, 552-571.

[119] Harada M., Ohya T., Iida K., Hayashi H., Hirano K., Fukuda H., Increased impact strength of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene succinate) blend composites by using isocyanate as a reactive processing agent, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, **106**, 1813-1820.

[120] Labrecque L. V., Kumar R. A., Dave V., Gross R. A., McCarthy S. P., Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid), *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, **66**, 1507-1513.

[121] Li B. H., Yang M. C., Improvement of thermal and mechanical properties of poly(L-lactic acid) with 4,4-methyelene diphenyl diisocynate, *Polym. Adv. Technol.*, 2006, **17**, 439-443.

[122] Li H., Huneault M. A., Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid), *Polymer*, 2007, **48**, 6855-6866.

[123] Uyama H., Ueda H., Doi M., Takase Y., Okubo T., Plasticization of poly(lactic acid) by bio-based resin modifiers, *Polym. Preprints Jpn.*, 2006, **55**, 5595-5598.

[124] Jing F., Hillmyer M. A., A bifunctional monomer derived from lactide for toughening polylactide, *J. Am. Chem. SocPolym. Composite.*, 2008, **130**, 13826-13827.

[125] Wang N., Zhang X., Yu J., Fang J., Study of the properties of plasticized poly(lactic acid) with poly(1,3-butylene adipate), *Polym. Composite*, 2008, **16**, 597-604.

[126] Yang L., Chen X., Jing X., Stabilization of poly(lactic acid) by polycarbodiimide, *Polym. Degrad. Stabil.*, 2008, **93**, 1923-1929.

[127] Gajria A. M., Dave V., Gross R. A., McCarthy S. P., Miscibility and biodegradability of blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl acetate), *Polymer*, 1996, **37**, 437-444.

[128] Nijenhuis A. J., Colstee E., Grijpma D. W., Pennings A. J., High-molecular-weight poly(L-lactide) and poly(ethylene oxide) blends: thermal characterization and physical properties, *Polymer*, 1996, **37**, 5849-5857.

[129] Tsuji H., Ikada Y., Blends of aliphatic polyesters. I. Physical properties and morphologies of solution-cast blends from poly(DL-lactide) and poly(ϵ-caprolactone), *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, **60**, 2367-2375.

[130] Sheth M., Kumar R. A., Dave V., Gross R. A., McCarthy S. P., Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol), *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, **66**, 1495-1505.

[131] Ke T., Sun S. X., Seib P., Blending of poly(lactic acid) and starches containing varying amylose content, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **89**, 3639-3646.

[132] Ke T., Sun X., Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) and starch blends with various plasticizers, *T. Am. Soc. Agr. Eng.*, 2001, **44**, 945-953.

[133] Lee C. M., Kim E. S., Yoon J. S., Reactive blending of poly(L-lactic acid) with poly(ethylene-co-vinyl alcohol), *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, **98**, 886-890.

[134] Wang S., Tao J., Guo T., Fu T., Yuan X., Zheng J., Song C., Thermal characteristics, mechanical properties and biodegradability of polycarbonates/poly(lactic acid) (PPC/PLA) blends, *Lizi Jiaohuan Yu Xifu/Ion Exchange and Adsorption*, 2007, **23**, 1-9.

[135] Oyama H. T., Super-tough poly(lactic acid) materials: reactive blending with ethylene copolymer, *Polymer*, 2009, **50**, 747-751.

[136] Kylma J., Harkönen M., Seppala J. V., The modification of lactic acid-based poly(ester-urethane) by copolymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, **63**, 1865-1872.

[137] Park S., Chang Y., Cho J. H., Noh I., Kim C., Kim S. H., Kim Y. H., Synthesis and thermal properties of copolymers of L-lactic acid and ϵ-caprolactone, *Polymer*, 1998, **22**, 1-5.

[138] Park S. D., Todo M., Arakawa K., Effect of annealing on fracture mechanism of biodegradable poly(lactic acid), *Key Eng. Mat.*, 2004, **261-263**, 105-110.

[139] Todo M., Effect of unidirectional drawing process on fracture behavior of poly(l-lactide), *J. Mat. Sci.*, 2007, **42**, 1393-1396.

[140] Lu D., Zhang X., Zhou T., Ren Z., Wang S., Lei Z., Biodegradable poly (lactic acid) copolymers, *Prog. Chem.*, 2008, **20**, 339–350.

[141] Li Y., Shimizu H., Improvement in toughness of poly(l-lactide) (PLLA) through reactive blending with acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS): Morphology and properties, *J. Eur. Polym.*, 2009, **45**, 738–746.

[142] Lim J. Y., Kim S. H., Lim S., Kim Y. H., Improvement of flexural strengths of poly(L-lactic acid) by solid-state extrusion, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, **202**, 2447–2453.

[143] Grijpma D. W., Altpeter H., Bevis M. J., Feijen J., Improvement of the mechanical properties of poly(D,L-lactide) by orientation, *Polym. Int.*, 2002, **51**, 845–851.

[144] Quan D., Liao K., Zhao J., Effects of physical aging on glass transition behavior of poly(lactic acid)s, *Acta Polym. Sin.*, 2004, **5**, 726–730.

[145] Li Y., Wang Y., Liu L., Han L., Xiang F., Zhou Z., Crystallization improvement of poly(L-lactide) induced by functionalized multiwalled carbon nanotubes, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 2009, **47**, 326-339.

[146] Vink E. T. H., Rajbago K. R., Glassner D. A., Springs B., O'Connor R. P., Kolstad J., Gruber P. R., The sustainability of Nature Works polylactide polymers and ingeo polylactide fibers: an update of the future, *Macromol. Biosci.*, 2004, **4**, 551-564.

[147] Wolf O., Techno-economic feasibility of large-scale production of bio-based polymers in Europe, *Institute for Prospective Technological Studies, Spain: European Communities*, 2005, 50-64.

[148] Platt K., The global biodegradable polymers market. In: Biodegradable polymers, 1st ed., *Smithers Rapra Technology Limited*, Shawbury, UK, 2006, 31-48.

[149] Lim J. Y, Kim S. H., Lim S., Kim Y. H., Improvement of flexural strengths of poly(L-lactic acid) by solid-state extrusion, 2: extrusion through rectangular die. *Macromol. Mater. Eng.*, 2003, **288**, 50–57.

[150] Furukawa T., Sato H., Murakami R., Zhang J., Duan Y. X., Noda I., Ochiai S., Ozaki Y., Structure, dispersibility, and crystallinity of poly(hydroxybutyrate)/poly(L-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry, *Macromol*, 2005, **38**, 6445–6454.

[151] Mills C. A., Navarro M., Engel E., Martinez E., Ginebra M. P., Planell J., Errachid A., Samitier J., Transparent micro- and nanopatterned poly(lactic acid) for biomedical applications, *J. Biomed. Mater. Res.*, 2006, **76**, 781–787.

[152] Gatcher R., Müller H., *Plastic Additives Handbook*, 4th ed., Hanser Gardner Publications, München, 1993.

[153] Grijpma D. W., Zondervan G. J., Pennings A. J., High molecular weight copolymers of L-lactide and ϵ-caprolactone as biodegradable elastomeric implant materials, *Polym. Bull.*, 1991, **25**, 327-333.

[154] Perego G., Vercellio T., Balbontin G., Copolymers of L- and D,L-lactide with 6-caprolactone: synthesis and characterization, *Macromol. Chem. Phys.*, 1993, **194**, 2463–2469.

[155] Gumus S., Ozkoc G., Aytac A., Plasticized and Unplasticized PLA/Organoclay Nanocomposites: Short and Lonf-Term Thermal Properties, Morphology, and Nonisothermal Crystallization Behavior, *J. Appl. Polym .Sci.*, 2012, **123**, 2837-48.

[156] URL-1: http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_glycol, (Ziyaret tarihi: 12 Mart 2014).

[157] French A. C., Thompson A. L., Davis B. G., High-purity discrete PEG-oligomer crystals allow steuctural insight, *Angewandte Chem.*, 2009, **48**, 1248-1252.

[158] URL-2: http://www.hybridplastics.com/, (Ziyaret tarihi: 13 Mayıs 2012).

[159] Feher F. J., Luecke S., Schwab J. J., Lichtenhan J. D., Phillips S. H., Lee A., Hybrid materials from epoxide-substituted POSS frameworks, *Abst. Pap. Am. Chem. Soc.*, 2000, **219**, U362-U362.

[160] Zeng J., Kumar S., Iyer S., Schiraldi D. A., Gonzalez R. I., Reinforcement of poly(ethylene terephthalate) fibers with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), *High Perform. Polym.*, 2005, **17**, 403-424.

[161] Zheng L., Kasi R. M., Farris R. J., Coughlin E. B., Synthesis and thermal properties of hybrid copolymers of syndiotactic polystyrene and polyhedral oligomeric sissesquioxane, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 2002, **40**, 885-891.

[162] Zheng L., Waddon A. J., Farris R. J., Coughlin E. B., X-ray Characterizations of Polyethylene Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Copolymers, *Macromolecules*, 2002, **35**, 2375-2379.

[163] Zheng L., Farris R. J., Coughlin E. B., Novel polyolefin nanocomposites: synthesis and characterizations of metallocene-catalyzed polyolefin polyhedral oligomeric silsesquioxane copolymers, *Macromolecules*, 2001, **34**, 8034-8039.

[164] Fu B. X., Yang L., Somani R. H., Zong S. X., Hsiao B. S., Phillips S., Blanski R., Ruth P., Crystallization studies of isotactic polypropylene containing nanostructured polyhedral oligomeric silsesquioxane molecules under quiescent and shear conditions, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 2001, **39**, 2727-2739.

[165] Li G., Wang L., Ni H., Pittman C. U., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) polymers and copolymers: A review, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2001, **11**, 123-154.

[166] Kodal M., Ozkoc G., Micro and nanofillers in rubbers, Editors: Visakh P. M., Thomas S., Chandra A. K., Mathew A. P., *Advances in elastomers I: blends and interpenetrating networks*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 318-319, 2013.

[167] Harrison P. G., Silicate cages: precursors to new materials, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **542**, 141-183.

[168] Goffreda F., Griff A., Livinghouse T., Walsh T., Scuralli J., *Tool and Manufacturing Engineers Handbook: Plastic part manufacturing*, 5th ed., Society of Manufacturing Engineers, New York, 1998.

[169] Rauwendaal C., *Polymer Extrusion*, 4th ed., Hanser Gardner Publications, Munchen, 2011.

[170] Zeng R., Tanner R. I., Fan X. J., *Injection molding-interaction theory and modelling methods*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 2011.

[171] Karagöz S., Poli(laktik asit)/modifiye termoplastik nişasta karışımları, Yüksek lisans tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 301647.

[172] Nielsen L. E., Landel R. F., *Mechanical properties of polymers and composites*, 2nd ed., Marcel Dekker Publishing, New York, 1994.

[173] URL-3: http://www.engineeringarchives.com, (Ziyaret tarihi: 22 Mart 2014).

[174] Pişkin E., *Polimer Teknolojisine Giriş*, 2. Baskı, İnkilap Kitabevi, Ankara, 1987.

[175] Campo E. A., *Selection of Polymeric Materials*, 1st ed., William Andrew Inc., Norwich, 2008.

[176] Scheirs J., *Compositional and Failure Analysis of Polymers-A Practical Approach*, 2nd ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2000.

[177] Halary J. L., Laupretre F., Monnerie L., *Polymer Materials: Macroscopic properties and molecular interpretations*, John Wiley and Sons Inc., New York, 2008.

[178] Höhne G. W. H., Hemminger W. F., Flammersheim H. J., *Diffrential Scanning Calorimetry*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 2003.

[179] Stuart B. H., *Polymer Analysis*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2003.

[180] Boudenne A., Ibos L., Candau Y., Thomas S., *Handbook of Multiphase Polymer Systems*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2011.

[181] Doğan M., Production and characterization of boron containing flame retardant polyamide-6 and polypropylene composites and fibers, Doktora tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2011, 285608.

[182] Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J. M., Dubois Ph., New Nanocomposites, *Mater. Sci. Eng.: Rep.*, 2009, **63**, 100-125,

[183] Kiliaris P., Papaspyrides C. D., "Polymer/Layered Silicate (Clay) Nanocomposites: An Overview of Flame Retardancy", *Prog. Polym. Sci.*, 2010, **35**, 902- 958.

[184] Karak N., *Fundamentals of polymers: raw materials to finish products*, 1st ed., PHI Publishing, New Delhi, 2009.

[185] Menard K. P., *Dynamic Mechanical Analysis-A Practical Introduction*, 2nd ed., CRC Press-Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2008.

[186] Stuart B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2004

[187] Gündüz T., *İnstrümental Analiz*, 5. baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 1999.

[188] Reimer L., *Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1998.

[189] URL-4: http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm, (Ziyaret tarihi: 24 Mart 2014).

[190] Byorge R., Scanning transmission electron microscopy studies of precipitation in Al-Mg-Ge alloys, Doktora tezi, Norwegian University of Science and Technology, Faculty of Natural Sciences and Technology Department of Physics, Trondheim, 2011, ISBN 978-82-471-3029-2.

[191] Williams D. B., Carter C. B., *The transmission electron microscope*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 1996.

[192] URL-5: http://www.microscopyu.com/articles/polarized/polarizedintro.html, (Ziyaret tarihi: 6 Nisan 2014).

[193] Amin M., Akbar M., Amin S., Hydrophobicity of silicone rubber used for outdoor insulation, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2007, **16**, 10-26.

[194] Yuan Y., Lee T. R., Contact angle and wetting properties, Editors: Bracco G., Holts B., *Surface Science Techniques*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 1-34, 2013.

[195] Qiu P., Pan H., Preparation, crystallization and hydrolitic degradation of biodegradable poly(L-lactide)/polyhedral oligomeric silsesquioxanes nanocomposite, *Compos. Sci. Technol.*, 2010, **70**, 1089-1094.

[196] Pramoda K. P., Koh C. B., Hazrat H., He C. B., Performance enhancement of polylactide by nanoblending with POSS and graphene oxide, *Polym. Compos.*, 2014, **35**, 118-126.

[197] Song L., Xuan S., Wang X., Hu Y., Flame retardancy and thermal degradation behaviors of phosphate in combination with POSS in polylactide composites, *Thermochim. Acta*, 2012, **527**, 1-7.

[198] Wang X., Xuan S., Song L., Yang H., Lu H., Hu Y., Synergistic effect of POSS on mechanical properties, flammability, and thermal degradation of intumescent flame retardant polylactide composites, *J. Macromol. Sci. Phys.*, DOI: 10.1080/00222348.2011.585334.

[199] Wang R., Wang S., Zhang Y., Morphology, rheological behavior, and thermal stability of PLA/PBSA/POSS composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **113**, 3095–3102.

[200] Lee J. H., Jeong Y. G., Preparation and characterization of nanocomposites based on polylactides tethered with polyhedral oligomeric silsesquioxanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, **115**, 1039-1046.

[201] Fina A., Tabuani D., Frache A., Camino G., Polypropylene- polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) nanocomposites, *Polymer*, 2005, **46**, 7855-7866.

[202] Zhang Y., Lee S., Yoonessi M., Liang K., Pittman C. U., Phenolic resin-trisilanolphenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) hybrid nanocomposites: Structure and properties, *Polyme*r, 2006, **47**, 2984-2996.

[203] Kim H. U., Bang Y. H., Choi S. M., Yoon K. H., Morphology and mechanical properties of PET by incorporation of amine-polyhedral oligomeric silsesquioxane, *Compos. Sci. Technol.*, 2008, **68**, 2739-2747.

[204] Buong Woei C., Nor Azowa I., Wan Md Zin Wan Y., Mohd Zobir H., Plasticized poly(lactic acid) with low molecular weight poly(ethylene glycol): Mechanical, thermal and morphological properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, **130**, 4576-4580.

[205] Buong Woei C., Nor Azowa I., Wan Md Zin Wan Y., Mohd Zobir H., Poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) polymer nanocomposites: Effects of grapheme nanoplatelets, *Polymers*, 2014, **6**, 93-104.

[206] Courgneau C., Domenek S., Guinault A., Averous L., Ducruet V., Analysis of the structure-properties relationships of different multiphase systems based on plasticized poly(lactic acid), *J. Polym. Environ.*, 2011, **19**, 362-371.

[207] Rodriguez-Llmazares S., Rivas B. L., Perez M., Perrin-Sarazin F., Poly(ethylene glycol) as a compatibilizer and plasticizer of poly(lactic aicd)/clay nanocomposites, *High Perform. Polym.*, 2012, **24**, 254-261.

[208] Nekhamanurak B., Patanathabutr P., Hongsriphan N., Thermal-mechanical property and fracture behavior of plasticized PLA-$CaCO_3$ nanocomposite, *Plast. Rubber Compos.*, 2012, **4**1, 175-179.

[209] Paul M. A., Alexandre M., Degee P., Henrist C., Rulmont A., Dubois P., New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study, *Polymer*, 2003, **44**, 443-450.

[210] Pluta M., Paul M. A., Alexandre M., Dubois P., Plasticized polylactide/clay nanocomposites. II. The effect of aging on structure and properties in relation to the filler content and the nature of its organo-modification, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 2006, **44**, 312-325.

[211] Lee J. H., Jeong Y. G., Preparation and crystallization behavior of polylactide nanocomposites reinforced with POSS-modified montmorillonite, *Fiber Polym.*, 2011, **12**, 180-189.

[212] Miyata T., Masuko T., Crystallization behavior of poly(L-lactide), *Polymer*, 1998, **39**, 5515-5521.

[213] Papageorgiou G. Z., Achilias D. S., Nanaki S., Beslikas T., Bikiaris D., PLA nanocomposites: Effect of filler type on non-isothermal crystallization, *Thermochim. Acta*, 2010, **511**, 129-139.

[214] Xiao H., Lu W., Yeh J. T., Effect of plasticizer on the crystallization behavior of poly(lactic acid), *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **113**, 112-121.

[215] Migliaresi C., Cohn D., De Lollis A., Fambri L., Dynamic mechanical and calorimetric analysis of compression-molded PLLA of different molecular weights: Effect of thermal treatments, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1991, **43**, 83-95.

[216] Ahmed J., Varshney S. K., Auras R., Hwang S. W., Thermal and rheological properties of L-polylactide/polyethylene glycol/silicate nanocomposites films, *J. Food Sci.*, 2010, **75**, N97-N108.

[217] Pan P., Liang Z., Zhu B., Dong T., Inoue Y., Roles of physical aging on crystallization kinetics and induction period of poly(L-lactide), *Macromolecules*, 2008, **41**, 8011-8019.

[218] Tsitsilianis C., Bokaris E. P., Enthalpy relaxation studies in isotactic polystyrene: Effects of crystalinity, *Polym. Bull.*, 1993, **30**, 609-616.

[219] Pilla S., Processing and chatacterization of novel biobased and biodegradable materilas, Doktora tezi, The University of Wisconsin, Milwauke, 2009, UMI Number 3363441.

[220] Yasuniwa M., Tsubakihara S., Sugimoto Y., Nakafuku C., Thermal analysis of the double-melting behavior of poly(L-lactic acid), *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 2004, **42**, 25-32.

[221] Santhoskumar A. U., Ramkumar A., Preparation/characterization of plasticized poly(lactic acid) for packaging applications, *Turk. J. Sci. Technol.*, 2014, **9**, 73-79.

[222] Harte I., Birkinshaw C., Jones E., Kennedy J., DeBarra E., The effect of citrate esters plasticizers on the thermal and mechanical properties of poly(DL-lactide), *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/app.37600.

[223] Sungsanit K., Kao N., Bhattacharya S. N., Pivsaart S., Physical and rheological properties of plasticized linear and branched PLA, *Korea-Aust. Rheol. J.*, 2010, **22**, 187-195.

[224] Rasal R. M., Janorkar A. V., Hirt D. E., Poly(lactic acid) modifications, *Prog. Polym. Sci.*, 2010, **35**, 338-356.

[225] Signori F., Coltelli M. B., Bronco S., Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing, *Polym. Degrad. Stabil.*, 2009, **94**, 74-82.

[226] Romero-Guzman M., Romo-Uribe A., Zarate-Hernandez BM., Cruz-Silva R., Viscoelastic properties of POSS-styrene nanocomposite blended with polystyrene, *Rheol. Acta*, 2009, **48**, 641-652.

[227] Dorigato A., Pegoretti A., Migliaresi C., Physical properties of polyhedral oligomeric silsesquioxanes-cycloolefin copolymer nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **114**, 2270-2279.

[228] Zhou Z., Yin N., Zhan Y., Zhang Y., Properties of poly(butylene terephthalate) chain-extended by epoxycyclohexyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **107**, 825-830.

[229] Zhou Z., Zhang Y., Zhang Y., Yin N., Rheological behavior of polypropylene/octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane composites, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 2008, **46**, 526-533.

[230] Kopesky, E. T., Haddad T. S., McKinley G. H., Cohen R. E., Miscibility and viscoelastic properties of acrylic polyhedral oligomeric silsesquioxane-poly(methyl methacrylate) blends, *Polymer*, 2005, **46**, 4743-4752.

[231] Soong S. Y., Cohen, R. E., Boyce M. C., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane as Novel Plasticizer for Poly(vinyl chloride), *Polymer*, 2007, **48**, 1410-1417.

[232] Soong S. Y., Mulliken A. D., Cohen R. E., Boyce M. C., Rate Dependent Deformation Behavior of POSS-Filled and Plasticized PVC, *Macromolecules*, 2006, **39**, 2900-2908.

[233] Gerds N., Katiyar V., Koch C. B., Hansen H. C. B., Plackett D., Larsen E. H., Risbo J., Degradation of L-polyactide during melt processing with layered double hydroxides, *Polym. Degrad. Stabil.*, 2012, **97**, 2002-2209.

[234] Taubner V., Shishoo R., Influence of processing parameters on the egradation of poly(L-lactide) during extrusion, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **79**, 2128-2135.

[235] Gupta M. C., Deshmukh V. G., Thermal oxidative-degradation of poly-lactic acid.1.Activation energy of thermal degradation in air, *Coll. Polym. Sci.*, 1982, **260**, 308-311.

[236] Hyon S. H., Jamshidi K., Ikada Y., Effects of residual monomer on the degradation of DL-lactide polymer, *Polym. Int.*, 1998, **46**, 196-202.

[237] Cam D., Marucci M., Influence of residual monomers and metals on poly(L-lactide) thermal stability, *Polymer*, 1997, **38**, 1879-1884.

[238] Kopinke F. D., Remmler M., Mackenzie K., Moder M., Wachsen O., Thermal decomposition of biodegradable polyesters. 2. Poly(lactic acid), *Polymer*, 1996, **53**, 329-342.

[239] Abu Bakar M. B., Leong Y. W., Ariffin A., Mohd. Ishak Z. A., Mechanical, flow and morphological properties of talc- and kaolin-filled polypropylene hybrid composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, **104**, 434-441.

[240] Mareri P., Bastide S., Binda N., Crespy A., Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral filler: Effect of filler surface treatment, *Compos. Sci. Technol.*, 1998, **58**, 747-752.

[241] Milliman H. W., Sanchez-Soto M., Arostegui A., Schiraldi D. A., Structure-property evaluation of trisilanolphenyl POSS/polysulfone composites as a guide to POSS melt blending, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **125**, 2914-2919.

[242] Norman D. A., Robertson R. E., Rigid-particle toughening of glassy polymers, *Polymer*, 2003, **44**, 2351-2362.

[243] Dubnikova I. L., Berezina S. M., Antonov A., Effect of rigid particle size on the toughness of filled polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **94**, 1917-1929.

[244] Ash B. J., Siegal R. W., Schadler L. S., Mechanical behavior of alumina/poly(methyl methacrylate) nanocomposites, *Macromolecules*, 2004, **37**, 1358-1369.

[245] Lange F. F., The interaction of a crack front with a second phase-dispersion, *Philos. Mag.*, 1970, **22**, 983-992.

[246] Evans A. G., The strength of brittle materials containing second phase dispersions, *Philos. Mag.*, 1972, **26**, 1327-1344.

[247] Mohanty S., Verma A. K., Nayak S. K., Dynamic mechanical properties of MAPE treated jute/HDPE composites, *Compos. Sci. Technol.*, 2006, **66**, 538-547.

[248] Ashida M., Noguchi T., Effect of matrix's type on the dynamic properties for short fiber-elastomer composite, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, **30**, 1011-1021.

[249] Guo C., Li L., Wang Q., Investigation on the compatibilizing effect of m-isopropenyl-α,α-dimethylbenzyl isocyanate grafted polypropylene on polypropylene and wood flour composites, *Wood Sci. Technol.*, 2012, **46**, 257-270.

[250] Grupta A. K., Purwar S. N., Crystallization of PP in PP/SEBS blends and its correlation with tensile properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, **29**, 1595-1609.

[251] Kim E. H., Myoung S. W., Jung Y. G., Paik U., Polyhedral oligomeric silsesquioxane-reinforced polyurethane acrylate, *Prog. Org. Coat.*, 2009, **64**, 205-209.

[252] Constable G. S., Lesser A. J., Coughlin E. B., Morphological and mechanical evaluation of hybrid organic-inorganic thermoset copolymers of dicyclopentadiene and mono- or tris(norbornenly)-substituted polyhedral oligomeric silsesquioxanes, *Macromolecules*, 2004, **37**, 1276-1282.

[253] Kim K. J., Ramasundaram S., Lee J. S., Synthesis and characterization of poly(trimethylene terephthalate)/polyhedral oligomeric silsesquioxanes nanocomposites, *Polym. Compos.*, 2008, **29**, 894-901.

[254] Liu Y. L., Lee H. C., Preparation and properties of polyhedral oligosilsequioxane tethered aromatic polyamide nanocomposites through Michael addition between maleimide-containing polyamides and an amino-functionalized polyhedral oligosilsequioxane, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 2006, **44**, 4632-4643.

[255] Ni Y., Zheng S., Epoxy resin containing octamaleimidophenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane, *Macromol. Chem. Phys.*, 2005, **206**, 2075-2083.

[256] Xu H., Kuo S. W., Lee J. S., Chang F. C., Preparations, Thermal Properties, and T_g Increase Mechanism of Inorganic/Organic Hybrid Polymers Based on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, *Macromolecules*, 2002, **35**, 8788-8793.

[257] Lewitus D., McCarthy S., Ophir A., Kenig S., The Effect of Nanoclays on the Properties of PLLA-modified Polymers Part 1: Mechanical and Thermal Properties, *J. Polym. Environ.*, 2006, **14**, 171-177.

[258] Li Y; Han C., Bian J., Han L., Dong L., Gao G., Rheology and biodegradation of polylactide/silica nanocomposites, *Polym. Composite*, 2012, **33**, 1719-1727.

[259] Zhang C., Zhu B., Ji G., Xu Y., Studies on nonisothermal crystallization of ultra-high molecular weight polyethylene in liquid paraffin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **99**, 2782-2788.

[260] Zhang G., Chen X., Wang W., Wang M., Liu T., Li C., Nonisothermal Crystallization and Melting Behavior of a Luminescent Conjugated Polymer, Poly(9,9-dihexylfluorence-*alt*-*co*-2,5-didecyloxy-1,4-phenylene), *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 2007, **45**, 976-987.

[261] Zhizhong S., Weihong G., Yongjun L., Qiuying L., Chifei W., Non-isothermal crystallization kinetics of poly(lactic acid)/modified carbon black composite, *Polym. Bull.*, 2009, **62**, 629-642.

[262] Ren M., Song J., Zhao Q., Li Y., Chen Q., Zhang H., Mo Z., Primary and secondary crystallization kinetic analysis of nylon 1212, *Polym. Int.*, 2004, **53**, 1658-1665.

[263] Papageorgiou G. Z., Achilias DS., Bikiaris D. N., Karayannidis G. P., Crystallization kinetics and nucleation activity of filler in polypropylene/surface-treated SiO_2 nanocomposites, *Thermochim. Acta*, 2005, **427**, 117-128.

[264] Avrami M., Kinetics of Phase Change. I General Theory, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 1103-1113.

[265] Avrami M., Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei, *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 212-225.

[266] Wu D., Wu L., Wu L., Xu B., Zhang Y., Zhang M., Nonisothermal Cold Crystallization Behavior and Kinetics of Polylactide/Clay Nanocomposites, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 2007, **45**, 1100-1113.

[267] Mano J. F., Wang Y., Viana J. C., Denchev Z., Oliveira M. J., Cold Crystallization of PLLA Studied by Simultaneous SAXS and WAXS, *Makromol. Mater. Eng.*, 2004, **289**, 910-915.

[268] Schmidt S. C., Hillmyer M. A., Polylactide stereocomplex crystallites as nucleating agents for isotactic polylactide, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 2001, **39**, 300-313.

[269] Li X., Guo W., Zhou Q., Xu S., Wu C., Non-isothermal crystallization kinetics of (ethylene terephthalate)/grafted carbon black composites, *Polym. Bull.*, 2007, **59**, 685-697.

[270] Jiang X. L., Luo S. J., Sun K., Chen X. D., Effect of nucleating agents on crystallization kinetics of PET, *Express Polym. Lett.*, 2007, **4**, 245-251.

[271] Cebe P., Non-isothermal crystallization of poly(etheretherketone) aromatic polymer composite, *Polym. Composite*, 1988, **9**, 271-279.

[272] Pluta M., Galeski A., Alexandre M., Paul M. A., Dubois P., Polylactide/montmorillonite nanocomposites and microcomposites prepared by melt blending: Structure and some physical properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, **86**, 1497-1506.

[273] Durmus A., Ercan N., Soyubol G., Deligöz H., Kaşgöz A., Nonisothermal crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites prepared by melt processing, *Polym. Composite*, 2010, **31**, 1056-1066.

[274] Dobreva A., Gutzow I., Activity of substrates in the catalyzed nucleation of glass-forming melts. II. Experimental evidence, *J. Non-Cryst. Solids*, 1993, **162**, 13-25.

[275] Kissinger H. E., Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1956, **57**, 217-221.

[276] Wang Y., Shen C., Li H., Li Q., Chen J., Nonisothermal melt crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **91**, 308-314.

[277] Takhor R. L., Advances in Nucleation and Crystallization of Glasses, American Ceramic Society: Columbus. OH, 166-72, (1971).

[278] Ge C., Shi L., Yang H., Tang S., Nonisothermal Melt Crystallization Kinetics of Poly(ethylene terephthalate)/Barite Nanocomposites, *Polym. Composite*, DOI: 10.1002/pc.20937.

[279] Ozkoc G., Bayram G., Bayramli E., Effects of polyamide 6 incorporation to the short glass fiber reinforced ABS composites: an interfacial approach, *Polymer*, 2004, **45**, 8957-8966.

[280] Akbay A. R., Bayramli E., The effect of surface activation in polymer matrix-carbon fiber interactions, *J. Adh.*, 1995, **50**, 155-164.

[281] Park S. J., Jin J. S., Lee J. R., Influence of silane coupling agents on the surface energetics of glass fibers and mechanical interfacial properties of glass fiber-reinforced composites, *J. Adh. Sci. Technol.*, 2000, **14**, 1677-1689.

[282] Park S. J., Jin J. S., Effect of silane coupling agent on mechanical interfacial properties of glass fiber-reinforced unsaturated polyester composites, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 2003, **41**, 55-62.

[283] Pisanova E., Mader E., Acid-base interactions and covalent bonding at a fiber-matrix interface: contribution to the work of adhesion and measured adhesion strength, *J. Adh. Sci. Technol.*, 2000, **14**, 415-436.

[284] Akovali G., Torun T. T., Bayramli E., Erinç N. K., Mechanical properties and surface energies of low density polyethylene-poly(vinyl chloride) blends, *Polymer*, 1998, **39**, 1363-1368.

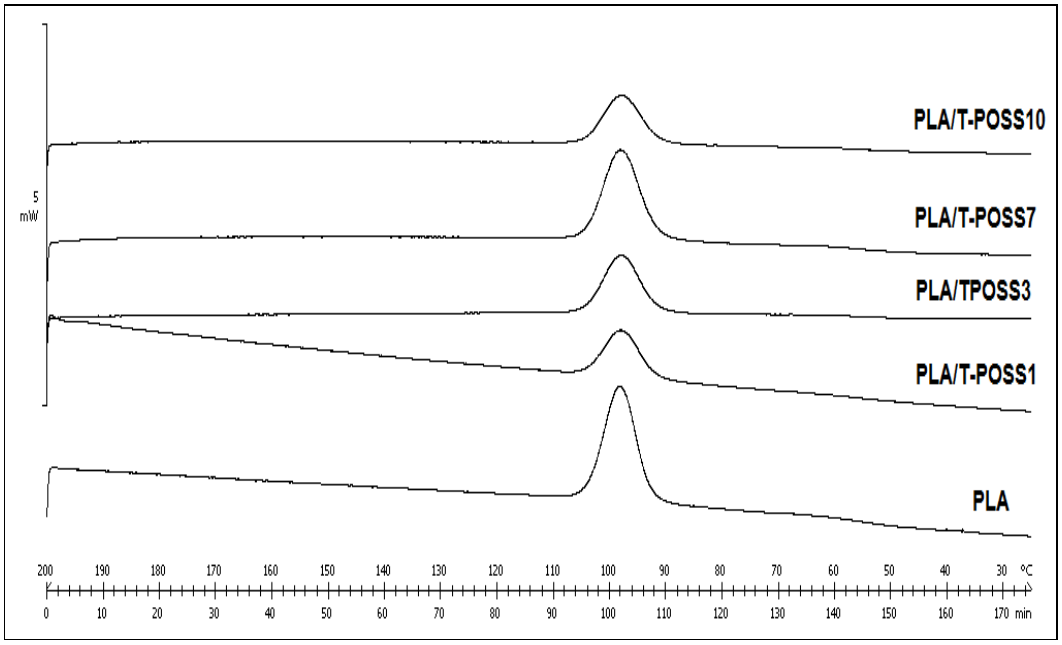
[285] Van Oss C. J., Good R. J., Chaudhury M. K., Additive and non additive surface tension components and interpretation of contact angles, *Langmuir*, 1988, **4**, 884-891.

[286] McMahon P. E., Ying L., Effects of fiber/matrix interactions on the properties of graphite/epoxy composites, NASA contractor report, 3607, New Jersey, 1982.

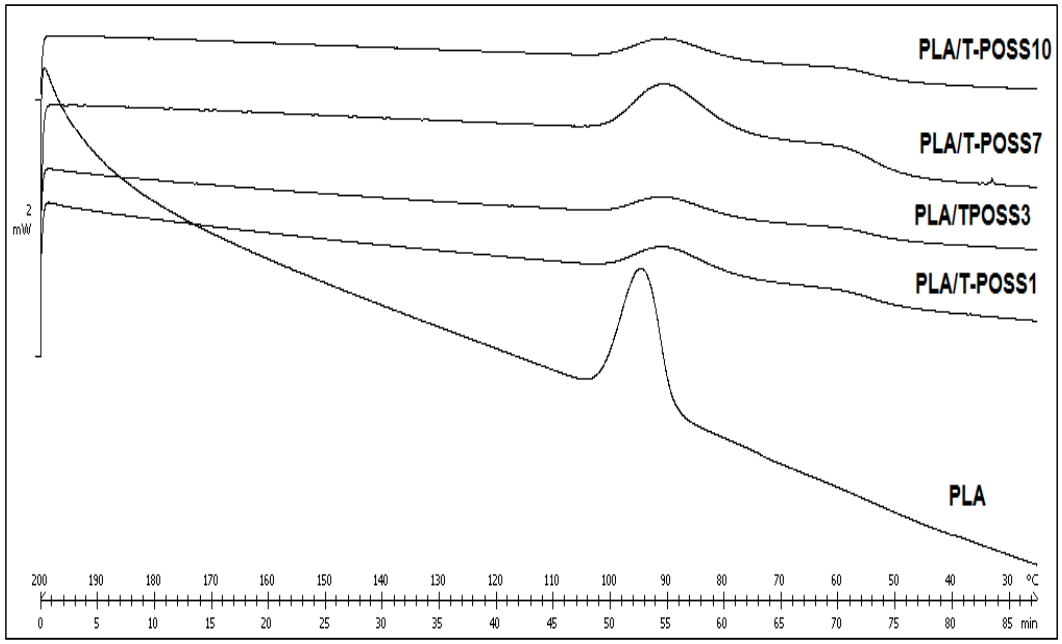
[287] Hundin J. M., Monasse B., Crystallization mechanisms and relevant theories, Editors: Cunha A. M., Fakirov S., *Structure development during polymer processing*, 1st ed., Kluwer Academic Publishers, Boston, 93-112, 2000.

EKLER

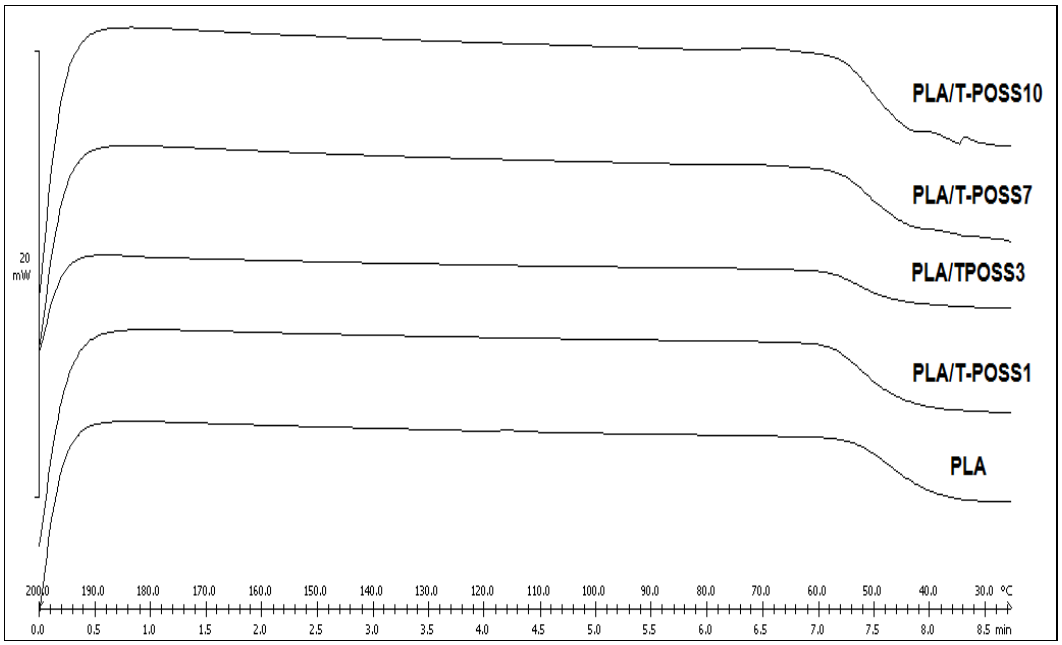
Ek-A



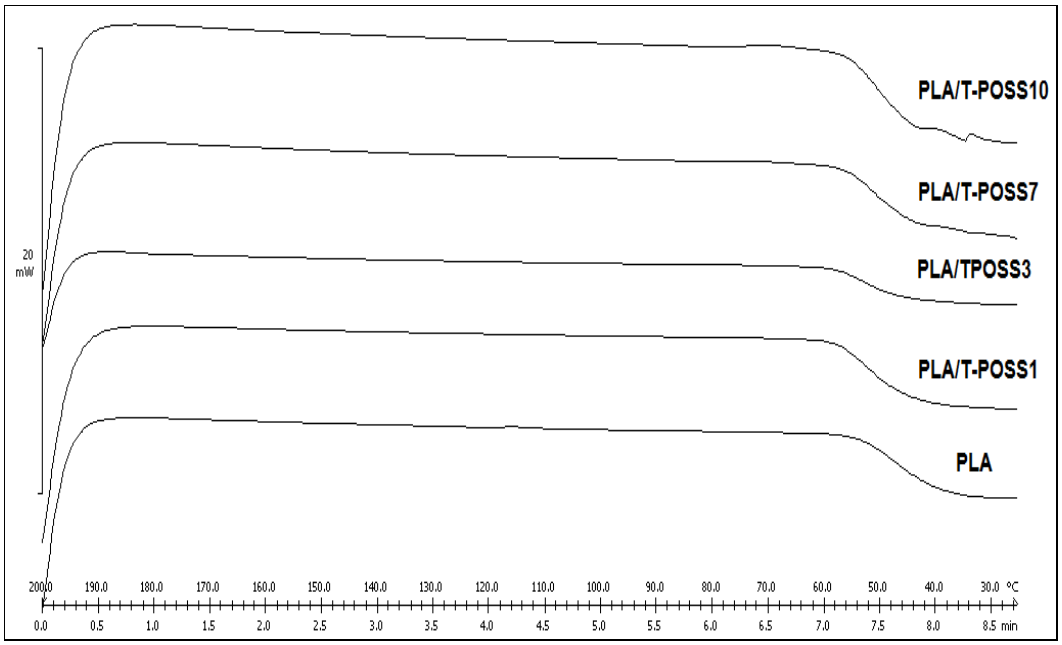
Şekil A.1. Saf PLA ve T-POSS miktarına göre PLA/T-POSS nanokompozitlerinin 1°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



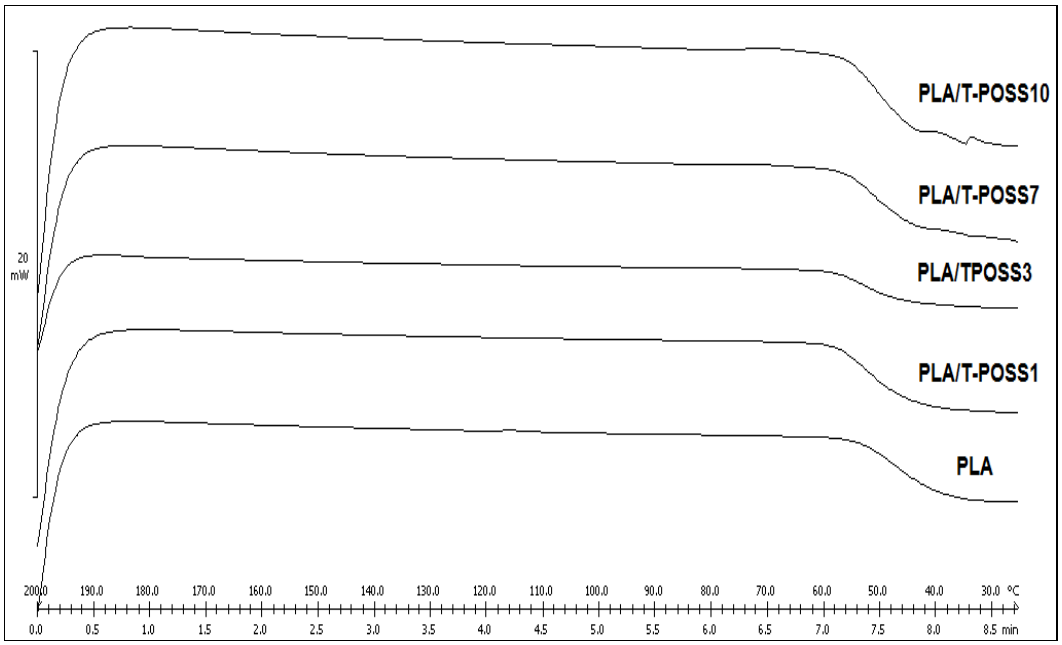
Şekil A.2. Saf PLA ve T-POSS miktarına göre PLA/T-POSS nanokompozitlerinin 2°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



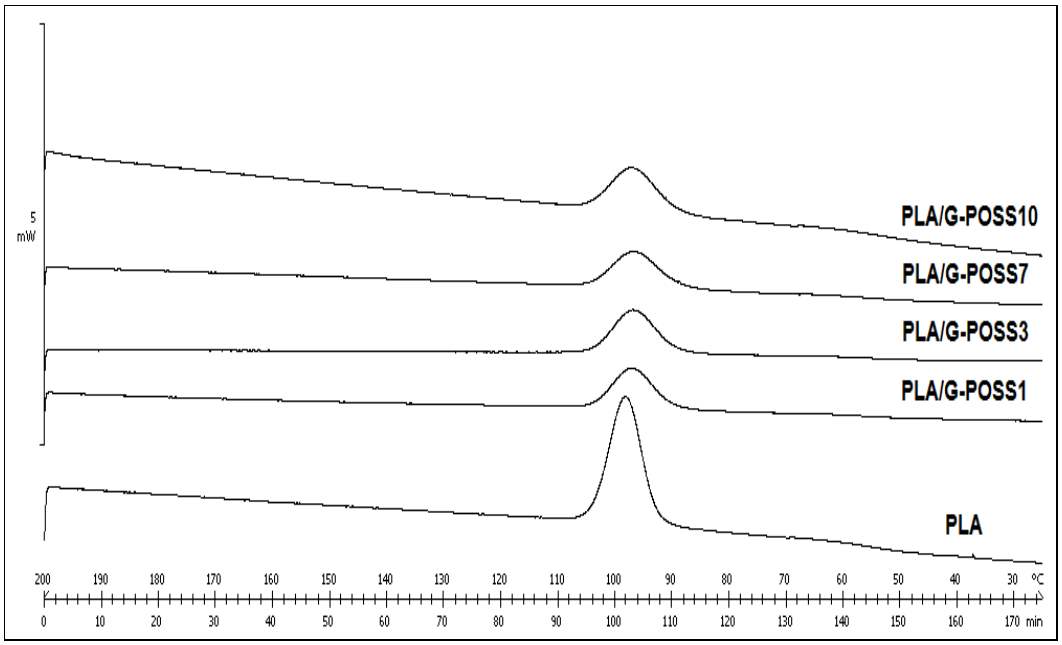
Şekil A.3. Saf PLA ve T-POSS miktarına göre PLA/T-POSS nanokompozitlerinin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



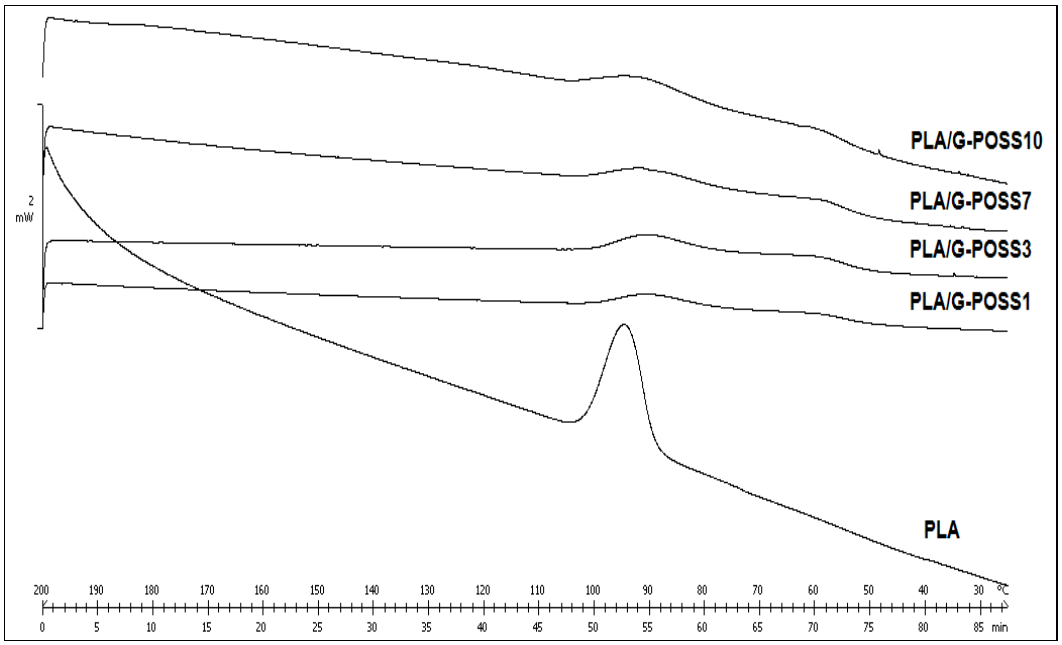
Şekil A.4. Saf PLA ve T-POSS miktarına göre PLA/T-POSS nanokompozitlerinin 10°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



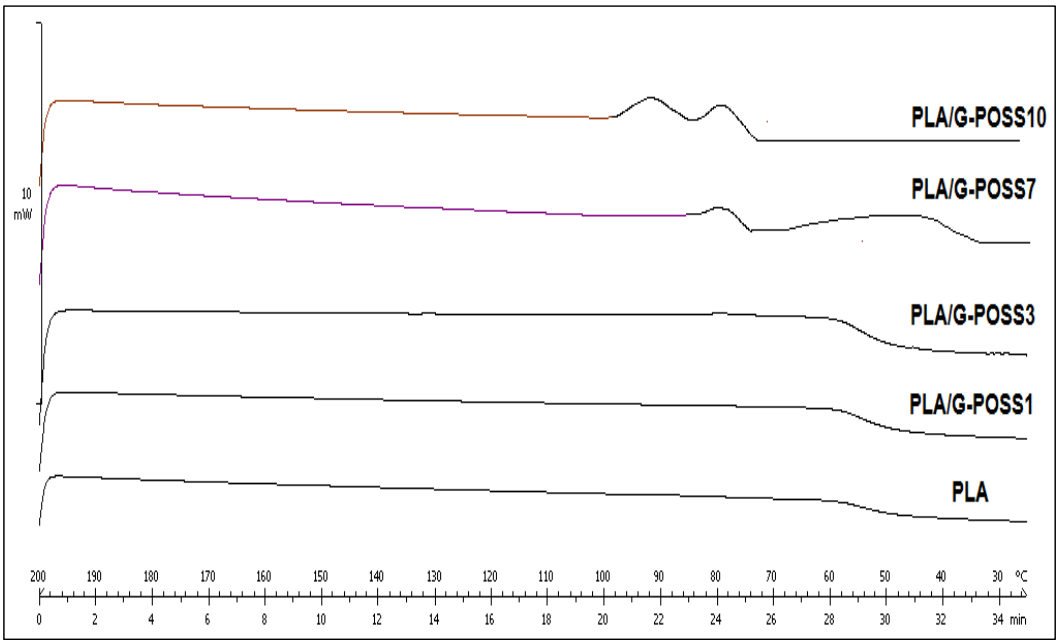
Şekil A.5. Saf PLA ve T-POSS miktarına göre PLA/T-POSS nanokompozitlerinin 20°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



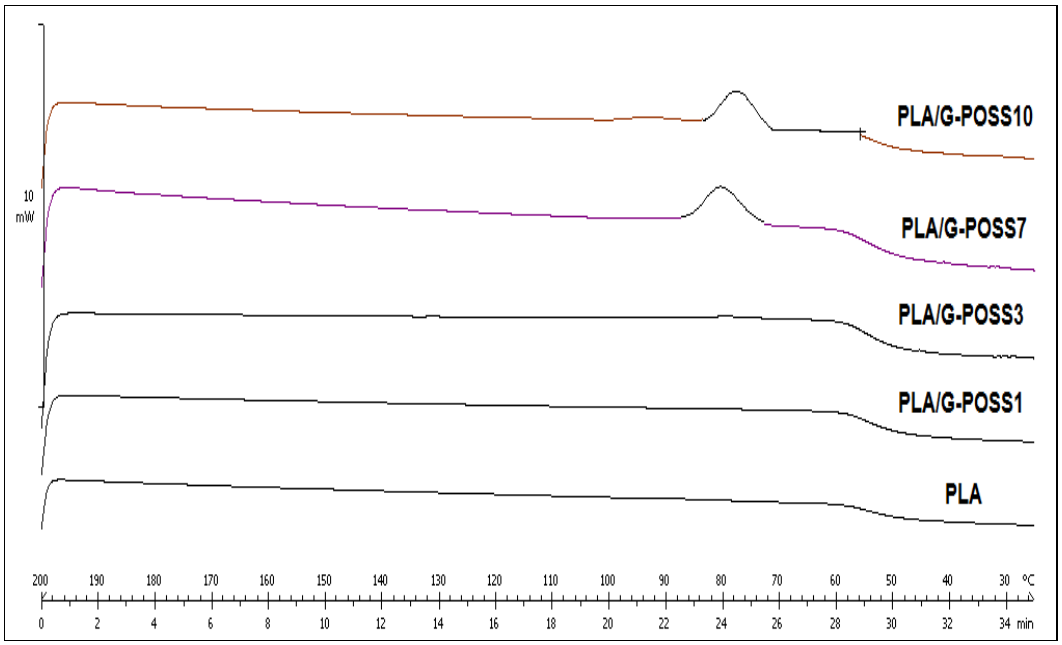
Şekil A.6. Saf PLA ve G-POSS miktarına göre PLA/G-POSS nanokompozitlerinin 1°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



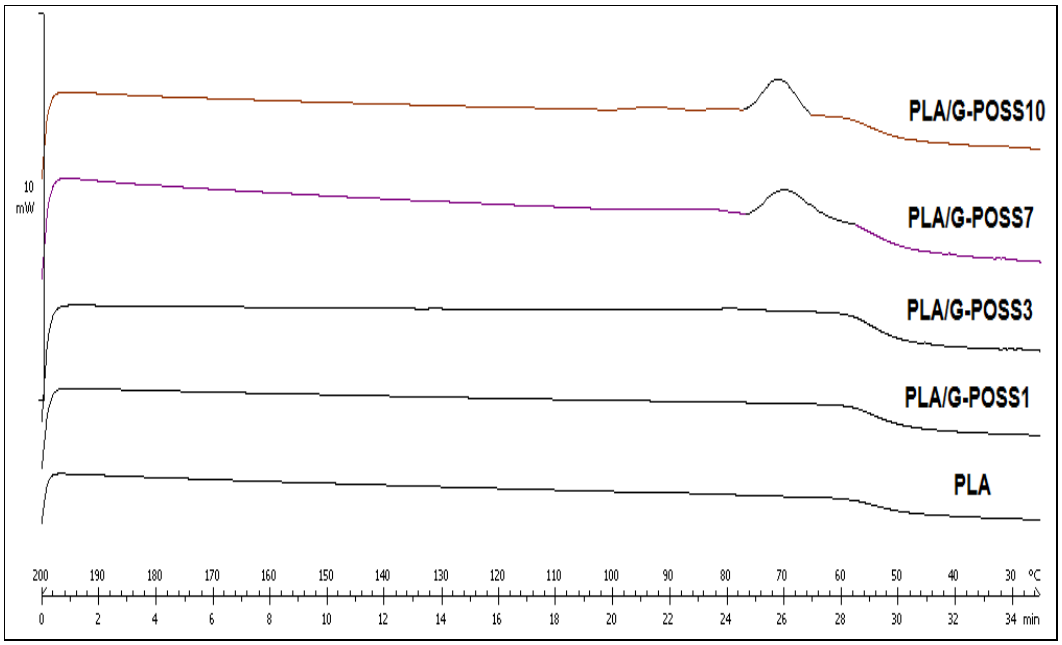
Şekil A.7. Saf PLA ve G-POSS miktarına göre PLA/G-POSS nanokompozitlerinin 2°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



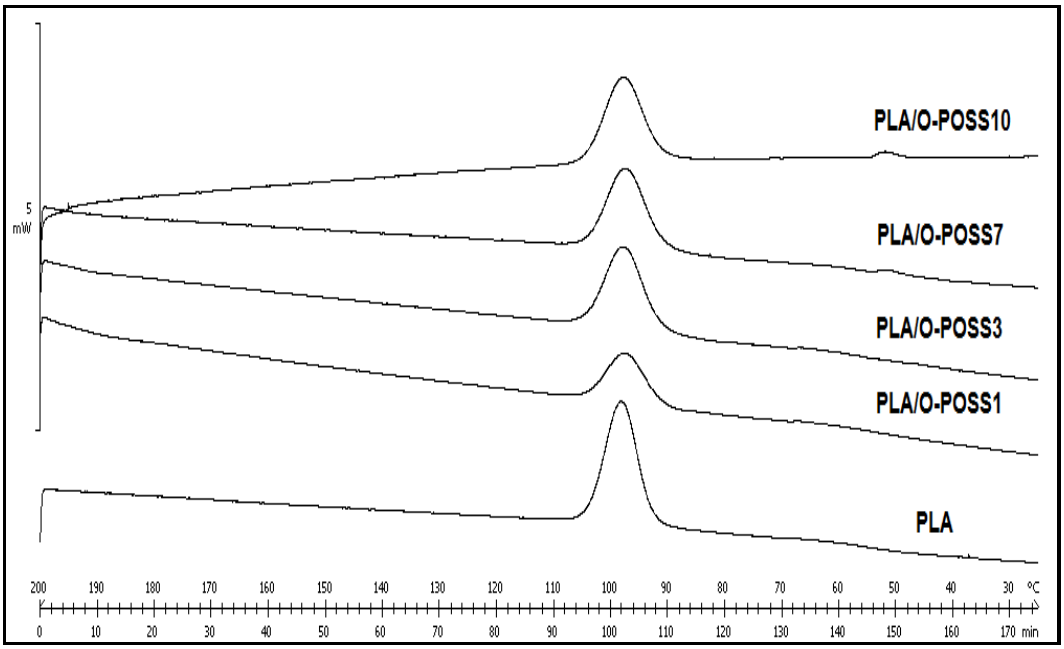
Şekil A.8. Saf PLA ve G-POSS miktarına göre PLA/G-POSS nanokompozitlerinin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



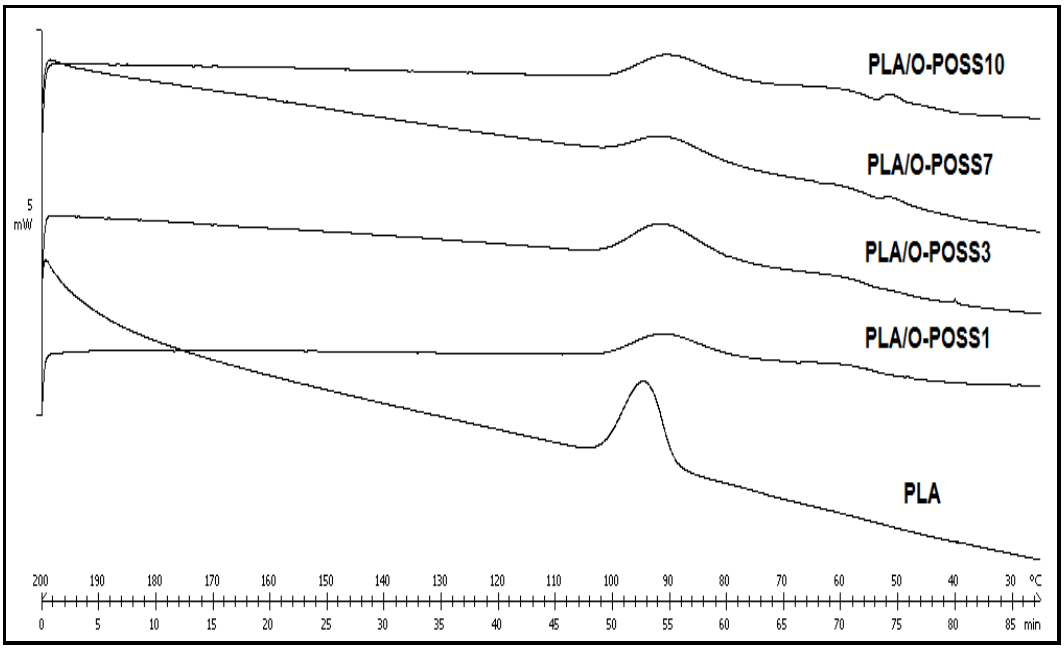
Şekil A.9. Saf PLA ve G-POSS miktarına göre PLA/G-POSS nanokompozitlerinin 10°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



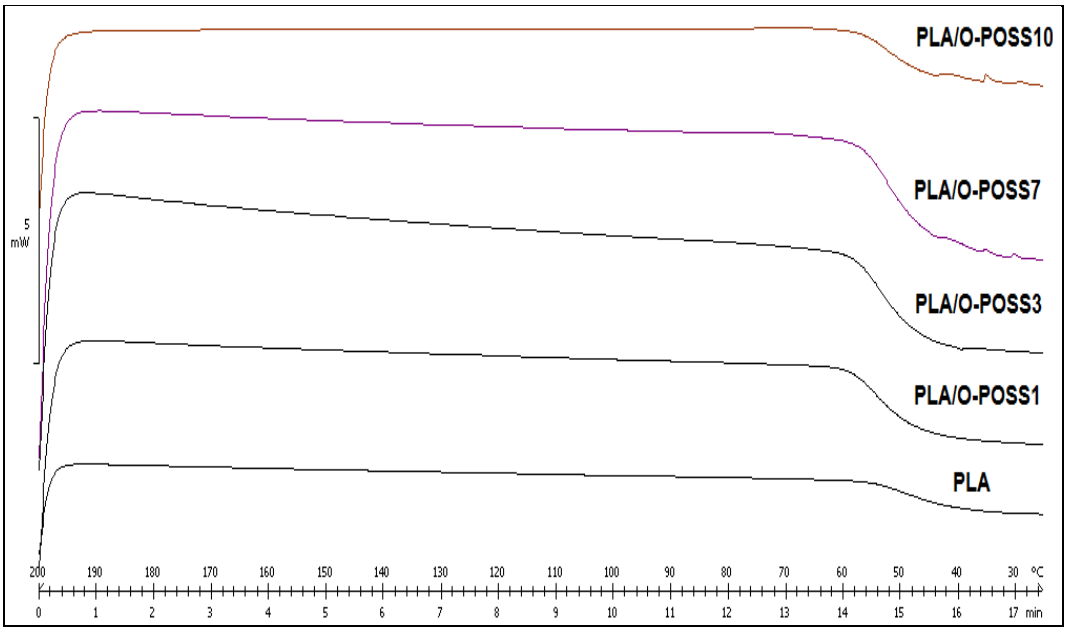
Şekil A.10. Saf PLA ve G-POSS miktarına göre PLA/G-POSS nanokompozitlerinin 20°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



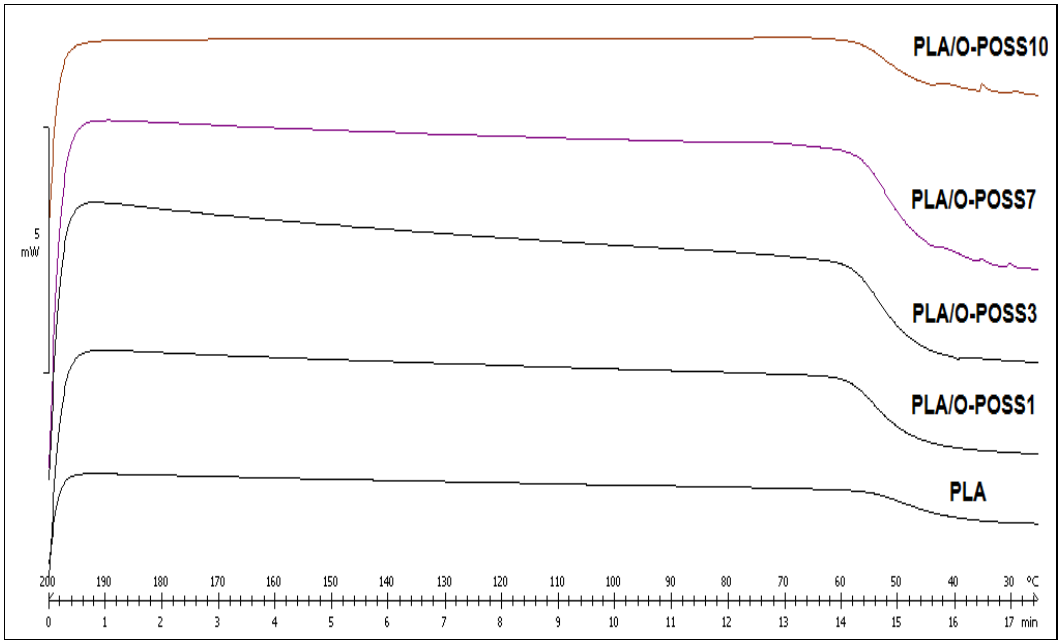
Şekil A.11. Saf PLA ve O-POSS miktarına göre PLA/O-POSS nanokompozitlerinin 1°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



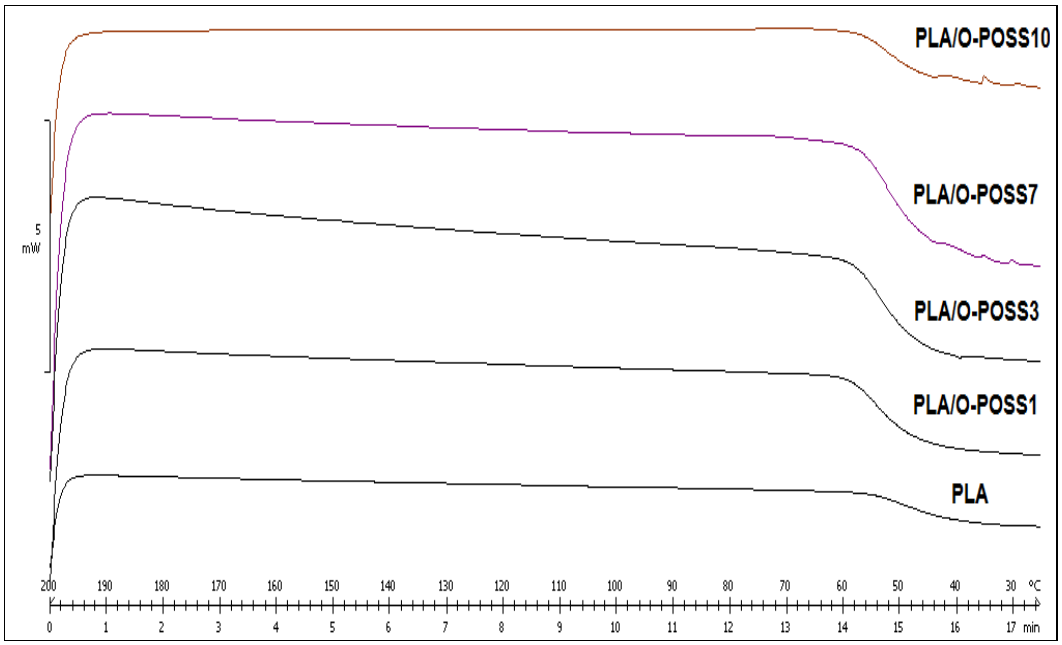
Şekil A.12. Saf PLA ve O-POSS miktarına göre PLA/O-POSS nanokompozitlerinin 2°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



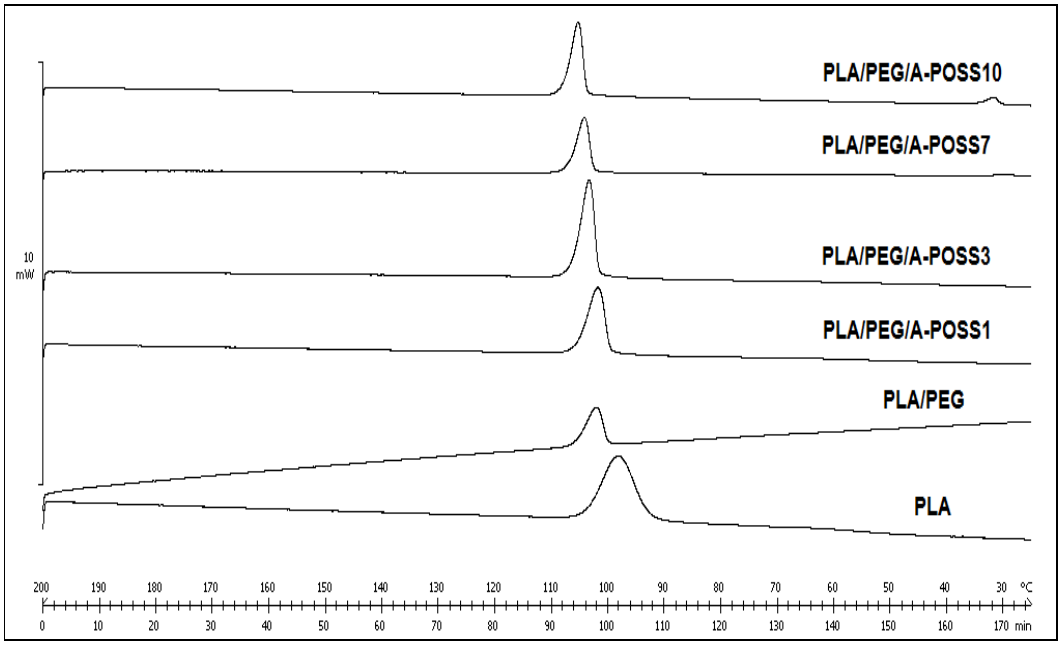
Şekil A.13. Saf PLA ve O-POSS miktarına göre PLA/O-POSS nanokompozitlerinin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



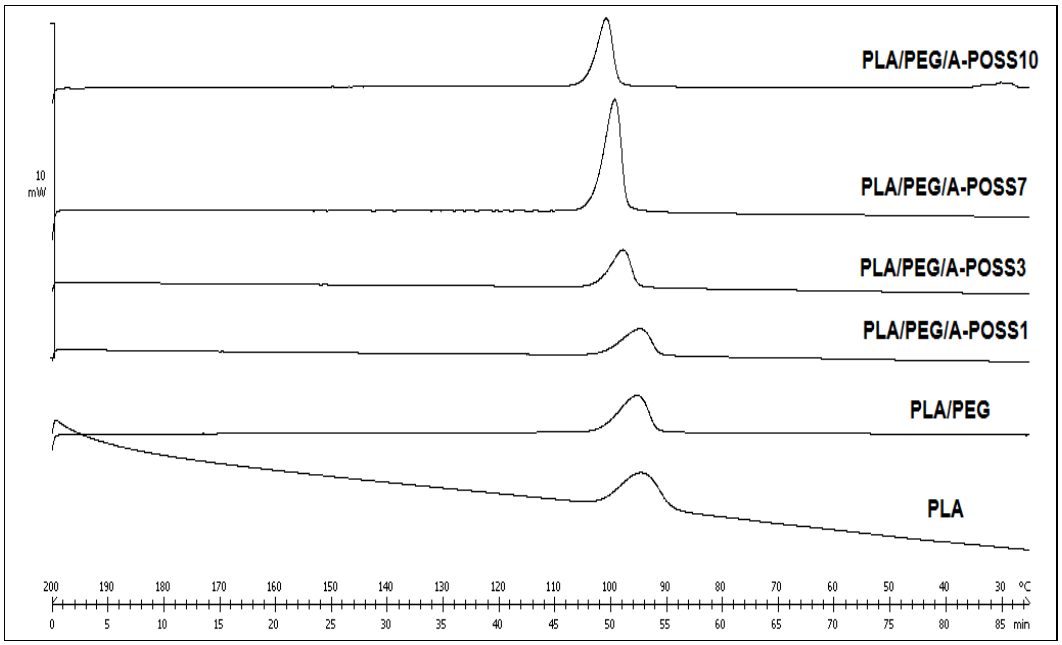
Şekil A.14. Saf PLA ve O-POSS miktarına göre PLA/O-POSS nanokompozitlerinin 10°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



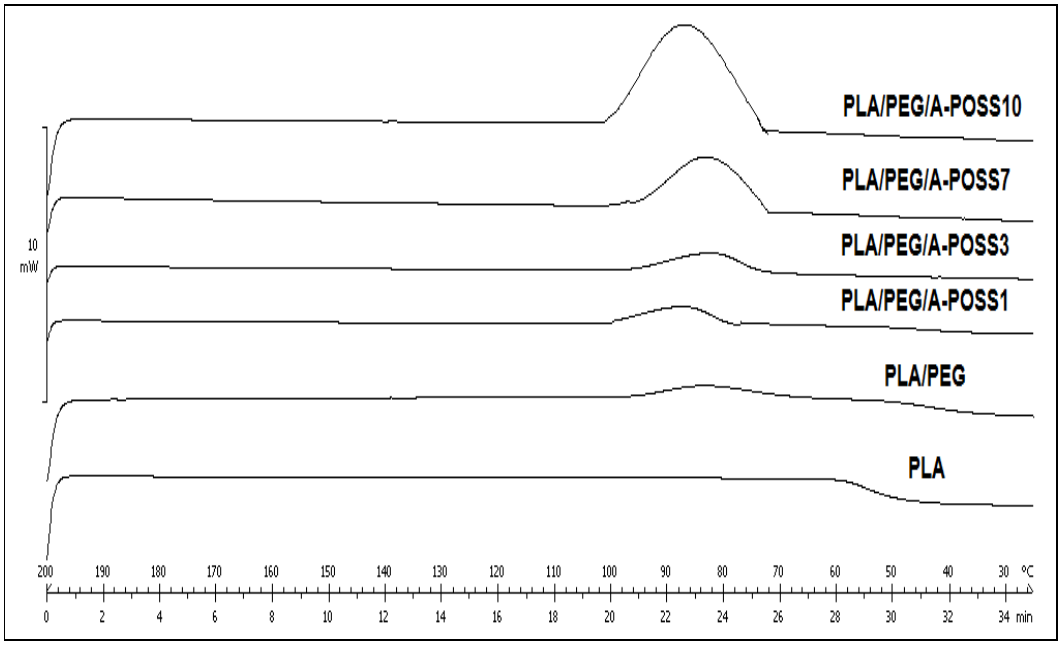
Şekil A.15. Saf PLA ve O-POSS miktarına göre PLA/O-POSS nanokompozitlerinin 20°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



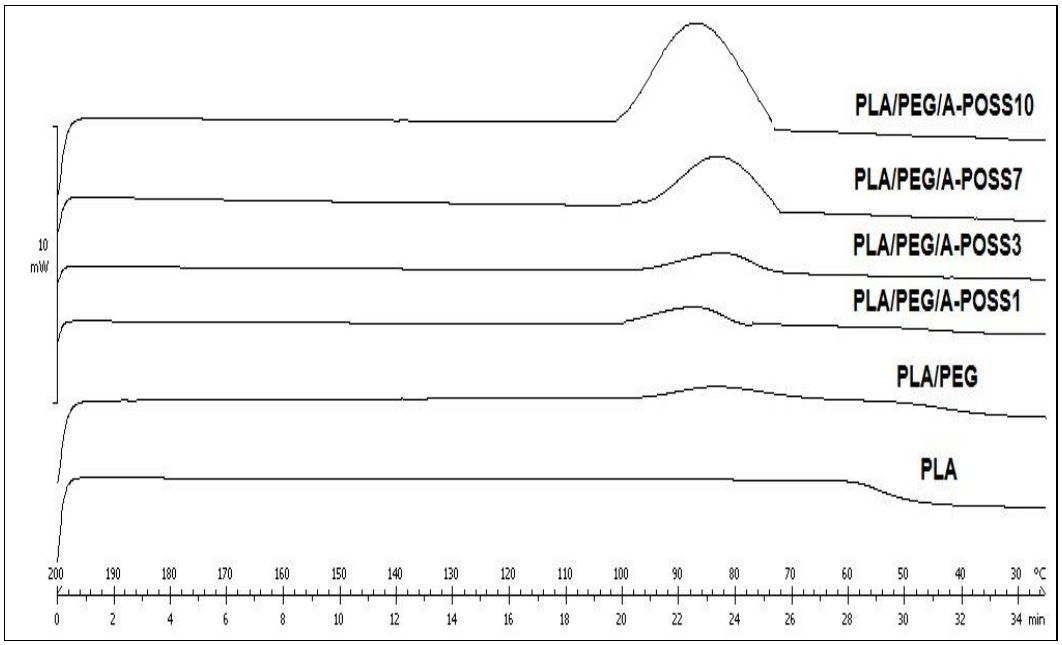
Şekil A.16. Saf PLA ve A-POSS miktarına göre PLA/PEG/A-POSS nanokompozitlerinin 1°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



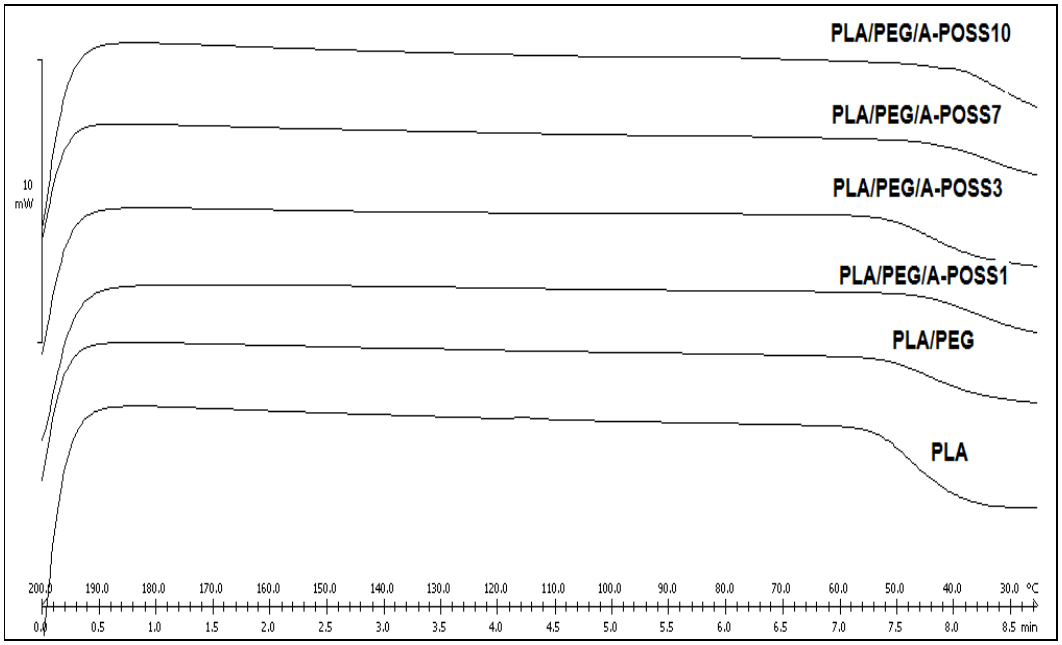
Şekil A.17. Saf PLA ve A-POSS miktarına göre PLA/PEG/A-POSS nanokompozitlerinin 2°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



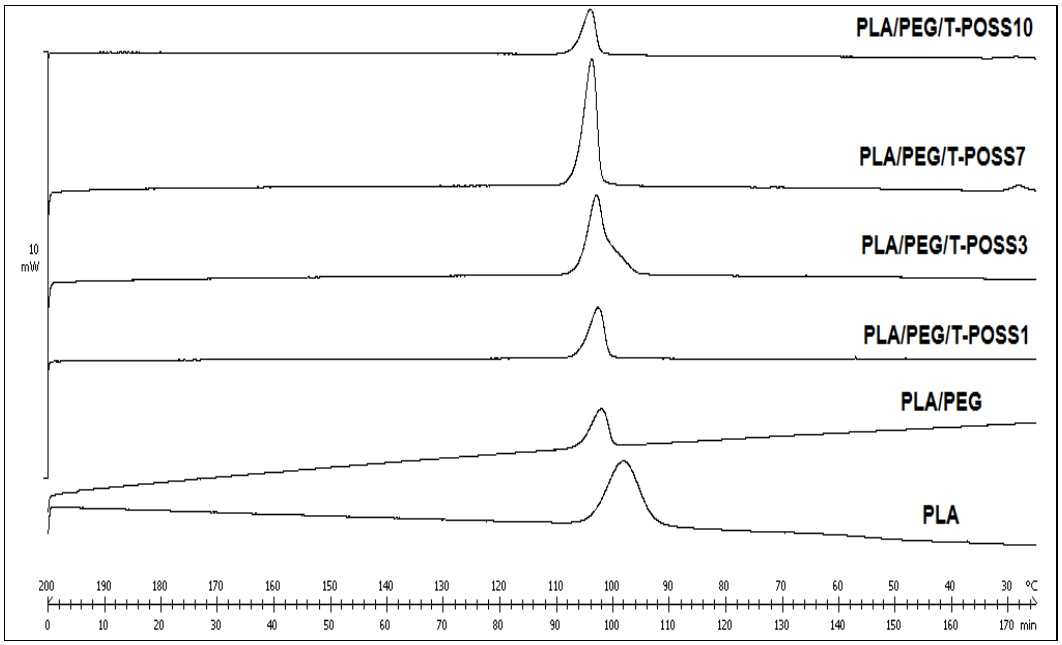
Şekil A.18. Saf PLA ve A-POSS miktarına göre PLA/PEG/A-POSS nanokompozitlerinin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



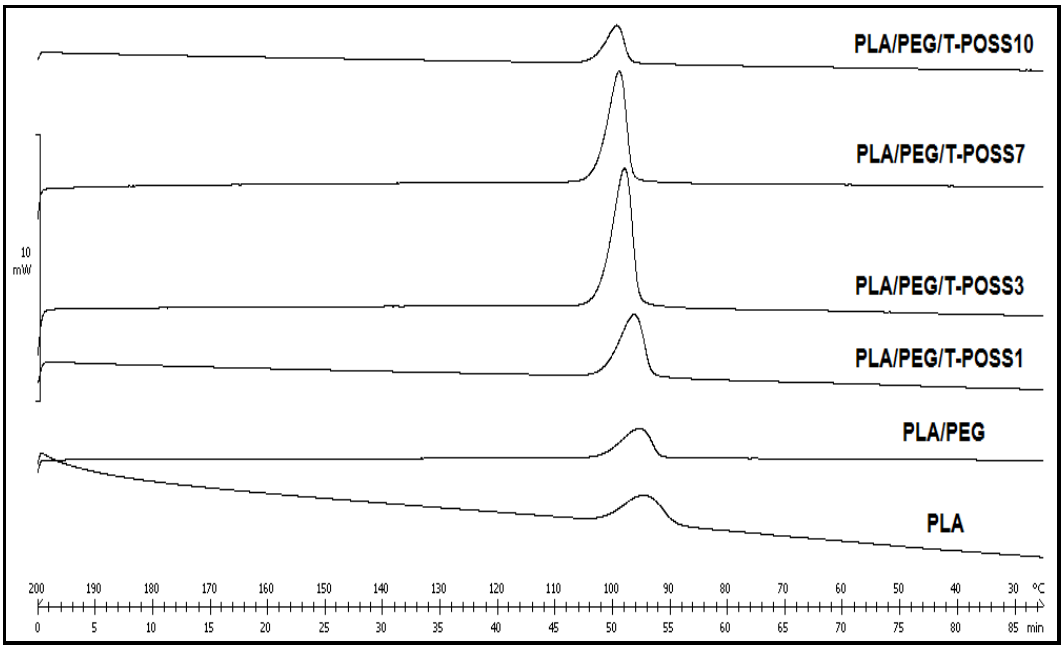
Şekil A.19. Saf PLA ve A-POSS miktarına göre PLA/PEG/A-POSS nanokompozitlerinin 10°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



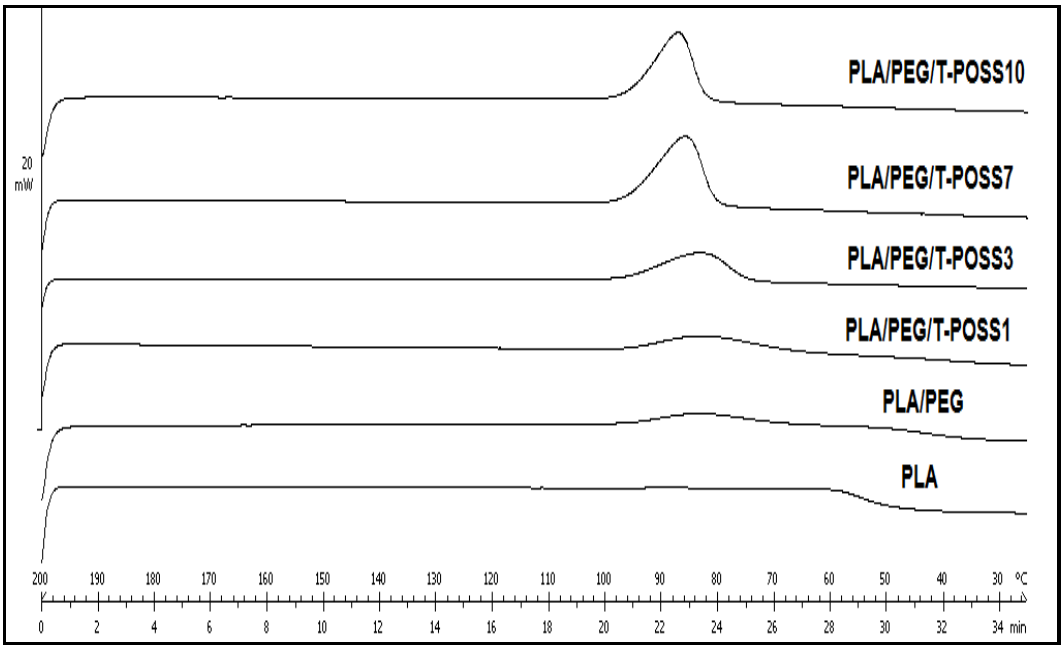
Şekil A.20. Saf PLA ve A-POSS miktarına göre PLA/PEG/A-POSS nanokompozitlerinin 20°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



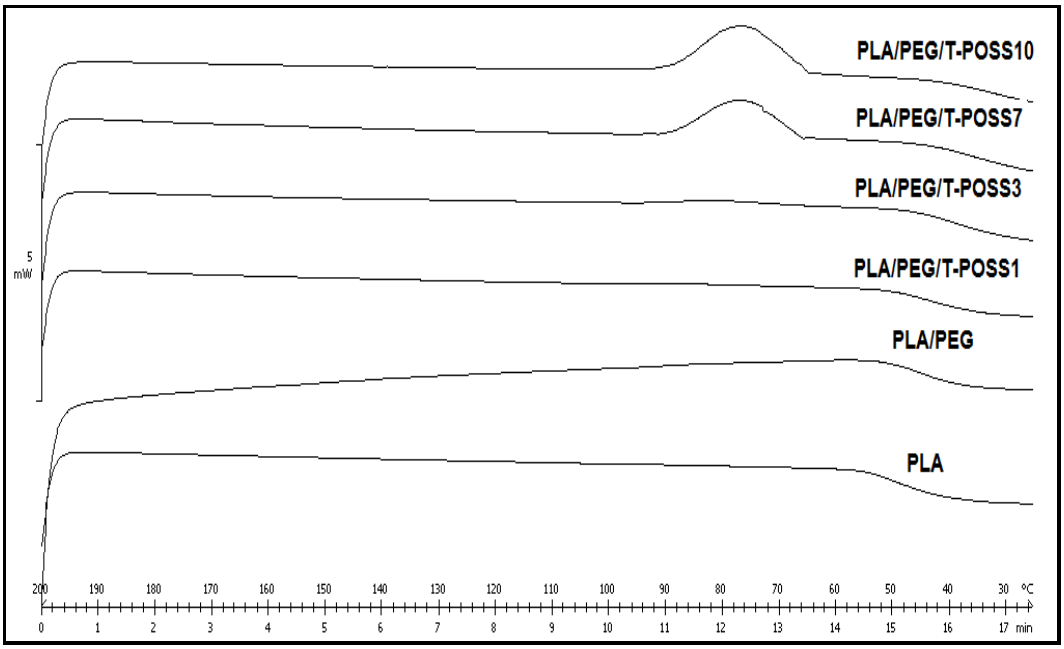
Şekil A.21. Saf PLA ve T-POSS miktarına göre PLA/PEG/T-POSS nanokompozitlerinin 1°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



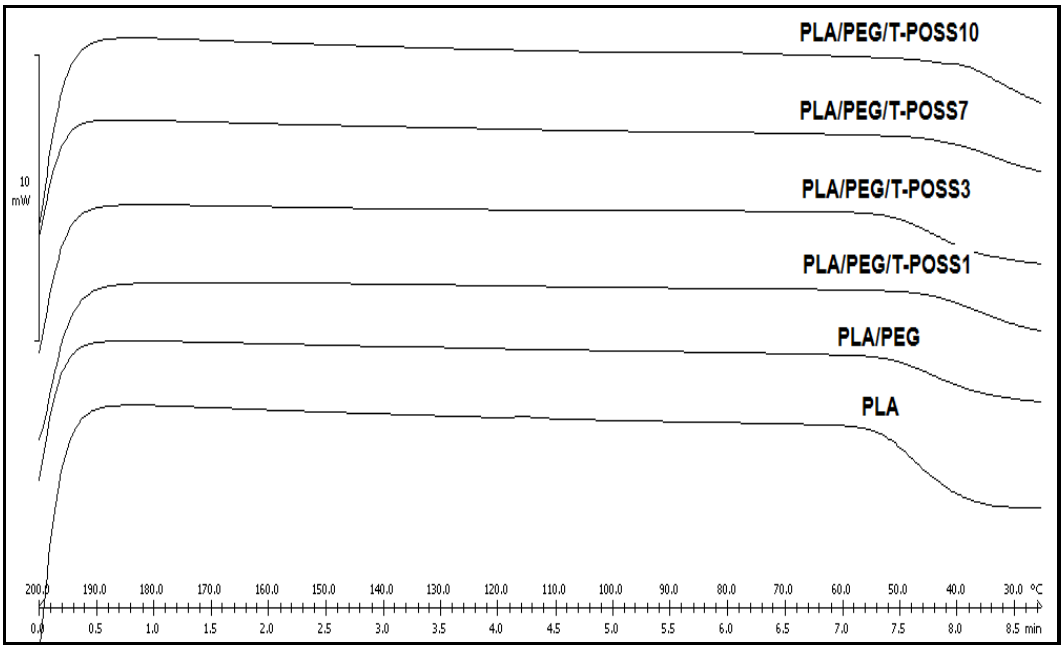
Şekil A.22. Saf PLA ve T-POSS miktarına göre PLA/PEG/T-POSS nanokompozitlerinin 2°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



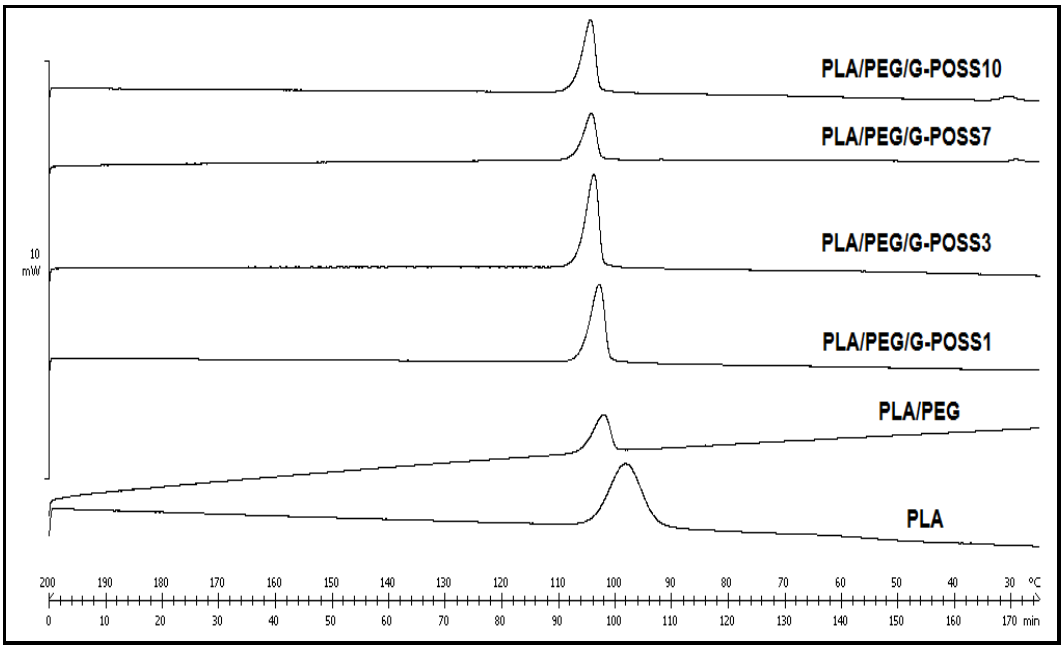
Şekil A.23. Saf PLA ve T-POSS miktarına göre PLA/PEG/T-POSS nanokompozitlerinin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



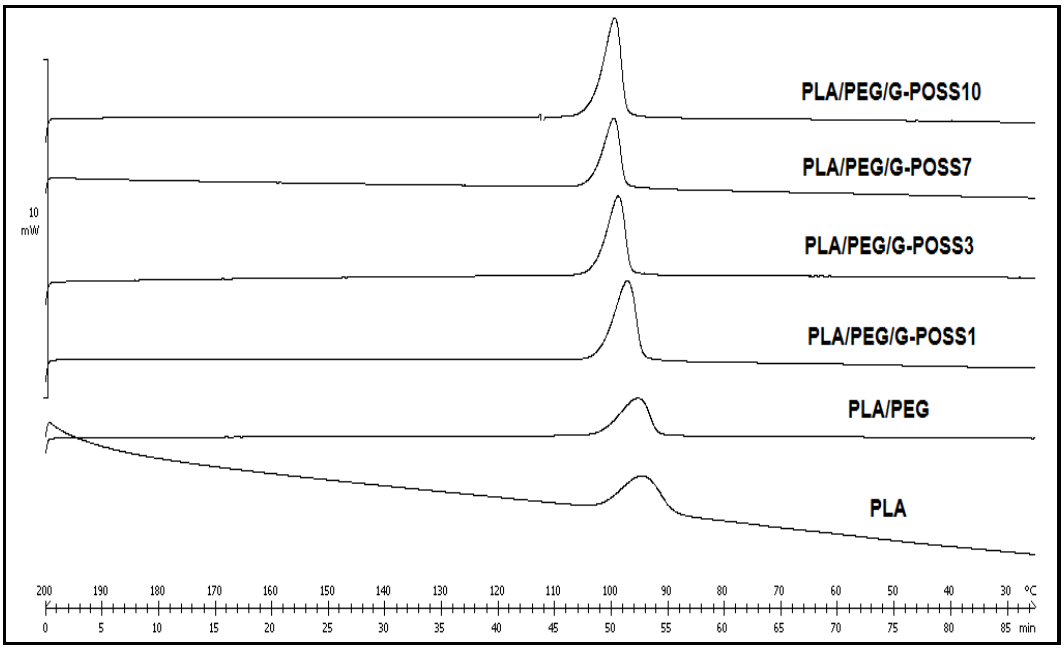
Şekil A.24. Saf PLA ve T-POSS miktarına göre PLA/PEG/T-POSS nanokompozitlerinin 10°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



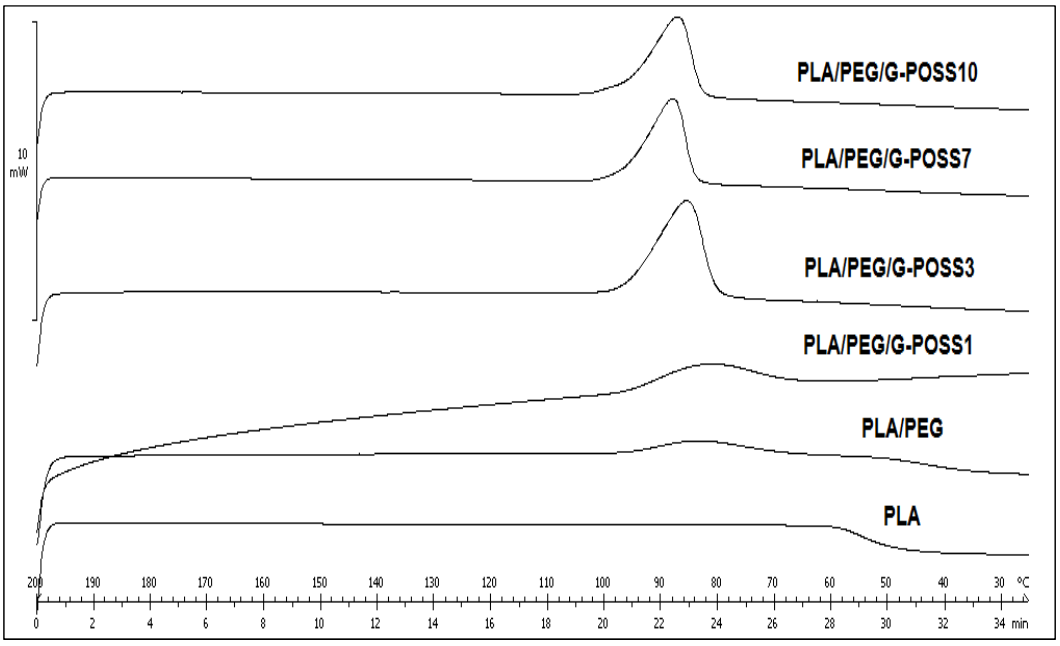
Şekil A.25. Saf PLA ve T-POSS miktarına göre PLA/PEG/T-POSS nanokompozitlerinin 20°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



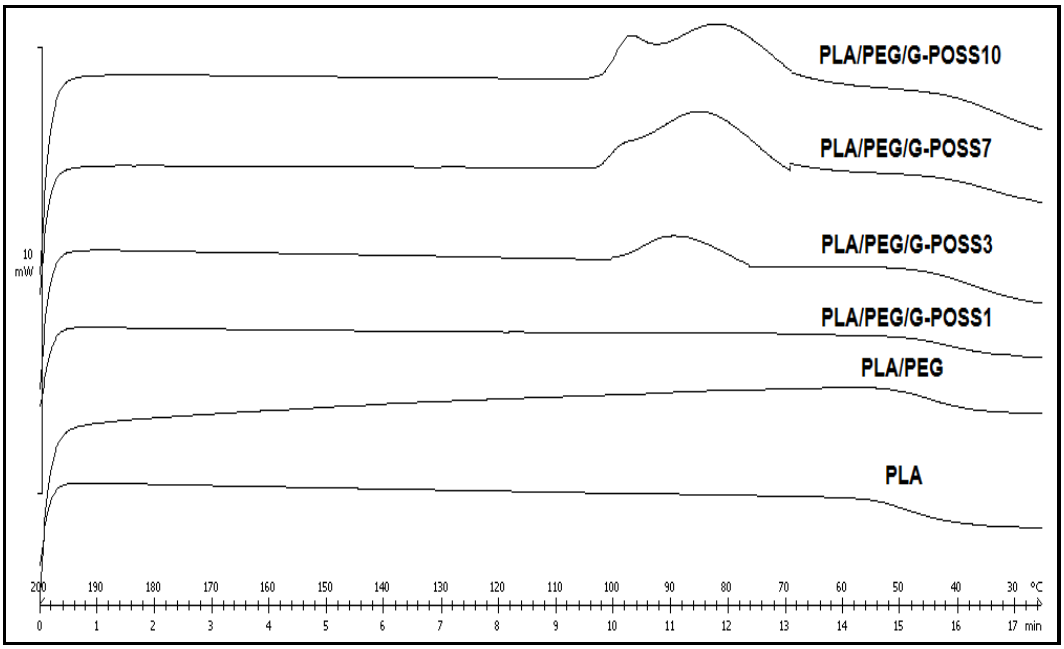
Şekil A.26. Saf PLA ve G-POSS miktarına göre PLA/PEG/G-POSS nanokompozitlerinin 1°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



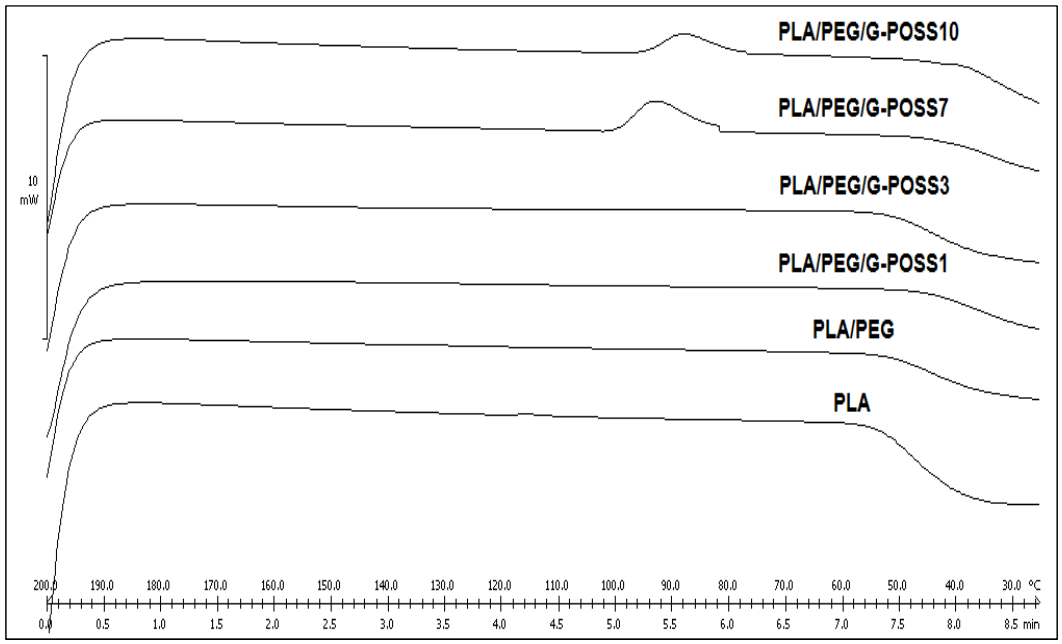
Şekil A.27. Saf PLA ve G-POSS miktarına göre PLA/PEG/G-POSS nanokompozitlerinin 2°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



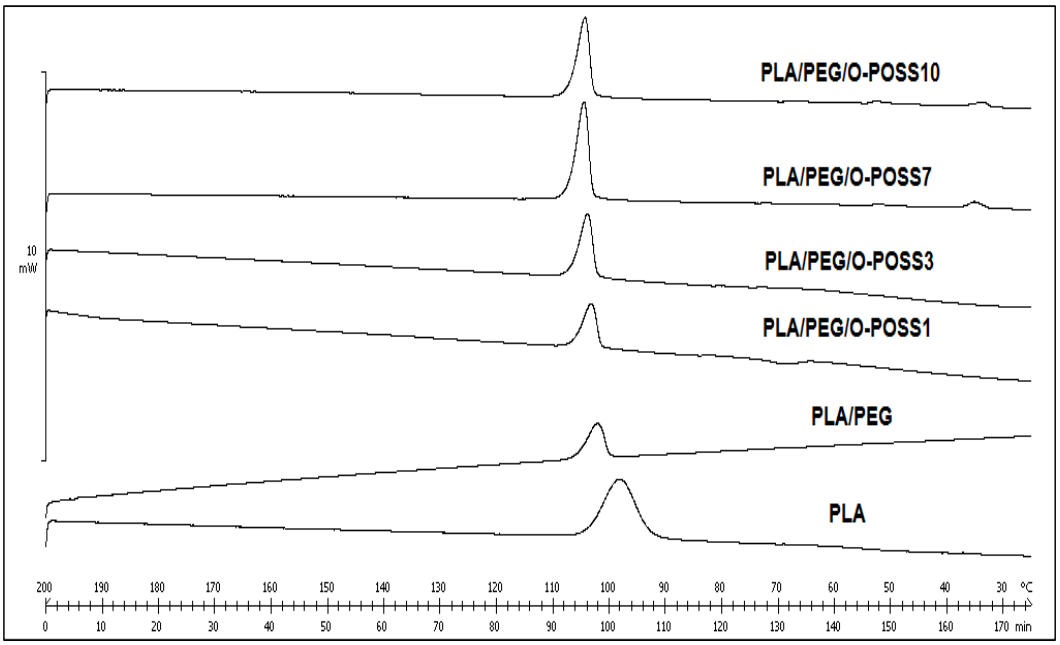
Şekil A.28. Saf PLA ve G-POSS miktarına göre PLA/PEG/G-POSS nanokompozitlerinin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



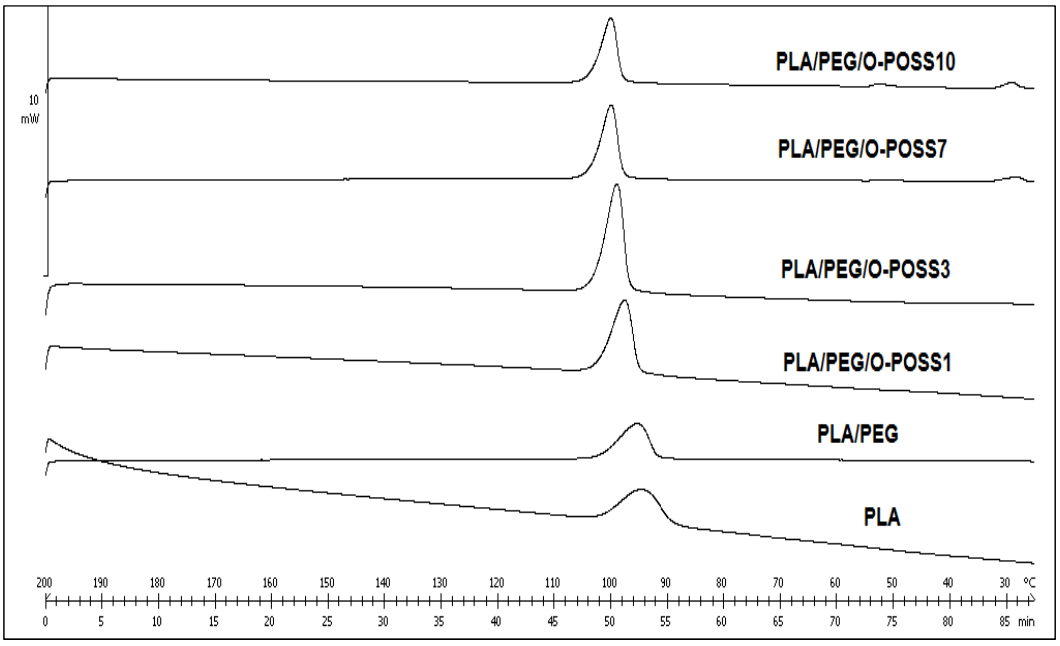
Şekil A.29. Saf PLA ve G-POSS miktarına göre PLA/PEG/G-POSS nanokompozitlerinin 10°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



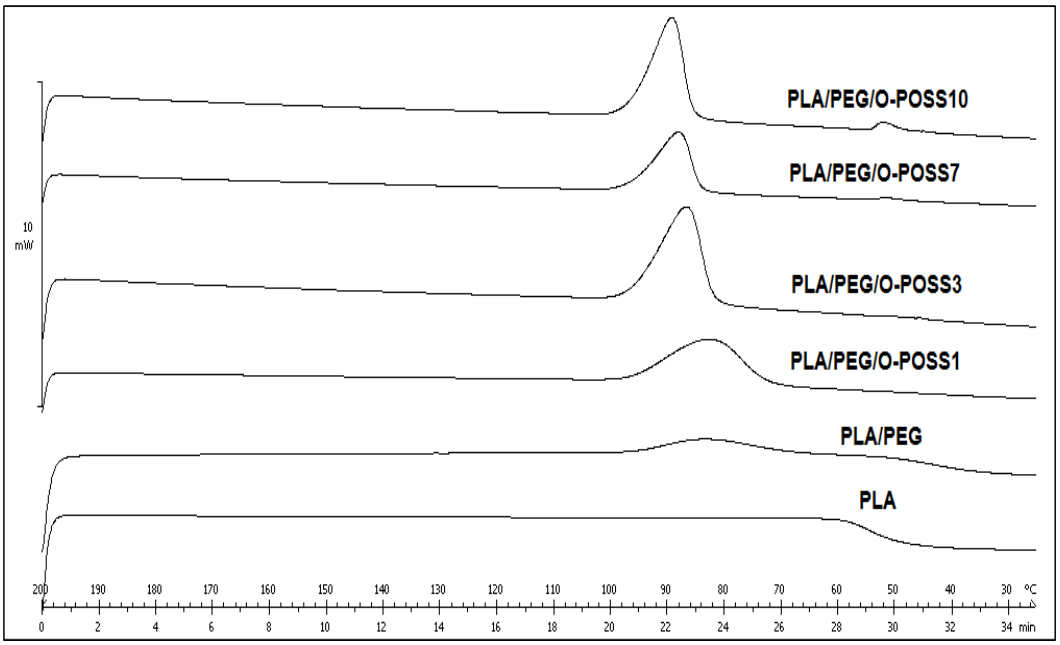
Şekil A.30. Saf PLA ve G-POSS miktarına göre PLA/PEG/G-POSS nanokompozitlerinin 20°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



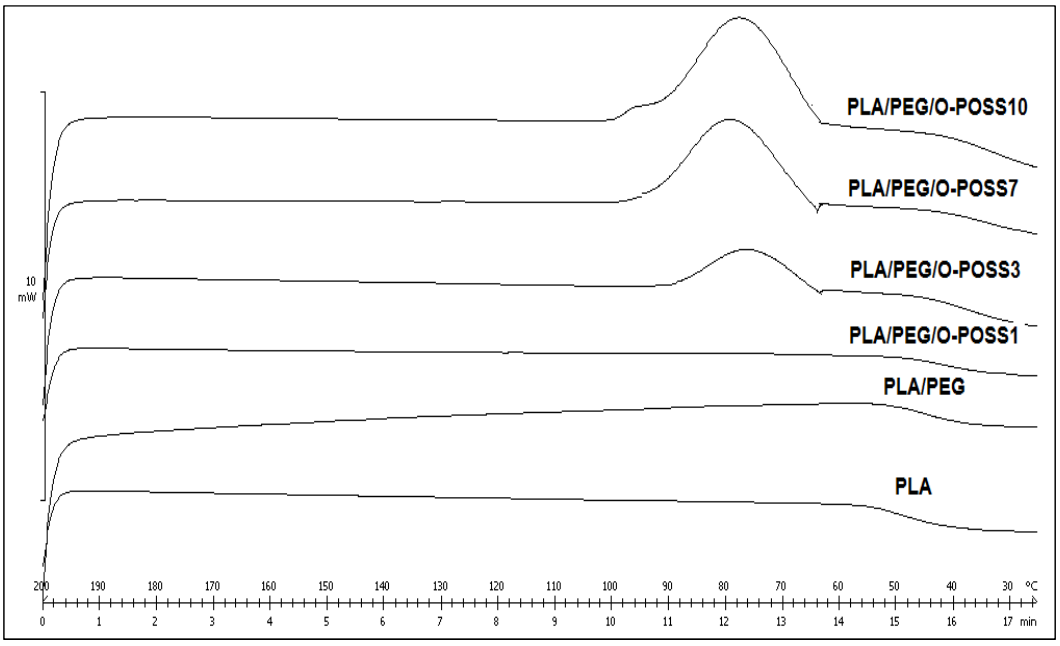
Şekil A.31. Saf PLA ve O-POSS miktarına göre PLA/PEG/O-POSS nanokompozitlerinin 1°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



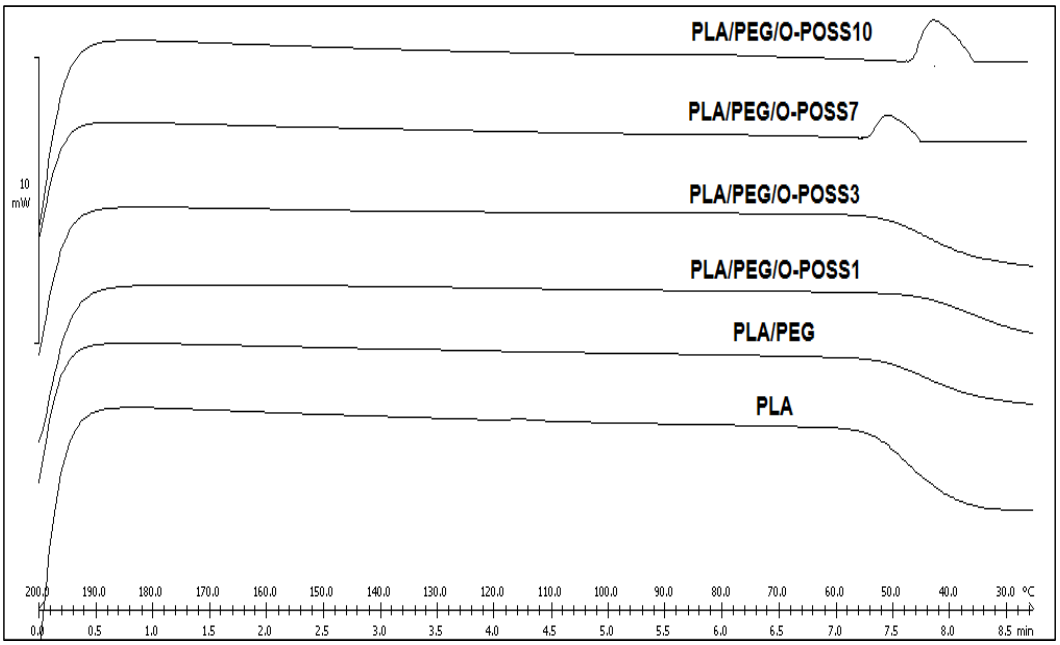
Şekil A.32. Saf PLA ve O-POSS miktarına göre PLA/PEG/O-POSS nanokompozitlerinin 2°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



Şekil A.33. Saf PLA ve O-POSS miktarına göre PLA/PEG/O-POSS nanokompozitlerinin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



Şekil A.34. Saf PLA ve O-POSS miktarına göre PLA/PEG/O-POSS nanokompozitlerinin 10°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları



Şekil A.35. Saf PLA ve O-POSS miktarına göre PLA/PEG/O-POSS nanokompozitlerinin 20°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları

Tablo A.1. PLA ve PLA/T-POSS nanokompozitlerinin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş karakteristik özellikleri

Örnek	Soğutma Hızı (β, °C/dak)	$T_{c,onset}$ (°C)	$T_{c,pik}$ (°C)	Yarılanma Zamanı ($t_{1/2}$, dak)
PLA	1	103,8	98,2	9,3
	2	101,8	94,5	8,3
	5	-	-	-
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/T-POSS1	1	98,0	97,9	9,6
	2	91,0	90,6	6,1
	5	-	-	-
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/T-POSS3	1	103,9	98,0	10,3
	2	99,5	90,8	5,8
	5	-	-	-
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/T-POSS7	1	103,9	98,1	7,8
	2	100,0	90,8	6,6
	5	-	-	-
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/T-POSS10	1	103,7	98,0	11,1
	2	99,3	90,2	5,7
	5	-	-	-
	10	-	-	-
	20	-	-	-

Tablo A.2. PLA ve PLA/G-POSS nanokompozitlerinin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş karakteristik özellikleri

Örnek	Soğutma Hızı (β, °C/dak)	$T_{c,onset}$ (°C)	$T_{c,pik}$ (°C)	Yarılanma Zamanı ($t_{1/2}$, dak)
PLA	1	103,8	98,2	9,3
	2	101,8	94,5	8,3
	5	-	-	-
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/G-POSS1	1	103,3	97,1	7,9
	2	90,5	90,3	5,0
	5	-	-	-
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/G-POSS3	1	103,2	97,0	12,4
	2	99,6	90,3	4,6
	5	-	-	-
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/G-POSS7	1	106,2	96,8	8,6
	2	100,4	91,4	5,0
	5	87,9	83,2	1,2
	10	87,2	82,2	1,1
	20	84,7	78,8	0,9
PLA/G-POSS10	1	103,7	97,1	8,2
	2	103,8	92,7	4,8
	5	98,8	93,3	1,2
	10	84,6	79,6	1,2
	20	83,7	77,3	1,0

Tablo A.3. PLA ve PLA/O-POSS nanokompozitlerinin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş karakteristik özellikleri

Örnek	Soğutma Hızı (β, °C/dak)	$T_{c,onset}$ (°C)	$T_{c,pik}$ (°C)	Yarılanma Zamanı ($t_{1/2}$, dak)
PLA	1	103,8	98,2	9,3
	2	101,8	94,5	8,3
	5	-	-	-
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/O-POSS1	1	97,6	97,5	8,6
	2	100,0	91,4	6,0
	5	-	-	-
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/O-POSS3	1	103,8	97,8	13,7
	2	100,5	91,5	5,0
	5	-	-	-
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/O-POSS7	1	103,5	97,6	11,3
	2	103,4	91,1	5,8
	5	-	-	-
	10	-	-	-
	20	-	-	-

Tablo A.3.(Devam) PLA ve PLA/O-POSS nanokompozitlerinin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş karakteristik özellikleri

Örnek	Soğutma Hızı (β, °C/dak)	$T_{c,onset}$ (°C)	$T_{c,pik}$ (°C)	Yarılanma Zamanı ($t_{1/2,}$ dak)
PLA/O-POSS10	1	103,9	97,9	7,8
	2	99,1	90,3	6,7
	5	-	-	-
	10	-	-	-
	20	-	-	-

Tablo A.4. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/A-POSS nanokompozitlerinin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş karakteristik özellikleri

Örnek	Soğutma Hızı (β, °C/dak)	$T_{c,onset}$ (°C)	$T_{c,pik}$ (°C)	Yarılanma Zamanı ($t_{1/2,}$ dak)
PLA	1	103,8	98,2	9,3
	2	101,8	94,5	8,3
	5	-	-	-
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/PEG	1	105,7	102,1	7,3
	2	101,7	95,4	5,0
	5	95,5	83,6	4,5
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/PEG/A-POSS1	1	105,5	101,9	6,8
	2	101,3	94,8	6,9
	5	95,8	84,3	3,3
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/PEG/A-POSS3	1	106,4	103,4	7,2
	2	102,4	97,8	4,1
	5	96,5	82,4	4,3
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/PEG/A-POSS7	1	107,0	104,2	6,6
	2	103,2	99,4	6,3
	5	96,5	86,8	3,6
	10	93,7	80,0	2,2
	20	-	-	-
PLA/PEG/A-POSS10	1	107,9	105,3	5,5
	2	104,3	100,9	3,8
	5	97,3	90,5	4,5
	10	94,3	80,1	2,6
	20	-	-	-

Tablo A.5. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/T-POSS nanokompozitlerinin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş karakteristik özellikleri

Örnek	Soğutma Hızı (β, °C/dak)	$T_{c,onset}$ (°C)	$T_{c,pik}$ (°C)	Yarılanma Zamanı ($t_{1/2}$, dak)
PLA	1	103,8	98,2	9,3
	2	101,8	94,5	8,3
	5	-	-	-
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/PEG	1	105,7	102,1	7,3
	2	101,7	95,4	5,0
	5	95,5	83,6	4,5
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/PEG/T-POSS1	1	106,0	102,7	8,1
	2	101,5	96,3	7,4
	5	95,8	82,8	4,3
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/PEG/T-POSS3	1	106,0	103,0	6,6
	2	102,3	98,2	7,3
	5	96,3	83,2	4,5
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/PEG/T-POSS7	1	106,6	103,9	6,4
	2	102,9	99,1	7,4
	5	96,2	85,9	4,6
	10	92,4	80,2	2,4
	20	-	-	-
PLA/PEG/T-POSS10	1	106,9	104,0	9,9
	2	103,2	99,3	3,8
	5	95,8	87,1	4,1
	10	91,7	80,0	2,1
	20	-	-	-

Tablo A.6. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/G-POSS nanokompozitlerinin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş karakteristik özellikleri

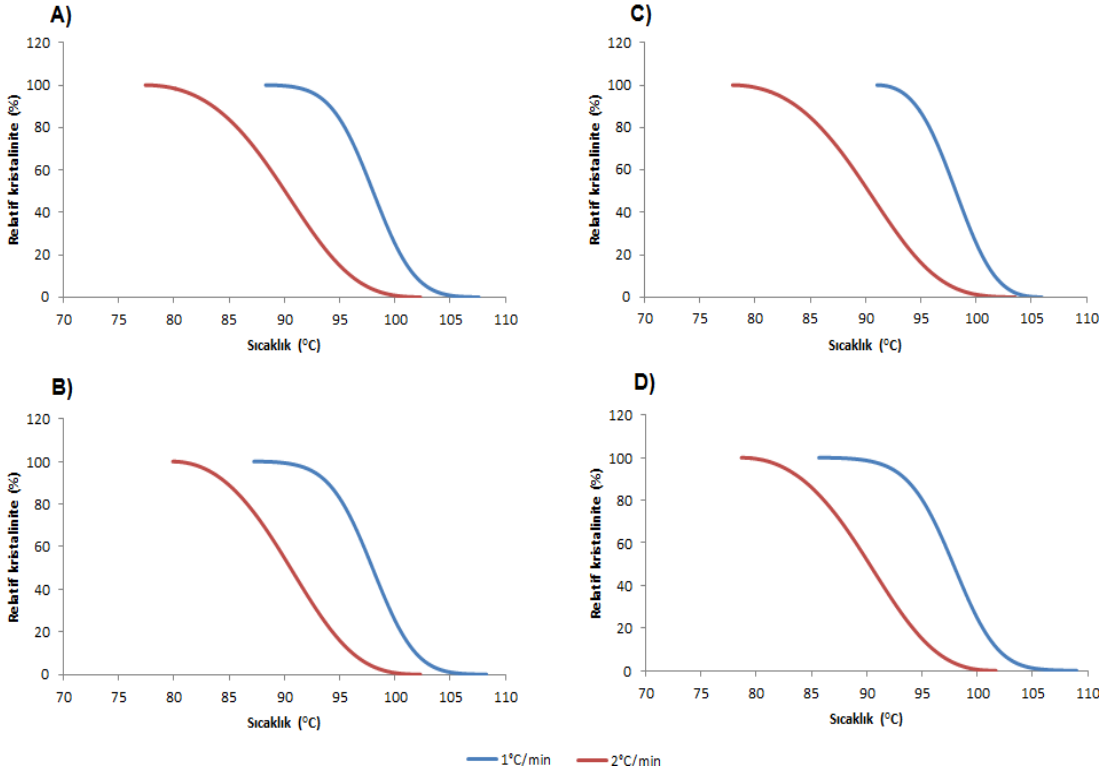
Örnek	Soğutma Hızı (β, °C/dak)	$T_{c,onset}$ (°C)	$T_{c,pik}$ (°C)	Yarılanma Zamanı ($t_{1/2}$, dak)
PLA	1	103,8	98,2	9,3
	2	101,8	94,5	8,3
	5	-	-	-
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/PEG	1	105,7	102,1	7,3
	2	101,7	95,4	5,0
	5	95,5	83,6	4,5
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/PEG/G-POSS1	1	106,0	102,9	6,4
	2	102,3	97,2	7,0
	5	95,7	81,9	4,5
	10	-	-	-
	20	-	-	-

Tablo A.6. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/G-POSS nanokompozitlerinin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş karakteristik özellikleri

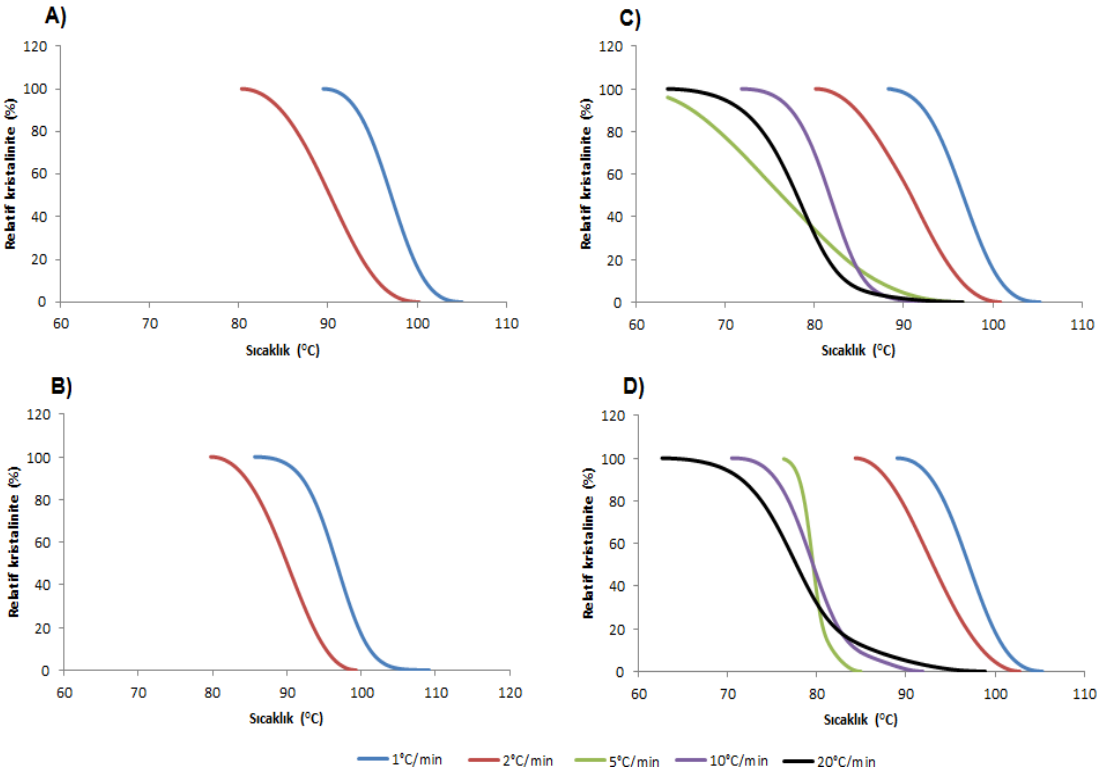
Örnek	Soğutma Hızı (β, °C/dak)	$T_{c,onset}$ (°C)	$T_{c,pik}$ (°C)	Yarılanma Zamanı ($t_{1/2,}$ dak)
PLA/PEG/G-POSS3	1	106,7	103,9	9,9
	2	102,9	98,9	3,7
	5	96,3	85,6	4,7
	10	91,4	82,8	1,6
	20	-	-	-
PLA/PEG/G-POSS7	1	107,0	104,3	5,7
	2	103,4	99,7	3,4
	5	96,8	88,0	4,6
	10	98,2	80,9	2,8
	20	94,1	88,2	0,4
PLA/PEG/G-POSS10	1	107,2	104,4	5,5
	2	103,4	99,6	5,8
	5	96,4	87,2	4,5
	10	99,6	80,7	2,0
	20	96,0	90,0	0,4

Tablo A.7. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/O-POSS nanokompozitlerinin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş karakteristik özellikleri

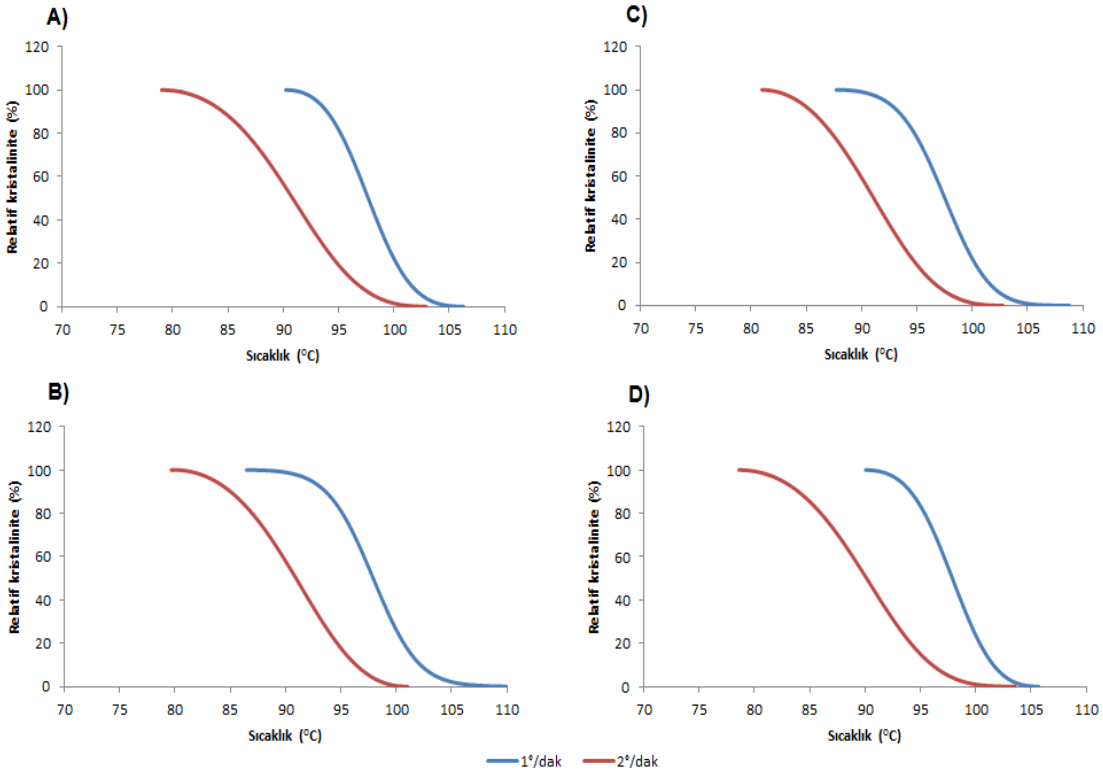
Örnek	Soğutma Hızı (β, °C/dak)	$T_{c,onset}$ (°C)	$T_{c,pik}$ (°C)	Yarılanma Zamanı ($t_{1/2,}$ dak)
PLA	1	103,8	98,2	9,3
	2	101,8	94,5	8,3
	5	-	-	-
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/PEG	1	105,7	102,1	7,3
	2	101,7	95,4	5,0
	5	95,5	83,6	4,5
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/PEG/O-POSS1	1	106,3	103,3	12,7
	2	102,3	97,7	5,8
	5	96,3	82,6	5,1
	10	-	-	-
	20	-	-	-
PLA/PEG/O-POSS3	1	106,8	104,0	9,6
	2	103,0	99,1	7,9
	5	96,5	86,9	4,5
	10	92,0	80,8	1,8
	20	-	-	-
PLA/PEG/O-POSS7	1	107,2	104,6	5,5
	2	103,6	100,0	6,1
	5	96,5	88,2	4,5
	10	92,4	79,9	2,0
	20	51,8	48,6	0,5
PLA/PEG/O-POSS10	1	107,0	104,4	5,4
	2	103,6	100,1	5,6
	5	96,8	89,4	4,1
	10	92,3	78,8	2,5
	20	51,6	47,9	0,5



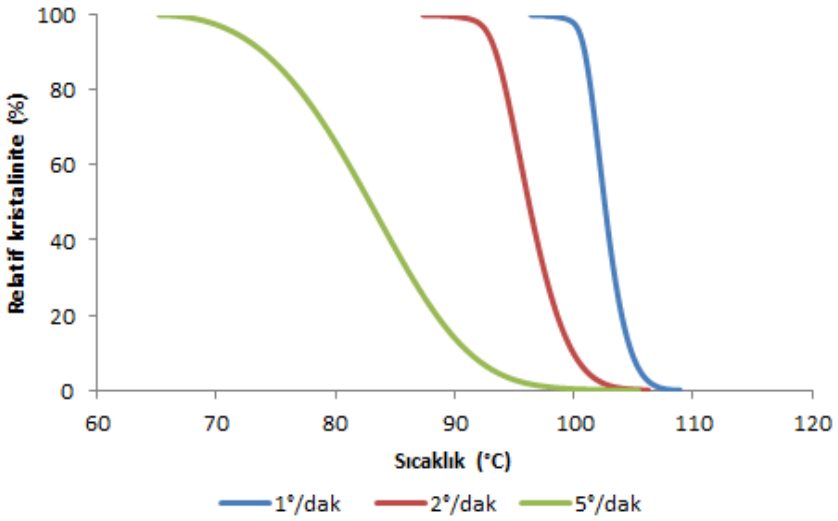
Şekil A.36. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) PLA/T-POSS1, B) PLA/T-POSS3, C) PLA/T-POSS7, D) PLA/T-POSS10



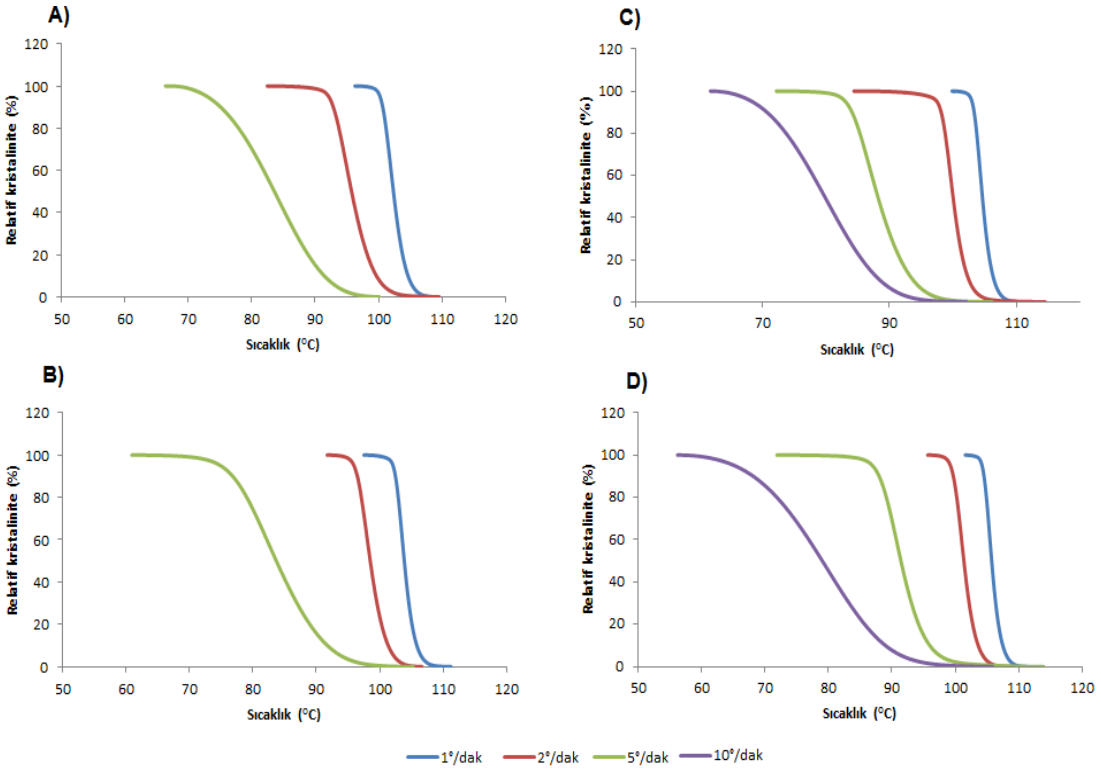
Şekil A.37. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) PLA/G-POSS1, B) PLA/G-POSS3, C) PLA/G-POSS7, D) PLA/G-POSS10



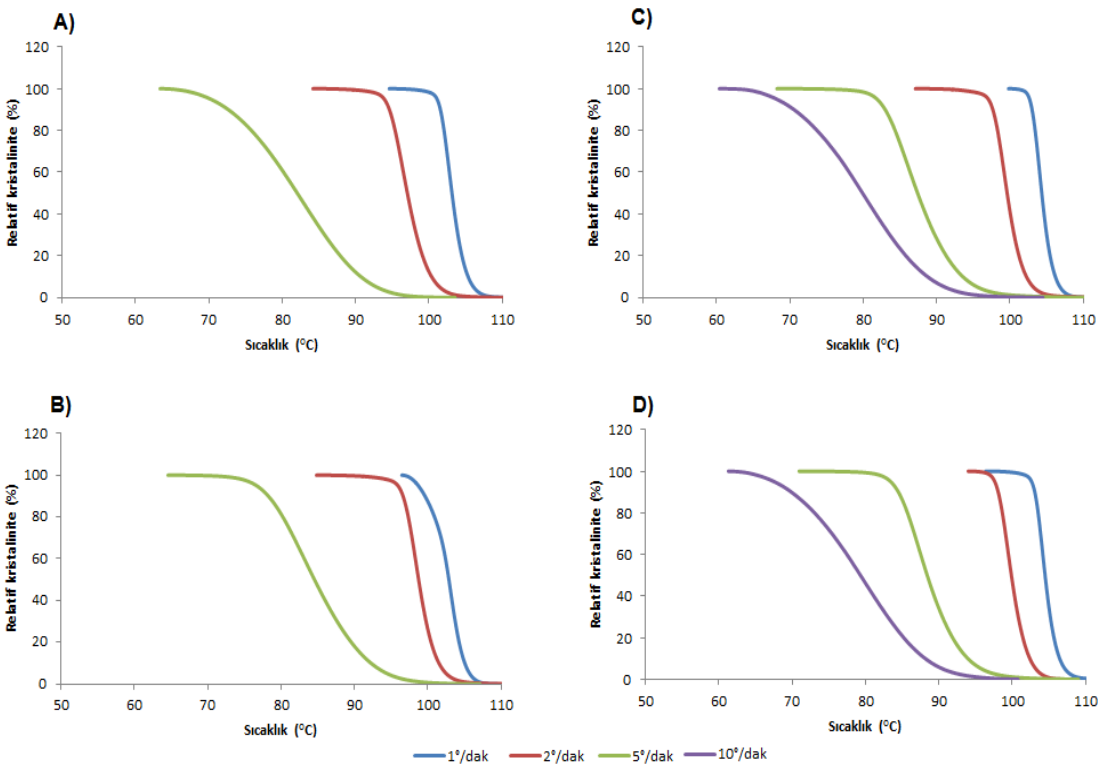
Şekil A.38. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) PLA/O-POSS1, B) PLA/O-POSS3, C) PLA/O-POSS7, D) PLA/O-POSS10



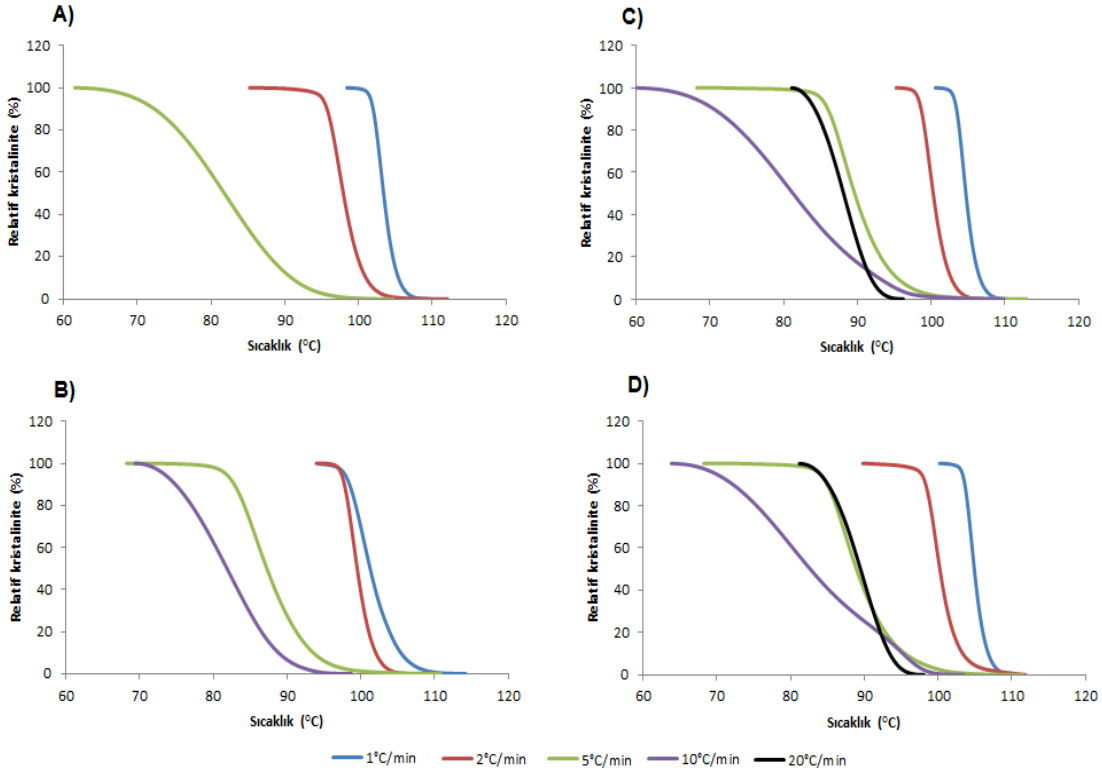
Şekil A.39. PLA/PEG karışımı için farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi



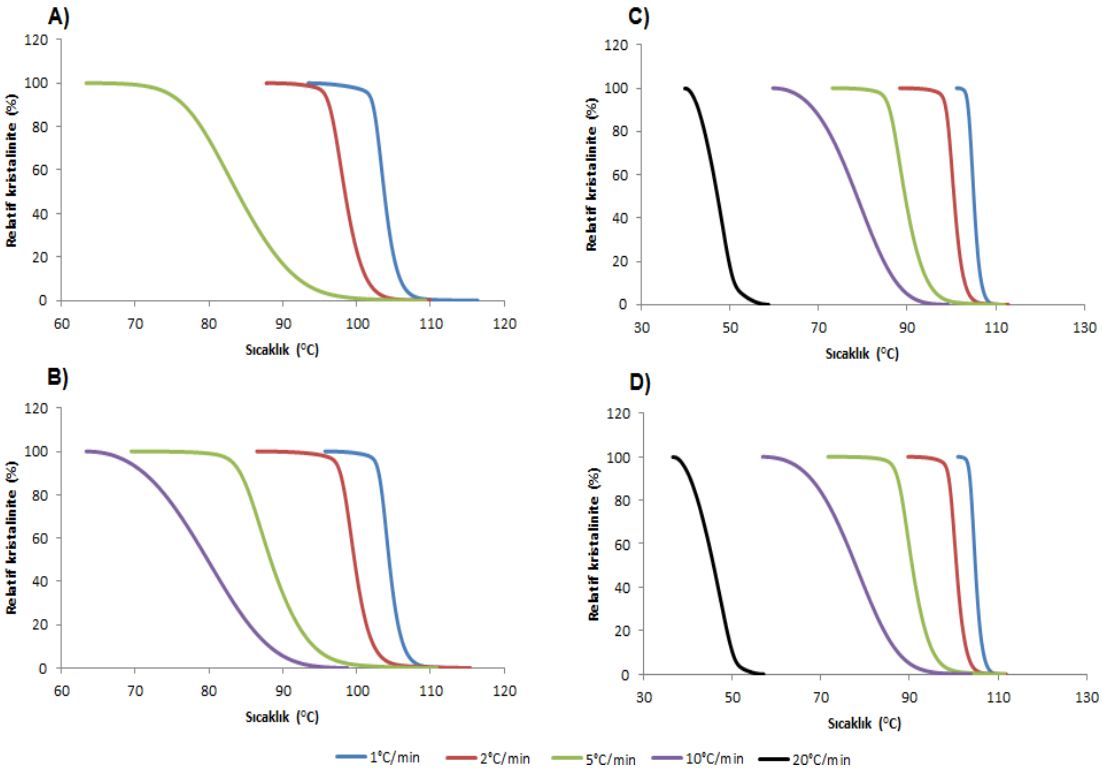
Şekil A.40. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) PLA/PEG/A-POSS1, B) PLA/PEG/A-POSS3, C) PLA/PEG/A-POSS7, D) PLA/PEG/A-POSS10



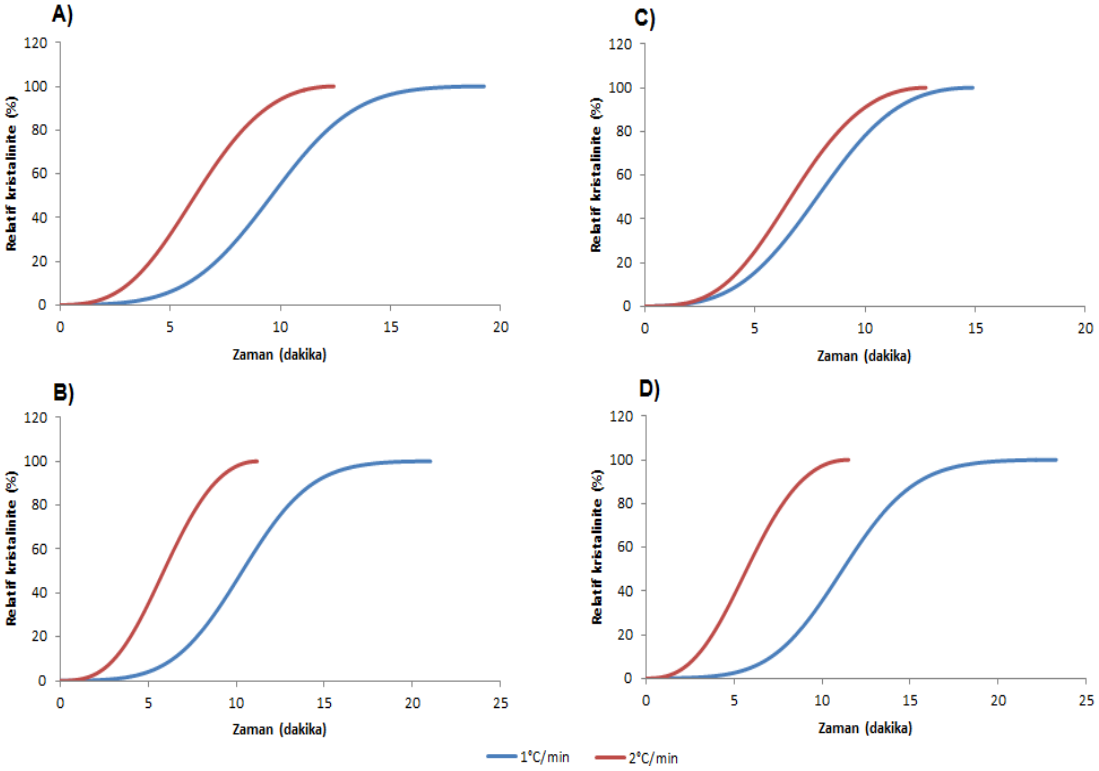
Şekil A.41. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) PLA/PEG/T-POSS1, B) PLA/PEG/T-POSS3, C) PLA/PEG/T-POSS7, D) PLA/PEG/A,T-POSS10



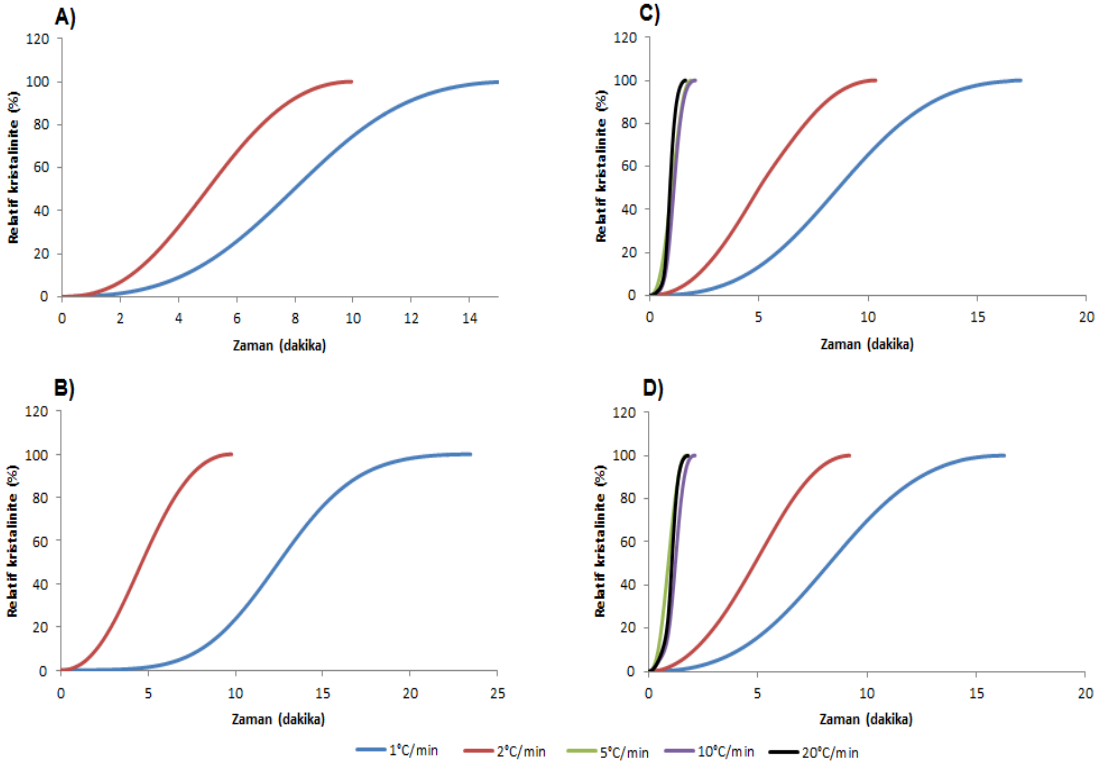
Şekil A.42. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) PLA/PEG/G-POSS1, B) PLA/PEG/G-POSS3, C) PLA/PEG/G-POSS7, D) PLA/PEG/G-POSS10



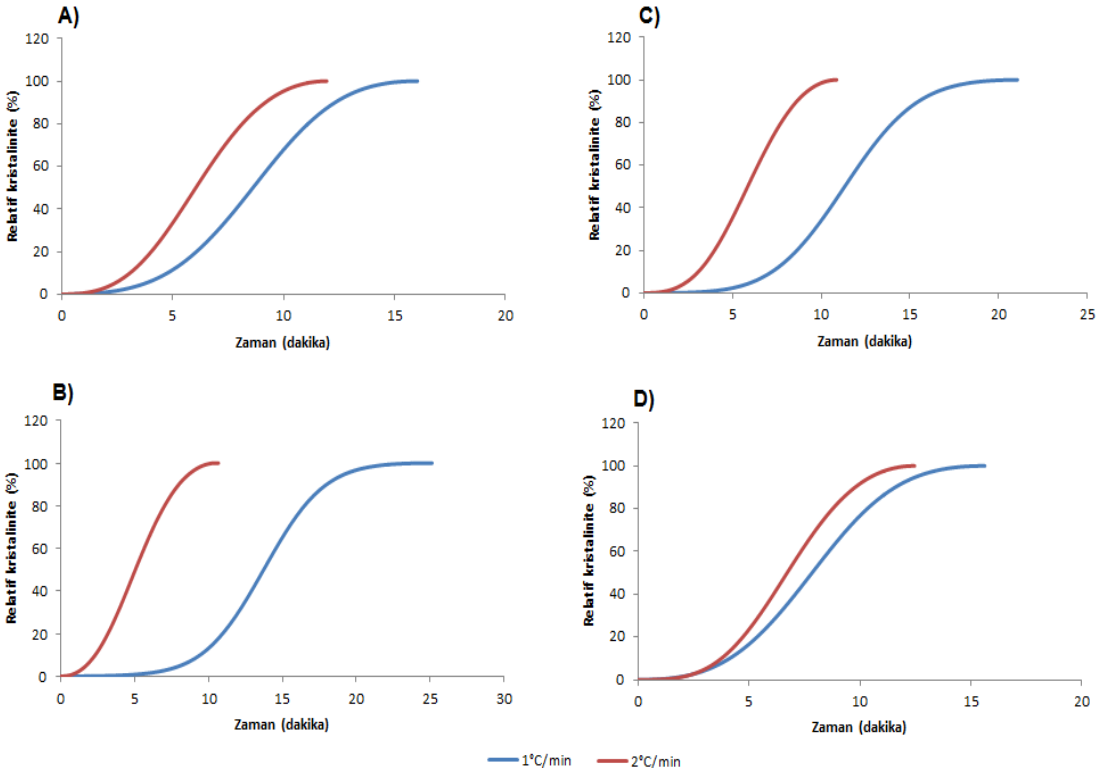
Şekil A.43. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) PLA/PEG/O-POSS1, B) PLA/PEG/O-POSS3, C) PLA/PEG/O-POSS7, D) PLA/PEG/O-POSS10



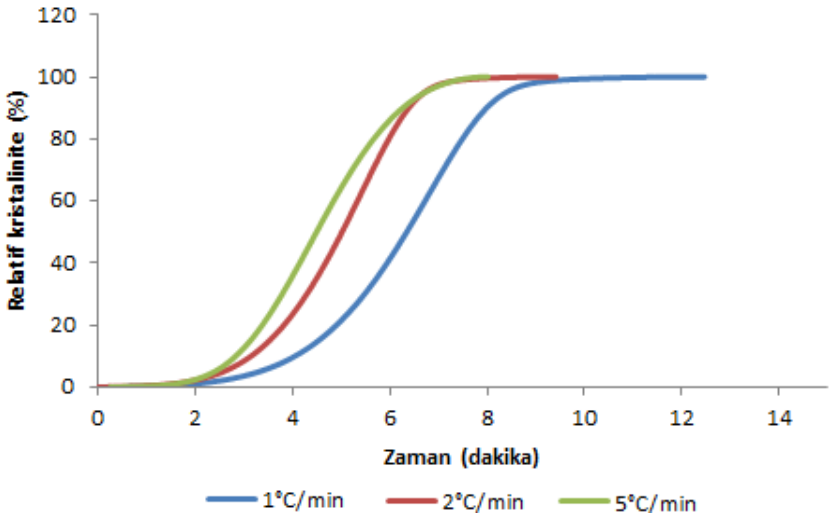
Şekil A.44.Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi: A) PLA/T-POSS1, B) PLA/T-POSS3, C) PLA/T-POSS7, D) PLA/T-POSS10



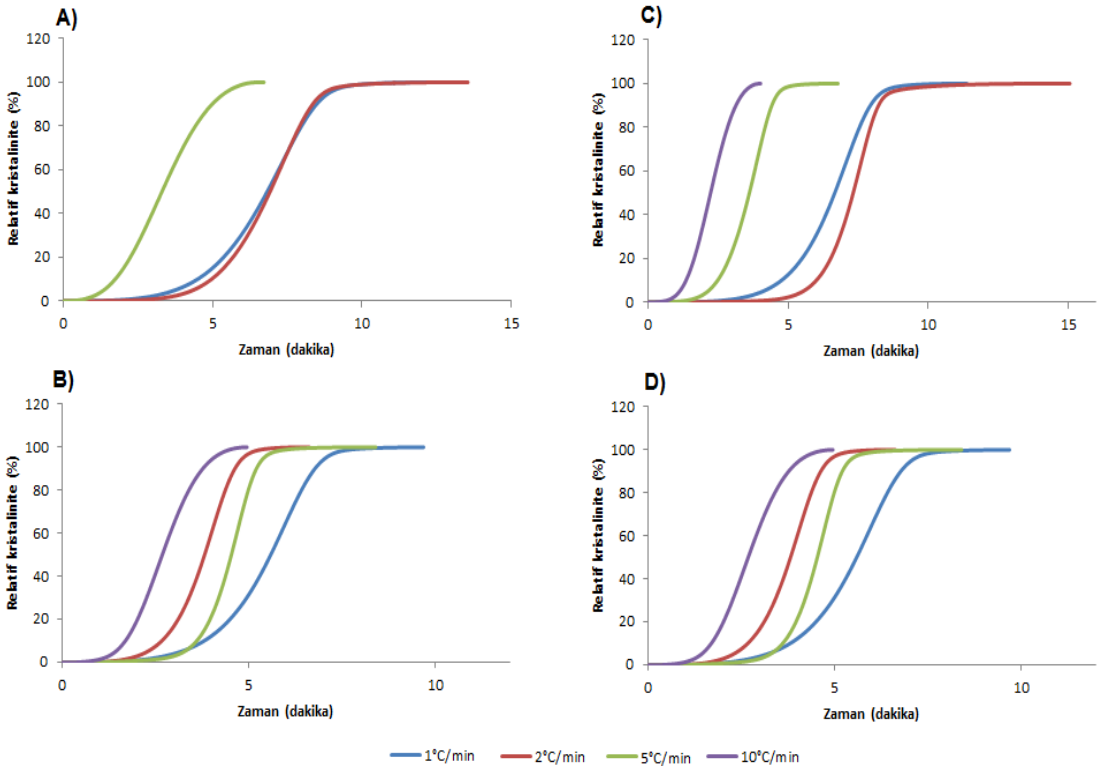
Şekil A.45. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi: A) PLA/G-POSS1, B) PLA/G-POSS3, C) PLA/G-POSS7, D) PLA/G-POSS10



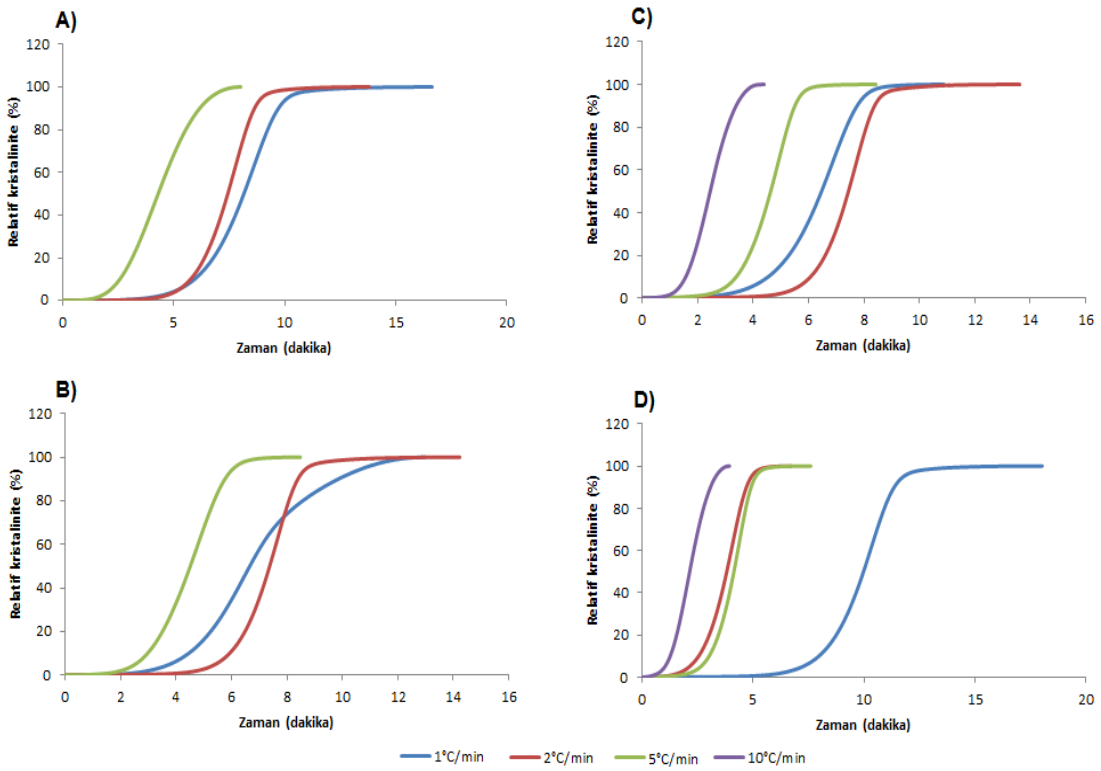
Şekil A.46. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi: A) PLA/O-POSS1, B) PLA/O-POSS3, C) PLA/O-POSS7, D) PLA/O-POSS10



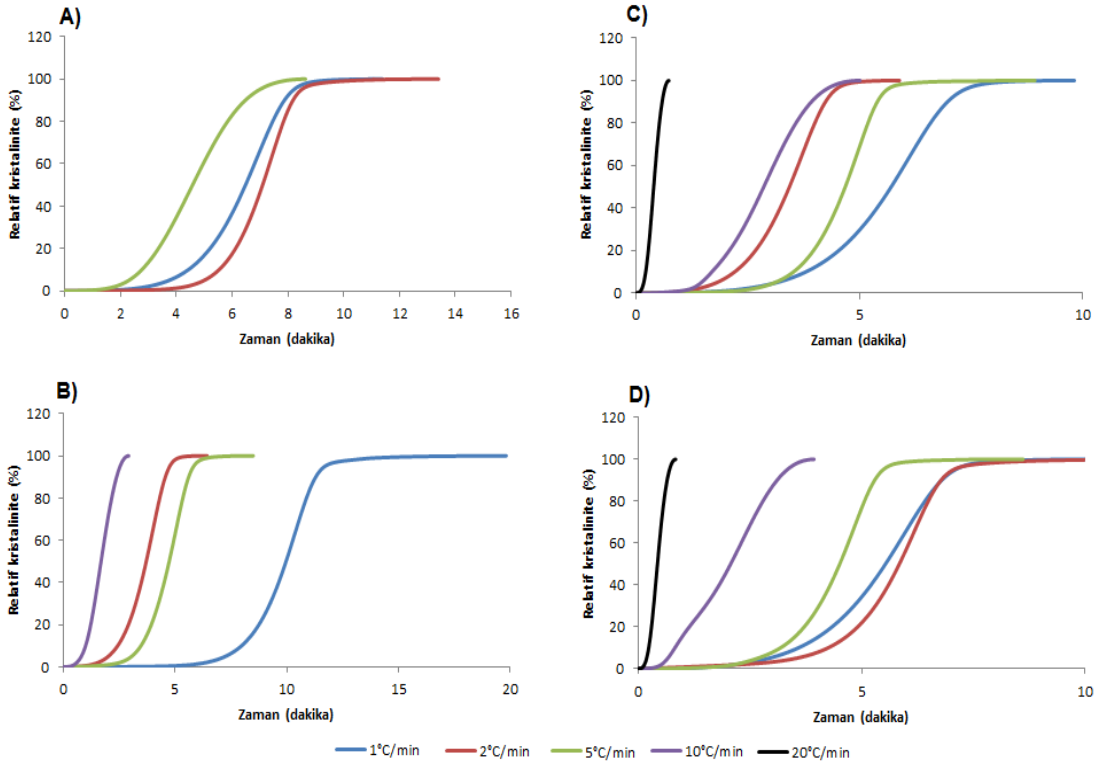
Şekil A.47. PLA/PEG karışımı için farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi



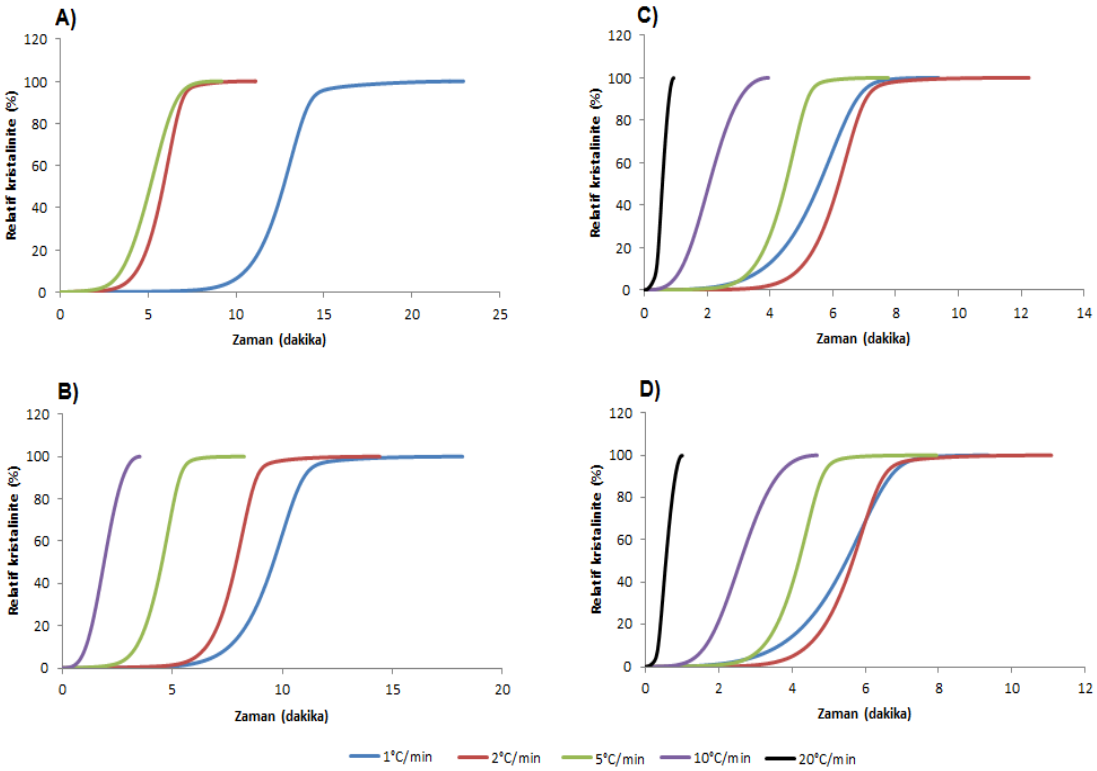
Şekil A.48. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi: A) PLA/PEG/A-POSS1, B) PLA/PEG/A-POSS3, C) PLA/PEG/A-POSS7, D) PLA/PEG/A-POSS10



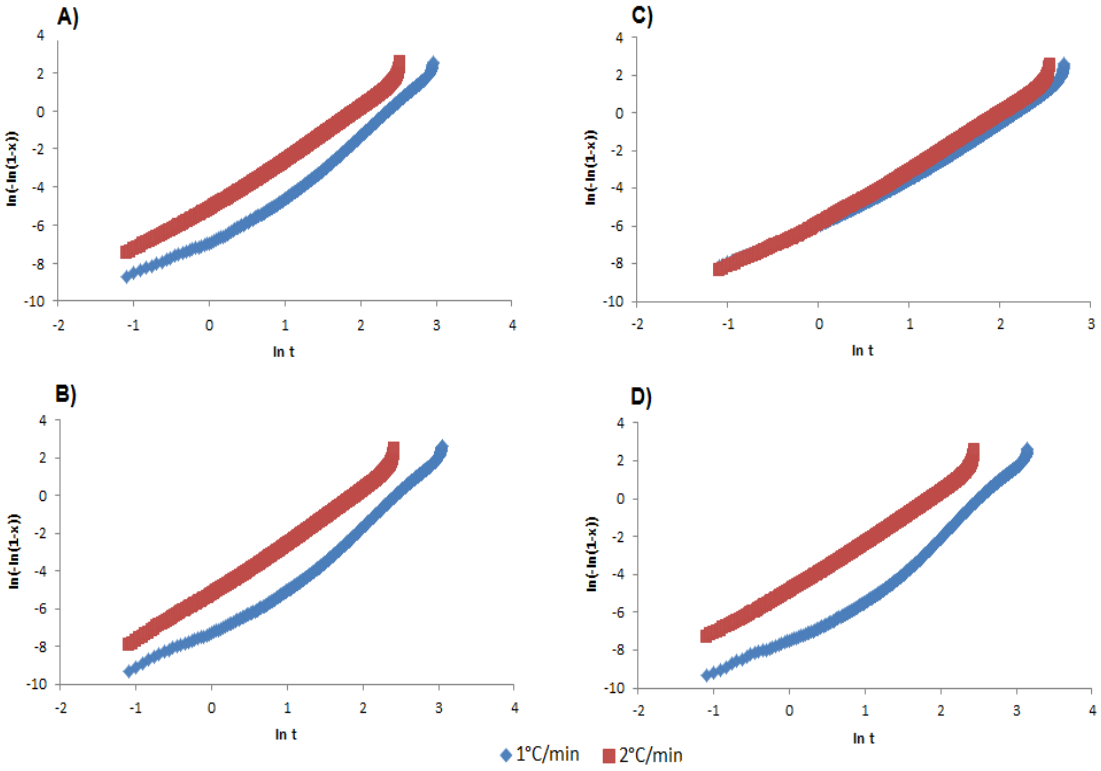
Şekil A.49. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi: A) PLA/PEG/T-POSS1, B) PLA/PEG/T-POSS3, C) PLA/PEG/T-POSS7, D) PLA/PEG/T-POSS10



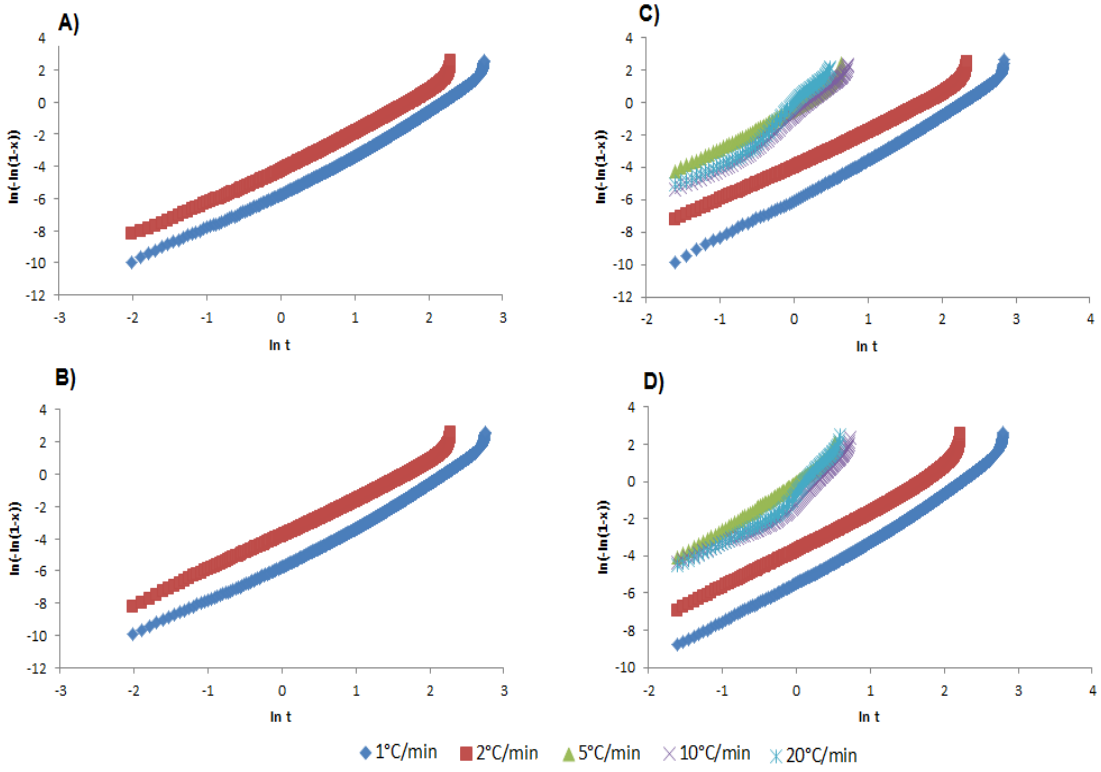
Şekil A.50. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi: A) PLA/PEG/G-POSS1, B) PLA/PEG/G-POSS3, C) PLA/PEG/G-POSS7, D) PLA/PEG/G-POSS10



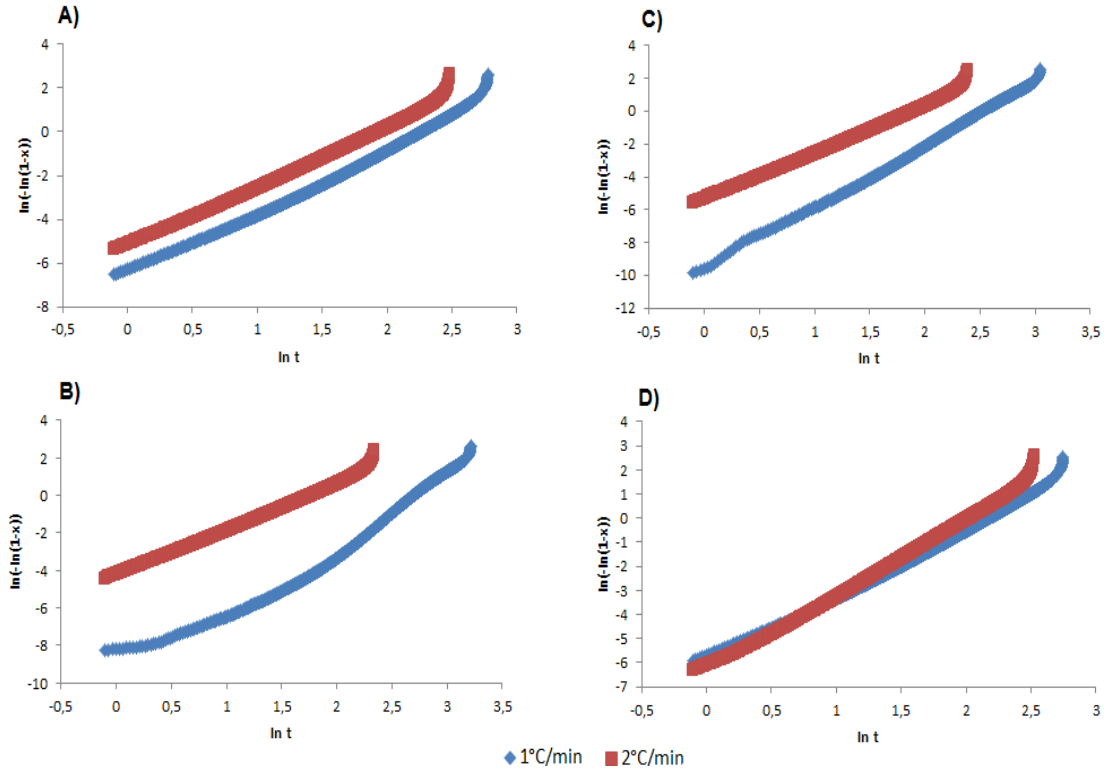
Şekil A.51. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi: A) PLA/PEG/O-POSS1, B) PLA/PEG/O-POSS3, C) PLA/PEG/O-POSS7, D) PLA/PEG/O-POSS10



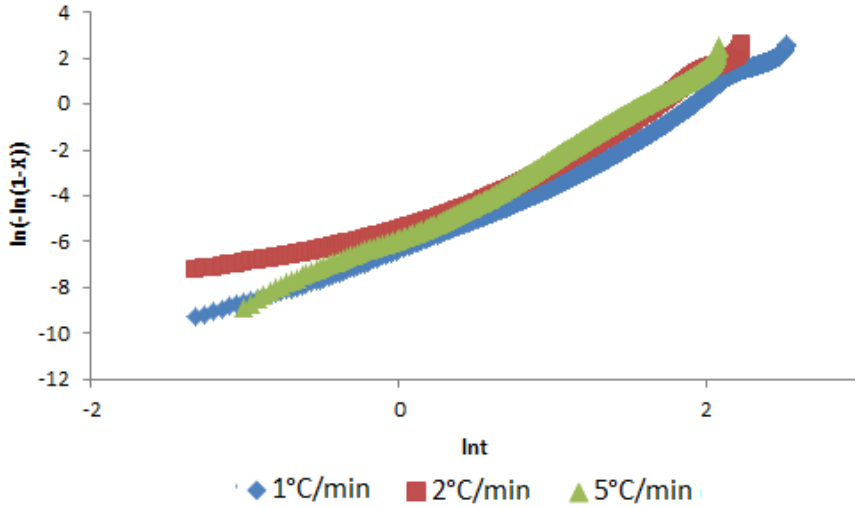
Şekil A.52. Avrami eğrileri A) PLA/T-POSS1, B) PLA/T-POSS3, C) PLA/T-POSS7, D) PLA/T-POSS10



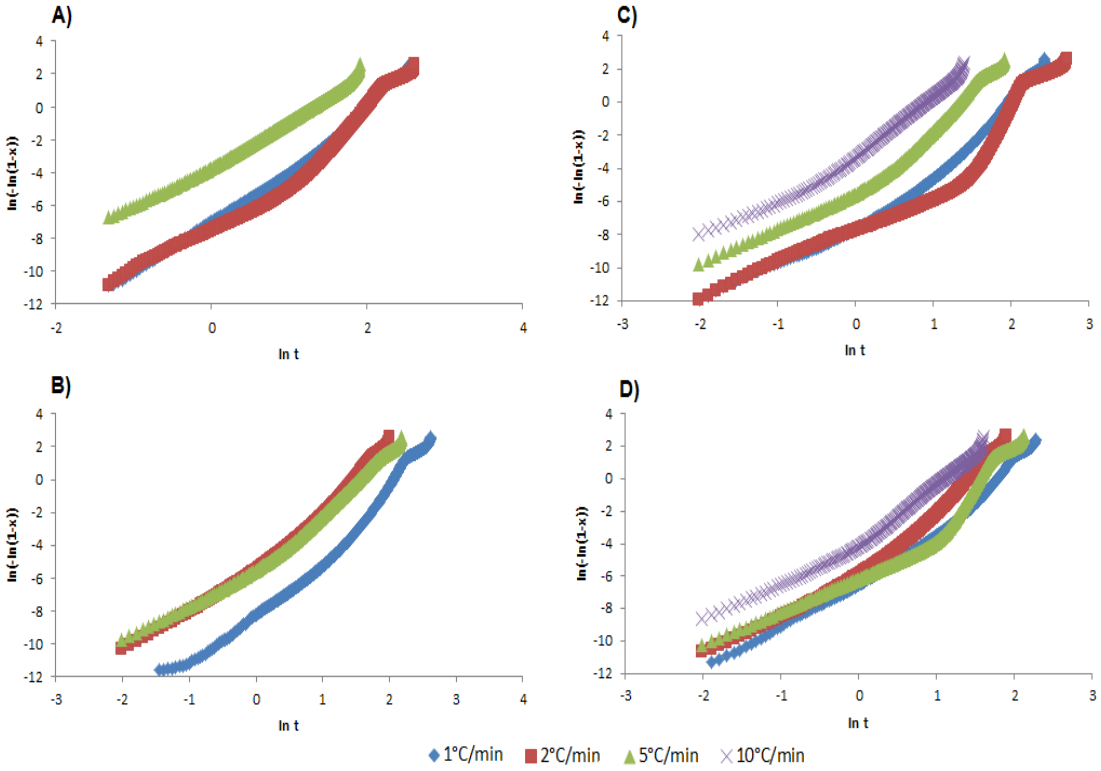
Şekil A.53. Avrami eğrileri A) PLA/G-POSS1, B) PLA/G-POSS3, C) PLA/G-POSS7, D) PLA/G-POSS10



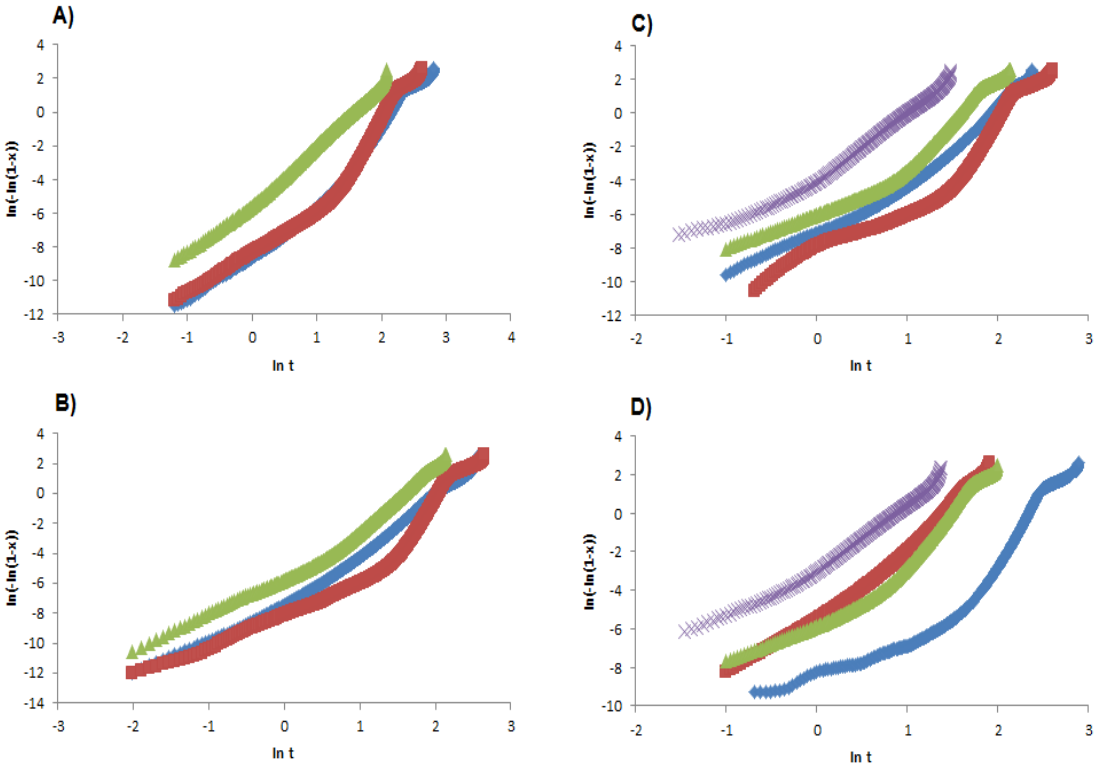
Şekil A.54. Avrami eğrileri A) PLA/O-POSS1, B) PLA/O-POSS3, C) PLA/O-POSS7, D) PLA/O-POSS10



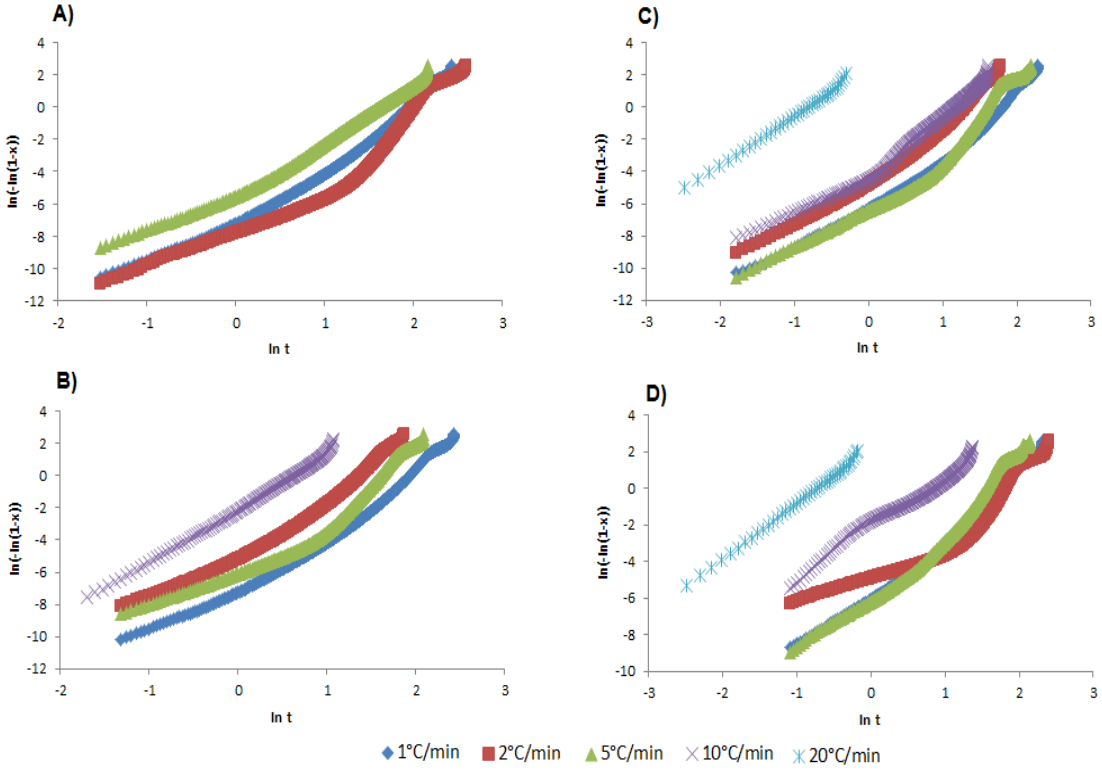
Şekil A.55. PLA/PEG karışımlarının farklı soğutma hızlarında elde edilmiş Avrami eğrileri



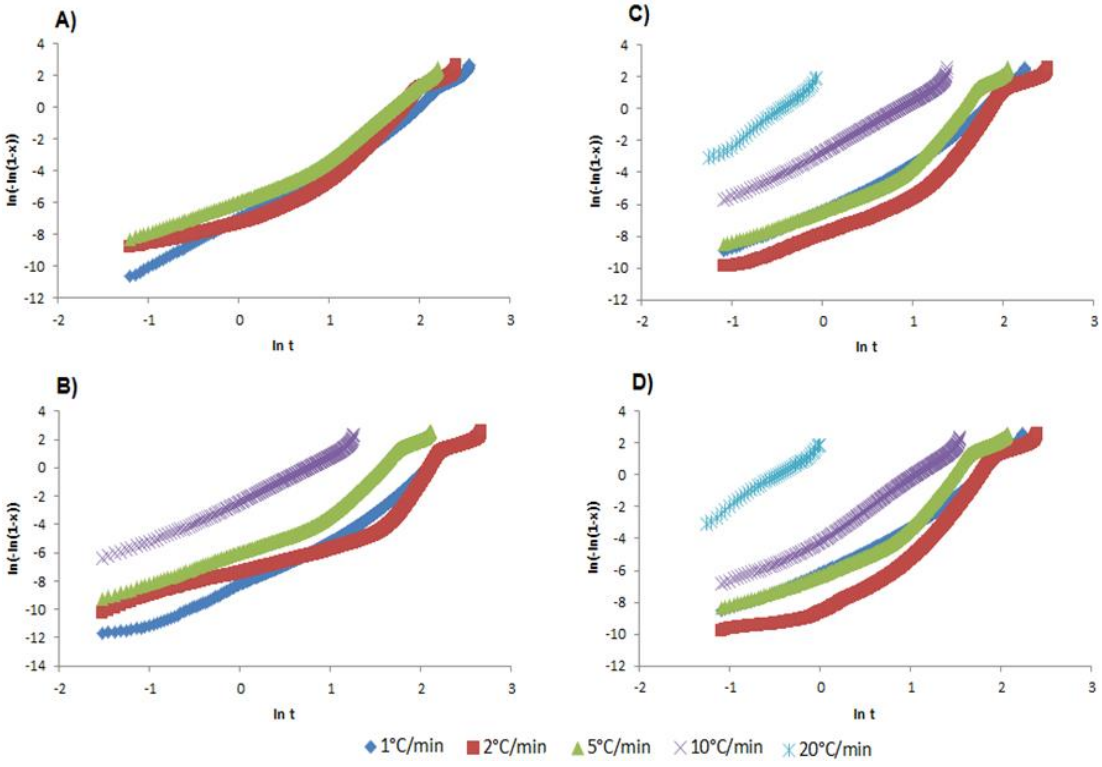
Şekil A.56. Avrami eğrileri A) PLA/PEG/A-POSS1, B) PLA/PEG/A-POSS3, C) PLA/PEG/A-POSS7, D) PLA/PEG/A-POSS10



Şekil A.57. Avrami eğrileri A) PLA/PEG/T-POSS1, B) PLA/PEG/T-POSS3, C) PLA/PEG/T-POSS7, D) PLA/PEG/T-POSS10



Şekil A.58. Avrami eğrileri A) PLA/PEG/G-POSS1, B) PLA/PEG/G-POSS3, C) PLA/PEG/G-POSS7, D) PLA/PEG/G-POSS10



Şekil A.59. Avrami eğrileri A) PLA/PEG/O-POSS1, B) PLA/PEG/O-POSS3, C) PLA/PEG/O-POSS7, D) PLA/PEG/O-POSS10

Tablo A.8. PLA ve PLA/T-POSS nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilen Avrami kinetik parametreleri

Örnek	β (°C/dak)	n	Z	Z_c	R^2
PLA	1	2,01	4,42E-4	4,42E-4	0,996
	2	2,28	1,80E-3	4,24E-2	0,995
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/T-POSS1	1	1,75	1,01E-3	1,01E-3	0,998
	2	2,13	5,76E-3	7,59E-2	0,999
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/T-POSS3	1	2,01	9,29E-4	9,29E-4	0,998
	2	2,84	4,92E-3	7,02E-2	0,994
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/T-POSS7	1	1,85	2,26E-3	2,26E-3	0,998
	2	2,13	2,47E-3	4,96E-2	0,994
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/T-POSS10	1	1,92	1,92E-3	1,92E-3	0,997
	2	2,67	7,18E-3	8,47E-2	0,994
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-

Tablo A.9. PLA ve PLA/G-POSS nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilen Avrami kinetik parametreleri

Örnek	β (°C/dak)	n	Z	Z_c	R^2
PLA	1	2,01	4,42E-4	4,42E-4	0,996
	2	2,28	1,80E-3	4,24E-2	0,995
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/G-POSS1	1	2,06	3,21E-3	3,21E-3	0,998
	2	1,96	1,32E-2	1,15E-1	0,999
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/G-POSS3	1	2,05	3,16E-3	3,16E-3	0,998
	2	2,30	2,80E-2	1,67E-1	0,999
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/G-POSS7	1	2,52	3,16E-3	3,16E-3	0,998
	2	2,00	1,90E-2	1,37E-1	0,999
	5	2,70	8,09E-1	9,58E-1	0,985
	10	2,02	1,17E-1	8,07E-1	0,998
	20	2,03	1,63E-1	9,13E-1	0,999
PLA/G-POSS10	1	2,08	4,28E-3	4,28E-3	0,999
	2	2,02	2,58E-2	1,60E-1	0,999
	5	2,73	0,10E+1	0,11E+1	0,999
	10	1,81	1,72E-1	8,38E-1	0,998
	20	2,00	2,69E-1	9,36E-1	0,998

Tablo A.10. PLA ve PLA/O-POSS nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilen Avrami kinetik parametreleri

Örnek	β (°C/dak)	n	Z	Z_c	R^2
PLA	1	2,01	4,42E-4	4,42E-4	0,996
	2	2,28	1,80E-3	4,24E-2	0,995
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/O-POSS1	1	2,39	1,88E-3	1,88E-3	0,998
	2	2,43	6,02E-3	7,76E-2	0,999
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/O-POSS3	1	2,19	1,28E-3	1,28E-3	0,998
	2	2,23	1,54E-2	1,24E-1	0,999
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/O-POSS7	1	3,15	2,34E-3	2,34E-3	0,999
	2	2,65	5,03E-3	7,09E-2	0,999
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/O-POSS10	1	2,24	3,33E-3	3,33E-3	0,999
	2	2,52	2,21E-3	4,70E-2	0,995
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-

Tablo A.11. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/A-POSS nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilen Avrami kinetik parametreleri

Örnek	β (°C/dak)	n	Z	Z_c	R^2
PLA	1	2,01	4,42E-4	4,42E-4	0,996
	2	2,28	1,80E-3	4,24E-2	0,995
	5	-	-	-	--
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/PEG	1	2,01	5,23E-4	5,23E-4	0,996
	2	2,05	1,95E-3	4,41E-2	0,996
	5	1,98	2,77E-3	3,08E-1	0,972
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/PEG/A-POSS1	1	2,26	1,08E-3	1,08E-3	0,995
	2	2,54	2,91E-3	5,39E-2	0,978
	5	2,05	2,58E-2	4,81E-1	0,996
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/PEG/A-POSS3	1	2,71	6,39E-4	6,39E-4	0,999
	2	2,65	2,67E-3	5,15E-2	0,986
	5	2,30	4,36E-3	3,37E-1	0,972
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/PEG/A-POSS7	1	2,81	5,77E-4	5,77E-4	0,997
	2	2,84	3,17E-3	5,63E-2	0,997
	5	2,63	4,13E-3	3,33E-1	0,994
	10	2,02	2,57E-2	6,39E-1	0,985
	20	-	-	-	-
PLA/PEG/A-POSS10	1	3,01	5,40E-4	5,40E-4	0,994
	2	3,06	3,06E-3	5,53E-2	0,995
	5	2,42	2,29E-3	2,96E-1	0,999
	10	1,98	1,24E-2	6,44E-1	0,995
	20	-	-	-	-

Tablo A.12. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/T-POSS nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilen Avrami kinetik parametreleri

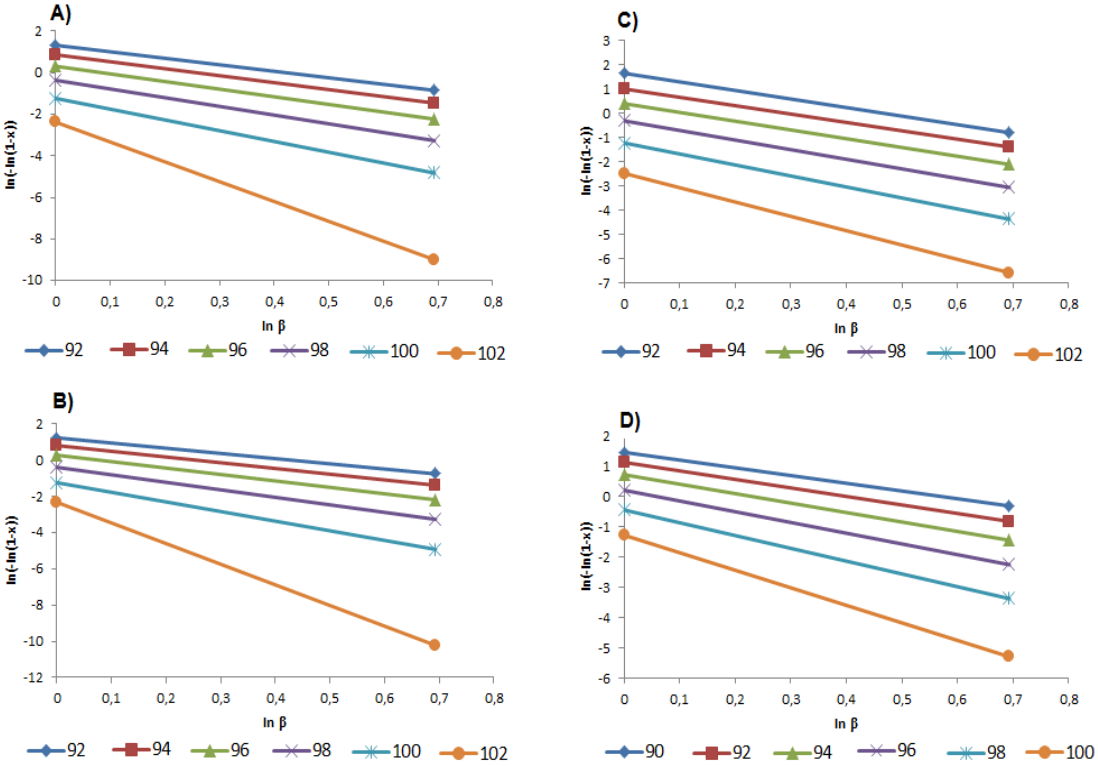
Örnek	β (°C/dak)	n	Z	Z_c	R^2
PLA	1	2,01	4,42E-4	4,42E-4	0,996
	2	2,28	1,80E-3	4,24E-2	0,995
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/PEG	1	2,01	5,23E-4	5,23E-4	0,996
	2	2,05	1,95E-3	4,41E-2	0,996
	5	1,98	2,77E-3	3,08E-1	0,972
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/PEG/T-POSS1	1	2,40	6,59E-4	6,59E-4	0,996
	2	2,40	2,39E-3	4,89E-2	0,995
	5	3,32	4,47E-3	3,39E-1	0,993
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/PEG/T-POSS3	1	2,46	6,41E-4	6,41E-4	0,996
	2	2,05	2,16E-3	4,65E-2	0,995
	5	2,31	3,22E-3	3,17E-1	0,992
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/PEG/T-POSS7	1	2,18	7,45E-4	7,45E-4	0,997
	2	2,40	2,39E-3	4,89E-2	0,994
	5	2,05	5,26E-3	3,50E-1	0,993
	10	1,60	8,26E-3	6,19E-1	0,996
	20	-	-	-	-
PLA/PEG/T-POSS10	1	2,49	7,45E-4	7,81E-4	0,997
	2	2,74	4,05E-3	6,36E-2	0,994
	5	2,02	5,54E-3	3,53E-1	0,993
	10	1,88	3,72E-2	7,20E-1	0,997
	20	-	-	-	-

Tablo A.13. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/G-POSS nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilen Avrami kinetik parametreleri

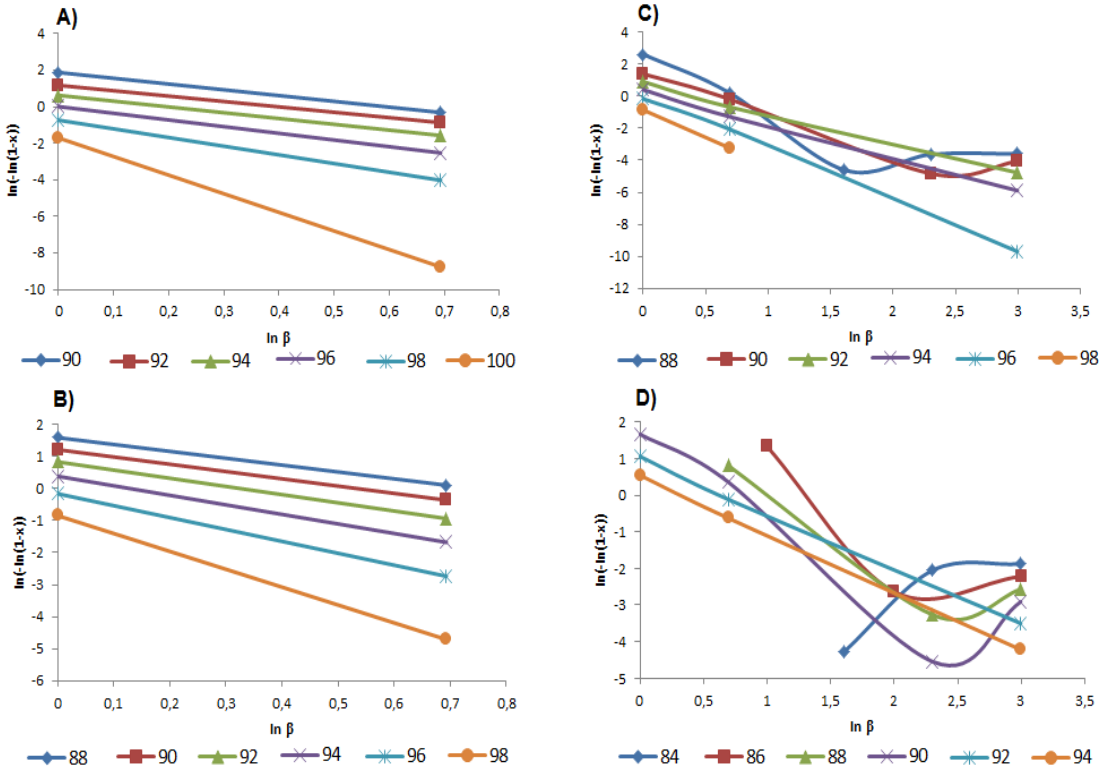
Örnek	β (°C/dak)	n	Z	Z_c	R^2
PLA	1	2,01	4,42E-4	4,42E-4	0,996
	2	2,28	1,80E-3	4,24E-2	0,995
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/PEG	1	2,01	5,23E-4	5,23E-4	0,996
	2	2,05	1,95E-3	4,41E-2	0,996
	5	1,98	2,77E-3	3,08E-1	0,972
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/PEG/G-POSS1	1	2,15	7,66E-4	7,66E-4	0,996
	2	2,06	2,09E-3	4,57E-2	0,995
	5	2,00	3,46E-3	3,22E-1	0,993
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/PEG/G-POSS3	1	2,12	6,21E-4	6,21E-4	0,997
	2	2,12	4,86E-3	6,97E-2	0,998
	5	2,10	5,05E-3	3,47E-1	0,998
	10	2,07	1,70E-2	6,66E-1	0,989
	20	-	-	-	-
PLA/PEG/G-POSS7	1	2,25	1,57E-3	1,57E-3	0,996
	2	2,30	6,82E-3	8,25E-2	0,999
	5	2,25	4,28E-3	3,35E-1	0,999
	10	2,13	1,11E-2	6,37E-1	0,999
	20	1,71	3,30E-1	9,47E-1	0,993
PLA/PEG/G-POSS10	1	2,35	7,91E-4	7,91E-4	0,996
	2	2,18	7,44E-3	8,62E-2	0,992
	5	2,36	6,17E-3	3,61E-1	0,996
	10	2,63	1,26E-1	8,13E-1	0,981
	20	2,17	0,88E+1	0,11E+1	0,982

Tablo A.14. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/O-POSS nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilen Avrami kinetik parametreleri

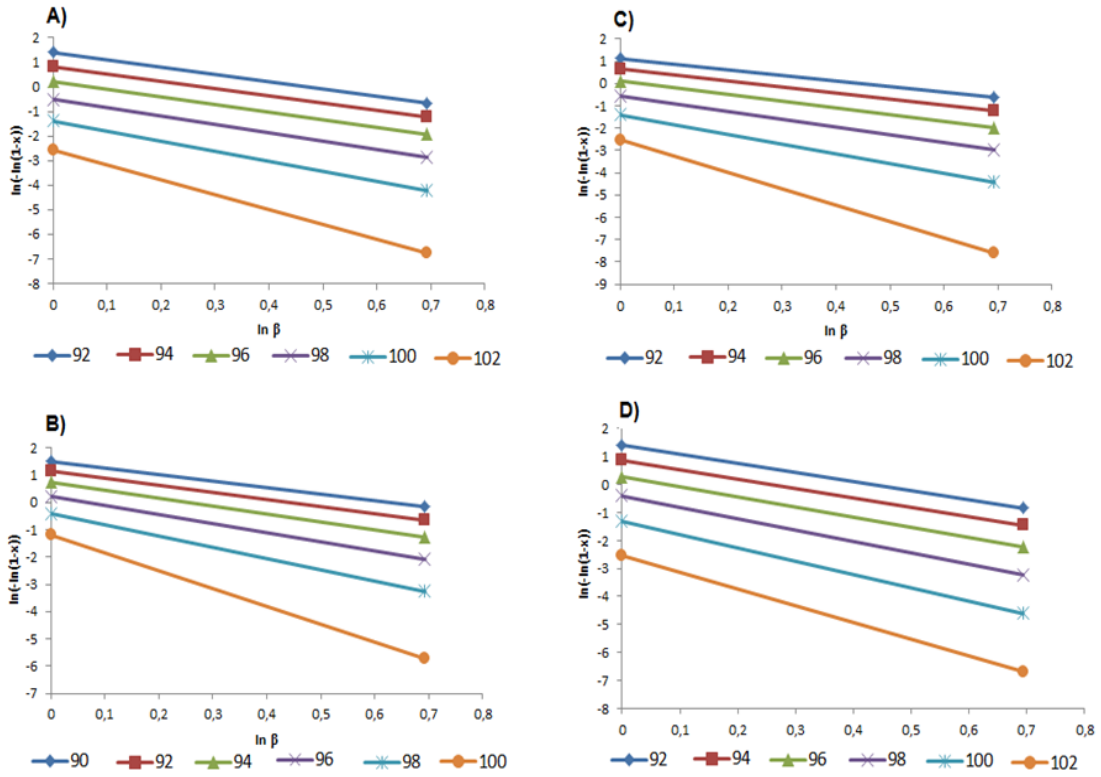
Örnek	β (°C/dak)	n	Z	Z_c	R^2
PLA	1	2,01	4,42E-4	4,42E-4	0,996
	2	2,28	1,80E-3	4,24E-2	0,995
	5	-	-	-	-
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/PEG	1	2,01	5,23E-4	5,23E-4	0,996
	2	2,05	1,95E-3	4,41E-2	0,996
	5	1,98	2,77E-3	3,08E-1	0,972
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/PEG/O-POSS1	1	3,06	8,99E-4	8,99E-4	0,992
	2	2,23	1,99E-3	4,46E-2	0,996
	5	1,92	3,39E-3	3,21E-1	0,998
	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
PLA/PEG/O-POSS3	1	2,04	8,51E-4	8,51E-4	0,994
	2	2,00	2,03E-3	4,50E-2	0,991
	5	2,17	4,94E-3	3,46E-1	0,999
	10	2,08	1,75E-2	6,67E-1	0,991
	20	-	-	-	-
PLA/PEG/O-POSS7	1	2,07	4,06E-3	4,06E-3	0,997
	2	2,42	2,12E-3	4,60E-2	0,979
	5	2,08	5,49E-3	3,53E-1	0,998
	10	2,00	2,45E-2	6,90E-1	0,998
	20	1,92	4,98E-1	9,66E-1	0,998
PLA/PEG/O-POSS10	1	1,97	6,50E-3	6,50E-3	0,996
	2	2,58	2,47E-3	4,97E-2	0,994
	5	1,96	6,48E-3	3,65E-1	0,997
	10	2,02	8,40E-3	6,20E-1	0,999
	20	1,80	2,89E-1	9,39E-1	0,997



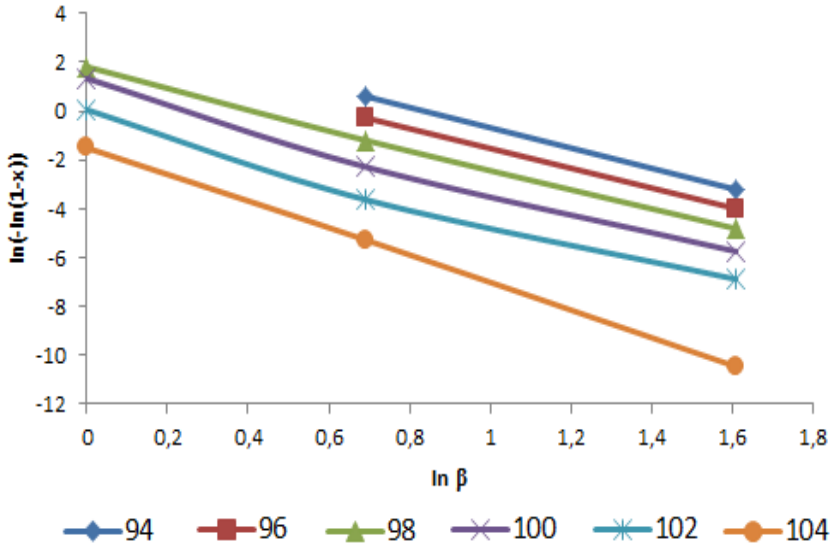
Şekil A.60. Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş Ozawa eğrileri: A) PLA/T-POSS1, B) PLA/T-POSS3, C) PLA/T-POSS7, D) PLA/T-POSS10



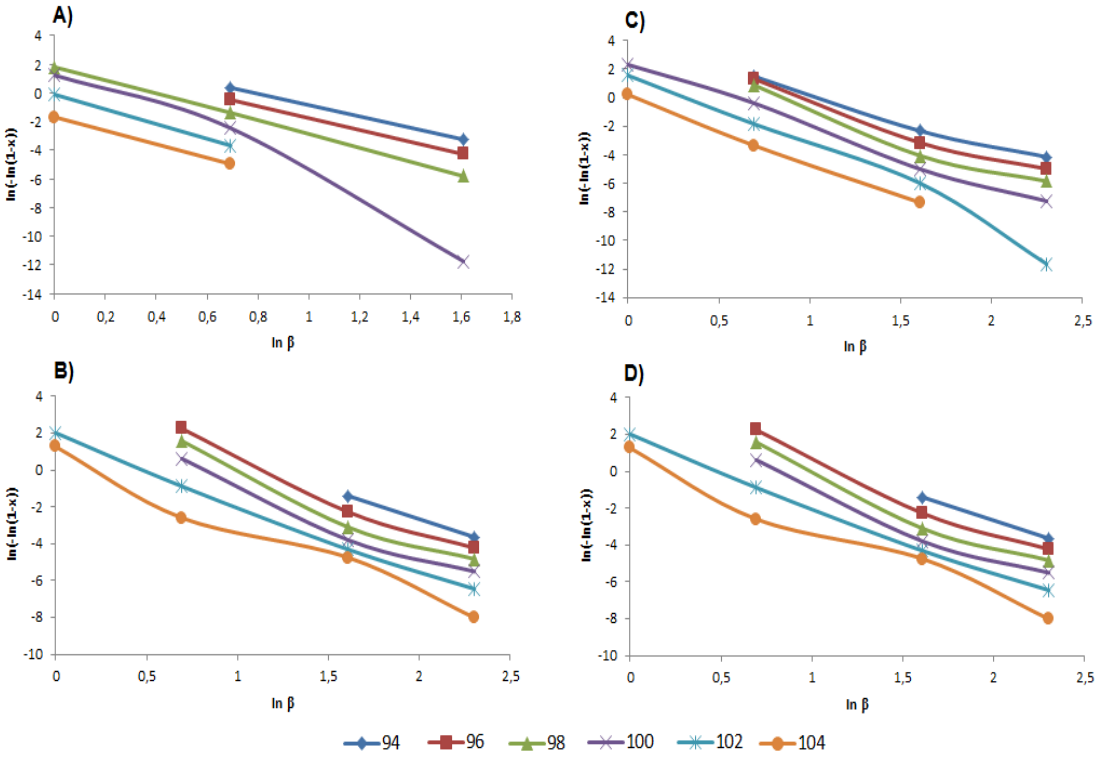
Şekil A.61. Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş Ozawa eğrileri: A) PLA/G-POSS1, B) PLA/G-POSS3, C) PLA/G-POSS7, D) PLA/G-POSS10



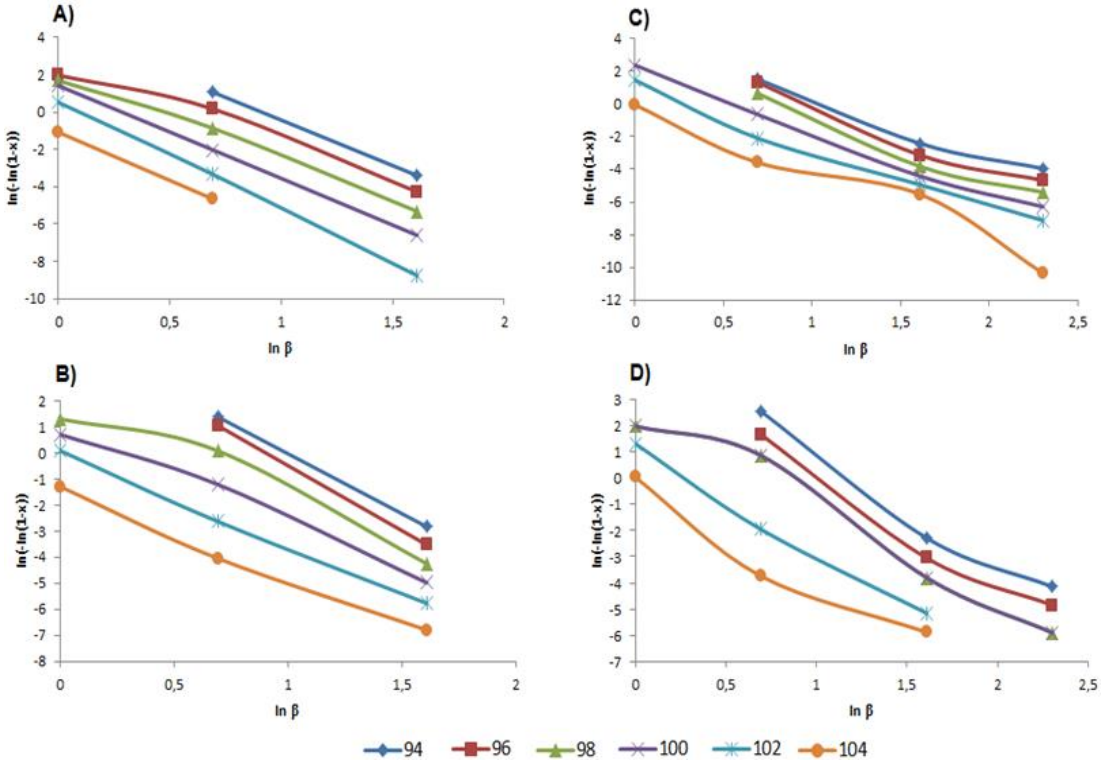
Şekil A.62. Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş Ozawa eğrileri: A) PLA/O-POSS1, B) PLA/O-POSS3, C) PLA/O-POSS7, D) PLA/O-POSS10



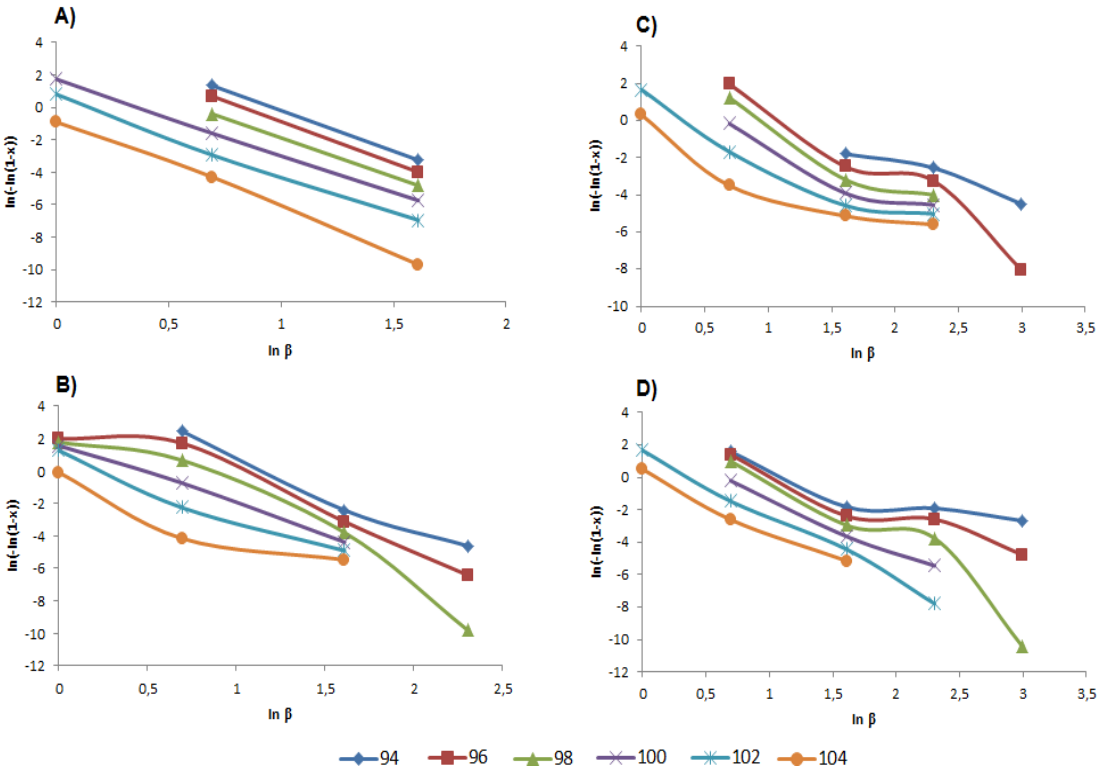
Şekil A.63. PLA/PEG karışımı için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş Ozawa eğrileri



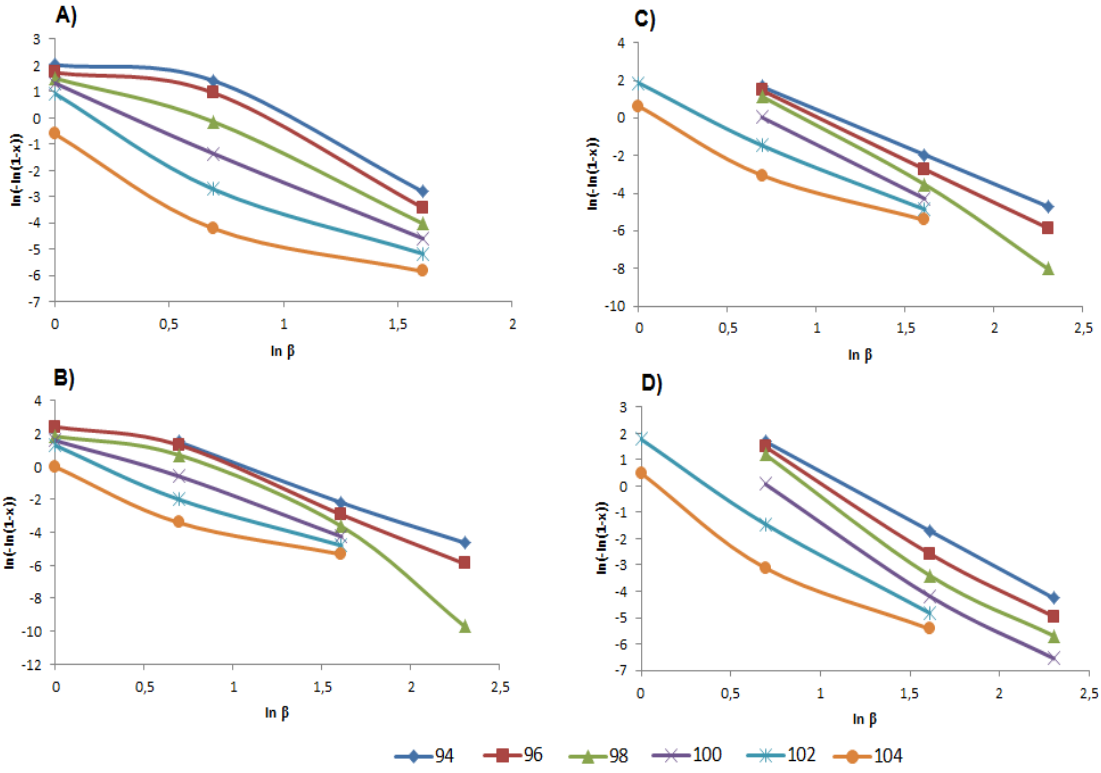
Şekil A.64. Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş Ozawa eğrileri: A) PLA/PEG/A-POSS1, B) PLA/PEG/A-POSS3, C) PLA/PEG/A-POSS7, D) PLA/PEG/A-POSS10



Şekil A.65. Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş Ozawa eğrileri: A) PLA/PEG/T-POSS1, B) PLA/PEG/T-POSS3, C) PLA/PEG/T-POSS7, D) PLA/PEG/T-POSS10



Şekil A.66. Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş Ozawa eğrileri: A) PLA/PEG/G-POSS1, B) PLA/PEG/G-POSS3, C) PLA/PEG/G-POSS7, D) PLA/PEG/G-POSS10



Şekil A.67. Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş Ozawa eğrileri: A) PLA/PEG/O-POSS1, B) PLA/PEG/O-POSS3, C) PLA/PEG/O-POSS7, D) PLA/PEG/O-POSS10

Tablo A.15. PLA ve PLA/T-POSS nanokompozitleri için farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen Ozawa kinetik parametreleri

Örnek	Sıcaklık (°C)	m	K(T)
PLA	104	0,59	0,017
	102	1,64	0,093
	100	1,89	0,316
	98	1,88	0,808
	96	1,77	1,666
	94	1,63	3,000
PLA/T-POSS1	102	9,53	0,092
	100	5,17	0,389
	98	4,17	0,892
	96	3,66	1,660
	94	3,34	3,362
	92	3,12	3,724
PLA/T-POSS3	102	11,39	0,097
	100	5,30	0,388
	98	4,14	0,875
	96	3,55	1,718
	94	3,16	3,243
	92	2,87	3,438
PLA/T-POSS7	102	5,92	0,096
	100	4,54	0,393
	98	3,97	0,833
	96	3,62	1,694
	94	3,45	3,738
	92	3,54	5,228
PLA/T-POSS10	100	5,79	0,378
	98	4,22	0,842
	96	3,54	1,732
	94	3,12	3,059
	92	2,81	3,096
	90	2,55	4,311

Tablo A.16. PLA ve PLA/G-POSS nanokompozitleri için farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen Ozawa kinetik parametreleri

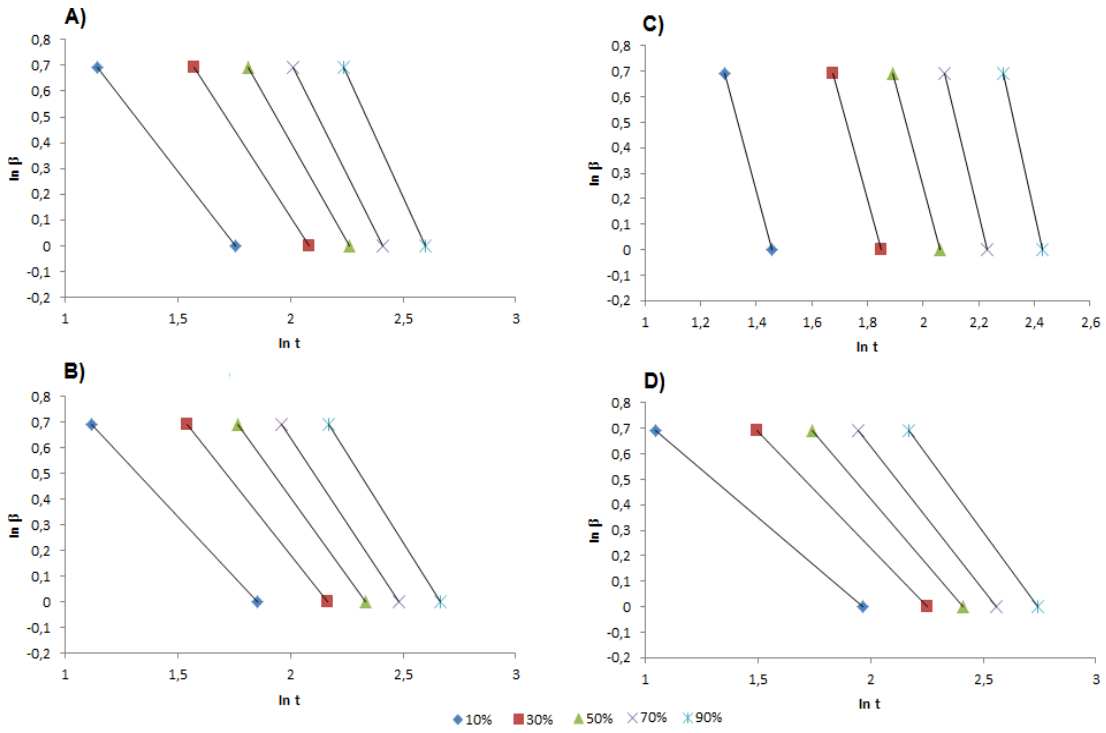
Örnek	Sıcaklık (°C)	m	K(T)
PLA	104	0,59	0,017
	102	1,64	0,093
	100	1,89	0,316
	98	1,88	0,808
	96	1,77	1,666
	94	1,63	3,000
PLA/G-POSS1	100	10,17	0,181
	98	4,74	0,479
	96	3,65	1,010
	94	3,16	1,867
	92	2,94	3,227
	90	3,15	6,512
PLA/G-POSS3	98	5,58	0,430
	96	3,71	0,852
	94	2,97	1,475
	92	2,55	2,313
	90	2,27	3,389
	88	2,14	4,937

Tablo A.17. PLA ve PLA/O-POSS nanokompozitleri için farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen Ozawa kinetik parametreleri

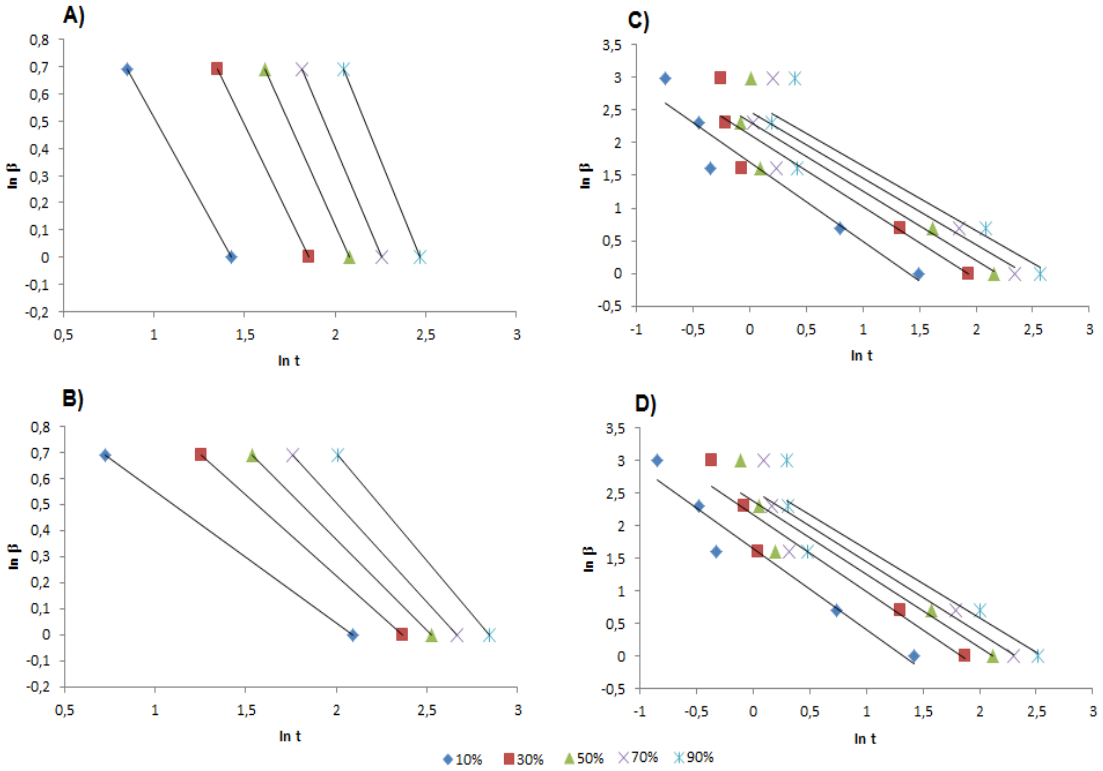
Örnek	Sıcaklık (°C)	m	K(T)
PLA	104	0,59	0,017
	102	1,64	0,093
	100	1,89	0,316
	98	1,88	0,808
	96	1,77	1,666
	94	1,63	3,000
PLA/O-POSS1	102	6,03	0,077
	100	4,06	0,249
	98	3,40	0,908
	96	3,10	1,543
	94	2,94	3,164
	92	2,95	4,032

Tablo A.17.(Devam) PLA ve PLA/O-POSS nanokompozitleri için farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen Ozawa kinetik parametreleri

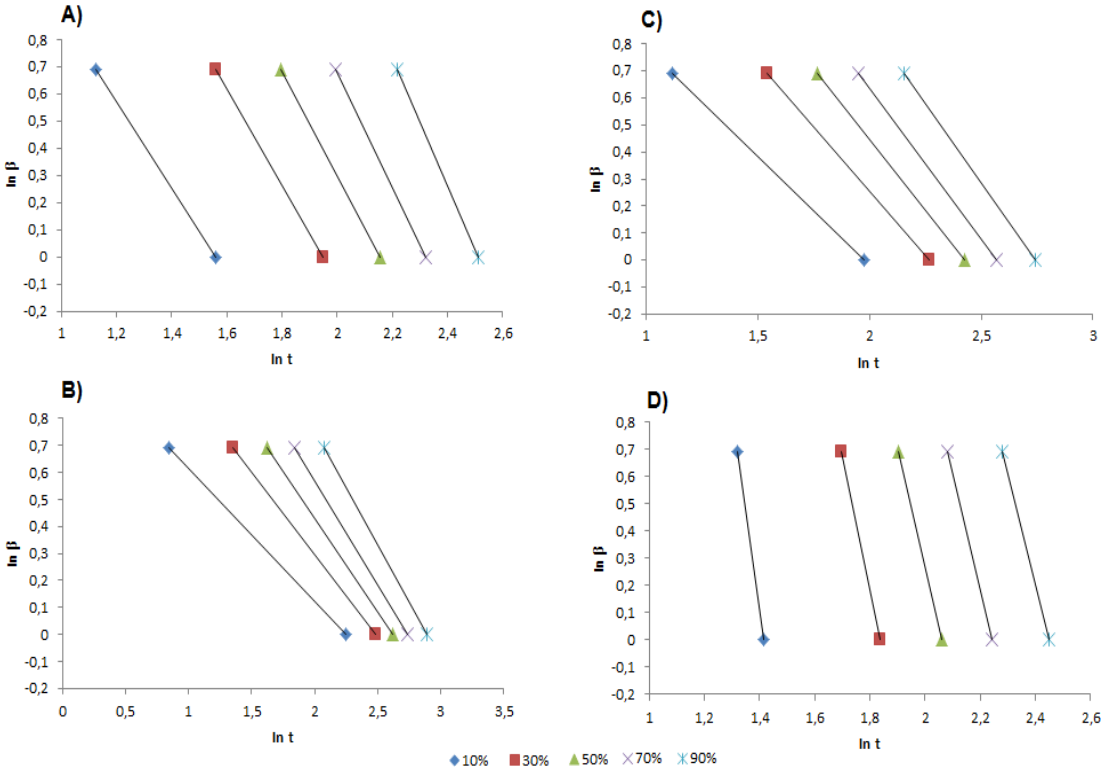
Örnek	Sıcaklık (°C)	m	K(T)
PLA/O-POSS3	100	6,54	0,303
	98	4,13	0,870
	96	3,33	1,260
	94	2,90	3,108
	92	2,61	3,186
	90	2,39	4,514
PLA/O-POSS7	102	7,33	0,080
	100	4,35	0,343
	98	3,47	0,772
	96	3,03	1,428
	94	2,71	2,933
	92	2,49	3,045
PLA/O-POSS10	102	5,97	0,089
	100	4,75	0,268
	98	4,05	0,861
	96	3,62	1,526
	94	3,35	2,963
	92	3,25	4,086



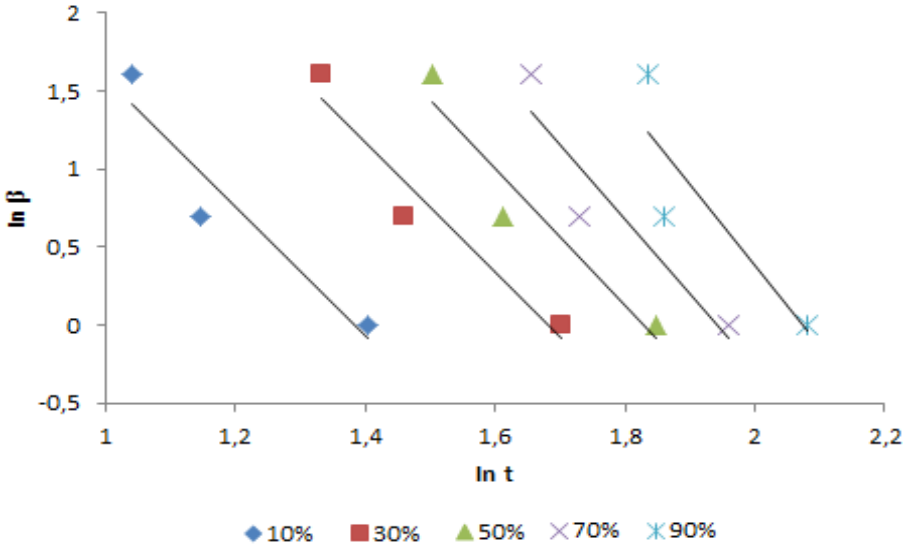
Şekil A.68. Örneklerin birleştirilmiş Ozawa ve Avrami grafikleri A) PLA/T-POSS1, B) PLA/T-POSS3, C) PLA/T-POSS7, D) PLA/T-POSS10



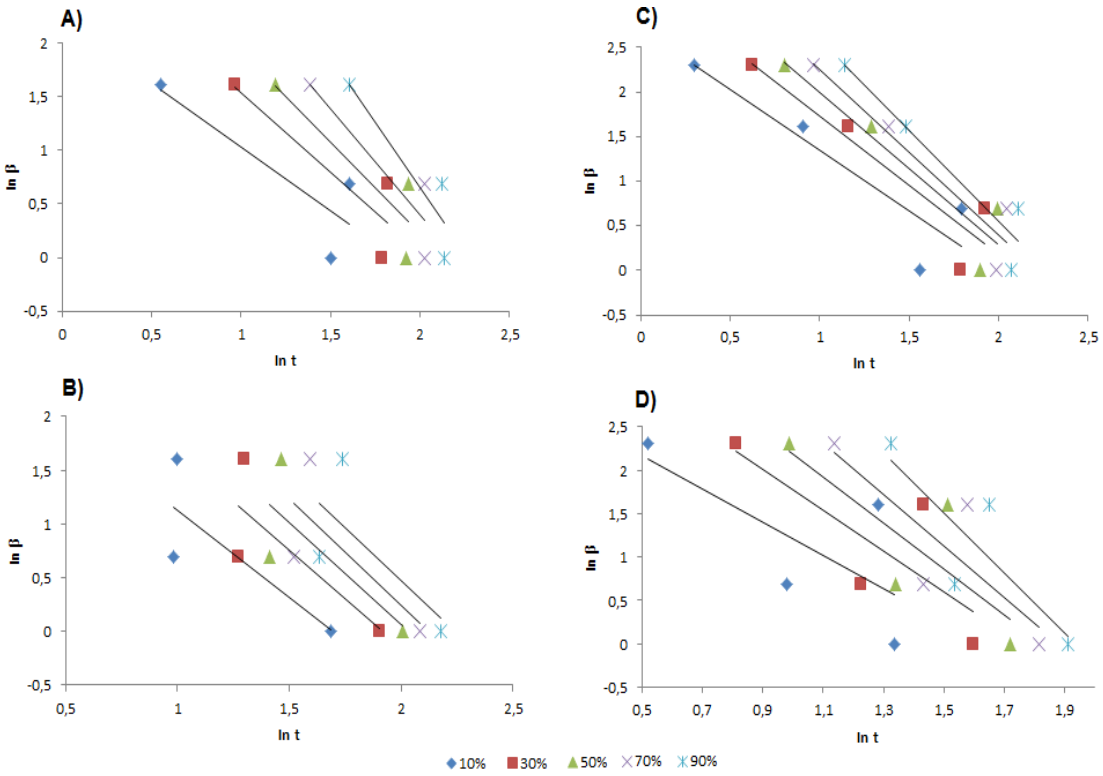
Şekil A.69. Örneklerin birleştirilmiş Ozawa ve Avrami grafikleri A) PLA/G-POSS1, B) PLA/G-POSS3, C) PLA/G-POSS7, D) PLA/G-POSS10



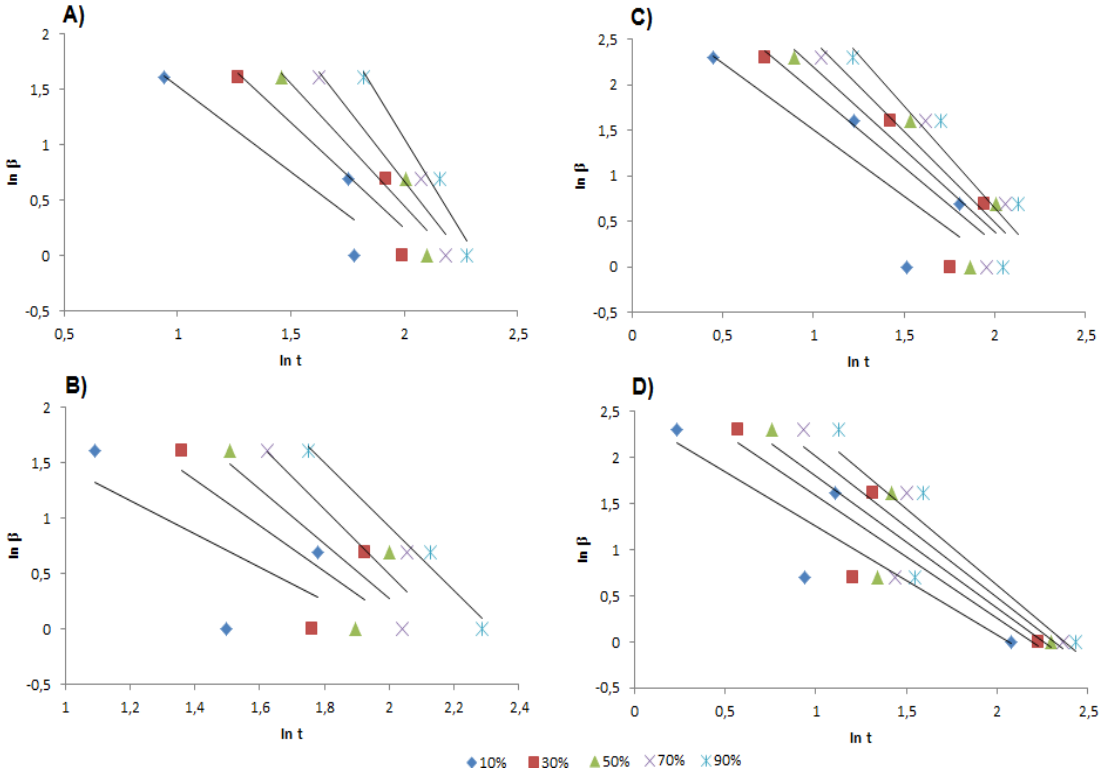
Şekil A.70. Örneklerin birleştirilmiş Ozawa ve Avrami grafikleri A) PLA/O-POSS1, B) PLA/O-POSS3, C) PLA/O-POSS7, D) PLA/O-POSS10



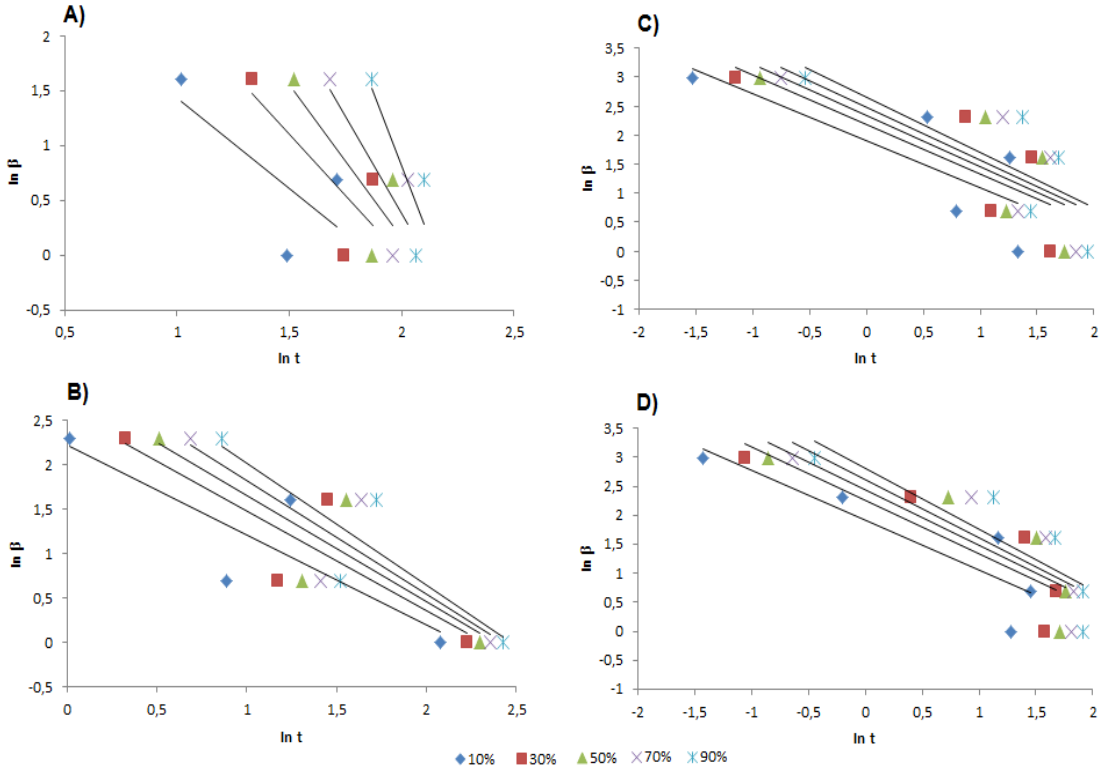
Şekil A.71. PLA/PEG karışımı için birleştirilmiş Ozawa ve Avrami grafikleri



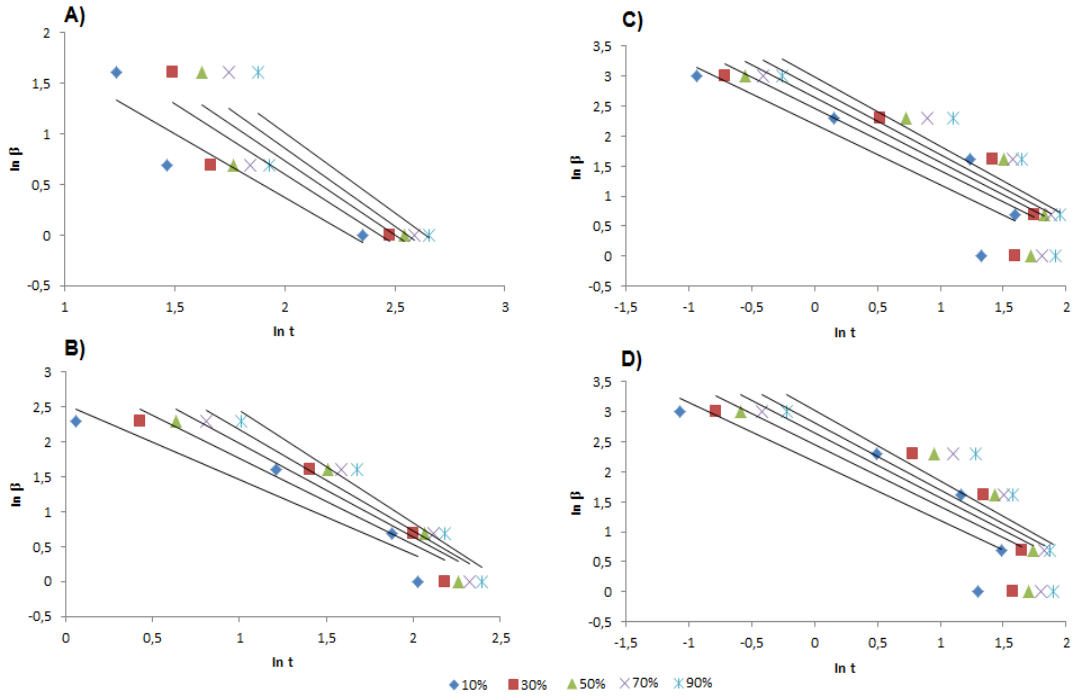
Şekil A.72. Örneklerin birleştirilmiş Ozawa ve Avrami grafikleri A) PLA/PEG/A-POSS1, B) PLA/PEG/A-POSS3, C) PLA/PEG/A-POSS7, D) PLA/PEG/A-POSS10



Şekil A.73: Örneklerin birleştirilmiş Ozawa ve Avrami grafikleri A) PLA/PEG/T-POSS1, B) PLA/PEG/T-POSS3, C) PLA/PEG/T-POSS7, D) PLA/PEG/T-POSS10



Şekil A.74. Örneklerin birleştirilmiş Ozawa ve Avrami grafikleri A) PLA/PEG/G-POSS1, B) PLA/PEG/G-POSS3, C) PLA/PEG/G-POSS7, D) PLA/PEG/G-POSS10



Şekil A.75. Örneklerin birleştirilmiş Ozawa ve Avrami grafikleri A) PLA/PEG/O-POSS1, B) PLA/PEG/O-POSS3, C) PLA/PEG/O-POSS7, D) PLA/PEG/O-POSS10

Tablo A.18. PLA ve PLA/T-POSS için birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinden elde edilen farklı soğutma hızlarında hesaplanmış kinetik parametre değerleri

Örnek	X(t) (%)	α	F(T)
PLA	10	1,83	3,59
	30	3,54	7,56
	50	6,03	13,49
	70	14,32	33,31
	90	21,83	53,07
PLA/T-POSS1	10	1,12	1,97
	30	1,36	2,84
	50	1,54	3,49
	70	1,72	4,15
	90	1,91	4,98
PLA/T-POSS3	10	0,94	1,74
	30	1,11	2,39
	50	1,22	2,85
	70	1,32	3,29
	90	1,39	3,72
PLA/T-POSS7	10	4,09	5,96
	30	3,97	7,34
	50	4,16	8,58
	70	4,48	10,01
	90	4,94	12,02
PLA/T-POSS10	10	0,75	1,48
	30	0,91	2,06
	50	1,03	2,49
	70	1,13	2,89
	90	1,21	3,34

Tablo A.19. PLA ve PLA/G-POSS için birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinden elde edilen farklı soğutma hızlarında hesaplanmış kinetik parametre değerleri

Örnek	X(t) (%)	α	F(T)
PLA	10	1,83	3,59
	30	3,54	7,56
	50	6,03	13,49
	70	14,32	33,31
	90	21,83	53,07
PLA/G-POSS1	10	1,21	1,72
	30	1,37	2,54
	50	1,48	3,07
	70	1,57	3,56
	90	1,64	4,06
PLA/G-POSS3	10	0,50	1,06
	30	0,62	1,47
	50	0,69	1,76
	70	0,76	2,04
	90	0,83	2,36
PLA/G-POSS7	10	1,21	1,70
	30	1,10	2,12
	50	1,06	2,32
	70	1,01	2,47
	90	0,99	2,64
PLA/G-POSS10	10	1,24	1,64
	30	1,18	2,17
	50	1,13	2,38
	70	1,09	2,54
	90	1,06	2,71

Tablo A.20. PLA ve PLA/O-POSS için birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinden elde edilen farklı soğutma hızlarında hesaplanmış kinetik parametre değerleri

Örnek	X(t) (%)	α	F(T)
PLA	10	1,83	3,59
	30	3,54	7,56
	50	6,03	13,49
	70	14,32	33,31
	90	21,83	53,07
PLA/O-POSS1	10	1,59	2,48
	30	1,78	3,47
	50	1,94	4,18
	70	2,12	4,93
	90	2,35	5,90
PLA/O-POSS3	10	0,49	1,11
	30	0,61	1,52
	50	0,69	1,81
	70	0,77	2,11
	90	0,85	2,47

Tablo A.20.(Devam) PLA ve PLA/O-POSS için birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinden elde edilen farklı soğutma hızlarında hesaplanmış kinetik parametre değerleri

Örnek	X(t) (%)	α	F(T)
PLA/O-POSS7	10	0,80	1,59
	30	0,95	2,16
	50	1,04	2,54
	70	1,12	2,88
	90	1,18	3,24
PLA/O-POSS10	10	7,43	10,51
	30	4,87	8,95
	50	4,37	9,01
	70	4,32	9,69
	90	4,06	9,97

Tablo A.21. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/A-POSS için birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinden elde edilen farklı soğutma hızlarında hesaplanmış kinetik parametre değerleri

Örnek	X(t) (%)	α	F(T)
PLA	10	1,83	3,59
	30	3,54	7,56
	50	6,03	13,49
	70	14,32	33,31
	90	21,83	53,07
PLA/PEG	10	4,13	5,71
	30	4,15	6,97
	50	4,39	8,04
	70	4,76	9,25
	90	5,22	10,81
PLA/PEG/A-POSS1	10	1,19	2,30
	30	1,48	3,03
	50	1,70	3,63
	70	1,97	4,34
	90	2,43	5,53
PLA/PEG/A-POSS3	10	1,62	2,75
	30	1,81	3,47
	50	1,90	3,86
	70	1,96	4,16
	90	1,98	4,42
PLA/PEG/A-POSS7	10	1,36	2,70
	30	1,56	3,29
	50	1,69	3,69
	70	1,84	4,09
	90	2,04	4,63
PLA/PEG/A-POSS10	10	1,91	3,12
	30	2,34	4,11
	50	2,65	4,83
	70	2,96	5,57
	90	3,47	6,72

Tablo A.22. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/T-POSS için birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinden elde edilen farklı soğutma hızlarında hesaplanmış kinetik parametre değerleri

Örnek	X(t) (%)	α	F(T)
PLA	10	1,83	3,59
	30	3,54	7,56
	50	6,03	13,49
	70	14,32	33,31
	90	21,83	53,07
PLA/PEG	10	4,13	5,71
	30	4,15	6,97
	50	4,39	8,04
	70	4,76	9,25
	90	5,22	10,81
PLA/PEG/T-POSS1	10	1,55	3,08
	30	1,90	4,04
	50	2,22	4,88
	70	2,52	5,91
	90	3,36	7,76
PLA/PEG/T-POSS3	10	1,51	2,96
	30	2,07	4,25
	50	2,48	5,24
	70	2,91	6,33
	90	2,90	6,73
PLA/PEG/T-POSS7	10	1,46	2,97
	30	1,66	3,59
	50	1,81	4,01
	70	1,98	4,46
	90	2,24	5,12
PLA/PEG/T-POSS10	10	1,18	2,43
	30	1,32	2,91
	50	1,43	3,23
	70	1,53	3,53
	90	1,65	3,92

Tablo A.23. PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/G-POSS için birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinden elde edilen farklı soğutma hızlarında hesaplanmış kinetik parametre değerleri

Örnek	X(t) (%)	α	F(T)
PLA	10	1,83	3,59
	30	3,54	7,56
	50	6,03	13,49
	70	14,32	33,31
	90	21,83	53,07
PLA/PEG	10	4,13	5,71
	30	4,15	6,97
	50	4,39	8,04
	70	4,76	9,25
	90	5,22	10,81

Tablo A.23.(Devam) PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/G-POSS için birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinden elde edilen farklı soğutma hızlarında hesaplanmış kinetik parametre değerleri

Örnek	X(t) (%)	α	F(T)
PLA/PEG/G-POSS1	10	1,64	3,08
	30	2,23	4,45
	50	2,79	5,76
	70	3,57	7,52
	90	5,12	11,53
PLA/PEG/G-POSS3	10	1,01	2,21
	30	1,10	2,59
	50	1,19	2,84
	70	1,27	3,09
	90	1,37	3,39
PLA/PEG/G-POSS7	10	0,80	1,90
	30	0,85	2,18
	50	0,88	2,34
	70	0,91	2,48
	90	0,95	2,64
PLA/PEG/G-POSS10	10	0,86	1,91
	30	0,91	2,25
	50	0,95	2,44
	70	1,00	2,62
	90	1,04	2,81

Tablo A.24**.** PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/O-POSS için birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinden elde edilen farklı soğutma hızlarında hesaplanmış kinetik parametre değerleri

Örnek	X(t) (%)	α	F(T)
PLA	10	1,83	3,59
	30	3,54	7,56
	50	6,03	13,49
	70	14,32	33,31
	90	21,83	53,07
PLA/PEG	10	4,13	5,71
	30	4,15	6,97
	50	4,39	8,04
	70	4,76	9,25
	90	5,22	10,81
PLA/PEG/O-POSS1	10	1,25	2,88
	30	1,38	3,37
	50	1,46	3,66
	70	1,53	3,92
	90	1,59	4,19
PLA/PEG/O-POSS3	10	1,06	2,53
	30	1,22	2,98
	50	1,33	3,30
	70	1,45	3,63
	90	1,60	4,05

Tablo A.24.(Devam) PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/O-POSS için birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinden elde edilen farklı soğutma hızlarında hesaplanmış kinetik parametre değerleri

Örnek	X(t) (%)	α	F(T)
PLA/PEG/O-POSS7	10	1,00	2,19
	30	1,04	2,47
	50	1,08	2,64
	70	1,11	2,80
	90	1,15	2,98
PLA/PEG/O-POSS10	10	0,98	2,18
	30	1,03	2,46
	50	1,07	2,64
	70	1,11	2,81
	90	1,17	3,02

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Kodal M**., Sirin H., Ozkoc G., Effect of reactive and nonreactive POSS types on the mechanical, thermal and morphological properties of plasticized poly(lactic acid), *Polym. Eng. Sci.,* 2014, **54**, 264-275.

[2] **Kodal M**., Demirhan E., Effect of clinoptilolite filler on the physical and mechanical properties of polypropylene, *Polym. Composite*, 2013, **34**, 1396-1403.

[3] Yılmaz S., **Kodal M**., Yılmaz T., Ozkoc G., Fracture toughness analysis of O-POSS/PLA composites asssessed by essential work of fracture method, *Composite Part B*., 2014, **56**, 527-535.

[4] **Kodal M**., Erturk S., Sanlı S., Ozkoc G., Properties of talc/wollastonite/polyamide 6 hybrid composites, *Polym. Composite*, DOI: 10.1002/pc.22993.

[5] Sirin H., **Kodal M**., Ozkoc G., The influence of POSS type on the properties of PLA, *Polym. Composite*, DOI: 10.1002/pc.23319.

[6] **Kodal M**., Sirin H., Ozkoc G., Effects of G-POSS particles on the non-isothermal crystallization kinetics of plasticized and unplasticized poly(lactic acid), *Thermochim. Acta*, Submitted.

[7] **Kodal M**., Sirin H., Ozkoc G., Correlation between mechanical adhesion and non-isothermal crystallization kinetics of plasticized poly(lactic acid)/POSS nanocomposites, *Polymer*, Submitted.

[8] **Kodal M**., Sirin H., Ozkoc G., Effects of molecular weight and plasticizer type on the short- and long-term thermal and mechanical properties of poly(lactic acid), *Polym. Degrad. Stabil.*, Submitted.

[9] **Kodal M**., Ozkoc G., Micro and nanofillers in rubbers, Editors: Visakh P. M., Thomas S., Chandra A. K., Mathew A. P., *Advances in elastomers I: Blends and interpenetrating network*s, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 303-356, 2013.

[10] Vatansever N., Polat Ş., **Kodal M**., Lastik karışımlarında yaşlanma etkilerinin incelenmesi, *PAGEV*, 2010, **106**, 124-128.

[11] **Kodal M**., Demirhan E., Farklı katkı maddeleri ile hazırlanan polipropilen kompozit malzemelerin ısıl yaşlandırılması sonucu mekanik özelliklerinin incelenmesi, *PAGEV*, 2011, **112**, 134-144.

[12] **Kodal M**., Demirhan E., Polipropilen ve dolgu maddeleri ile hazırlanan karışımların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi, *III. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 12-14 Mayıs 2010.

[13] **Kodal M**., Şirin H., Özkoç G., Non-isothermal crystallization kinetics of plasticized PLA/POSS composites, *1st Turkey-Japan Workshop on Polymeric Composite Material*, İstanbul, Türkiye, 12-13 Mayıs 2014.

[14] Şirin H., **Kodal M**., Karaağaç B., Özkoç G., Polyhedral oligomeric silsesquioxanes/silicone rubber composites, *1st Turkey-Japan Workshop on Polymeric Composite Material*, İstanbul, Türkiye, 12-13 Mayıs 2014.

[15] **Kodal M**., Şirin H., Özkoç G., Properties of plasticized PLA/POSS composites: Effects of residence time in compounding, *1st International Symposium on Plastic and Rubber Technologies and Exhibition*, Ankara, Türkiye, 29-31 Mayıs 2013.

[16] **Kodal M**., Özkoç G., POSS ilavesinin PLA ve plastikleştirilmiş PLA'nın mekanik, ısıl ve morfolojik özelliklerine etkilerinin incelenmesi*, IV.Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Çanakkale, Türkiye, 5-8 Eylül 2012.

[17] **Kodal M**., Özkoç G., Ergül C., Uysal G., İşbilir N., Polipropilen/poliamit-6 karışımlarının uyumlaştırılmasında POSS taneciklerinin etkisi, *IV.Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Çanakkale, Türkiye, 5-8 Eylül 2012.

[18] **Kodal M**., Özkoç G., POSS türünün ve yükleme oranının plastikleştirilmiş veya plastikleştirilmemiş PLA/POSS kompozitlerinin mekanik, ısıl ve morfolojik özelliklerine etkisi, *26.Ulusal Kimya Kongresi*, Fethiye, Türkiye, 1-6 Ekim 2012.

[19] **Kodal M**., Şirin H., Özkoç G., PLA'nın mekanik, morfolojik ve ısıl özelliklerine POSS nano parçacıklarının etkisi, *III. Uluslararası Polimerik Kompozitler Sempozyum-Sergi ve Çalıştayı*, İzmir, Türkiye, 9-11 Kasım 2012.

[20] **Kodal M**., Şirin H., Özkoç G., Comparison of reactive and non-reactive POSS types on the mechanical, thermal and morphological properties of PLA and plasticized PLA, *The 28th International Conference of Polymer Processing Society (PPS-28)*, Pattaya, Tayland, 11-15 Aralık 2012.

[21] **Kodal M**., Koca K., Ozkoc G., Precoated flax-fiber/PLA eco-composites: Mechanical and morphological properties, *22nd Annual International Conference on Composites or Nano Engineering (ICCE-22)*, Valletta, Malta, 13-19 Temmuz 2014.

[22] **Kodal M**., Şirin H., Özkoç G.,Effects of octaisobutyl-POSS particles on the non-isothermal crystallization kinetic of PLA and plasticized PLA, *22nd Annual International Conference on Composites or Nano Engineering (ICCE-22)*, Valletta, Malta, 13-19 Temmuz 2014.

[23] Şirin H., **Kodal M**., Karaağaç B., Özkoç G., POSS/silicone rubber nanocomposites: The comparison of chemical groups of POSS, *1st Joint Turkey-Germay Workshop on Polymeric Nanocomposites*, İstanbul, Türkiye, 29-31 Ağustos 2014.

[24] **Kodal M**., Şirin H., Özkoç G., Non-isothermal crystallization kinetics of PLA/A-POSS nanocomposites, *1st Joint Turkey-Germay Workshop on Polymeric Nanocomposites*, İstanbul, Türkiye, 29-31 Ağustos 2014.

[25] Filizgök S., **Kodal M**., Özkoç G., Non-isothermal crystallization kinetics of biodegradable poly(butylene succinate)/carbon based nanoparticles, *1st Joint Turkey-Germay Workshop on Polymeric Nanocomposites*, İstanbul, Türkiye, 29-31 Ağustos 2014.

[26] **Kodal M**., Turgut Akbaş N., Çelikel Yiğiter S., Teknik programlarda eğitim gören kız öğrencilerin demografik özellikleri ve mesleki beklentileri:KOÜ Köseköy MYO Örneği, *2. Uluslararası 6. Ulusal Meslek Yüksekokulları Sempozyumu (UMYOS),* Kuşadası, Türkiye, 25-27 Mayıs 2011.

[27] Şirin H., **Kodal M**., Sudemen B., Özkoç G., Enviromentally-friendly citrate ester based plasticizers for poly(lactic acid): "Structure-property relationship", *The 29th Annual Meeting of Polymer Processing Society (PPS-29)*, Nürnberg, Almanya, 15-19 Temmuz 2013.

[28] **Kodal M**., Şirin H., Özkoç G., Effects of screw speed on the properties of plasticized PLA/POSS composites, *AIP Conference Proceedings*, 2014, **1593**, 420-423.

[29] **Kodal M**., Şirin H., Özkoç G., Short- and long-term thermal properties of plasticized PLA composites, *44th IUPAC World Chemistry Congress*, İstanbul, Türkiye, 11-16 Ağustos 2013.

[30] Portakal S., **Kodal M**., Özkoç G., Polipropilen (PP) yüzeyine mikrodalga yardımıyla POSS aşılanması, *V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Tokat, Türkiye, 1-4 Eylül 2014.

[31] **Kodal M**., Şanlı B., Kara H., Filiz J., Özkoç G., Polipropilen/silikon kauçuk harmanlarının mekanik, ısıl ve morfolojik özellikleri, *V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Tokat, Türkiye, 1-4 Eylül 2014.

[32] **Kodal M**., Şirin H., Özkoç G., Plastikleştirilmiş poli(laktik asit)/epoksi-POSS nanokompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon davranışının incelenmesi, *V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Tokat, Türkiye, 1-4 Eylül 2014.

[33] Özcan Ö. B., Karakoyun O., **Kodal M**., Özkoç G., Grafting of polystyrene poly(hedral oligomeric silsesquioxane) (POSS) molecules, *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry, Special Issue: BIOTEK 2014; Congress of Undergraduate Chemistry Theses*, İstanbul, Türkiye, 20-22 Ağustos 2014.

[34] Yılmaz S., **Kodal M**., Yılmaz T., Özkoç G., Fracture behavior of O-POSS/PLA composites by using the essential work of fracture Method, *4th International Biodegradable and Biobased Polymers (BIOPOL 2013)*, Roma, İtalya , 1-3 Ekim 2013.

[35] **Kodal M**., Şirin H., Özkoç G., Effects of residence time in compounding on the mechanical, thermal and morphological properties including hydroxyl and epoxy POSS particles, *4th International Biodegradable and Biobased Polymers (BIOPOL 2013)*, Roma, İtalya , 1-3 Ekim 2013.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Isparta'nın Yalvaç ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Yalvaç'ta tamamladı. 1998 yılında Yalvaç Atatürk Lisesinden lise ikincisi olarak mezun olduktan sonra Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'nde üniversite eğitimine başladı. Lisans eğitimini 2002 yılında bölüm üçüncüsü olarak tamamladı. 2002-2004 yılları arasında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yaptı. 2006-2009 yılları arasında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. 2009 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora öğrenimine başlamıştır. 2006 yılından bu yana Kocaeli Üniversitesi Köseköy Meslek Yüksekokulu Kimya Programında Öğretim Görevlisi olarak çalışmaktadır.