KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

EPOKSİ-POSS NANOPARÇACIKLARININ POLİ(LAKTİK ASİT) TEMELLİ POLİMER KARIŞIMLARINDA UYUMLAŞTIRICI OLARAK KULLANILABİLME POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI

NİLAY TÜCCAR KILIÇ

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

EPOKSİ-POSS NANOPARÇACIKLARININ POLİ(LAKTİK ASİT) TEMELLİ POLİMER KARIŞIMLARINDA UYUMLAŞTIRICI OLARAK KULLANILABİLME POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI

NİLAY TÜCCAR KILIÇ

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

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

Dr. Öğr. Üyesi M. Reza NOFAR
Jüri Üyesi, İstanbul Teknik Üniversitesi .....

Prof. Dr. Nilüfer DURMAZ HİLMİOĞLU
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ
Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 11.01.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Dünyada çevre bilincinin gelişmesi ile biyobozunur polimerlerin kullanımı oldukça önem kazanmıştır. Biyobozunur polimerlerin içerisinde Poli(laktik asit) (PLA) şeker kamışı, nişasta gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi ve sahip olduğu özellikler nedeni ile oldukça tercih edilen bir polimerdir. Diğer yandan oda sıcaklığında rijit ve de kırılgan bir polimerdir. Bu sebeple, uygulama alanının genişletebilmesi amacı ile yüksek toklukta polimerler ile harmanlanmaktadır. Polimer karışımlarının çoğu kısmen karışabilir ya da karışamaz karakterdedir. Elde edilen polimer karışımlarının özelliklerinin iyileştirilmesi amacı ile uyumlaştırma yöntemi kullanılmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında PLA/Termoplastik üretan (TPU) ve PLA/polibütilen-adipat-ko-teraftalat (PBAT) karışımları elde edilmiş olup epoksi grupları içeren polihedraloligomeriksilseskuioksan (POSS) nanoparçacıkları ile uyumlaştırılabilme potansiyelleri incelenmiştir. Tüm karışımların mekanik, morfolojik, reolojik ve termal özellikleri belirlenmiş olup uyumlaştırıcı etkisi bilinen uyumlaştırıcılar ile kıyaslanmıştır. PLA oldukça yavaş kristallenen bir polimerdir. Nanoparçacık ilavesinin PLA' nın kristalizasyon kinetiğine etkileri de tez kapsamında çalışılmıştır. Bu çalışma ile özellikleri iyileştirilmiş karışımlar elde edilmiştir.

Akademik hayatın kilometre taşlarından biri olan doktora sürecinde, bilgi birikimi, duruşu, emeği, desteği ve tüm pozitif katkılarından dolayı saygı değer danışman hocam Doç Dr. Güralp ÖZKOÇ' a sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasını 115M576 no' lu araştırma projesi kapsamında destekleyen TÜBİTAK' a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalar sırasındaki yardımları, destekleri ve paylaşımları için sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Mehmet KODAL' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitemdeki saygı değer hocalarım Doç Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ ve Dr. Öğr. Üyesi M. Reza NOFAR' a değerli fikirleri ve destekleri için teşekkür ederim.

Molekül ağırlığı ölçümlerinde yardımcı olan Doç Dr. Olcay MERT' e ve M. Onur ARICAN' a şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarımda hiç çekinmeden yardımlarını esirgemeyen ve hep destek olan Buse Nur CAN, Burak KILIÇ ve Onur KARAKOYUN' a sonsuz teşekkürler. İyi ki vardınız…

Polimer ve Kauçuk Laboratuvarı araştırma grubundaki bütün arkadaşlarıma ayrı ayrı sonsuz teşekkürler. Hepiniz ayrı ayrı bu sürecin birer parçası oldunuz. Minnettarım.

Kimya Mühendisliği Bölümü hocalarımıza, araştırma görevlilerine ve proje asistanlarına anlayış ve destekleri için teşekkür ederim.

Bu süreçteki sonsuz sabrı, anlayışı, paylaşımları ve dostluğu için Doç. Dr. Cenk ÇELİK' e sonsuz minnettarım. Canım dostlarım Erhan ÇETİN, Mustafa ŞENTÜRK, Sinem ALBAYRAK, Aynur AYDIN, İkrime ORKAN UÇAR' a destekleri için sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca, tüm servis arkadaşlarıma, Semra KOÇ'a ve Belma ATEŞ' e tatlı sohbetleri için teşekkürler. Benim için ayırdığınız zamanlar çok kıymetliydi.

Canım ailem, annem, babam, ablam, kardeşim, yeğenlerim, benim bu sürecimde hayatınızdaki kıymetli zamanlarınızı benim için harcadığınız ve özverileriniz için hepinize sonsuz minnettarım. Hakkınız ödenemez. Olmasaydınız olmazdı…

Bu süreçteki en büyük destekçilerim ise şüphesiz ki eşim Sedat KILIÇ ve oğlum Ege Baran KILIÇ. Kıymetli eşim, sonsuz sabrın, anlayışın, desteğin, psikologluğun, dostluğun için minnettarım. Canım oğlum, hayatın daha ne olduğunu bile anlamadığın halde sakin mizacın, varlığın ve bana verdiğin zamanlar için minnettarım. Hayatımın iyi kilerisiniz.

Bu tez çalışmasını eşim Sedat KILIÇ, oğlum Ege Baran KILIÇ ve aileme ithaf ediyorum….

Ocak - 2019 Nilay TÜCCAR KILIÇ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER iii
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
TABLOLAR DİZİNİ xviii
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR xx
ÖZET xxii
ABSTRACT xxiii
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 6
1.1. Biyobozunur Polimerler 6
1.2. Poli (laktik asit) (PLA) 8
1.3. Uyumlaştırma 26
1.3.1. PLA Uyumlaştırma Yöntemleri 28
1.3.1.1. Kopolimer ilavesi ile uyumlaştırma 28
1.3.1.2. Reaktif polimer ilavesi ile uyumlaştırma 29
1.3.1.3. Düşük molekül kütleli kimyasal ilavesi ile reaktif uyumlaştırma 31
1.3.1.4. Değişim reaksiyonları 32
1.3.1.5. Dinamik vulkanizasyon ve arafaz uyumlaştırılması 33
1.3.1.6. Nanoparçacık ilavesi ile uyumlaştırma 34
1.4. Termoplastik Poliüretan (TPU) 35
1.5. Poli(bütilenadipat-ko-teraftalat) (PBAT) 41
1.6. Polihedral oligomerik silseskuioksan (POSS) 43
1.7. Seçimli Lokalizasyon 45
1.8. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri 48
1.8.1. Üretim teknikleri 48
1.8.1.1. Ekstrüzyon 48
1.8.1.2. Enjeksiyonla kalıplama 50
1.8.2. Karakterizasyon yöntemleri 51
1.8.2.1. Temas açısı ölçümleri 51
1.8.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 53
1.8.2.3. Eriyik akış indeksi (MFI) 54
1.8.2.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) 55
1.8.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 57
1.8.2.6. Reolojik analiz 58
1.8.2.7. Çekme testi 60
1.8.2.8. Darbe testi 62
1.8.2.9. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) 64
1.8.2.10. Termal gravimetrik analiz (TGA) 66
1.8.2.11. Dinamik mekanik analiz (DMA) 67
1.8.2.12. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) 68
1.8.2.13. Polarize optik mikroskop (POM) 69
2. LİTERATÜR TARAMASI 71
2.1. PLA/TPU Karışımlarına Ait Literatür Özeti 71
2.2. PLA/PBAT Karışımlarına Ait Literatür Özeti 73
2.3. POSS İçeren Polimer Karışımlarına Ait Literatür Özeti 78
2.4. Tez Çalışmasının Literatüre Yapacağı Katkılar 79

3. MALZEME VE YÖNTEM 81
3.1. Malzemeler 81
3.2. Yöntem 84
3.2.1. Karışımların hazırlanması 85
3.2.2. Karakterizasyon 88
3.2.2.1. Temas açısı ölçümleri 88
3.2.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 89
3.2.2.3. Eriyik akış indeksi (MFI) 89
3.2.2.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) 89
3.2.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 90
3.2.2.6. Reoloji analizleri 90
3.2.2.7. Çekme testleri 90
3.2.2.8. Darbe testleri 90
3.2.2.9. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri 91
3.2.2.10. Termal gravimetrik analiz (TGA) 91
3.2.2.11. Dinamik mekanik analiz testi (DMA) 91
3.2.2.12. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) 92
3.2.2.13. Non-izotermal kristalizasyon kinetiği çalışmaları 92
3.2.2.14. Polarize optik mikroskop (POM) analizleri 93
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 94
4.1. Ön Denemeler 94
4.2. Poli(Laktik Asit)/Termoplastik Poliüretan (PLA/TPU) Karışımları.....97
4.2.1. Seçimli lokalizasyon 97
4.2.2. Morfolojik özellikler 101
4.2.3. PLA/TPU karışımlarında eş sürekli faz morfolojisinin irdelenmesi 106
4.2.4. POSS 'ların PLA/TPU karışımlarında dağılımının incelenmesi 107
4.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) ile etkileşimlerin incelenmesi 109
4.2.6. PLA ve TPU' nun POSS nanoparçacıkları ile etkileşimlerinin reolojik açıdan incelenmesi: İkili sistemler 111
4.2.7. PLA/TPU karışımlarının reolojik özellikleri 116
4.2.8. Mekanik özellikler 134
4.2.9. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri 147
4.2.10. Dinamik mekanik analiz (DMA) sonuçları 150
4.2.11. Termal gravimetri analizi (TGA) sonuçları 161
4.3. Poli(Laktik Asit)/Poli(bütilen adipat-ko-teraftalat) (PLA/PBAT) Karışımları 166
4.3.1. Seçimli lokalizasyon 166
4.3.2. Morfolojik özellikler 168
4.3.3. PLA/PBAT karışımlarında silikon haritalama 173
4.3.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) ile etkileşimlerin incelenmesi 176
4.3.5. PLA/PBAT-MuEpPOSS etkileşimlerinin reolojik olarak aydınlatılması 178
4.3.6. Olası reaksiyon mekanizmaları 179
4.3.7. PLA, PBAT' nin POSS nanoparçacıkları ile etkileşimlerinin reolojik açıdan incelenmesi:İkili sistemler 182
4.3.8. PLA/PBAT karışımlarının reolojik özellikleri 187
4.3.9. Mekanik özellikler 203
4.3.10. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri 214
4.3.11. Dinamik mekanik analiz (DMA) sonuçları 217
4.3.12. Termal gravimetri analizi (TGA) sonuçları 227

4.4. PLA/PBAT-2 Karışımları 233
4.4.1. Molekül ağırlığı ölçümleri 233
4.4.2. Morfolojik özellikler 234
4.4.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi 238
4.4.4. Reolojik özellikler 239
4.4.5. Mekanik özellikler 244
4.4.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri 253
4.4.7. Dinamik mekanik analiz (DMA) sonuçları 255
4.4.8. Termal gravimetri analiz (TGA) sonuçları 257
4.5. Non-İzotermal Kristalizasyon Kinetiği Çalışmaları 259
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 290
KAYNAKLAR 296
EKLER 317
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 346
ÖZGEÇMİŞ 349

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Biyobozunur polimerlerin üretim yöntemlerine göre sınıflandırılması 7
Şekil 1.2. Laktik asitin enatiyomerlerinin şematik gösterimi……..... 9
Şekil 1.3. Yüksek molekül ağırlıklı PLA elde etme yöntemleri ...……..……..… 13
Şekil 1.4. Laktik asidin esterifikasyonu için dehidrasyon denge reaksiyonu…….....……..... 14
Şekil 1.5. Laktik asidin halka-zincir denge reaksiyonu……..…...… 14
Şekil 1.6. L-laktik asidin eriyik/katı polikondenzasyonun tüm prosesi..……..... 15
Şekil 1.7. Laktik asidin azeotropik dehidratif polikondenzasyonunun akış diyagramı……...……..… 17
Şekil 1.8. Laktidin sterodüzenleri……..……..…….……..... 18
Şekil 1.9. (a)Laktidin katyonik halka açılma polimerizasyonu mekanizması (b)Monomerin aktifleştiği laktidin katyonik halka açılma polimerizasyonu mekanizması…..……..…….…..... 20
Şekil 1.10. Laktidin anyonik halka açılma polimerizasyonu…….…..... 21
Şekil 1.11. Al(Oi-Pr)$_3$ katalizörlü koordinasyon-insertion halka açılma mekanizması ……..... 22
Şekil 1.12. PLA' nın çeşitli uygulama alanları .....……..…. 25
Şekil 1.13. Karışamaz nitelikteki A/B polimer karışımının ara yüzeyinde diblok, triblok ve aşı kopolimerlerinin ideal lokalizasyonu .....…..…….. 28
Şekil 1.14. Reaktif kopolimer ve işleme sırasında oluşan kopolimer çeşidi……..… 30
Şekil 1.15. Reaktif polimerler ve PLA' nın uç grupları arasında gerçekleşen reaksiyonlar……..... 31
Şekil 1.16. Reaktif uyumlaştırmanın şematik gösterimi……..... 32
Şekil 1.17. İki polyesterin uyumlaştırılmasında meydana değişim reaksiyonları……... 33
Şekil 1.18. Üretanın yapısı ……..... 35
Şekil 1.19. (a) Diizosiyanat ve poliol reaksiyonu ile üretan önpolimerinin sentezi (b) Önpolimer ve zincir uzatıcının reaksiyonu ile poliüretan sentezi……..… 36
Şekil 1.20. Sert ve yumuşak segmentlerin şematik gösterimi……..... 37
Şekil 1.21. TPU uygulama alanlarına örnekler…… 40
Şekil 1.22. PBAT' nin molekül yapısı……..… 41
Şekil 1.23. PBAT' nin çeşitli uygulama alanları……..… 43
Şekil 1.24. POSS molekül yapısı……..…. 44
Şekil 1.25. Polimer A, Polimer B ve dolgunun ara yüzeyinin şematik gösterimi……..... 46
Şekil 1.26. Ekstrüder ve bölümleri……... 48
Şekil 1.27. Ekstrüder vidasının geometrisi……..… 49
Şekil 1.28. Vida dönüş yönlerinin etkileri……..... 49
Şekil 1.29. Mikro-harmanlayıcı çalışma prensibi……... 50
Şekil 1.30. Enjeksiyon cihazının bölümleri…… 51
Şekil 1.31. Sıvı damlası ve etki kuvvetleri……..... 52
Şekil 1.32. Sıvının katıyı ıslatma durumları ……..…. 53
Şekil 1.33. SEM cihazının kısımları ve çalışma mekanizması……..... 54
Şekil 1.34. MFI cihazı çalışma prensibi ……..... 55
Şekil 1.35. TEM bölümleri ve cihazın çalışma prensibi ……..…. 56
Şekil 1.36. FTIR' ın çalışma prensibi ……..... 58

Şekil 1.37. İki plaka arasına yerleştirilmiş bir numunenin reometredeki şematik gösterimi……..... 59
Şekil 1.38. Çekme cihazının şematik gösterimi ……..... 60
Şekil 1.39. Gerilme-Gerinim eğrisi……..… 61
Şekil 1.40. Darbe testinin şematik gösterimi (a) Sarkacın hareketi ve örneğin pozisyonu (b) Charpy darbe testi (c) Izod darbe testi……..… 63
Şekil 1.41. DSC' nin çalışma şeması…….. 65
Şekil 1.42. Bir DSC termogramına ait ısıl geçişler …….. 65
Şekil 1.43. TGA' nın fırın bölümü …….... 66
Şekil 1.44. DMA' da uygulanan kuvvetin zamana göre değişimi ……..… 67
Şekil 1.45. Polimerlerin kolon içerisinden geçişinin şematik gösterimi …….. 68
Şekil 1.46. GPC sisteminin şematik gösterimi…… 69
Şekil 1.47. POM cihaz kısımları…… 70
Şekil 3.1. Tez kapsamında temel olarak gerçekleştirilen çalışmanın şematik gösterimi…… 85
Şekil 3.2. Tez kapsamında kullanılan Xplore model mikro-harmanlayıcı ve mikro-enjeksiyon kalıplama cihazının çalışma prensibi……..… 86
Şekil 3.3. Ön denemeler için hazırlanmış karışımlar ve bileşimleri……..… 86
Şekil 3.4. Hazırlanan PLA/TPU karışımları ve bileşimleri …..……..... 87
Şekil 3.5. Hazırlanan PLA/PBAT karışımları ve bileşimleri……..... 87
Şekil 3.6. Hazırlanan PLA/PBAT-2 karışımları ve bileşimleri……..... 88
Şekil 3.7. OPOSS ve MoEpPOSS diskler ……..……..… 88
Şekil 3.8. Non-izotermal kristalizasyon kinetiği çalışmalarında DSC' de uygulanan yöntem……..…… 92
Şekil 4.1. PLA/TPU' nun 90/10 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri ile hazırlanan karışımlarının çekme dayanımına etkisi…….. 94
Şekil 4.2. PLA/TPU' nun 90/10 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri ile hazırlanan karışımlarının kopma uzamasına etkisi…… 95
Şekil 4.3. PLA/TPU' nun 90/10 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri ile hazırlanan karışımlarının darbe dayanımına etkisi……..... 95
Şekil 4.4. PLA/PBAT' nin 90/10 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri ile hazırlanan karışımlarının çekme dayanımına etkisi……. 96
Şekil 4.5. PLA/PBAT' nin 90/10 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri ile hazırlanan karışımlarının kopma uzamasına etkisi……..…… 96
Şekil 4.6. PLA/PBAT' nin 90/10 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri ile hazırlanan karışımlarının darbe dayanımına etkisi……..... 97
Şekil 4.7. PLA, TPU, PLA/TPU 70/30 ve PLA/TPU 50/50 oranlarındaki karışımlar ve karışımlara %0,5 ve %3 oranında farklı uyumlaştırıcıların ilavesi ile elde edilen karışımların kırılma yüzey morfolojileri (büyütme oranı x1000)…….….. 101
Şekil 4.8. Farklı POSS türleri içeren PLA/TPU karışımlarının TEM Mikrofotoğrafları……..…. 108
Şekil 4.9. MuEpPOSS, PLA, TPU, PLA/ TPU, PLA/ TPU/MuEpPOSS FTIR spektrumları……..…. 110
Şekil 4.10. PLA-POSS (%0,5) karşımlarına ait (A) Kompleks viskozite ve (B) Depo modülü grafikleri 112
Şekil 4.11. PLA-POSS (%3) karşımlarına ait (A) Kompleks viskozite ve (B) Depo modülü grafikleri 113
Şekil 4.12. TPU-POSS (%0,5) karışımlarına ait (A) Kompleks viskozite ve (B) Depo modülü grafikleri 114
Şekil 4.13. TPU-POSS (%3) karışımlarına ait (A) Kompleks viskozite ve (B) Depo modülü grafikleri 115

Şekil 4.14. Saf PLA ve saf TPU' ya ait kompleks viskozite-açısal frekans değişimi 117
Şekil 4.15. Saf PLA ve saf TPU' ya ait depo modülü, kayıp modülü-açısal frekans grafiği 117
Şekil 4.16. PLA, TPU ve PLA/TPU karışımlarına ait kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri……..…….. 119
Şekil 4.17. PLA, TPU ve PLA/TPU karışımlarına ait depo modülü-açısal frekans grafikleri …..……..…. 119
Şekil 4.18. PLA, TPU ve PLA/TPU karışımlarına ait depo modülü-açısal frekans grafikleri……..... 120
Şekil 4.19. 80/20 oranında PLA/TPU' ya ait depo modülü, kayıp modülü-açısal frekans grafiği……..... 121
Şekil 4.20. 50/50 oranında PLA/TPU' ya ait depo modülü, kayıp modülü-açısal frekans grafiği……..... 121
Şekil 4.21. %0,5 PDI veya POSS içeren 80/20 PLA/TPU karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri…….....…….. 122
Şekil 4.22. %0,5 PDI veya POSS içeren 80/20 PLA/TPU karışımlarının depo modülü -açısal frekans grafikleri……..... 123
Şekil 4.23. %0,5 PDI veya POSS içeren 80/20 PLA/TPU karışımlarının kayıp modül -açısal frekans grafikleri……..... 123
Şekil 4.24. %3 PDI veya POSS içeren 80/20 PLA/TPU karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri……..... 124
Şekil 4.25. %3 PDI veya POSS içeren 80/20 PLA/TPU karışımlarının depo modülü -açısal frekans grafikleri…….....…. 124
Şekil 4.26. %3 PDI veya POSS içeren 80/20 PLA/TPU karışımlarının kayıp modül -açısal frekans grafikleri…….....…… 125
Şekil 4.27. %0,5 PDI veya POSS içeren 70/30 PLA/TPU karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri……..…….. 126
Şekil 4.28. %0,5 PDI veya POSS içeren 70/30 PLA/TPU karışımlarının depo modülü -açısal frekans grafikleri…….....…… 126
Şekil 4.29. %0,5 PDI veya POSS içeren 70/30 PLA/TPU karışımlarının kayıp modül -açısal frekans grafikleri.……..…… 127
Şekil 4.30. %3 PDI veya POSS içeren 70/30 PLA/TPU karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri……..... 127
Şekil 4.31. %3 PDI veya POSS içeren 70/30 PLA/TPU karışımlarının depo modülü -açısal frekans grafikleri…….....…….. 128
Şekil 4.32. %3 PDI veya POSS içeren 70/30 PLA/TPU karışımlarının kayıp modül -açısal frekans grafikleri…….....…… 128
Şekil 4.33. %0,5 PDI veya POSS içeren 50/50 PLA/TPU karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri…….....…… 130
Şekil 4.34. %0,5 PDI veya POSS içeren 50/50 PLA/TPU karışımlarının depo modülü -açısal frekans grafikleri…….....…… 130
Şekil 4.35. %0,5 PDI veya POSS içeren 50/50 PLA/TPU karışımlarının kayıp modül -açısal frekans grafikleri…….....…….. 131
Şekil 4.36. %3 PDI veya POSS içeren 50/50 PLA/TPU karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri……..... 131
Şekil 4.37. %3 PDI veya POSS içeren 50/50 PLA/TPU karışımlarının depo modülü -açısal frekans grafikleri…….....…… 132
Şekil 4.38. %3 PDI veya POSS içeren 50/50 PLA/TPU karışımlarının kayıp modül -açısal frekans grafikleri…….....…… 132
Şekil 4.39. PLA/TPU/PDI 50/50/3 karışımının depo modülü-açısal frekans grafiği…….....…… 134
Şekil 4.40. PLA ve farklı oranlardaki PLA/TPU karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri…….....…… 135

Şekil 4.41. PLA/TPU oranının çekme dayanımına etkisi……..…….. 136
Şekil 4.42. PLA/TPU oranının kopmada uzamaya etkisi…….....…… 136
Şekil 4.43. PLA/TPU oranının darbe dayanımına etkisi…….....…….. 137
Şekil 4.44. 80/20 PLA/TPU'nun çekme dayanımına farklı oranlardaki PDI ve POSSların etkisi…….....…….. 138
Şekil 4.45. 80/20 PLA/TPU'nun kopma uzamasına farklı oranlardaki PDI ve POSSların etkisi…….....…….. 138
Şekil 4.46. Uyumlaştırıcıların iki polimer fazının ara yüzeyinde (A) Az miktarda (B) Fazla miktarda bulunmasının şematik gösterimi…….....… 140
Şekil 4.47. 80/20 PLA/TPU'nun darbe dayanımına farklı oranlardaki PDI ve POSSların etkisi…….....…. 140
Şekil 4.48. 70/30 PLA/TPU'nun çekme dayanımına farklı oranlardaki PDI ve POSSların etkisi…….....…… 141
Şekil 4.49. 70/30 PLA/TPU'nun kopma uzamasına farklı oranlardaki PDI ve POSSların etkisi…….....…… 142
Şekil 4.50. 70/30 PLA/TPU'nun darbe dayanımına farklı oranlardaki PDI ve POSSların etkisi…….....…….. 143
Şekil 4.51. 50/50 PLA/TPU'nun çekme dayanımına farklı oranlardaki PDI ve POSSların etkisi…….....…….. 144
Şekil 4.52. 50/50 PLA/TPU'nun kopma uzmasına farklı oranlardaki PDI ve POSSların etkisi…….....…….. 144
Şekil 4.53. PLA/TPU/PDI 50/50/3 karışımına (a) çekme testi sırasında elde edilen fotoğraf, (b) Numunenin test sonucu oluşan kırılma yüzeyinin iç yapısı…….....…… 145
Şekil 4.54. 50/50 PLA/TPU'nun darbe dayanımına farklı oranlardaki PDI ve POSSların etkisi…….....…… 146
Şekil 4.55. Saf PLA, TPU ve PLA/TPU karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişimler…….....…….. 151
Şekil 4.56. Saf PLA, TPU ve PLA/TPU karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişimler……..…… 151
Şekil 4.57. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 80/20/0,5 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler…….....…….. 152
Şekil 4.58. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 80/20/0,5 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler…….....…….. 153
Şekil 4.59. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 80/20/3 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler…….....…….. 154
Şekil 4.60. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 80/20/3 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler……..…… 154
Şekil 4.61. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 70/30/0,5 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler……..…… 155
Şekil 4.62. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 70/30/0,5 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler…….....…… 156
Şekil 4.63. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 70/30/3 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler…….....…… 157

Şekil 4.64. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 70/30/3 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler……..…… 157
Şekil 4.65. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 50/50/0,5 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler…….....….. 158
Şekil 4.66. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 50/50/0,5 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler…….....….. 159
Şekil 4.67. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 50/50/3 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler…….....…….. 160
Şekil 4.68. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 50/50/3 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler…….....…… 160
Şekil 4.69. %0,5 oranında POSS veya PDI eklenmiş 80/20 PLA/TPU karışımlarının TGA eğrileri…….....…….. 161
Şekil 4.70. %3 oranında POSS veya PDI eklenmiş 80/20 PLA/TPU karışımlarının TGA eğrileri…….....…… 161
Şekil 4.71. %0,5 oranında POSS veya PDI eklenmiş 70/30 PLA/TPU karışımlarının TGA termogramları …….....….. 162
Şekil 4.72. %3 oranında POSS veya PDI eklenmiş 70/30 PLA/TPU karışımlarının TGA termogramları…….....…. 162
Şekil 4.73. %0,5 oranında POSS veya PDI eklenmiş 50/50 PLA/TPU karışımlarının TGA termogramları……...…… 163
Şekil 4.74. %3 oranında POSS veya PDI eklenmiş 50/50 PLA/TPU karışımlarının TGA termogramları……..…… 163
Şekil 4.75. PLA, PBAT, PLA/PBAT 70/30 ve PLA/PBAT 50/50 oranlarındaki karışımlar ve karışımlara %0,5 ve %3 oranında farklı uyumlaştırıcıların ilavesi ile elde edilen karışımların kırılma yüzey morfolojileri (büyütme oranı x1000)…….....…… 168
Şekil 4.76. PLA/PBAT/MuEpPOSS x1000 büyütmede silikon haritalanmış görüntüleri:(A) SEM mikrografisi (B) Silisyumların işaretlendiği görüntü (C) Her iki resmin çakışmış durumu…….....……174
Şekil 4.77. PLA/PBAT/MuEpPOSS Izod darbe testi neticesinde elde edilen kırılma yüzeyinin x10000 büyütmedeki SEM mikrografisi …….....……175
Şekil 4.78. MuEpPOSS, PLA, PBAT, PLA/PBAT, PLA/PBAT/MuEpPOSS FTIR spektrumları……...……... 176
Şekil 4.79. PLA/PBAT/MuEpPOSS filminin hazırlanışının şematik gösterimi …….....…… 178
Şekil 4.80. PLA/PBAT/MuEpPOSS filminin zamana karşı kompleks viskozite ve depo modülü değişimi…….....…….. 179
Şekil 4.81. Saf THF ve reoloji analizi sonrasında karışımın THF' de çözülmüş hali…….....…….. 179
Şekil 4.82. Epoksi-POSSların PLA ve/veya PBAT ile olası reaksiyonları……...…… 180
Şekil 4.83. PLA-POSS (%0,5) karşımlarına ait (A) Kompleks viskozite ve (B) Depo modülü grafikleri…….…… 182
Şekil 4.84. PLA-POSS (%3) karşımlarına ait (A) Kompleks viskozite ve (B) Depo modülü grafikleri ……. 183
Şekil 4.85. PBAT-POSS (%0,5) karşımlarına ait (A) Kompleks viskozite ve (B) Depo modülü grafikleri…….…… 184

Şekil 4.86. PBAT-POSS (%3) karşımlarına ait (A) Kompleks viskozite ve (B) Depo modülü grafikleri……..…….... 185
Şekil 4.87. Saf PLA ve saf PBAT' ye ait kompleks viskozite-açısal frekans grafiği……..... 187
Şekil 4.88. Saf PLA ve saf PBAT' ye ait depo modülü-açısal frekans ve kayıp modülü-açısal frekans grafikleri……..…….. 188
Şekil 4.89. PLA, PBAT ve PLA/PBAT karışımlarına ait kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri……... 189
Şekil 4.90. PLA, PBAT ve PLA/PBAT karışımlarına ait depo modülü-açısal frekans grafikleri……..……. 189
Şekil 4.91. PLA, PBAT ve PLA/PBAT karışımlarına ait kayıp modül-açısal frekans grafikleri……..……. 190
Şekil 4.92. %0,5 JONCRYL veya POSS içeren 80/20 PLA/PBAT karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri……..… 191
Şekil 4.93. %0,5 JONCRYL veya POSS içeren 80/20 PLA/PBAT karışımlarının depo modülü-açısal frekans grafikleri……..…… 191
Şekil 4.94. %0,5 JONCRYL veya POSS içeren 80/20 PLA/PBAT karışımlarının kayıp modül-açısal frekans grafikleri……..… 192
Şekil 4.95. %3 JONCRYL veya POSS içeren 80/20 PLA/PBAT karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri……..... 192
Şekil 4.96. %0,5 JONCRYL veya POSS içeren 80/20 PLA/PBAT karışımlarının depo modülü-açısal frekans grafikleri……..... 193
Şekil 4.97. %0,5 JONCRYL veya POSS içeren 80/20 PLA/PBAT karışımlarının kayıp modül-açısal frekans grafikleri……... 193
Şekil 4.98. %0,5 JONCRYL veya POSS içeren 70/30 PLA/PBAT karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri……..…… 195
Şekil 4.99. %0,5 JONCRYL veya POSS içeren 70/30 PLA/PBAT karışımlarının depo modülü-açısal frekans grafikleri……..... 195
Şekil 4.100. %0,5 JONCRYL veya POSS içeren 70/30 PLA/PBAT karışımlarının kayıp modül-açısal frekans grafikleri……... 196
Şekil 4.101. %3 JONCRYL veya POSS içeren 70/30 PLA/PBAT karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri……..… 196
Şekil 4.102. %3 JONCRYL veya POSS içeren 70/30 PLA/PBAT karışımlarının depo modülü-açısal frekans grafikleri……. 197
Şekil 4.103. %3 JONCRYL veya POSS içeren 70/30 PLA/PBAT karışımlarının kayıp modül-açısal frekans grafikleri……..…… 197
Şekil 4.104. %0,5 JONCRYL veya POSS içeren 50/50 PLA/PBAT karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri……..……. 199
Şekil 4.105. %0,5 JONCRYL veya POSS içeren 50/50 PLA/PBAT karışımlarının depo modülü-açısal frekans grafikleri……..…… 199
Şekil 4.106. %0,5 JONCRYL veya POSS içeren 50/50 PLA/PBAT karışımlarının kayıp modül-açısal frekans grafikleri……..…… 200
Şekil 4.107. %3 JONCRYL veya POSS içeren 50/50 PLA/PBAT karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri……... 200
Şekil 4.108. %3 JONCRYL veya POSS içeren 50/50 PLA/PBAT karışımlarının depo modülü-açısal frekans grafikleri……..……. 201
Şekil 4.109. %3 JONCRYL veya POSS içeren 50/50 PLA/PBAT karışımlarının kayıp modül-açısal frekans grafikleri…..……. 201
Şekil 4.110. PLA ve farklı oranlardaki PLA/PBAT karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri……..…… 203
Şekil 4.111. PLA/PBAT karışımlarında bileşim oranının çekme dayanımına etkisi……..…… 204

Şekil 4.112. PLA/PBAT karışımlarında bileşim oranının kopmadaki uzamaya etkisi……..…….. 204
Şekil 4.113. PLA/PBAT karışımlarında bileşim oranının darbe dayanımına etkisi…….. 205
Şekil 4.114. 80/20 PLA/PBAT'nin çekme dayanımına farklı oranlardaki JONCRYL ve POSSların etkisi…..……..… 206
Şekil 4.115. 80/20 PLA/PBAT'nin kopma uzamasına farklı oranlardaki JONCRYL ve POSSların etkisi……...… 206
Şekil 4.116. 80/20 PLA/PBAT'nin darbe dayanımına farklı oranlardaki JONCRYL ve POSSların etkisi……..…… 208
Şekil 4.117. 70/30 PLA/PBAT'nin çekme dayanımına farklı oranlardaki JONCRYL ve POSSların etkisi……..…… 209
Şekil 4.118. 70/30 PLA/PBAT'nin kopma uzamasına farklı oranlardaki JONCRYL ve POSSların etkisi……..…… 209
Şekil 4.119. 70/30 PLA/PBAT'nin darbe dayanımına farklı oranlardaki JONCRYL ve POSSların etkisi……..…… 210
Şekil 4.120. 50/50 PLA/PBAT'nin çekme dayanımına farklı oranlardaki JONCRYL ve POSSların etkisi……..…… 211
Şekil 4.121. 50/50 PLA/PBAT'nin kopma uzamasına farklı oranlardaki JONCRYL ve POSSların etkisi……..… 212
Şekil 4.122. 50/50 PLA/PBAT'nin darbe dayanımına farklı oranlardaki JONCRYL ve POSSların etkisi…….. 213
Şekil 4.123. Saf PLA, PBAT ve PLA/PBAT karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişimler……..… 217
Şekil 4.124. Saf PLA, PBAT ve PLA/PBAT karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişimler……..… 218
Şekil 4.125. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 80/20/0,5 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler……..……..219
Şekil 4.126. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 80/20/0,5 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler……..…… 219
Şekil 4.127. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 80/20/3 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler…… 220
Şekil 4.128. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 80/20/3 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler…..... 221
Şekil 4.129. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 70/30/0,5 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler……..……. 222
Şekil 4.130. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 70/30/0,5 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler……..……. 222
Şekil 4.131. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 70/30/3 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler……..…… 223
Şekil 4.132. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 70/30/3 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler……..…….. 224
Şekil 4.133. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 50/50/0,5 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler…….. 224

Şekil 4.134. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 50/50/0,5 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler……..… 225
Şekil 4.135. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 50/50/3 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler …… 226
Şekil 4.136. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 50/50/3 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler…… 226
Şekil 4.137. %0,5 oranında POSS veya JONCRYL eklenmiş 80/20 PLA/PBAT karışımlarının TGA eğrileri…….....……..228
Şekil 4.138. %3 oranında POSS veya JONCRYL eklenmiş 80/20 PLA/PBAT karışımlarının TGA eğrileri……...……..228
Şekil 4.139. %0,5 oranında POSS veya JONCRYL eklenmiş 70/30 PLA/PBAT karışımlarının TGA eğrileri……...……229
Şekil 4.140. %3 oranında POSS veya JONCRYL eklenmiş 70/30 PLA/PBAT karışımlarının TGA eğrileri…….…….. 229
Şekil 4.141. %0,5 oranında POSS veya JONCRYL eklenmiş 50/50 PLA/PBAT karışımlarının TGA eğrileri……...…….. 230
Şekil 4.142. %3 oranında POSS veya JONCRYL eklenmiş 50/50 PLA/PBAT karışımlarının TGA eğrileri…….……..…… 230
Şekil 4.143. Polimerlere ait jel geçirgenlik kromatogramları……234
Şekil 4.144. PBAT1, PBAT2 ve 70/30 PLA/PBAT karışımlara %0,5 oranında farklı uyumlaştırıcıların ilavesi ile elde edilen karışımların kırılma yüzey morfolojileri (büyütme oranı x1000)…… 235
Şekil 4.145. 70/30 PLA/PBAT karışımlarına %0,5 oranında TriEpPOSS ve MuEpPOSS ilavesi ile elde edilen karışımların kırılma yüzey morfolojileri (büyütme oranı x5000)…… 237
Şekil 4.146. Farklı uyumlaştırıcı içeren PLA/PBAT karışımlarının TEM görüntüleri…….....…….. 238
Şekil 4.147. Saf PLA, PBAT-1, PBAT-2 ve PLA/PBAT-1, PLA/PBAT-2 karışımlarına ait kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri……..….239
Şekil 4.148. Saf PLA, PBAT-1, PBAT-2 ve PLA/PBAT-1, PLA/PBAT-2 karışımlarına ait depo modülü-açısal frekans grafikleri…….....…. 240
Şekil 4.149. Saf PLA, PBAT-1, PBAT-2 ve PLA/PBAT-1, PLA/PBAT-2 karışımlarına ait kayıp modülü-açısal frekans grafikleri…….....…. 240
Şekil 4.150. %0,5 JONCRYL ve POSS içeren 70/30 PLA/PBAT-2 karışımlarına ait kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri……242
Şekil 4.151. %0,5 JONCRYL ve POSS içeren 70/30 PLA/PBAT-2 karışımlarına ait depo modülü-açısal frekans grafikleri……..……243
Şekil 4.152. %0,5 JONCRYL ve POSS içeren 70/30 PLA/PBAT-2 karışımlarına ait kayıp modül-açısal frekans grafikleri……..…….243
Şekil 4.153. POSS-PBAT-1 ve POSS-PBAT-2 arasındaki etkileşimlerin şematik gösterimi…….…….. 244
Şekil 4.154. PLA, PBAT-1, PBAT-2, PLA/PBAT-1 ve PLA/PBAT-2 karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri ……..... 245
Şekil 4.155. PLA, PBAT-1, PBAT-2 ve farklı molekül ağırlığında PBAT içeren PLA harmanlarının çekme dayanımı değerleri……..….. 246
Şekil 4.156. PLA, PBAT-1, PBAT-2 ve farklı molekül ağırlığında PBAT içeren PLA harmanlarının kopmada uzama değerleri…….…… 246
Şekil 4.157. PLA, PBAT-1, PBAT-2, PLA/PBAT-1 ve PLA/PBAT-2 karışımlarının darbe dayanımı değerleri…….....…… 247

Şekil 4.158. %0,5 JONCRYL ve POSS içeren 70/30 PLA/PBAT-1 karışımlarının gerilme-gerinim grafikleri……..…..…… 248
Şekil 4.159. %0,5 JONCRYL ve POSS içeren 70/30 PLA/PBAT-1 karışımlarının gerilme-gerinim grafikleri……..…… 249
Şekil 4.160. 70/30 PLA/PBAT-1 ve PLA/PBAT-2 karışımlarının %0,5 Joncryl ve POSS varlığındaki çekme dayanımı değişimleri……..…….. 249
Şekil 4.161. 70/30 PLA/PBAT-1 ve PLA/PBAT-2 karışımlarının %0,5 Joncryl ve POSS varlığındaki kopmada uzama değişimleri……..….. 251
Şekil 4.162. Çekme testi ve arafaz yapışmasının iyileşmesinin şematik gösterimi…… 252
Şekil 4.163. 70/30 PLA/PBAT-1 ve PLA/PBAT-2 karışımlarının %0,5 Joncryl ve POSS varlığındaki darbe dayanımı değişimleri……..…….. 252
Şekil 4.164. JONCRYL ve POSS içeren PLA/PBAT- 2 karışımlarına ait tan delta-sıcaklık grafikleri……..…. 255
Şekil 4.165. JONCRYL ve POSS içeren PLA/PBAT- 2 karışımlarına ait depo modülü-sıcaklık grafikleri……. 256
Şekil 4.166. JONCRYL ve POSS içeren PLA/PBAT-2 karışımlarının TGA eğrileri……..…. 257
Şekil 4.167. Non-izotermal kristalizasyon kinetiği çalışmalarında DSC' de uygulanan yöntem…… 259
Şekil 4.168. Saf PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının 1°C/dak soğutma hızındaki DSC termogramları……..… 259
Şekil 4.169. Saf PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının 3°C/dak soğutma hızındaki DSC termogramları ……..……..260
Şekil 4.170. Saf PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının 5°C/dak soğutma hızındaki DSC termogramları ……260
Şekil 4.171. Saf PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının 10°C/dak soğutma hızındaki DSC termogramları ……..…..261
Şekil 4.172. Saf PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının 20°C/dak soğutma hızındaki DSC termogramları ……..……261
Şekil 4.173. Saf PLA' nın farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite-sıcaklık grafiği…… 264
Şekil 4.174. PLA/PBAT' nin farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite-sıcaklık grafiği……..……265
Şekil 4.175. PLA/PBAT/OPOSS un farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite-sıcaklık grafiği……..……265
Şekil 4.176. PLA/PBAT/MoEpPOSS' un farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite- sıcaklık grafiği……..……265
Şekil 4.177. PLA/PBAT/TriEpPOSS' un farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite- sıcaklık grafiği……..……266
Şekil 4.178. PLA/PBAT/MuEpPOSS'un farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite- sıcaklık grafiği……..……266
Şekil 4.179. Saf PLA' nın farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite- zaman grafiği…… 267
Şekil 4.180. PLA/PBAT'nin farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite- zaman grafiği…….. 268
Şekil 4.181. PLA/PBAT/OPOSS'un farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite- zaman grafiği……..…..268
Şekil 4.182. PLA/PBAT/MoEpPOSS'un farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite- zaman grafiği……..……..268

Şekil 4.183. PLA/PBAT/TriEpPOSS'un farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite- zaman grafiği……...……269
Şekil 4.184. PLA/PBAT/MuEpPOSS farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite- zaman grafiği……...……269
Şekil 4.185. Farklı soğutma hızlarında saf PLA için elde edilmiş Avrami eğrileri……..…… 271
Şekil 4.186. Farklı soğutma hızlarında PLA/PBAT için elde edilmiş Avrami eğrileri…… 271
Şekil 4.187. Farklı soğutma hızlarında PLA/PBAT/OPOSS için elde edilmiş Avrami eğrileri…….. 271
Şekil 4.188. Farklı soğutma hızlarında PLA/PBAT/MoEpPOSS için elde edilmiş Avrami eğrileri…….....…..272
Şekil 4.189. Farklı soğutma hızlarında PLA/PBAT/TriEpPOSS için elde edilmiş Avrami eğrileri…….....…272
Şekil 4.190. Farklı soğutma hızlarında PLA/PBAT/MuEpPOSS için elde edilmiş Avrami eğrileri……...……272
Şekil 4.191. Farklı sıcaklıklardaki saf PLA için elde edilmiş Ozawa eğrileri…….....……275
Şekil 4.192. Farklı sıcaklıklardaki PLA/PBAT için elde edilmiş Ozawa eğrileri……..…… 275
Şekil 4.193. Farklı sıcaklıklardaki PLA/PBAT/OPOSS için elde edilmiş Ozawa eğrileri…… 276
Şekil 4.194. Farklı sıcaklıklardaki PLA/PBAT/MoEpPOSS için elde edilmiş Ozawa eğrileri……..……..276
Şekil 4.195. Farklı sıcaklıklardaki PLA/PBAT/TriEpPOSS için elde edilmiş Ozawa eğrileri……276
Şekil 4.196. Farklı sıcaklıklardaki PLA/PBAT/MuEpPOSS için elde edilmiş Ozawa eğrileri…… 277
Şekil 4.197. Saf PLA' ya ait birleştirilmiş Avrami ve Ozawa grafikleri…….. 278
Şekil 4.198. PLA /PBAT' ye ait birleştirilmiş Avrami ve Ozawa grafikleri…..…… 279
Şekil 4.199. PLA /PBAT/OPOSS'a ait birleştirilmiş Avrami ve Ozawa grafikleri……279
Şekil 4.200. PLA /PBAT/MoEpPOSS'a ait birleştirilmiş Avrami ve Ozawa grafikleri…….....……..279
Şekil 4.201. PLA /PBAT/TriEpPOSS'a ait birleştirilmiş Avrami ve Ozawa grafikleri……...……280
Şekil 4.202. PLA /PBAT/MuEpPOSS'a ait birleştirilmiş Avrami ve Ozawa grafikleri…….....…..280
Şekil 4.203. PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS'a ait çekirdeklenme aktivitesi eğrileri……283
Şekil 4.204. PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarına ait Kissinger grafikleri……..284
Şekil 4.205. PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarına ait Takhor grafikleri……..……285
Şekil 4.206. PLA, PLA/PBAT, PLA/PBAT/POSS karışımları için elde edilen Aktivasyon enerjisi-relatif kristalinite grafikleri……...……..…286
Şekil 4.207. Ara fazda oluşan kristallerin şematik gösterimi ……...287
Şekil 4.208. Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş POM mikrografları……....288
Şekil A.1. PLA/TPU/POSS karışımlarının 5000x büyütmedeki SEM mikrografları…….... 321
Şekil A.2. PLA ve TPU' nun 210°C' de ki kompleks viskozite-açısal frekans grafiği…….....… 324

Şekil A.3. MuEpPOSS, PLA, TPU, PLA/TPU, PLA/TPU/MuEpPOSS FTIR spektrumları……..……..…….. 325
Şekil A.4. 80/20/0,5 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri……..… 326
Şekil A.5. 80/20/3 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri……..… 326
Şekil A.6. 70/30/0,5 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri……..... 327
Şekil A.7. 70/30/3 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri……..… 327
Şekil A.8. 50/50/0,5 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri……..… 328
Şekil A.9. 50/50/3 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri……..… 328
Şekil A.10. PLA ve TPU' nun DSC termogramları ……..…….. 329
Şekil A.11. PDI, OPOSS, MoEpPOSS, TriEpPOSS, MuEpPOSS' a ait DSC termogramları……..…329
Şekil A.12. 80/20/0,5 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının DSC termogramları……... 330
Şekil A.13. 80/20/3 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının DSC termogramları……... 330
Şekil A.14. 70/30/0,5 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının DSC termogramları……331
Şekil A.15. 70/30/3 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının DSC termogramları……331
Şekil A.16. 50/50/0,5 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının DSC termogramları……332
Şekil A.17. 50/50/3 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının DSC termogramları……332
Şekil A.18. PLA/TPU/TriEpPOSS 80/20 karışımına ait örnek bir termogram ……333
Şekil A.19. PLA/PBAT/POSS karışımlarının 5000x büyütmedeki SEM mikrografları…… 334
Şekil A.20. MuEpPOSS, PLA, PBAT, PLA/PBAT, PLA/PBAT/MuEpPOSS FTIR spektrumları…… 337
Şekil A.21. 80/20/0,5 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/ PBAT/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri……..… 338
Şekil A.22. 80/20/3 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/ PBAT/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri……..… 338
Şekil A.23. 70/30/0,5 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/ PBAT/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri……... 339
Şekil A.24. 70/30/3 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/ PBAT/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri…… 339
Şekil A.25. 50/50/0,5 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/ PBAT/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri……. 340
Şekil A.26. 50/50/3 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/ PBAT/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri……... 340
Şekil A.27. PLA ve PBAT' nin DSC termogramları ……..…… 341
Şekil A.28. JONCRYL, OPOSS, MoEpPOSS, TriEpPOSS, MuEpPOSS' a ait DSC termogramları……..… 341
Şekil A.29. 80/20/0,5 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının DSC termogramları…… 342
Şekil A.30. 80/20/3 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının DSC termogramları……342

Şekil A.31. 70/30/0,5 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının DSC termogramları……343
Şekil A.32. 70/30/3 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının DSC termogramları……343
Şekil A.33. 50/50/0,5 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının DSC termogramları……..… 344
Şekil A.34. 50/50/3 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının DSC termogramları……..… 344
Şekil A.35. Saf PLA' ya ve PBAT-2' ye ait DSC termogramları……..…….. 345
Şekil A.36. JONCRYL ve POSS içeren PLA/PBAT-2 sisteminin DSC termogramları……...…… 345

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Laktik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri 10
Tablo 1.2. Farklı L-, D-Laktik Asit içeren PLA fiziksel özellikleri 23
Tablo 1.3. Termoplastik poliüretanlarda yapı özellik ilişkisi 41
Tablo 3.1. Tez çalışmalarında kullanılan malzemeler 81
Tablo 3.2. Seçimli lokalizasyon deneylerinde kullanılan malzemeler 83
Tablo 4.1. Test sıvılarının yüzey gerilimi değerleri 98
Tablo 4.2. Test sıvılarının PLA, TPU, OPOSS ve MoEpPOSS yüzeyindeki ortalama temas açı değerleri 98
Tablo 4.3. Örneklerin yüzey enerjisi bileşenleri 99
Tablo 4.4. Polipropilen, Poliamit, Polistirene ait yüzey enerjisi değerleri 100
Tablo 4.5. Farklı polimer yüzeylerine damlatılan POSS türlerine ait temas açısı değerleri 100
Tablo 4.6. TriEpPOSS ve MuEpPOSS' un yüzey enerisi değerleri 100
Tablo 4.7. İkili sistemlerin yüzey enerji değerleri ve POSS' ların varlığında elde edilen ıslanabilirlik parametresi değerleri 100
Tablo 4.8. PLA ve TPU' ya ait MFR, MVR, yoğunluk, hacim fraksiyonu, kompleks viskozite değerleri 107
Tablo 4.9. PLA, TPU, MuEpPOSS' a ait FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri 111
Tablo 4.10. PLA/TPU karışımları içinde kullanılan saf polimer ve uyumlaştırıcıların DSC analiz sonuçları 147
Tablo 4.11. %0,5 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri içeren PLA/TPU karışımlarının DSC analiz sonuçları 148
Tablo 4.12. %3 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri içeren PLA/TPU karışımlarının DSC analiz sonuçları 149
Tablo 4.13. Saf PLA, saf TPU, PDI ve POSS' ların TGA sonuçları 164
Tablo 4.14. %0,5 oranında PDI ve POSS içeren PLA/TPU karışımlarının TGA sonuçları 165
Tablo 4.15. %3 oranında PDI ve POSS içeren PLA/TPU karışımlarının TGA sonuçları 165
Tablo 4.16. Test sıvılarının PLA, PBAT, OPOSS ve MoEpPOSS yüzeyindeki ortalama temas açıları 166
Tablo 4.17. Örneklerin yüzey enerjisi bileşenleri 167
Tablo 4.18. İkili sistemlerin yüzey enerji değerleri ve POSS' ların varlığında elde edilen ıslanabilirlik parametresi değerleri 167
Tablo 4.19. SEM fotoğraflarından elde edilen dağılmış faz boyutu 172
Tablo 4.20. PLA, PBAT, MuEpPOSS' a ait FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri 177
Tablo 4.21. PLA/PBAT karışımları içinde kullanılan polimer ve uyumlaştırıcıların DSC analiz sonuçları 214
Tablo 4.22. %0,5 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri içeren PLA/PBAT karışımlarının DSC analiz sonuçları 215
Tablo 4.23. %3 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri içeren PLA/PBAT karışımlarının DSC analiz sonuçları 216
Tablo 4.24. Saf PLA, saf PBAT, JONCRYL ve POSS' ların TGA sonuçları 231

Tablo 4.25. %0,5 oranında JONCRYL ve POSS içeren PLA/PBAT karışımlarının TGA sonuçları……..... 231
Tablo 4.26. %3 oranında JONCRYL ve POSS içeren PLA/PBAT karışımlarının TGA sonuçları …..……..... 232
Tablo 4.27. Polimerlerin molekül ağırlığı değerleri……..……..…… 234
Tablo 4.28. SEM fotoğraflarından elde edilen dağılmış faz tane boyutu……..…… 237
Tablo 4.29. PLA, PBAT-1, PBAT-2, JONCRYL ve POSS DSC analiz sonuçları……..…… 253
Tablo 4.30. JONCRYL ve POSS içeren PLA/PBAT-1 ve PLA/PBAT-2 karışımlarının DSC analiz sonuçları……..... 254
Tablo 4.31. Saf polimerler, JONCRYL ve POSS'lara ait TGA sonuçları…….....……. 258
Tablo 4.32. Karışımların TGA sonuçları…… 258
Tablo 4.33. Farklı soğutma hızlarındaki PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının karakteristik özellikleri……..... 262
Tablo 4.34. PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS' un farklı soğutma hızlarındaki Avrami kinetik parametreleri …..……..…….. 273
Tablo 4.35. PLA' nın farklı sıcaklık değerlerindeki Ozawa kinetik parametreleri…….....… 278
Tablo 4.36. PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS'a ait birleştirilmiş Avrami-Ozawa modeli kinetik parametre değerleri…….....… 281
Tablo 4.37. PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/ POSS' a ait Dobreva-Gutzow parametreleri ve iki farklı matematiksel modelden belirlenen aktivasyon enerji verileri…… 283
Tablo A.1. Test sıvılarının PLA, TPU, OPOSS ve MoEpPOSS yüzeyindeki ortalama temas açı değerleri…… 318
Tablo A.2. Farklı polimer yüzeylerine damlatılan POSS türlerine ait temas açısı fotoğrafları……..……318
Tablo A.3. Test sıvılarının PLA, PBAT, OPOSS ve MoEpPOSS yüzeyindeki ortalama temas açı değerleri……..……..333

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Kesit alanı, (mm^2)
D_{ort}	: Ortalama parçacık boyutu, (μm)
E	: Elastisite modülü, (N/m^2)
F	: Kuvvet, (N)
$F(T)$	: Kinetik parametre
G'	: Depo modülü, (Pa)
G''	: Kayıp modülü, (Pa)
I_S	: Örnek ışık yoğunluğu, (cd)
I_R	: Referans ışık yoğunluğu, (cd)
$K(T)$	: Ozawa kristalizasyon hız sabiti
L_0	: Başlangıç boyu, (mm)
L	: Uzama sırasında meydana gelen uzunluk, (mm)
m	: Ozawa üsteli
M_n	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı, (Daltons)
M_w	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, (Daltons)
N	: Avrami üsteli
R_{IZ}	: Darbe dayanımı, (J/m^2)
t	: Zaman, (dakika)
$t_{1/2}$	: Kristalizasyonun yarılanma süresi, (dakika)
T	: Sıcaklık, (°C)
$T_{c,onset}$	: Soğuk kristalizasyonun başlangıç sıcaklığı, (°C)
T_{cc}	: Soğuk kristallenme sıcaklığı, (°C)
$T_{c,pik}$	: Soğuk kristalizasyonun pik sıcaklığı, (°C)
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı, (°C)
T_m	: Erime sıcaklığı, (°C)
T_0	: Kristalizasyonun başlangıç sıcaklığı, (°C)
T_∞	: Kristalizasyonun bitiş sıcaklığı, (°C)
X_C	: Kristalinite yüzdesi
$X(t)$	: Relatif kristalinite
Z	: Avrami hız sabiti
Z_c	: Jeziorny hız sabiti
ΔE	: Aktivasyon enerjisi, (kj/mol)
ΔG	: Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH	: Entalpi değişimi
ΔH_m	: Erime entalpisi, (J/g)
ΔH_c	: Kristalizasyon entalpisi, (J/g)
ΔS	: Entropi değişimi
γ_{A-B}	: Polimer A – polimer B arayüzey gerilimi, (N/m)
γ_{S-A}	: Dolgu-polimer A arayüzey gerilimi, (N/m)
γ_{S-B}	: Dolgu-polimer B arayüzey gerilimi, (N/m)
γ_i^{AB}	: Asit-baz bileşeni, (mJ/m^2)
γ_i^{LW}	: Dispersif bileşen, (mJ/m^2)
γ_i^{TOT}	: Toplam yüzey enerjisi, (mJ/m^2)
γ_i^-	: Bazik bileşen, (mJ/m^2)
γ_i^+	: Asidik bileşen, (mJ/m^2)
γ_0	: Gerinim
β	: Soğutma hızı, (°C/dak)

η	: Viskozite, (Poise)
η^*	: Kompleks viskozite, (Pa.s)
ω	: Frekans, (rad/s)
ω	: Geometrik faktör
ω_{A-B}	: Islanabilirlik parametresi
φ	: Çekirdeklenme aktivitesi
Θ	: Hacim fraksiyonu
θ	: Temas açısı, (°)
σ	: Gerilme, (MPa)

Kısaltmalar

ÇGN	: Çaprazlama Geçiş Noktası
DSC	: Differantial Scanning Calorimeter (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
DMA	: Dynamical Mechanical Analysis (Dinamik Mekanik Analiz)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
GPC	: Gel Permeation Chromatography (Jel Geçirgenlik Kromatografisi)
MFI	: Eriyik Akış İndeksi
MoEpPOSS	: Glisidil İzobütil-POSS
MuEpPOSS	: Glisidil-POSS
OPOSS	: Oktaizobütil-POSS
PDI	:1,4-Fenilen Diizosiyanat
PLA	: Poli(laktik asit)
PBAT	: Poli(bütilenadipat-ko-teraftalat)
POM	: Polarize Optik Mikroskop
POSS	: Polihedral Oligomerik Silseskuioksan
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TEM	: Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TGA	: Thermal Gravimetric Analysis (Termal Gravimetrik Analiz)
THF	: Tetrahydrofuran (Tetrahidrofuran)
TPU	: Termoplastik Poliüretan
TriEpPOSS	: Triglisidilizobütil-POSS

EPOKSİ-POSS NANOPARÇACIKLARININ POLİ(LAKTİK ASİT) TEMELLİ POLİMER KARIŞIMLARINDA UYUMLAŞTIRICI OLARAK KULLANILABİLME POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Bu çalışmada tamamen biyobozunur, kısmen karışabilir PLA/Termoplastik poliüretan (TPU) ve karışamayan PLA/poli(bütilen adipat-ko-tereftalat) (PBAT) karışımlarında polihedraloligomeriksilsesquioksan (POSS) nanoparçacıklarının uyumlaştırıcı olarak kullanılması amaçlanmaktadır. POSS'ların PLA, TPU ve PBAT ile reaktif olarak bağlanabilmesi için epoksi grubu içeren türleri kullanılmıştır. Çalışmada dört farklı POSS türü OPOSS (fonksiyonel grup içermeyen POSS), MoEpPOSS (bir epoksi fonksiyonel grup), TriEpPOSS (üç epoksi fonksiyonel grup), MuEpPOSS (çoklu epoksi fonksiyonel grup), PLA/TPU ve PLA/PBAT ile çift vidalı ekstrüderde harmanlanmıştır. POSS'ların performansı konvansiyonel uyumlaştırıcılar (PLA/TPU sisteminde fenilendiizosiyanat (PDI), PLA/PBAT sisteminde epoksi esaslı ticari uyumlaştırıcı (JONCRYL) ile karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda yüksek molekül ağırlığına sahip PBAT ile PLA/PBAT/Uyumlaştırıcı karışımları hazırlanmıştır ve PBAT molekül ağırlığının etkisi incelenmiştir. Seçilen karışımların non-izotermal kristalizasyon kinetiği incelenmiş, verilerin kinetik modellere uygunluğu araştırılmıştır. PLA/TPU karışım sisteminde Epoksi-POSS türleri içerisinden TriEpPOSS PLA ile TPU' nun ara faz yapışmasına katkı sağlayarak PLA/TPU karışımının özelliklerini geliştirmiştir ve potansiyel bir uyumlaştırıcı olarak görev almıştır. Aynı zamanda elde edilen özellikler PDI ile yakındır. PLA/PBAT karışımlarında PLA oranının daha yüksek olduğu kompozisyonlarda tüm POSS türleri PLA ile PBAT arasında epoksi-karboksilik asit reaksiyonlarının gerçekleşmesini sağlamıştır. Reaksiyonlar neticesinde oluşan muhtemel blok/graft kopolimerler ara yüzey gerilimini azaltmış, PLA/PBAT ara faz yapışmasını geliştirici etki göstermiştir. PLA/PBAT karışımının özellikleri gelişmiştir. Dolayısı ile tüm Epoksi POSS türleri uyumlaştırıcı özelliği göstermiştir ve sonuçlar epoksi esaslı ticari uyumlaştırıcı ile yakındır. Epoksi-POSS türleri molekül ağırlığı daha düşük PBAT' li karışımlarda daha etkin uyumlaştırıcı özelliği sergilemişlerdir. Kristalizasyon kinetiği çalışmaları POSS'ların PLA' nın kristalizasyonunu arttırdığını ve POSS' ların çekirdeklendşrme ajanı gibi davrandıklarını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Epoksi-POSS, PLA, Polimer Karışımları, Uyumlaştırma.

INVESTIGATION THE COMPATIBILIZATION POTENTIAL OF EPOXY-POSS NANOPARTICLES IN POLY(LACTIC ACID) BASED BLENDS

ABSTRACT

In this study, it was aimed to investigate the effects of polyhedraloligomericsilsesquioxanes (POSS) on the poly(lactic acid) (PLA)/poly(butylene adipate-co-teraphthalate) (PBAT) blends and PLA/thermoplastic polyurethane (TPU) blends. POSSs containing epoxy side groups, which can react with PLA, TPU and PBAT were used. Four types of POSS, O-POSS (without functional group), MoEpPOSS (with one epoxy functional group), TriEpPOSS (with three-epoxy functional group), MuEpPOSS (with multi-epoxy functional group) were compounded with PLA/TPU and PLA/PBAT blends with a microcompounder. The performance of POSSs was compared to conventional compatibilizers, phenylenediisocyanate(PDI) in PLA/TPU system, epoxidized compatibilizer (JONCRYL in PLA/PBAT system). Moreover, PLA/PBAT/Compatibilizer blends including higher molecular weight PBAT were prepared to investigate the effect molecular weight of PBAT on the blend's compatibility. Non-isothermal crystallization behaviour of selected blends were evaluated from common kinetic models. According to results, TriEpPOSS improved the interfacial interaciton of PLA/TPU blend acted as a potential compatibilizer. Besides, the properties of blends were close to PDI compatibilized ones. For PLA/PBAT blends, all POSS types allowed the reaction of epoxy-carboxylic acid between PLA and PBAT. Possible block/graft copolymer structure resulting from the reactions reduced the interfacial tension and improved PLA/PBAT interfacial adhesion. The properties of PLA/PBAT blends were improved after compounding with POSSs. Therefore, all epoxy POSS types acted as compatibilizer, the results were close to epoxy based compatibilizer. The compatibilization efficieny of epoxy-POSSs was found higher in PLA/PBAT blends having lower molecular weight of PBAT. Crystallization kinetic studies showed that POSSs enhanced the crystallization rate of PLA acted as a nucleating agent.

Keywords: Epoxide-POSS, PLA, Polymer Blends, Compatibilization.

GİRİŞ

Dünya genelinde ciddi bir tüketim miktarına sahip olan basta plastik ambalajlar ve diğer plastikler önemli derecede atık problemi oluşturmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri'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 (Sinclair, 1996). 2015 yılında dünya genelindeki plastik tüketim hızının 365 milyon ton olacağı tahmin edilmektedir (Pardos Marketing, 2005). Bu durum ise ciddi bir çevre kirliliğine neden olacaktır. Polistiren (PS) ve polietilen (PE) gibi konvansiyonel plastiklerin doğadaki bozunma süreçlerinin 500-1000 yıl arasında değiştiği dikkate alındığında doğada daha kısa sürede bozunan biyobozunur polimerlerin kullanımı oldukça önem kazanmaktadır.

Biyobozunur polimerler, nem, oksijen ve sıcaklık açısından uygun koşullar altında bakteriler veya mantar, alg gibi biyolojik ajanların etkinliğiyle daha küçük molekül ağırlıklı özdeklere parçalanarak karbondioksit, metan, su ve inorganik bileşiklere ve biyokütleye dönüşebilen malzemeler olarak tanımlanmaktadır (Narayan ve Schaaf,1992). Biyobozunur polimerlere doğal olarak canlı organizma (hayvan, bitki, bakteri gibi) tarafından üretilen selüloz, nişasta, kitin, kitosan, bakteriyel polyesterler gibi malzemeler örnek olarak verilebilir. Bunların yanında, poli(etilen-ko-akrilikasit) (EAA), poli(vinil alkol) (PVOH), poli(vinil asetat) (PVAc), poli(hidroksibütirat-ko-hidroksihekzonat) (PHBH); polikaprolakton (PCL), poli(bütilensüksinat) (PBS), poli(bütilenadipat-ko-tereftalat) (PBAT) ve poli(laktik asit)(PLA) gibi polimerler örnek olarak verilebilir (Narayan ve Schaaf, 1992; Kaplan ve diğ., 1993).

Biyobozunur polimerler içerisinde poli(laktik asit) (PLA) son zamanlarda diğer petrol esaslı polimerlere oranla endüstriyel olarak ekonomik şekilde yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi sebebiyle ilgi odağı haline gelmiştir (Ho ve diğ., 2008). Günümüzde, pazarda kolaylıkla bulunabilmesi ve görece düşük fiyatı sebebiyle, PLA biyopoliesterler içerisinde otomotiv, paketleme ve medikal uygulama alanlarında en yüksek potansiyele sahip poliesterdir (Vert ve diğ., 1995; Auras ve diğ., 2004). Laktik asit yapısında belirli oranlarda L-laktik asit ve D-laktikasit enantiyomerlerini içermektedir. Enantiyomerlerin miktarları yapıyı etkilemektedir. PLA sahip olduğu

yüksek çekme dayanımı ve modüle rağmen, düşük sarmal yoğunluğu ve zincir tokluğu sebebiyle kırılgandır ve darbe dayanımı düşüktür. Bu yüzden uygulama alanı kısıtlanmaktadır (Joziasse ve diğ., 1996; Grijpma ve diğ., 1994).

Tez çalışmasının en temeldeki amaçlarından biri, PLA' nın uygulama alanının genişletilmesi amacıyla özelliklerinin iyileştirilmesidir. Laktitin (veya laktik asitin) diğer monomerler ile kopolimerizasyonu gibi yöntemlere kıyasla düşük molekül kütleli, karışabilen bileşenler ile plastikleştirmek veya PLA' yı yüksek molekül kütleli esnek yapıdaki polimerler ile harmanlamak polimerin toklaştırılmasında daha ekonomik ve pratik bir yoldur. Polimer harmanlarının çoğunluğu, bileşenlerinin birbirine karışamaz karakterde olmalarından dolayı çoklu faz davranışı sergilerler. Çok fazlı polimer harmanlarından beklenen performansın alınması, kararlı bir morfolojinin yanı sıra fazlar arası etkileşimin veya bir diğer değişle arayüzey yapışmasının yüksek olması ile elde edilebilir ki bu ancak uyumlaştırıcılar kullanılarak sağlanır (Lu ve diğ., 2007; Dogan ve diğ., 2014). Polimer karışımları faz davranışlarına göre karışabilir (miscible), karışamaz (immiscible) veya kısmen karışabilir (partially miscible) özellik sergileyebilirler. PLA temelli polimer karışımlarının büyük bir çoğunluğunun karışamaz ya da kısmen karışabilir karakterdedir. Her iki durum sonucunda da polimer karışımlarda kaba faz ayrımı meydana gelmekte ve eğer ara yüzey özellikleri iyileştirilmez ise de zayıf fiziksel özelliklerin ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle söz konusu karışımların uyumlaştırılması gerekmektedir (Dogan ve diğ., 2014).

Fonksiyonel grubu hidroksil, karboksilik asit, anhidrit, amin, epoksi vb. olan polimerler reaktif uyumlaştırma tekniği ile uyumlaştırılabilmektedir. Reaktif uyumlaştırmada uyumlaştırılacak polimerlerin uç (veya bazen ana zincir) gruplarına bağlanabilme kabiliyeti olan veya her iki polimer ile de reaktif olarak bağlanabilecek, ya da biriyle reaktif olarak bağlanırken diğeriyle de uyumlu olabilecek polimerik veya polimerik olmayan bileşikler kullanılmaktadır. Bu yolla oluşan blok veya graft kopolimerler her iki faz arasına yerleşerekbir yüzey aktif madde etkinliği yaratırlar. Tüm bu oluşum, iki polimer eriyik fazdaharmanlanırken yerinde (in-situ) gerçekleşir. Ayrıca uyumlaştırma amacıyla,uyumlaştırılacak polimer çiftlerinin zincir sonu grupları ile reaksiyona girebilecek, di/polifonksiyonel, polimer olmayan küçük moleküller kullanılabilir. Zincir uzatıcıların kullanıldığıreaksiyonlar kopolimer ilavesi tekniğine göre daha ekonomiktir. (Ozkoc ve diğ., 2007; Garlotta,2001). İzosiyanatlar, anhidritler, epoksiler, okzazolinler, vb. zincir uzatıcılarına verilebilecekörneklerdir. Bu teknik çok efektif olmakla birlikte

seçilecek reaktif türün özellikle nihai ürününkullanılacağı özellikler göz önünde bulundurularak belirlenmelidir

PLA esaslı polimer karışımlarının uyumluluğunun reaktif harmanlama yöntemi ile gerçekleştirilebilmektedir (Shin ve Han, 2012; Takayama ve diğ., 2011; Lee ve Kim, 2012;Wang ve diğ., 2012).

PLA'nın tokluk özelliklerinin iyileştirilmesi için kullanılabilecek polimerlerden biri biyobozunuresaslı termoplastik poliüretan (TPU)'lardır (Han ve Huang, 2011). Termoplastikpoliüretanlar; yüksek dayanım, yüksek tokluk, esneklik, biyouyumluluk, biyobozunurluk gibiözelliklerin tümünü bünyesinde bulundurması sayesinde başta sağlık sektörü olmak üzere,otomotiv, elektronik uygulamalar gibi birçok sektörde kullanımı yaygın önemli bir ailenin genel adıdır (Tatai ve diğ., 2007). TPU'lar izosiyanatlardan oluşan sert segmentlerden ve poliester veya polieter esaslı poliollerin oluşturduğu yumuşak segmentlerden oluşmaktadır. Sert ve yumuşak segmentlerin oranına bağlı olarak TPU'nun özellikleri değişiklik göstermektedir. TPU'nun yumuşak segmenti (poliester ya da polieter) ayrıca diğer poliesterler ile kısmi uyumluluğu tesis eder (Li ve Shimizu, 2007).

PLA'nın özelliklerinin iyileştirilmesi için kullanılan bir diğer biyobozunur polimer poli(bütilenadipat-ko-teraftalat) (PBAT)' dir. PBAT, özellikleri bakımından LDPE'ye benzetilmektedir. Çok esnektir, camsı geçiş sıcaklığı düşüktür ve oldukça toktur (Yeh ve diğ., 2010). Literatürde PLA' nın özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla PBAT ile karışım haline getirildiği çalışmalar bulunmaktadır (Liu ve diğ., 1997; Grijpma ve diğ., 1994; Zhang ve diğ., 1998; Nijenhuis ve diğ., 1996). Araştırmalar, PLA ile PBAT'nin karışamaz (immiscible) karakterde olduğunu ve düzgün birfaz morfolojisinin ve özelliklerinin iyileştirilmesinin ancak uyumlaştırıcı kullanılarak sağlanabileceğini göstermektedir (Yuan ve diğ.,2010; Teamsinsungvon ve diğ., 2013; Kumar ve diğ.,2010).

Polimer karışımlarının uyumlaştırılması amacıyla polimer sistemlerine nano-dolgular, özellikle nanokiller, ilave edilmektedir. Buradaki uyumlaştırma mekanizmasının termodinamik temeli polimer karışımı oluşturan fazlardan birinin nanoparçacık yüzeyinde adsorplanması ve bunun bir sonucu olarak da serbest yüzey enerjisinin düşmesine dayanmaktadır. Ayrıca, bu durum faz ayrılmasını ve faz birleşmesini (koalesansı) da yavaşlattığından önem arz etmektedir (Hemmati ve diğ., 2014; Iyer ve diğ., 2013). Bu amaçla organokiller, karbon nanotüpler ve grafen kullanılmaktadır

(Ray ve Bousmina,2005; Khatua ve diğ., 2004; Si ve diğ., 2006; Vo ve Giannelis, 2007; Cao ve diğ., 2011; Nayak ve diğ.,2012; Wang ve diğ., 2014).

Son yıllarda gerek sağladıkları esnek fiziksel ve kimyasal özellikler ve gerekse de sanayiölçeğinde kullanıldıklarında (büyük kapasitelerde) ekonomik oluşları sebebiyle polihedraloligomerik silseskuioksan (POSS) nanoparçacıklar öne çıkmaktadır. POSS 'lar yapısal olarak kafes şeklinde moleküllerdir. Kapalı formülleri (RSiO1.5)n olan silikon ve oksijenin oluşturduğu polihedral iskeletler olarak algılanabilir. Yapıdaki R grubu çok farklı fonksiyonel gruplardan oluşabilir. Bu sayede de POSS' ların farklı polimer matrislerdeki çözünürlüğü ve reaktivitesi gibi kimyasal ve fizikokimyasal özellikleri ayarlanabilmektedir (Zhang ve diğ., 2002). POSS' un bir polimer matrisinde fiziksel olarak nanokil veya nanotüplere nazaran daha kolay bir şekilde dağılabilmesi ve farklı yan reaktif gruplar taşıyabilmesi bu hibrit nano yapıların, polimer karışımı sistemleri için iyi bir nano-uyumlaştırıcı adayı yapmaktadır.

Bu tez kapsamında ilk defa tamamen biyobozunur PLA/Termoplastik poliüretan (TPU) ve PLA/poli(bütilen adipat-ko-tereftalat) (PBAT) karışımları hazırlanmış ve uyumlaştırıcı olarak polihedral oligomerik silsesquioxane (POSS) nanoparçacıkların kullanılmıştır. POSS' ların PLA, TPU ve PBAT ile reaktif olarak bağlanabilmesi için yan gruplarında epoksi içeren türleri kullanılmıştır. Üç tür epoksi-POSS kullanılmıştır: Tek epoksili POSS (MoEpPOSS), üç epoksili POSS (TriEpPOSS) ve çok epoksili POSS (MuEpPOSS). Ayrıca fonksiyonel grubun etkisinin net gözenebilmesi amacıyla hiç fonksiyonel grup içermeyen POSS kafes (OPOSS) kullanılmıştır. Hazırlanan bu karışımlara ek olarak PLA/TPU sistemi için 1,4 fenilen diizosiyanat (PDI) ile uyumlaştırılmış referans karışımları (Doğan ve diğ., 2014), PLA/PBAT için çok fonksiyonlu epoksi bazlı stiren-akrilik kopolimer reçine (Joncryl, BASF) ile uyumlaştırılmış referans karışımları hazırlanmış ve özellikleri karşılaştırılmıştır (Racha Al-Itry ve diğ., 2014). PLA/TPU sistemi kısmen karışabilir karakterde iken PLA/PBAT sistemi ise karışamaz karakterdedir. Böylelikle Epoksi-POSS uyumlaştırıcıların etkinliği kısmen karışabilir ve karışamaz polimer çiftlerinin uyumlaştırmasında denenmiştir.

Tez kapsamında, karışımlar eriyik harmanla tekniğiyle hazırlandıktan sonra enjeksiyonlu kalıplama cihazı ile kalıplanmıştır. POSS türlerinin polimer karışımlarında konumlandığı bölgeyi tespit edebilmek amacı ile seçimli konumlanma çalışmaları yapılmıştır. POSS' lar ile karışımı oluşturan türler arasındaki kimyasal etkileşimler ise Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile incelenmiştir.

Karışımların reolojik davranışları reometre yardımı ile belirlenmiş olup morfolojileri taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizleri ile gözlemlenmiştir. Mekanik özellikler çekme ve darbe testleri ile, termal özellikler diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi ile incelenmiştir. Polimer karışımlarının ısıl dayanımlarını termal gravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir. POSS' ların varlığındaki PLA/TPU ve PLA/PBAT karışımlarının içyapı ile fiziksel özellikler arasındaki ilişkiler geçirimli elektron mikroskopu (TEM) ile irdelenmiştir. Ayrıca, farklı bir molekül ağırlığındaki PBAT ile belirlenen kompozisyonda PLA/PBAT, PLA/PBAT/Joncryl ve PLA/PBAT-POSS karışımları hazırlanmış ve morfolojik, mekanik, reolojik, termal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Böylelikle PBAT' nin molekül ağırlığının etkisi incelenmiştir. Kullanılan polimerlerin molekül ağırlıkları ise jel geçirgenlik kromatografisi(GPC) ile belirlenmiştir. PLA/TPU karışımlarındaki faz dönüşümünü gözlemlemek amacı ile eriyik PLA ve TPU' nun eriyik akış indisleri (MFI) belirlenmiştir.

PLA çok yavaş kristallenen bir polimerdir. Bu sebeple enjeksiyonlu kalıplama ve ekstrüzyongibi proseslerde kristallenemez ve amorf fazda kalır. Bu da mekanik ve termo-mekanik özelliklerini etkiler. PLA'da çekirdeklenme ajanları kullanılarak kristalizasyon başlangıçsıcaklığı yukarı çekilebilir, heterojen kristallenme sağlanabilir. Busebeple ısıl analiz sonuçları incelenmiş olup belirlenen karışımlarda izotermal olmayankristalizasyon kinetiği çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Böylelikle kullanılan POSS' ların çekirdeklenme aktiviteleri belirlenmiştir. Ayrıca eriyikten izotermal olmayan kristalizasyon morfolojisi sıcak tablalı polarize optik mikroskop (hot stage-POM) ile çalışılmıştır.

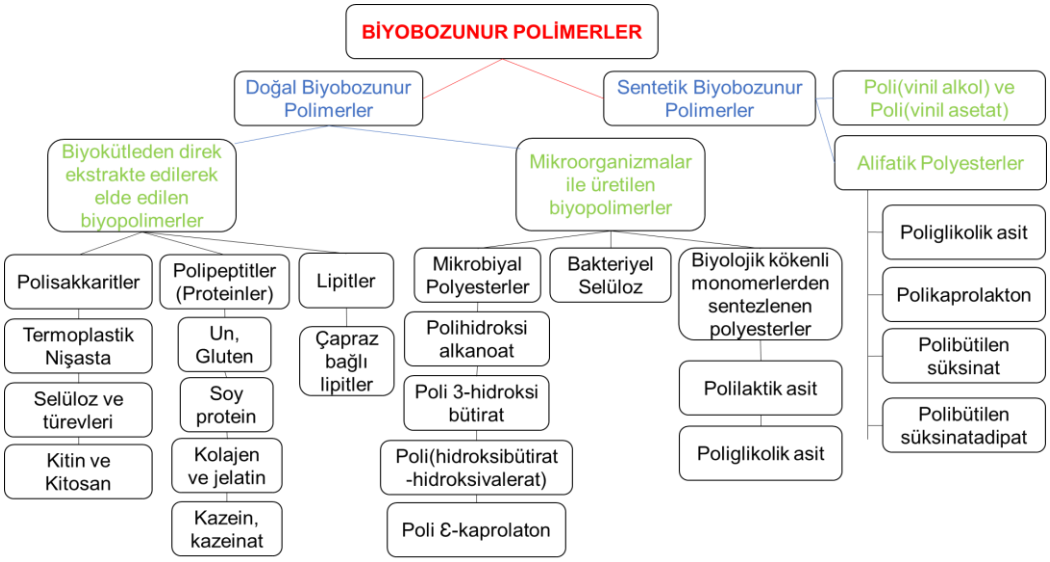
1. GENEL BİLGİLER

1.1. Biyobozunur Polimerler

Biyobozunur polimerler, nem, oksijen ve sıcaklık açısından uygun koşullar altında bakteriler veya mantar, alg gibi biyolojik ajanların etkinliğiyle daha küçük molekül ağırlıklı özdeklere parçalanarak karbondioksit, metan, su ve inorganik bileşiklere ve biyokütleye dönüşebilen malzemeler olarak tanımlanmaktadır (Narayan ve Schaaf,1992). Biyobozunma iki adımda meydana gelmektedir. Birinci adım, polimerlerin daha küçük molekül ağırlığındaki parçalara ya abiyotik reaksiyonlar (oksidasyon, fotobozunma veya hidroliz reaksiyonları) ya da biyotik reaksiyonlar (mikroorganizmalara ile bozunması) yardımı ile parçalanmasıdır. Birinci adımı polimer parçalarının mikroorganizmalar tarafından biyoasimilasyonu ve mineralizayonu takip etmektedir. Biyobozunma, polimerin kimyasal yapısına ve çevresel bozunma koşullarına bağlıdır (Vronman ve Tighzert, 2009).

Biyobozunur polimerler ve plastikler ilk defa 1980lerde ortaya çıkmıştır. Son yıllarda yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerlere olan ilgi oldukça artış göstermektedir. Bunun muhtemel iki temel nedeni, çevresel endişelerin artması ve petrol kaynaklarının sınırlı olduğunun farkına varılmasıdır. Biyobozunur polimerler gerek sentetik polimerlerden gerekse de doğal polimerlerden elde edilebilmektedir. Doğal polimerler yenilenebilir kaynaklardan elde edilmekte iken sentetik polimerler yenilenemeyen petrol kaynaklarından üretilmektedir (Ghanbarzadeh ve Almasi, 2013).

Biyobozunur polimerler kimyasal bileşim, sentez yöntemi, işleme yöntemi, ekonomik önem, uygulama alanları vb. şeklinde sınıflandırılabilirler. Biyobozunur polimerler üretim yöntemlerine göre doğal ve sentetik biyobozunur polimerler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır ve Şekil 1.1’ de gösterilmektedir. Doğal biyobozunur polimerler kendi içinde biyokütleden elde edilen ve mikrobiyal üretimlerden elde edilen polimerler şeklinde alt sınıflara ayrılmaktadır. Sentetik biyobozunur polimerler de alifatik polyester ve polivinil alkol, polivinil asetat olarak iki sınıfa ayrılmaktadır.



Şekil 1.1. Biyobozunur polimerlerin üretim yöntemlerine göre sınıflandırılması (Ghanbarzadeh ve Almasi, 2013).

Biyobozunur polimerler film ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, şişirerek kalıplama, gibi geleneksel polimer işleme yöntemleri ile işlenebilmektedir.

Biyobozunur polimerlerin en çok kullanıldığı üç sektör ambalaj, tarım ve tıptır. Biyobozunur polimerlerin biyomalzeme olarak kullanılabilmesi için üç önemli özelliğe sahip olması gerekmektedir. Bunlar biyouyumluluk, biyoabsorplayabilme yeteneği ve mekanik dirençtir. Biyobozunur polimerler biyomalzeme olarak protez ve implantlarda kullanılabilmektedir. Diğer yandan, biyobozunur polyesterler gözenekli yapılarından dolayı doku mühendisliği uygulamalarında kullanılmaktadırlar (Malafaya ve diğ., 2007). Ayrıca, kontrollü ilaç salım sistemlerinde biyobozunur polimerler kullanılmaktadır. Biyobozunma davranışına ilaveten gaz geçirgenliği davranışına sahip biyopolimerler özellikle ambalaj alanında sıklıkla kullanılmaktadır. Son zamanlarda tek kullanımlık bardak, tepsi, tabaklarda da kullanılmaya başlanmıştır. Biyobozunur polimer filmler ile örtülen seralarda nem dengesi korunmakta, toprak sıcaklığı artmakta ve yabani otlar azalmaktadır. Mevsim sonunda ise filmler toprakta bozunmaktadır. Bu nedenle, tarımcılıkta oldukça yaygın kullanılmaktadır.

Otomotivde araç hafifletme amacı ile, elektronik alanında CD malzemesi olarak ve bilgisayar kasası yapımında, halı yapımında, balık olta kancasında, golf sahasında ve spor kıyafetlerinde de biyobozunur polimerler kullanılmaktadır (Vronman ve Tighzert, 2009).

1.2. Poli (laktik asit) (PLA)

Poli(laktik asit) (PLA) biyobozunur, biyoabsoplanabilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen bir termoplastik polyesterdir.(Lim ve diğ, 2008).

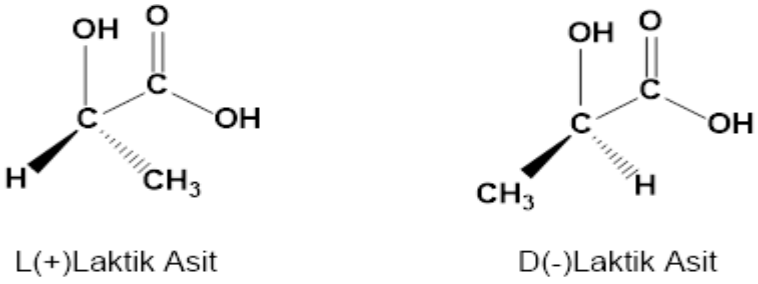
PLA ilk olarak 1932 yılında Carothers tarafından düşük molekül kütleli PLA sentezlenmiştir. Daha sonra ise 1954 yılında DuPont tarafından daha yüksek molekül kütleli PLA sentezlenmiş ve patentlenmiştir (Lowe, 1954). 1992 yılında Shimadzu laboratuvarda PLA lifleri elde etmiştir ve 1994' da Kanebo Gohsen PLA liflerinin ticari üretimine Lactron ticari ismi ile başlamıştır. Cargill Dow 2002 yılında nişastadan PLA' nın üretimine 140000 ton/yıl kapasite ile Nature Works ticari ismi ile başlamıştır. 2003' de Cargill Dow Ingeo ticari ismi ile PLA lifi üretimiştir.

PLA' nın avantajları: (1) Çevre dostu: Yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilir, biyobozunurdur ve geri dönüştürülebilir. Üretimi aynı zamanda karbondioksit tüketir. Bu verimli ve çevre-dostu özellikleri nedeniyle PLA oldukça cazip bir biyopolimerdir. (2) Biyouyumluluk: Biyouyumluluk özelliği nedeni ile özellikle biyomedikal uygulamaları için PLA oldukça uygun bir biyopolimerdir. Biyouyumlu bir polimer dokularda zehirli ya da kanserojen etkiler oluşturmamalıdır. Ayrıca, bozunma ürünleri doku iyileşmesine müdahale etmemelidir. PLA insan vücudundaki yaşayan organizmalara nakledildiğinde α-hidroksi asit bileşenine hidroliz olur. Daha sonra trikarboksilik asit ile birleşir ve ayrılır. Ayrıca, PLA bozunma ürünleri düşük bileşimde zehirsizdir. Bu sebeple biyomedikal uygulamalarda oldukça tercih edilir. Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) PLA' nın biyolojik akışkanlar ile direk temasını onaylamıştır. (3) İşlenebilirlik: PLA, poli(etilen glikol), poli(kaprolakton) gibi biyopolimerlere kıyasla daha iyi ısıl işlenebilir özelliğe sahiptir. Ekstrüzyon, enjeksiyonla kalıplama, şişirerek kalıplama, ısıl şekillendirme, elyaf çekme, film oluşturma yöntemleri ile işlenebilirler. (4) Enerji tasarrufu: PLA' nın üretimi için petrol esaslı polimerlerden %25-%55 daha az enerji gerektirir ki gelecekte daha da iyileştirilecektir. Daha az enerji kullanımı PLA üretimini maliyetin azalmasından dolayı daha da avantajlı hale getirmektedir. Bununla birlikte, PLA' nın bazı özellikleri uygulama alanlarını sınırlandırmaktadır: (1) Zayıf tokluk: PLA yaklaşık %10 kopmada uzama değerine sahip kırılgan bir malzemedir. Çekme dayanımı ve elastik modülü poli(etilen teraftalat) ile kıyaslanabilir seviyedeyken zayıf tokluğu uygulama alanını kısıtlamaktadır. (2) Yavaş bozunma hızı: PLA ana zincirdeki ester gruplarının hidroliz olması ile bozunurlar ve bozunma hızı PLA kristalinitesine, molekül ağırlığına, molekül ağırlığı dağılımına, morfolojiye, polimer içerisine gerçekleşen su difüzyon hızına ve

steroizomer bileşimine bağlıdır. Bozunma hızı özellikle biyomedikal uygulamalarda önemli bir parametredir. (3) Hidrofobluk: PLA' nın statik su temas açısı yaklaşık 80°' dir ve nispeten hidrofobdur. Bu durum biyolojik akışkanlarla temasında ve hücre ilgilerinde önemli bir sorun oluşturmaktadır. (4) Reaktif yan gruplar içermemesi: PLA' nın reaktif yan grupları içermemesinden dolayı kimyasal olarak inert oluşu yüzey ve yığın modifikasyonlarının yapılması gerekliliğini ortaya çıkarır. Diğer yandan, düşük ısıl eğilme sıcaklığı ve termal kararlılık, dar işleme sıcaklık aralığı büyük ölçekteki uygulamalarda problem teşkil etmektedir (Ren, 2010).

PLA' nın ana yapı bloğu olan laktik asit aynı zamanda süt asidi olarak bilinir ve kimyasal olarak 2-hidroksipropanoik asit olarak yazılmaktadır. Laktik asit ilk kez 1780 yılında İsveçli kimyager Carl Wilhelm Scheele tarafından kesilmiş sütten izole edilmiş fakat ticari olarak ilk üretimini 1881 yılında Charles E. Avery gerçekleştirmiştir.

Laktik asit 3 adet karbon atomu içeren bir organik asittir. Bir karbon atomu bir asit ya da karboksil grubun bir parçasıdır, diğeri metil veya hidrokarbon grubunun bir parçasıdır ve bir diğeri de alkol grubunun bağlı olduğu merkez karbon atomudur. Laktik asit optik olarak aktif iki izomerik yapıdan oluşmuştur. Bunlardan biri, L(+) (levo) laktik asit veya (s)-laktik asit, diğeri ise D-(dekstro) laktik asit veya (r)-laktik asittir. Biyolojik olarak önemli olan izomer L-laktik asittir (bkz. Şekil 1.2)



Şekil 1.2. Laktik asitin enatiyomerlerinin şematik gösterimi

Laktik asit karboksil gruba komşu bir hidroksil grubuna sahiptir. Çözeltide asidik gruptan bir proton kaybederek laktat iyonunu $CH_3CH(OH)COO^-$ oluşturur. Su veya etanolle karışabilirdir ve higroskopiktir. Laktik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1.1' de listelenmiştir.

Tablo 1.1. Laktik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kimyasal Formül	$CH_3CH(OH)COOH$
Erime noktası	L: 53°C D: 53°C D/L:16,8°C
Kaynama noktası	122°C (12mmHg)
Spesifik yoğunluk	1,2 g/ml
Molar kütle	90,08 g/mol

Laktik asit kimyasal sentez veya karbonhidrat fermantasyonuyla üretilebilirler. Kimyasal sentez için ticari üretim laktonitrile dayanır. Laktonitril üretmek için baz varlığında asetaldehite hidrojen siyanür ilave edilir. Bu reaksiyon sıvı fazda ve yüksek atmosferik basınçlarda meydana gelir. Saf laktonitril geri beslenir ve distilasyon ile saflaştırılır. Laktonitril daha sonra ya derişik hidroklorik asit ya da derişik sülfürik asit ile hidroliz edilir ve reaksiyon sonucunda laktik asit ve amonyum tuzu oluşur. Bu işlemin ardından laktik asit metanol ile esterleştirilir ve metil laktat elde edilir. Metil laktat katalizör varlığında su ile hidroliz edilir ve laktik asit ve metanol üretilir. Metanol geri dönüştürülür. Bu proses aşağıda belirtilen reaksiyonlar ile gerçekleşmiştir:

Hidrojen siyanür ilavesi:

$CH_3CHO + HCN \rightarrow CH_3CHOHCN$

Sülfürik asit ile hidroliz:

$CH_3CHOHCN + H_2O + 1/2\ H_2SO_4 \rightarrow CH_3CHOHCOOH + 1/2(NH_4)_2SO_4$

Esterifikasyon:

$CH_3CHOHCOOH + CH_3OH \rightarrow CH_3CHOHCOOCH_3 + H_2O$

Su ile hidroliz:

$CH_3CHOHCOOCH_3 + H_2O \rightarrow CH_3CHOHCOOH + CH_3OH$

Kimyasal sentez yöntemi ile laktik asidin rasemik karışımı üretilir.

Laktik asit fermantasyonu ise bir biyolojik prosestir. Bu proseste glikoz, fruktoz ve sakkaroz gibi karbonhidratlar hücresel enerjiye ve metabolik ürün fermantal aside dönüşürler. Bu solunumun anaerobik formudur ve oksijen olmadığı zaman hayvan hücrelerinde ve bazı bakterilerde oluşur. Homolaktik asit fermantasyonu süresince

glikozun bir molekülü iki molekül laktik asite dönüşür. Heterolaktik asit fermantasyonunda bazen bir molekül karbondioksit, bir molekül etanol ve bir molekül laktik asit üretilebilir. Laktik asidin karbonhidratlarda üretiminde kullanılan bakteriler 'laktik asit bakterisi' adını alırlar. Bu bakteriler içinde önemli olanlar genera bacillus, leuconostoc, pediococcus ve streptococcustür. Laktik asidin taksonomisi gram reaksiyonuna ve laktik asitin fermante olabilen çeşitli karbonhidratlardan üretimine bağlıdır (Ren, 2010).

Cinsler fermantasyona bağlı olarak üçe ayrılır: (A) Homofermantatif: %85' den fazla glikozdan laktik asit üretmek için, (B) Heterofermantatif: Sadece %50 laktik asit ve önemli miktarda etanol, asetik asit ve karbondioksit üretmek için, (C) Heterofermantatif çeşitlerinden daha az bilinen ve DL-laktik asit, asetik asit ve karbondioksit üretenler. Kullanılan türler ise; L-sporogenes, L-acidophilus, L-plantarum, L-casei, L-brevis, L-delbruckii, L-lactistir (Ren, 2010)..

İnsan vücundaki fermantasyon prosesinde, glikoliz ile 2 molekül ATP üretilir, 2 molekül NAD^+ NADH' a azalır ve 2 üç karbonlu pirüvat oluşur. Glikozun kimyasal enerjisinin çoğu hala piruvat içerisindedir. Glikozun karbondioksite tamamının bozunması Krebs döngüsü ve elektron taşıma sistemi aracılığı ile pirüvatın oksidasyonunu gerektirir. Krebs döngüsü ve elektron taşıma sistemi kapasiteli çalışırsa daha az bölgesel ATP ihtiyaçları glikolizin artması ile sağlanabilir. Elde edilen pirüvat laktik asit fermantasyonu ile laktik asite çevrilir (Ren, 2010).

Genellikle ticari fermantasyon prosesi kesikli reaktörlerde gerçekleştirilir ve reaksiyonun tamamlanması üç ila altı gün devam etmektedir. Her bir saatte bir litre besi yeri başına iki gram asit üretilmektedir. Ticari olarak rasemik karışım aşağıda gösterilen kimyasal reaksiyonlar ile oluşmaktadır:

Fermantasyon ve nötralleşme

$C_6H_{12}O_6 + Ca(OH)_2 \rightarrow (2CH_3CHOHCOO^-)Ca^{2+} + 2H_2O$

Sülfürik asit ile hidroliz

$(2CH_3CHOHCOO^-)Ca^{2+} + H_2SO_4 \rightarrow 2CH_3CHOHCOOH + CaSO_4$

Esterifikasyon

$CH_3CHOHCOOH + CH_3OH \rightarrow CH_3CHOHCOOCH_3 + H_2O$

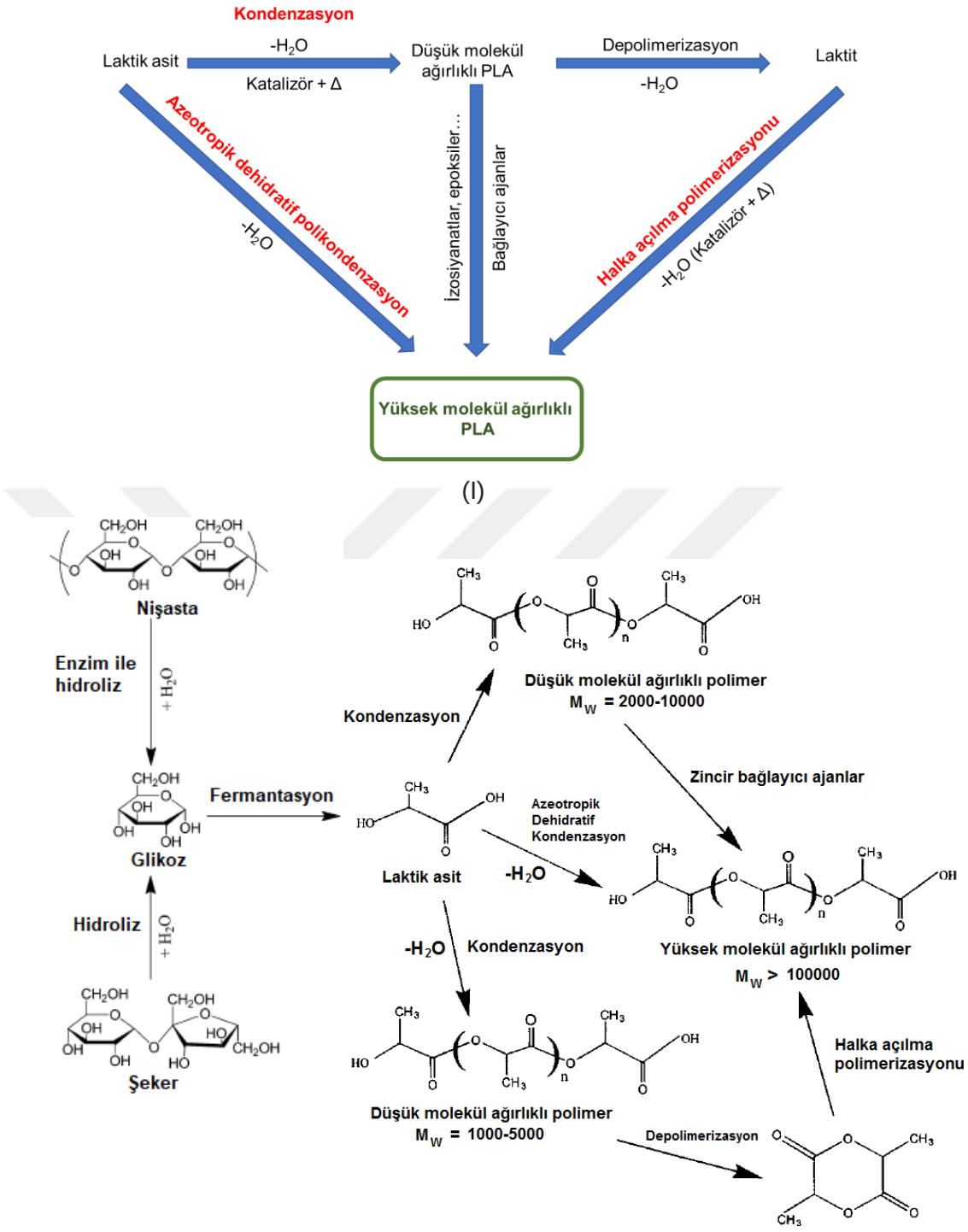
Su ile hidroliz

$CH_3CHOHCOOCH_3 + H_2O \rightarrow CH_3CHOHCOOH + CH_3OH$

Kalsiyum laktat ve su karışımı hücrelerden uzaklaştırmak için süzülür, buharlaştırılır. Ardından kalsiyum laktat sülfürik asit ile laktik asit ve kalsiyum sülfat elde etmek için asitle muamele edilir. Çözünmeyen kalsiyum sülfat süzerek ayrılır; esterifikasyon ve hidroliz sonucunda laktik asit elde edilir (Ren,2010).

Ticari PLA L-laktik asit ve D,L- laktik asitten üretilen poly (L-laktik asit) (PLLA) homopolimerleri veya poli (D,L-laktik asit) (PDLLA) kopolimerleridir. PLA' nın ana kısmını L- izomeri oluşturmaktadır. Son zamanlarda, PLLA ve PDLA' nın sterokompleksi oldukça ilgi çekmektedir ve D-laktik asit ve PDLA üretiminin önemi ise artmaktadır. PLA' nın kullanımındaki artışın en önemli nedenlerinden biri yüksek molekül ağırlığındaki polimerlerin ekonomik üretimidir. Bu polimerler çeşitli teknikler ile üretilebilmektedir. Bu teknikler direk polikondenzasyon, azeotropik dehidratif polikondenzasyon ve laktitin halka-açılma polimerizasyonudur. Ticari olarak elverişli yüksek molekül ağırlıklı PLA genellikle laktitin halka açılma polimerizasyonu ile üretilmektedir. PLA' nın üretim yöntemleri Şekil 1.3' te belirtilmiştir.

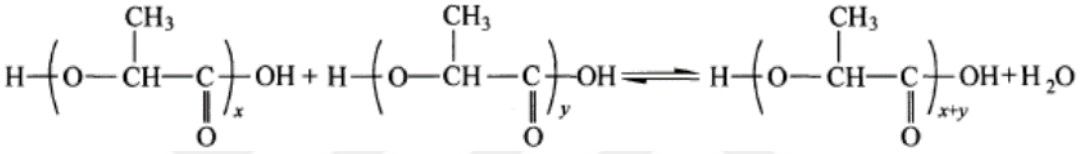
Laktik asidin direkt polikondenzasyonu genellikle yığın halinde, yoğunlaşan suyun disitilasyonu ile ve bir katalizör varlığında ya da katalizörsüz ortamda gerçekleştirilir.Kondenzasyon süresince vakum ve sıcaklık devamlı olarak arttırılmaktadır. Elde edilen polimer düşük molekül ağırlığındadır çünkü reaksiyon karışımından tamamen suyu uzaklaştırmak oldukça zordur. Polimerin düşük molekül ağırlığına sahip olması kullanımını kısıtlamaktadır. Buna ilaveten, polimerizasyon süresince sterodüzenliliği kontrol edilememektedir. Bu sebeple polimer düşük mekanik özelliklere sahiptir. Direkt polikondenzasyon düşük molekül ağırlıklı polimere ihtiyaç duyulduğu takdirde kullanılmaktadır (Ren,2010).



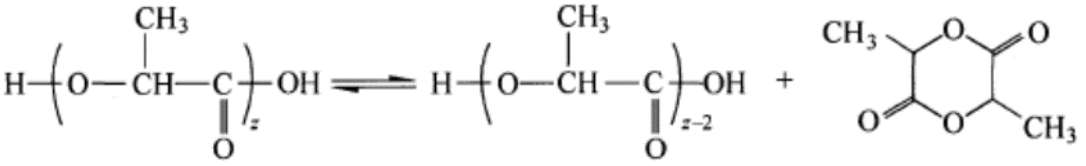
Şekil 1.3. Yüksek molekül ağırlıklı PLA elde etme yöntemleri (Hamad ve diğ.,2015; Zeng ve diğ., 2015)

Direkt polikondenzasyon sonucunda elde edilen polimerin molekül ağırlığını arttırmak için literatürde çeşitli çalışmalar mevcuttur. Chen ve diğ., basınç azaltılışının ve esterifikasyon hızının kontrolü ile yüksek molekül ağırlıklı polimer üretilebildiğini göstermiştir. Bu çalışmada farklı polimerizasyon zamanlarında titanyum bütoksidin katalizör olarak kullanıldığı direkt yığın polikondenzasyonunda yüksek molekül ağırlığında PLLA (130000 Da) elde edilmiştir. Polimerizasyon reaktörünün basınç azalışı ile 7 saat boyunca adım adım PLLA' nın molekül ağırlığı 130000 Da' ya ulaşmıştır (Chen ve diğ., 2006).

Laktik asidin polikondenzasyon sistemi iki reaksiyonun dengesini kapsamaktadır: Esterifikasyon için dehidrasyon ve PLA' nın laktide dönüşmesi için halka-zincir dengesi (Şekil 1.4-5).



Şekil 1.4. Laktik asidin esterifikasyonu için dehidrasyon denge reaksiyonu



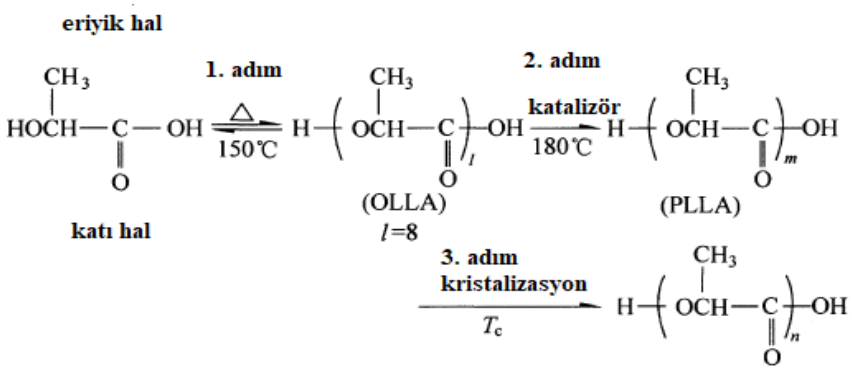
Şekil 1.5. Laktik asidin halka-zincir denge reaksiyonu

Keki ve diğ., D, L-laktik asidin direkt polikondenzasyonunun halka- zincir dengesini MALDI-TOF MS metodu ile çalışmışlardır. Bu metod 100 ile 200°C sıcaklık aralığında halka-zincir dengesinin karakterizasyonu için oldukça faydalı bir yöntemdir. Sonuçlara göre, düşük sıcaklıkta (120°C' ye kadar) lineer ve yüksek sıcaklıklarda ise hem lineer hem da halkalı oligomerler oluşmuştur (Keki ve diğ., 2001).

Yüksek molekül ağırlıklı PLA elde etmek için dehidrasyon dengesi ve halka-zincir dengesi paralel bir şekilde kontrol edilmelidir. Yüksek basınç ve yüksek sıcaklıktaki normal bir reaksiyon koşulları altında dehidratif polikondenzasyonun,laktidin buharlaşmasını etkileyeceğinden ve de ayrıca depolimerizasyona neden olacağı için oldukça elverişlidir. Mitsui prosesinin çözelti polikondenzasyonunda halka-zincir dengesinde oluşan laktit reaksiyon sistemine geri beslenen çözüçü ile birlikte elverişli bir şekilde beslenebilmektedir. Bu durum PLA' nın depolimerizasyona uğramadan

sürekli dehidrasyona izin vermektedir (Ajioka ve diğ, 1995). Direkt polikondenzasyonda böyle verimli bir teknik uygun değildir. Polikondenzasyonu öne çıkaracak muhtemel bir yol dehidratif reaksiyonu aktive etmek ve laktit oluşumunu doğru bir katalizör seçimi ile deaktive etmektir.

Bu noktadan hareketle, Moon ve diğ., L-laktik asidin direkt polikondenzasyonu için verimli bir katalizör bulmak için bir görüntüleme testi gerçekleştirmişlerdir. Katalizör görüntülemede, reaksiyon sisteminin polaritesinin kondenzasyonun ilerlemesini oldukça değiştirdiğini ve katalizör aktivitesini etkilediğini görmüşlerdir. L-Laktik asidin yapısındaki karboksil ve hidroksil gruplarının reaksiyon sistemi için bir polariteye neden olduğu, oluşan PLLA daki ester grubunun azalması ile polaritenin azaldığı ve polarite değişiminin katalizör aktivitesini oldukça etkidiği sonucuna varılmıştır. Metalik, metalik olmayan, organik ve inorganik, homojen ve heterojen katalizörler denenmiş ve kalay oksit ve kalay klorür katalizörlerinin PLLA' nın molekül ağırlığında verimli bir artış sağladığı gözlenmiştir. Kullanılan yöntemle molekül ağırlığı yaklaşık 100000 Da civarında kalmıştır ki L- laktik asidin halka açılma polimerizasyonundan elde edilen PLLA molekül ağırlığından daha düşüktür. Bu sebeple, laktik asidin eriyik/katı polikondezasyonununun daha uygun olacağını öngörmüşlerdir (Moon ve diğ,2000). Eriyik/katı polikondenzasyonunda L-laktik asidin polikondenzasyonu PLLA' nın erime sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta katı-hal polikondenzasyona bağlıdır. Katı halde, polimerizasyon reaksiyonu depolimerizasyon veya diğer yan reaksiyonlara tercih edilmektedir. Bilhassa, elde edilen polimerin kristalizasyon prosesinde, hem monomer hem de katalizör ayrışabilirler ve kristalin olmayan bölgede yoğunlaşıp polimer oluşumunun %100 olmasına katkıda bulunurlar (Shinno ve diğ., 1997). Şekil 1.6, L-laktik asidin eriyik/katı polikondenzasyonunun tüm prosesini göstermektedir.



Şekil 1.6. L-laktik asidin eriyik/katı polikondenzasyonun tüm prosesi (Shinno ve diğ., 1997)

Bu proseste, direkt polikondenzasyon ile 20000 Da molekül ağırlıklı oligomer hazırlanır, 105°C civarında ısı muamelesi ile kristallendirilir ve 10-30 saat sonraki polikondenzasyon için 140 veya 150°C' de ısıtılır. Yüksek kalitede PLLA kısa reaksiyon süresi içinde yüksek verimle elde edilebilir ve polimer 500000 Da' dan fazla molekül ağırlığına sahiptir. Laktik asidin eriyik/katı polikondenzasyonu birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Bu proses yüksek molekül kütleli ürünler elde edilmesini sağlar fakat düşük üretim hızları ve karıştırma sorunları nedeni ile ticari açıdan çoğunlukla kullanılmamaktadır.

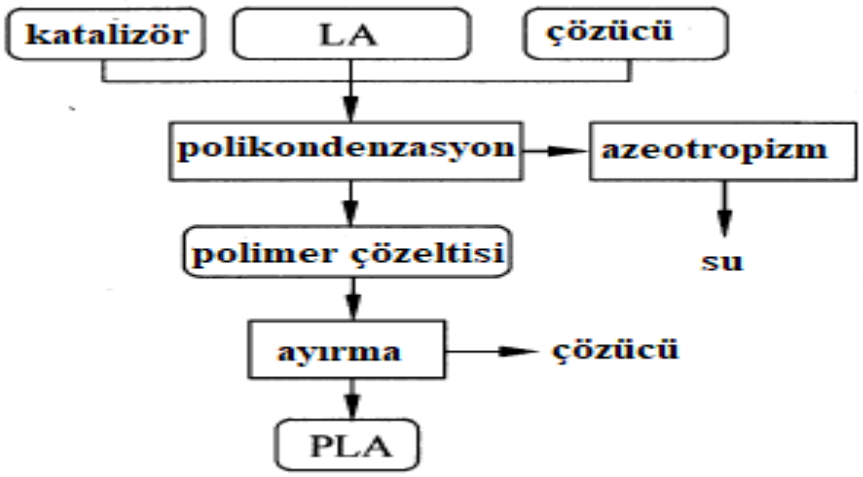
Diğer yandan, yüksek molekül kütleli polimer zincir bağlama ajanlarının kullanımı ile de sağlanabilir. Bağlayıcı ajanlar, düşük moleküllü zincire yüksek molekül kütleli zincir oluşturmak amacı ile bağlanır. Laktik asitin kendisi ile kondenzasyonu karboksil ve hidroksil uç gruplarının eş molar derişimli düşük molekül kütleli polimerini oluşturduğundan, bağlayıcı ajanlar seçimli olarak polimerin karboksil veya hidroksil grubu ile reaksiyona girer. İki/multi-fonksiyonel ko-monomerin kullanımı ile hidroksil ya da karboksil uç gruplarının tümü modifiye edilebilir. Hidroksil uç gruba sahip PLA, laktik asidin 2-büten, 1,4 diol, gliserol gibi hidroksil uç grubu olşturabilecek bileşiklerin küçük bir miktarı ile sentezlenebilir. Bu bağlamda, maleik, süksinik, adipik veya itanoik asit gibi karboksil uç grup oluşturabilecek bileşikler ile karboksi uç gruplu PLA sentezlenebilir. Aynı zamanda, PLA asit anhidritleri ile hidroksil grubu karboksil gruba dönüştüren bileşenler ile de reaksiyona girebilir (Ibay ve Tenney, 1993).

PLA kondenzasyon ürünlerinin molekül ağırlığının arttırılmasında çeşitli zincir uzatıcı ajanlar ve esterifikasyon ilerletici bileşenler kullanılabilir (Garlotta, 2001). Esterifikasyon ilerletici bileşenler örneklenecek olur ise Bis(triklorometil) karbonat, disiklohekzilkarbodiimid ve karbonil diimidazoldur. Bu bileşenler sistemden uzaklaştırılması ya da nötürleştirilmesi gereken yan ürün oluştururlar. Bu bileşenlerin kullanımı ile elde edilen ürün oldukça yüksek saflıktadır ve saflaştırma işlemlerine gerek yoktur. Diğer yandan, reaksiyon çok aşamalı gerçekleşmekte, kullanılan çözücüler tehlikeli ve alev alabilirdir ve farklı fonksiyonel grup içeren kopolimerler elde edilemez (Hartmann, 1988).

Zincir uzatıcı ajanların kullanılması ile esterifikasyon ilerletici bileşenlerin kullanımında ortaya çıkan negatif durumlar bertaraf edilebilir. Zincir uzatıcı ajanların varlığında gerçekleşen reaksiyonlarda ek ayırma ekipmanına ihtiyaç duyulmaz ve az miktarda ilavesi yeterlidir. Bu sebeple ekonomiktir. Zincir uzatıcı ajanlar hem farklı fonksiyonel gruplu kopolimer üretir hem de mekanik özelliklerin iyileşmesine katkı sağlar. Zincir

uzatıcı ajanlara örnek olarak anhidritler, izosiyanatlar, epoksiker, asit klorürler gösterilebilir. Diğer yandan, zincir uzatıcı ajanlar biyobozunur veya biyoabsorplanabilir değildir ve bazılar da toksiktir (Garlotta,2001; Hartmann,1988).

1995 yılına kadar yüksek molekül ağırlıklı PLA laktik asidin polikondenzasyonu ile elde edilemeyeceğine inanılıyordu çünkü dehidratif dengenin esterifikasyon yönüne ilerlemesini sağlamak oldukça zordu. Azeotropik dehidratif polikondenzasyon Mitsiu Chemicals. Şirketi tarafından geliştirilmiş bir yöntem olup, laktik asidin polikondenzasyonu ile molekül ağırlığının arttığını kanıtlayan bir buluştur. Bu yöntem uzun bir reaksiyon süresi sonrasında yüksek molekül ağırlıklı PLA elde edebilmeye olanak sağlamaktadır. Ayrılmış suyun uzaklaştırılmasında azeotropik distilasyon tekniği vasıtası ile yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler kullanılmaktadır (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Laktik asidin azeotropik dehidratif polikondenzasyonunun akış diyagramı (Ren, 2010).

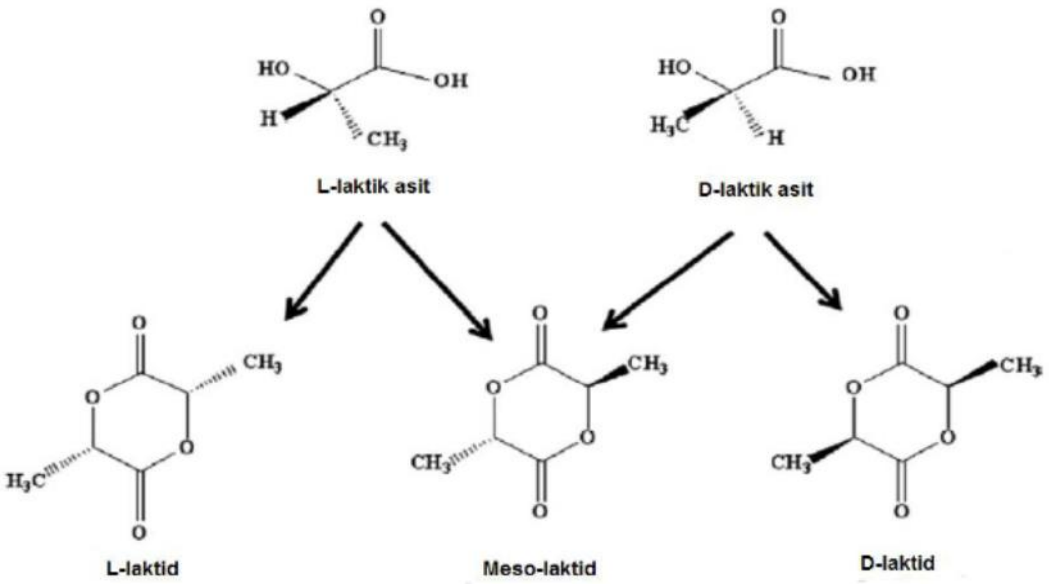
Bu yöntemde ilk olarak laktik asit çözücü ve katalizör varlığında polikondenzasyon gerçekleşmektedir. Kondenzasyon sonucunda oluşan suyun büyük bir kısmını ortamdan uzaklaştırmak amacıyla yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler yardımı ile düşük basınç altında distilasyonu gerçekleştirilmektedir. Elde edilen polimer çözeltisinden PLA' yı elde etmek için ayırma ve saflaştırma işlemlerine tabi tutulur.

Laktik asidin azeotropik dehidratif kondenzasyonu ile polimerizasyon prosesi iyileştirilmiş maliyet performansı ile yüksek molekül ağırlıklı PLA elde etmek için oldukça avantajlı görülmektedir fakat difenil eter gibi çözücülerin kullanımı çoklu reaktör ve kompleks tesislerin proses kontrolünü gerektirmekte ve bu durum da PLA nın maliyetini arttırmaktadır. Ayrıca son üründen çözücüyü tamamen ayırmak oldukça

zordur. Bu sebeple, azeotropik dehidratif kondenzasyon prosesi organik çözücüleri içermesi nedeniyle çevresel açıdan problemler ortaya çıkarmaktadır.

Direkt polikondenzasyon PLA üretimi açısından en ucuz yol iken laktidin halka açılma polimerizasyonu yöntemi ticari açıdan en çok kullanılan yöntemdir. Halka açılma polimerizasyonu 1932 yılında Carothers tarafından ilk kez çalışılmış olup 1954 yılında Du Pont tarafından laktit saflaştırma teknikleri geliştirene kadar sadece düşük molekül ağırlığında PLA üretilebiliyordu.

Laktit, halkalı dimerdir ve laktik asidin kondenzasyonu ile oluşur. Laktit aynı zamanda oligolaktik asidin (polikondenzasyon ile oluşur) düşük basınç altında L-laktid, D-Laktid veya mezo-laktidin bir karışımını veren depolimerizasyon ile elde edilmektedir. D-laktid ve L-laktid enantiyomerleri 1:1 oranında rasemik kompleks oluşturabilir. Laktid izomerlerinin farklı yüzdelerde oluşması sıcaklığa, laktik asit izomerinin hammaddesine ve katalizöre bağlıdır. Laktidin sterodüzenleri Şekil 1.8' de belirtilmiştir. Asit safsızlıklarını ve suyu uzaklaştırmak için vakum süblimleşmesi yöntemi ile kolayca saflaştırılabildiğinden faydalı bir monomerdir. (Garlotta,2001; Hartmann,1988).



Şekil 1.8. Laktidin sterodüzenleri (Nampootrihi ve diğ., 2010)

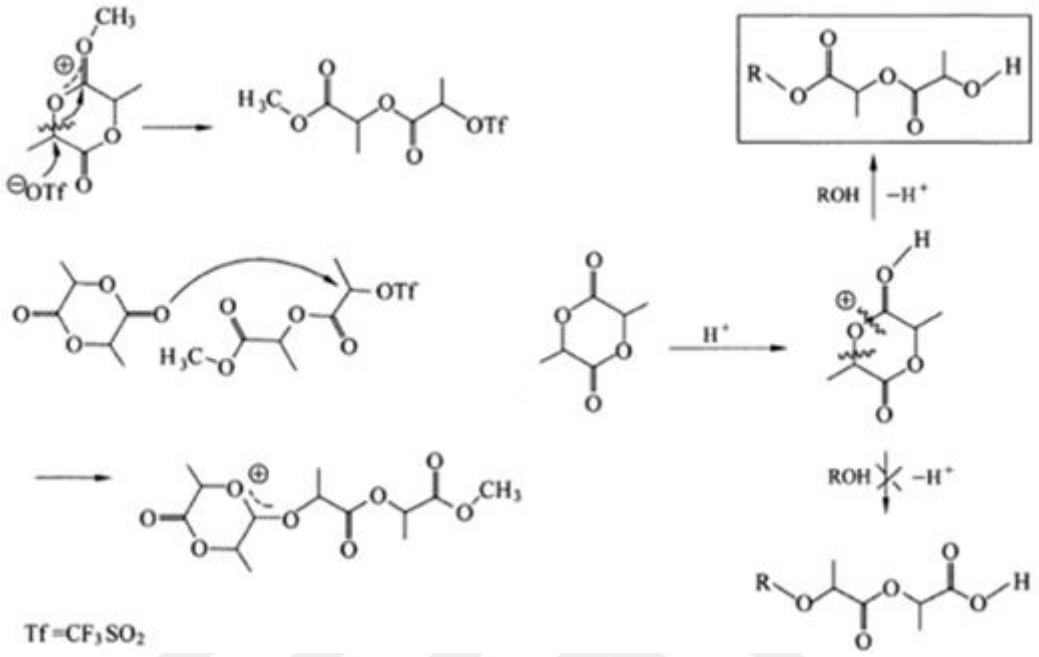
Polimer vakum altında katalizör varlığında laktidin halka açılması ile üretilir. Polimerdeki D- ve L-laktik asit sıralaması ve oranının kontrolü, katalizör türü ve derişimi, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığının birlikte kontrol edilmesi ile sağlanabilir (Lundt, 1998). Laktidin halka açılma polimerizasyonu metal kompleksleri, organik bileşikler veya enzimler yardımı ile başlatılabilir. Halka açılma polimerizasyonunun avantajları ile birlikte "canlı" metod olması blok, aşı ve yıldız polimerlerin sentezine olanak sağlar.

Termodinamik açıdan yürütücü kuvvet halka açılma polimerizasyonunun entalpisidir ve halka gerilmesinin rahatlaması ile ilgilidir (ΔH=22,1kJ/mol, oda sıcaklığındaki laktidin 1 mol/L' lik çözeltisi). Bu durum polimerizasyon entropisinin üstesinden gelinmesi gerektiğini göstermektedir. Polimerizasyon dengesi termodinamik açıdan belirlenirken, polimerizasyon kontrolü, steroseçicilik ve hız başlatıcının seçilmesi ile yönetilir. Metal alkoksitler veya amid koordinasyon bileşikleri en yaygın başlatıcılardır. En yaygın kullanılan başlatıcı ise kalay oktoattır.

Halka açılma polimerizasyonunda D- ve L-laktidlerin rasemik bir karışımı kullanıldığı zaman amorf poli-D-laktid elde edilebilr. Diğer yandan, özel katalizörler kullanarak kristallenebilen bir PLA elde edilebilir. Aynı zamanda enantiyomer oranı ayarlanarak yapının kristalinite derecesi de kontrol edilebilir (Nampootrihi ve diğ., 2010).

Halka açılma polimerizasyonu yöntemlerinden biri katyonik halka açılma polimerizasyonudur (Penczek, 2000). Katyonik halka açılma polimerizasyonu alkilasyon ajanları, asilasyon ajanları, Lewis asitleri ve protik asitler kullanılarak gerçekleştirilir. Laktik asidin halka açılma polimerizasyonunda kullanılan en verimli başlatıcılar triflorometansülfonik asit ve metil trifitalat olarak bulunmuştur (Kricheldorf ve Dunsing 1986; Kricheldorf ve Kreiser, 1987). Polimerizasyon hızları nitrobenzende klorlu çözücü ortamlardan daha yüksektir ve optimum reaksiyon sıcaklığı 50°C' dir. Metil trifitalatın başlatıcı olarak kullanıldığı durumda metil ester gruplarının asiloksijen bağından ziyade alkil-oksijen bağı yapması ile polimerizasyon ilerlemektedir. L-laktidin 100°C' nin altında metil trifitalatın ve triflorometansülfonik asitin başlatıcı olarak kullanıldığı polimerizasyonlarda %100 optikçe aktif PLLA elde edilir. Polimerizasyon iki basamaklı büyüme mekanizmasına sahiptir. İlk olarak monomer metil trifitalatın metilasyonu ile aktifleşmekte ve bunu trifitalat anyonunun pozitif yüklenmiş laktit halkasına sterokimyasını değiştirecek S_N2 atağı takip etmektedir. Büyümenin ilerlemesi, laktik asidin aktifleşmiş katyonik zincir ucunun nükleofilik atağı

ile devam etmektedir. Laktidin halka açılma polimerizasyonu Şekil 1.9 (a)' da gösterilmektedir.



Şekil 1.9. (a) Laktidin katyonik halka açılma polimerizasyonu mekanizması (b)Monomerin aktifleştiği laktidin katyonik halka açılma polimerizasyonu mekanizması (Kamber ve diğ., 2007)

Penczek tarafından kontrollü katyonik halka açılma polimerizasyonu "aktifleşmiş katyonik polimerizasyon" olarak da tanımlanmıştır. Burada, asit halkalı ester monomerini aktifleştirir ve alkol polimerizasyon için başlatıcı görevi üstlenir. Polimerizasyon trifik asit tarafından protonlanan laktik asit üzerinden ilerler ve bu durumu başlatıcı alkolün ya da büyüyen polimer zincirinin nükleofilik atağı takip eder. Polimerizasyon asil (asidik) bağının parçalanması üzerinden devam etmektedir. Bu durum Şekil 1.9 (b)' de gösterilmiştir.

Halka açılma polimerizasyonu yöntemlerinden bir diğeri anyonik halka açılma polimerizasyonudur. İlk olarak anyonun karbonil bölünmesi ve sonrasında oluşan asil-oksijen ayrılması vasıtasıyla gerçekleşmekte olan bir nükleofilik reaksiyon üzerinden devam etmektedir. Bu reaksiyonun neticesinde bir alkoksit grubu meydana gelmekte ve büyüme buradan devam etmektedir. Anyonik polimerizasyon mekanizması Şekil 1.10' da gösterilmektedir (Kurcok ve diğ., 1995).

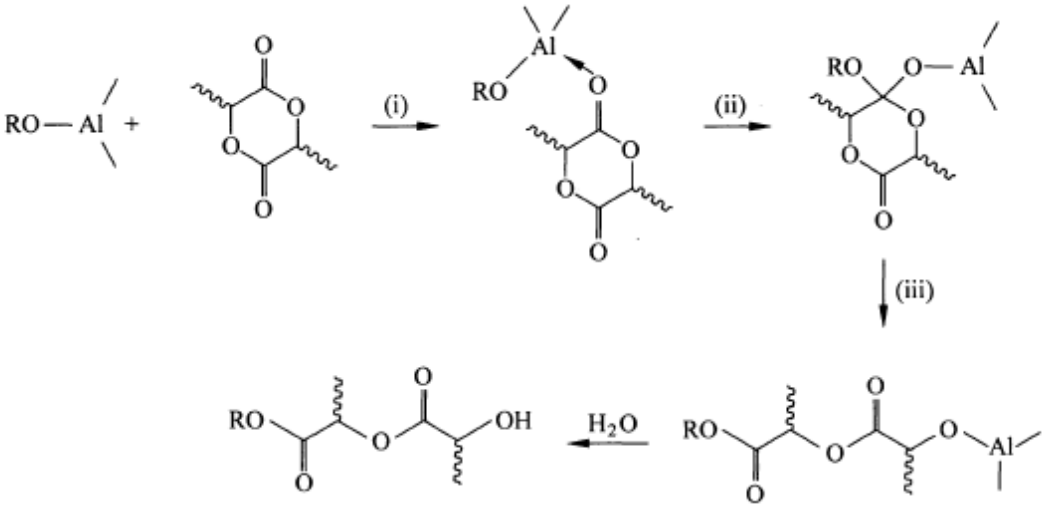


Şekil 1.10. Laktidin anyonik halka açılma polimerizasyonu

Laktidin anyonik polimerizasyonu için güçlü nükleofilik ve/veya bazik karakterde başlatıcılar tercih edilmektedir. Potasyum-ter-bütoksit ve bütillityum varlığında gerçekleştirilen anyonik halka açılma polimerizasyonunda monomer dönüşümü en fazla %80' e ulaşılmıştır. Buna ilave olarak, anyonik başlatıcı ve büyüyen alkoksit zinciri çözücü ve sıcaklıktan bağımsız bir şekilde rasemizasyonu tetiklemiştir (Krisheldorf ve Kreiser, 1990). Dibütil magnezyum, laktidin halka açılma polimerizasyonu için oldukça verimli bir başlatıcı olarak raporlanmıştır (Krisheldorf ve Lee, 1995). 2-ter-butilimino-2-dietilamino-1 ,3-dimetilperhidro-1 ,3 ve 2-diazofosforin organik katalizörlerin varlığında 1-piren-bütanolün başlatıcı olarak kullanıldığı anyonik halka açılma polimerizasyonu ile oldukça yüksek verimli polimer elde edilmektedir. Rac-laktitin polimerizasyonu ile izotaktik yüzdesi yüksek PLA elde edilmektedir (Zhang ve diğ.,2007).

Bir diğer halka açılma polimerizasyonu yöntemi koordinasyon-insertion polimerizasyonudur. Halkalı esterlerin halka açılma polimerizasyonu için üç basamaklı koordinasyon-insertion mekanizması ilk kez 1971 yılında Dittrich ve Schulz tarafından formüle edilmiştir (Dittrich ve Schulz, 1971). Koordinasyon-insertion mekanizmasının üç basamaktan oluşur; (I) Lewis asidik metal merkezine monomerin koordinasyonudur. Monomer daha sonra alüminyum-alkoksit bağlarının birinin arasına nükleofilik olarak ilave edilmesi ile girer. (II) asil-oksijen parçalanması yoluyla halka açılmasıdır. (III) Aktif metalalkoksidin bağının hidrolizi hidroksil uç grubunun oluşmasına neden olur diğer yandan zincirin diğer ucu izopropil ester ile kapanır. $Al(Oi\text{-}Pr)_3$ katalizörlü koordinasyon-insertion halka açılma mekanizması Şekil 1.11' de gösterilmiştir (Dechy ve diğ., 2004).

Laktidin halka açılma polimerizasyonu için çok çeşitli katalizörlerden yararlanılmaktadır.



Şekil 1.11. $Al(Oi\text{-}Pr)_3$ katalizörlü koordinasyon-insertion halka açılma mekanizması (Dechy ve diğ., 2004)

Katalizörlerin içerisinden PLA' nın endüstriyel olarak hazırlanmasında en çok kullanılanı kalay (II) bis(2-etil hegzanoat)tır. Bu türev, genellikle kalay (II) oktanoat olarak tanımlanır. $Sn(Oct)_2$ ticari olarak elverişli, kolay bulunabilir ve genellikle organik çözücülerde ve eriyik monomerlerde çözünebilirler. Oldukça aktiftir ve yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesine katkıda bulunmaktadır (10^5 ve hatta 10^6 Da alkol varlığında) (Degee ve diğ.,1999). $Sn(Oct)_2$ U.S. FDA tarafından bir gıda katkısı olarak kabul edilmiş olmasına rağmen biyomedikal uygulamalarında zehirlilik açısından sakıncaları mevcuttur.

Alüminyum alkoksitler halkalı esterlerin halka açılma polimerizasyonunda oldukça verimli katalizörlerdir. $Al(Oi\text{-}Pr)_3$ mekanistik çalışmalarda en çok kullanılan katalizördür. Reaksiyon süresinin oldukça uzun sürmesine rağmen daha düşük molekül ağırlığında polimer elde edilmesi sebebiyle $Sn(Oct)_2$ kadar aktif değildir (Degee ve diğ.,1999). Buna ilaveten, birkaç dakika başlama periyodu gözlenmiştir. Bu özellik topaklanmaya neden olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı biyobozunur polyesterlerin hazırlanmasında ve özellikle alüminyum iyonlarının insan metabolizmasında bulunması Alzeimer hastalığını da tetiklediğinden çok tercih edilmemektedir.

Potansiyel zehirsiz katalizörler olarak çinko türevlerine ilgi artmıştır. Endüstriyel olarak kullanılan çinko tozu polimerizasyon için iyi bir katalizördür. Reaksiyon sürelerinin oldukça uzun olması nedeni ile $Al(Oi\text{-}Pr)_3$ ile aynı aktifliğe sahiptir. Çinko tuzları da aynı zamanda araştırılmıştır.

Şimdiye kadar laktit dönüşümü ve polimerizasyon derecesine göre en iyi sonuçlar çinko (II) laktatta gözlenmiştir. Çinko (II) laktat ticari olarak uygun ve ZnO ve etil laktattan elde edilebilmektedir. Çinko (II) laktat çinko tozuna kıyasla molekül ağırlığı kontrolünde daha iyidir (Kreiser ve Kricheldorf, 1998).

Laktidin bir diğer halka açılma polimerizasyonu olarak enzimatik halka açılma polimerizasyonu olarak raporlanmıştır. Lipazın katalizör olarak kullanıldığı L-, D, ve D,L laktidlerin halka açılma polimerizasyonunda 80-130°C sıcaklık aralığında PLA üretimi gerçekleşmiştir. Lipazların içerisinde Psedudomonas fluorescens polimerizasyon hızı ve elde edilen PLA' nın molekül ağırlığı açısından en iyi sonuçları vermiştir. Molekül ağırlığının 270000Da ve molekül ağırlığı dağılımının 1.1-1.3 arasında değişen PLA elde edilebilmektedir (Matsumura ve diğ.,1997).

PLA' nın işlenmesinde kullanılan yöntemler, polimerin erime sıcaklığının üzerindeki sıcaklıkta eriyik hale getirilerek gerçekleştirilmektedir. Polimerin eriyik halde bulunması polimere basınç ile istenen şeklin verilmesine olanak sağlamaktadır. Şekil verilmesinin ardından ise elde edilen geometri soğuma ile birlikte sabit bir halde kalmaktadır (Garlotta, ve diğ, 2001). PLA esaslı ürünler birçok geleneksel teknikle işlenmeye oldukça elverişlidir. Kullanılan işleme yöntemleri ise, ekstrüzyon, enjeksiyonla kalıplama ısı ile kalıplama, basınçla kalıplama ve basınçla kalıplamadır (Bastioli, 2005).

PLA' nın yapısındaki L- ve D- izomerlerinin oranı PLA' nın işlenebilirliğini, bozunma ve kristalizasyon davranışlarını etkilemektedir. PLA' nın stereokimyasal yapısı izomerlerin kopolimerizasyonu veya harmanlanması ile ayarlanabilmektedir. Bu durumda PLA' nın yapının fiziksel özellikleri değişmektedir. PLA' nın değişen fiziksel özellikleri Tablo 1.2' de gösterilmiştir (Velde ve Kiekens,2002).

Tablo 1.2. Farklı L-, D-Laktik Asit içeren PLA fiziksel özellikleri (Velde ve Kiekens,2002)

Özellik	Birim	PLA	PLLA	PDLLA
Yoğunluk	g/cm^3	1,21-1,25	1,24-1,30	1,25-1,27
Çekme Dayanımı	MPa	21-60	15,5-150	27,6-50
Modül	GPa	0,35-3,5	2,7-4,14	1-3,45
Kopma Uzaması	%	2,5-6	3,0-10,0	2,0-10,0
Camsı Geçiş Sıcaklığı	°C	45-60	55-65	50-60
Erime Sıcaklığı	°C	150-162	170-200	-

PLA üretiminin çeşitli avantajları vardır: (1) yenilenebilir tarımsal kaynaklardan elde edilebilir (2) üretimi karbondioksit tüketmektedir (3) önemli enerji tasarrufu sağlamaktadır (4) geri dönüştürülebilirdir (5) tarım ekonomisinin gelişmesine yardım etmektedir (6) Fiziksel ve mekanik özellikleri polimerin yapısı nedeni ile ayarlanabilmektedir. Bu avantajlarından dolayı PLA yaygın olarak kullanılmaktadır. Modern ve gelişmekte olan üretim teknikleri ile daha ucuz maliyetle üretilmesinden dolayı kullanım alanı daha da genişlemektedir. Yaygın gıda malzemesi olarak kullanılan laktik asidin miktarının paketleme malzemesindeki laktik asidin gıdaya geçen miktarından daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bu durum da paketleme malzemesi olarak kullanımı açısından PLA' yı oldukça uygun bir aday yapmaktadır. En önemli kullanım alanlarından biri paketleme malzemesi olarak filmler, rijit termoformlar, yiyecek ve içecek kaplar ve kaplamalı kağıtlardır. Raf ömrü olan gıdaların ambalajlanmasına örnek verilecek olur ise; saklama kapları, içecek kapları, salata, sundea kabı vb. Termoformlanmış PLA saklama kapları da taze sebze ve meyveler için marketlerdeki yerini almıştır. Dannon ve McDonald's firmaları yoğurt kapları ve çatal-bıçaklarda PLA kullanmaktadır.

Son yıllarda, sentetik elyafların yerine PLA elyaflarına talep oldukça artmıştır. PLA, yüksek su buharı geçirgenlik hızına sahiptir. Bu durum PLA' nın elyaf üretiminde oldukça etkili olmuştur. Özellikle t-shirt, elbise, iç giyim, ayakkabı gibi giyeceklerde "nefes alma" özelliğini geliştirdiğinden PLA elyaf olarak kullanılmaya başlanmıştır. PLA elyaflar pamuk gibi ıslanabilir değildir fakat aromatik veya naylon elyaflara göre çok daha yüksek su buharı geçirgenliğine sahiptir. PLA' nın kimyasal özelliklerinden dolayı elyaf özelliklerinin kontrolünü sağlamakta olup çeşitli teknik elyaf uygulamalarında kullanılmasına yol açmaktadır:

- Düşük nem absorplama ve emme gücü, PLA elyaflarını spor ve performans kıyafetlerinin ve ürünlerinin kullanımında fayda sağlar
- Düşük alevlenebilirlik ve duman üretimi,
- UV ışınına yüksek direnç, performans kıyafetleri ve dış mekan mobilyaları ve mobilyacılıkta kullanımında fayda sağlar
- Düşük kırınım indeksi, mükemmel renk karakteristikleri
- Düşük yoğunluk, diğer elyaflardan daha hafif olmasını sağlar

PLA elyaflarının oluşturduğu filamentlerin çok yönlü olması, çeşitli şekillere dönüşebilmesi ve iyi mekanik özelliklere sahip olması uygulama alanını daha da genişletmektedir. Örnek verilecek olursa; tarımsal ürünler, sigara filtre yedekleri ve

çubukları, hijyen ürünleri, dikiş iplikleri, örgülü protezler, destek matrisleri, doku mühendisliğinde iskele vb. Bu alanlar kıyafetten, mobilyacılık, tarım ürünlerinden biyomalzeme ve yapay organlara kadar geniştir. Ayrıca PLA karışımları bilgisayar ve cep telefonu kasalarında, CD'lerde de kullanılmaktadır (Ren,2010). PLA' nın çeşitli uygulama alanları Şekil 1.12' de gösterilmiştir.



Şekil 1.12. PLA' nın çeşitli uygulama alanları (Ren,2010)

PLA çok çeşitli avantajlara sahip olmasına rağmen düşük tokluk değerine ve düşük darbe dayanımına sahip olması, polimerin kullanım alanını kısıtlamaktadır. PLA' nın özelliklerini modifiye etme amacı ile kimyasal olarak laktik asidi farklı monomerler ile kimyasal olarak kopolimerleriştirme uygulanan yöntemlerden biridir. Kopolimerizasyon, kondenzasyon polimerizasyonu (Zeng ve diğ.,2012; Slivnak ve Domb, 2005) veya halka açılma polimerizasyonu (Haynes ve diğ., 2007; Meduri ve diğ.,2014) ile gerçekleştirilebilmektedir. Kimyasal kopolimerizasyonun en önemli avantajı farklı özelliklere sahip çeşitli malzemelerin istenen özelliğe bağlı olarak elde edilebilmesidir. Biyo esaslı, petrol esaslı, biyobozunur veya biyobozunur olmayan, kristalin veya amorf malzemeler PLA' yı kopolimerleştirme amacı ile kullanılabilirler. Diğer yandan, kimyasal kopolimerizasyon ile istenilen özellik iyileştirilirken diğer özellikler bozulmaktadır. Ayrıca elverişli ve ekonomik bir yöntem değildir.

Homopolimerlerin özelliklerini değiştirmek için seçilen bir bileşenle fiziksel karıştırma oldukça ekonomik ve verimli bir yoldur (Koning ve diğ., 1998). İstenen özelliklere sahip yeni malzemeler geliştirmek için, PLA çeşitli plastikleştiriciler ve polimerler ile karıştırılmıştır. Küçük moleküler veya makromoleküler plastikleştiricilerin varlığı plastikleştirme etkisine bağlı olarak tokluğu özellikle de kopma uzamasını önemli ölçüde iyileştirmiştir. Aynı zamanda plastikleştirme etkisi camsı geçiş sıcaklığını azaltmış dolayısı ile de PLA' nın sünekliğini arttırmıştır (Anderson ve diğ., 2008; Liu ve Zhang, 2011).

PLA' nın plastikleştirilmesi için kullanılan plastikleştiricilerden bazıları: farklı esterler, gliserol, poli(etilen glikol) ve oligomerik laktik asittir (Imre ve Puzanszky, 2013) .

PLA' yı diğer polimerler ile fiziksel karıştırmak PLA' nın özelliklerini modifiye edebilmek amacı ile oldukça önemli bir yöntemdir. Farklı özelliklere sahip çok sayıda polimer PLA ile karıştırılması için seçilebilir. Bu sebeple, çeşitli özelliklere sahip PLA esaslı malzemeler teorik açıdan harmanlama ile uygun bir biçimde elde edilebilir. Fakat, bu durum mükemmel özelliklere sahip PLA karışımlarının basit bir karıştırma ile kolayca sağlanabileceği anlamına gelmemektedir. Aksine, karıştırma ile yüksek performanslı PLA karışımları hazırlamak çoğu durumda zordur çünkü çoğu polimer PLA ile uyumsuzdur (Wang ve Hillmayer, 2001; Li ve Shimizu, 2009; Wu, 2005; Chen ve diğ.,2005). Böyle bir durumda polimer karışımlarının performansını arttırmak için uyumlaştırma gerekmektedir.

1.3. Uyumlaştırma

Uyumlaştırmayı açıklamadan önce karışabilirlikten bahsetmek gerekir. Karışabilirlik, bir polimer çiftinin davranışlarını, harmanlama ile oluşan fazların sayısını ve bileşimlerini belirterek tarif eden bir termodinamik terimdir. Polimer harmanlarında karışabilirlik açısından üç durum mevcuttur: (1) tamamen karışabilir, (2) kısmen karışabilir, ve (3) karışamaz. Bir polimer karışımının karışabilirliği karışımın morfolojisi ve camsı geçiş sıcaklığından gözlemlenebilir. Polimer karışımları için iki çeşit morfoloji vardır. Bunlar homojen ve heterojen morfolojilerdir. Tamamen karışabilir karışım tek camsı geçiş sıcaklığı ve homojen morfoloji sergiler. Bu durumda camsı geçiş sıcaklığı kompozisyona bağlı olarak her iki bileşenin arasında bir değer alır. Kısmen karışabilir bir karışım genellikle düzgün faz morfolojisine sahip ve özellikleri gelişmiştir (Koning ve diğ., 1998). Kısmen karışabilir bir karışımda iki faz vardır ve her faz diğerinde çözünen polimerin bir kısmı ile homojendir. Bu karışım, iki fazı temsil eden iki camsı geçiş sıcaklığına sahiptir ve her faza ait camsı geçiş sıcaklığı birbirine doğru kayma göstermektedir. Tamamen karışamaz nitelikteki karışım, kaba ara yüzey sınırlarna sahip, dağılmış faz boyutu büyük olan, zayıf ara-faz yapışması bulunan makrofaz-ayrılmış morfoloji sergiler ve karışımın kompozisyonundan bağımsız bir şekilde iki camsı geçiş sıcaklığına sahiptir.

İki polimerin karışabilirliği durumu karışımın serbest enerjisi ile yönetilmektedir. Karışımın serbest enerjisi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir;

$$\Delta G_{karışım} = \Delta H_{karışım} - T\Delta S_{karışım} \quad (1.1)$$

Burada $\Delta H_{karışım}$ ve $\Delta S_{karışım}$ karışımın entalpi ve entropisindeki değişimleri göstermektedir (Paul ve Barlow, 1980). $\Delta G_{karışım}$ın negatif olduğu durumda iki polimer karışabilirdir, pozitif olduğunda ise karışamazdır. İki yüksek molekül kütleli polimer harmanlandığında $\Delta S_{karışım}$ göz ardı edildiği kabul edilmektedir. Bu sebeple, $\Delta G_{karışım}$, $\Delta H_{karışım}$ negatif olduğunda negatif olur. Bu durumda karıştırmanın egzotermik olması gerekir. Böyle bir durumun oluşması için harmanın bileşenlerinin arasında özel etkileşimlerin olması gerekmektedir. Bu özel etkileşimler; kuvvetli iyonik etkileşimler veya zayıf hidrojen bağı, iyon-dipol, dipol-dipol ve donör-akseptör etkileşimleri olabilir. Her nasılsa, çoğu polimerlerin arasında çoğunlukla sadece çok zayıf van der Waals etkileşimleri oluşmaktadır. Bu durum çoğu polimerlerin neden karışamaz olduğunu açıklamaktadır. Çoğunlukla da bu polimerlerin harmanları uyumlaştırılmadığında kullanışsızdır.

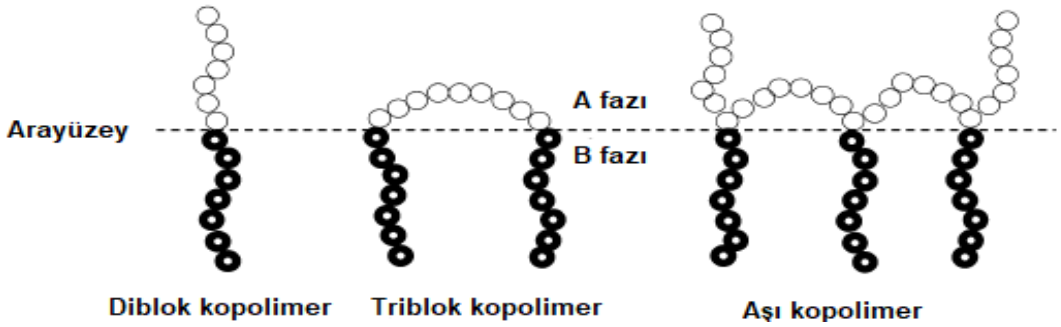
Uyumluluk, bir polimer harmanının faz morfolojisi ve özelliğini belirli bir uygulama açısından açıklayan teknik bir terimdir (Imre ve Puzanszky,2013). Eğer kısmen karışabilir veya karışamaz iki polimer karıştırılır ise, düzgün bir faz morfolojisi elde edilir ve harmanın bileşenlerinin avantajlı özellikleri birleşir. Bu durum iki polimerin uyumluluğu iyi olduğu durumda gerçekleşir. Polimerler uyumsuz ise harmanlama sonucunda kaba faz morfolojisi ve zayıf özellikler elde edilir. Uyumsuz polimer karışımları için uyumluluk genellikle uyumlaştırma olarak tanımlanan yöntem ile geliştirilir. Uyumsuz karakterdeki karışım uyumlaştırma yönteminden sonra, morfolojisi kaba faz morfolojisinden düzgün faz morfolojisine, zayıf özellikler iyi özelliklere değiştiği takdirde uyumlu karaktere dönüşmektedir.

Uyumlaştırma, karışamaz polimer harmanlarının özelliklerinin iyileşmesi ve uyumluluğun gelişmesi için uygulanan bir tekniktir. Uyumlaştırmanın en önemli görevlerinin ilki dağılan fazın boyutunu ara yüzey gerilimini düşürerek azaltmaktır. İkincisi ise dağılan fazın birleşmesini önlemektir. Bu yüzden, oluşan düzgün faz morfolojisinin kararlılığını korur (Koning ve diğ., 1998). Ayrıca, uyumlaştırma dağılan faz ve matris arasında ara yüzey etkileşimlerini geliştirir ve bunun sonucunda uyumlaştırıcı kullanmak heterojen karışımlarda arayüzey aktivitelerinde görev almaktadır (Imre ve Puzanszky, 2013). Düzgün faz morfolojisinin oluşumu ve ara yüzey etkileşiminin gelişmesi ile uyumsuz karışımlar bileşenlerin iyi özelliklerinin birleştiği uyumlu malzemelere dönüşebilirler. PLA' yı uyumlaştırmak için çeşitli uyumlaştırma yöntemleri mevcuttur.

1.3.1. PLA Uyumlaştırma Yöntemleri

1.3.1.1. Kopolimer ilavesi ile uyumlaştırma

Uyumlaştırma amacı ile rastgele, blok ya da aşı kopolimerler kullanılmaktadır. Rastgele kopolimerler bazı spesifik karışımları uyumlaştırmak için nadiren kullanılmaktadır. Rastgele kopolimerler karışımın bir bileşeni ile karışabilen bir blok yapısı ve diğer bileşeni ile karışabilen ikinci bir blok yapı oluşturmaktadır (Koning ve Duin, 1998). Oluşan yeni durumdaki kopolimerler genellikle blok veya aşı yapılarına sahiptirler. Blok yapılı kopolimerler birleştiğinde ve karışamaz karışımların ara yüzeyinde konumlandığında emülsifikasyon oluşur ve bu durum düzgün faz morfolojisinin ve iyi mekanik özelliklerin elde edilmesine neden olur. Genellikle, diblok, triblok ve aşı kopolimerleri kulanılır. Diblok, triblok ve aşı kopolmerlerinin karışamaz polimer karışımının ara yüzeyde konumlanması Şekil 1.13' te gösterilmiştir. Eğer ki C bloğu A polimer ile ve D bloğu B polimeri ile karışabilir nitelikte ise C-b-D diblok kopolimeri A/B polimer karışımını uyumlaştırma amacı ile kullanılabilir. Benzer şekilde, C-b-D-b-C veya D-b-C-b-D triblok kopolimeri ve C-g-D veya D-g-C aşı kopolimerleri karışamaz A/B polimer karışımını uyumlaştırma amacı ile kullanılabilirler.



Şekil 1. 13. Karışamaz nitelikteki A/B polimer karışımının ara yüzeyinde diblok, triblok ve aşı kopolimerlerinin ideal lokalizasyonu (Zeng ve diğ., 2015)

Blok veya aşı kopolimerlerinin ara yüzeyde bulunması ile karışamaz nitelikteki karışımların ara yüzey gerilimi düşmektedir. Bu sebeple, eriyik harmanlama esnasında dağılan fazın boyutunda azalma meydana gelmektedir. Genellikle, ana matriste dağılan faz mikrometre mertebesi altında ortalama parçacık boyutunda büyüklüğe sahip olur. Ayrıca, ara yüzeydeki blok yapılı kopolimerlerin varlığı dağılan faz parçacıklarının devam eden işleme süresince birleşmesini önlemektedir. Bu nedenle, blok yapılı kopolimerlerin uyumlaştırıcı olarak ilave edilmesi ayrılmış fazlı polimer karışımlarında düzgün faz morfolojisi oluşturabilirler ve stabilize edebilirler.

Blok yapılı kopolimerlerin varlığı her bloğun karşılık gelen karışımın bileşeninde dolaşık yapı oluşturması nedeni ile ara yüzey yapışmasını arttırdığını belirtmek gerekir. Bir fazdan diğerine stresin aktarılması için ara yüzey yapışması gereklidir. Bu durum, ara yüzeyde başlayan çatlakların katastrofik kusurlara kadar büyümeden durdurulması açısından oldukça önemlidir. Düzgün faz morfolojisinin oluşumu ve stabilizasyonu ve ara yüzey yapışmasının gelişmesi karışamaz nitelikteki polimer karışımlarının özelliklerinin iyileştirilerek faydalı birer malzemeye dönüştürmektedir (Koning ve Duin, 1998).

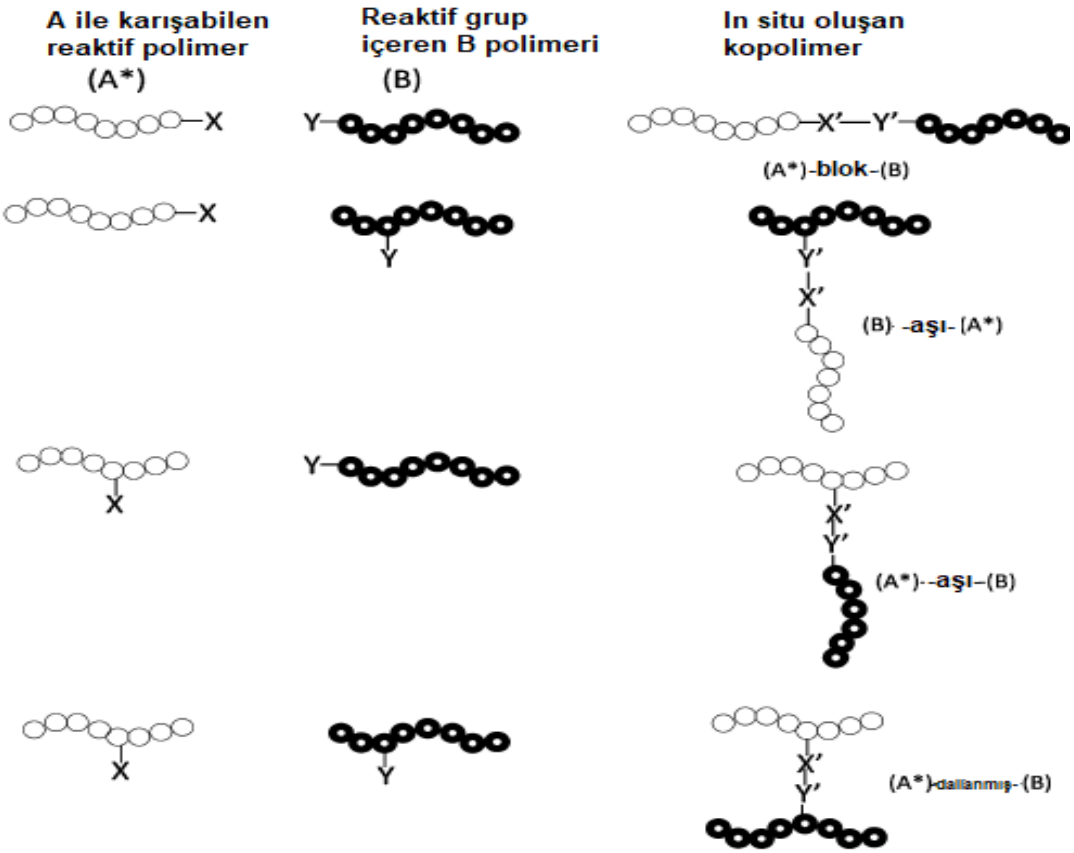
PLA' yı farklı polimerler ile uyumlaştırmak için kopolimer ilavesi etkili bir yoldur. Teorik olarak bu yöntem uygun kopolimerlerin seçimi ile çok çeşitli karışamaz karışımların uyumlaştırılmasında kullanılabilir. Ancak, her polimer sisteminde polimer sistemine özgü kopolimer sentezi gerekliliği, spesifik kopolimerlerin oldukça maliyetli olması nedeni ile büyük ölçekli üretim için bu teknik uygun değildir.

1.3.1.2. Reaktif polimer ilavesi ile uyumlaştırma

Reaktif polimer ilavesi yönteminde, reaktif polimer, bir bileşen ile karışabilir ve diğer bileşenin fonksiyonel gruplarına karşı reaktif ise karışamaz nitelikteki karışımları uyumlaştırabilir. Termal işleme sırasında karışımdaki bileşen ile reaktif polimer arasındaki reaksiyon ile in-situ blok veya aşı kopolimer gibi uyumlaştırıcılar oluşur. Şekil 1.14 reaktif kopolimer ilavesi ile in-situ oluşan kopolimerleri göstermektedir. İlave edilen reaktif polimer X-fonksiyonelleşmiş polimer A veya polimer C' nin A ile karışabilir olması kaydıyla X-fonksiyonelleşmiş polimer C olabilir. X fonksiyonel grubu son grup veya sarkaç grup olabilir. Polimer B uç-reaktif Y veya sarkaç-reaktif Y gruplar içermelidir. PLA esaslı karışımlarda, PLA hidroksil ve karboksil uç-reaktif gruplar içermektedir.

Kopolimer ile uyumlaştırmaya göre reaktif polimer ilavesinin birçok avantajı vardır. Birincisi, reaktif kopolimerler ihtiyaç duyulan her lokasyonda blok ya da aşı kopolimerlerinin oluşumuna neden olurlar. Karışamaz nitelikteki karışımlarda bu lokasyon her zaman ara yüzeydir ki kopolimer ilavesi ile uyumlaştırmadan daha verimlidir. İkincisi, reaktif polimerler çoğunlukla kopolimerlerden daha düşük eriyik viskozite gösterirler ve kopolimerlerin blokları reaktif "bloklara" yakın molekül ağırlığa sahipse reaktif polimerlerin karışamaz nitelikteki karışımların ara yüzeyine doğru kopolimerlere oranla daha hızlı difüzlenmesini sağlar. Bu durum reaktif harmanlama esnasında kısa işlem süresi açısından oldukça önemlidir. Bazı durumlarda reaktif

polimerler karışımın bir bileşimi ile karışabilir olamayabilirler, fakat karışımın iki bileşeninin fonksiyonel gruplarına karşı reaktif ise uyumlaştırıcı olarak kullanılabilirler.

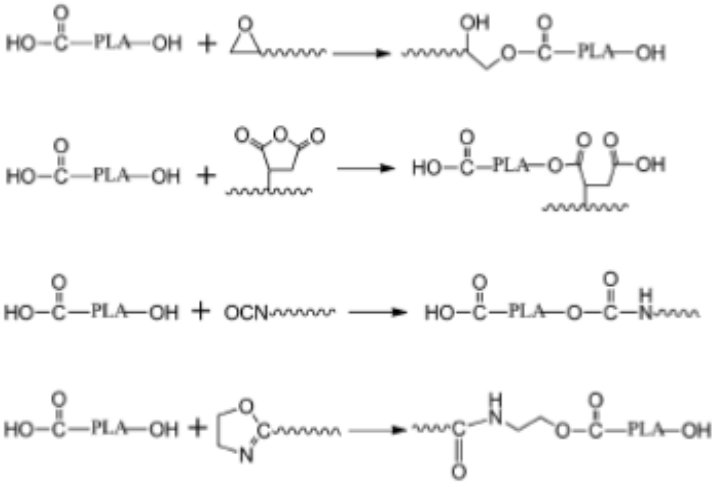


Şekil 1.14. Reaktif kopolimer ve işleme sırasında oluşan kopolimer çeşidi (Zeng ve diğ.,2015)

Uyumlaştırıcı olarak görev yapan kopolimerler reaktif polimerlerin varlığında bileşenler arasındaki reaksiyon yolu ile ayrıca karışamaz nitelikteki karışımların ara yüzeyinde oluşabilirler (Zhang ve diğ.,2009; Zeng ve diğ.,2015).

Reaktif polimerler ile karışamaz nitelikteki karışımları başarılı bir şekilde uyumlaştırmak için karışımın bileşenlerinin fonksiyonel grupları ile reaktif polimerlerin uygun bir reaktivitesi olması gerekir. Uygun reaktiflik sağlandığında kısa karıştırma süresince blok ya da aşı kopolimerleri oluşur. Ayrıca, oluşan kovalent bağlar, sonraki işlem koşullarında bozulmadan kalabilecek kadar sağlam olmalıdır. PLA karboksil ve hidroksil uç gruplarına sahip alifatik bir polyesterdir. Bu uç gruplar epoksi (Zhang ve diğ.,2009), anhidrit (Lee ve diğ., 2011), izosiyanat (Zeng ve diğ., 2015), ve oksazolin (Liu ve diğ.,2010) grupları gibi fonksiyonel gruplar ile reaksiyon verebilirler. Şekil 1.15

PLA' nın uç grupları ile bu fonksiyonel grupları içeren reaktif polimerlerin reaksiyonlarını göstermektedir.

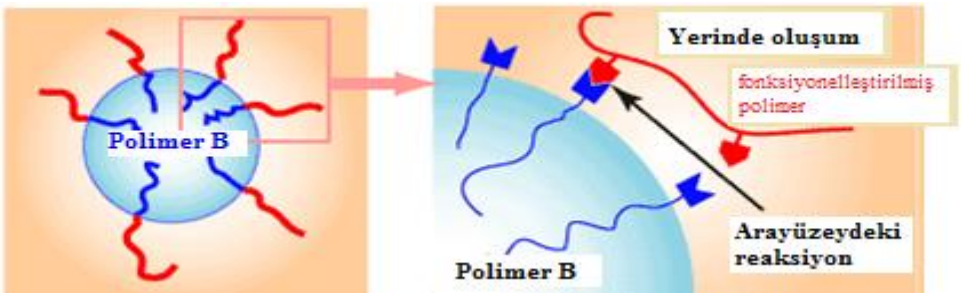


Şekil 1.15. Reaktif polimerler ve PLA' nın uç grupları arasında gerçekleşen reaksiyonlar (Zeng ve diğ.,2015)

Reaktif polimerlerin uyumlaştırmak için ilave edilmesinin farklı avantajları da mevcuttur. Blok ve aşı kopolimerlere kıyasla, çeşitli fonksiyonel gruplara sahip reaktif polimerler basit teknikler ile kolaylıkla üretilebilmektedir. Ayrıca bazı reaktif polimerler ticarileştirilmiştir. Diğer yandan, bu tekniğin bazı dezavantajlara sahiptir. Fonksiyonel gruplu reaktif polimerler zehirli olabilir ve bu durum operatörlerde potansiyel yaralanmalara sebep olabilir. Karışımda kalan zehirli uç gruplar bazı güvenlik problemlerine yol açmaktadır.

1.3.1.3. Düşük molekül kütleli kimyasal ilavesi ile reaktif uyumlaştırma

Polimer karışımlarını uyumlaştırmak için reaktif düşük molekül kütleli kimyasallar kullanılabilir. Aslında, gerçek uyumlaştırıcı düşük molekül kütleli kimyasal değil, karıştırma prosesi sırasında in-situ oluşan blok, aşılanmış veya dallanmış kopolimerdir. İzosiyanat, oksazolin ve anhidrit, epoksi, hidroksilik asit gibi iki ya da çoklu fonksiyonel grup bulunduran kimyasallar PLA karışımlarını uyumlaştırmak için kullanılırlar. İki veya çoklu fonksiyonel gruplu kimyasalların varlığında karışım bileşenlerinin bağlanma reaksiyonu yoluyla aşılı, blok veya dallanmış kopolimerler oluşmaktadır. Oluşan kopolimer uyumlaştırıcı olarak görev almaktadır. Şekil 1.16 kopolimerler ile reaktif uyumlaştırmayı göstermektedir.



Şekil 1.16. Reaktif uyumlaştırmanın şematik gösterimi (Ozkoc, 2007)

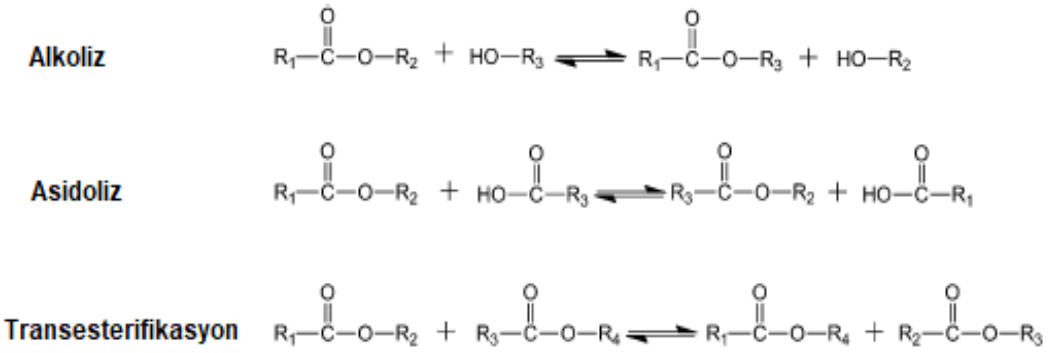
Bu yöntemin en önemli avantajı eriyik harmanlama esnasında karışım bileşenleri ile hızlıca reaksiyona giren düşük molekül kütleli kimyasalların yüksek reaktivitesidir. Ayrıca yüksek verimlilikte düşük maliyetli kimyasalların ilavesi ile PLA karışımları elde edilebilmektedir. Ekstrüzyon yolu ile polimer karışımlarının hazırlanmasında bu metot hızlı reaksiyon nedeni ile oldukça uygundur. Bu yöntemin zorluklarından biri karışımın bileşenleri ile düşük molekül kütleli kimyasalın viskozitelerinin birbirinden oldukça farklı olmasıdır. Düşük molekül kütleli kimyasalların viskozitesinin düşük olması nedeni ile düzgün bir karışım elde etmek zordur. Buna ilaveten, bazı düşük molekül kütleli kimyasalların uçuculuğu operatörlere zarar verebilmektedir.

PLA' nın poliolefin, polyester ve doymamış polyesterler ile oluşturulan karışımlarında serbest radikal başlatıcı kullanılabilir. Serbest radikal başlatıcı poliolefin, polyester ve doymamış polimerlerin zincirlerini aktive edebilir ve böylelikle dallanmış kopolimerler oluşarak uyumlaşma sağlanabilir (Zeng ve diğ., 2015).

1.3.1.4. Değişim reaksiyonları

Eriyik halde iki polyester karıştırıldığında çeşitli değişim reaksiyonları oluşmaktadır. Değişim reaksiyonları, polimerlerin yapısına, değişen fonksiyonel grupların derişimi ve doğasına, karıştırma zamanına ve sıcaklığına, katalizör varlığı ve katalizörün derişimine bağlıdır. Değişim reaksiyonları Şekil 1.17' de gösterilmiştir.

Değişim reaksiyonları ester ve hidroksil grupları arasında gerçekleştiği zaman alkoliz, ester ve karboksil grubu arasında gerçekleştiğinde asidoliz, iki ester grubu arasında gerçekleştiğinde transesterifikasyon olarak isimlendirilir. Reaksiyonlar asit ya da baz katalizörü eşliğinde gerçekleşebildiği gibi katalizör olmadan da gerçekleşebilir (Wu, 2006).



Şekil 1.17. İki polyesterin uyumlaştırılmasında meydana değişim reaksiyonları (Wu, 2006)

Değişim reaksiyonlarının seviyesi son ürünün özelliklerini belirlemede oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Bazen, karışım sıcaklığının yeterli yükseklikte veya karışım süresi yeterli uzunlukta olduğunda ve/veya verimli bir katalizör kullanıldığı zaman tüm değişim reaksiyonu sonucunda rastgele bir kopolimer oluşabilir. Böyle bir değişim reaksiyonu çok tercih edilmez çünkü rastgele kopolimer, karışımı oluşturan her iki bileşenin faydalı özelliklerini kaybeder. Burada, ihtiyaç duyulan durum uygun seviyedeki değişim reaksiyonudur. Başka bir ifade ile, karışım bileşenlerinin ara yüzeyinde blok kopolimer oluşturulan uygun miktardır. Böylece, her iki bileşenin avantajlı özellikleri korunur. Böyle bir değişim reaksiyonunu elde etmek için karıştırma sıcaklığının, alıkonma süresinin ve katalizör gerekirse de katalizör içeriğinin dikkatlice seçilmesi gereklidir.

Değişim reaksiyonu PLA esaslı karışımları uyumlaştırmak için basit, verimli ve çevre dostu bir yöntemdir. Fakat bu yöntem sadece karışımdaki bileşenlerin değişebilir fonksiyonel grupları olduğu zaman uygulanabilir olduğundan bazı kısıtlamaları vardır. Böyle bir reaksiyon PLA ve vinil polimerlerinde gerçekleşemez. Ayrıca, değişim reaksiyonu çoğunlukla yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Yüksek sıcaklık ise termal bozunmaya, malzemenin özelliklerinde bozulmaya, istenmeyen renk ve görünüme yol açmaktadır (Zeng vd, 2015).

1.3.1.5. Dinamik vulkanizasyon ve arafaz uyumlaştırılması

Dinamik vulkanizasyon, bir termoplastik polimer ile eriyik harmanlama esnasında bir kauçuk fazın seçici olarak çapraz bağlanması işlemidir. Bu işlem sonunda çapraz bağlı kauçuk fazının termoplastik matris içinde dağılan faz olduğu iki fazlı bir malzeme oluşturur. Dinamik vulkanizasyon dağılan kauçuk fazın parçacıklarının birbiri ile birleşmesinden korur. Böylece, elde edilen malzemelerin morfolojisini ve özelliklerini

olumlu etkilemektedir. Polariteleri birbirine yakın iki polimer karıştırıldığı zaman dinamik vulkanizasyon yolu ile düzgün bir morfoloji elde edilir ve ilave uyumlaştırıcıya ihtiyaç duyulmaz. Diğer yandan, iki uyumsuz polimerin dinamik vulkanizasyonu çoğunlukla kaba faz morfolojisine neden olur. Böyle bir durumda ara faz yapışmasını arttırmak için in situ (yerinde) uyumlaştırma hala gereklidir ve ardından yüksek performanslı bir karışım elde edilir. Hem dinamik vulkanizasyon hem de in situ uyumlaştırmayı içeren işlemler dinamik vulkanizasyon ve arafaz uyumlaştırması olarak adlandırılır. Bu teknik, PLA' nın kürlenebilir elastik polimerler ile elde edilen karışımlarında tokluğu arttırmak amacı ile uyumlaştırmak için oldukça faydalıdır. Bu tekniğin en önemli avantajı faz morfolojisini ve elde edilen karışımların özelliklerini vulkanizasyon ve ara faz reaksiyonu yoluyla kontrol edebilme kabiliyetidir. Bu yöntem sadece kürlenebilen polimerleri kapsaması nedeni ile çoğunlukla sınırlıdır (Liu ve diğ., 2014; He ve diğ., 2014).

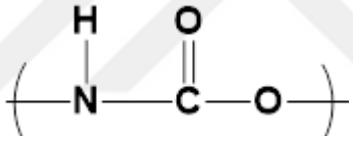
1.3.1.6. Nanoparçacık ilavesi ile uyumlaştırma

Karışamaz nitelikteki polimer karışımlarına nanoparçacık ilavesi karışımın uyumluluğunu arttırmak için alternatif bir yöntemdir. Nanoparçacıklar çoğunlukla bileşenlerin ara fazına adsorplanarak konumlanırlar, ara faz yapışmasını ve dolayısı ile karışımın performansını güçlendiren bir ara faz değiştiricisi olarak görev alırlar. Nanoparçacıklar eriyik harmanlama sırasında oluşan dağılan fazın parçacıklarının birbirleri ile birleşimini engeller. Bu sebeple düzgün morfolojiyi stabilize eder. Polimer uyumlaştırıcıların aksine nanoparçacıklar karışımın bileşenlerinin doğasına özgü değildir ve harmanlama yöntemine oldukça uygundur. Ayrıca, uyumluluğu arttırmak için nanoparçacıkların ilavesi, polimer karışımlarının avantajları ile polimer nanokompozitlerinin yararlarını birleştiren yüksek performanslı malzemeler üretilebilmesine yol açmaktadır. Bu nedenle, nanoparçacıkların ilavesi ile karışımların faz morfolojisinin uygun hale getirilmesi, gelişmiş özelliklere sahip uyumlu polimer karışım nanokompozitlerinin hazırlanmasında oldukça etkili bir yol sunar. PLA esaslı karışımların uyumlaştırılmasında kullanılan nanoparçacıklar; organokiller (Hoidy ve diğ.,2010; Ojijo ve diğ.,2012; Risse ve diğ.,2014), karbon nanotüpler (Wu ve diğ.,2009) ve silikadır (Odent ve diğ.,2013). Uyumlaştırma yöntemleri içerisinde en verimli ve ekonomik yöntemdir.

1.4. Termoplastik Poliüretan (TPU)

PLA' nın özelliklerinin iyileştirilmesi için kullanılan polimerlerden biri termoplastik poliüretandır. Poliüretan Alman bilim adamı Otto Bater ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. 1937 yılında, diizosiyanat ile polyester diol arasındaki gerçekleşen reaksiyon sonucunda poliüretanın elde edilmesi poliüretan endüstrisinin oluşumuna yol açmıştır. Poliüretan, ilk kez 2. Dünya Savaşı sırasında kauçuğa bir alternatif olarak geliştirilmiştir. Savaş sırasında kıtlık çekilen malzemelerin yerine geçebilecek uygun bir malzeme olarak düşünülmüştür. Mesela, poliüretan kaplamalar emici kağıt kaplamalarında ve hardal gazına ve korozyona dayanıklı kıyafet üretiminde kullanılmıştır (Delebecq ve diğ., 2012).

Üretan grubu poliüretanların ana tekrarlayan birimidir. Poliüretanlar çok çeşitli kaynaklardan sentezlenebildiği için istenen özelliklere bağlı olarak geniş bir çerçevede farklı sınıflandırılabilmektedir: Rijit, esnek, termoplastik, su-bazlı, bağlayıcı, kaplama, yapıştırıcı, elastomer, köpük (Akindoyo ve diğ, 2016). Şekil 1. 18' de üretanın yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.18. Üretanın yapısı

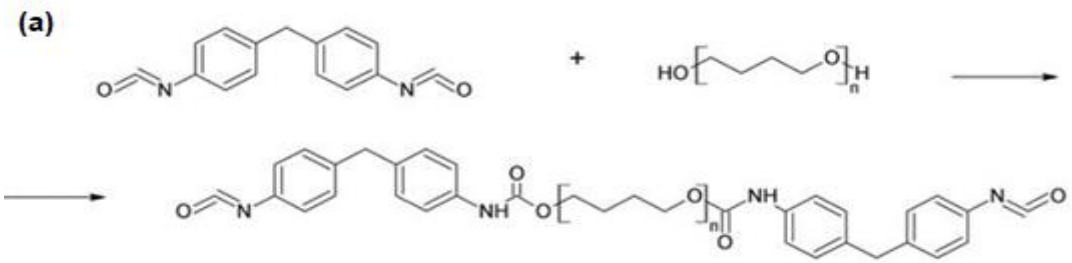
Termoplastik poliüretanlar (TPU) oldukça esnek, mekanik açıdan dayanıklı, elastik, yüksek aşınma dayanımına sahip ve transparan polimerlerdir. Bu sebeple, oldukça ilgi çekmektedir. Bu malzeme TPU sentezinde poliol çeşidine bağlı olarak yumuşak elastomerlerden sert plastiklere kadar olan polimerlerin sahip olduğu özellikleri gösterebilir (Buckley ve diğ.,2010).

Poliüretanlar kütle ya da çözelti polimerizasyonları yöntemi ile elde edilebilirler. Ticari olarak çevre kirliliğine bir etkisi olmayan kütle polimerizasyonu tercih edilir fakat, laboratuvar koşullarında çözelti polimerizasyonu yöntemi ile çalışmak daha kolay olduğundan bu yöntem daha çok tercih edilmektedir. Her iki prosesin verim ve hızları birbirinden farklıdır. Kütle polimerizasyonunda reaktanlar arası uyumsuzluk söz konusudur. Bu sebeple reaksiyonun başlarında sistem heterojen bir hal almaktadır ve polimerizasyon sistemde heterojenlik oluşturmaktadır. Ayrıca kütle polimerizasyonunda viskozite artışı çok hızlı olduğundan reaksiyonu kontrol etmesi oldukça zordur (Castro ve diğ., 1984). Kütle polimerizasyonunda ortaya çıkan

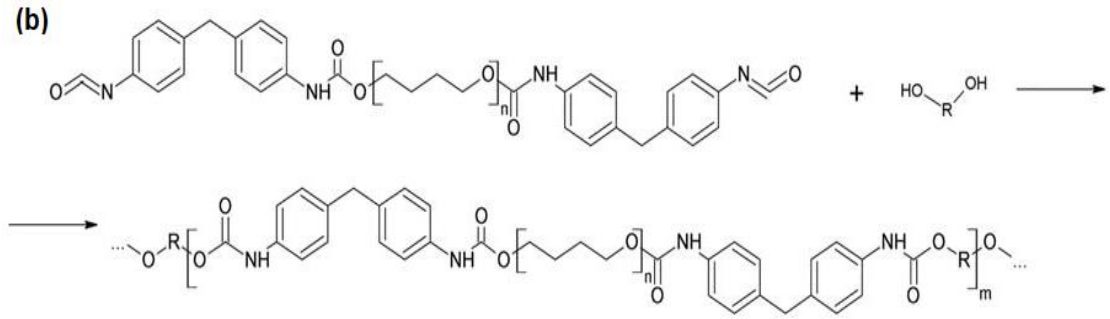
heterojenlik sorunu çözelti polimerizasyonunda oluşmamaktadır. Şöyle ki çözelti polimerizasyonunda reaktanlar çözünerek tek bir faz oluşturmaktadır. Çözücü olarak N,N'-dimetil asetamid (DMAc), dimetilformamid (DMF) gibi dipolar çözücüler kullanılmaktadır. Çözücü reaksiyon sonunda ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Bu yöntemin dezavantajı kullanılan çözücülerin sahip olduğu yüksek kaynama noktaları ve çöktürme ve yıkama işlemlerinde oluşabilecek safsızlıklardan TPU' nun etkilenecek olmasıdır.

Bu malzemeler kütle veya çözelti polimerizasyonunda polimerizasyon "one-shot" veya "two-shot" yöntemleri ile elde edilirler. İlk yöntemde, tüm reaktantlar istenilen stokiyometrik oranlarda birlikte karıştırılırlar ve reaksiyonun ikinci basamağında, karışım çapraz bağlanma reaksiyonunun gerçekleştiği kalıba dökülür. Elde edilen malzeme kalıbın şeklini alır.

"Two-shot" yöntemi, "önpolimer yöntemi" olarak da tanımlanmaktadır. İlk adımda, ön polimer diizosiyanatın oligomer ile reaksiyonundan elde edilir. Sonuçta oluşan önpolimer izosiyanat grupları ile sonlandırılır. İkinci adımda, önpolimer genellikle küçük bir organik diol olan zincir uzatıcı ile reaksiyona girer (Kull ve diğ.,2015; Li ve diğ.,2014). "Two-shot" yönteminin adımları Şekil 1.19' da gösterilmektedir. Her iki metod avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Tek-basamaklı polimerizasyon iki-basamaklı polimerizasyona göre daha gelişigüzel blok kopolimerler vermektedir. İki-basamaklı sentez yöntemi yüksek molekül ağırlıklı (Mn:100000 g/mol) ve düşük heterojenlik indeksine sahip polimer elde edilmesine olanak sağlamaktadır (Kang ve diğ, 2005; Ojha ve diğ., 2009).



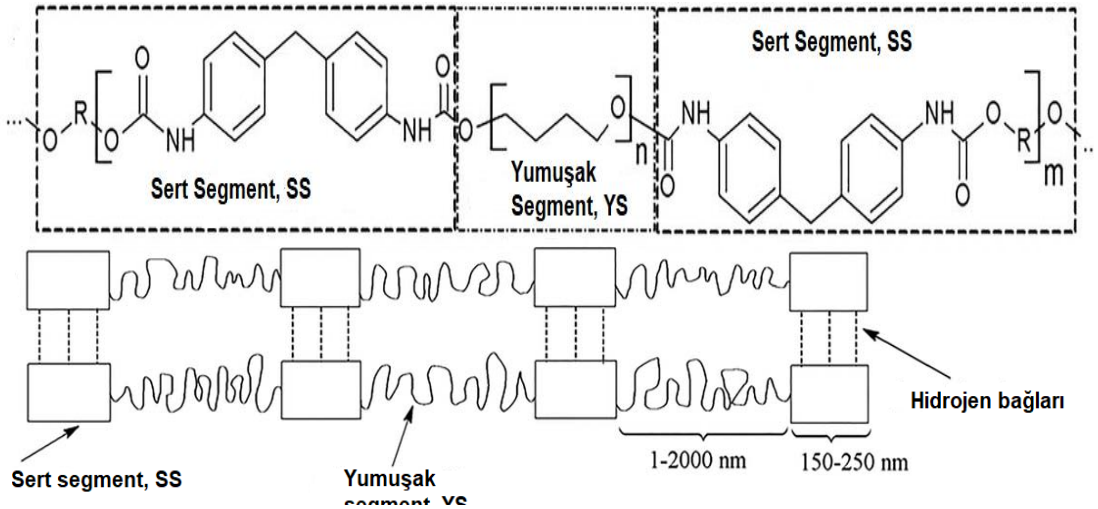
Şekil 1.19. (a) Diizosiyanat ve poliol reaksiyonu ile üretan önpolimerinin sentezi (b) Önpolimer ve zincir uzatıcının reaksiyonu ile poliüretan sentezi (Datta ve Kasprzyk, 2018).



Şekil 1.19 (Devam) (a) Diizosiyanat ve poliol reaksiyonu ile üretan önpolimerinin sentezi (b) Önpolimer ve zincir uzatıcının reaksiyonu ile poliüretan sentezi (Datta ve Kasprzyk, 2018).

Bu polimerler [NCO]/[OH]= 1 molar derişim oranına göre sentezlenmektedir. [NCO]/[OH] oranı 0,96' dan daha düşük olduğunda polimerler daha düşük molekül ağırlığında elde edilmektedir. [NCO]/[OH] oranı 1,1' den daha büyük olduğunda ise poliüretanın çapraz bağlanmış özellikteki yapısında istenmeyen reaksiyonların oluşması nedeni ile artış meydana gelmektedir. Bu durum malzemelerin eriyik halinde yüksek viskoziteye neden olduğu için işleme prosesinde zorluğa yol açmaktadır (Datta ve Kasprzyk, 2018).

TPU sert ve yumuşak segmentlerden oluşmaktadır. Sert segmentler (SS) moleküller arası hidrojen bağı yapar ve fiziksel çapraz bağ oluştururlar. Yumuşak segmentler (YS) elastomerik yapıdadır. SS rijit diizosiyanat ve zincir uzatıcı kısımlardan oluşmaktadır. YS uzun poliollerden (polieter, poliester ve polikarbonat) oluşmaktadır. Sert ve yumuşak segmentler Şekil 1.20' de gösterilmiştir.



Şekil 1. 20. Sert ve yumuşak segmentlerin şematik gösterimi (Datta ve Kasprzyk, 2018).

Sert ve yumuşak segment bileşenleri termodinamik açıdan uyumsuzdur. Bu özellik TPU' da topaklanmış olarak ayrı bir faz oluşmasına ve TPU' nun mekanik özelliklerinde farklılıklara yol açmaktadır. Buradan YS ve SS' nin ayarlanmasına bağlı olarak TPU blok kopolimerleri mikrofazlara ayrılabilmektedir sonucu çıkartılabilmektedir. YS ve SS oranlarının, molekül ağırlıklarının, kimyasal yapıların farklılaştırılması ile farklı TPU' lar elde edilebilmektedir (Bartolome ve diğ., 2013; Kull ve diğ, 2015; Li ve diğ.,2014). Ayrıca, TPU özellikleri dallanma veya çapraz bağlanmaya yol açan yan reaksiyonlar, reaksiyon sıcaklığı, çözücü türü, ve kullanılan katalizör çeşidine de bağlıdır (Yılgör ve diğ.,2015).

İki fazlı mikroyapıya sahip olmasının ikinci nedeni, yarı kristain sferulitit süperyapılar oluşmasına neden olan SS ve YS' lerin kristalizasyonudur. TPU genellikle YS' nin kristalinite özelliğini göstermektedir çünkü YS' ler SS' lerin aksine yeterli miktarda uzun makro diollere sahiptir. SS' ler kristalinite özelliği göstermezler çünkü izosiyanatlar moleküler simetriye sahip değildirler ve zincir uzatıcılar düşük molekül ağırlığına sahiptirler (Li ve diğ., 2014). Artan sıcaklık ile HS' ler SS' lerde çözünmektedir. Malzeme SS' lerin erime sıcaklığının üzerine ısıtıldığında homojen viskoz eriyik haline gelmektedir. Bu homojen eriyik enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyon, ve şişirerek kalıplama gibi termoplastik işleme yöntemleri ile işlenebilmektedir.

TPU' nun özelliklerini şu özellikler etkilemektedir: Polimerizasyon yöntemi, işleme yöntemi ve polimerin termal geçmişi, kimyasal yapı, çözünürlük parametresi, molekül ağırlığı, poliolün camsı geçiş sıcaklığı, kopolimerdeki SS ve YSlerin hacim fraksiyonu, SS ve YS arasındaki moleküller arası etkileşimler, hammaddelerin (poliol, diizosiyanat, zincir uzatıcı) karakteristiği (Buckley ve diğ.,2010).

TPU' nun üretimi için üç ana substrat olarak diizosiyanat, poliol ve zincir uzatıcı gerekliliğinden yukarıda bahsedilmişti. En çok kullanılan aromatik izosiyanatlar: 4-4, difenilmetan diizosiyanat, 2,4-toluen diizosiyanat, 2,6-toluen diizosiyanat ve 1,4-fenilen diizosiyanattır (Yılgör,I ve Yılgör E, 2007). En çok kullanılan alifatik izosiyanatlar ise, 1,6-hegzametilen diizosiyanat, izoforon diizosiyanat, 4,4-metilenbis(siklohegzil izosiyanat)tır (Datta ve Wloch, 2015). İzosiyanatların yapısı SS' lerin yapısını etkilemektedir. İzosiyanatların yapısına bağlı olarak SS' ler kristalin veya amorf olabilirler ve güçlü moleküller arası hidrojen bağları oluşturabilirler. Malzemede iyi mekanik bütünlük sağlaması amacı ile SS' lerin kristalin olmalıdır. Simetrik

diizosiyanatlar kullanıldığında elde edilen TPU asimetriklerin kullanılmasıyla elde edilenden daha iyi mikrofaz ayrımı ve krisitaliniteye sahiptir (Yılgör ve diğ., 2015).

Poliüretan sentezinde en çok kullanılan polioller: poli(etilen oksit), poli(etilen adipat)-diol, poly(tetrametilen oksit), poli(hegzametilen oksit), poli(oktametilen oksit), poli(dekametilen oksit) ve poli(1,6-hegzil karbonat)diol. Ester esaslı poliollerden elde edilen poliüretan iyi mekanik özelliğe, termal kararlılığa sahiptir ve hidrolitik olarak eter esaslı poliollere kıyasla kararsızdır (Wilhelm ve diğ.,1998).

En çok kullanılan zincir uzatıcılar ise diol ve diaminlerdir. En çok kullanılan dioller: 1,2-etandiol, 1,4-bütandiol, 1,6-hegzandiol ve 1,10-dekandioldür. En çok kullanılan aminler; 1,4-bütandiamin, 4,4-metilenbisbenzenamin ve etilendiamindir (Li ve diğ., 2014). Son 10 yılda araştırmacılar 4,4-metilen-bis(3-kloro-2,6-dietilanilin) gibi zincir uzatıcılar kullanmaktadır. Bu zincir uzatıcılar çoğunlukla dallanmış yapıdadırlar ve kükürt gibi atomları içerirler. Literatüre göre, kükürt içeren zincir uzatıcılar ile elde edilen TPU' lar organik çözücülere iyi direnç göstermekte, düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip, termal kararlılığı iyi, daha düşük elastik modüllü, düşük aşınma dayanımlı, daha yüksek kopma uzamasına sahiptir (More ve diğ, 2013).

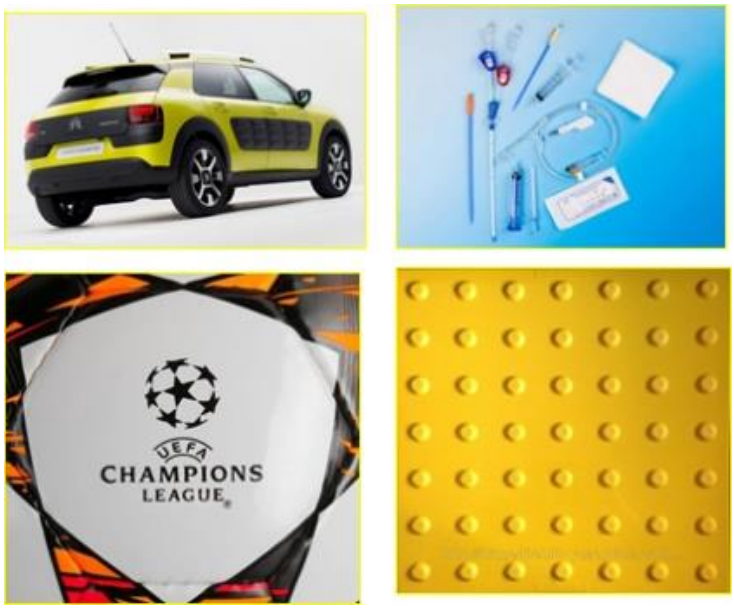
Polyester esaslı polioller TPU sentezinde oldukça yaygın kullanılmaktadır. Bu şekilde elde edilen TPU' lar termoplastik poly(ester-üretan)lar olarak adlandırılmaktadır. En yaygın kullanılan polyester polioller alifatik (süksinik asit, adipik asit) veya aromatik (terafitalik) dikarboksilik asitler ve düşük molekül kütleli diolller (1,2-etandiol veya 1,4-bütandiol)dir. Aromatik polyesterler TPU' ya iyi mekanik özellikler, yüksek termal kararlılık, kimyasal çözücülere karşı direnç, düşük alevlenebilirlik gibi avantajlı özellikler sağlamaktadır. Poli (bütilen adipat), poli(etilen adipat), poli(bütilen sebakat), poli(etilen-bütilen adipat) ve polikaprolaktonlar en yaygın kullanılan poliollerdir.

Polieter esaslı diollerin kullanıldığı TPU' lar ise termoplastik poli(eter üretan)lar olarak adlandırılmaktadır. Polieter üretanlar poliester üretanlara göre mükemmel hidrolitik kararlılığa sahiptir. Çünkü, poliester üretanların yapısındaki YS' ler oldukça hızlı bir şekilde hidroliz olmaktadırlar. Diğer yandan, poli(eter üretan)lar oksidatif bozunmaya karşı duyarlıdırlar. Bu duyarlılık zincir kesilmelerine ve çapraz bağlanmaya neden olmaktadır. Eter esaslı poliollere örnek verilecek olur ise, poli(etilen glikol), poli(tetra metilen glikol), poli (propilen oksit) vb. Polieter poliol zincir uzunluğunun artışı ile erime sıcaklığı artmaktadır. Çok yaygın kullanılmasa da florlanmış polieter dioller de

mevcuttur. Yapıdaki flor blokları TPU' da yüksek mekanik dayanım, tokluk, yüksek sönümleme özelliği ve çözücülere karşı direnç özellikleri oluşturmaktadır.

Çoğu polikarbonat esaslı polioller oda sıcaklığında katı haldedir. En yaygın kullanılan polikarbonat polioller, poli(hegzil etil) karbonat diol, poli(1,6-hegzil karbonat) diol, aromatik polikarbonat dioldür. Bunlara ilaveten, karbonatların kopolimerleri de diol olarak kullanılmaktadır. Polikarbonat esaslı poliollerin kullanımı ile elde edilen elastomerler YS' nin kristalizasyonundan dolayı tokluk ve esnek olmayan uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Datta ve Kasprzyk, 2018). Termoplastik poliüretanlarda yapı özellik ilişkisi Tablo 1.3 'te gösterilmektedir.

TPU' lar genellikle esnek aşınma direnci kuvvetli ve darbe dayanımı yüksek malzemelerdir ve bu sebeple oldukça geniş kullanım alanına sahiptirler. Termoplastik poliüretanlar laptop klavye koruyucularda, taşınabilir elektronik aletlerin dış kasalarında, otomotiv enstrüman panellerinde, taşıma tekerleklerinde, matkaplarda, spor ürünlerinde, medikal aletlerde, emniyet kemerlerinde, ayakkabılarda, şişme botlarda, yürüyüş platformlarında kullanılmaktadır (bkz Şekil 1.21). Ekstrude edilmiş film, levha ve profil uygulaması gereken alanlarda da uygulama alanına sahiptir (Ren,2010).



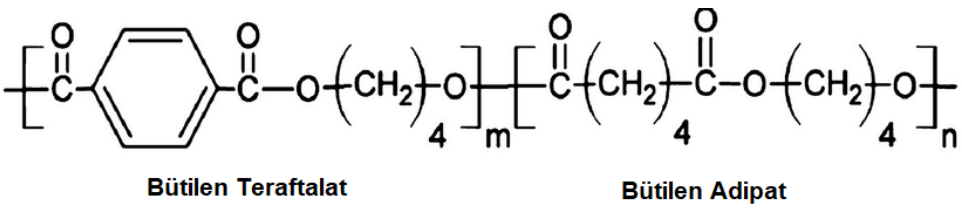
Şekil 1.21. TPU uygulama alanlarına örnekler (Ren,2010)

Tablo 1.3. Termoplastik poliüretanlarda yapı özellik ilişkisi (Datta ve Kasprzyk, 2018)

Faktör		**Özelliklerdeki etkisi**
Poliol yapısı	Ester grupları	Daha yüksek çekme dayanımı Daha iyi oksidasyon kararlılığı
	Eter grupları	Daha yüksek çekme dayanımı Daha yüksek kopmada uzama Daha düşük camsı geçiş sıcaklığı ve daha yüksek erime sıcaklığı Daha iyi hidrolitik kararlılık
	Karbonat grupları	Daha yüksek sertlik ve elastisite modülü Hidrolitik kararlılık İyi oksidasyon kararlılığı
	Ortalama molekül ağırlığı artışı	YS camsı geçiş sıcaklığında azalış Kopma uzaması ve çekme dayanımında azalış
İzosiyanat çeşidi	Aromatik	Sarımsı malzeme oluşumu Termal bozunmada artış
	Alifatik	Renk değişimi gözlenmez
Zincir uzatıcıların yapısına farklı atom ilavesi	Oksijen varlığı	Daha fazla mikrofaz ayrımı ve hidrojen bağı oluşumu
	Kükürt varlığı	Daha düşük erime sıcaklığı Termal bozunmada artış Biyobozunmayı, yapışma özelliklerini ve refraktif indeksi geliştirir
[NCO]/[OH] molar oranı	<0,96	Daha düşük molekül ağırlıklı TPU Daha zayıf mekanik özellikler
	1,0	Daha yüksek molekül ağırlıklı TPU İyi mekanik özellikler Kolay işlenebilen malzeme
	>1,1	Kuvvetli çapraz bağlı yapı Zor işlenebilen malzeme

1.5. Poli(bütilenadipat-ko-teraftalat) (PBAT)

PLA' nın özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılan bir diğer polimer ise Poli(bütilenadipat-ko-teraftalat) (PBAT)' dir. PBAT, yapısında aromatik ester grupları bulunduran bütilen teraftalat ve alifatik ester grupları bulunduran bütien adipat kısımlarından oluşan bir alifatik-aromatik kopolyesterdir. PBAT' nin molekül yapısı Şekil 1.22' de gösterilmiştir.



Şekil 1.22. PBAT' nin molekül yapısı

Alifatik homopolyesterler biyobozunur özelliktedirler fakat mekanik ve termal özellikleri açısından yetersizdirler. Bu durum polimerin işlenebilirliğini ve de kullanım alanını kısıtlamaktadır. Aromatik homopolyesterler ise, mekanik ve termal açıdan

yeterli özelliklere sahiptir fakat biyobozunur değildirler. Bu sebeple, alifatik-aromatik kopolyesterler geliştirilerek yeterli mekanik ve termal özelliğe sahip biyobozunur alifatik-aromatik kopolyesterler geliştirilmiştir. Araştırmalar neticesinde de özellikle biyobozunma davranışı açısından en uygun özelliklere sahip olan alifatik-aromatik kopolyesterin PBAT olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Müller ve diğ., 1998; Müller ve diğ., 2002).

PBAT, 1,4-bütandiol, dimetilteraftalat ve adipik asitin tetrabütilortotitanat katalizörü varlığında eriyik kondenzasyon yöntemi ile elde dilmektedir. Üretim yönteminde izlenen yöntem: Azot atmosferindeki bir reaktöre 1,4-bütandiol, dimetilteraftalat ve tetrabütilortotitanat beslenir. Reaktantlar 160°C' ye ısıtılır ve metanol distilasyon yolu ile uzaklaştırılır. 1 saat sonra adipik asit reaksiyon karışımına ilave edilir ve reaksiyon sıcaklığı 180°C' ye yükseltilir, 1 saat bekletilir. Distilasyon ile su ortamdan uzaklaştırılır. Yavaşça vakum uygulanır ve ortam sıcaklığı 270°C' ye yükseltilir. Bu süreç içerisinde artık 1,4-bütandiol distile edilir. Sonrasında 2,5 saat yüksek vakum (1-3 mbar) uygulanır. PBAT' nin ticari açıdan ilk üretimini 1995 yılında BASF gerçekleştirmiştir. (Zhang ve diğ., 2009; Gan ve diğ., 2004).

PBAT, düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip, düşük yoğunluktadır. Ayrıca, esnek ve yüksek kopma uzaması değerlerine sahiptir. Bu özellikleri nedeni ile alçak yoğunluklu polietilene (LDPE) oldukça benzetilmektedir. Yapısındaki -CO- grupları polimerin suya karşı hidrofobik özellikte olduğunu göstermektedir. Ayrıca PBAT iyi bir aşınma direncine sahiptir (Bastarrachea ve diğ., 2010).

PBAT; tamamen bozunan petrokimya esaslı bir polimerdir. Sahip olduğu esnek yapısı, polimerin zehirli etkiye neden olmaması, biyobozunur olması ve kolay işlenebilmesi nedeniyle çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bu alanların en başında ambalaj, poşet, elyaf ve tarımsal uygulamalar gelmektedir (Siegenthaler ve diğ., 2012). PBAT' nin çeşitli uygulamaları Şekil 1.23' de gösterilmektedir.

PBAT' nin biyobozunurluğu çeşitli parametreler etkilemektedir. Gerçekleştirilen araştırmalarda bozunma sıcaklığı ve polimerin erime sıcaklığı arasındaki farkın biyobozunurluğu etkilediği tespit edilmiştir. Aradaki farkın azalması ile biyobozunurluk hızının arttığı belirtilmiştir.



Şekil 1.23. PBAT' nin çeşitli uygulama alanları (URL-1)

PBAT yapısında aromatik ve alifatik kısımlardan oluşmaktadır ve polimerin erime sıcaklığını aromatik kısımların molce oranı ve ortalama uzunluğu belirlemektedir. Yapıdaki aromatik kısımların uzunluğu ve miktarının artması polimerin kristal bölgelerinin hareketsiz kısımların artmasına sebebiyet vermektedir. Dolayısı ile polimerin erime sıcaklığında artış gözlenmekte ve de biyobozunma hızında azalış gözlenmektedir (Marten ve diğ., 2005). Bundan dolayı PBAT' nin yapısındaki aromatik kısımlar biyobozunurlukta belirleyici etkendir. Zincir uzunluğunun 3' ten büyük ve miktar olarak yapıda %60' tan fazla bulunduğunda bozunma hızının arttığı raporlanmıştır (Witt ve diğ,1996). Diğer yandan, polimerin mekanik özellikleri de yapıdaki aromatik kısımlar ile ilişkilidir. PBAT' nin istenen mekanik özelliklerde ve istenen biyobozunurluğa sahip olması için %30-%55 oranında aromatik birimleri içermesi uygun bulunmaktadır (Rantze ve diğ, 1998).

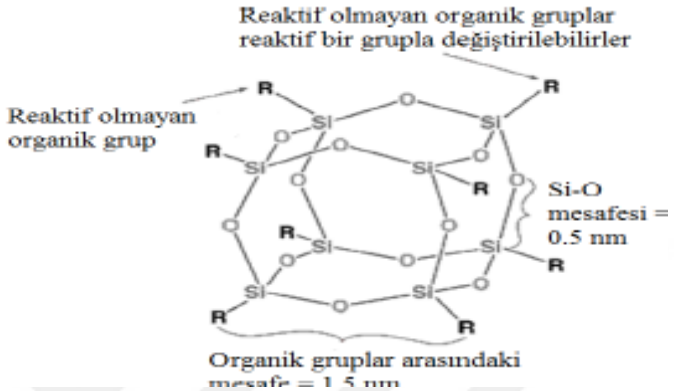
1.6. Polihedral oligomerik silseskuioksan (POSS)

Polimer karışımlarının nanoparçacık ilavesi ile uyumlaştırılması oldukça verimli ve ekonomik bir yöntemdir. Son zamanlarda esnek fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip polihedral oligomerik silseskuioksanlar (POSS) oldukça öne çıkmıştır. Silseskuioksanlar kapalı formülleri $RSiO_{1,5}$şeklindeki yapılardır. Kapalı formüllerindeki R alkil, arilen, hidrojen veya organofonksiyel hallerini tanımlamaktadır. Silseskuioksanlar, kafes şeklinde bulunabildikleri gibi, rastgele, kısmi kafes ve merdiven halinde de bulunabilmektedirler.

Poli(hedral oligomerik silseskuioksan) (POSS) silikon (R_2SiO) ile silika (SiO_2) arasında hibrit ve küresel şekilli yapılardır. Moleküler boyutları ise 1-3 nm civarındadır ve yaklaşık 1000Da molekül ağırlıklarına sahiptirler. Buna ilaveten, silikon, silika veya diğer dolguların aksine POSS biyolojik sistemler, polimer sistemleri ve yüzeyler ile

uyumlu olabilen organik gruplar bulundururlar. POSS' lar bulundukları ortama uçucu organik bileşikler bırakmadıkları için hem kokusuz hem de çevre dostudur (Kuo ve Chang, 2011; Li ve diğ; 2001).

Molekül oksijen ve silikonun oluşturduğu bir inorganik kafes yapısına ve 'R' olarak gösterilen organik gruplara sahiptir. Molekül yapısı Şekil 1.24' te gösterilmiştir.



Şekil 1.24. POSS molekül yapısı (Kodal M.,2014)

Yapıdaki reaktif olmayan organik gruplar uyumluluk ve de çözünürlüğü denetlemektedir. Reaktif olan gruplar ise, malzemeye ait reaktiviteyi belirlemektedir. Yapılarında bulunan R grubu çok farklı fonksiyonel gruplardan oluşabilir. Bu gruplar, olefinler, asitler, alkoller, alkiller, epoksiler, esterler, sülfonatlar vb. olabilirler (Lichtentan ve. diğ, 2005). Bu grupların fonksiyonelliği ise, aminasyon, esterifikasyon, hidrosilasyon, eterifikasyon, kondenzasyon gibi tepkimeler ile ayarlanmaktadır (Laine ve diğ., 2003).

POSS' lar sol gel yöntemi ile ve hidrolitik kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmektedir. Monomer olarak silisyum alkil ve reaktif grup içeren moleküllerden yararlanılır (Li ve diğ., 2001).

POSS' lar ilave edildikleri polimer matrisinin oldukça iyi özellikler kazandırmaktadır. POSS' lar polimere takviye edici özellikler kazandırır ve polimerde moleküler seviyede dağılabilir. Yapısal olarak silikonlara kıyasla kimyasal açıdan ve ısıl açıdan POSS' lar daha dayanıklıdır. Bu nanoparçacıklar, şekillerinin ve boyutlarının sağladığı avantajlardan dolayı polimerik zincirlerin hareketliliğini kontrol edebilmektedir. Bu kontrolü de moleküler seviyede gerçekleştirebilmektedir. Bu sebeple polimerlerin özelliklerini iyileştirebilmektedir. Sıcaklığın yüksek olduğu durumlarda polimerlerin akış özelliklerini kolaylaştırabilmektedir. Buna ilaveten bazı durumlarda fiziksel olarak bir çapraz bağ yapabilmektedir ve dolayısı ile ısıl hareketliliği yavaşlatabilmektedir.

POSS çeşitlerinin polimer matrislerine ilavesi, yüzey sertleşmesi, ısıl dayanım, oksidasyon direnci, alev geciktirici, mekanik özellikler, kullanım sıcaklığını geliştirmektedir. Diğer yandan proses süresince ise viskozite ve de ısı gelişimini düşürmektedir (Li ve diğ., 2001; Koo, 2006). Aynı zamanda POSS' lar polimerlerin kristallenme davranışını birer çekirdeklenme ajanı rolü üstlenerek etkileyip geliştirebilirler (Fu ve diğ., 2001).

POSS' un bir polimer matrisinde fiziksel olarak nanokil veya nanotüplere nazaran daha kolay bir şekilde dağılabilmesi ve farklı yan reaktif gruplar taşıyabilmesi bu hibrit nano yapıların, polimer karışımı sistemleri için iyi bir nano-uyumlaştırıcı adayı yapmaktadır

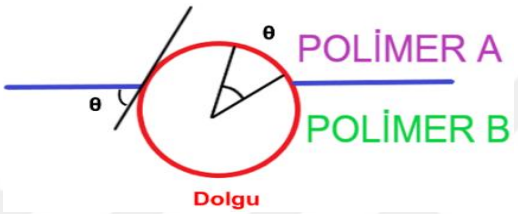
1.7. Seçimli Lokalizasyon

İki polimer ve bir mineral (nano veya mikro) dolgudan oluşan hibrit üçlü karışımlar endüstriyel konulara cevap verdiğinden dolayı oldukça yaygın bir şekilde çalışılmaya başlanmıştır. Polimer karışımlarına ilave edilen dolgu maddesi karışım hazırlanma sürecinde iki polimer matrisinden birine veya polimerlerin ara fazına seçimli olarak lokalize olmaktadır. Bu seçimli lokalizasyon davranışı dolgu ile iki polimer matrisinin arasındaki ilginin farklılıkları sonucunda oluşmaktadır. Genellikle dolgu maddeleri eriyik harmanlama süresince dolgu ile daha uyumlu (daha güçlü polariteye sahip polimer) ve daha düşük viskoziteye sahip polimer matrisinde dağılmayı seçer. Polimer çiftlerinin yığın özellikleri birbirine yakın olduğu takdirde ise dolgu fazların ara yüzeyinde lokalize olmaktadır. Eriyik harmanlama esnasında daha düşük viskoziteli polimer matrisinde lokalize olan dolgu iki matrisin viskoelastik farklarını azaltarak damla kırılmasına katkıda bulunur. Diğer yandan, ara fazda lokalize olan dolgu ise oluşan damlaların birleşmesini engellemektedir. Her iki durum kinetik uyumluluğa katkı sağlamaktadır. Buna ilaveten, ara yüzeyde konumlanmış dolgular yüzey modifiye ediciler/gruplar tüm serbest enerjiyi düşürerek termodinamik açıdan uyumluluğu arttırmaktadır. Açıkça görülmektedir ki, dolgunun lokalizasyonu gerek morfolojik olarak gerekse de polimer karışımlarının özellikleri açısından büyük bir önem arz etmektedir (Wu vd.,2009; Wu vd.,2011).

Kinetik etkiler göz önünde bulundurulduğunda dolgunun lokalizasyonu bileşenlerin karışımına, viskozite oranına, bileşimine, sıcaklığa, deformasyon hızına ve karışım zamanına, proses ekipmanına bağlıdır. Dolgunun lokalizasyonunu etkileyen diğer parametreler ise; (i) parçacığın şekli (çubuk, küresel vb.) (ii) parçacık yarı çapı (R_p) ve

polimerlerin jirasyon yarıçapı ilişkisi (R_g) (iii) parçacıkların yüzey kimyasıdır. Dolayısı ile tek başına termodinamik uyumluluğun (ıslanabilirliğin) belirlenmesi eriyik koşullarda dolguların seçimli konumlanmasının tahmininde yeterli değildir. Çünkü sistemin viskozitesi denge oluşumu açısından önleyici bir faktördür (Taguet vd., 2014; Xiu vd., 2013).

Polimer karışımlarında nanoparçacıkların lokalizasyonu üç bileşenin (iki polimer ve nanoparçacık) arasındaki etkileşimlerin değerlerlendirilmesi ile öngörülmektedir. İki polimer ve dolgudan oluşan polimer sisteminde oluşan ara yüzey şematik olarak Şekil 1.25' da gösterilmektedir (Taguet ve diğ., 2014)



Şekil 1.25. Polimer A, Polimer B ve dolgunun ara yüzeyinin şematik gösterimi (Taguet ve diğ., 2014)

Etkileşim enerjileri arasındaki termodinamik denge Eşitlik (1.2) denkleminin hesaplaması ile belirlenebilir;

$$\omega_{AB} = \frac{\gamma_{S\text{-}A} - \gamma_{S\text{-}B}}{\gamma_{AB}} \qquad (1.2)$$

Eşitlikte ω_{AB}, ıslanabilirlik parametresi, θ, temas açısı, $\gamma_{S\text{-}A}$, polimer A – dolgu arayüzey gerilimi, $\gamma_{S\text{-}B}$ polimer B – dolgu arayüzey gerilimi, $\gamma_{A\text{-}B}$, polimer A – Polimer B arayüzey gerilimini temsil etmektedir.

ω_{AB}' nin alacağı değere bağlı olarak dolgunun nereye konumlanacağı hakkında bilgi vermektedir. 3 farklı durum söz konusudur:

$\omega_{AB}>1$ ise dolgu Polimer B' de

$\omega_{AB}<-1$ ise dolgu Polimer A' da

$-1<\omega_{AB}<1$ ise dolgu iki polimerin ara yüzeyinde lokalize olduğunu göstermektedir (Wu vd.,2009; Wu vd.,2011; Taguet vd., 2014; Xiu vd., 2013)

γ_i^{TOT}, metalik olmayan bir malzemenin toplam yüzey enerjisi iki bileşenden oluşmaktadır ve bu iki bileşenin toplamına eşittir. γ_i^{TOT}' u oluşturan bileşenler Liftshitz-van der Waals (LW), γ_i^{LW}, ve asit-baz bileşeni, γ_i^{AB} dir (Kodal, 2014; Ozkoc ve diğ., 2004; Akbay ve Bayramlı,1995; Akovalı ve diğ., 1998). γ_i^{TOT} eşitlik (1.3)' de belirtilmiştir;

$$\gamma_i^{TOT} = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (1.3)$$

1.3 eşitliğindeki asit baz bileşeni bir Lewis asidi ve bir Lewis bazının etkileşimine dayanmaktadır. Asit baz terimi de kendi içinde iki bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler Lewis asidi bileşeni, γ_i^+, ve Lewis bazı bileşeni, γ_i^-'dir. γ_i^{AB}' nin γ_i^+ ve γ_i^- ile ilişkisi 1.4 eşitliğinde gösterilmektedir;

$$\gamma_i^{AB} = 2(\gamma_i^+ \ \gamma_i^-) \quad (1.4)$$

i fazı sadece Lewis asidi veya sadece Lewis bazına sahipse bu bileşen i fazının toplam yüzey enerjisi hesabında kullanılmaz. Bununla beraber 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 (Ozkoc vd., 2004; Akbay ve Bayramlı,1995;Van Oss vd., 1988);

$$(1 + \cos\theta)\,\gamma_i^{TOT} = 2[(\gamma_i^{LW}\,\gamma_j^{LW})^{1/2} + (\gamma_i^+\,\gamma_j^-)^{1/2} + (\gamma_i^-\,\gamma_j^+)^{1/2}] \quad (1.5)$$

Katı bir yüzeyin (i) Liftshitz-van der Waals bileşeni, yüzey üzerine damlatılan polar olmayan bir sıvının (j) temas açısından hesaplanabilmektedir. Bu durumda $\gamma_j^{TOT} = \gamma_j^{LW}$ olur ve Eşitlik (1.5) aşağıdaki şekilde modifiye edilebilir;

$$(1 + \cos\theta)\gamma_j^{TOT} = 2(\gamma_i^{LW}\,\gamma_j^{LW})^{1/2} \quad (1.6)$$

Böylelikle, katı bir yüzeyin (i) Liftshitz-van der Waals bileşeni sıvının temas açısı belirlenerek Eşitlik (1.6) yardımı ile elde edilebilir;

Bir katı (S) ile temas halinde bulunan, γ_L^+ ve γ_L^- asidik ve bazik yüzey parametrelerine ve polar olmayan yüzey bileşenei γ_L^{LW} olan bir bipolar sıvı (L) için (1.5) eşitliği (1.7) şeklinde yazılabilir;

$$(1 + \cos\theta_L)\gamma_L^{TOT} = 2[(\gamma_L^{LW}\,\gamma_S^{LW})^{1/2} + (\gamma_L^+\,\gamma_S^-)^{1/2} + (\gamma_L^-\,\gamma_S^+)^{1/2}] \quad (1.7)$$

(1.7) eşitliği farklı bir bipolar sıvı için de yazılır. Katı yüzeyinde ölçülen temas açılarına bağlı olarak iki farklı θ_1 ve θ_2 elde edilir ve katı yüzeyin γ_S^- ve γ_S^+ bileşenleri kullanılarak

ve katı yüzeyinden ölçülen ölçülen θ_1 ve θ_2 açıları kullanılarak iki eşitlik oluşur ve bu iki eşitlik eş zamanlı olarak çözülür (Akovalı ve diğ., 1998). Islanabilirlik parametresi (ω_{AB}) hesaplanması için gerekli γ değerleri bu yöntem ile elde edilmiştir.

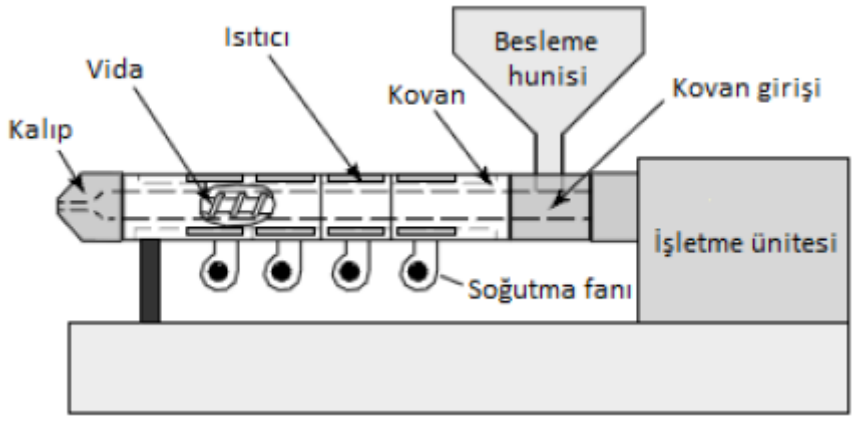
1.8. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri

Bu bölümde tez çalışması kapsamında yararlanılan üretim teknikleri ve üretim teknikleri ile elde edilen numunelere uygulanan karakterizasyon yöntemleri tanıtılmıştır.

1.8.1. Üretim teknikleri

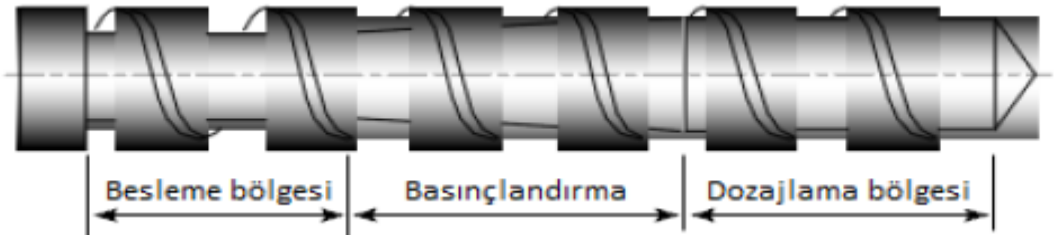
1.8.1.1. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon, toz veya granül formundaki termoplastik malzemelerin ısıtılarak eriyik hale getirilmesi ve eriyik haldeki malzemeye bir kalıp vasıtası ile şekil verilmesi prosesidir. Bu proses polimerin ekstrüder içine aktarılması ve sonuçta elde edilmesi istenen şekildeki kalıba (die) doğru itirilmesinden oluşmaktadır. Şekil 1.26' da ekstrüzyon ve bölümleri gösterilmektedir.



Şekil 1.26. Ekstrüder ve bölümleri (Rauwendaal, 2005)

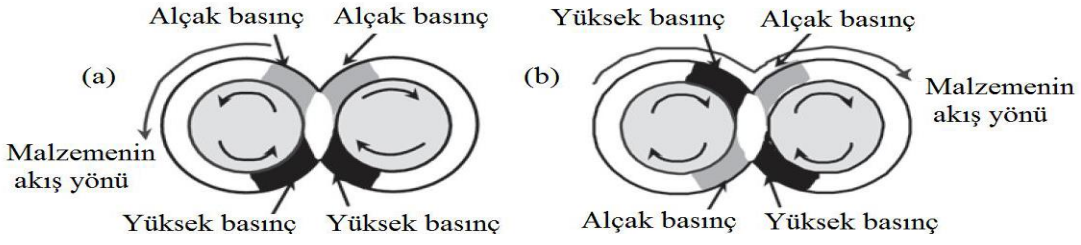
Ekstrüderin kısımları; besleme hunisi, kovan, hareketli vida ve uç bölümdeki kalıptan (die) oluşmaktadır. Ekstrüzyon işleminde ilk olarak polimer ve varsa ilave dilecek diğer malzemeler besleme hunisinden manuel veya otomatik bir şekilde aktarılır. Besleme hunisinden kovana gelen polimer elektrikli ısıtıcıların yardımı ile erimekte iken vidanın hareketi ile kalıba doğru ilerler. Malzemenin istenilen şekline bağlı olarak kalıplar farklı şekillerde bulunabilirler. Vidaların tasarımları polimerin eriyik hale gelirken alabilmesi, karıştırabilmesi, sıkıştırabilmesi ve hareket ettirebilmesi amacı ile yapılmıştır.



Şekil 1.27. Ekstrüder vidasının geometrisi (Rauwendaal, 2005)

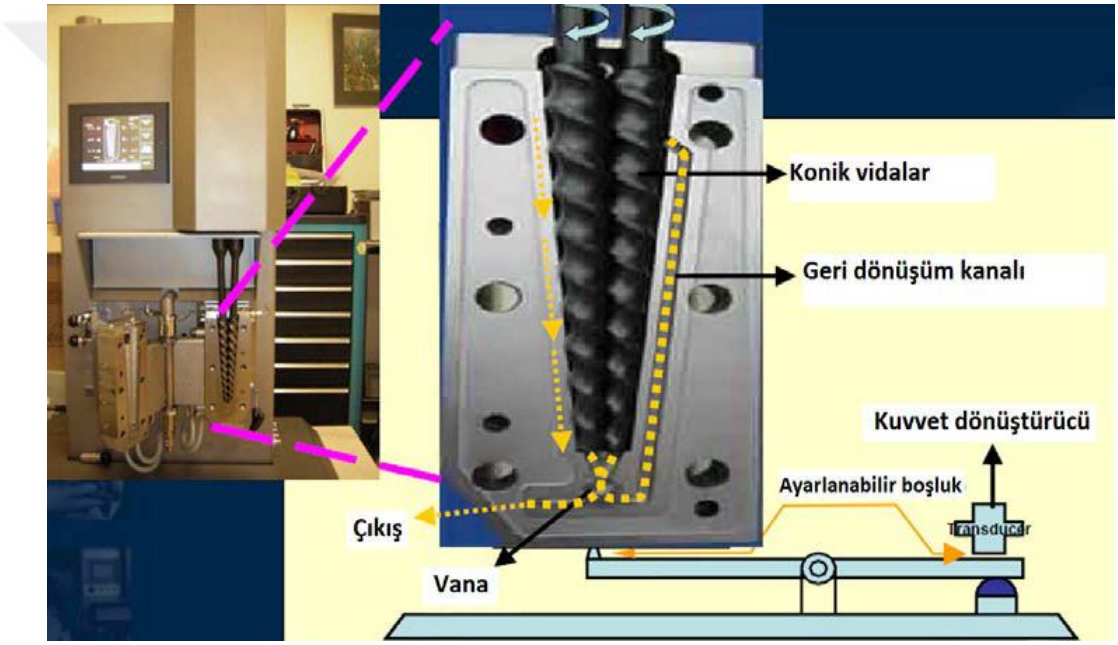
Uzun silindir ve etrafı bir kat helezon ile çevrilmiş yapısı ile vida cihazın en önemli parçasıdır. Genelde, vidalar üç farklı kısımdan oluşmaktadır. Bu bölgeler Şekil 1.27' de belirtilmiştir. Bu kısımlar; besleme, basınçlandırma ve dozajlama şeklindedir. Besleme bölgesi, besleme hunisinden aktarılan polimeri alır ve eriyik hale gelmesi için kovana aktarılmasını sağlar. Vidanın basınçlandırma bölgesi, polimeri sıkıştırarak hava kabarcıklarının yok edilmesini sağlar. Polimer, basınçlandırma bölgesinde eriyik hale gelmektedir. Dozajlama bölgesinde ise, eriyik haldeki polimer ekstrüderin geri kalan kısmına iletilir. Kalıp kısmına eriyin ilerlemesi basınç kuvveti yardımı ile gerçekleşir ve bu basınç kuvveti dozajlama ünitesi ile sağlanmaktadır. Ekstrüderin endüstriyel uygulamalarında, çeşitli polimer karışımlarının elde edilmesi için farklı çeşitlerde vida tasarımları mevcuttur. Endüstride, yaygın olarak kullanılan ekstrüderler tek vidalı ekstrüderlerdir fakat özellikle karışım hazırlamak amacıyla çift vidalı ekstrüderler daha fazla tercih edilmektedir. Çift vidalı ekstrüderler, profil çekme, kimyasal reaksiyonlar, kabarcık giderme, harmanlama için kullanılırlar. Bu iki çeşit ekstrüderin taşınım türleri birbirlerinden farklıdır. Çift vidalı ekstrüderin iç içe geçen türünde taşınım türü pozitif yer değiştirme şeklindedir. Çift vida ekstrüder tasarımları, dönüş yönüne göre aynı veya zıt dönüş yönü olarak tasarlanmıştır. Diğer yandan, iç içe geçmiş veya iç içe geçmemiş tasarımlar olarak da sınıflandırılmaktadır (Ebewele, 2000).

Vidaların dönüş yönü vida üzerinde ilerleyen eriyikteki çeşitli durumları etkilemektedir. Bu durumlar; kayma gerilimi miktarı, ilerleme şekli, uygulanan basınç konumu ve ilerleme süresidir. Vida dönüş yönlerinin etkileri Şekil 1.28' de gösterilmiştir.



Şekil 1.28. Vida dönüş yönlerinin etkileri (Giles ve diğ., 2005)

Tez çalışmasında laboratuvar tipi dik konumlanmış,aynı yönlü çift vidalı bir mikro harmanlayıcı ekstrüder kullanılmıştır. Ekstrüderin kovan hacmi 15 ml' dir. Kesikli ya da sürekli işletilebilmektedir. hem ekstruderin kalıp bölümünün ardındaki vana hem de geri döngü kanalı yardımı ile kesikli bir şekilde işletilebilmektedir. Ekstrüder polimer ile doldurulduktan sonra eriyik vida boyunca ilerlemektedir ve ardından geri döngü kanalı vasıtası ile giriş kısmına yönlenmektedir. Böylelikle, eriyik uzun ve de sürekli çift vida ortamında karışıyormuş gibi davranmaktadır. Karıştırma süresinin dolması ile birlikte eriyik bir vana kullanılarak çıkış yönüne doğru ilerler ve dışarıya alınır. Karıştırma süresince termo-oksidatif bozunmayı önleyebilmek adına kovana argon gazı beslenebilir (Şekil 1.29) (Rauwendaal, 2005).

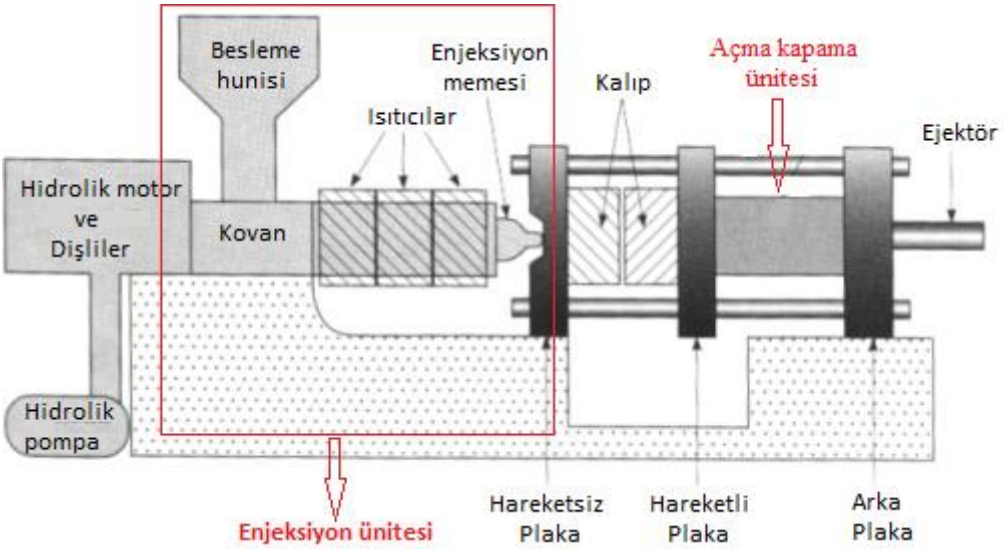


Şekil 1.29. Mikro-harmanlayıcı çalışma prensibi

1.8.1.2. Enjeksiyonla kalıplama

Enjeksiyonlu kalıplama işlemi eriyik halde bulunan termoplastiğin yüksek basınçlarda istenen şekillerdeki kalıba basılması ile gerçekleşmektedir.

Enjeksiyon cihazı iki bölgeden oluşmaktadır. Bunlar; enjeksiyon ve kapatma üniteleridir. Enjeksiyon ünitesinde malzeme eritilmektedir ve eriyik hale gelen kısım kalıbın içine enjekte edilmektedir. Kapatma ünitesinde ise, enjeksiyon basıncı ile kalıp açılmakta ve kapanmaktadır. Cihazın kontrolü hidrolik bir güç ile sağlanır ve bu hidrolik güç bir hidrolik pompa ve bir elektrik motorundan oluşmaktadır. Enjeksiyon cihazının bölümleri Şekil 1. 30' da gösterilmektedir.



Şekil 1.30. Enjeksiyon cihazının bölümleri (Rauwendaal, 2005)

Kalıp, kapatma ünitesinde plakalar arasında bulunmaktadır ve açıldığı zaman hareketli plaka hareketsiz plakadan ayrılmaktadır. Bu sayede kalıplanmış parça kalıptan alınmaktadır. Parçayı kalıptan çıkardıktan sonra tekrar edecek olan enjeksiyon işlemi için kalıp kapatılır (Xanthos ve Todd, 2005).

Bu tez çalışmasında, laboratuvar ölçekli pistonlu bir mikro-enjeksiyon cihazı kullanılmıştır. Eriyik halde bulunan ve mikro-harmanlayıcıdan bir transfer silindiri ile alınan polimer, bir piston yardımı ile basınç profilinin önceden belirlendiği ve tanımlandığı uygun şekilli bir kalıba enjekte edilir ve kalıplanır.

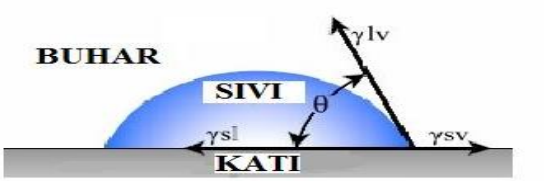
1.8.2. Karakterizasyon yöntemleri

1.8.2.1. Temas açısı ölçümleri

Bir katı yüzeyinde bir sıvı damlasının damlatılması ile katı sıvı ve buhar olarak üçlü bir faz ayrımı meydana gelmektedir. Böyle bir durumda, katı ile sıvının ara yüzeyinde bir açı oluşmaktadır. Oluşan bu açı temas açısı olarak adlandırılmaktadır. Başka bir ifade ile, bir sıvının veya bir gazın bir katı yüzeyi ile temas etmesi sonucunda yüzeydeki yayılma durumuna bağlı olarak oluşturduğu açı olarak tanımlanabilmektedir.

Katı bir yüzey üzerindeki bir sıvı damlası Şekil 1.31' deki gibi hareketsiz hali göz önünde bulundurulsun. Damla, etkisi altında bulunduğu üç kuvvet ile dengededir. Bu kuvvetler fazlar arasındaki ara yüzey gerilimlerinden oluşmaktadır. Ara yüzey

gerilimleri katı ile sıvı arasında (SL) katı ile buhar (SV) ve sıvı ile buhar (LV) şeklindedir. Temas açısı (θ), her üç fazın kesiştiği sınırda oluşmaktadır.



Şekil 1.31. Sıvı damlası ve etki kuvvetleri
(Erbil, 2006)

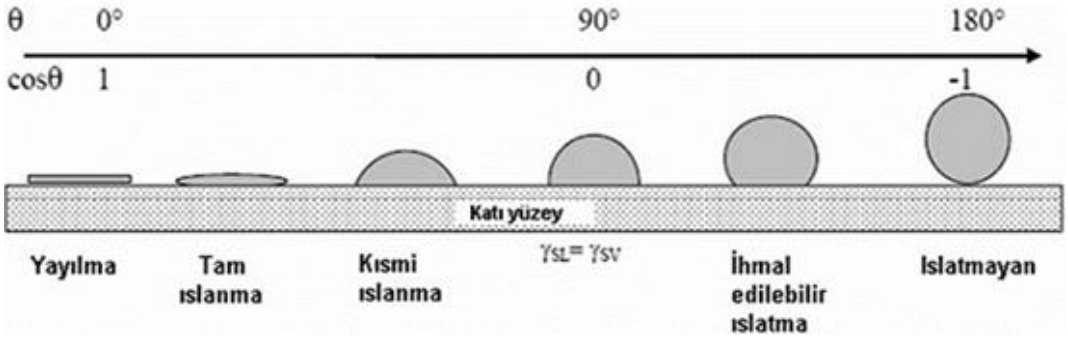
Temas açısı dengesi ilk kez 1805' te T. Young tarafından açıklanmıştır. Üçlü faz noktasında oluşan kuvvetlerin vektörel toplamı Eşitlik 1.8' de gösterilmiştir;

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}\cos\theta \text{ (Young Eşitliği)} \quad (1.8)$$

Eşitlikte γ, yüzey gerilimini temsil etmektedir. Katı yüksek bir yüzey enerjisine sahip ise, $\gamma_{SV} > (\gamma_{SL} + \gamma_{LV})$ olduğu durumda temas açısı değeri "0" olacak ve böylelikle sıvı damlası katı üzerinde tamamen yayılacaktır.

Young denkleminde kullanılan temas açısı değeri denge temas açısını temsil etmektedir ve bu değer ideal yüzeylerde ölçülen değerlerdir. İdeal yüzeyler ise çözünmeyen, homojeni gözeneksiz, pürüzsüz, inert ve deforme olmamış yüzeylerdir. Gerçek durumda ise yüzeylerin çoğu ideal halde değildir. Bu nedenle gerçek yüzeyler üzerinde ilerleyen temas açısı ve gerileyen temas açısı ölçülerek işlemler yapılmaktadır.

Temas açısı, bir sıvının bir katıyı ıslatabilirliğinin bir ölçüsüdür. Adezyon kuvvetleri (katı-sıvı çekim kuvveti) ve kohezyon kuvvetleri (sıvı-sıvı çekim kuvveti) arasındaki fark ile ilişkilidir. Aradaki farkın büyüklüğü temas açısını da büyütmektedir. Sıvı damlası olarak genellikle fazla uçucu olmayan, viskozitesi düşük sıvılar kullanılmaktadır. Temas açısının değerlerinin düşük olması katı ile sıvı arasındaki kuvvetli etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Bu koşullarda sıvı damlası katının üzerinde yayılmaktadır ve katının yüzeyini iyi ıslatır. Temas açısının yüksek olması ise katı ile sıvının arasında etkileşimlerin oldukça zayıf olduğunu göstermektedir. $\theta<90°$ olduğunda sıvı katıyı ıslatır. Temas açısı sıfır olduğunda sıvı katıyı tamamen ıslatır, ve $\theta>90°$'' den büyük ise, katı sıvı tarafından ıslatılmaz kabul edilir (Şekil 1.32).



Şekil 1.32. Sıvının katıyı ıslatma durumları (URL-3)

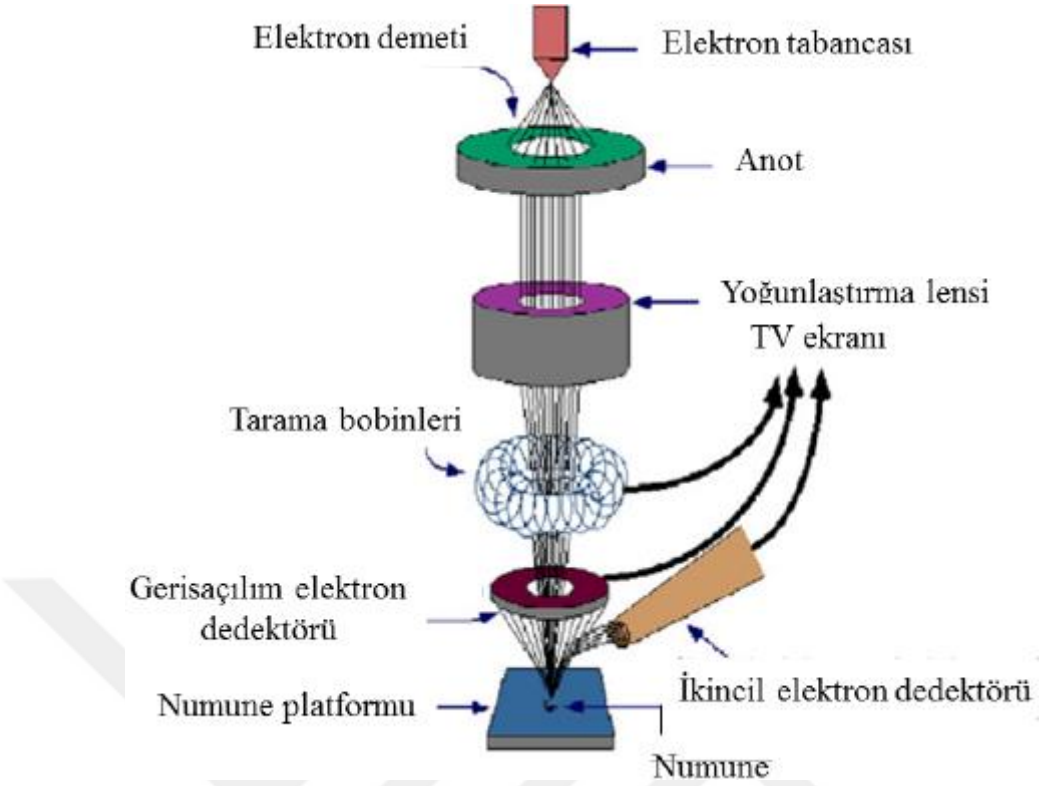
Su temas açısının değerlerine bağlı olarak yüzeyler farklı farklı isimlendirilirler. 0° ile 90° arasındaki su temas açılı yüzeyler hidrofilik yüzey, 90° ile 150° arasındaki su temas açılı yüzeyler hidrofobik olarak isimlendirilir. Şayet yüzeydeki su temas açısı 150°' den büyük ise süperhidrofobik, 160°'den büyük olduğu durumlarda ultrahidrofobik ve 5°' den küçük ise de süperhidrofilik yüzey olarak adlandırılmaktadır (Erbil, 2006).

Tez çalışması kapsamında temas açısı değerleri kullanılarak polimer-dolgu, polimer-polimer arayüzey gerilimleri elde edilmiş ve ıslanabilirlik parametresi hesaplanmıştır.

1.8.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Elektron ışınlarının numune yüzeylerini taradığı ve numunelerin oldukça yüksek çözünürlükteki yüzey görüntülerinin sağlandığı tekniktir.

Şekil 1.33'te SEM cihazının kısımları ve çalışma mekanizması gösterilmiştir. Burada elektron demetleri cihazın en üstünde yer alan elektron tabancası vasıtası ile üretilmektedir. Dikey yol doğrultusunda ve vakum altında elektron demetlerinin ilerlemesi gerçekleşmektedir. Sonrasında elektromanyetik alandan geçen demetler toplayıcı mercekten geçer ve örneğin yüzeyine çarpar ve yüzeyden elektron koparır. Örnek bu durumda uyarılmış hale geçer. Uyarılan örnekte, gelen ışın ile bir ışınım oluşur. Işınım ise sinyal olarak dedektör tarafından algılanmaktadır ve yükseltilmektedir ve ardından ikincil elektron ışınlarına geçiş amacıyla kullanılmaktadır. Işınımlar dedektör sayesinde toplanarak sinyale dönüşür ve ekrana yansır. Böylelikle, üç boyutlu ve yüksek çözünürlüklü görüntüler sağlanır (Croft, 2006).



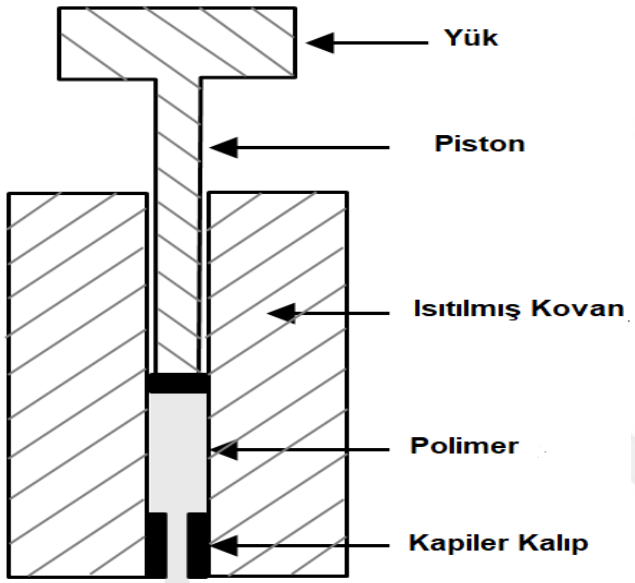
Şekil 1.33 SEM cihazının kısımları ve çalışma mekanizması

SEM analizleri için bir vakum ortamı sağlanmaktadır. Ayrıca görüntülerin elde edilmesinde elektronlar kullanılmaktadır. Dolayısı ile test numuneleri özenle hazırlanmaktadır. Buna ilaveten, vakum ortamında numunelerde buharlaşma meydana gelme ihtimalinden dolayı numunenin tamamen kuru olması gerekmektedir. Metal haricindeki malzemelerin dış yüzeylerine iletken ve ince bir malzeme ile kaplama işlemi uygulanmaktadır. Bu işlem argon gazı kullanarak ve elektrik alan ile "sputter coater" isimli kaplama cihazı yardımı ile gerçekleştirilir. Cihazda, argon pozitif yüklenir ve sonrasında negatif yüke sahip altın bir folyo ile birleştirme işlemi uygulanır. Argonun sahip olduğu pozitif iyonlar altın folyonun yüzeyindeki atomların kopmasına vesile olur. Dolayısı ile, kopan atomlar numune yüzeyinde altın bir kaplama oluşmasına neden olur. Altın haricinde paladyum ve karbon gibi iletken malzemelerden de yararlanılmaktadır (Carraher, 2003).

1.8.2.3.Eriyik akış indeksi (MFI)

Eriyik akış indeksi genellikle belirli bir yük, sıcaklık ve ekstrüzyon plastometresinin silindirindeki pistonun konumu koşullarında, belirli uzunluk ve çapa sahip bir kalıptan akan eriyik haldeki polimerin belirli bir süre içerisinde ekstrüde olmuş madde miktarıdır. Esas olarak granül, toz veya pul şeklindeki termoplastik polimerler

ısıtılarak akışkan hale getirilir ve de kapiler bir kalıp boyunca bir yük yardımı ile silindir içinden belirli bir süre akmaya zorlanır. Kütlesel ve hacimsel eriyik akış hızı (MFR ve MVR) şeklinde iki biçimde nitelendiriliebilir. Kütlesel eriyik akış hızı elde edilen maddenin kütle cinsinden, hacimsel eriyik akış hızı ise elde edilen maddenin hacim cinsinden ifadesidir. SI birim sistemine göre MFR g/10 dak, MVR ise cm^3/10 dak ile ifade edilir. MVR, MFR değeri bilinen malzemenin analiz yapılan sıcaklık koşullarındaki eriyik yoğunluğuna bölünmesi ile elde edilir. Genellikle süre 10 dakika olarak belirlenmiştir (ISO,2011). MFI çalışma prensibi Şekil 1.34' te gösterilmiştir.



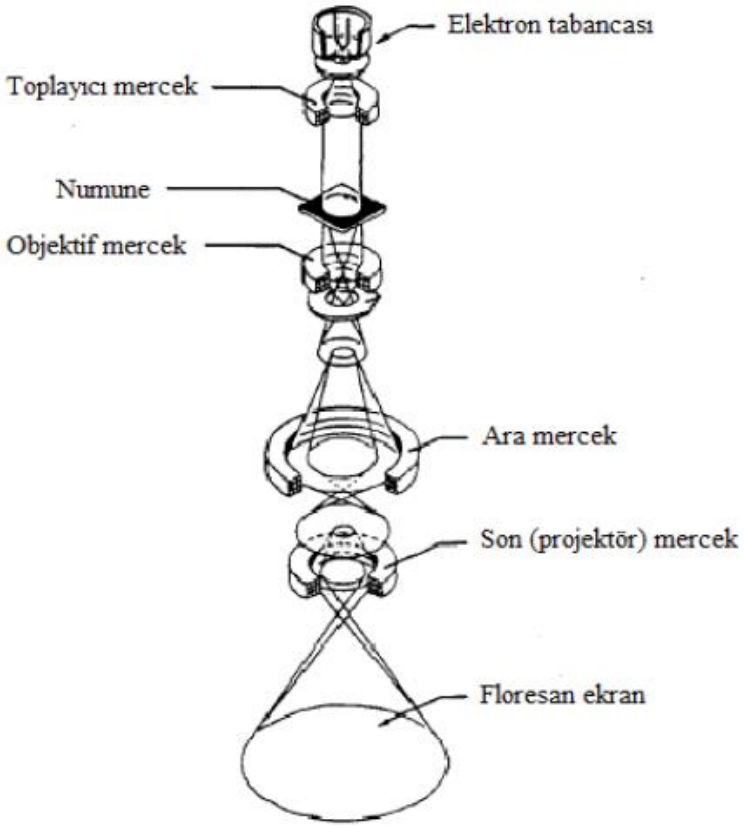
Şekil 1.34. MFI cihazı çalışma prensibi (URL-4)

Analiz sıcaklığı kullanılan malzemeye göre farklılık göstereceği gibi, ekstrüzyon pistonu 2,16 kg, 3,8 kg, 5 kg 10 kg veya 21,6 kg gibi çeşitli yüklerle yüklenerek kullanılabilir. Her bir malzeme için kullanılan yük ve sıcaklık tanımlanmıştır. Eriyik akış indeksi malzemelerin özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde değerlendirmenin gerekli görülmediği durumlarda ve malzemelerin birbirleri ile kıyaslanması amacı ile kullanılan hızlı bir tekniktir (ISO, 2011).

1.8.2.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Herhangi bir malzemede bulunan farklı elementlerin derişimlerinin oluşturdukları zıtlıklar aracılığı ile malzemeyi atomik seviyeye kadar inceleyebilen elektron mikroskopi yöntemi geçirimli elektron mikroskobu (TEM) yöntemi adını alır. Bu

yöntem, uyumlu sistemlerin kristal formu, faz ayrımı derecesi gibi SEM ile gözlemlenemeyen morfolojik özellikleri inceleyebilmek adına bir malzemenin iç mikro yapısının incelenmesi amacı ile başvurulan bir yöntemdir (Carraher, 2003; Hsu, 2005).



Şekil 1.35. TEM bölümleri ve cihazın çalışma prensibi (Chereminisoff, 1996)

TEM en genel hali ile üç bölümden oluşmaktadır. Bunlar; elektron demetlerinin elde edildiği bir elektron tabancası, görüntülerin elde edildiği bir görüntü üretim sistemi ve elde edilen görüntülerin kaydedildiği bir görüntü kayıt sistemidir. Cihazın bölümleri ve çalışma sistemi Şekil 1. 35' de belirtilmiştir. Elektron demetleri elektron tabancası ile üretilmektedir ve elektron demetini ilk olarak toplayıcı mercek toplamaktadır ve ardından elektron demeti numunenin üzerine düşmektedir. Elektron tabancası ile numunenin arasında yer alan toplayıcı mercek açısal açıklık ile ışın yoğunluğunu ayarlamaktadır. Sonrasında gerçek görüntü objektif merceğin üzerinde oluşmaktadır. Bu gerçek görüntünün daha yüksek büyütmelere ulaşması için kolonun uzunluğu değiştirilmeden ara mercek kullanılır. En son adımda istenilen büyüklükteki görüntü floresan ekranda projektör mercek vasıtası ile oluşmaktadır. Son zamanlarda düşük ışık akımı ile çalışan katot ışınlı monitörler floresan ekran yerine tercih edilmektedir (Croft, 2006).

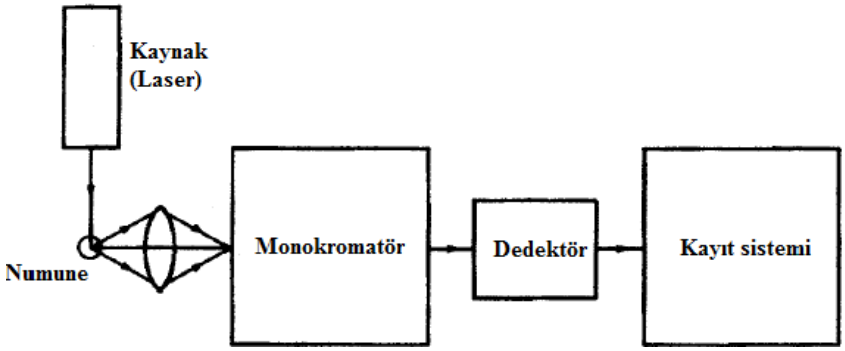
TEM' de bir örneğin analizi yapılır iken yüksek bir vakum ortamı gerekmektedir çünkü ortam vakum altında bulunmaz ise hava molekülleri elektronları saçabilmektedir. Elde edilecek TEM görüntülerinin iyi kalitede olabilmesi için numune kalınlığı da önemli bir parametredir ve elde edilen elektron ışınının örnek yapısının içine nüfuz edebilmesi için numunenin kalınlığı 100 nm' den daha ince olmalıdır. Bu özelliklere sahip numunelerin hazırlanması için genellikle ultramikrotomlardan yararlanılır. Ultramikrotomlarda numuneneye kesim işleminin uygulanması için iki çeşit bıçak kullanılmaktadır. Bu bıçaklar elmas ve cam bıçaklardır. Numuneye kesim işlemi uygulanmadan önce numunenin şekli trapezoit haline gelene kadar traşlanmaktadır. Uygulanacak kesme işlemi numunenin özellikleri ile ilişkilidir. Ve özellikle de numunenin camsı geçiş sıcaklığına bağlıdır. Numunenin camsı geçiş sıcaklığı bulunduğu oda sıcaklığından daha düşük ise numunenin kesimi bir kriyojenik ortam koşulu altında yapılmaktadır. Kesimi yapılan numuneler ardından bir grid üzerine aktarılır ve analiz için hazırlanır (Simon, 2003).

1.8.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Bir malzemedeki fonksiyonel grupları belirlemek için kullanılan en etkili spektroskopik yöntem Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisidir (FTIR). FTIR' da bir moleküldeki rotasyonel enerjiden faydalanıldığı gibi molekülü oluşturan atomların veya atomik grupların varlığı ile oluşan titreşim enerjilerinden yararlanılır. Bileşenlerin tanımlanması numunenin spektrumunun bir referans ile kıyaslanması ile sağlanır (Burches,2005)

Bir malzemeye ait kızılötesi spektrum elde etmek için öncelikle örneğin içerisinden kızılötesi radyasyon geçirilmektedir. Kızılötesi radyasyon belirlenmiş bir frekans aralığında geçirilmekte ve her frekansta numunenin absorpladığı fraksiyonlar tespit edilerek spektrumlar oluşturulabilmektedir. Radyasyon frekansı belirli bir titreşimden gelmektedir. Bu frekans, malzemedeki moleküler titreşim frekansı ile aynı ise radyasyon molekül tarafından absorbe edilir. Böylelikle, spektrumda elde edilen her pike ait frekans numunedeki moleküllerin titreşim frekanslarına eşdeğerdir.

FTIR' da örnek üzerinden dalga uzunlukları aynı anda geçerek dedektöre gider. Dedektör ise iletilen yoğunluğu ölçmektedir. Toplam iletilen yoğunluk ise aynaların herhangi birinin yerini değiştirmesi ile ilişkilidir ve aynalar çift demetli girişim ölçerde yer almaktadır. Dedektörün ardından dalga boylarının ayrımı bilgisayar yardımı ile ve Fourier dönüşümü ile sağlanmaktadır (Bower,2002) (Şekil 1.36).



Şekil 1.36. FTIR' ın çalışma prensibi (Bower,2002)

FTIR' da gerek referans gerekse de örnek numunelerinin üzerine gelen ışınların yoğunlukları dedektörde işlenmektedir. Dedektörde ışınların işlenmesinin ardından çıktı olarak transmitans veya absorbans elde edilir. Transmitans ve absorbans denklemleri 1.9 ve 1.10' da belirtilmiştir. Denklemlerdeki I_S ve I_R sırası ile örnek ve referansın ışık yoğunluklarını temsil etmektedir (Chereminisoff, 1996);

$$\text{Transmitans} = I_S/I_R \quad (1.9)$$

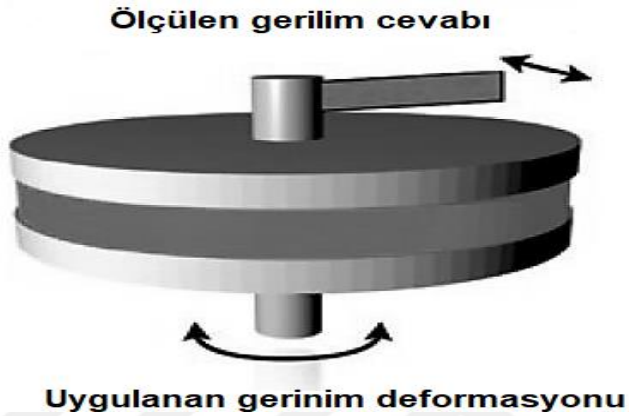
$$\text{Absorbans} = -\log I_S/I_R \quad (1.10)$$

1.8.2.6. Reolojik analiz

Reoloji malzemelerin akışının ve deformasyonunun incelendiği bir bilim dalıdır (Ahluvaria ve Mishra, 2008). Geleneksel mühendislik uygulamalarının aksine polimerik malzemelerinin davranışı elastik katı ya da viskoz sıvı olarak sınıflandırılamaz. Polimerik malzemelerin davranışları bu iki davranışın arasında kalmaktadır (Ebewele, 2000). Polimerlerin bu davranışını tarif edebilmek için uygulanan kayma kuvveti ve/veya sıcaklığın etkisi ile zamana bağlı olarak bir katı veya akışkan gibi davranış sergiledikleri için "viskoelastik" kelimesi kullanılır (Gibson, 1994).

Malzemeler, sadece yapıdaki küçük değişiklikler nedeni ile bile gerilim altında farklı akış özellikleri gösterebilirler. Yapıdaki değişiklikleri oldukça hassas bir şekilde gösterdiğinden dolayı reoloji polimerleri karakterize etmek için oldukça uygun bir yöntemdir. Aynı zamanda eriyik halde ya da üretim aşamasında polimerlerin akış durumlarının değerlendirilmesinde ve malzemelerin karıştırılmasında da reoloji oldukça önem taşımaktadır (Çelebi, 2009).

Salınımlı bir reometre ölçümünde, numuneye bir sinusoidal kayma deformasyonu uygulanmakta ve ortaya çıkan gerilim tepkisi ölçülmektedir. Malzemenin davranışı salınım frekansı (ω) tarafından belirlenen kayma kuvvetinin zaman ile ilişkisine bağlıdır. Ölçümler için numune iki sıcak plaka arasına yerleştirilmektedir (Şekil 1.37). Polimer eriyiği ve kalınlık doğru bir şekilde ayarlandığında salınımlı bir kayma kuvveti zamana bağlı bir gerinim ile uygulanmaktadır (Weitz ve diğ., 2007).



Şekil 1.37. İki plaka arasına yerleştirilmiş bir numunenin reometredeki şematik gösterimi (Weitz ve diğ., 2007)

Bir polimer örneğinin viskoelastik davranışı iki temel fonksiyon ile belirlenmektedir: depo modülü (G') ve kayıp modülü (G''). Depo modülü ve kayıp modülü değerleri sırası ile katı-gibi veya sıvı (akışkan)-gibi davranışları karakterize etmektedir. Depo modülü, depolanan elastik enerjiyi, kayıp modülü ise deformasyonun bir döngüsünde dağılan enerjiyi temsil etmektedir (Seyidoğlu, 2010).

Sinusoidal gerinim deformasyonu ile elde edilen gerilme tepkisi eşitlik 1.11' de belirtilmiştir;

$$\sigma(t) = G'(\omega)\gamma_0 \sin(\omega t) + G''(\omega)\gamma_0 \cos(\omega t) \quad (1.11)$$

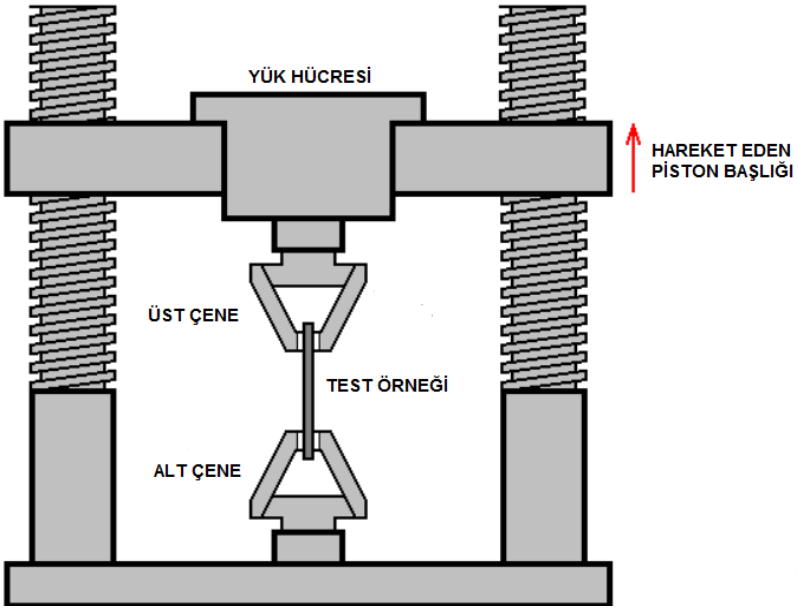
Burada, σ, gerilim, t, zaman, G', depo modülü, ω, frekans, γ_0, gerinim, G'', kayıp modülü değerlerini temsil etmektedir.

Genellikle bir dinamik salınımlı deneyinde, G' ve G'' değerleri frekansın fonksiyonu elde edilirler. Bu özellikler kullanılarak kompleks viskozite değeri 1.12 eşitliği kullanılarak elde edilmektedir (Seyidoğlu, 2010);

$$\eta^* = [(G'/\omega)^2 + (G''/\omega)^2]^{1/2} \quad (1.12)$$

1.8.2.7. Çekme testi

Çekme testi, herhangi bir malzemenin mekanik özelliklerinin mikro yapısı ya da morfolojisine bağlı olarak tespit edilen mekanik bir yöntemdir. Test, genellikle universal test cihazı adı ile bilinen cihazlar yardımı ile yapılmaktadır. Çekme cihazı, genellikle alt çenesi sabit, üst çenesi hareketli bir çene sisteminden oluşmaktadır. Çekme cihazına ait bir örnek Şekil 1.38' de gösterilmiştir.

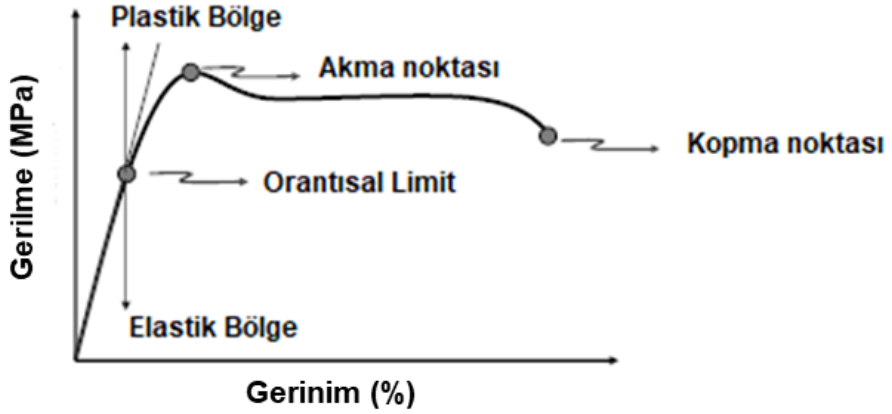


Şekil 1.38. Çekme cihazının şematik gösterimi (Kodal,2014)

Çekme testi numuneleri standartlara göre hazırlanan dog bone diğer ismi ile papyon numuneleri ile gerçekleştirilir. Dog bone numunesine sabit bir hızda deformasyon uygulanır ve bu deformasyonda meydana gelen gerilmedeki değişim ise yine deformasyona karşı ölçülmektedir. Testin bitiminde malzemelere ait elastik modül, kopma uzaması, kopma ve çekme dayanımı gibi değerleri elde edilir. Buna ilaveten, test sırasında gerilme ve uzama miktarının değişimlerinin bir grafiğe geçirilmesi ile malzemeye ait gerilme-gerinim eğrileri oluşturulur. Bu eğriler numune boyutlarından bağımsızdır. (ISO, 2012).

Gerilme-gerinim eğrilerinde eğri altındaki toplam alan malzemenin kırılması için gerekli enerji ile ilişkilidir. Ayrıca malzemeye ait tokluğun da bir ölçüsüdür. Malzeme küçük gerilimler altında elastikiyetini korumaktadır ve de oluşan şekil değişimleri geçicidir. Orantısal limit noktası, numunenin elastik özellik gösterdiği en yüksek noktadır. Orantısal limit noktasından sonra numune elastik bölgeden plastik bölgeye

geçmiştir. Plastik bölgede meydana gelen değişimler ise kalıcıdır. Örnek bir gerilme-gerinim eğrisi Şekil 1.39' da gösterilmiştir.



Şekil 1.39. Gerilme-Gerinim eğrisi (Baird, 2001)

Gerilme değeri bir birim alana uygulanan kuvvettir. Çekme kuvveti ise, numunenin teste başlamadan önceki kesit alanına bölünmesi ile elde edilmektedir ve denklem (1.13) de gösterilmektedir. Burada, σ, gerilmeyi (MPa), F, kuvveti (N) ve, A, test öncesi numunenin kesit alanın(mm^2) ı temsil etmektedir;

$$\sigma = \frac{F}{A} \tag{1.13}$$

Gerinim ise belirli bir müddet sonunda uzamada meydana gelen boy farkının başlangıç boyuna oranıdır. Denklem (1.14)' de gösterilmektedir. Burada, ε, gerinimi, L_0, başlangıç boyunu (mm), L ise uzama esnasında meydana gelen uzunluğu temsil etmektedir. Elde edilen değer yüz ile çarpıldığı takdirde ise yüzde uzama değeri elde edilir (Ebewele,2000).

$$\varepsilon = \left[\frac{L-L_0}{L_0}\right] = \frac{\Delta L}{L_0} \tag{1.14}$$

Gerilme-gerinim eğrisinde orantısal limit noktasına kadar olan bölgeki doğrunun eğimi yardımı ile elastisite modülü (E) değeri elde edilebilmektedir. Elastisite modülü malzemenin sertliğinin ifade edilmesinde kullanılmaktadır. Bu doğrunun altındaki alan ise numunenin kalıcı deformasyon öncesindeki ne ölçüde enerji absorplayabileceğini hesaplamaktadır. Elastisite modülü 1.15 denkleminde gösterilmiştir;

$$E = \frac{\text{Gerilme}}{\text{Gerinim}} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (1.15)$$

Eğrinin orantısal limit noktasından akma noktasına kadar olan bölümde viskoelastik deformasyon gözlenmektedir. Bu bölgede kalıcı deformasyon az miktarda olsa da meydana gelmektedir. Eğrideki akma noktasının x ekseninin kestiği nokta numunede kalıcı deformasyon oluşmadan uzadığı değeri, y eksenini kestiği nokta ise numunede kalıcı deformasyon oluşmadan taşıyabileceği yük miktarını göstermektedir. X eksenini kestiği nokta aynı zamanda akma noktasındaki uzama adını almaktadır.

Akma noktasının ardından belirli bir bölgede gerilim değerinde değişim gözlenmemekte ve gerinim değeri artmaktadır. Bu bölge soğuk akma olarak isimlendirilmektedir ve plastik malzemeler bu bölgeyi içeren bir gerilme gerinim eğrisi oluşturmaktadırlar. Bu bölgede, daha önceden iç içe geçmiş bir şekilde olan polimer zincirleri artık birbirlerinden ayrılırlar. Ayrılan polimer zincirleri birbirleri üzerinden kayarlar ve akmaya başlarlar. Bu şekilde viskoz deformasyon meydana gelir.

Akma noktası etrafında meydana gelen ve bir tepe noktası oluşturan durum boyun oluşumudur. Bu oluşum, yarı kristalin polimerlerde polimerin camsı geçiş sıcaklığının daha üzerinde, amorf polimerlerde polimerin camsı geçiş sıcaklığının altında gerçekleştirilen testlerde plastik akma öncesinde oluşmaktadır.

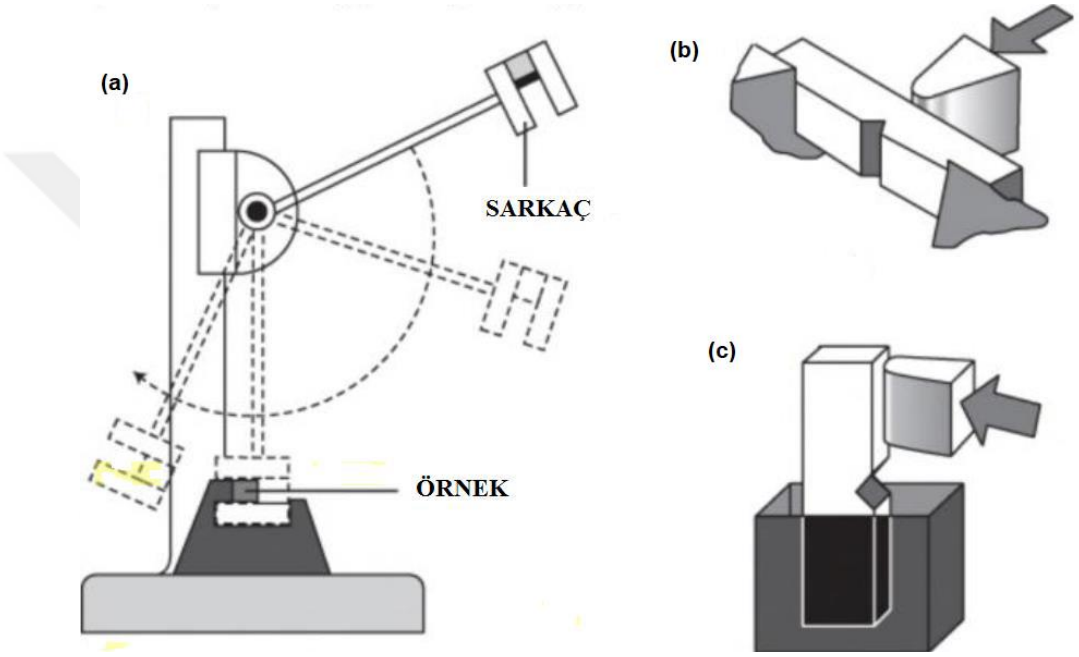
Numune uygulanan yük ile birlikte belirli bir noktada daha fazla uzayamadığı durumda kopmaktadır. Kopma noktası olarak adlandırılan bu noktanın x eksenini kestiği nokta kopma uzaması ve y eksenin kestiği nokta kopma gerilimi değerlerini vermektedir. Bu nokta, numunenin kopmadan taşıyabileceği en fazla yük miktarını belirtir. Gerilme-gerinim eğrisinin altında kalan alanın küçüklüğü malzemenin kırılganlığı ile ilişkilidir. Gerilme-gerinim eğrilerinin karakteristiği malzemeden malzemeye farklılık göstermektedir (Pişkin, 1987).

1.8.2.8. Darbe testi

Herhangi bir malzeme ani bir darbeye maruz bırakıldığında malzemenin gösterdiği direnç darbe testi ile belirlenebilmektedir. Farklı bir ifade ile tokluk, kırılma öncesinde bir numunenin absorplayabileceği enerji miktarıdır. Bir malzemenin performansı ve de servis ömrü darbe dayanımı ile ilişkilidir. Ayrıca, darbe dayanımı ürün güvenilirliğini

de etkilemektedir. Bu yüzden darbe dayanımı polimerik malzemeler için son derece önem taşımaktadır.

Numune geometrisi, darbe testinin hızı ve analizin yapıldığı sıcaklık gibi parametreler darbe dayanımı değerini etkilemektedir. Kırılma mekaniği, bir çatlağın ucuna kuvvet uygulanması ve bu kuvvetin ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Bu kuvvetin spesifik bir değeri aşması ile de çatlak büyümesi oluşmaktadır (Campo, 2008; Scheirs, 2000).



Şekil 1.40. Darbe testinin şematik gösterimi (a) Sarkacın hareketi ve örneğin pozisyonu (b) Charpy darbe testi, (c) Izod darbe testi (Halary ve diğ., 2008)

Darbe test cihazına ait şematik gösterim Şekil 1.40' da gösterilmektedir. Pratik olması sebebi ile Charpy darbe testi ve Izod darbe testi sıklıkla kullanılan darbe test metodlarıdır. Metodlardaki temel prensip aynıdır ve belirli ağırlığa sahip hareketli bir sarkaç standartlara uygun elde edilmiş polimer numunelerine çarpmaktadır (Şekil 1.40(a)). Izod ve Charpy test metodlarında numunelerin konumlandırılmaları faklıdır. Charpy darbe testinde numune iki ucundan da sıkıştırılmış halde ve yatay bir şekilde konumlandırılır (Şekil 1.40(b)). Izod testinde ise numunenin bir ucu cihaza sıkıştırılır ve diğer uç boşta kalır ve dikey bir şekilde konumlandırılır (Şekil 1.40(c)). Gerek Charpy gerekse de Izod darbe testlerinde numuneler çentikli veya çentiksiz bir şekilde analiz edilebilmektedir. İki test birbiri ile kıyaslandığında Izod darbe testi Charpy' ye göre numunenin tek ucu boşta kaldığından daha kırılgan yapı göstermektedir.

Darbe testi sırasında sarkaç yaklaşık 3 m/s bir hıza sahiptir. Numunenin absorpladığı enerji (E_{ab}) vasıtası ile belirlenen toplam kırılma enerjisi hareketli sarkacın test öncesinde ve sonrasında yükseklik farkı (potansiyel enerjisi farkı) ile hesaplanmaktadır (Halary ve diğ., 2008).

Darbe dayanımı, Charpy testi için R_{CH} (kJ/m^2) (1.16) eşitliği ile hesaplanmaktadır;.

$$R_{CH}=\frac{E_{ab}}{w(B-a)} \tag{1.16}$$

Eşitlikte örnek genişliği, w, örnek kalınlığı, B, ve çentik derinliği ise, a, ile gösterilmektedir.

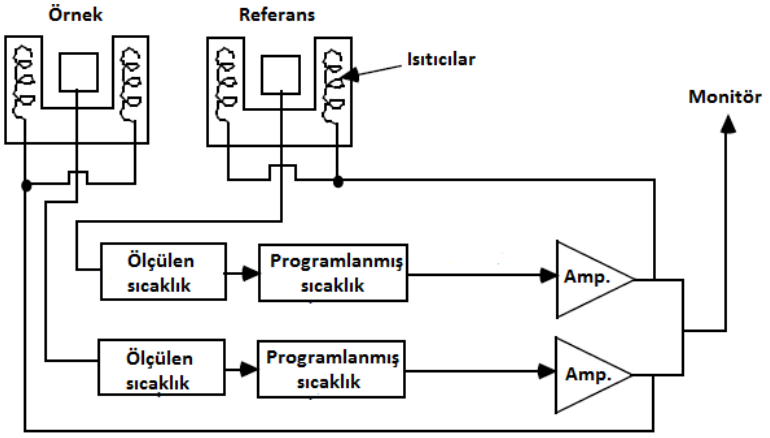
Darbe dayanımı, Izod testi için R_{IZ} (J/m) (1.17) eşitliği ile hesaplanmaktadır;

$$R_{IZ}=\frac{E_{ab}}{w(B-a)} \tag{1.17}$$

Eşitlikte örnek genişliği, w, örnek kalınlığı, B, ve çentik derinliği ise, a, ile gösterilmektedir (Halary ve diğ., 2008).

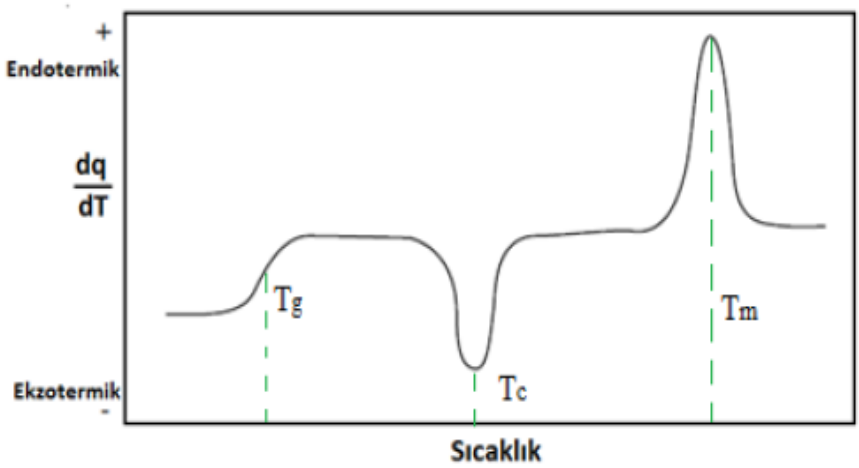
1.8.2.9. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) hem referansın hem de numunenin ısı akılarının arasındaki farkı sıcaklığa karşı değişimini inceleyen ısıl yöntemdir. Sıcaklığın değişimi kontrollü bir program uygulanması ile sağlanmaktadır. DSC' de sıcaklık hem örnek için hem de referans için aynı tutulmaktadır. Bu yöntemin uygulanması sayesinde elde edilen termogramdaki ısıl geçişlerdeki camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristallenme sıcaklığı (T_{cc}), entalpi değişimleri (ΔH), erime sıcaklığı (T_m), çapraz bağlanma sıcaklığı ve ısıl bağlanma sıcaklığı gibi değerler elde edilebilir (Chartoff, 2005).



Şekil 1.41. DSC' nin çalışma şeması

DSC' nin çalışmasına ait şematik gösterim Şekil 1.41' de gösterilmiştir. Cihazda hem referans için hem de örnek için iki hazne bulunmaktadır. Referans için olan hazneye boş bir kap (polimer örnekleri için alüminyum kap), örnek için olan hazneye ise örneğin içerisinde bulunduğu kap yerleştirilir. Sonrasında eş zamanlı olarak her iki hazne ulaşılmak istenen sıcaklık için ısıtılır ya da soğutulur. Referans ile örnek arasında bir sıcaklık farkı ortaya çıkmaktadır ve oluşan sıcaklık farkı örnek haznesinin ısıtıcısına uygulanan elektrik akımının arttırılması ile giderilir. Test süresince referans ve örnek sıcaklıklarının birinin diğerinden yüksek olması durumuna bağlı olarak pozitif veya negatif sinyal elde edilir. Örneğin referanstan daha yüksek sıcaklığa sahip olduğunda pozitif (endotermik), aksi durumda ise negatif (egzotermik) sinyal elde edilir (Nairn, 2003) Şekil 1.42' de bir DSC termogramına ait ısıl geçişler belirtilmiştir.



Şekil 1.42. Bir DSC termogramına ait ısıl geçişler (Nairn, 2003)

1.8.2.10. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Termal gravimetrik analiz bir malzemenin kontrollü bir şekilde ısıtılması, bu ısınma süresince meydana gelen ağırlık değişimlerinin sıcaklık ile bağlantılı bir şekilde ölçüldüğü ve değerlendirildiği bir tekniktir (Xanthos ve Todd, 2005). TGA' da numunenin ağırlık kaybı iki şekilde ölçülebilir. Bunlar: sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaybı (sıcaklık/zaman) ve zamanın bir fonksiyonu olarak sabit bir sıcaklıkta ağırlık kaybı (izotermal). (Wunderlich, 2005). Bu metod ile genellikle, polimerlerin ısıl kararlılıkları değerlendirilir, numunenin kompozisyonlar belirlenir, nem ve uçucu madde miktarı belirlenebilir ve bozunma modellerinden polimerler tanımlanmaktadır (Nairn, 2003).



Şekil 1.43. TGA' nın fırın bölümü (URL-5)

Analizi gerçekleştirilecek numune öncelikli olarak dengeye gelmiş bir terazi içine yerleştirilir (Şekil 1.43). Ardından teraziyi tamamen çevreleyen fırın kapatılır. Bilgisayar sisteminde bulunan bir program yardımı ile kontrollü bir şekilde fırın ısıtılır. Hem sıcaklığın yükselişi hem de ağırlığın değişimi ölçülmektedir ve elde edilen her bir veri program içerisine kaydedilir (Nairn, 2003). TGA' ya ait fırın bölümü Şekil 1.42' de görülmektedir.

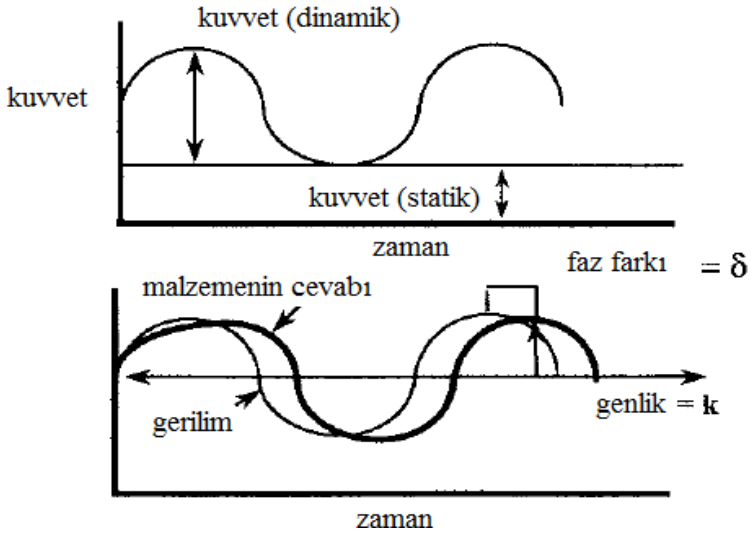
Analiz bittikten sonra verilerin kaydedildiği bir TGA termogramı elde edilmektedir. Termogramda sıcaklığa bağlı olarak ısıl bozunma hızları ile ilgili kantitatif veriler elde edilmesine ve de ısıl kararlılıklarının değerlendirilmesine olanak sağlar (Nairn, 2003).

1.8.2.11. Dinamik mekanik analiz (DMA)

Dinamik mekanik analiz (DMA) yönteminde örneğin üzerine bir gerilim döngüsü uygulanmaktadır. DMA' da analiz edilecek örneğe sıcaklık, gerilim ve frekans etki olarak uygulanabilir ve bu etkilere örneğin verdiği tepkiler ölçülmektedir. Bu yöntemde moleküllerin hareketlerine bağlı olarak elde edilen hal değişimleri belirlenir. Viskoelastik karakterdeki malzemelerin sıcaklık, zaman ve frekansa bağlı olarak mekanik özellikleri tespit edilebilmektedir (Menrad, 1999).

Herhangi bir malzemenin üzerine bir yük uygulandığı takdirde malzemede bir deformasyon meydana gelmektedir. Şayet malzeme ideal elastik karakterde ise, üzerindeki yük kaldırıldığı takdirde oluşan deformasyon kaybolur. Bu durum elastik deformasyon adını alır. Elastik deformasyon ile uygulanan yük doğru orantılıdır. Polimerlerde, meydana gelen deformasyon doğrusal bir şekilde değişmemektedir çünkü deformasyon yük uygulandığı zaman gecikmeli bir şekilde gerçekleşmektedir. Elastik davranışın tam tersi ise viskoz davranış adını almaktadır (Menrad, 1999).

DMA malzemedeki viskoelastik davranışı ölçmek amacı ile başvurulan tekniklerden biridir. Analiz esnasında belirli bir geometrik formda bulunan örneğe sinüsoidal deformasyon uygulanmaktadır. Örneğe ya gerilim kontrollü ya da gerinim kontrollü bir analiz uygulanır. Değeri bilinen bir gerilimde, örnek belirli bir miktarda gerinim gösterir. DMA' da bu durum sinusoidal olarak uygulanmaktadır. Örneğin sergileyeceği deformasyon miktarı ise yapının rijitliği ile ilişkilidir. Şekil 1.44 uygulanan kuvvetin zaman göre değişimini göstermektedir.

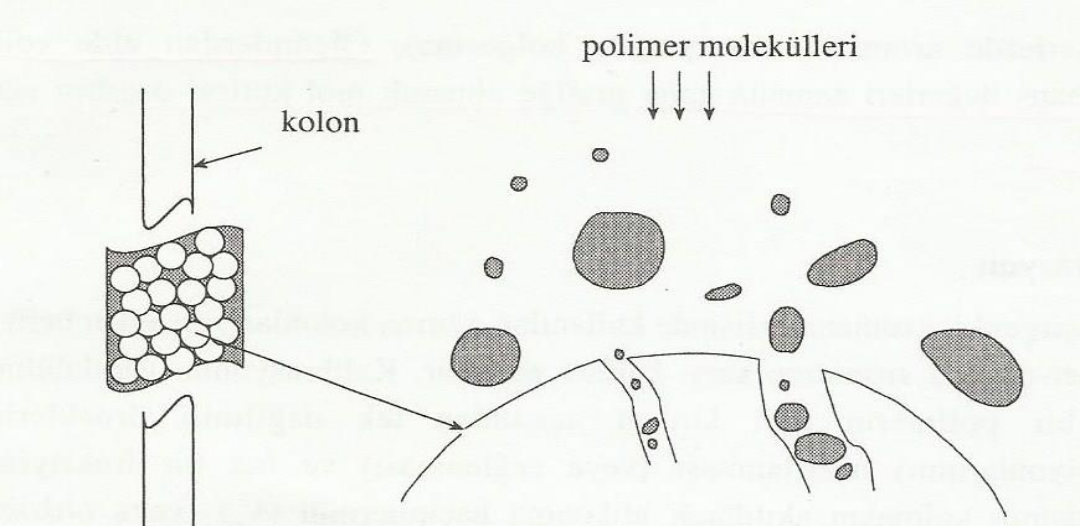


Şekil 1.44. DMA' da uygulanan kuvvetin zamana göre değişimi (Menrad, 1999)

DMA viskoelastikliği modül ve kayıp faktörü verilerini takip ederek ölçmektedir. Analizde ölçümler, sinusoidal kuvvetler altında elde edilmektedir. Bu sebeple modül değeri iki bileşen içermektedir. Sinusoidal kuvvet ile eş fazda bulunan modül bileşeni depo modülü, farklı fazda bulunan modül bileşeni ile kayıp modülü olarak adlandırılır. Malzemenin elastik davranışını depo modülü, viskoz davranışını ise kayıp modülü temsil etmektedir. Kayıp faktör ise, malzemenin kayıp modül değerinin depo modül değerine oranlanması ile elde edilir (Menrad, 1999).

1.8.2.12. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

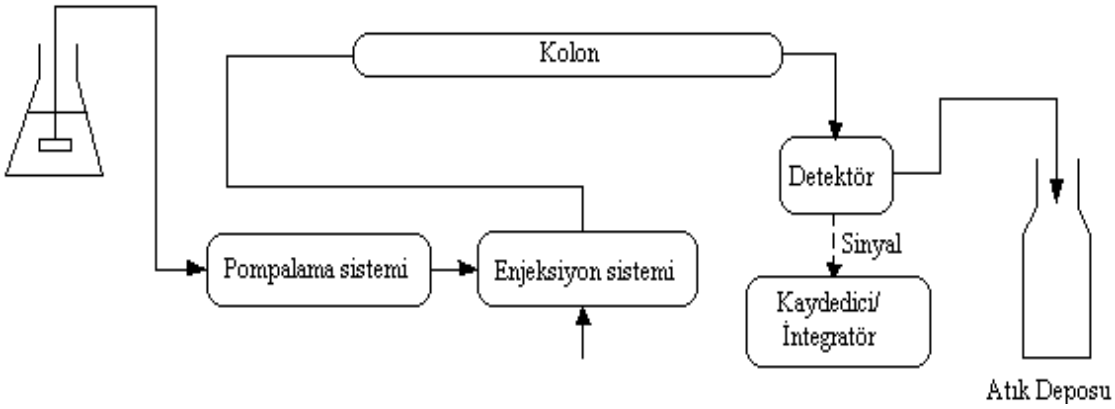
Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), polimerlerin molekül ağırlıklarını ve molekül ağırlığı dağılımlarını belirlemede kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. GPC temelde molekül büyüklüklerine göre polimerleri belirli kısımlara ayırmak için kullanılan bir tekniktir. GPC en basit anlamda bir ayırma kolonundan oluşmaktadır ve de polimer çözeltilerinin bu kolondan geçirilmesi sağlanır. Ayırma kolonu küçük gözeneklere sahip kürecikler ile doldurulmuştur. Bu gözenekler belirli büyüklüğün altındaki molekülleri kendi içlerine alabilecek büyüklüktedir. Dolayısı ile polimer çözeltisindeki kısa polimer zincirleri gözenekler içerisine girer iken büyük polimer zincirleri küreciklere girmeden kolondan ayrılmaktadır (Saçak,2004) (Şekil 1.45).



Şekil 1.45. Polimerlerin kolon içerisinden geçişinin şematik gösterimi (Saçak, 2004)

GPC en basit anlamda bir hareketli faz sisteminin pompalama yardımı ile sisteme beslendiği ve polimer çözeltisinin sisteme enjekte edilmesi sayesinde polimer çözeltisi bir ayırma kolonuna taşınır. Polimer çözeltisi molekül ağırlığı büyüklüklerine göre kolondan ayrılır. Ayrılan polimerlerin sinyalleri bir dedektörden geçerek bilgisayar

programı yardımı ile kaydedilir. Analiz sonrasında hareketli faz ve polimer çözeltileri bir atık deposunda toplanır (Saçak, 2004) (Şekil 1.46).

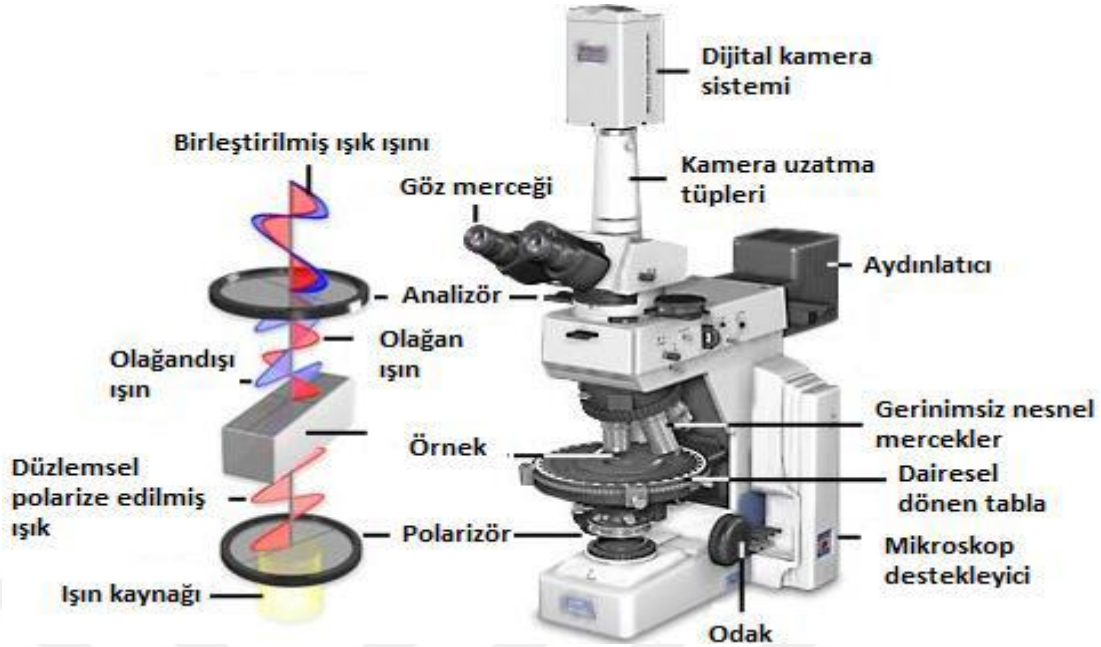


Şekil 1.46. GPC sisteminin şematik gösterimi

Kullanılan detektöre bağlı olarak bilinen standartlarda hazırlanan standart çözeltiler ile elde edilen kalibrasyon grafiği yardımı ile ya da kalibrasyon grafiğine ihtiyaç duymadan molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı elde edilebilir. Molekül ağırlıkları polimerin ya kolonda alıkonma süresi ya da alıkonma hacmine bağlı bir şekilde tespit edilmektedir (Saçak, 2004).

1.8.2.13. Polarize optik mikroskop (POM)

Polarize optik mikroskop (POM), flüoresans, faz kontrast, ayrımsal girişim kontrast gibi metotlar ile mukayese edildiğinde numuneye ait resmin kalitesini oldukça iyileştiren ve de kontrast arttırıcı bir yöntemdir. Anizotropik yapıda bulunan numunelerin gerek nitel gerekse de nicel olarak çalışılabilmesi adına tasarımı yapılmıştır. Ayrıca POM, oldukça yüksek hassasiyet derecesinde analiz gerçekleştirebilen bir ışık mikroskobudur. POM cihazının iki temel kısmı bulunmaktadır. Bunlar; polarizör ve analizördür. Polarizör, konum olarak ışığın numuneye varmadan önceki kısmına ve ışığın yolunda bulunan bir yere konumlandırılmıştır (Şekil 1.47). Analizör ikinci bir polarizör görevi görmektedir. Analizör, gözlem tüpleri ve nesnel mercek açıklığı veya kamera portunun arasında bulunan optik yollarda konumlandırılmıştır. Çift kırılmalı örnekle düzlemsel polarize edilmiş ışığın etkileşimi neticesinde görüntü kontrastının elde edilmesi sağlanmaktadır (Kodal,2014).



Şekil 1.47. POM cihaz kısımları (Kodal, 2014)

POM cihazında iki dalga bileşeni mevcuttur. Bu bileşenler olağan ve olağandışı olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca bu dalga bileşenleri POM' da karşılıklı ve de dik şekilde bulunan düzlemlerde polarize olmaktadır. Her iki bileşenin hızları birbirlerinden farklıdır. Ayrıca, yayılma yönleri de değişiklik göstermektedir. Bileşenler örnekten ayrıldığında faz dışı olurlar fakat analizörden geçtikleri esnada ise tekrar birleşmektedirler (Kodal, 2014)

2. LİTERATÜR TARAMASI

Literatür taraması bölümünde tez konusu ile ilgili güncel bilimsel çalışmalar araştırılmıştır, önemli çalışmalar ele alınmıştır. Elde edilen çalışmalar PLA/TPU, PLA/PBAT karışımları ve POSS içeren polimer karışımları şeklinde 3 bölüme ayrılmıştır. PLA/TPU ve PLA/PBAT karışımlarında öncelikli olarak TPU ve PBAT' nin PLA' ya etkisinin incelendiği makaleler özetlenmiştir. Sonrasında ise karışımlara farklı türdeki uyumlaştırıcıların ve dolguların etkilerinin incelendiği çalışmalardan bahsedilmiştir. Diğer yandan, farklı polimer karışımlarında POSS' un uyumlaştırıcı olarak kullanıldığı araştırmalar özetlenmiş olup tez çalışmasının literatüre sağlayacağı katkı anlatılmıştır.

2.1. PLA/TPU Karışımlarına Ait Literatür Özeti

2011 yılında Han ve Huang gerçekleştirdikleri çalışmada PLA/TPU karışımlarının özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarında PLA/TPU karışımlarını eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlamış olup karışımlara çekme testi ve Izod darbe testleri uygulamışlar aynı zamanda da morfoloji analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Mekanik testler neticesinde ise TPU ilavesinin PLA' nın tokluğunu arttırdığı sonucuna ulaşmışlardır. Morfoloji analizleri sonucunda TPU' nun küresel bir şekilde PLA içerisinde homojen olarak dağıldığını gözlemlemiş olup TPU oranının artışı ile TPU' nun parçacık boyutunun arttını tespit etmişlerdir (Han ve Huang, 2011). Yine 2011 yılında Feng ve Ye' nin yaptıkları bir çalışmada PLA/TPU' nun farklı bileşimlerde karışımları hazırlanarak özellikleri incelenmiştir. Çekme testine bağlı olarak test sırasındaki deformasyon sırasında meydana gelen boyun oluşumundan yola çıkarak TPU ilavesinin PLA bazlı karışımının kırılgan yapıdan sünek yapıya geçiş yaptığı sonucuna varmışlarıdır. Morfoloji analizi neticesinde TPU' nın PLA içerisinde homojen olarak ikincil faz olarak dağılmasına rağmen PLA ile TPU moleküller arasındaki hidrojen bağı sebebiyle kısmi bir uyumluluktan bahsedilmiştir (Feng ve Ye, 2011). Li ve Shimuzi 2007 yılında yayınladıkları çalışmalarında PLA ve poli(eter)üretan dan oluşan karışımlar hazırlayarak karışımların tokluklarını incelemişlerdir. Mekanik testler neticesinde elde ettikleri % uzama ve darbe dayanımındaki artışlara bağlı olarak TPU' nun PLA' yı toklaştırdıkları sonucuna ulaşmışlar. Ayrıca, karışımların dinamik mekanik analizleri (DMA) neticelerinde PLA ve TPU fazlarına ait camsı geçiş sıcaklığı (T_g)

değerlerinin birbirine yaklaşması neticesinde bu iki polimerin kısmen uyumlu olduğu sonucu çıkartılmıştır (Li ve Shimizu, 2007). PLA/TPU karışımlarının kısmen uyumlu olduğunu gösteren bir diğer çalışma ise Hong ve diğerlerinin 2011 yılında yayınladıkları çalışmada da mevcuttur. Aynı şekilde farklı oranlardaki PLA/TPU karışımlarındaki PLA ve TPU fazına ait T_g değerlerinin birbirine kayması sonucunda bileşenlerin kısmen uyumlu olduğu gözlenmiştir (Hong ve diğ.,2011). Olieai ve arkadaşları alifatik ester temelli TPU ile farklı bileşimlerde PLA/TPU karışımları hazırlamış ve mekanik testler neticesinde elde edilen % uzama ve Charpy darbe dayanımı sonuçlarına göre TPU oranının artışına bağlı olarak tokluğun arttığını gözlemlemişlerdir (Olieai ve diğ., 2016a).

PLA/TPU' nun uyumlaştırılması üzerine de bazı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Doğan ve arkadaşlarının 2014 yılında yayınlanan çalışmasında PLA/TPU' nun 1-4 fenilen diizosiyanat (PDI) varlığında uyumlaştırılması üzerine bilgi vermektedir. Çalışmada farklı sertliklerde farklı bileşimlerde PLA/TPU karışımlarına farklı oranlarda PDI ilave edilmiştir. Tüm karışımlar eriyik harmanlama yöntemine göre elde edilmiş olup enjeksiyonla kalıplanmıştır. Morfolojik, mekanik, termal ve termomekanik analizleri gerçekleştirilmiştir. PDI varlığında PLA TPU karışımındaki TPU damlacıklarının boyutlarının küçülmesi, mekanik özelliklerin iyileşmesi, PLA ve TPU fazının camsı geçiş sıcaklığının hem termal hem de termomekanik özellikler neticesinde birbirlerine yaklaşması PDI varlığında PLA/TPU karışımının uyumlaştığını göstermiştir (Doğan ve diğ., 2014). Lai ve arkadaşları 2015 yılında PLA/TPU karışımlarının 3-aminopropil trietoksisilanun (APTES) farklı yükleme oranlarında uyumlaştırılmasını incelemişlerdir. Karışımların morfolojik, termal, mekanik, reolojik analizleri gerçekleştirilmiş olup APTES' in düşük yükleme oranlarında PLA ile TPU' nun uyumlaştırılmasını geliştirdiği sonucuna ulaşmışlardır (Lai ve diğ., 2015). 2015 yılında Kaynak ve Meyva PLA/TPU karışımına maleik anhidrit (MA) ilave ederek uyumlaştırmayı ve karışımın diğer özelliklerini incelemişlerdir. PLA-TPU-MA arasında gerçekleşen reaksiyonların uyumlaştırmayı geliştirdiği buna bağlı olarak morfoloji analizi neticesinde dağılan faz olan TPU' nun damla boyutunun küçüldüğünü bulmuşlardır. Aynı zamanda uyumlaştırıcı varlığında PLA/TPU' nun Charpy darbe tokluğunun ve kırılma tokluğunun arttığı sonucuna varmışlardır (Kaynak ve Meyva, 2015).

PLA/TPU' ya dolgu ilavesi ile elde edilen karışımlar üzerine gerçekleştirilen çalışmalar literatürde mevcuttur. 2012' de Xiu ve arkadaşları Poli(L-laktid)/Poli(eter)üretan karışımlarına TiO_2 ilave ederek seçimli lokalizasyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri karışımların mekanik testlerini ve morfolojik analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Seçimli lokalizasyon çalışmalarına göre TiO_2 ara yüzeye konumlanmış olup morfoloji sonuçları ile bu desteklenmiştir. Aynı zamanda TiO_2 varlığında ara yüzey yapışmasının gelişmesi sonucunda Izod darbe dayanımının da geliştiğini göstermişlerdir (Xiu ve diğ., 2012). Shi ve arkadaşlarının 2013 yılında yayınlanan çalışmasında PLLA/TPU karışımlarına karbon nanotüp ilave ederek seçimli lokalizasyona bağlı özelliklerin değişimlerini incelemişlerdir. Karbon nanotüplerin TPU' ya konumlandığını morfolojik yapının deniz ada morfolojisinden yapını değiştiğini ve PLA/TPU' nun tokluğunun karbon nanotüp ile arttığını gözlemlemişlerdir (Shi ve diğ., 2013). Yine Xiu ve arkadaşlarının 2014 yılında PLA/Poli-eter-üretan karışımlarına hidrofilik silika ilave ederek seçimli lokalizasyon çalışmalarını gerçekleştirmiş ve buna bağlı olarak karışımların özelliklerini incelemişlerdir. Silika ilavesinin karışımın morfolojisinin değiştirdiği ve darbe tokluğunu arttırdığını gözlemlemişlerdir (Xiu ve diğ., 2014). Buna çok benzer bir çalışma da Yu ve Huang tarafından 2015 yılında yayınlanmış olup hidrofilik silika yerine hidrofobik silika kullanılmış olup benzer sonuçlar elde edilmiştir (Yu ve Huang, 2015) Oliaei ve arkadaşlarının 2016 yılında yayınlanan bir diğer çalışmasında ise PLA/TPU' ya halloysit nanoparçacıklarının (HNT) etkisi incelenmiştir. Seçimli lokalizasyon çalışmaları, morfoloji analizi, mekanik, termal, reolojik analizleri gerçekleştirilmiştir. HNT' lerin termodinamik açıdan PLA fazına gitme eğiliminde olsa da morfolojik analizler sonucunda hem PLA hem de PLA/TPU ara fazında konumlandığı gözlenmiştir. Bu durum PLA/TPU karışımlarının mekanik özelliklerini düşük HNT yükleme oranlarında arttırmıştır (Oliaei ve Kaffashi, 2016).

2.2. PLA/PBAT Karışımlarına Ait Literatür Özeti

Jiang ve arkadaşlarının 2006 yılında yayınlanan çalışmalarında PLA ve PBAT den PLA/PBAT karışımları elde edilmiştir. PLA bileşeninin kristalizasyonu, karışımın faz morfolojisi ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Morfolojik analiz sonuçlarına göre karışım birbirine karışmayan, iki fazlı sistem özellikleri sergilemiştir. Kristalizasyon sonuçlarına göre ise PBAT' nın PLA' nın kristallenme hızını arttırmıştır. PBAT ilavesi ile PLA' nın tokluğu artmaktadır (Jiang ve diğ., 2006).

Aynı şekilde, 2011 yılında Farsetti ve arkadaşları PLA' ya farklı oranlarda PBAT ilave edilerek karışımlar eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmıştır. Karışımların mekanik, termal ve morfoloji analizleri gerçekleştirilmiştir. PBAT' nın ilavesinin PLA' nın tokluğunu arttırmış olup iki fazlı ve morfolojik analizleri neticesinde karışım iki fazlı deniz- ada morfolojisi sergilemektedir. Karışımlar termal analiz sonuçları ve morfolojik analizleri neticesinde birbirine karışamaz nitelikte özellikler göstermiştir (Farsetti ve diğ., 2011). Signori ve arkadaşlarının 2009 yılında yayınlanan çalışmasında yüksek işleme sıcaklığının PLA/PBAT karışımın molekül ağırlığı dağılımına, morfolojisine, termo-mekanik özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Karışımların analizleri sonucunda PLA' nın yüksek bozunma koşulları altında moleküller arası zincir reaksiyonlarının gerçekleştiği ve buna bağlı olarak PLA/PBAT kopolimerlerinin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Mekanik testler ve morfolojik analiz neticesinde artan kopolimer miktarlarının daha iyi bir faz dağılımına ve sünekliğin artışına neden olduğunu tespit etmişlerdir. Diğer yandan, PLA' nın daha az kopolimer oluşturmasına neden olan daha az bozunma durumunda PBAT' nin PLA matrisi içinde daha kötü dağılmasına ve dolayısıyla yüksek modüllü malzemeler oluşmasına neden olduğunu gözlemlemişlerdir (Signori ve diğ., 2009). Zhao ve arkadaşları 2010 yılında PLA 'nın PBAT ile karışımlarının yanında poli(bütilen adipat) (PBA)ve poli(bütilen süksinat)(PBS) ile eriyik harmanlama koşullarında karışımlarını elde etmiş olup karışımları karakterize etmişlerdir. PBAT, PBA ve PBS' in düşük miktardaki (%5-20) PLA' lı karışımlarda PLA içerisinde homojen olarak dağıldığını ve tüm karışımların PLA' dan daha yüksek %uzama değerlerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analiz sonuçlarına göre izotermal ve izotermal olmayan kristalizasyon durumu incelendiğinde az miktardaki PBAT varlığında PLA' nın kristallenebilme yeteneğinin geliştiği vurgulanmıştır (Zhao ve diğ., 2010). 2013 yılında yayınlanan Chiu ve arkadaşlarının çalışmasında PLA/PBAT karışımlarının ısı muamelesinin morfolojk ve mekanik özelliklerindeki değişimlerini incelemişlerdir. DSC analizleri sonuçlarına bağlı olarak birbirine karışamayan nitelikte iki fazlı bir karışım olduğu gözlenmiştir. Diğer yandan, farklı bileşimlerde hazırlanan PLA/PBAT içerisinde 30/70 oranındaki karışımın deniz-ada morfolojiye sahip olduğundan en iyi çekme ve darbe dayanımına ulaştığı tespit edilmiştir. Isı uygulaması ile PLA/PBAT karışımlarının modüllerinin kristalizasyon derecesinin yüksekliğinden dolayı arttığı, çekme ve darbe dayanımlarını azaldığı bulunmuştur. Bu etkinin en az 30/70 PLA/PBAT karışımında gözlendiği sonucuna ulaşılmıştır (Chiu ve diğ., 2013).

PLA/PBAT karışımlarına uyumlaştırıcıların etkileri literatürde incelenmiştir. 2009 yılında Zhang ve arkadaşları glisidil metakrilat (GMA) varlığında PLA/PBAT karışımlarını eriyik harmanlama yöntemi le hazırlamış olup karışımların mekanik özelliklerini, faz morfolojilerini, termal özelliklerini ve eriyik reolojik davranışlarını incelemişlerdir. GMA' nın %2 ve %5 oranlarında çekme tokluğunun PLA/PBAT karışımına göre büyük bir ölçüde arttığı, GMA' nın %1 oranında ise darbe tokluğunun geliştiği gözlenmiştir. GMA' nın %1' den daha yüksek oranlarda darbe tokluğu açısından doygunluğa ulaşıldığı tespit edilmiştir. Morfoloji analizleri karışımın toklaştırılmasında karışabilirliğin etkisini daha iyi göstermektedir. Termal analiz sonuçları reaktif ajan varlığında da iki fazlı sistemin varlığını fakat PLA ile PBAT' nin ara yüzey yapışmasının arttığını vurgulamaktadır. Reolojik sonuçlar GMA' ın karışımın depo modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite değerlerinin hemen hemen tüm frekans aralığında arttığını göstermiştir. Ayrıca GMA varlığında kayma-incelmesi eğiliminin azalışı işleme esnasındaki eriyik kararlılığın geliştiğini göstermiştir (Zhang ve diğ., 2009). Kumar ve arkadaşlarının 2010 yılında yayınlanan çalışmasında Zhang' ların çalışmasındaki gibi reaktif uyumlaştırıcı olarak GMA kullanılmıştır. Kumar' ların çalışmasında aynı zamanda nano-dolgu olarak Cloisite 20A (C20A) da ilave edilerek özellikler incelenmiştir. Mekanik çalışmalar neticesinde PLA' nın darbe dayanımında ve çekme modülünde PBAT atışı ile artış olduğunu göstermiştir. Optimum darbe dayanımı PLA/PBAT oranının 75/25 olduğu durum olarak belirlenmiştir. Buna ilaveten, C20A' nın %5 oranında ilavesinde darbe dayanımında artış gözlenmiştir. Morfolojik sonuçlar PLA ile PBAT' nin ara yüzey yapışmasının GMA ve C20A varlığında geliştiğini vurgulamıştır. PLA' ya kıyasla termal özellikler gelişmiş ve termo-mekanik sonuçlara göre GMA ve C20' nin PLA ile PBAT' yi oldukça etkilediği gözlenmiştir (Kumar ve diğ., 2010).

PLA ile PBAT' nin uyumlaştırılmasında kullanılan uyumlaştırıcılardan diğeri epoksi fonksiyonel gruba sahip stiren akrilik kopolimer (ticari ismi ile Joncryl)dir. Al-Itry ve arkadaşları 2012 de yayınlan çalışmalarında PLA ve PBAT' nin işleme koşullarındaki termal bozunma koşullarını ve mekanizmasını netleştirmeyi hedeflemişlerdir. Bu amaçla ilk olarak termal analiz ve molekül ağırlığı ölçümleri gerçekleştirmişlerdir. Saf PLA ve PBAT' nin işleme koşullarında molekül ağırlığı, mekanik ve reolojik özelliklerinin azalması neticesinde bozunduklarını gözlemlemişlerdir. İkinci olarak dokuz adet GMA fonksiyonel gruba sahip Joncryl varlığında reaktif ekstrüzyon yöntemi ile farklı bileşimlerde Joncryl ilave ederek karışımlar hazırlamışlardır. Joncryl' in karışımın termal kararlılığını, molekül ağırlığını arttırdığı tespit edilmiştir. Reolojik

analizler sonucunda Joncryl varlığında karışımların daha yüksek viskozite ve depo modülü değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda reaktif uyumlaştırma geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve morfoloji analizleri ve mekanik özellikleri ile incelenmiştir. Sonuçlara göre ise faz dağılımlarının ve kopmada uzama değerlerinin geliştiği vurgulanmıştır (Al-Itry ve diğ., 2012). Aynı grubun 2014' te yayınlanan çalışmalarında Joncryl ile uyumlaştırılmış PLA/PBAT karışımlarının reolojik, morfolojik ve aya yüzey özellikleri incelenmiştir. Burada Joncryl varlığında PLA/PBAT arayüzey gerilimin azaldığı gevşeme süresinin uzadığı ve mekanik özelliklerin geliştiği vurgulanmıştır (Al-Itry ve diğ., 2014). Zhang ve arkadaşlarının 2013 yılında yayınlanan çalışmasında Joncryl' in PLA/PBAT karışımlarına etkisini incelenmiştir. Karışımların mekanik özellikleri, faz morfolojileri, termal özellikleri, eriyik özellikleri ve eriyik reolojik davranışları belirlenmiştir. Termal ekstrüzyon süresince Joncryl' in PLA matrisi içerisinde bir zincir uzatıcı görevi gördüğü fakat PBAT ile reaksiyon verdiğine dair net bir kanıt bulunamamıştır. PLA temelli karışımların tokluklarında en fazla iyileşme PBAT' nın en az %15 Joncryl' in en fazla %0.5 oranında bulunduğu durumda sağlanmıştır. SEM mikrografileri ve depo modülü grafiklerinin sonlanma bölgesinin eğiminin azalması iki fazın ara yüzeyinin yapışmasının geliştiğini göstermekte iken Joncryl' li karışımlar termal analizlere göre iki fazlıdır. Reolojik sonuçlar Joncryl ilavesinin depo, kayıp modülleri ve kompleks viskozite değerlerini hemen hemen tüm frekans boyunca arttırdığını göstermektedir. Buna bağlı olarak karışımın eriyik dayanımı ve eriyik elastikliğinin Joncryl varlığında geliştirdiği sonucuna ulaşılmıştır (Zhang ve diğ., 2013). Dong ve arkadaşları da Joncryl varlığında PLA/PBAT karışımlarını incelemiş olup karışımın mekanik özelliklerin geliştiğini gözlemlemişlerdir. Aynıı zamanda DSC analizleri neticesinde uyumlaştırılmış karışımlarda PLA' nın soğuk kristallenmesinin PBAT damlalarının heterojen çekirdeklenme etkisi göstererek arttırdığı sonucuna ulaşmışlardır (Dong ve diğ., 2013).

Bir diğer çalışmada Lin ve arkadaşları PLA/PBAT karışımlarının uyumlaştırılmasında tetrabütil titanat (TBT) ile transesterifikasyon yöntemi ile uyumlaştırmayı incelemişlerdir. TBT' nin farklı konsantrasyonlarındaki PLA/PBAT/TBT karışımlarını eriyik ekstrüzyon yöntemi ile hazırlamışlardır. Mekanik, dinamik-mekanik ve morfolojik analizleri gerçekleştirilmiştir. Tüm mekanik analiz sonuçları (çekme dayanımı, kopmada uzama, tokluk) PLA/PBAT karışımının TBT varlığında belirgin bir şekilde iyileştiği gözlenmiştir. SEM mikrografileri PLA ile PBAT arasındaki etkileşimin

transesterifikasyon vasıtası ile kuvvetli olduğunu ve uyumluluğu göstermektedir (Lin ve diğ., 2012).

PLA/PBAT' ye dolgu ilavesi ile elde edilen karışımlar üzerine gerçekleştirilen çalışmalar literatürde mevcuttur. Ko ve arkadaşları PLA/PBAT karışımlarına çok duvarlı karbon nanotüp ilave ederek karışıma etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla morfolojik, termal, reolojik özellikleri belirlenmiş olup MWCNT' nin hangi faza daha fazla uyumlu olduğu incelenmiştir. PLA/PBAT karışımının karışamaz nitelikte olduğu ve MWCNT' nin PBAT-MWCNT ara yüzey geriliminden dolayı PBAT fazı ile daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir. PLA/PBAT/MWCNT kompozitlerinin termal özelliklerinin PBAT bileşiminin artması ile arttığı gözlenmiştir. Reolojik özellikler hem kayma hem de kompleks viskozitelerin MWCNT' lerin seçimli olarak dağılan fazda bulunmasından dolayı tek kayma incelmesi davranışı gösterdiğini belirtmektedir (Ko ve diğ., 2009). Shahlari ve Lee 2012 yılında yayınlanan çalışmasında PLA/PBAT' ye organik olarak modifiye edilmiş silikat tabakaları, (montmorillonite, Cloisite 30B) ilave ederek PLA/PBAT karışımına etkilerini incelemişlerdir. Killerin karışıma ilavesi çekme ve kırılma dayanımı geliştirmiş, saf PBAT' ye kıyasla termo-mekanik özelliklerini arttırmıştır. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), reolojik analiz sonucuna göre ise killer kısmen PLA ve PBAT de dağılsa da büyük bir kısmı ara yüzeyde lokalize olmuşlardır. Aynı zamanda killer dağılan fazın parçacık boyutunun düşmesine neden olmuştur (Shahlari ve Lee, 2012). Teamsinsungvon ve arkadaşları PLA/PBAT karışımını PLA-g-Maleik anhidrit (MA) ile uyumlaştırıp bu karışıma kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) ilave ederek film elde etmişlerdir. $CaCO_3$' ün uyumlaştırılmış karışımın etkilerini incelemişlerdir. $CaCO_3$' ün uyumlaştırılmış karışımın çekme dayanımını ve modülünü arttığını morfolojik ve termal özelliklerini olumsuz etkilediğini tespit etmişlerdir (Teamsinsungvon ve diğ., 2013). Jiang ve arkadaşlarının 2009 yılında yayınlanan çalışmasında PLA/PBAT karışımına dolgu olarak montmorillonit kil (MMT) ve nanoboyutta çöktürülmüş kalsiyum karbonat (NPCC) %2,5 ve %5 oranlarında ilave edilmiştir. Aynı zamanda karışımlarda PLA-g-MA uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Mekanik test sonuçları MMT içeren karışımlar NPCC içeren karışımlara göre daha yüksek çekme dayanımı ve modül, daha düşük %uzama değerlerine sahiptir. Üçlü karışımlara PLA-g-MA ilavesi üçlü karışımların % uzama değerlerinin nanoparçacıkların daha iyi dağılmasından dolayı artmıştır (Jiang ve diğ., 2009). Guo ve arkadaşlarının 2016 yılında yayınlanan çalışmasında PLA/PBAT karışımına montmorillonite killeri (MMT), halloysit nanotüpler (HNT), resorsinol difenil fosfat (RDP) kaplanmış MMT ve RDP kaplanmış HNT ilave edilerek ilave edilen dolguların

karışıma etkileri incelenmiştir. PLA/PBAT karışımlarındaki nanoparçacıkların hangi faza dağılacağının belirlenmesi için parçacıkları yapışma işi hesaplanmıştır. TEM görüntülerine göre RDP kaplanmış HNT ve MMT karışamayan polimerde ara yüzey bölgelerine dağılmış olup, sadece yüksek yüzey alanına sahip killer PBAT boyutunda azalmaya neden olmuştur. Dinamik mekanik analiz (DMA) sonuçlarında elde edilen T_g değerlerine göre MMT' ler kısmen PLA ve PBAT' nin T_g' sini birbirine yaklaştırmıştır. Dolayısı ile kısmen MMT' lerin uyumlaştırdığı tespit edilmiştir. HNT' lerde herhangi bir kayma gözlenmemiştir. MMT' lerin ilavesi PLA/PBAT' nin darbe dayanımını düşürürken RDP-HNT' lerin ilavesi %9 arttırmıştır (Guo ve diğ., 2016).

2.3. POSS İçeren Polimer Karışımlarına Ait Literatür Özeti

Zhang ve arkadaşlarının 2002 yılında yayınlanan çalışmasında metil metkrilat/POSS kopolimeri sentezlenmiş olup polistiren (PS) ve poli(metil metakrilat) (PMMA) filmleri ile karıştırılmıştır. POSS' un faz segregasyonuna etkileri çalışılmıştır. POSS olarak Heptasiklopentil-POSS kullanılmıştır. Kopolimer sentezi serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile katalizör ve çözücü varlığında reaktör ortamında 80°C' de 24 saat reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Filmler ise, POSS kopolimerlerin, PS ve PMMA' nın toluende çözülerek spin casting metodu ile HF ile oyulmuş Si waferların üzerine hazırlanmıştır. Sonuç olarak karışamayan polimer karışımların uyumlaştırılmasında hazırlanan kopolimerin verimli olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Zhang ve diğ., 2002). Li ve arkadaşları 2009 yılında bir çalışma yayınlamışlardır. Bu çalışmada, Zhang ve arkadaşlarının çalışmasında olduğu gibi PS ve PMMA karışımlarında POSS' un etkileri araştırılmıştır. Bunun için hem POSS-co-PS hem de POSS-co-PMMA kopolimerleri temin edilmiş olup karışımlar çözücü ortamında hazırlanmıştır. (POSS-co-PS: poly[(propylmethacryl-heptaisobutyl-POSS)-co-styrene], POSS-co-PMMA: poly[(propylmethacryl-heptaisobutyl-POSS)-co-(methyl methacrylate)]). Elde edilen sonuçlara göre ise iki farklı POSS kopolimerinin birbirine karışamayan bir yapı oluşturduğu ve POSS kısımlarının birbirleri ile etkileşimlerinin uyumluğu olumlu etkilemediği gözlenmiştir (Li ve diğ., 2010). PS ve PMMA polimer karışımlarının uyumlaştırılmasında Han ve arkadaşlarının 2016 yılında yayınlanan çalışmasında POSS-(60) fulleren (C_{60}) (JPC) nin etkisi araştırılmıştır. POSS olarak amino fonksiyonel gruplara sahip POSS çeşidi kullanılmış olup karışımlar gram ölçeğinde çözücü ortamında hazırlanmıştır. Morfolojik analizler neticesinde JPC varlığında dağılan PMMA parçacık boyutunun azaldığını, çekme testi sonuçlarına göre ise JPC ilavesi ile çekme dayanımı ve % uzama değerlerinin arttığını

göstermiştir. Ara yüzey gerilim analizleri ve karışımda elementel Si dağılımı JPC' nin muhtemel ara yüzeyde konumlandığını göstermektedir (Han ve diğ., 2016).

2014 yılında Monticelli ve arkadaşlarının çalışmasında karışamaz nitelikteki PLA ve poli(ε-kaprolakton)(PCL) karışımlarında POSS' un etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla fonksiyonel grup bulundurmayan POSS (POSS-oidb) hidroksil fonksiyonel gruplara sahip POSS (POSS-OH) ve amino fonksiyonel gruplara sahip POSS (POSS-NH_2) kullanılmıştır. POSS-NH_2 ile halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile POSS-PCL-b-PLLA polimeri elde etme amacıyla kullanılmıştır. Üç malzeme kullanılarak ayrı ayrı PLA/PCL karışımları hazırlanmış olup karışımlar karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, POSS-PCL-b-PLLA varlığındaki PLA/PCL karışımında PLA-PCL ara yüzey yapışmasının iyileştiği ve PLA/PCL' nin mekanik özelliklerin geliştiği tespit edilmiştir (Monticelli ve diğ.,2014).

2016 yılında Kodal' ın yayınlanan çalışmasında POSS nanoparçacığının polipropilen (PP) /poliamit 6 (PA-6) karışımında uyumlaştırıcı etkisi incelenmiştir. Bu amaçla PP/PA-6/POSS karışımları eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmış olup karışımların mekanik, morfolojik ve termal özellikleri analiz edilmiştir. SEM sonuçlarına göre POSS varlığında dağılan fazın parçacık boyutunun azaldığını, mekanik test sonuçları akma ve darbe dayanımının arttığını göstermiştir. DSC analizi sonuçlarında POSS içeren karışımlarda PA-6' nın erime sıcaklığının saf PA-6 ve PP/PA-6 karışımına göre daha düşük değerde olduğu dolayısı ile PP/PA-6 karışımının karışabilirliğinin geliştirildiği gözlenmiştir (Kodal, 2016).

Ayrıca Fu ve arkadaşlarının 2017 yılında yayınlanan çalışmasında radikalik polimerizasyon ile elde edilen POSS(epoksi)$_x$-g-PMMA$_y$' ı poli(L-laktit) (PLLA)/PVDF karışım sistemine ilave etmişlerdir. POSS(epoksi)$_x$-g-PMMA$_y$ 'ın uyumlaştırıcı etkisinin PLLA/PVDF karışımlarının özelliklerine etkilerini araştırmışlardır. Bu çalışmada uyumlaştırmanın karışımın mekanik özelliklerini oldukça iyileştirdiğini gözlemlemişlerdir (Fu ve diğ., 2017)

2.4. Tez Çalışmasının Literatüre Yapacağı Katkılar

- Bu tez çalışması ile literatürde ilk defa PLA/TPU ve PLA/PBAT biyobozunur karışım sistemleri epoksi-POSS temelli 3 farklı POSS kullanılarak özellikleri ticari uyumlaştırıcılar (PLA/TPU sistemi için PDI, PLA/PBAT sistemi için Joncryl) ile uyumlaştırılmış karışımlar ile karşılaştırılmıştır.

-Literatürdeki POSS kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalar PLA/PCL, PLA/PVDF ,PS/PMMA, PP/PA-6 sistemlerinin uyumlaştırılması amacıyla yapılmış çalışmalardır. Tez çalışmasında ise PLA/TPU ve PLA/PBAT karışımları ele alınmıştır. Bu iki sistemin seçilmesinin temel sebebi epoksi-POSS türü uyumlaştırıcıların kısmen karışabilir (PLA/TPU karışımları kısmen karışabilir karakterdedir, TPU'nun yumuşak segmenti kaprolakton bazlı bir polyester polioldür ve PLA ile uyumludur) ve karışamaz (PLA/PBAT karışımı ise karışamaz karakterdedir) polimer karışımı sistemlerinde performansının incelenmiş olmasıdır. Bu bakımdan literatüre özgün katkı yapılmıştır.

-Literatürdeki çalışmalardan farklı olarak polimer karışım oranını ve epoksi-POSS yükleme oranının etkinliği incelenmiştir, bu noktada da literatüre özgün katkı yapmaktadır.

-Tezde özgün olarak epoksi fonksiyonlu 3 farklı yapıda POSS türü kullanılmıştır. Bunlar çok fonksiyonlu epoksi-POSS, üç fonksiyonlu epoksi POSS ve tek fonksiyonlu epoksi POSS' tur (sırasıyla MuEpPOSS, TriEpPOSS, MoEpPOSS). Ayrıca bir de fonksiyonel grup içermeyen POSS türü çalışmada kullanılmıştır (O-POSS). Böylelikle sadece POSS kafes yapının da uyumluluğa etkisi izlenmiştir.

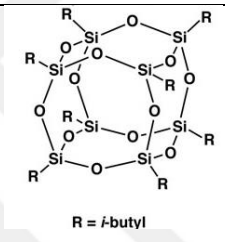
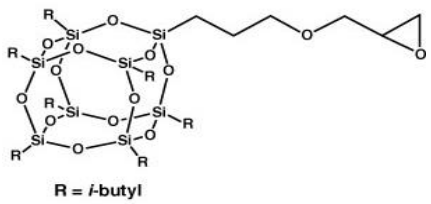
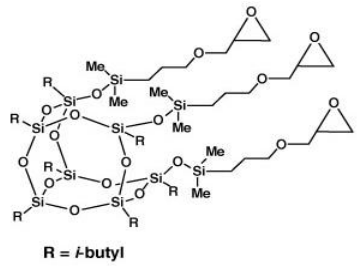
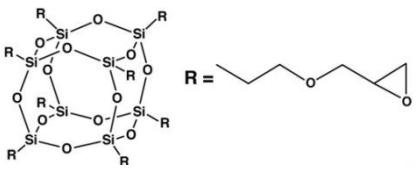
-Aynı zamanda literatürde POSS' lu polimer karışımlarında izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları mevcut değildir. Bu tez kapsamında POSS varlığında PLA/PBAT karışımının izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları gerçekleştirmiş ve PLA' nın kristalizasyon davranışına etkileri incelenmiştir. Bu noktada da literatüre özgün bir katkı sağlamaktadır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

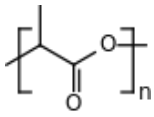
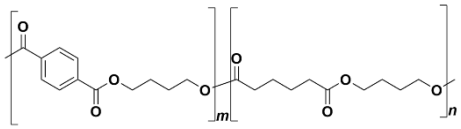
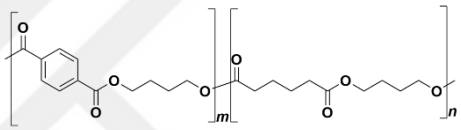
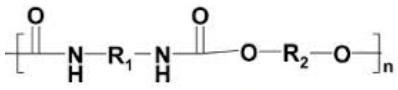
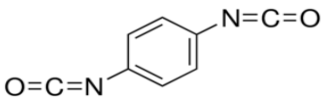
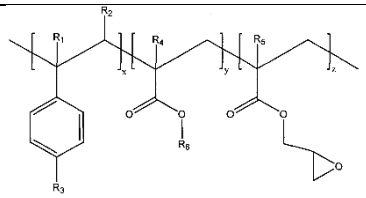
3.1. Malzemeler

Bu kısımda, tez kapsamında kullanılan POSS türleri, polimer karışımlarının hazırlanmasında kullanılan malzemeler ve uyumlaştırıcıların özellikleri hakkında bilgi verilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan malzemeler ve özellikleri Tablo 3.1' de belirtilmiştir.

Tablo 3.1. Tez çalışmalarında kullanılan malzemeler

Malzeme	Tedarik edildiği Firma ve Özelliği	Yapısı
O-POSS Oktaizobütil-POSS (fonksiyonel grup içermiyor)	Hybrid Plastics, USA THF, Kloroform ve Toluen'de çözünür. Oda sıcaklığında katıdır.	 R = *i*-butyl
MoEpPOSS Glisidil-İzobütil-POSS (Tekli epoksi grubu)	Hybrid Plastics, USA THF, Kloroform ve Toluen'de çözünür. Oda sıcaklığında katıdır.	 R = *i*-butyl
TriEpPOSS Triglisidilizobütil-POSS (3-epoksi grubu)	Hybrid Plastics, USA THF, Kloroform ve Toluen'de çözünür. Oda sıcaklığında sıvıdır.	 R = *i*-butyl
MuEp-POSS Glisidil-POSS (Çoklu epoksi grubu)	Hybrid Plastics, USA THF, Kloroform ve Toluen'de çözünür. Oda sıcaklığında sıvıdır.	 R =

Tablo 3.1 (Devam). Tez çalışmalarında kullanılan malzemeler

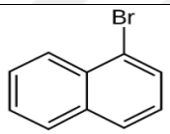
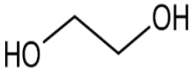
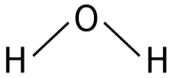
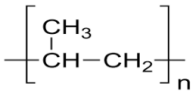
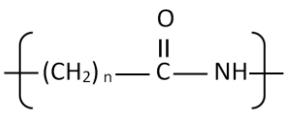
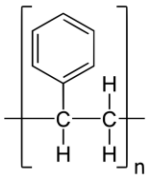
Poli(laktik asit)	Natureplast, Fransa MFI: 15 g/10min at 190°C Çekme Dayanımı: 60 MPa Kopma Uzaması: %3 Modul: 2500 Mpa D-Lactide content %4-5	
Poli(bütilen adipat-ko-tereftalat) (PBAT-1)	SaSa, Adana (Türkiye) Pellet Form T_g ~ -30°C T_m ~ 120°C $M_{w,avg:}$ 26000 (Daltons)	
Poli(bütilen adipat-ko-tereftalat) (PBAT-2)	Ecoworld, Çin Pellet form T_g ~ -35°C T_m ~ 115°C $M_{w,avg}$:106000(Daltons)	
Termoplastik Poliüretan (TPU)	Lubrizol, Spain Kaprolakton diol bazlı biyobozunur termoplatik poliüretan $M_{w,avg}$:148000 (Daltons)	
1,4- fenilen diizosiyanat (PDI)	Sigma Aldrich	
Joncryl	Joncryl ADR 4368, BASF Epoxidized styrene acrylic copolymer Fonksiyonellik:9	

Çalışmada kullanılan PLA Natureplast firmasından hali hazırda temin edilmiştir. TPU, Lubrizol, farklı molekül ağırlıklarındaki PBAT' lerden düşük molekül ağırlıklı PBAT SaSa firmasından yüksek molekül ağırlıklı PBAT ise Ecoworld firmasından tedarik edilmiştir. Epoksi esaslı POSS türleri ise Hybrid Plastics firmasından satın alınmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan ticari uyumlaştırıcılardan Joncryl BASF firmasından numune olarak temin edilmiştir. PDI ise Aldrich firmasından satın alınmıştır.

POSS türleri seçilirken PLA ile uyumluluk esas alınmıştır. Tablo 3.1'de gösterilen POSS türleri, PLA gibi kloroform ve THF' de çözülmektedir. Ortak çözücülerinin olması sebebiyle PLA ile uyumlu olacakları öngörülmektedir. Epoksi grupları karboksilik asit ve hidroksil grupları ile geniş bir sıcaklık aralığında reaksiyon verebilmektedir. PLA' nın uç grupları ya da TPU ve PBAT' nin fonksiyonel grupları ile epoksi grupları eriyik harmanlama esnasında kovalent, ya da hidrojen bağı oluşturabilir. Bu sebeple farklı sayıda epoksi fonksiyonel grupları içeren Epoksi-POSS lar seçilmiştir. OPOSS bünyesinde epoksi grup içermemektedir. POSS' un fonksiyonel grubunun karışımlardaki etkinliğinin kıyaslanabilmesini sağlamaktadır. Aynı zamanda PLA/TPU karışımlarında PDI ile PLA/PBAT karışımlarında Joncryl ile referans karışımlar elde edilmiş olup POSS' lar ile kıyaslanmıştır.

Seçimli lokalizasyon deneylerinde kullanılan malzemeler Tablo 3.2' de belirtilmiştir.

Tablo 3.2. Seçimli lokalizasyon deneylerinde kullanılan malzemeler

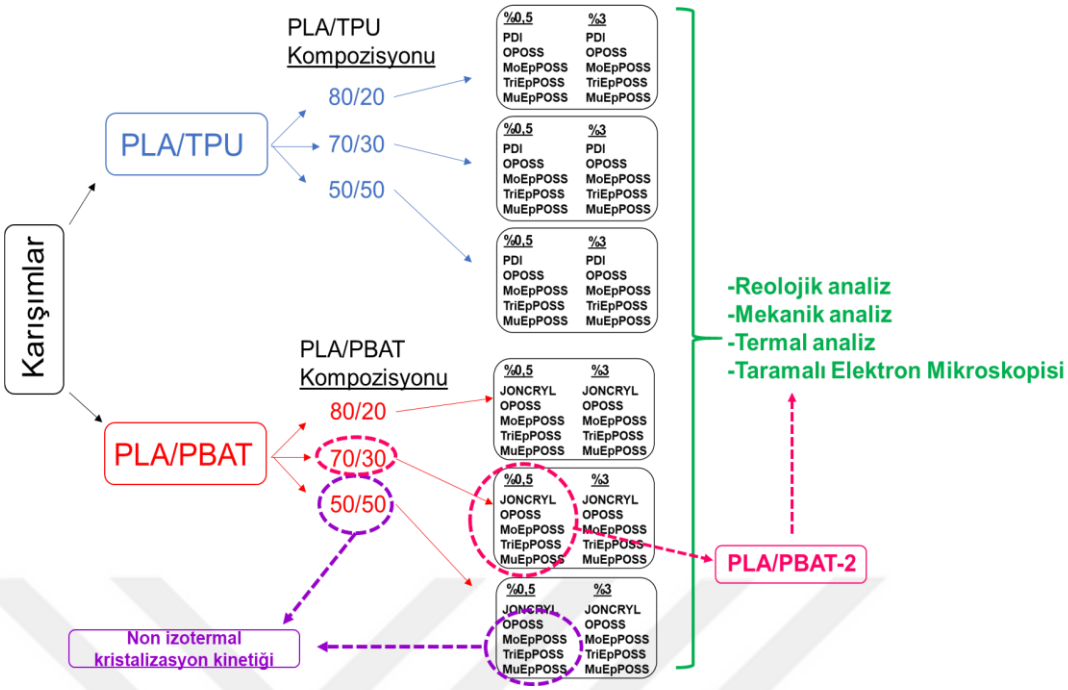
Malzeme	**Kimyasal formül**	**Özellikler**
Bromonaftalen		Renksiz sıvı 207,1 g/mol T_E: 1-2°C T_{KN}: 281°C
Etilen glikol		Renksiz sıvı 62,1 g/mol T_E: -12,9°C T_{KN}: 197,3°C
Deiyonize Su		Renksiz sıvı 18,0 g/mol T_E: 0°C T_{KN}: 100°C
Polipropilen		Pellet form MFI: 20-28g/10 dak
Poliamit-6		Pellet form Erime sıcaklığı:215-225°C
Polistiren		Pellet form Camsı geçiş sıcaklığı:105°C MFI:15-30 g/10 dak

Seçimli lokalizasyon deneyleri için temas açısı ölçümlerinde kullanılan bromonaftalen ve etilen glikol Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. Aynı zamanda ikili sistemlerin ara yüzey gerilim değerlerinin hesabında TriEpPOSS ve MuEpPOSS' un yüzey enerjisinin değerleri gerekmektedir. Bu malzemelerin yüzey enerji değerleri yüzey gerilim değerleri bilinen polipropilen, poliamit-6 ve polistiren yardımı ile elde edilmiştir.

3.2. Yöntem

Doktora tezi kapsamında temel olarak kısmen karışabilir PLA/TPU ve karışamaz nitelikteki PLA/PBAT karışımları farklı 3 kompozisyonda (80/20, 70/30, 50/50) hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm karışımalara referans uyumlaştırıcılar (PLA/TPU sistemi için PDI, PLA/PBAT için Joncryl), OPOSS, TEpPOSS, MuEpPOSS kütlece %0,5 ve %3 oranında içerecek şekilde ilave edilmiştir. Elde edilen tüm karışımların, reoloji analizleri reometre yardımı ile, mekanik analizleri çekme ve darbe testleri ile, termal analizleri diferansiyel taramalı kalorimetri ve termal gravimetrik analizler ile gerçekleştirilmiş olup taramalı elektron mikroskop görüntüleri elde edilmiştir. Ayrıca belirli bir PLA/PBAT kompozisyonunda kütlece %0,5 oranında uyumlaştırıcıların varlığında farklı molekül ağırlığına sahip karışımları hazırlanmış olup aynı karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır ve PBAT molekül ağırlığının etkisi değerlendirilmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetri termogramları değerlendirilen PLA/PBAT/Uyumlaştırıcı sistemlerinden bir oranda non-izotermal kristalizasyon kinetiği belirli modeller esas alınarak incelenmiştir. Diğer yandan non-izotermal kristalizasyon morfolojisi ise, sıcak tablaya sahip bir polarize optik mikroskop yardımı ile belirlenmiştir. Temel olarak gerçekleştirlen çalışma Şekil 3.1' de gösterilmektedir.

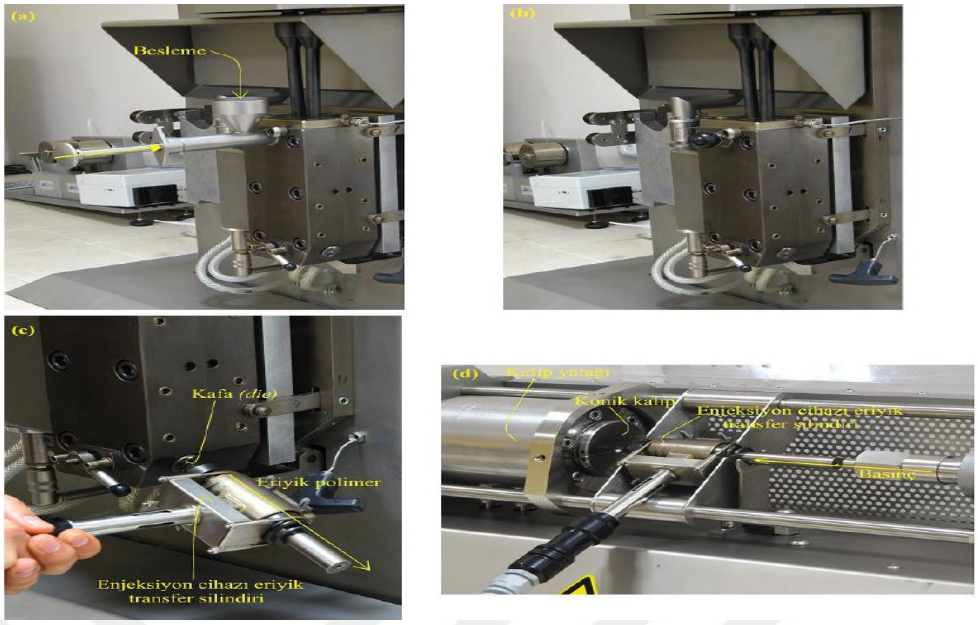
Diğer yandan ilave edilen POSS türlerinin karışım sistemindeki konumlandığı yeri tespit edebilmek adına seçimli lokalizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Seçilen belirli numunelerde içyapıyı özellikle de POSSların konumlandığı bölgeleri görüntüleyebilmek adına geçirimli elektron mikroskopisinden yararlanılmıştır. PLA-TPU-Epoksi-POSS ve PLA-PBAT-Epoksi-POSS etkileşimleri Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi belirlenmiştir.



Şekil 3.1. Tez kapsamında temel olarak gerçekleştirilen çalışmanın şematik gösterimi

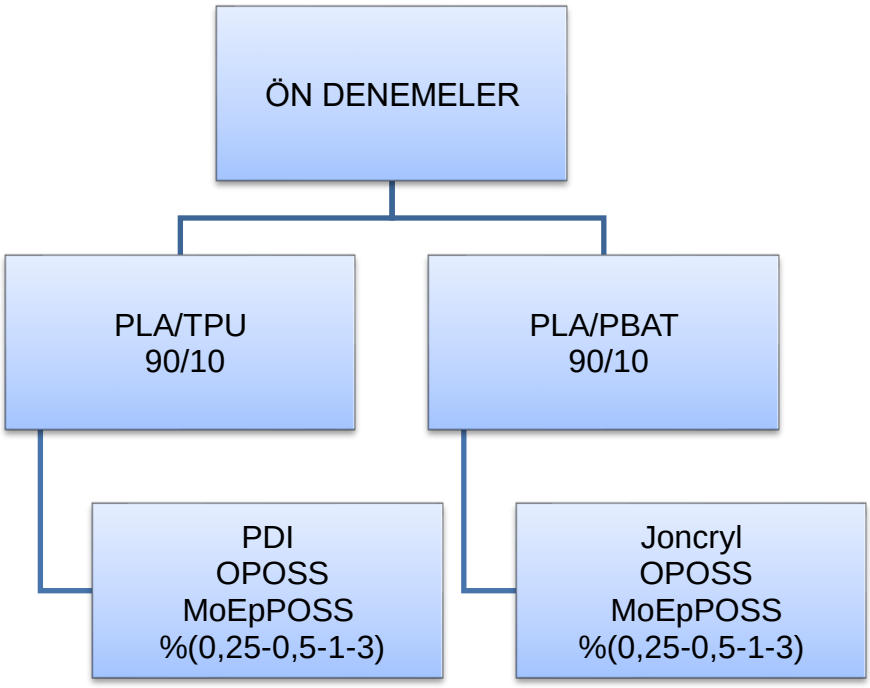
3.2.1. Karışımların hazırlanması

Saf malzemeler ve karışımlar 15 cm^3 toplam kovan hacmine sahip, XPlore Instruments marka dikey konumlanmış bir çift vidalı ekstrüderde hazırlanmıştır. PLA/TPU sistemi için 200°C, PLA/PBAT sistemi için 190°C' sıcaklıkta, 100 rpm vida dönme hızında ve 3 dakika karıştırma süresinde bileşenler karıştırılmıştır. 3 dakika sonrasında eriyik haldeki numune enjeksiyon makinesinin önceden aynı sıcaklığa ısıtılmış transfer silindirine die (kafa)dan aktarılmıştır. Aktarılan numune 10 bar basınç altında kalıplanmıştır (Bkz. Şekil 3.2). Bu sayede, ISO 527 standardına göre çekme testi örnekleri, ISO 180 standardına göre ise darbe testi örnekleri elde edilmiştir. Ekstrüderde termo-oksidatif bozunmayı engellemek için kovan sürekli Argon gazı ile süpürülmüştür. Keza cihaz inert gazlar ile süpürülmeye uygun donanıma sahiptir. Karışım hazırlanmadan önce PLA,TPU, PBAT 50 derecede 12 saat boyunca vakum etüvünde vakum altında kurutulmuştur.



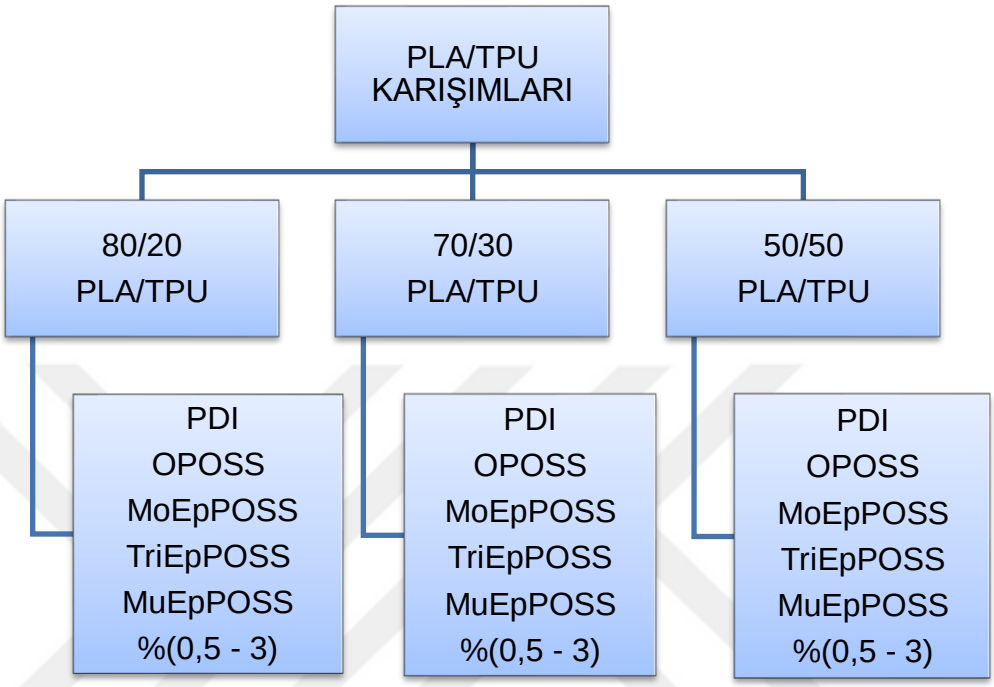
Şekil 3.2. Tez kapsamında kullanılan Xplore model mikro-harmanlayıcı ve mikro-enjeksiyon kalıplama cihazının çalışma prensibi

Hazırlanan karışımlar kütlece ilave edilen orana bağlı olarak isimlendirilmiştir. Örneğin, **PLA/TPU/PDI 90/10/0,5** kütlece %90 PLA, %10 TPU ve %0,5 PDI içermektedir. Öncelikli olarak ön denemeler Şekil 3.3' te gösterildiği oranlarda hazırlanmıştır.

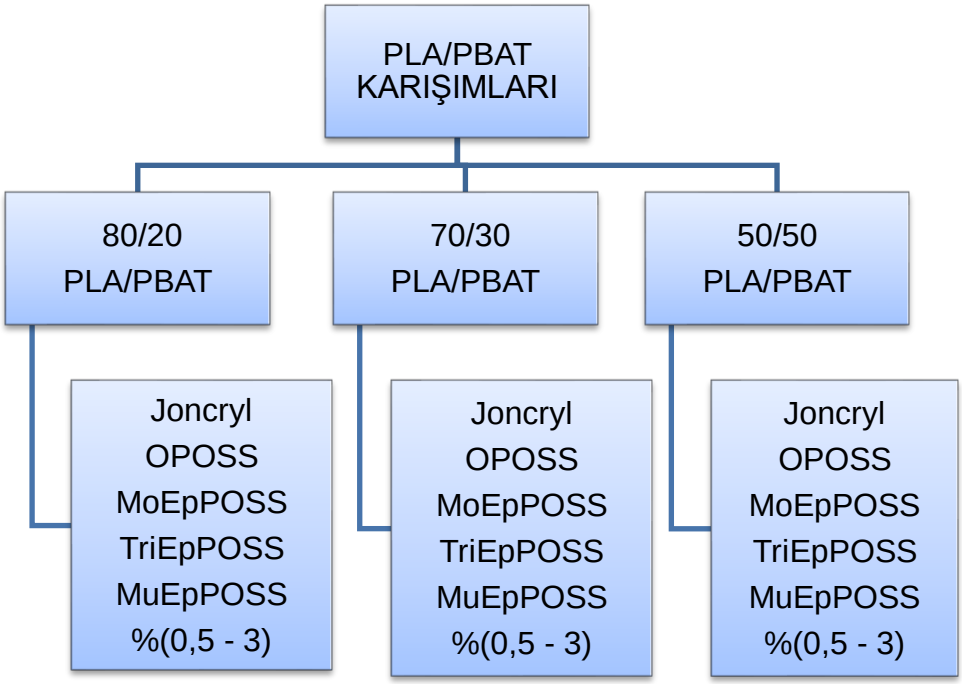


Şekil 3.3. Ön denemeler için hazırlanmış karışımlar ve bileşimleri

Kütlece 90/10 PLA/TPU ve PLA/PBAT karışımlarına ilaveten, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'de görüldüğü gibi, PLA, TPU, PBAT'nin farklı yükleme oranlarında (80/20, 70/30 ve 50/50) karışımlar hazırlanmıştır. Uyumlaştırıcı olarak kullanılan POSS' ların bu karışımlardaki yükleme oranları olarak ise %0,5 ve 3 olacak şekilde ele alınmıştır.

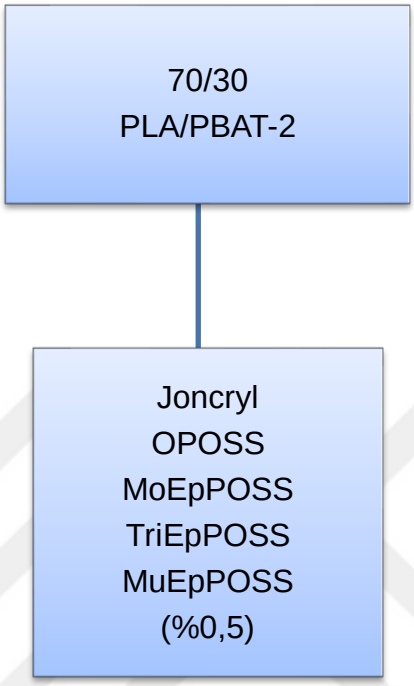


Şekil 3.4. Hazırlanan PLA/TPU karışımları ve bileşimleri



Şekil 3.5. Hazırlanan PLA/PBAT karışımları ve bileşimleri

Proje kapsamında PLA/PBAT karışımlarından bir bileşim belirlenerek farklı molekül ağırlığındaki bir PBAT ile karışımlar hazırlanmıştır. Molekül ağırlığı daha büyük olan PBAT PBAT-2 şeklinde isimlendirilmiştir. Hazırlanan karışımlar Şekil 3.6' da belirtilmiştir.



Şekil 3.6. Hazırlanan PLA/PBAT-2 karışımları ve bileşimleri

3.2.2. Karakterizasyon

3.2.2.1. Temas açısı ölçümleri

Seçimli konumlanma deneyleri için bromonaftalen, etilen glikol, deiyonize su PLA, TPU, PBAT, OPOSS, MoEpPOSS numunelerinin yüzeyine damlatılarak temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen temas açısı değerleri yüzey enerjisi hesaplamalarında kullanılmıştır. OPOSS ve MoEpPOSS numuneleri toz halde bulunmaktadır. Bu numunelerin temas açısı ölçümlerinin gerçekleştirilmesi için numuneler basınç altında tablet haline getirilmiştir (bkz. Şekil 3.7). Her bir numuneden 3'er tane disk hazırlanmıştır.



Şekil 3.7. OPOSS ve MoEpPOSS diskler

TriEpPOSS ve MuEpPOSS sıvı halde olduğundan tablet haline getirilememiştir ve yüzey enerji bileşenleri literatürde mevcut değildir. Bu nedenle yüzey enerji değerleri bilinen polipropilen, poliamit-6 ve polistiren numunelerinin yüzeylerine TriEpPOSS ve MuEpPOSS sıvıları damlatılarak temas açıları belirlenmiştir. Polimerlerin yüzey enerji değerlerinden ve temas açısı değerlerinden TriEpPOSS ve MuEpPOSS' a ait yüzey enerji bileşenleri hesaplanmıştır.

Sıvılar polimer yüzeylerin üç farklı bölgesine, tabletlerde ise 3 farklı tablete damlatılmıştır ve elde edilen değerlerin ortalaması alınmıştır. Ölçümler oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ölçümleri KSV Attention theta lite cihazı kullanılarak 1000 µl hacmindeki Hamilton şırınga yardımı gerçekleştirilmiştir. Şırıngadan yaklaşık 5µl hacminde damla oluşturularak damlalar yüzeylere manuel olarak bırakılmıştır.

3.2.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Örneklerin darbe testi sırasında kırılmış yüzeylerinin morfolojileri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Bu aşamada QUANTA 400F Field Emission model cihaz kullanılmıştır. İnceleme öncesi örnekler altın ile kaplanmıştır. Taramalı elektron mikroskopu görüntülerinden fazlar arası etkileşimler, homojenlik ve faz boyutları incelenmiştir.

3.2.2.3. Eriyik akış indeksi (MFI)

ISO 1133 standardına göre Ceast Modular Melt Flow 7024 cihazında 210°C sıcaklıkta 2,16 kg yük altında PLA, TPU numunelerin g/10min cinsinden MFI ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.4. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Örnekler öncelikle Leica EM UC 6 modeldeki ultramikrotom yardımı ile ortalama 100 nm kalınlığındaki parçalara kesilmiştir. Hemen ardından, 400-mesh' lik bir bakır gride yerleştirilmiştir. Sonrasında geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile analiz gerçekleştirilmiştir. Cihazın modeli JEOL 2100' dür ve cihaz yüksek çözünürlüğe sahiptir.

3.2.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Polimer karışımları ile epoksi-POSS arasında bir etkileşim durumunu gözlemlemek amacı ile Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) tekniği kullanılmıştır. Analiz 650-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir. Tez çalışması kapsamında, kullanılan cihaz markası Perkin Elmer Spektrum 100' dür ve cihaz ATR ünitesine sahiptir.

3.2.2.6. Reoloji analizleri

Karışımların reoloji analizleri stres kontrollü salınımlı-rotasyonel reometre (Anton Paar MCR 102) ile paralel plaka geometrisi kullanılarak 190°C ve 200°C'de incelenmiştir. Deney sırasında ısıtma kompartımanı azot ile sürekli olarak süpürülmüştür. Dinamik frekans taraması testleri 20 Pa' da 0,1 ile 628 rad/s frekansta yapılmıştır. Zaman taraması testleri ise 1Hz' de yaklaşık 1 saatte gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.7. Çekme testleri

Enjeksiyonlu kalıplama ile kalıplanmış örneklerin çekme testleri ISO 527-5A, 2012' ye uygun bir biçimde 10 mm/dak çekme hızında Instron marka Universal Tester (Model 3345) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Her bir kompozisyondan en az 5 numune oda sıcaklığında test edilmiştir. Test sonucunda gerilme-gerinim grafiklerinden çekme dayanımı, kopma uzaması değerleri elde edilmiş olup bu değerlerin ortalamaları raporlanmıştır.

3.2.2.8. Darbe testleri

Örneklerin darbe özellikleri ISO 180 standardına uygun bir şekilde Instron Ceast 9050 model cihaz kullanılarak belirlenmiştir. Numuneleri Izod darbe testi uygulamadan önce 2 mm V şeklinde çentik açılmıştır ve numunelerin en va kalınlık değerleri not edilmiştir. Numunenin kırılması ile elde edilen enerji değeri yükün uygulandığı yüzey alanına bölünerek numunenin kırılması için gereken enerji yüzey alan başına hesaplanmıştır. Her bir kompozisyondan 10 numune test edilmiş olup ortalamaları rapor edilmiştir.

3.2.2.9. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri

Hazırlanan karışımların ısıl özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (Mettler Toledo, DSC 1 Star) ile incelenmiştir. Harmanlar ilk olarak -60 – 200°C aralığında 10°C/dk hızla ısıtılmıştır. 200 °C'de 3 dakika bekleme süresinden sonra ikinci kademe için 200°C'den 25°C'ye kadar soğutulma yapılmıştır. Sonrasında, 25°C' den -60°C'ye soğutularak -60°C' den 200°C' ye tekrar ısıtılmıştır. Tüm analizler azot gazı varlığı ile gerçekleştirilmiştir. Analizler sonunda her bir numuneye ait bir termogram elde edilmiştir. Elde edilen termogramlardan numunelere ait camsı geçiş sıcaklıkları, soğuk kristallenme sıcaklıkları, erime sıcaklıkları ve yüzde kristalinite değerleri tespit edilmiştir. Numunelere ait kristalinite yüzdeleri ($\%X_C$) Eşitlik (3.1) yardımı ile hesaplanmıştır;

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

Burada erime entalpisi ΔH_m (J/g) ile , kristalizasyon entalpisi, ΔH_c (J/g) ile ve %100 kristalin PLA' ya ait erime entalpisi, ΔH_m^*, 93 J/g (Zhai ve diğ., 2009) ile ve de ϕ polimerin karışımdaki kütle kesrini temsil etmektedir.

3.2.2.10. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Örneklerin termal kararlılıkları Mettler Toledo TGA1 Star System model TGA cihazı ile termal gravimetri analizi ile tespit edilmiştir. Örnekler, 25°C'den 600°C'ye kadar azot gazı altında 10°C/dak ısıtma hızıyla ısıtılarak test edilmiştir. TGA analizi sonrası elde edilen termogramdan numunelerin sırasıyla %10 ve %90 kütle kaybındaki bozunma sıcaklıkları, en yüksek bozunma sıcaklıkları ve % kül miktarları belirlenmiştir.

3.2.2.11. Dinamik mekanik analiz testi (DMA)

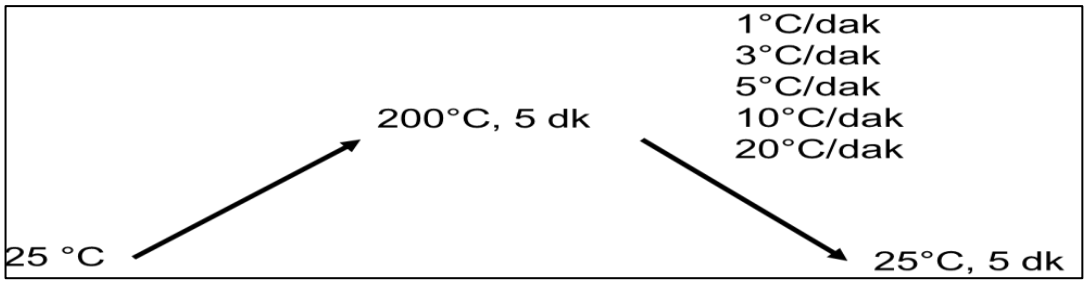
Numunelerin viskoelastik özellikleri dinamik mekanik analiz (DMA) testi ile belirlenmiştir. Testler 0,1db Metravib (DMA 50 model) dinamik mekanik analizör cihazı ile gerçekleştirilmiştir. DMA testleri, 1 Hz frekansta 3 °C/dak. ısıtma hızıyla 25°C-130°C sıcaklık aralığında yapılmıştır.

3.2.2.12. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

Polimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılımları jel geçirgenlik kromatografisi cihazı kullanılarak belirlenmiştir. GPC ölçümleri 35°C'de; bir pompa, bir reaktif indeks detektör (VE 3580 RI Detector) ve 3 adet kolon içeren (iki adet kolon 300x8 mm Viscotec LT4000L Mixed, Low Org ve bir ön kolon 10x4,6 mm Viscotek TGuard, Org Guard Col) kolon fırını ile donatılmış Viscotek GPCmax Autosampler sistemli cihaz ile gerçekleştirilmiştir. THF (HPLC saflıkta) 1 mL/dk akış hızında hareketli faz olarak kullanılmıştır. Numune konsantrasyonu 2 mg/mL ve enjeksiyon hacmi 100 µL olarak alınmıştır. Kalibrasyon eğrisi 1,200–400 kDa aralığındaki dokuz tane polistiren standardı ile yapılmıştır. Datalar OmniSEC 5,12 programı kullanılarak alınmıştır.

3.2.2.13. Non-izotermal kristalizasyon kinetiği çalışmaları

PLA, PLA/PBAT, PLA/PBAT/POSS karışımlarının non-izotermal kristalizasyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla örnekler DSC ile analiz edilmiştir. DSC' de izlenen yol Şekil 3.8' de belirtilmiştir. Yaklaşık 10 mg' lık numune farklı ısıtma hızlarında öncelikli olarak 25°C' den 200°C' ye ısıtılmış olup ısıl geçmişi sıfırlamak için 5 dakika boyunca numuneler bu sıcaklıkta azot atmosferinde bekletilmiştir. Ardından ise farklı soğutma hızlarında oda sıcaklığına soğutulmuştur. Oda sıcaklığından farklı ısıtma hızlarında 200°C' ye ikinci ısıtma uygulanmıştır. Elde edilen termogramlardan relatif kristalinite verileri elde edilmiştir. Relatik kristalinitenin zamana karşı değişim eğrilerinden ise kristalizasyonun yarılama zamanları ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır. Ayrıca kinetik modeller (Avrami, Ozawa ve de birleştirilmiş Avrami-Ozawa) analiz edilmiştir. Numunelerin aktivasyon enerjileri ve de çekirdeklenme aktiviteleri belirlenmiştir.



Şekil 3.8.Non-izotermal kristalizasyon kinetiği çalışmalarında DSC' de uygulanan yöntem

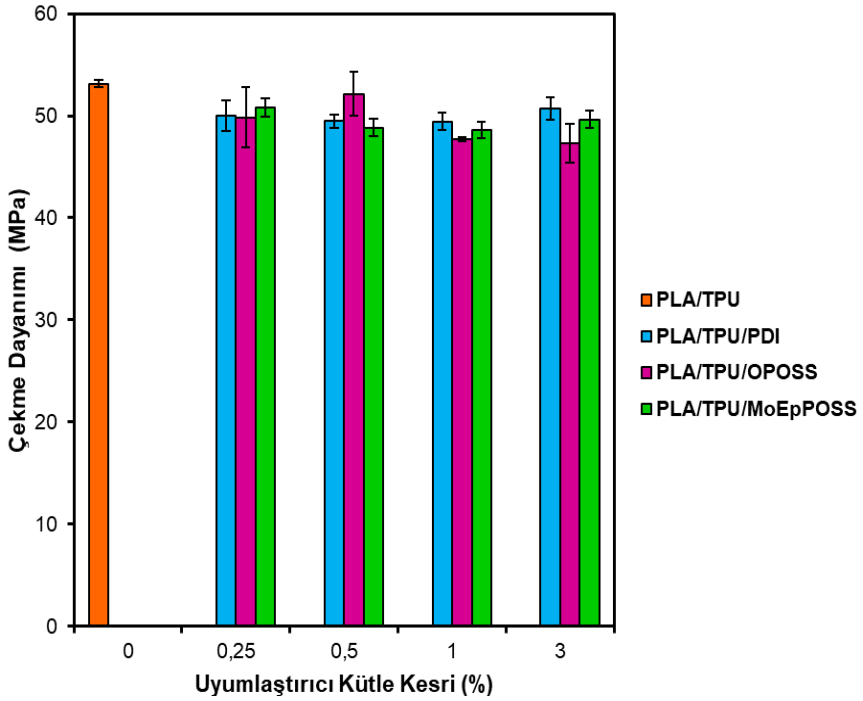
3.2.2.14. Polarize optik mikroskop (POM) analizleri

PLA, PLA/PBAT, PLA/PBAT/POSS karışımlarından öncelikli olarak ince filmler elde edilmiştir. Filmler, preste 180°C'de 3 dakika boyunca bekletilmesi ile elde edilmiştir ve numuneler oda sıcaklığına soğutulmuştur. Elde edilen filmlerdeki kristal gelişim morfolojisi ısıtma tablalı polarize optik mikroskop (POM) ile incelenmiştir. Sistem NikonLV100 POL marka POM' a LinkamTHMS600 ısıtma tablası bağlanarak elde edilmektedir. Numunelere ait kristallenme davranışlarını incelemek için numuneler öncelikli olarak 190°C'ye kadar ısıtılmıştır. 190°C' de numuneler 10 dakika bekletilmiştir ardından sıcaklık 1°C/dak ile soğutularak 80°C' ye düşürülmüştür.

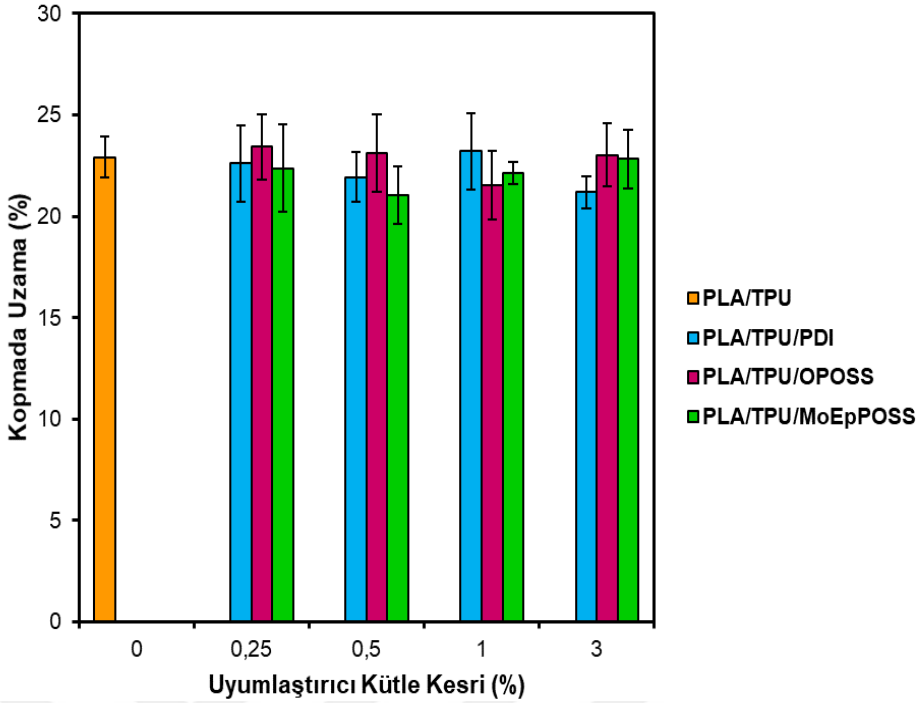
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Ön Denemeler

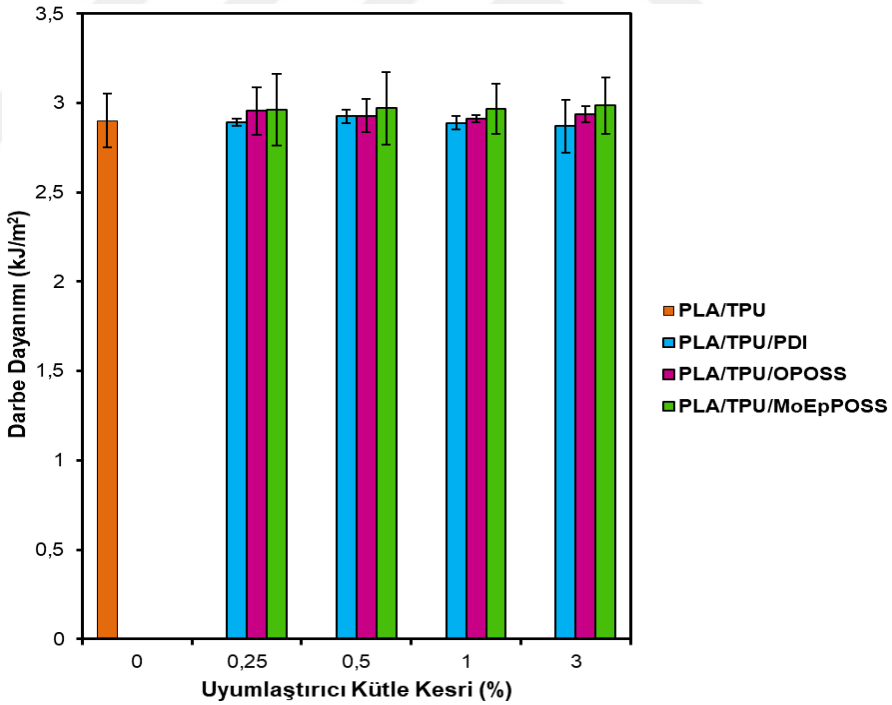
Eriyik harmanlama yöntemiyle PLA/TPU' nun ve PLA/PBAT' nin kütlece %90/10 oranında karışımları hazırlanmıştır. PLA/TPU karışımına %0,25, %0,5, %1, %3 oranlarında PDI ve PLA/PBAT karışımına aynı oranlarda JONCRYL ilave edilerek yeni karışımlar elde edilmiştir. Bunlara ilaveten OPOSS ve MoEpPOSS hem PLA/TPU hem de PLA/PBAT ye yukarıda belirtilen oranlarda ilave edilerek karışımlar hazırlanmıştır. Tüm karışımların çekme ve Izod darbe testi yardımıyla mekanik özellikleri belirlenmiştir. Mekanik özelliklere ait sonuçlar Şekil 4.1-4.6' da gösterilmiştir.



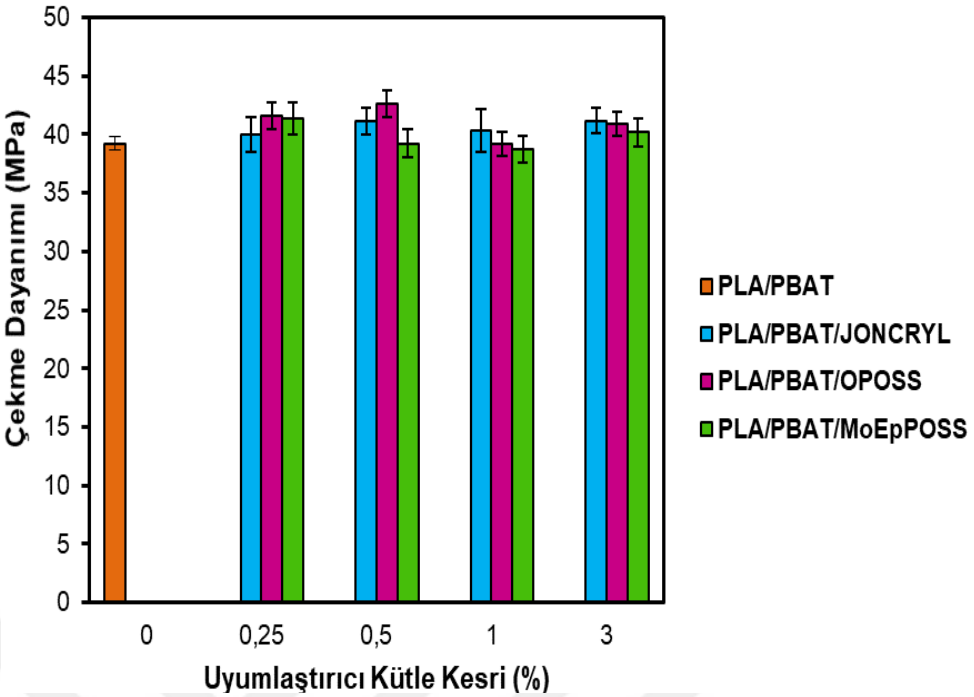
Şekil 4.1. PLA/TPU' nun 90/10 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri ile hazırlanan karışımlarının çekme dayanımına etkisi



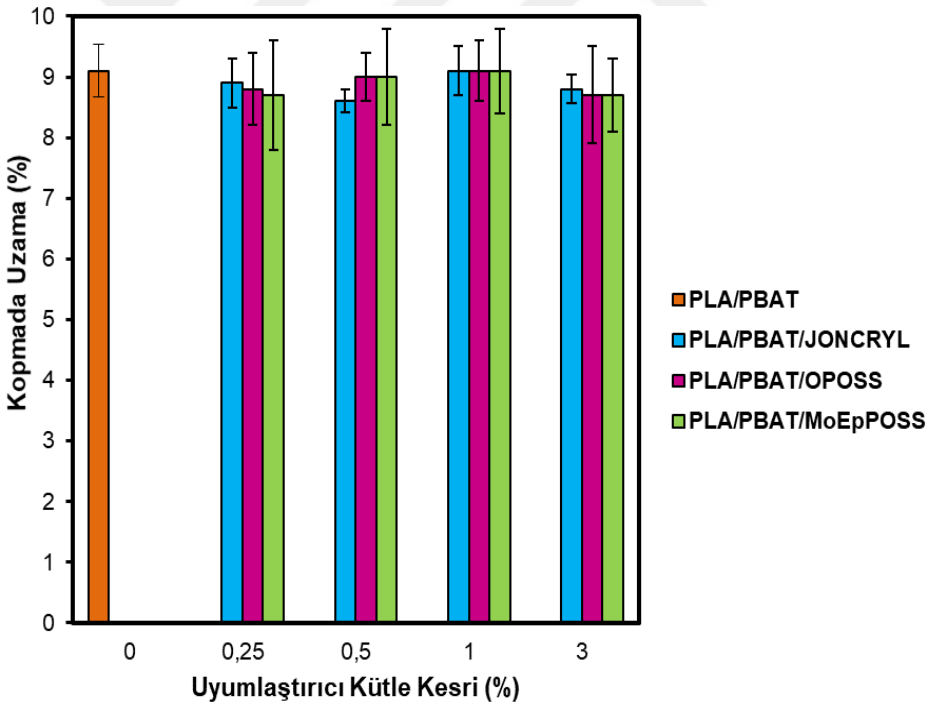
Şekil 4.2. PLA/TPU' nun 90/10 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri ile hazırlanankarışımlarının kopma uzamasına etkisi



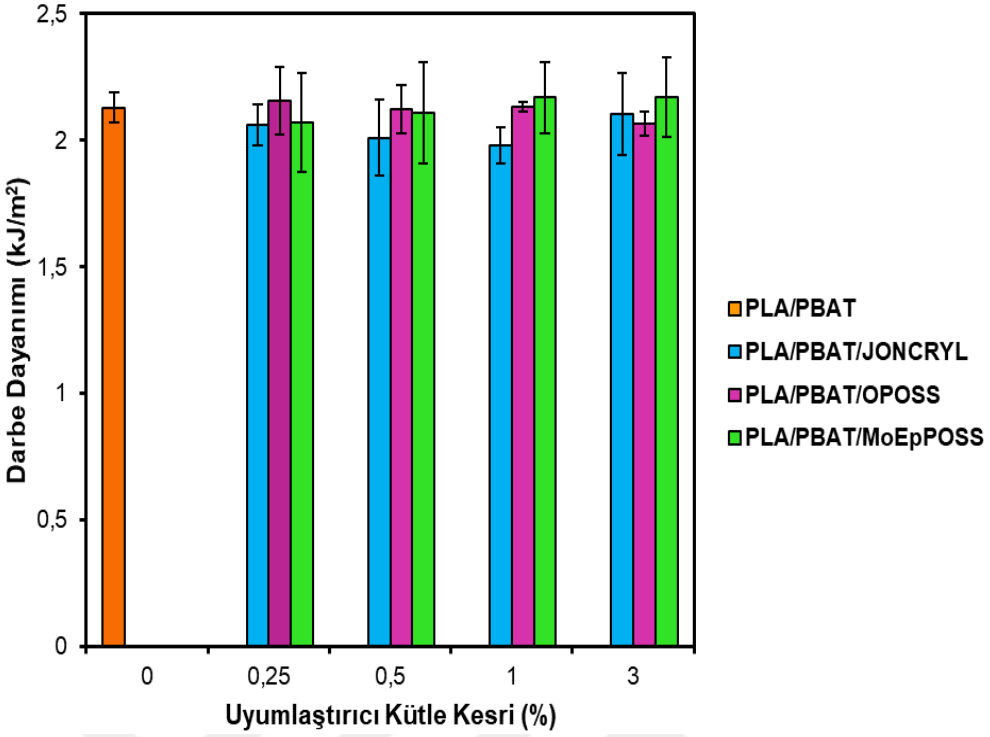
Şekil 4.3. PLA/TPU' nun 90/10 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri ile hazırlanan karışımlarının darbe dayanımına etkisi



Şekil 4.4. PLA/PBAT' nin 90/10 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri ile hazırlanan karışımlarının çekme dayanımına etkisi



Şekil 4.5. PLA/PBAT' nin 90/10 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri ile hazırlanan karışımlarının kopma uzamasına etkisi



Şekil 4.6. PLA/PBAT' nin 90/10 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri ile hazırlanan karışımlarının darbe dayanımına etkisi

Gerek PLA/TPU' nun gerekse de PLA/PBAT' nin 90/10 oranındaki karışımlarına uyumlaştırıcı yükleme oranlarının %0,25, %0,5, %1, %3 ilavesi karışımların özelliklerine net bir katkı sağlamamıştır. Bu sebeple, **hem PLA/TPU hem de PLA/PBAT 80/20, 70/30, 50/50 oranında hazırlanmış olup uyumlaştırıcı yükleme oranları%0,5 ve %3** olarak belirlenerek çalışmalara devam edilmiştir.

4.2. Poli(Laktik Asit)/Termoplastik Poliüretan (PLA/TPU) Karışımları

4.2.1. Seçimli lokalizasyon

Tez çalışmasında kullanılan POSS nanoparçacıkları gerek PLA/TPU gerekse de PLA/PBAT karışım sisteminde karışım esnasında ya bir polimer fazında (PLA, TPU, PBAT) ya da ara yüzeyde konumlanma eğilimindedir. POSS' ların konumlandığı yer ise uyumlaştırmayı etkileyen önemli parametrelerden biridir. Çünkü POSS' lar ara yüzeyde konumlandığı takdirde iki polimer fazı arasındaki etkileşimi arttırararak ara faz yapışmasını geliştirecek ve faz koalesansını engelleyecektir. Dolayısıyla bu durum karışımın özelliklerini geliştirecektir. POSS' ların tez kapsamındaki karışım sistemlerinde hangi bölgeye konumlandığını belirleyebilmek adına seçimli lokalizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Seçimli lokalizasyon çalışmalarında Bölüm 1.6' da detaylıca anlatılan ıslanabilirlik parametresi belirlenmiştir. Islanabilirlik parametrelerinin belirlenmesi için kullanılan gösterge sıvılarına ait yüzey gerilim değerleri Tablo 4.1' de görülmektedir. Kullanılan test sıvılarından etilen glikol ve deiyonize su polar, bromonaftalin ise apolar yapıdadır.

Tablo 4.1. Test sıvılarının yüzey gerilimi değerleri (Mc Mahon ve Ying,1988)

Yüzey Enerjisi (mJ/m^2)	Bromonaftalatin	Etilen glikol	Deiyonize su
γ_L^{TOT}	44,60	48,00	72,80
γ_L^{LW}	44,60	29,00	21,80
γ_L^{AB}	-	19,00	51,00
γ_L^{-}	-	47,00	25,50
γ_L^{+}	-	1,92	25,50

Yüzey enerjilerinin hesabında kullanılacak Eşitlik (1.5-1.7)' de yer alan temas açısı değerleri KSV Attension cihazı ile ölçülmüş olup elde edilen değerler Tablo 4.2' de gösterilmektedir. Ölçümler PLA, TPU, OPOSS, MoEpPOSS için gerçekleştirilmiştir. OPOSS ve MoEpPOSS toz formda bulunduğundan basınç altında disk haline getirilerek temas açısı ölçümleri alınmıştır. Temas açısı görüntüleri Tablo A-1 ve A-2' de gösterilmektedir. MuEpPOSS ve TriEpPOSS sıvı formda olduğu için ölçüm yapılamamıştır.

Tablo 4.2.Test sıvılarının PLA, TPU, OPOSS ve MoEpPOSS yüzeyindeki ortalama temas açı değerleri

Örnek	Temas açısı (θ)		
	Bromonaftalin	Etilen glikol	Deiyonize su
PLA	17,9 ±2,1	32,6 ±3,1	61,8 ±2,5
TPU	27,1 ±2,6	59,1 ±2,7	71,8 ±2,4
OPOSS	44,3 ±2,9	75,3 ±2,6	88,6 ±3,2
MoEpPOSS	18,7 ±1,9	74,5 ±2,1	71,7 ±2,1

Örneklere ait yüzey enerjisi bileşenleri Tablo 4.3' te belirtilmiştir.

Tablo 4.3. Örneklerin yüzey enerjisi bileşenleri

Örnek	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	18,83	0,30	4,75	42,66	47,41
TPU	13,84	0,02	1,05	40,52	41,47
OPOSS	7,78	0,49	3,90	32,70	36,60
MoEpPOSS	26,83	2,92	17,7	42,12	59,82

Islanabilirlik parametresi (ω_{AB}) eşitliğindeki (bkz Eşitlik(1.2)) arayüzey enerjisi terimleri ($\gamma_{S\text{-}B}$, $\gamma_{S\text{-}A}$, $\gamma_{A\text{-}B}$), her bir numune için Tablo 4.3' te belirtilen polar ve dispersive yüzey enerji değerleri kullanılarak geometrik ortalama eşitliği (Eşitlik (4.1)) yardımı ile hesaplanmıştır (Wu vd.,2011). Elde edilen sonuçlar Tablo 4.7' de gösterilmiştir;

$$\gamma_{1\text{-}2} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2[\sqrt{(\gamma_1^d \text{ x } \gamma_2^d)} + \sqrt{(\gamma_1^p \text{ x } \gamma_2^p)}] \quad (4.1)$$

POSS çeşitleri içerisinden TriEpPOSS ve MuEpPOSS sıvı formdadır ve disk haline getirip test sıvıları ile temas açısı ölçümü gerçekleştirilememiştir. Aynı zamanda bu POSS çeşitlerinin dispersif ve asit baz yüzey enerji değerleri bilinmemektedir. Bu nedenle serbest yüzey enerjileri bilinen üç adet polimer (polipropilen, poliamid ve polistiren) üzerine bu POSS lar damlatılıp temas açıları belirlenmiş ve POSS' ların yüzey enerjileri Eşitlik (1.5-1.8) kullanılarak MATLAB bilgisayar programı (bkz EK-A) yardımı ile hesaplatılmıştır. Sonrasında diğer POSS türleri için yapılan hesaplamalar aynı şekilde tekrarlanmıştır. Kullanılan polimerlere ait yüzey enerjisi değerleri Tablo 4.4 'da, polimerlerin yüzeyine POSS damlatılması ile elde edilen temas açısı değerleri Tablo 4.5' te ve hesaplamalar yardımı ile elde edilen POSS' lara ait yüzey gerilimi değeri Tablo 4.6' da belirtilmiştir.

Tablo 4.4. Polipropilen, Poliamit, Polistirene ait yüzey enerjisi değerleri (Taguet vd., 2014)

Serbest Yüzey Enerjisi (mJ/m^2)	Polipropilen	Poliamit	Polistiren
γ_L^{TOT}	30,1	44,4	40,7
γ_L^{LW}	30,1	36,3	34,6
γ_L^{AB}	-	8,5	6,1
γ_L^{-}	-	12,1	2,2
γ_L^{+}	-	1,5	0,1

Tablo 4.5. Farklı polimer yüzeylerine damlatılan POSS türlerine ait temas açısı değerleri

TEMAS AÇISI (θ)			
POSS Türü	**Polipropilen**	**Poliamit**	**Polistiren**
TriEpPOSS	39,4 ±3,1	27,2 ±2,9	42,5 ±2,7
MuEpPOSS	86,7 ±3,5	70,6 ±3,4	83,3 ±3,1

Tablo 4.6. TriEpPOSS ve MuEpPOSS' un yüzey enerisi değerleri

POSSTürü	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)
TriEpPOSS	31,35	32,16	63,50	23,94	87,44
MuEpPOSS	4,10	18,25	17,30	8,41	25,71

İkili sistemlere ait yüzey enerji değerleri ve bu değerler kullanılarak Eşitlik 1.2' den hesaplanan ıslanabilirlik parametresi değerleri Tablo 4.7' de gösterilmiştir.

Tablo 4.7. İkili sistemlerin yüzey enerji değerleri ve POSS' ların varlığında elde edilen ıslanabilirlik parametresi değerleri

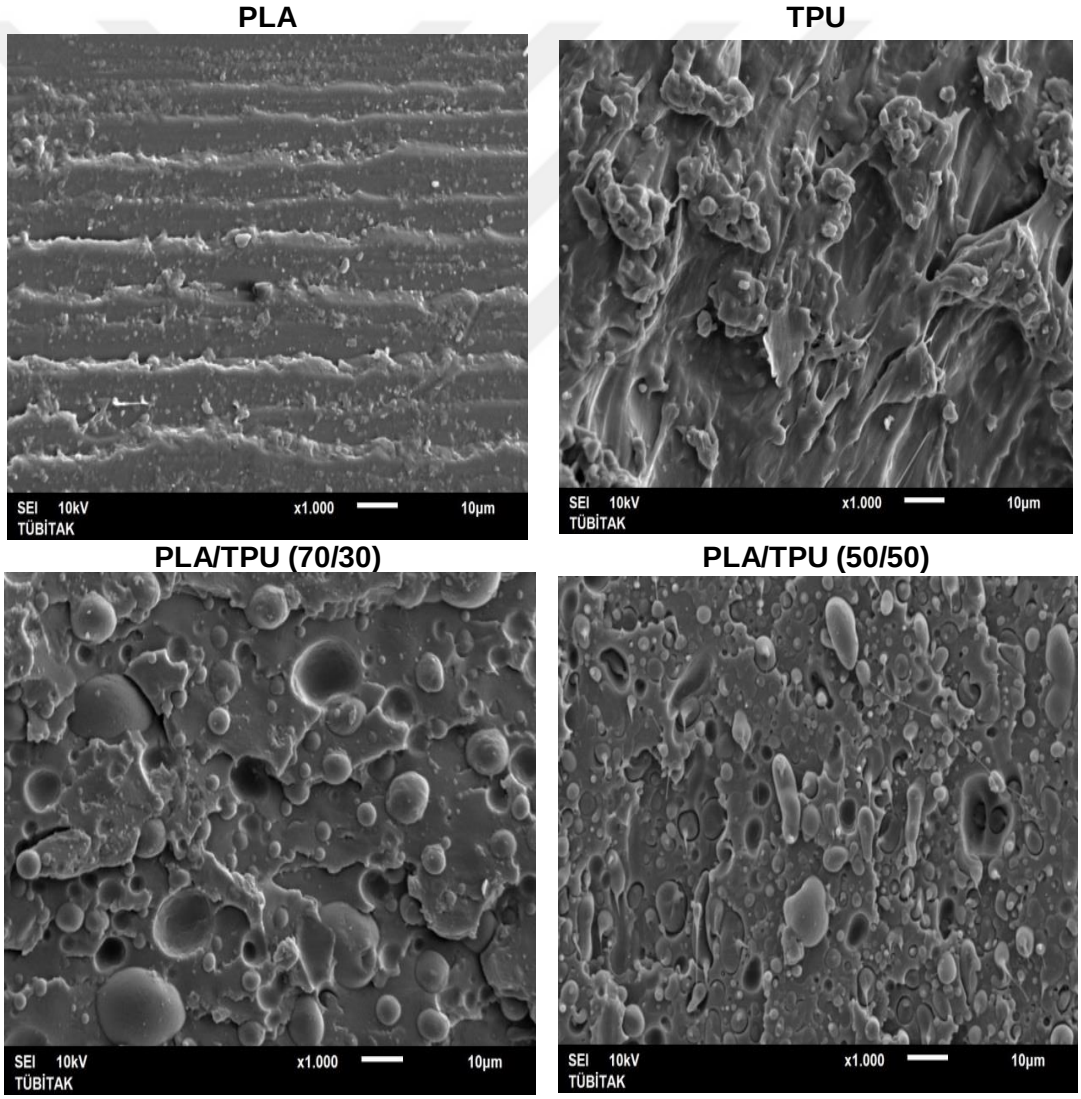
	OPOSS	MoEpPOSS	TriEpPOSS	MuEpPOSS
$\gamma_{PLA\text{-}POSS}$ (mJ/m^2)	0,21	4,15	36,23	17,12
$\gamma_{TPU\text{-}POSS}$ (mJ/m^2)	1,23	10,05	50,31	21,74
ω_{AB}	**-0,79**	**-4,60**	**-11,00**	**-3,60**

$\gamma_{PLA\text{-}TPU}$: 1,28 mj/m^2

ω_{AB} MoEpPOSS, TriEpPOSS ve MuEpPOSS varlığında -1' den küçük değerde olduğundan nanoparçacıkların PLA fazında konumlandığı öngörülmektedir. Diğer yandan ω_{AB} OPOSS varlığında -1 ile 1 arasında olduğundan OPOSS' un PLA-TPU ara fazına konumlandığı öngörülmektedir.

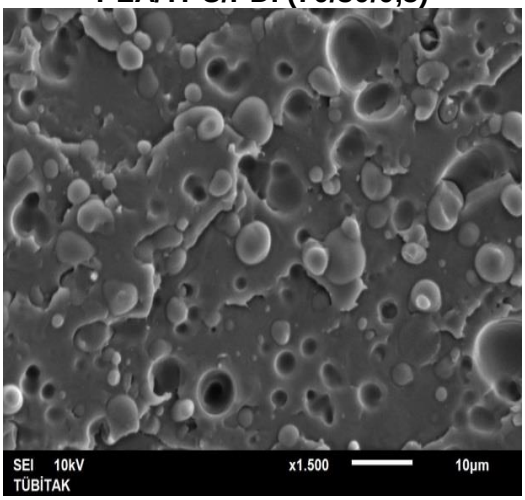
4.2.2. Morfolojik özellikler

PLA, TPU, 70/30 ve 50/50 oranındaki PLA/TPU karışımları ve farklı uyumlaştırıcı türlerinin %0,5 ve %3 oranında ilavesi ile hazırlanan karışımların Izod darbe testi neticesinde elde edilen kırılmış yüzeylerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz sonuçları Şekil 4.7' de toplu halde görülmektedir.

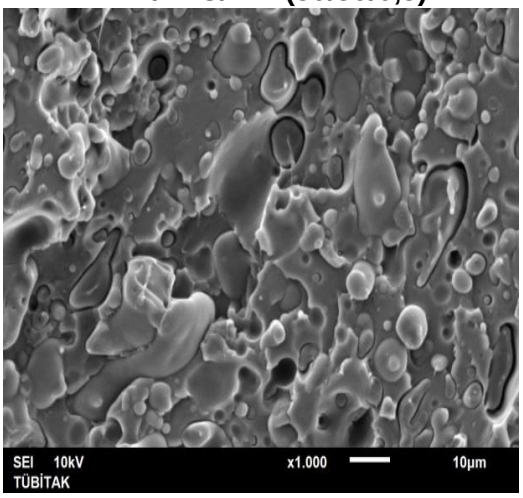


Şekil 4.7. PLA, TPU, PLA/TPU 70/30 ve PLA/TPU 50/50 oranlarındaki karışımlar ve karışımlara %0,5 ve %3 oranında farklı uyumlaştırıcıların ilavesi ile elde edilen karışımların kırılma yüzey morfolojileri (büyütme oranı x1000)

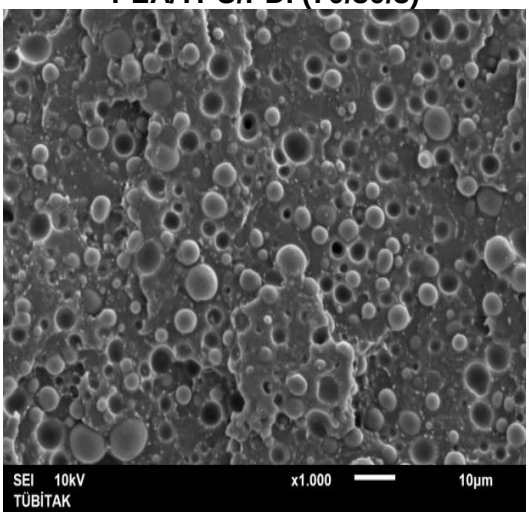
PLA/TPU/PDI (70/30/0,5)



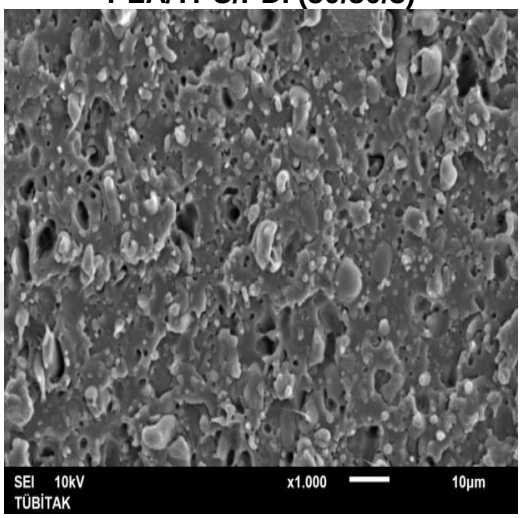
PLA/TPU/PDI (50/50/0,5)



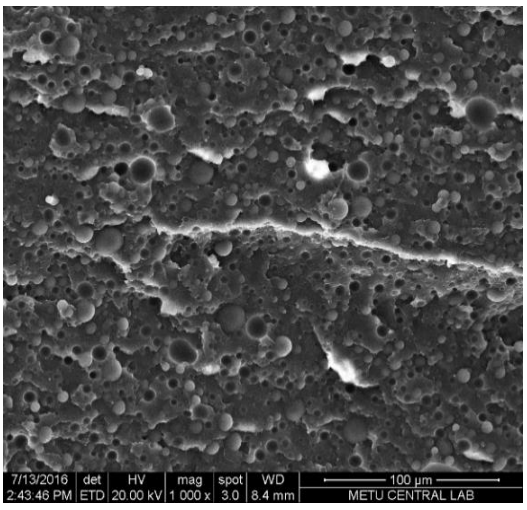
PLA/TPU/PDI (70/30/3)



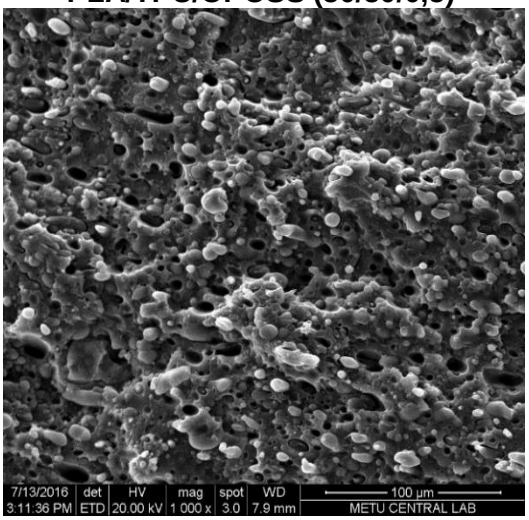
PLA/TPU/PDI (50/50/3)



PLA/TPU/OPOSS (70/30/0,5)

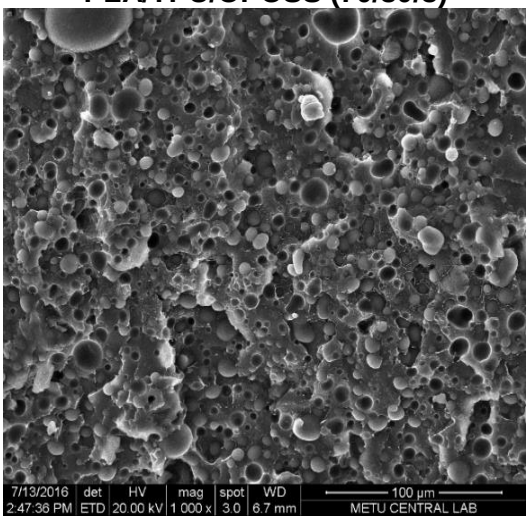


PLA/TPU/OPOSS (50/50/0,5)

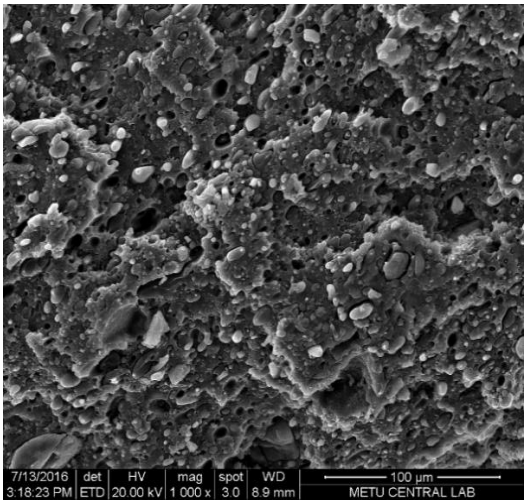


Şekil 4.7 (Devam). PLA, TPU, PLA/TPU 70/30 ve PLA/TPU 50/50 oranlarındaki karışımlar ve karışımlara %0,5 ve %3 oranında farklı uyumlaştırıcıların ilavesi ile elde edilen karışımların kırılma yüzey morfolojileri (büyütme oranı x1000)

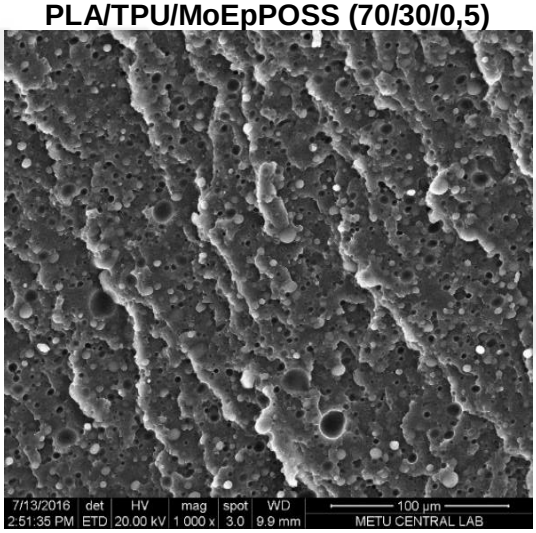
PLA/TPU/OPOSS (70/30/3)



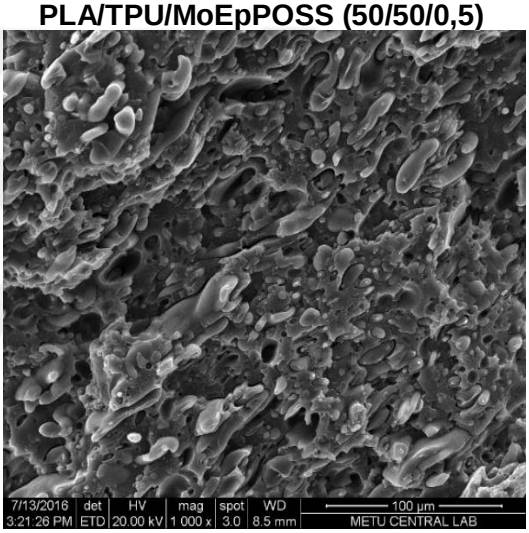
PLA/TPU/OPOSS (50/50/3)



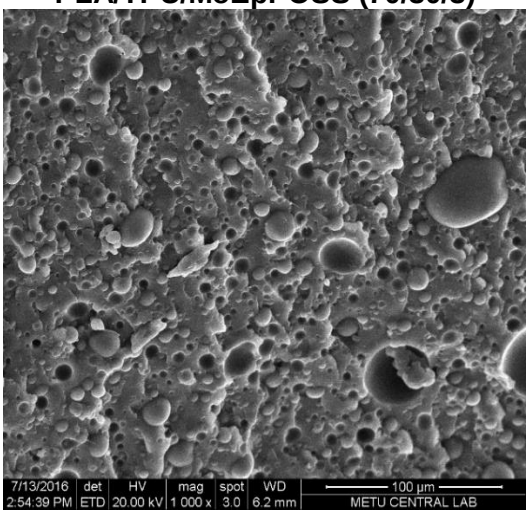
PLA/TPU/MoEpPOSS (70/30/0,5)



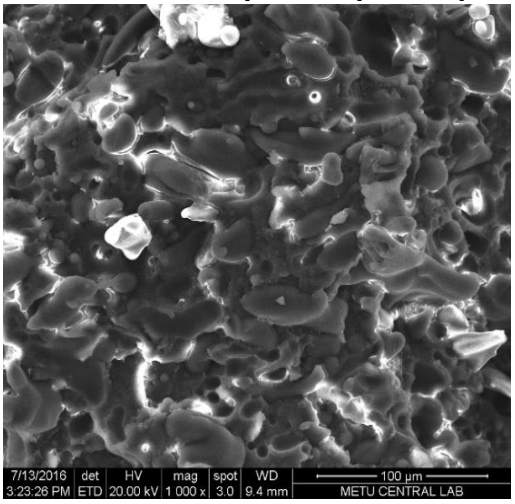
PLA/TPU/MoEpPOSS (50/50/0,5)



PLA/TPU/MoEpPOSS (70/30/3)

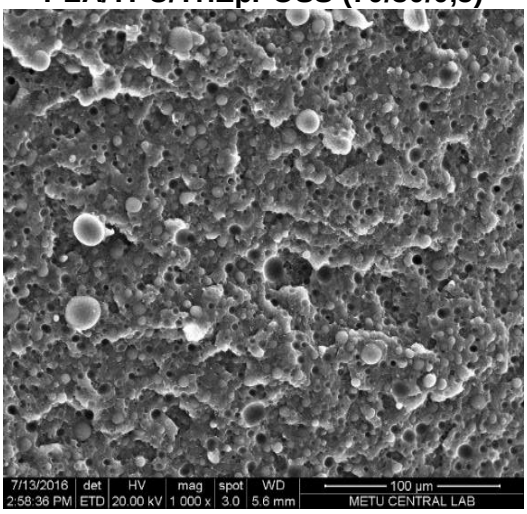


PLA/TPU/MoEpPOSS (50/50/3)

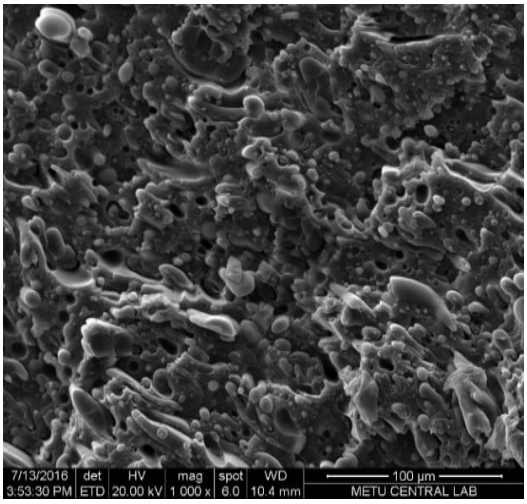


Şekil 4.7. (Devam) PLA, TPU, PLA/TPU 70/30 ve PLA/TPU 50/50 oranlarındaki karışımlar ve karışımlara %0,5 ve %3 oranında farklı uyumlaştırıcıların ilavesi ile elde edilen karışımların kırılma yüzey morfolojileri (büyütme oranı x1000)

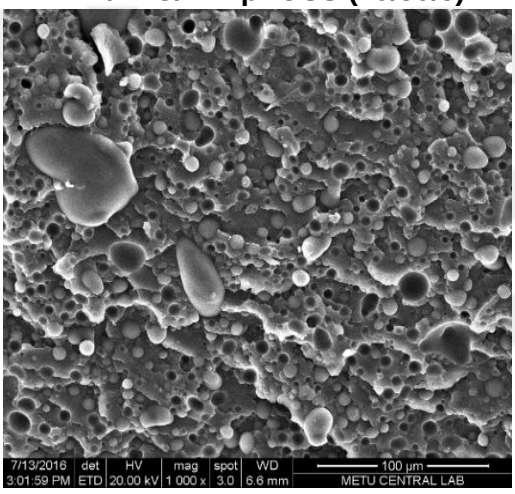
PLA/TPU/TriEpPOSS (70/30/0,5)



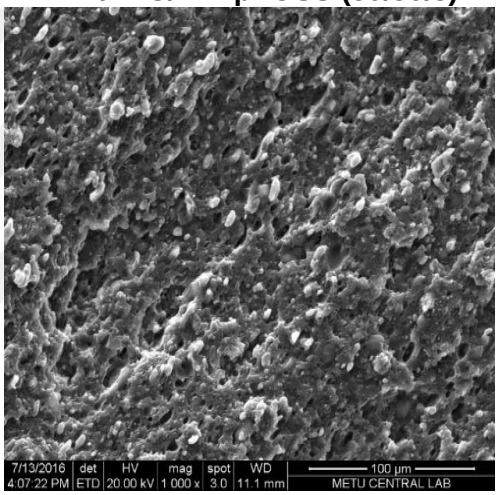
PLA/TPU/TriEpPOSS (50/50/0,5)



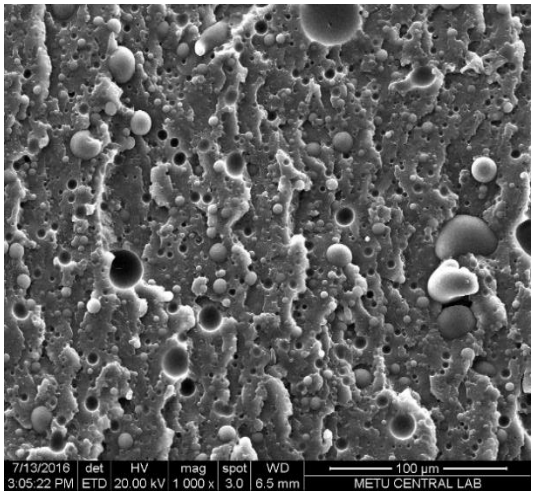
PLA/TPU/TriEpPOSS (70/30/3)



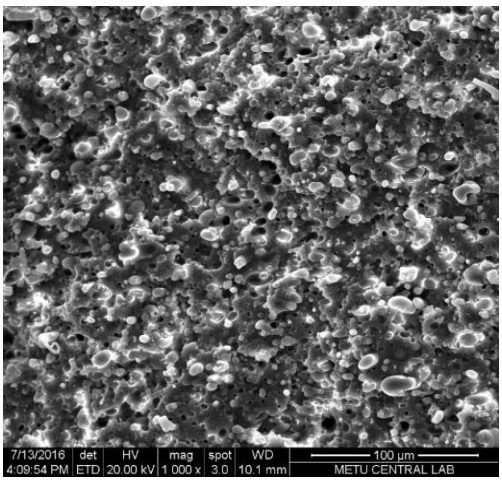
PLA/TPU/TriEpPOSS (50/50/3)



PLA/TPU/MuEpPOSS (70/30/0,5)

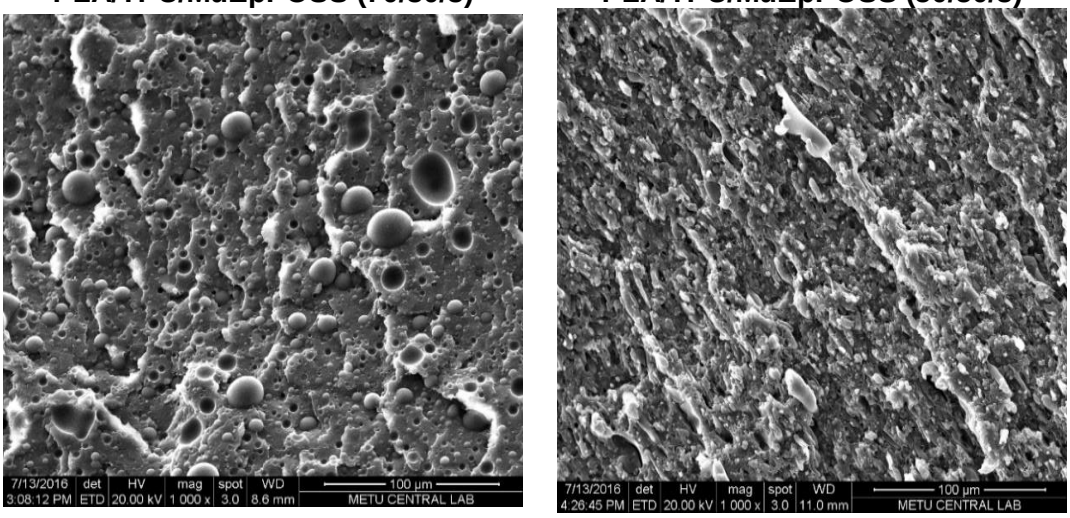


PLA/TPU/MuEpPOSS (50/50/0,5)



Şekil 4.7. (Devam) PLA, TPU, PLA/TPU 70/30 ve PLA/TPU 50/50 oranlarındaki karışımlar ve karışımlara %0,5 ve %3 oranında farklı uyumlaştırıcıların ilavesi ile elde edilen karışımların kırılma yüzey morfolojileri (büyütme oranı x1000)

PLA/TPU/MuEpPOSS (70/30/3) **PLA/TPU/MuEpPOSS (50/50/3)**



Şekil 4.7. (Devam) PLA, TPU, PLA/TPU 70/30 ve PLA/TPU 50/50 oranlarındaki karışımlar ve karışımlara %0,5 ve %3 oranında farklı uyumlaştırıcıların ilavesi ile elde edilen karışımların kırılma yüzey morfolojileri (büyütme oranı x1000)

Saf PLA' nın kırılma yüzeyinde görülen derin, paralel uzanan çatlaklar gevrek kırılma olduğunu göstermektedir. Darbe altında çatlaklar hızla ilerlemiştir, herhangi bir plastik deformasyon belirtisi görülememektedir. Saf TPU' da ise kırılma yüzeyi daha pürüzlüdür ve yüzeyde darbe anında enerji absorplanmasını arttıran kayma bantları net olarak görülmektedir. Poliüretanlar iki fazlı olarak ele alındığında yumuşak segmentlerin bu davranıştan sorumlu olduğu düşünülebilir. %30 ve %50 oranında TPU içeren PLA karışımları incelendiğinde iki fazlı sistemler karşımıza çıkmaktadır. 70/30 sisteminde PLA sürekli faz, TPU ise dağılmış fazdır. Faz boyutları oldukça heterojen olmakla birlikte 1-20 mikron aralığında değişiklik göstermektedir. PLA/TPU arayüzeyinde gözlenen siyah halkalar, TPU fazının ayrıldığını göstermektedir ki bu PLA/TPU arayüzey yapışmasının kuvvetli olmadığı anlamına gelebilir. 50/50 sisteminde ise hem deniz-ada morfolojisi dağılmış faz morfolojisi) hem de uzamış faz morfolojisi -ki eş-sürekli (co-continuous) bölgeye geçildiğini gösterir- gözlenmektedir. Burada göz önüne alınması gereken durum, TPU' nun eriyik viskozitesinin proses koşullarında PLA' nın eriyik viskozitesinden büyük olduğudur. Bu sebeple 50/50 karışımda TPU, PLA' yı enkapsüle ederek sürekli faz oluşturma eğilimine gitmektedir. Bu dönüşümün net olarak ortaya konabilmesi için fazların eriyik yoğunlukları ve hacim fraksiyonlarının da bilinmesi gerekmektedir. 50/50 karışımda da 70/30 da olduğu gibi tane arayüzey yapışması zayıftır ve arayüzeyde fazlar birbirlerinden ayrılmışlardır.

PLA/TPU karışımlarına uyumlaştırıcı olarak %0,5 ve %3 PDI ilave edildiğinde morfolojinin daha kararlı bir hal aldığı gözlenmektedir. Özellikle 70/30 sisteminde tane

boyutları küçülmekte, tane boyut dağılımı daha homojen hale geçmektedir. PDI yüzdesindeki artış ile 70/30 karışım sisteminin tane boyutu yaklaşık ortalama 3-4 mikronlara inmektedir. 50/50 sisteminde ise bariz bir şekilde dağılmış faz boyutlarında bir küçülme gözlenmektedir. Arayüzey yapışması ise nispeten iyileşmiştir.

PLA/TPU karışımlarına POSS türlerinin ilavesiyle oluşan kırılma yüzey mikrografikleri incelendiğinde ise farklılıklar gözlenmektedir. PLA/TPU/OPOSS sisteminde oran 70/30 iken gerek %0,5 gerekse de %3 oranında OPOSS ilavesiyle faz boyutlarının heterojen olduğu, yer yer 15-20 mikronluk taneciklerin yanısıra 2-3 mikronluk taneciklerin de yer aldığı görülmektedir. OPOSS oranı %3'e çıktığında ise az da olsa 30-40 mikronluk taneciklerin de olduğu anlaşılmaktadır. Arayüzey yapışmasında her iki durumda da bir gelişme emaresine rastlanmamıştır. 50/50 oranı incelendiğinde, %0,5 OPOSS ilavesiyle eş-sürekli morfolojinin meydana geldiği çok net olarak görülebilmektedir. POSS oranı %3'e çıkartıldığında ise eş sürekli morfolojinin deniz-ada morfolojisine dönüştüğü görülmektedir.

PLA/TPU sistemine epoksi fonksiyonel gruba sahip POSS'lar da ilave edilerek hazırlanmış karışımların da kırılma yüzey morfolojileri incelenmiştir. Ayrıca, 70/30 ve 50/50 oranında POSS' lu karışımlara ait 5000x büyütmeye ait görüntüler Şekill-A.1' de gösterilmiştir Monoepoksi-POSS (MoEpPOSS) ilavesi yapılan, 70/30/0,5 sisteminde tane boyutunun OPOSS içeren karışımlara göre daha küçük olduğu görülmektedir. MoEpPOSS oranı %3'e arttırıldığında TPU tane boyutu artmaktadır. Benzer eğilim TriEpPOSS ve MuEpPOSS sistemi için de geçerlidir. 50/50 oranındaki karışımlara epoksi fonksiyonlu POSS' ların ilavesi mevcut eş-sürekli morfolojiyi değiştirmeden fazların birbiri içindeki boyutlarını değiştirmiştir. Özellikler TriEpoksi-POSS (TriEpPOSS) sisteminde arayüzey yapışmasının nispeten daha iyi olduğu söylenebilir.

4.2.3. PLA/TPU karışımlarında eş sürekli faz morfolojisinin irdelenmesi

PLA/TPU karışımlarında faz dönüşümünün gerçekleştiği kompozisyonu tahmin etmek adına Paul-Barlow ve Jordhamo modelleri kullanılmıştır. Paul-Barlow ve Jordhamo 'ya göre polimerlerin viskozite oranlarının hacim fraksiyonları oranına yaklaşık eşit olduğu durumda deniz-ada morfolojisi yerini eş sürekli faz morfolojisine bırakmaktadır (bkz. Eşitlik 4.2) (Utracki, 2002);

$$\left(\frac{\eta PLA}{\eta TPU}\right) \approx \left(\frac{\Theta PLA}{\Theta TPU}\right) \quad (4.2)$$

Karışımların hacimsel fraksiyonlarının belirlenmesi için proses sıcaklığında eriyik yoğunluklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla proses sıcaklığında eriyik akış indeksi (MFI) ölçümleri gerçekleştirilmiş olup MFI/MVR oranından polimerlerin proses sıcaklığındaki yoğunlukları elde edilmiştir (Tablo 4.8). Aynı zamanda PLA ve TPU için 50/50 bileşiminde hazırlanan karışımdaki hacim fraksiyonu değerleri hesaplanmıştır (bkz. Tablo 4.8)

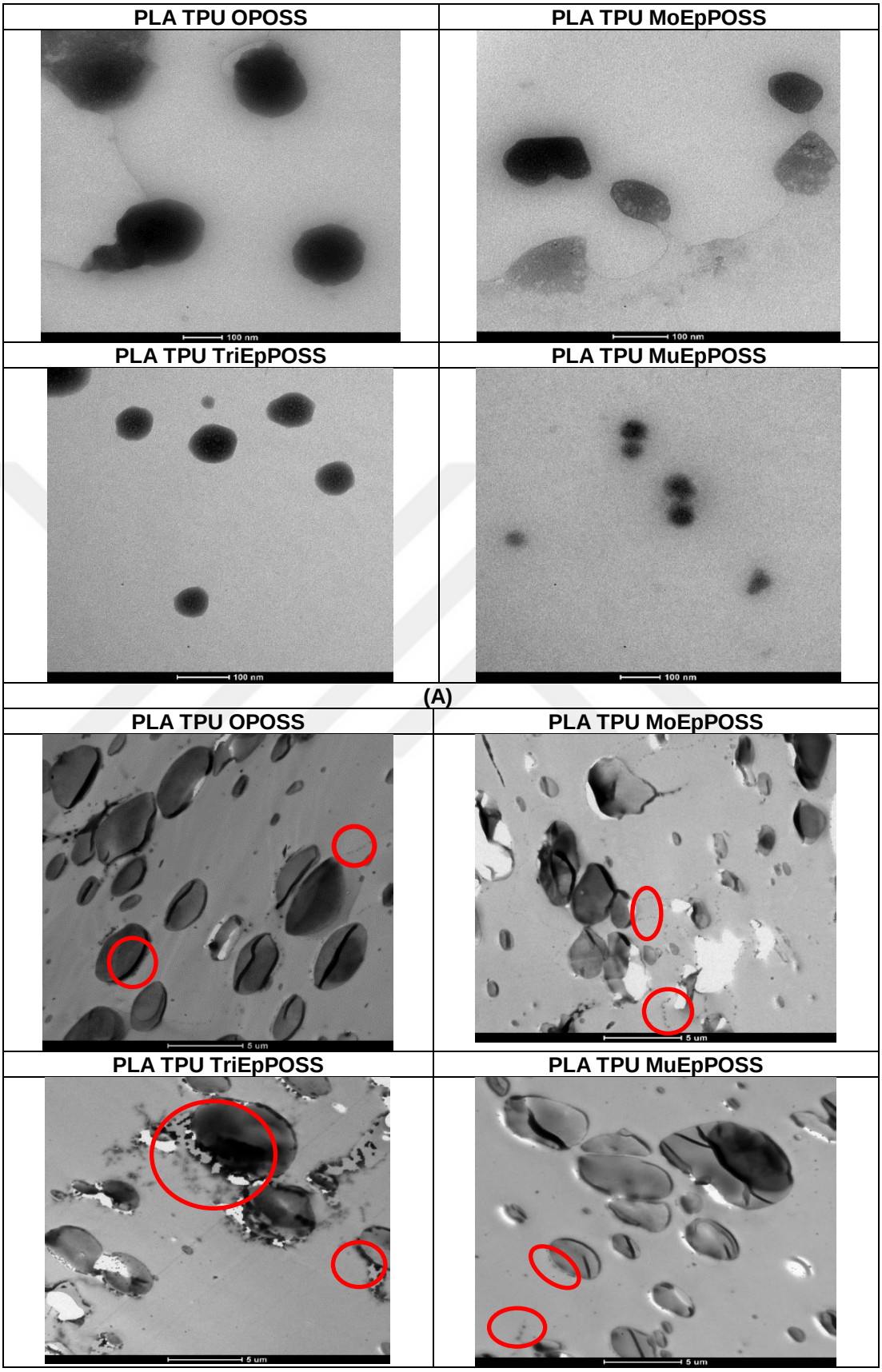
Tablo 4.8. PLA ve TPU' ya ait MFR, MVR, yoğunluk, hacim fraksiyonu, kompleks viskozite değerleri

Numune	**MFR (g/10 dak, @210°C)**	**MVR (ml/10 dak, @210°C)**	**Yoğunluk @210°C (g/ml)**	**Hacim Fraksiyonu**	**Kompleks Viskozite (Pa.s)**
PLA	20,01	17,69	1,13	0,47	98,21
TPU	10,12	10,32	0,98	0,54	119,85

Tablo 4.8' de gösterilen yoğunluk değerlerinden hacimsel PLA/TPU oranı 0,87 olarak belirlenmiştir. Viskozite oranları ise reometre ile genel olarak ekstruderler için kullanılan 100 rad s^{-1} de 0,82 olarak belirlenmiştir (Şekil A.2). Görüldüğü gibi **0,87 ≈ 0,82** oranı elde edilmektedir. SEM görüntülerine göre PLA/TPU' nun 50/50 oranında eş sürekli morfolojiye sahip olduğu gözlenmiş idi. Hacim fraksiyonları oranının viskozite oranlarına eşit olması PLA/TPU karışımının 50/50 oranında eş sürekli morfolojiye sahip olduğunu doğrular niteliktedir. Dolayısı ile bu karışım oranında PLA da TPU' da süreklilik arz edebilir.

4.2.4. POSS 'ların PLA/TPU karışımlarında dağılımının incelenmesi

POSS türlerinin PLA/TPU ve PLA/PBAT karışımları içerisindeki dağılımını daha detaylı bir şekilde incelemek için geçirimli elektron mikroskopu (TEM) analizi yapılmıştır. PLA/TPU karışımlarına ait TEM görüntüleri Şekil 4.8 A ve B' de gösterilmiştir.

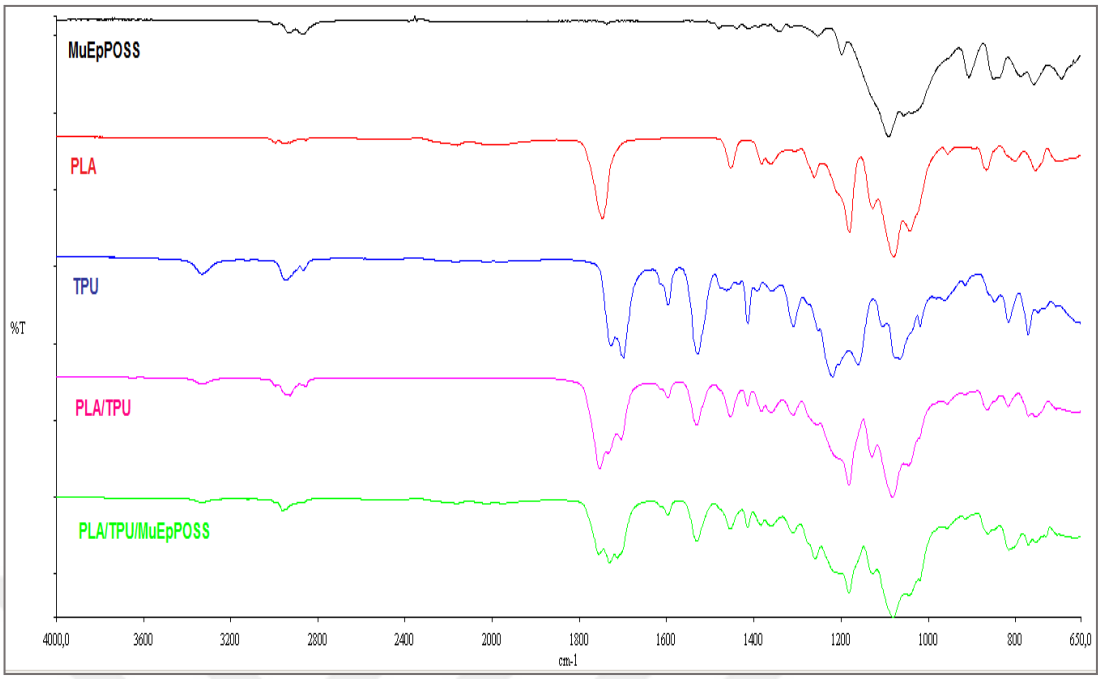


Şekil 4.8. Farklı POSS türleri içeren PLA/TPU karışımlarının TEM mikrofotografları A) Skala: 200 nm, B) Skala: 5 mikron

TEM görüntüleri incelendiğinde iki fazlı bir karışım sistemi görülmektedir. Bu sistemde sürekli faz PLA ve dağılmış faz TPU' dur. Fazlar arasındaki yırtılmanın kriyojenik kesit alımı sırasında veya kesim sırasında termal genleşme farkı sebebiyle oluştuğu düşünülmektedir. POSS türleri PLA/TPU arayüzeyinde görüldüğü gibi PLA ve TPU matrisi içerisinde de POSS tanecikleri görülmektedir (resimlerde işaretli bölgeler). Seçimli lokalizasyon ile elde edilen sonuçlara göre OPOSS iki fazın ara yüzeyinde diğer POSS türleri ise PLA fazında konumlanacağı öngörülmekte idi. TEM mikrofotoğraflarına göre OPOSS hem ara yüzeyde hem de PLA matrisinde bulunmaktadır. Aynı zamanda ıslanabilirlik parametrelerine göre diğer POSS türlerinin tümü PLA matrisinde bulunduğu öngörülmekte idi. Fakat POSS' lar PLA matrisinde bulunduğu gibi ara yüzeyde de konumlanmaktadırlar. Bu durum TriEpPOSS' da belirgin bir şekilde gözlenmektedir. TEM mikrofotoğrafına göre TriEpPOSS çoğunlukla ara yüzeyde birikmektedir. Seçimli lokalizasyonda hesaplanan ıslanabilirlik parametresi değerleri tek başına nanoparçacığın nereye konumlandığı hakkında bilgi vermeye yeterli değildir. Nanoparçacığın lokalize olduğu bölgeyi kinetik etkiler de kontrol etmektedir. İlave edilen karışımdaki polimerlerin viskozite oranları, karıştırma prosedürü vb. gibi etkiler parçacığın seçimli olarak lokalize olduğu bölgeyi etkilemektedir (Taguet ve diğ., 2014).

4.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) ile etkileşimlerin incelenmesi

PLA/TPU karışımlarındaki epoksi-POSS' ların polimerler ile etkileşimlerini görmek amacıyla en fazla epoksi grubuna sahip olan MuEpPOSS seçilmiş ve PLA/TPU-MuEpPOSS arasındaki muhtemel etkileşimler FTIR ile incelenmiştir. Bu amaçla, PLA/TPU/MuEpPOSS 50/50/10 oranındaki karışım eriyik harmanlama yöntemi ile diğer kompoziyonlardaki numunelerin üretim koşullarında elde edilmiştir. MuEpPOSS, PLA, TPU, PLA/TPU (50/50), PLA/TPU/MuEpPOSS (50/50/10) FTIR analizleri gerçekleştirilmiş olup PLA/TPU karışımlarına ait tüm spektrumlar Şekil 4.9 'da gösterilmektedir.



Şekil 4.9. MuEpPOSS, PLA, TPU, PLA/ TPU, PLA/TPU/MuEpPOSS FTIR spektrumları

Saf PLA' ya ait absorpsiyon bantları (2996-2855 cm^{-1}, 2100-2300 cm^{-1}, 1746 cm^{-1}, 1452-1359 cm^{-1}, 1265-1179 ve 1044, 1265-1179 ve 1044 cm^{-1}, 1079 cm^{-1}, 830-930 cm^{-1}, 754 cm^{-1}, 700 cm^{-1}), saf TPU' ya ait absorpsiyon bantları (3335 cm^{-1}, 2941-2866 cm^{-1}, 1728-1702 cm^{-1}, 1530-1218 cm^{-1}), MuEpPOSS' a ait absorpsiyon bantları (3052-2993 cm^{-1}, 1250 cm^{-1} , 1100 cm^{-1}, 1070 cm^{-1}, 951-794 cm^{-1}, 830-800 cm^{-1}) ve bu absorpsiyon bantlarına karşılık gelen titreşim türleri Tablo 4.9' da toplu bir şekilde belirtilmiştir (Wu ve Liao, 2005; Gu vd., 2008; Dan vd., 2006; Ramirez vd., 2008). FTIR spektrumlarında belirgin pikler işaretlenmiş olup Şekil A.3' de gösterilmiştir.

Şekil 4.9' dan görüleceği üzere, PLA/TPU karışımına ait spektrum PLA ve TPU'nun bileşimi niteliğindedir. MuEpPOSS katkılı PLA/TPU karışımının spektrumunda PLA/TPU karışımına göre birkaç farklılık gözlenmiştir. 2850-3000 cm^{-1} aralığındaki $-CH_2-$ ve CH_3- gerilme titreşimlerinde nispeten değişiklik ve yaklaşık 1710 cm^{-1}'de $-(C=O)-$ gerilme titreşimine ait pikte çok hafif bir belirginleşme durumu gözlenmiştir. Gözlenen bu durumlar neticesinde, MuEpPOSS- PLA ve/veya MuEpPOSS- TPU ile arasında kimyasal reaksiyon gerçekleştiğini ispatlayan bir bulgu elde edilememiştir. Ancak H-bağları gibi ikincil bir etkileşimlerin gerçekleştiği söylenebilir.

Tablo 4.9. PLA, TPU, MuEpPOSS' a ait FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri

Numune	Dalga Boyu (cm^{-1})	Titreşim Türü
PLA	2996-2855	-CH_2 ve -CH_3 gerilme titreşimleri
	2100-2301	Karboksilik asitteki O-H gerilme titreşimi
	1746	C=O gerilme titreşimi
	1452-1360	O-H bükülme titreşimi -CH_3' deki simetrik ve asimetrik deformasyon titreşimleri
	1265-1179 ve 1044	C-O-C deki C-O bükülme titreşimi
	1079	-O-gerilme titreşim
	830-930	-CH salınım titreşimi
	754	α-CH_3 dalgalanma titreşimi
	700	- CH_2 salınım titreşimi
TPU	3335	- NH absorption
	2941-2866	C-H gerilme titreşimleri
	1728-1702	C=O gerilme titreşimleri
	1595-1413 ve 1309	Fenildeki C=C grubunun gerilme titreşimi
	1530-1218	(C-N) ve (N-H) titreşimleri
MuEpPOSS	3052-2993	Epoksi halkası C-H simetrik titreşim
	1100	Si-O-Si gerilme titreşimleri
	1070	Yan grupta bulunan C-O-C simetrik titreşimleri
	951-794	Epoksi asimetrik titreşim
	830-830	Epoksi halka simetrik titreşim

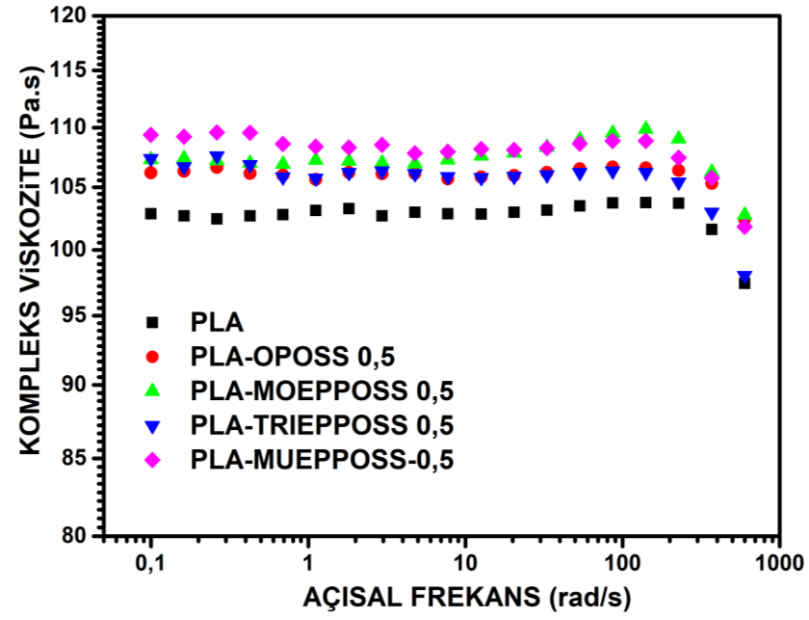
4.2.6. PLA ve TPU' nun POSS nanoparçacıkları ile etkileşimlerinin reolojik açıdan incelenmesi: İkili sistemler

Polimerlerin reolojik davranışları moleküler yapısındaki değişikliklere karşı oldukça duyarlıdır. Bu sebeple polimerlerin belirli koşullar altında etkileşim sağlayıp sağlamadığı dinamik reolojik davranışlarına bağlı olarak belirlenebilmektedir (Zhao vd.,2015). Bu amaçla, saf PLA, saf TPU ve çalışma kapsamında kullanılan POSS ile takviye edilmiş PLA – POSS, TPU – POSS nanokompozitlerinin reolojik davranışları belirlenerek POSS' ların saf malzemelerdeki etkileri incelenmiştir Diğer yandan, PLA/TPU karışımları ile OPOSS, MoEpPOSS, TriEpPOSS ve MuEpPOSS nanoparçacıkları arasındaki muhtemel etkileşimler reoloji analizleri ile ayrıca incelenmiştir. PLA-POSS, TPU-POSS nanokompozitlerindeki POSS yükleme oranı %0,5 ve %3 olacak şekilde ele alınmıştır. Bu sayede, elde edilen nanokompozitlerin reolojik özelliklerine POSS yükleme oranının etkisi de incelenmiştir.

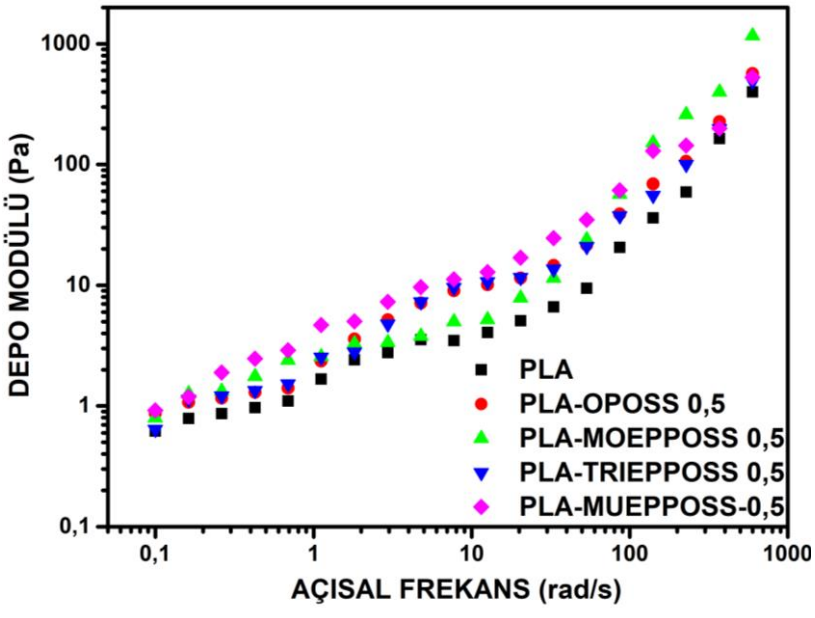
%0,5 ve %3 oranında POSS içeren PLA-POSS ve TPU-POSS nanokompozitleri eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmıştır. Elde edilen nanokompozitler:

Polimer-XPOSS%POSS

şeklinde isimlendirilmiştir. Burada X, POSS türünü ve % yüzde ise nanokompozitlerdeki POSS miktarını ifade etmektedir. Örnek olarak, PLA-OPOSS 3 nanokompoziti kütlece %3 oranında OPOSS ihtiva eden PLA nanokompozitini ifade etmektedir. Hazırlanan nanokompozitlerin reolojik analizleri mikroharmanlayıcıdaki üretim sıcaklığında (200°C) gerçekleştirilmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.10-Şekil 4.13‘ de gösterilmiştir.

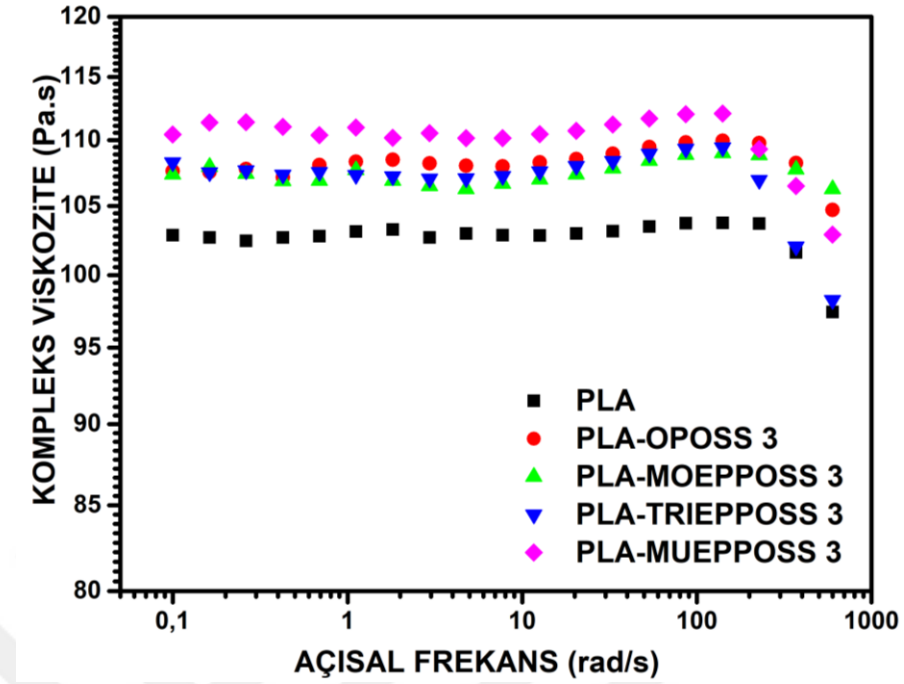


(A)

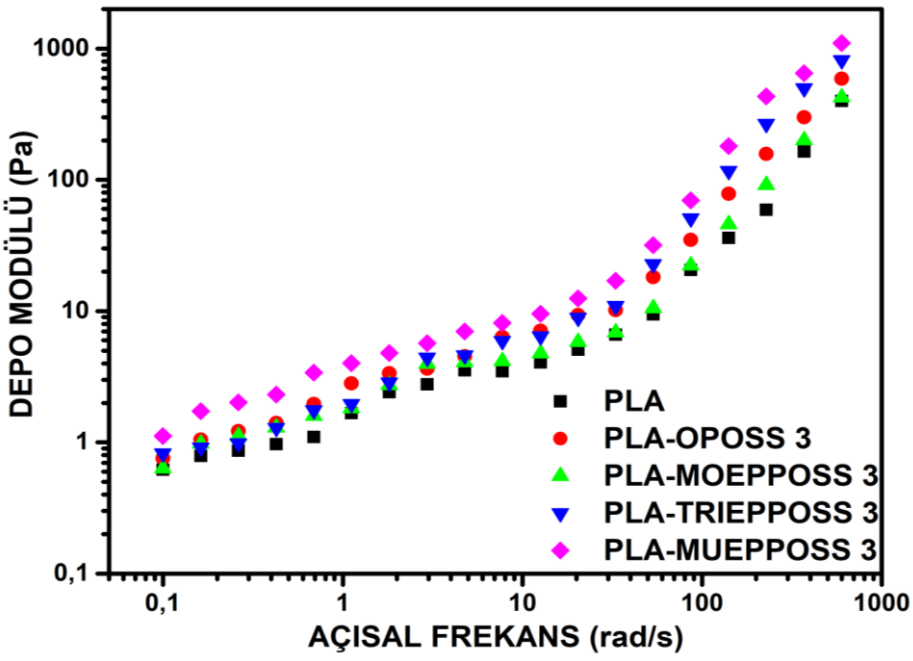


(B)

Şekil 4.10. PLA-POSS (%0,5) karşımlarına ait (A) Kompleks viskozite ve (B) Depo modülü grafikleri

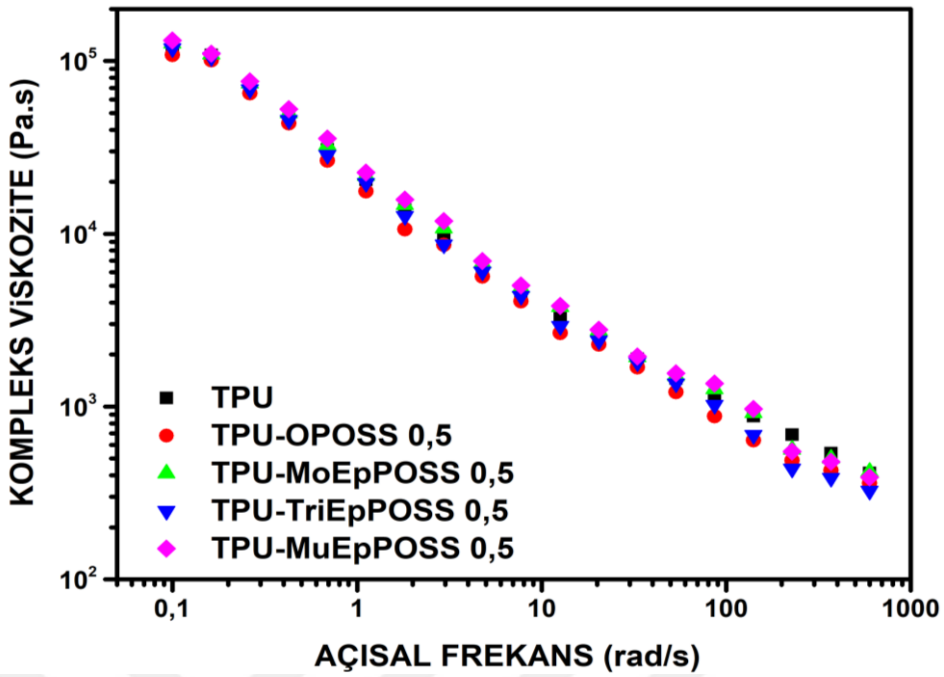


(A)

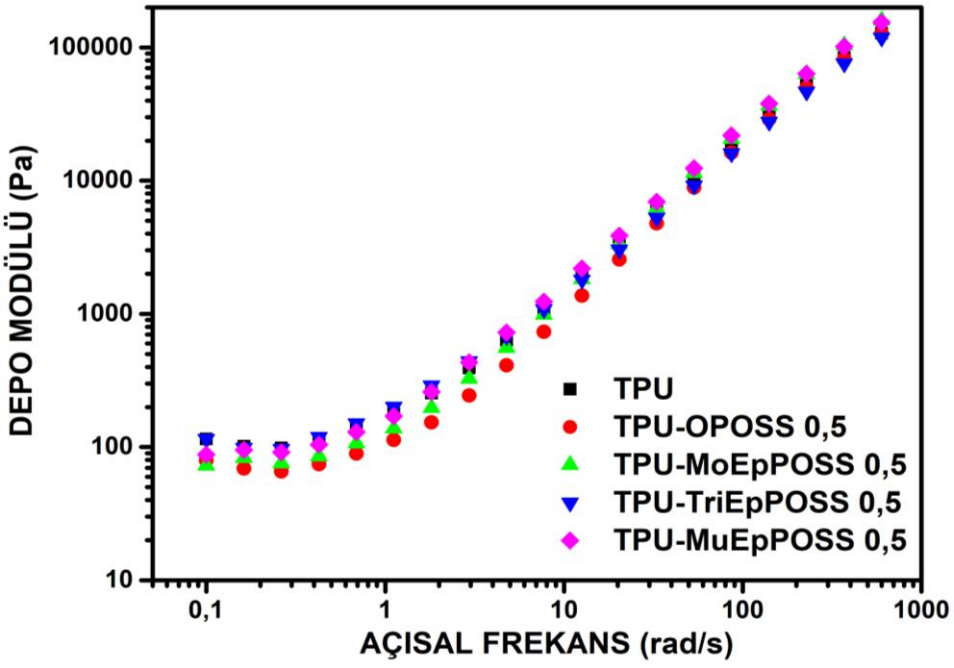


(B)

Şekil 4.11. PLA-POSS (%3) karşımlarına ait (A) Kompleks viskozite ve (B) Depo modülü grafikleri

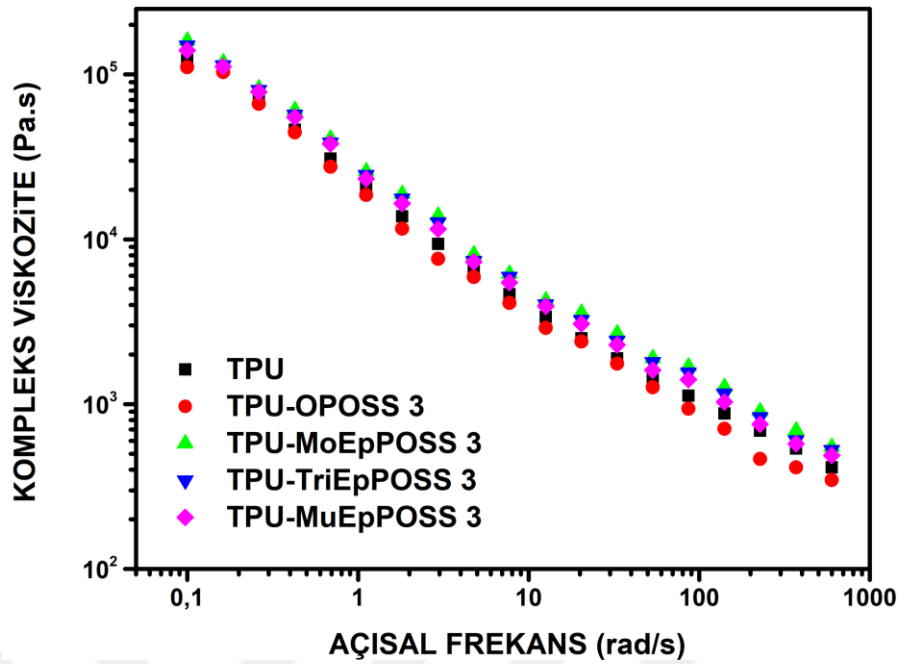


(A)

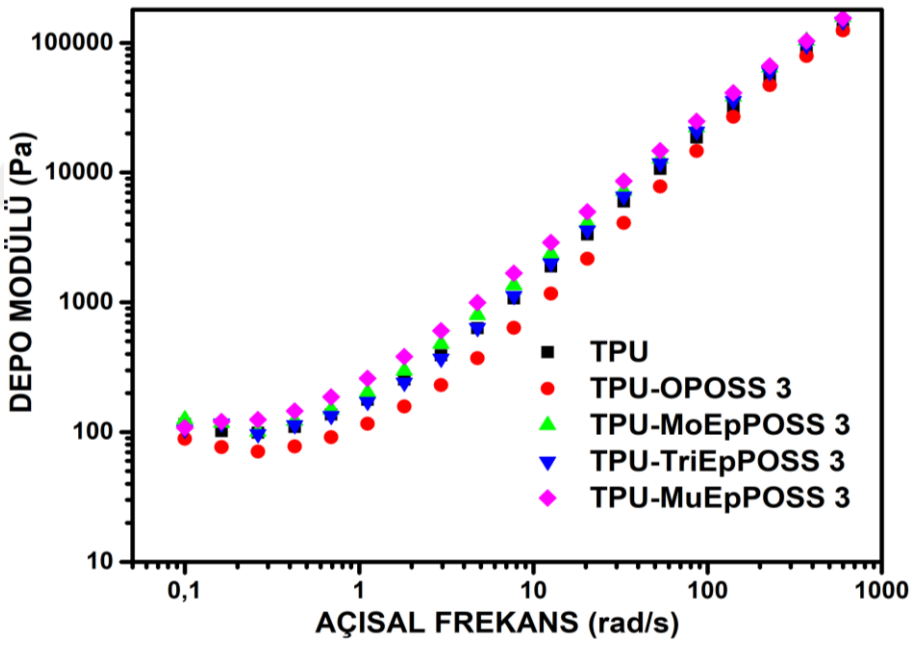


(B)

Şekil 4.12. TPU-POSS (%0,5) karışımlarına ait (A) Kompleks viskozite ve (B) Depo modülü grafikleri



(A)



(B)

Şekil 4.13. TPU-POSS (%3) karışımlarına ait (A) Kompleks viskozite ve (B) Depo modülü grafikleri

Şekil 4.10-4.11 'de gösterilen frekansa karşı kompleks viskozite ve depo modülü grafiklerinden PLA' nın OPOSS, MoEpPOSS, TriEpPOSS ve MuEpPOSS ile %0,5 ve 3 oranlarında hazırlanmış nanokompozitlerinin hem kompleks viskozite hem de depo modül değerleri saf PLA' ya göre tüm frekans aralığında daha yüksek değerlere sahiptir. Bu sonuçlar, PLA ile tüm POSS türleri arasında (POSS yükleme oranından

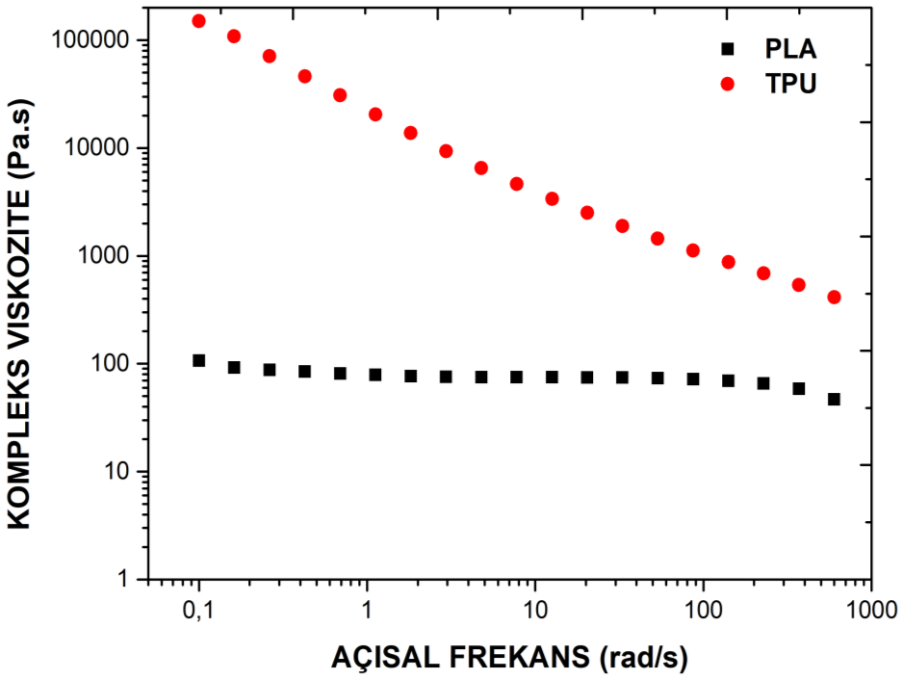
bağımsız olarak), bir başka ifadeyle polimer-nanopaçacıklar arasında etkileşim olduğunu göstermektedir (Zhao vd., 2015). Çalışma kapsamında kullanılan POSS' lardan OPOSS, yan grup olarak izobütil gruplarını bünyesinde bulundurmakta iken diğer POSS türleri farklı sayılarda epoksi fonksiyonel grupları içermektedir. OPOSS' un izobütil yan gruplarının kimyasal olarak çalışmada kullanılan polimerler ile bir kovalent etkileşim vermesi beklenmemektedir. Epoksi gruplarının ise polimer zincirlerinin zincir ucunda bulunan karboksilik asit grupları ile reaksiyon verdiği literatürde yer almaktadır (Tarres vd., 2001; Rathi vd., 2014). Bu noktadan hareketle, epoksi içeren POSS' ların ise epoksi fonksiyonel grupları üzerinden PLA' nın-COOH grupları ile etkileştikleri düşünülmektedir. Bu durum ise EpoksiPOSS-g-PLA yapıların oluşabileceği ihtimalini oluşturmaktadır.

TPU ve nanokompozitlerinin kompleks viskozite ve depo modülü grafiklerinden görülmektedir ki, %0,5 POSS yükleme oranında TPU ve POSS türleri arasında herhangibir etkileşim elde edilmemiştir (Şekil 4.12). Diğer yandan, %3 oranında epoksi-POSS'lardan oluşan nanokompozitler tüm frekans aralığında saf TPU ile kıyaslandığında nispeten daha yüksek kompleks viskozite ve depo modülü değerlerine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.13). Epoksi fonksiyonel gruplarının TPU uç gruplarındaki -OH grupları ile muhtemel bir etkileşim sağlayabileceği söylenebilir (Senger 1989, Delebecq vd, 2013).

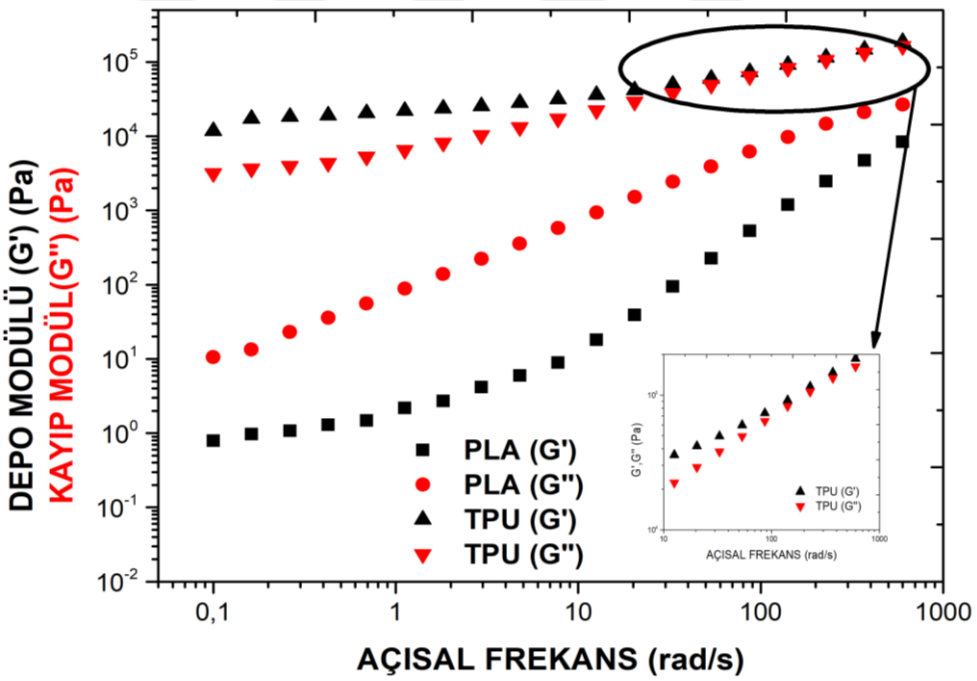
4.2.7. PLA/TPU karışımlarının reolojik özellikleri

Öncelikli olarak saf polimerlerin ve uyumlaştırıcı içermeyen polimer karışımlarının reolojik analizleri reometre yardımı ile gerçekleştirilmiş olup elde edilen sonuçlar belirtilmiştir. Sonrasında ise farklı oranlardaki PLA/TPU karışımlarının ilave edilen tüm uyumlaştırıcı türlerinin %0,5 ve %3 bileşimindeki analiz sonuçları sunulmuştur.

Saf PLA ve Saf TPU' nun reolojik analizleri neticesinde elde edilen açısal frekansa karşı kompleks viskozite, depo ve kayıp modülü değişimi Şekil 4.14 ve 4.15' de gösterilmektedir.



Şekil 4.14. Saf PLA ve saf TPU' ya ait kompleks viskozite-açısal frekans değişimi



Şekil 4.15. Saf PLA ve saf TPU' ya ait depo modülü, kayıp modülü açısal frekans grafiği

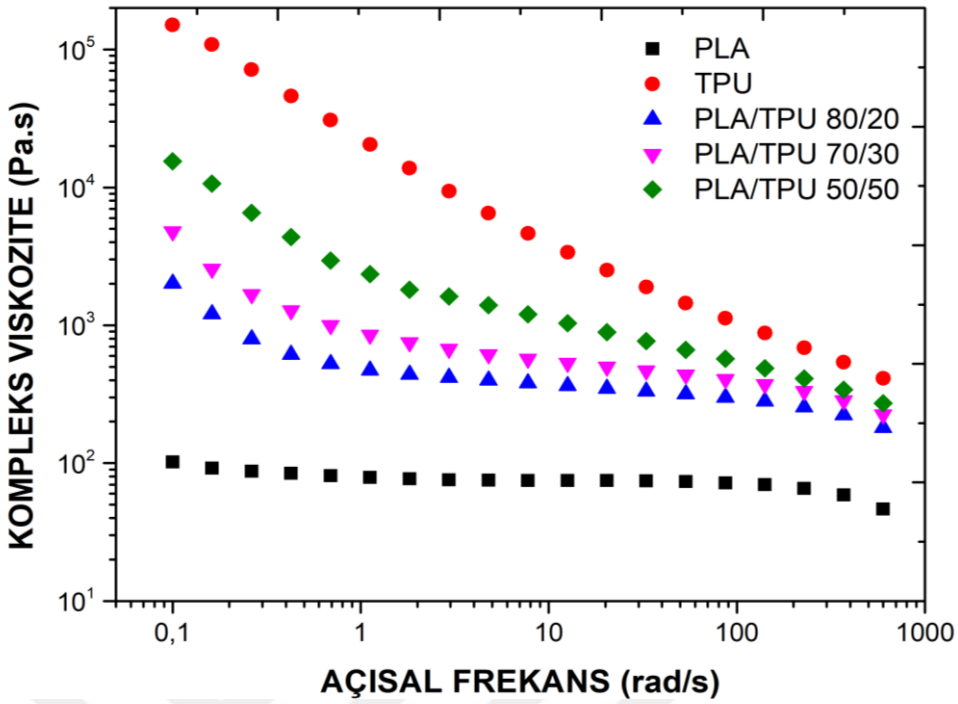
PLA ve TPU' ya ait kompleks viskozite-açısal frekans grafiğine göre tüm frekans aralığında TPU' nun kompleks viskozite değerleri PLA' ya göre oldukça yüksektir (Şekil 4.14). Diğer yandan TPU oldukça belirgin bir kayma incelmesi davranışı sergilemektedir. Şekil 4.15 'e göre PLA tüm frekans aralığında kayıp modülü değerleri

depo modülü değerlerine göre daha yüksek değerlere sahiptir. Dolayısı ile çalışılan sıcaklık ve kayma oranında PLA viskoz davranış sergilemektedir (liquid-like, sıvı gibi) TPU' da ise tam tersi durum söz konusudur. Tüm frekans aralığında depo modülü değerleri kayıp modül değerlerinden daha yüksektir. Bu sebeple TPU elastik davranış sergilemektedir (solid-like, katı gibi) (Dealy ve Wisburn, 1999; Oliaei v.d.,2016).

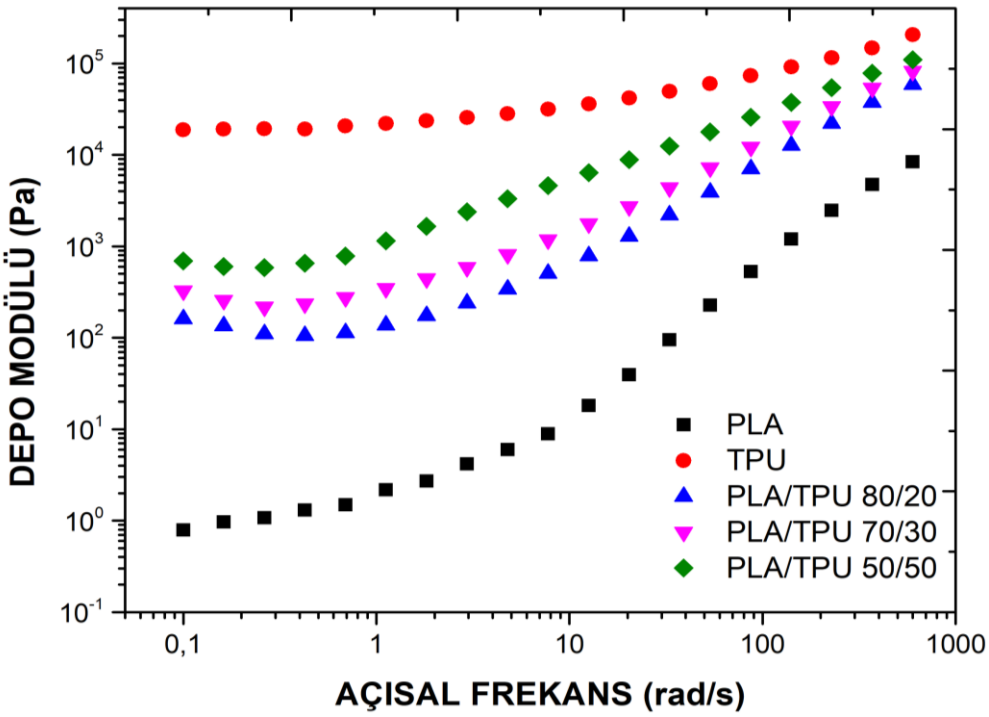
Saf polimerlerin gevşemesi oldukça kısa sürede gerçekleşmiştir, bu nedenle çaprazlama geçiş noktası (G' değerinin G'' değerine eşit olduğu nokta, cross-over point) gözlenmemiştir. Çaprazlama geçiş noktası, polimer eriyiklerinin gevşeme sürelerinin bir ölçütüdür. Diğer yandan da çaprazalma geçiş noktası aynı cins polimerlerin yapı değişikleri (dallanma, çapraz bağlanma gibi) veya molekül ağırlığı değişimleri açısından birbirleri ile kıyaslama şansı da tanımaktadır (Dealy ve Larson,2006).

Saf polimerlerin (PLA ve TPU) gevşeme zamanlarını tahmin etmek amacı ile elde edilen grafik yardımı ile tan (δ)=G''/G' (kayıp faktör) daha yüksek frekanslara ekstrapolasyon yaptırılır (Doğan, 2014). Ekstrapolasyon yardımı ile tan (δ)=G''/G' PLA için 2319 rad/s TPU için ise 1216 rad/s olarak belirlenmiştir. Bu değerlere bağlı olarak PLA' nın TPU' dan daha hızlı gevşeme davranışı sergilediği sonucuna varılabilir.

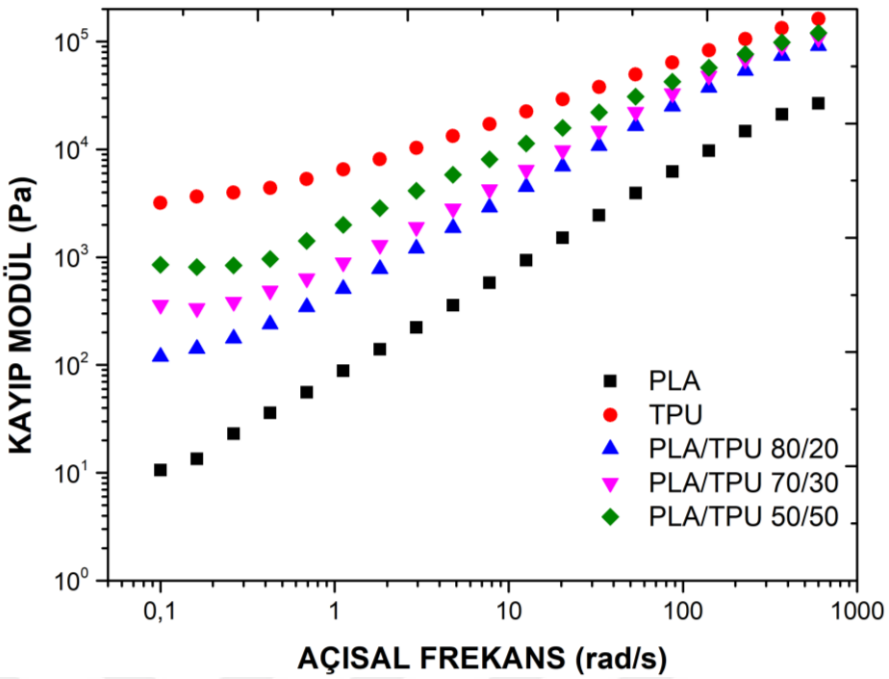
Uyumlaştırıcı içermeyen farklı oranlarda TPU ile hazırlanmış karışımların reolojik analizleri gerçekleştirilmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.16' da gösterilmektedir. Analiz yapılan frekans aralığında en düşük kompleks viskozite değerleri saf PLA' ya, en yüksek kompleks viskozite değeri ise saf TPU' ya aittir. PLA/TPU karışımları ise saf PLA ve saf TPU arasında değerlere sahiptir. Artan TPU oranı ile kompleks viskozite değerleri tüm frekans aralığında artış göstermektedir. Karışımların eriyik viskozitelerinde kayma incelmesinden dolayı düşmeler gözlenmekte, TPU oranı arttıkça değerler artmaktadır (Nichetti ve Manas-Zloczower, 1998). Bu durum şu şekilde açıklanabilir: PLA' nın hidroksil grubu ile TPU' nun karbonil grubu arasında ve TPU' nun amid grubu ile PLA' nın karboksil grubu arasında oluşabilecek hidrojen bağı polimerin dolaşıklığını arttımış olup bu durum kompleks viskozitede artışa neden olmaktadır (Hong ve diğ, 2016). Başka bir ifade ile, PLA matrisindeki küresel halde bulunan TPU' lar sert ve polar segmentlerinden dolayı PLA ile TPU arasındaki ara yüzey etkileşimlerini güçlendirmiştir. Artan ara yüzey etkileşimleri sebebiyle karışım bir kompleks yapı gibi davranmakta ve bu durum da düşük frekanslardaki ani viskozite



Şekil 4.16. PLA, TPU ve PLA/TPU karışımlarına ait kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri



Şekil 4.17. PLA, TPU ve PLA/TPU karışımlarına ait depo modülü-açısal frekans grafikleri

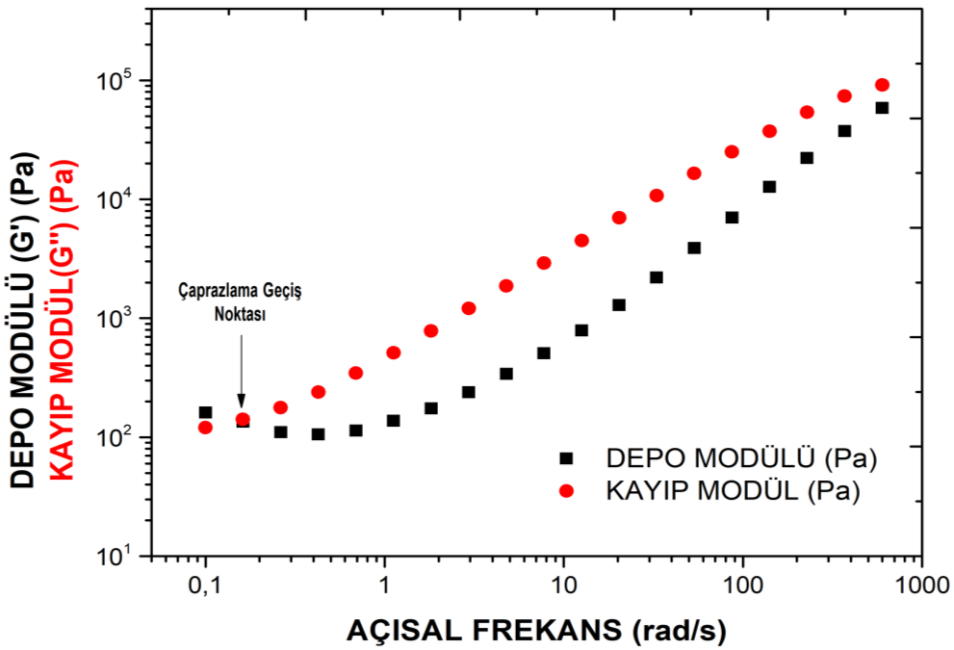


Şekil 4.18. PLA, TPU ve PLA/TPU karışımlarına ait depo modülü - açısal frekans grafikleri

düşüşlerine sebep olmaktadır (Oliaei ve diğ.,2016). Bu durum ise morfoloji değişimine bağlı olarak kademeli olarak değişim göstermektedir.

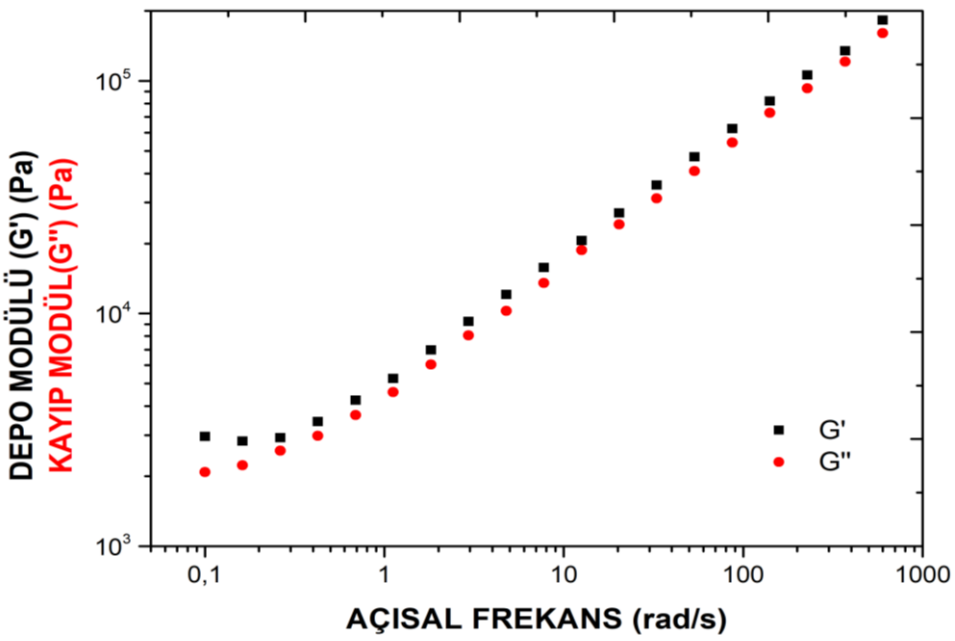
PLA, TPU ve PLA/TPU karışımlarına ait depo modülü ve kayıp modülü frekans grafikleri Şekil 4.17 ve 4.18' de gösterilmiştir. Depo modülü değerleri TPU oranının artışı ile artış göstermektedir. Depo modülü yapının elastikliğinden sorumludur. TPU oranının artışı ile tüm frekanslarda depo modülü değerlerinin artışı karışımların elastikliğinin arttığını göstermektedir. TPU ilavesi ile PLA' nın elastikliği artmıştır. Diğer yandan kayıp modülü grafiklerinde TPU oranının artışı ile değerlerin TPU' ya yaklaştığı görülmektedir.

Saf PLA' nın tüm frekans arağında kayıp modülü değerleri depo modülü değerlerinden daha yüksek iken saf TPU' da ise bunun aksi durum söz konusu idi. PLA/TPU (80/20 ve 70/30) karışımlarında ise, öncelikle düşük frekanslarda depo modülü değerleri kayıp modülü değerlerinden daha yüksektir. Ardından bir çaprazlama geçiş noktası gözlenmiştir. Sonraki frekans değerlerinde ise kayıp modülü değerleri depo modülü değerlerinden daha yüksektir. Dolayısı ile 80/20 ve 70/30 PLA/TPU karışımları viskoelastik davranış sergilemektedir. PLA/TPU karışımına ait örnek bir depo-kayıp modülü grafiği Şekil 4.19' da belirtilmiştir.



Şekil 4.19. 80/20 oranında PLA/TPU' ya ait depo modülü, kayıp modülü açısal frekans grafiği

Çaprazlama geçiş noktasına ait frekans ($\omega_{ÇGN}$) gevşeme sürelerini kıyaslama açısından kalitatif bir değerlendirme şansı tanımaktadır. 80/20 oranındaki karışıma ait $\omega_{ÇGN}$ 0,165 rad/s iken, 70/30 oranındaki karışıma ait $\omega_{ÇGN}$ 0,152 rad/s' dir. Dolayısı ile TPU oranının artışı ile karışımın daha geç gevşeme davranışı sergilediği sonucuna varılabilir. Bu durum kısmen uyumlu PLA/TPU karışımlarında TPU' nun etkisini göstermektedir.

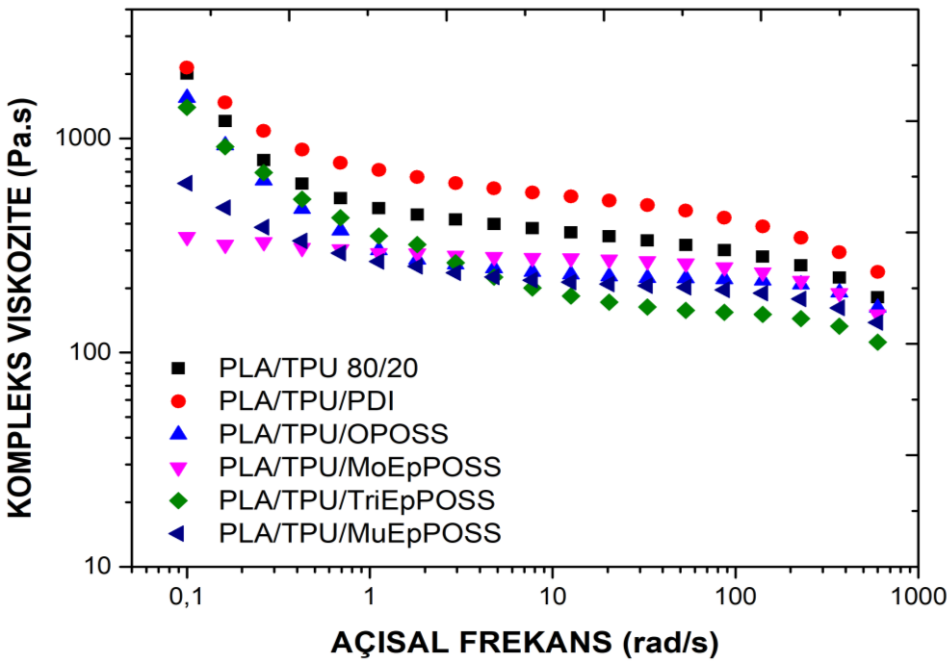


Şekil 4.20. 50/50 oranında PLA/TPU' ya ait depo modülü, kayıp modülü-açısal frekans grafiği

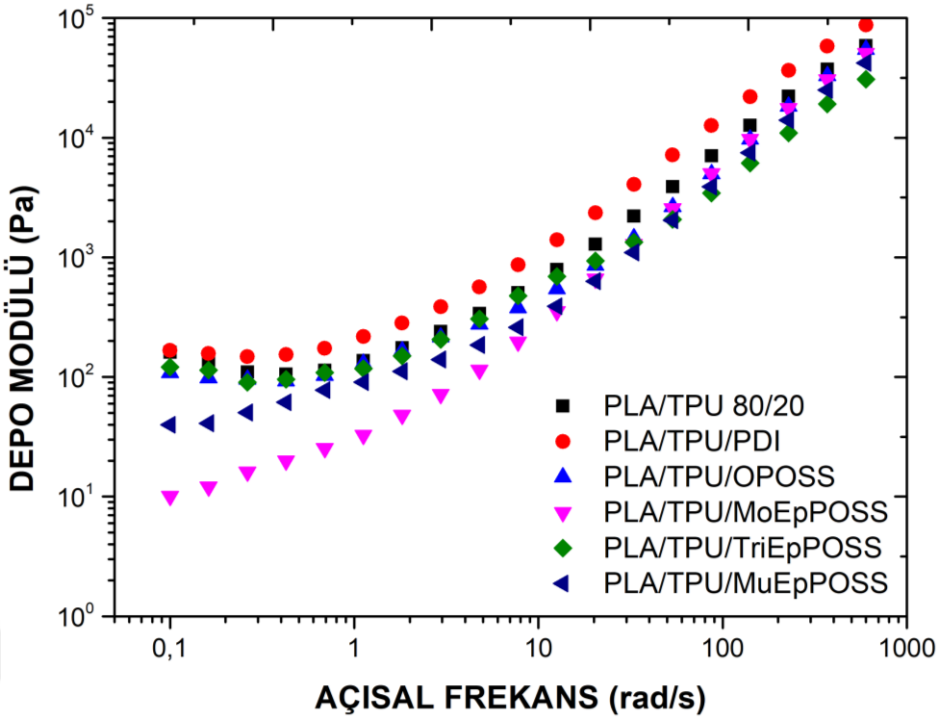
Şekil 4.20 50/50 oranındaki karışımın tüm frekans aralığında depo ve kayıp modülü değerlerini göstermektedir. Grafiğe göre depo modülü değerleri tüm frekans aralığında kayıp modülü değerlerinden daha yüksek değerlere sahiptir. Tıpkı TPU gibi elastik karakterdedir. Dolayısı ile 50/50 oranındaki karışımda TPU fazının sürekli faz olduğunu destekler niteliktedir.

PLA/TPU karışımlarında TPU' nun artışı ile hem depo modülü hem de kayıp modülü değerleri artmakta olup karakteri de TPU' ya yaklaşmaktadır. 50/50 oranındaki karışım kısmen farklı niteliktedir. Keza bu karışımın morfolojisi de eş-süreklidir ve diğerlerinden farklıdır.

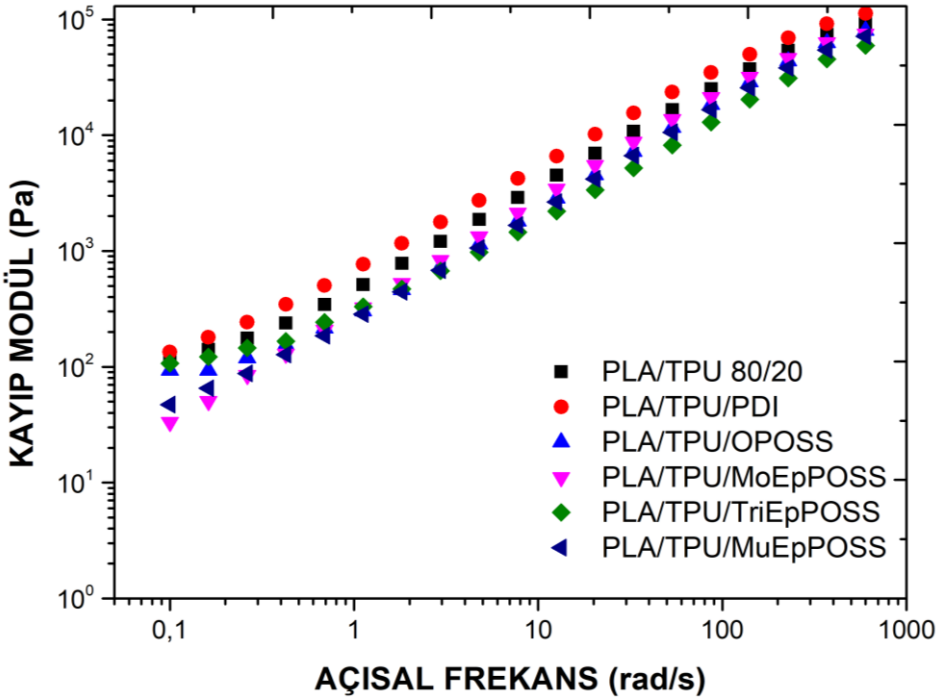
%0,5 PDI veya POSS içeren 80/20 PLA/TPU karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans, depo modülü, kayıp modülü-açısal frekans grafikleri Şekil 4.21-4.23' de verilmiştir. Ayrıca %3 PDI veya POSS içeren 80/20 PLA/TPU karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans, depo modülü, kayıp modülü-açısal frekans grafikleri de Şekil 4.24-4.26' da gösterilmektedir.



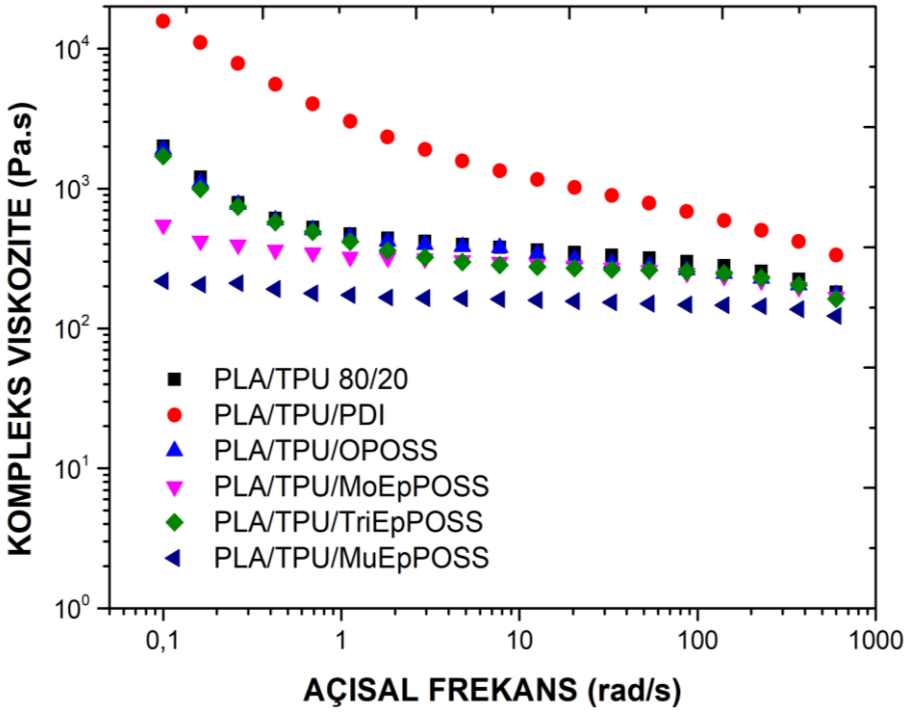
Şekil 4.21. %0,5 PDI veya POSS içeren 80/20 PLA/TPU karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri



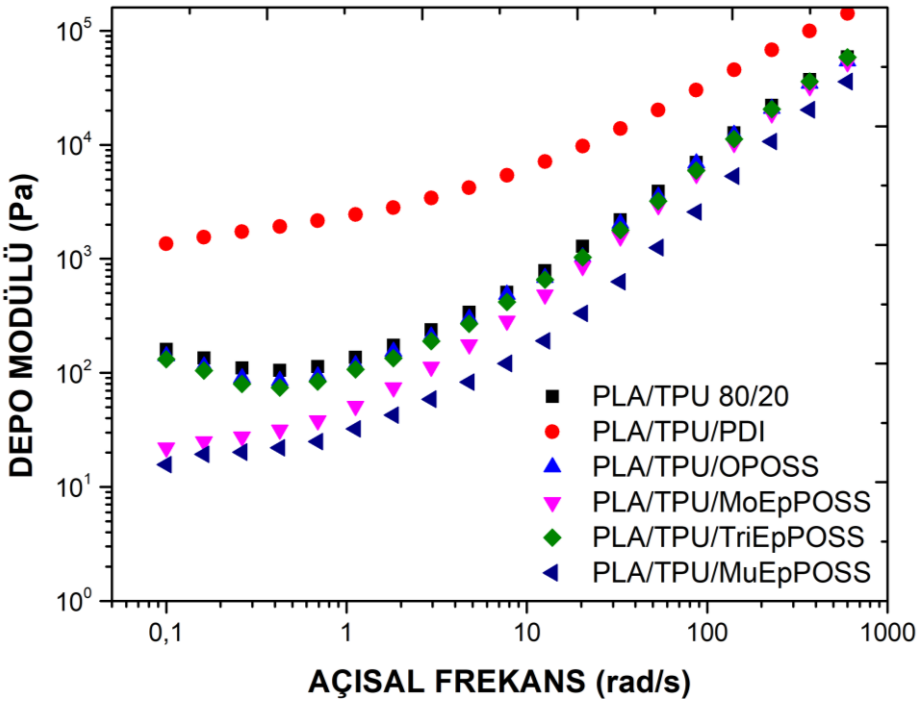
Şekil 4.22.%0,5 PDI veya POSS içeren 80/20 PLA/TPU karışımlarının depo modülü -açısal frekans grafikleri



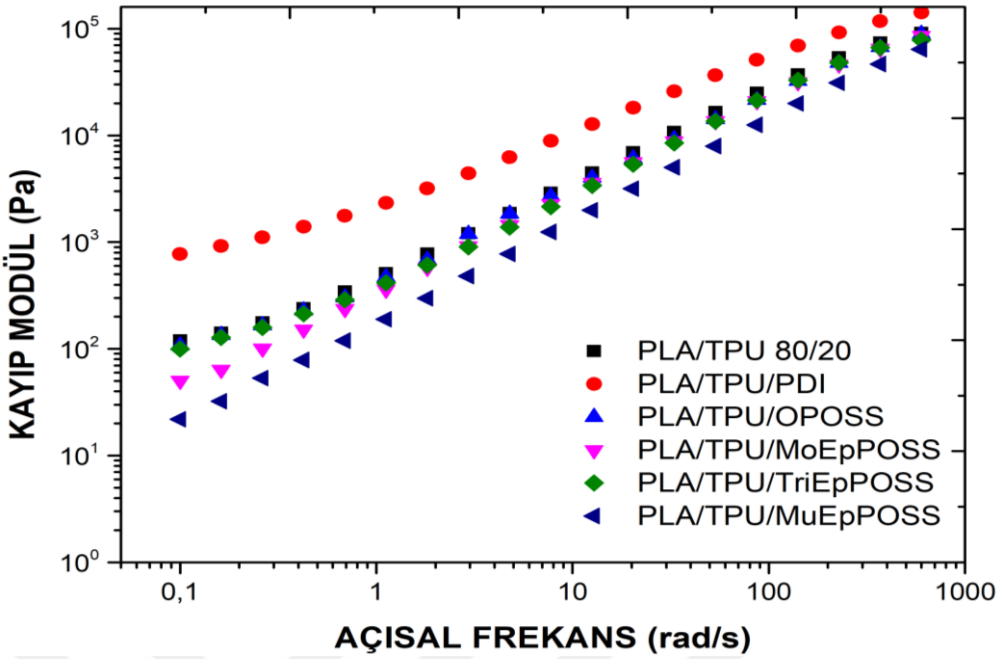
Şekil 4.23.%0,5 PDI veya POSS içeren 80/20 PLA/TPU karışımlarının kayıp modül - açısal frekans grafikleri



Şekil 4.24. %3 PDI veya POSS içeren 80/20 PLA/TPU karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri



Şekil 4.25.%3 PDI veya POSS içeren 80/20 PLA/TPU karışımlarının depo modülü - açısal frekans grafikleri



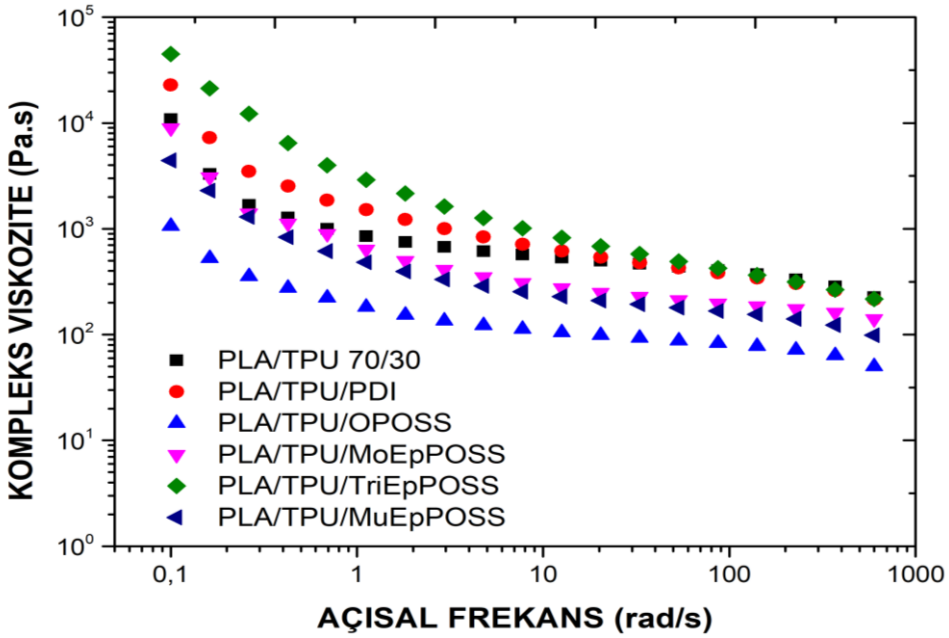
Şekil 4.26.%3 PDI veya POSS içeren 80/20 PLA/TPU karışımlarının kayıp modül -açısal frekans grafikleri

%0,5 ve %3 oranında PDI içeren karışımın tüm frekans aralığında kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modülü değerleri PLA/TPU karışımına göre daha yüksek değerlere sahiptir ve bu durum %3 PDI içeren karışımda daha belirgindir (Şekil 4.21-Şekil 4.26). PDI yapısında izosiyanat gruplarını içermektedir. Bu izosiyanat grupları ise PLA ve/veya TPU ile reaksiyonlar vererek PLA-TPU etkileşimlerini arttırmaktadır. Artan PLA-TPU etkileşimi ile PLA/TPU karışımında zincir uzaması veya yapıda dallanma oluşumu şeklinde molekül ağırlığı artışı gerçekleşmekte ve daha kompleks bir yapı oluşumuna neden olmaktadır. Oluşan kompleks yapı ise komplek viskozite ve modül değerlerinde artışa neden olmaktadır (Doğan ve diğ, 2014, Arsad ve diğ., 2011).

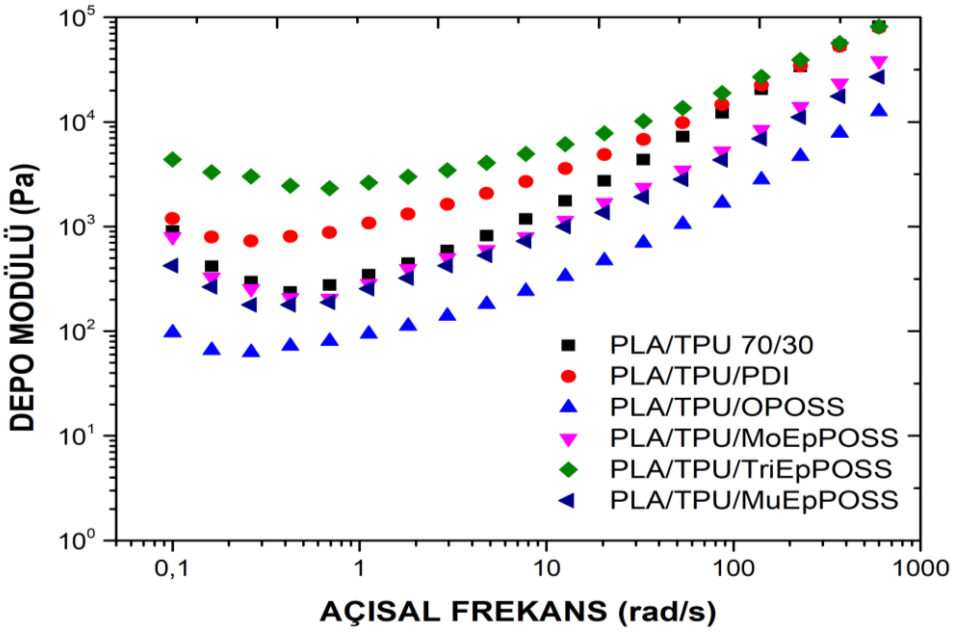
%0,5 ve %3 oranında POSS içeren karışımların kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modül grafikleri incelendiğinde, POSS' lu karışımların her iki yükleme oranında kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modül değerleri PLA/TPU karışımına ya yakın değerlere sahiptir ya da daha düşük değerlere sahiptir (Şekil 4.21-Şekil 4.26). Buradan hareketle POSS türlerinin 80/20 oranında hazırlanan karışım içerisinde PLA ile TPU fazları arasında etkileşimleri geliştirecek bir katkı sağlamadığı gözlenmemiştir. Bunun nedeni ise eriyik harmanlama esnasında 80/20 oranında POSS türlerinin ara yüzeyde konumlanmamasından kaynaklanmış olabilir. Bir diğer ihtimal ise POSS' lar ara yüzeyde konumlanmış olabilir fakat 80/20 oranı için ilave edilen POSS miktarları ara yüzey etkileşimleri için az ya da fazla olmuş olabilir.

Nanoparçacıkların ara yüzeye konumlanmasını etkileyen parametrelerden biri fazların viskozite oranları bir diğeri de nanoparçacık derişimidir (Taguet ve diğ., 2014).

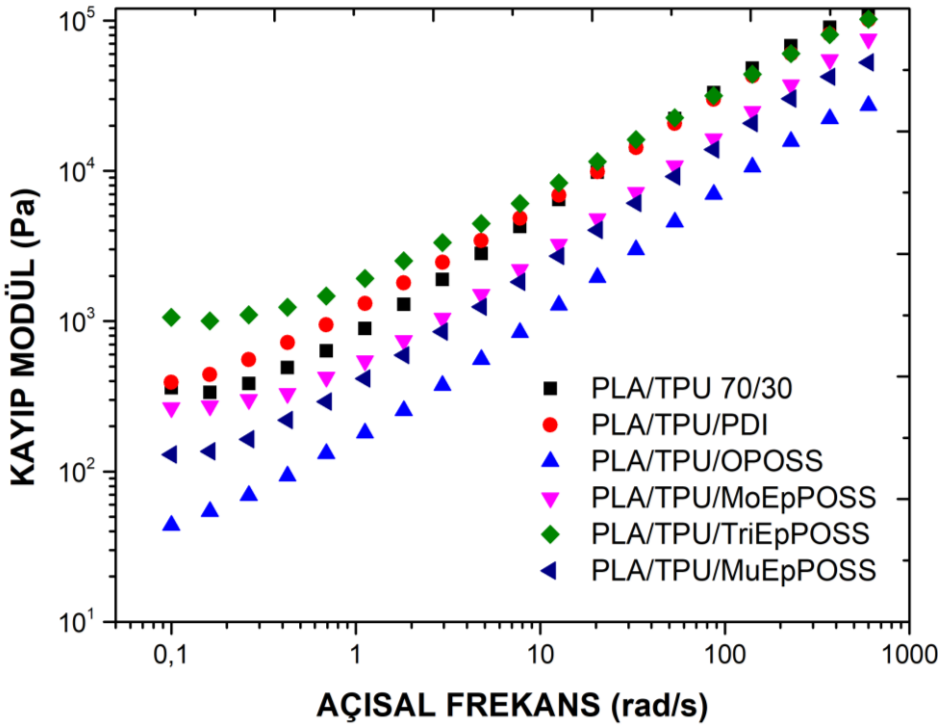
70/30 oranındaki PLA/TPU' ya PDI ve farklı POSS türlerinin %0,5 ve %3 yükleme oranında ilavesi ile elde edilen karışımların reolojik özellikleri Şekil 4.27- 4.32' de gösterilmiştir.



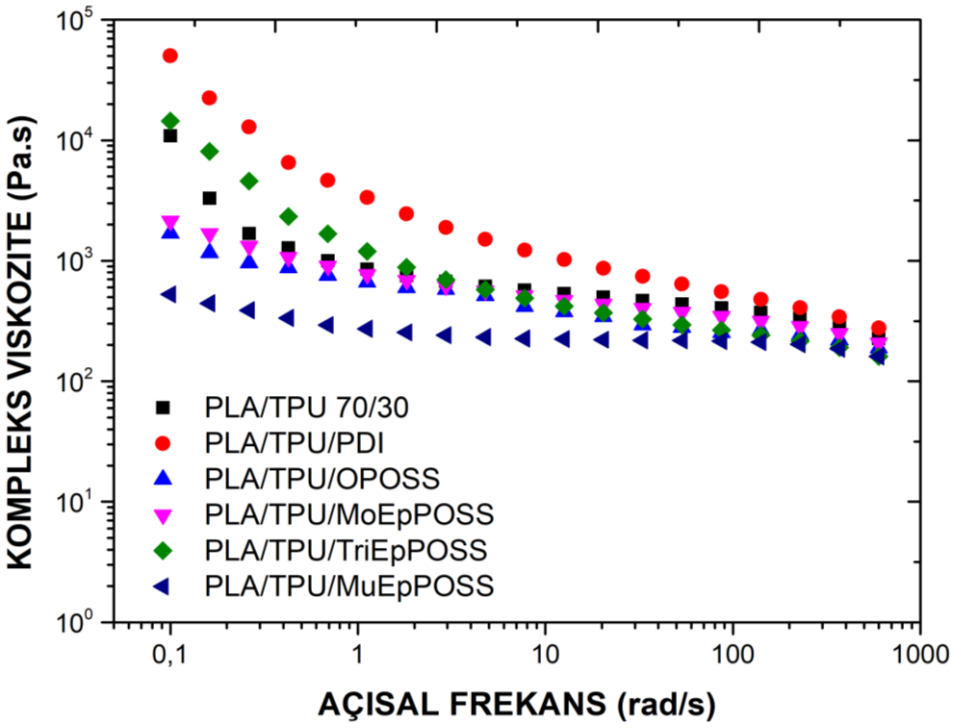
Şekil 4.27. %0,5 PDI veya POSS içeren 70/30 PLA/TPU karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri



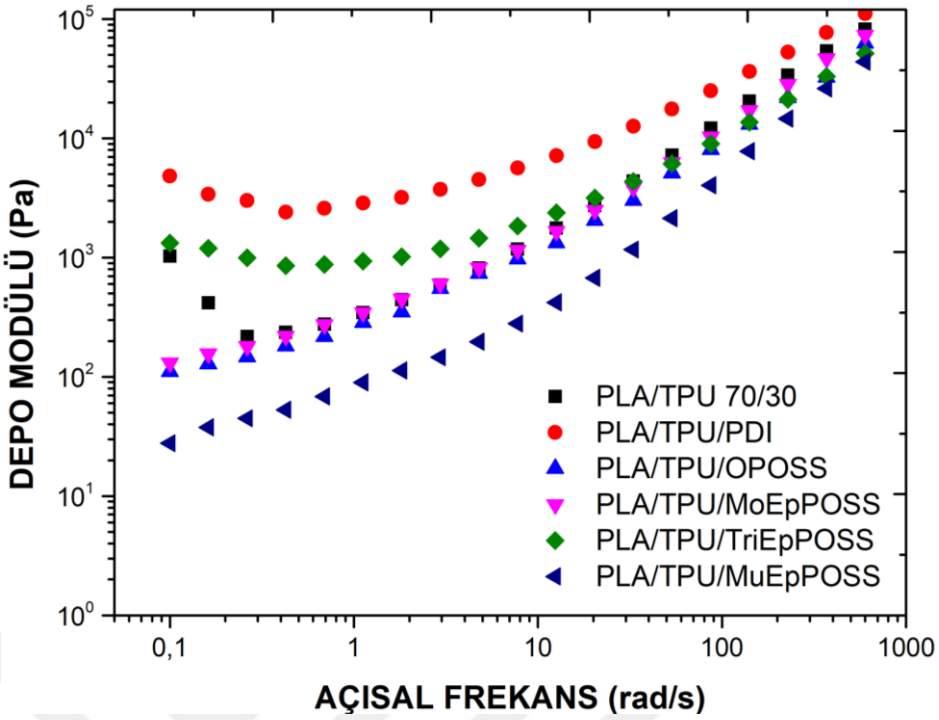
Şekil 4.28.%0,5 PDI veya POSS içeren 70/30 PLA/TPU karışımlarının depo modülü - açısal frekans grafikleri



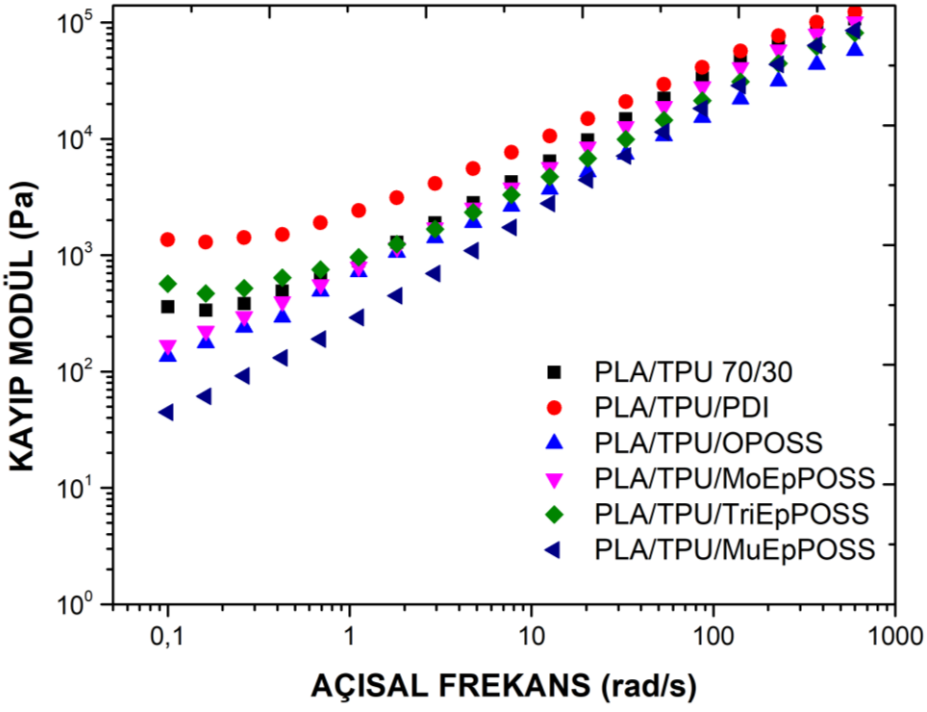
Şekil 4.29.%0,5 PDI veya POSS içeren 70/30 PLA/TPU karışımlarının kayıp modül -açısal frekans grafikleri



Şekil 4.30. %3 PDI veya POSS içeren 70/30 PLA/TPU karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri



Şekil 4.31.%3 PDI veya POSS içeren 70/30 PLA/TPU karışımlarının depo modülü -açısal frekans grafikleri

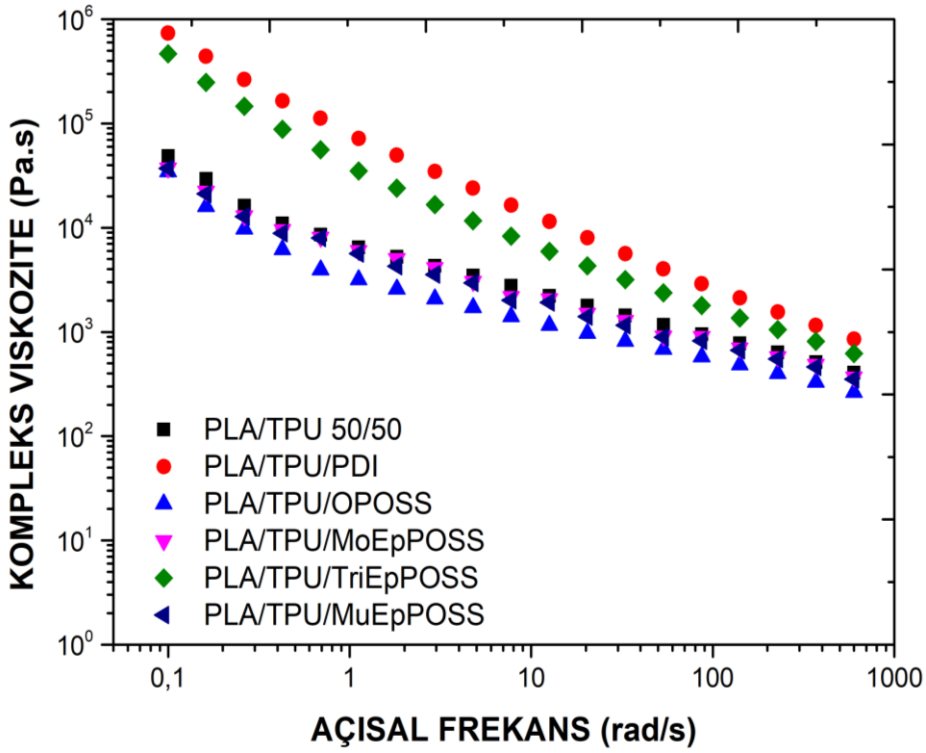


Şekil 4.32.%3 PDI veya POSS içeren 70/30 PLA/TPU karışımlarının kayıp modül - açısal frekans grafikleri

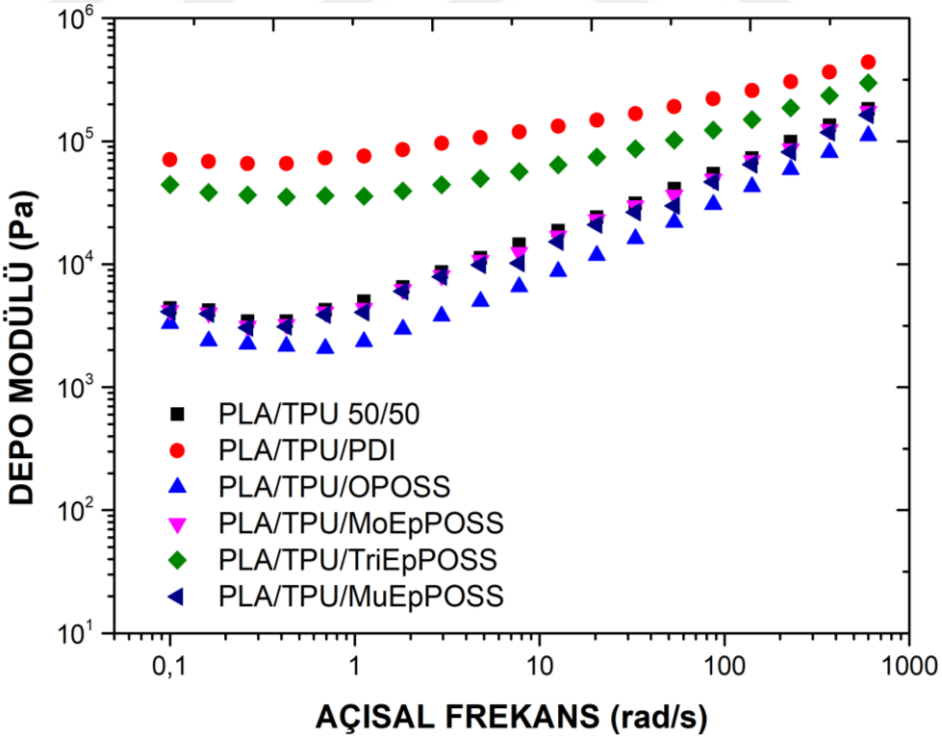
70/30 oranındaki PLA/TPU karışımında 80/20 oranında olduğu gibi hem %0,5 hem de %3 oranında PDI ilavesi ile kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modülü değerleri PLA/TPU karışımına göre daha yüksek değere sahiptir. PDI oranının %3 oranında ilave edildiği durumda ise fark daha da belirgin olarak göze çarpmaktadır. Buradan hareketle, PDI ilavesinin 70/30 karışım oranında da PLA ile TPU arasındaki ara yüzey etkileşimlerini arttırdığı sonucuna ulaşılabilir. Artan etkileşimler PDI' ın yüksek yükleme oranında daha belirgin bir biçimde gözlenmektedir.

POSS türleri incelenecek olur ise üç epoksi fonksiyonel grup içeren TriEpPOSS haricindeki diğer POSS türleri 70/30 oranındaki PLA/TPU karışımında fazların ara yüzey özelliklerini geliştirici bir etki yaratmadığı görülmektedir. TriEpPOSS düşük frekanslarda PLA/TPU karışımında göre daha yüksek kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modül değerlerine sahiptir. Bu durum TriEpPOSS' un düşük yükleme oranında daha belirgindir. Reoloji analizlerinde düşük frekans bölgesinde dağılan fazın oluşturduğu damlalar ile matrisin oluşturduğu ara yüzey etkileşimlerinin elastik özellikler üzerine etkisi ve dolayısı ile uyumlaşma etkisi bu bölgede daha belirgin bir hal almaktadır (Oliaei ve Kaffashi, 2016). TriEpPOSS' un sonlanma bölgesinde yüksek değerlere sahip olması TriEpPOSS' un PLA ile TPU' nun ara yüzey etkileşimlerini arttırarak karışımın eriyik elastikliğinde kompleks viskozitesinde ve kayıp modülünde artışalara neden olduğu gözlenmiştir (Shi ve diğ., 2013; Shi ve diğ., 2002). TriEpPOSS' un morfolojik analizler neticesinde karışımın ara yüzey yapışmasını nispeten iyileştirdiği gözlenmişti. Aynı zamanda TEM mikrofotoğraflarına göre TriEpPOSS' un bir kısmı PLA ile TPU ara yüzeyine konumlandığı gözlenmişti. Bu sebeple elde edilen sonuç SEM ve TEM sonuçları ile tutarlıdır.

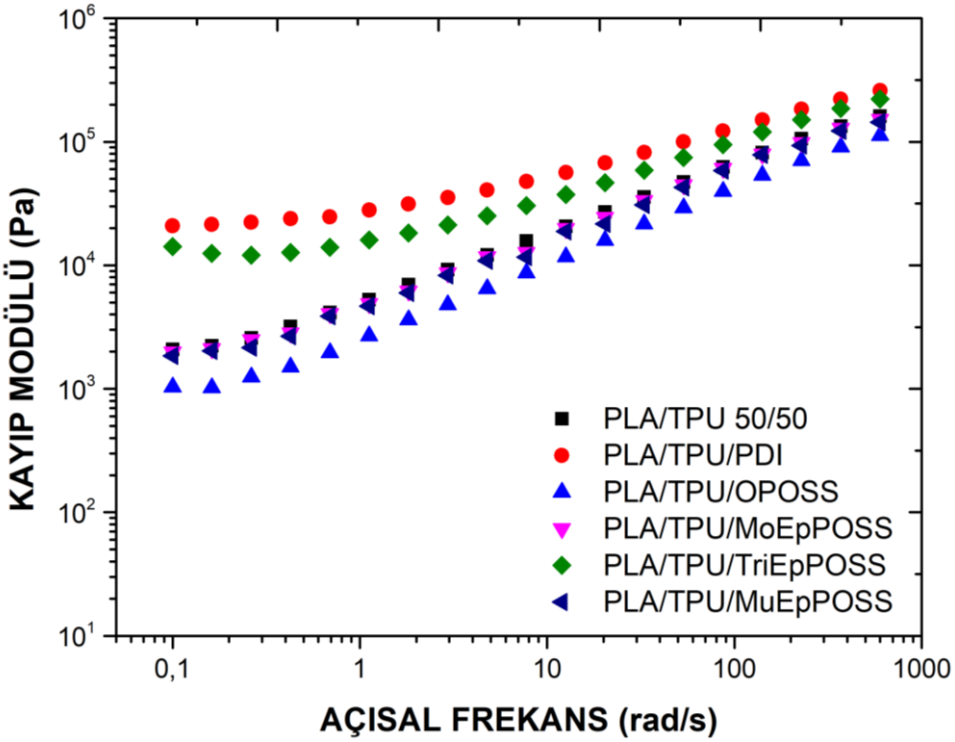
50/50 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri ile %0,5 ve %3 yükleme oranında hazırlanan karışımlar için elde edilen kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modülü frekans grafikleri Şekil 4.33-4.38' de gösterilmiştir.



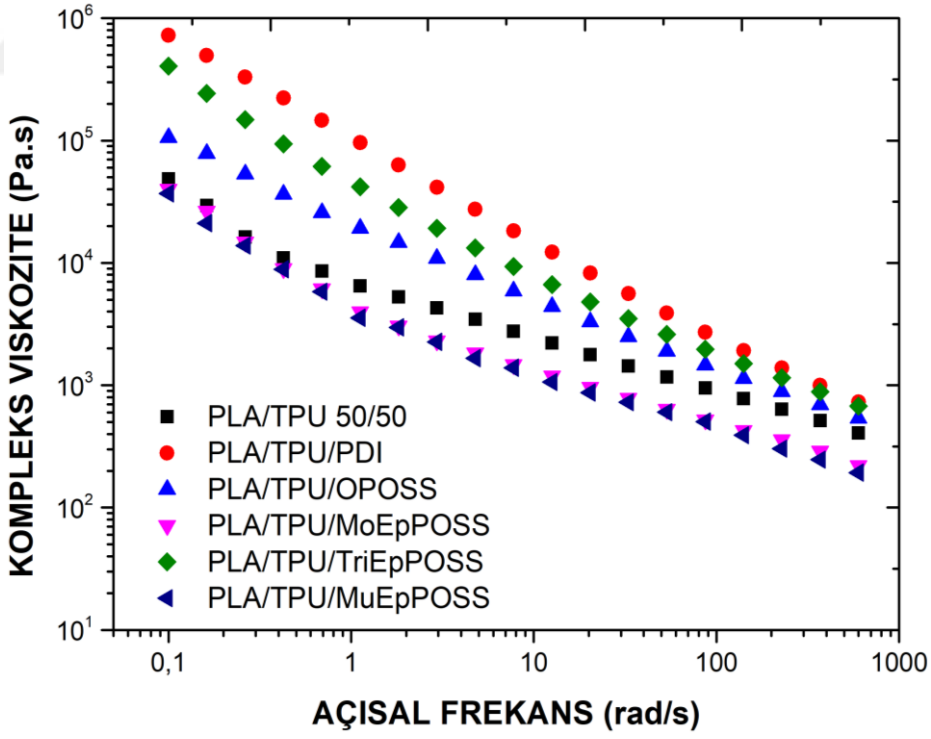
Şekil 4.33. %0,5 PDI veya POSS içeren 50/50 PLA/TPU karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri



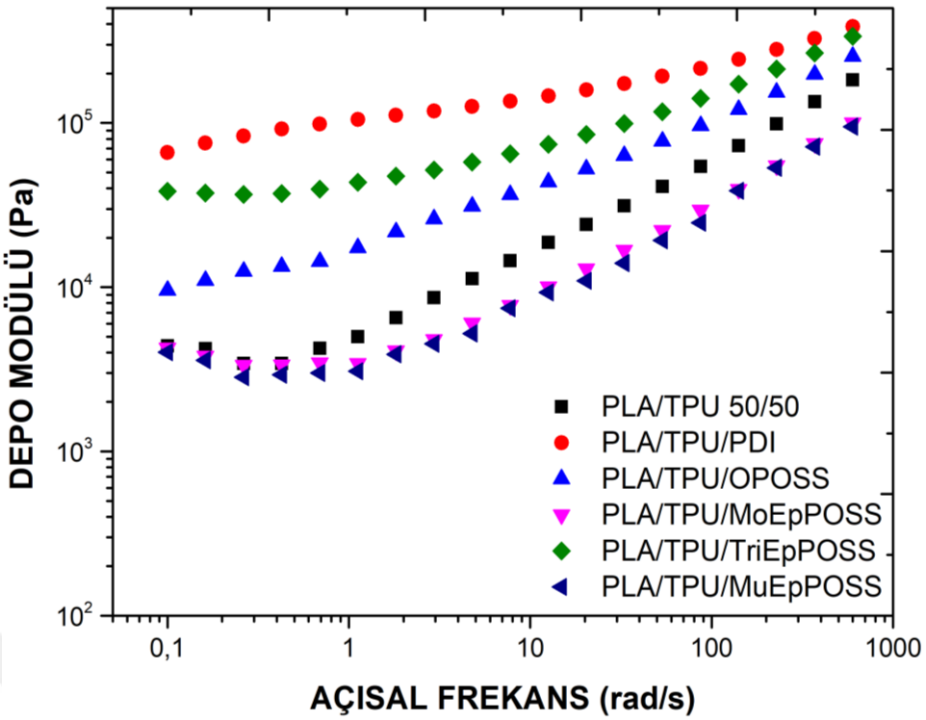
Şekil 4.34.%0,5 PDI veya POSS içeren 50/50 PLA/TPU karışımlarının depo modülü -açısal frekans grafikleri



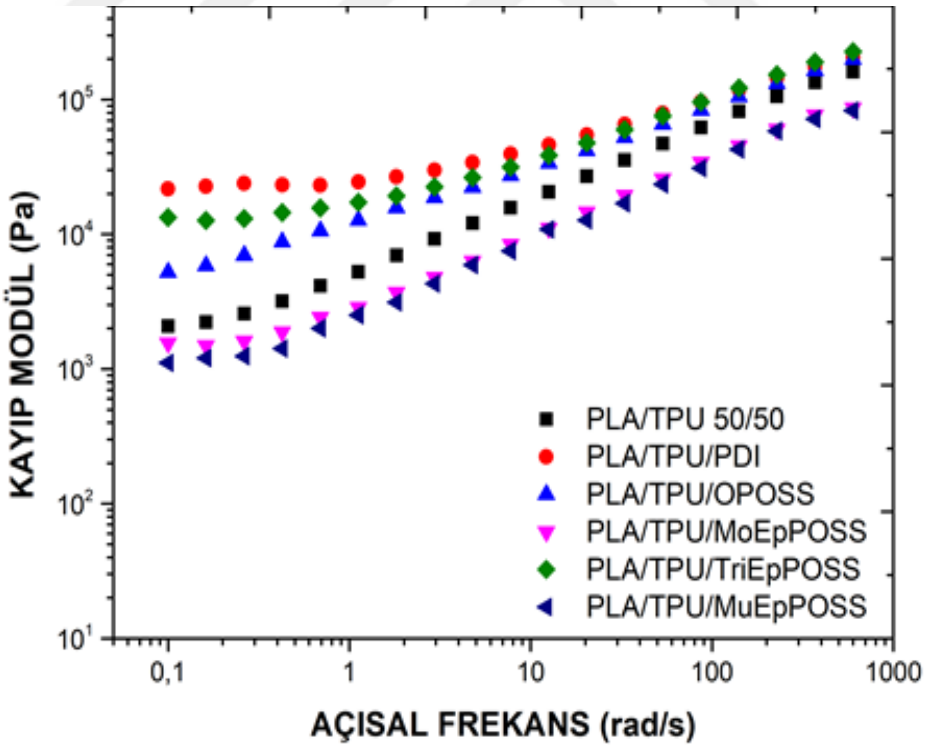
Şekil 4.35.%0,5 PDI veya POSS içeren 50/50 PLA/TPU karışımlarının kayıp modül -açısal frekans grafikleri



Şekil 4.36. %3 PDI veya POSS içeren 50/50 PLA/TPU karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri



Şekil 4.37.%3 PDI veya POSS içeren 50/50 PLA/TPU karışımlarının depo modülü -açısal frekans grafikleri



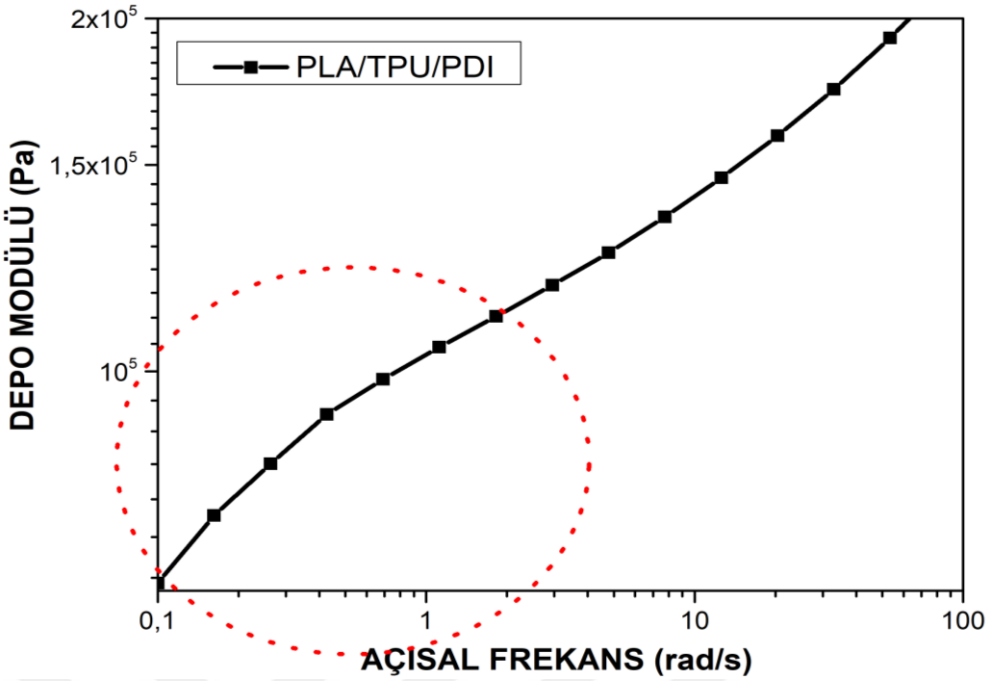
Şekil 4.38.%3 PDI veya POSS içeren 50/50 PLA/TPU karışımlarının kayıp modül -açısal frekans grafikleri

PLA/TPU karışımına PDI ilavesi ile diğer karışım oranlarında olduğu gibi tüm frekans aralığında daha yüksek kompleks viskozite, depo ve kayıp modülü değerlerine sahiptir. Bu durum PDI oranından ise bağımsızdır. Dolayısı ile PDI 50/50 oranında da PLA ile TPU fazlarının ara yüzey etkileşimine olumlu katkı sağladığını göstermektedir.

POSS türlerinden MoEpPOSS ve MuEpPOSS' un PLA/TPU karışımına ilavesi PLA-TPU ara yüzey etkileşimlerini arttırıcı bir etki gözlenmemiştir. OPOSS' un %0,5 ilavesinde bir etki gözlenmez iken, %3 ilavesinde tüm frekans aralığında PLA/TPU karışımına göre daha yüksek kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modül değerlerine sahiptir. Seçimli lokalizasyon çalışmalarının sonuçları OPOSS' un ara yüzeyde konumlanacağını öngörmekte idi. Diğer yandan, TEM sonuçlarına göre ise OPOSS hem PLA hem de ara yüzeyde bulunmaktadır. Buradan hareketle, 50/50 oranındaki PLA/TPU için %3 oranında OPOSS 'un ara yüzeyde konumlanan kısmı ara yüzey geriliminin azalmasına, dolayısıyla PLA ve TPU fazlarının etkileşimlerini artmasına vesile olup PLA/TPU' da kompleks yapıların oluşumuna sebep olmuştur sonucuna varılabilir. Bu durum ise kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modülde artışa sebep olmuştur. Keza etkileşimlerin artmasında 50/50 oranındaki karışımın morfolojisinin değişiminin de etkisi söz konusudur.

TriEpPOSS' un 50/50 oranındaki karışıma ilavesi ile elde edilen grafiklerde yükleme oranından bağımsız bir şekilde tüm grafiklerde karışıma göre daha yüksek değerlere sahiptir. Tıpkı 70/30 oranında olduğu gibi PLA ile TPU arasındaki etkileşimleri muhtemel molekül ağırlığı artışına zincir uzaması yolu ile ya da yapıda oluşturabilecek muhtemel dallanmalara sebep olmaktadır. Bu durum ise kompleks viskozitede, depo modülünde ve kayıp modülde artış olarak gözlenmektedir (Al Itry, 2014).

Reolojik analiz neticesinde PLA/TPU/PDI 50/50/3 karışımının depo modülü grafiğinde özellikle düşük frekans bölgesinde diğer karışımlara göre farklı bir eğilim gözlenmiştir (Şekil 4.37). Düşük frekans bölgesindeki depo modülü-açısal frekans değerleri ile Şekil 4.39' da gösterilen grafik elde edilmiştir. Elde edilen grafik literatürde tanımlanan oldukça dolaşık (entangled) yapıya özgü bir trend sergilemiştir (Dealy ve Larson, 2006).



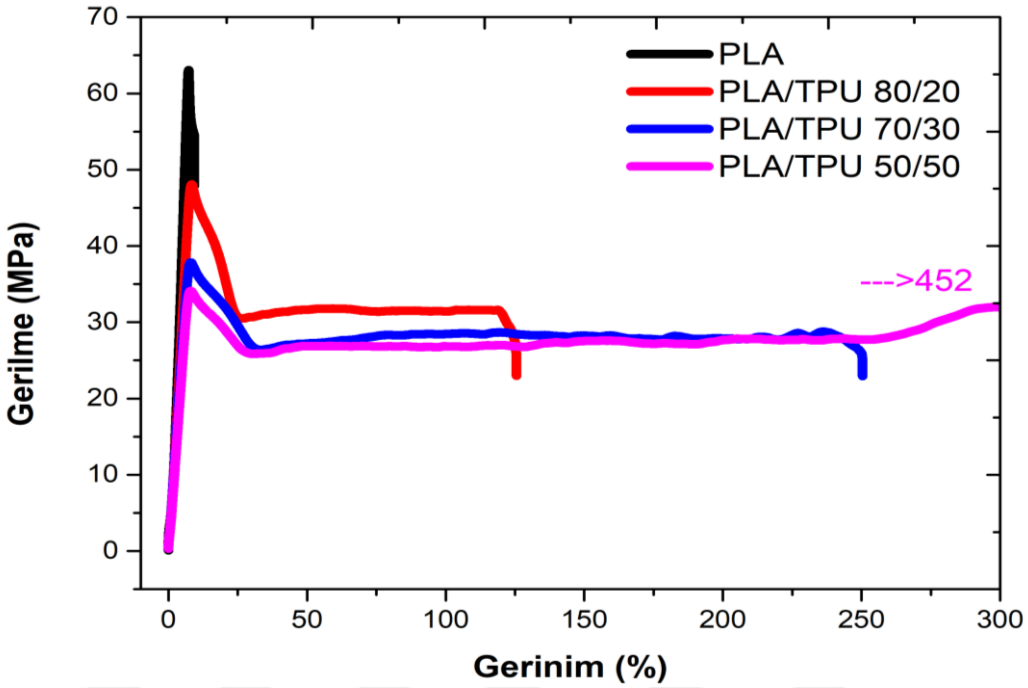
Şekil 4.39. PLA/TPU/PDI 50/50/3 karışımının depo modülü-açısal frekans grafiği

Tez çalışmasında reoloji analizi karışımın yapısında meydana gelen farklılıkları, fazlar arası etkileşimlerin uyumlaştırıcı varlığında nasıl değiştiğini gözlemlemek amacı ile gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda POSS türleri içerisinde TriEpPOSS türünün PLA/TPU karışımının zincir yapısını etkilediği ve 70/30 ve 50/50 karışım sisteminde PLA ile TPU arasındaki etkileşimi arttırarak uyumlaştırmaya pozitif katkı sağladığı gözlenmiştir. Bu bağlamda, TriEpPOSS' un uyumlaştırıcı potansiyeli göze çarpmaktadır.

4.2.8. Mekanik özellikler

Uyumsuz veya kısmen uyumlu polimer karışımlarının mekanik özellikleri, kompozit sistemlerde olduğu gibi genellikle karışımı oluşturan bileşenlerin özellikleri arasında değerlere sahiptirler. Buna ilaveten, karışımdaki bileşenlerin oranı, bileşenlerin uyumluluk seviyeleri elde edilen karışımın özelliklerini tanımlamada oldukça önemli rol oynar (Dogan, 2014). PLA/TPU karışımları literatürde kısmen uyumlu (partially miscible) karakterde olduğu raporlanmaktadır (Feng ve Ye, 2011). Tez çalışması kapsamında farklı oranlarda hazırlanan kısmen uyumlu PLA/TPU karışımlarının mekanik özelliklerine PDI' ın ve POSS türlerinin etkileri incelenmiştir. Ayrıca PDI ve POSS türleri iki farklı yükleme oranında ilave edilerek yükleme oranının etkisi araştırılmıştır.

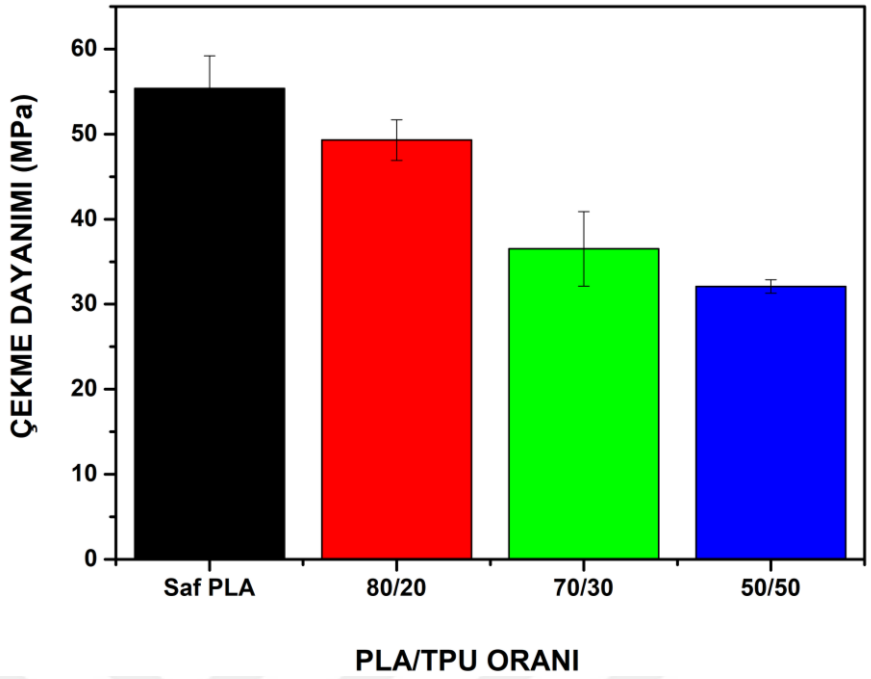
Şekil 4.40 saf PLA ve farklı oranlarda hazırlanan PLA/TPU karışımlarına ait gerilme gerinim eğrilerini göstermektedir. Şekil A.4-A.9 ‘ da ise PLA/TPU-POSS karışımlarının gerilme gerinim eğrileri belirtilmiştir.



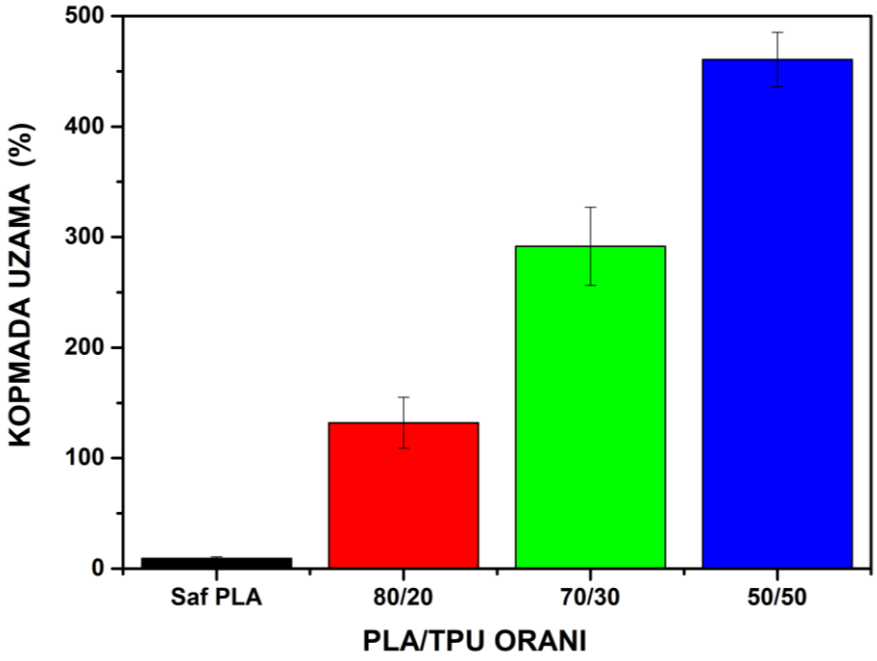
Şekil 4.40. PLA ve farklı oranlardaki PLA/TPU karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri

Gerilme-gerinim grafiğine göre saf PLA çekme testi esnasında akma bölgesinin ardından hemen kopmuştur. Bu durum PLA’ nın kırılgan bir yapıda olduğunun göstergesidir. PLA’ ya TPU ilavesinin ardından gerilme-gerinim eğrilerinde akma bölgesini takiben soğuk çekme bölgesi izlemiştir. TPU oranının artışı ile oluşan soğuk çekme bölgesinin uzunluğu artmaktadır. PLA/TPU karışımlarının gerilme-gerinin eğrileri, karışımların sünek kırılma davranışı sergilediğini göstermektedir (Crawford ve Lesser, 2000). Çekme testi esnasında eğrilerin altında kalan toplam alan ile hesaplanan çekme tokluğunun TPU miktarının artması ile birlikte arttığı görülmektedir.

Şekil 4.41 ve 4.42’ de uyumlaştırılmamış PLA/TPU karışımlarının çekme testleri neticesinde elde edilen çekme dayanımı ve kopmada uzama değerleri gösterilmiştir.



Şekil 4.41. PLA/TPU oranının çekme dayanımına etkisi

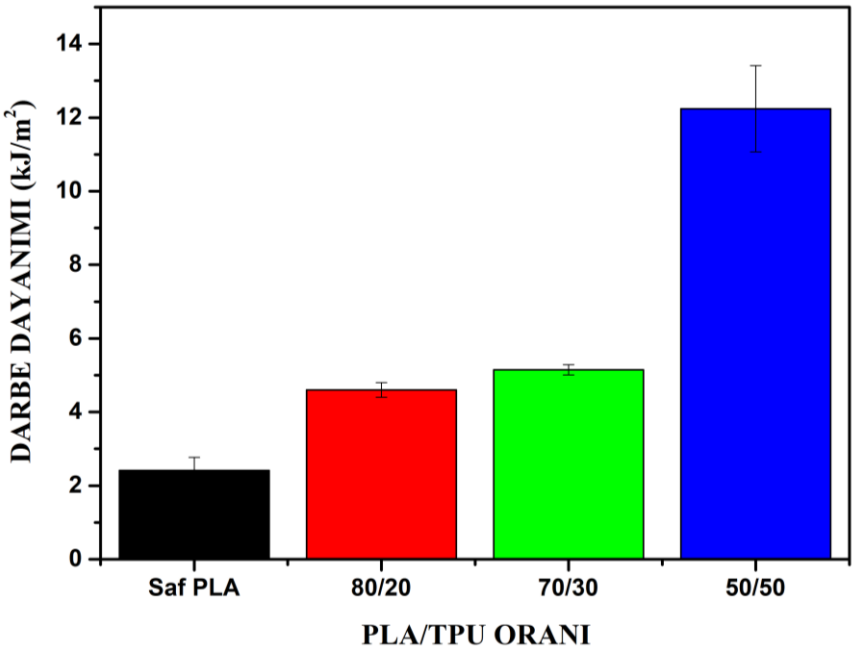


Şekil 4.42. PLA/TPU oranının kopmada uzamaya etkisi

PLA/TPU' nun çekme özellikleri incelendiğinde karışımda bulunan TPU miktarının artışı ile birlikte çekme dayanımında azalma gerçekleşirken kopmada uzama değerlerinde belirgin artışlar görülmektedir. Örneğin TPU' nun %50 oranında ilavesi ile PLA'nın ~%10 olan kopmada uzama değeri ~%450' e kadar yükselmiştir. Bu durum literatürde PLA' nın elastomerler ile hazırlanan karışımları ile benzerlik göstermektedir

(Jaratrotkamjorn ve diğ., 2012; Bitinis ve diğ., 2011). Çekme dayanımındaki azalma şu sebepler ile açıklanabilir: (i) PLA zincirlerinin moleküler arası etkileşiminin TPU' nun varlığında zayıflaması ve dolayısı ile çekme testi esnasında erken kırılmaya sebep olmaktadır (ii) TPU' nun sahip olduğu elastomerik yapısı nedeni ile düşük bir içsel çekme dayanımı sergilemesine neden olmaktadır.

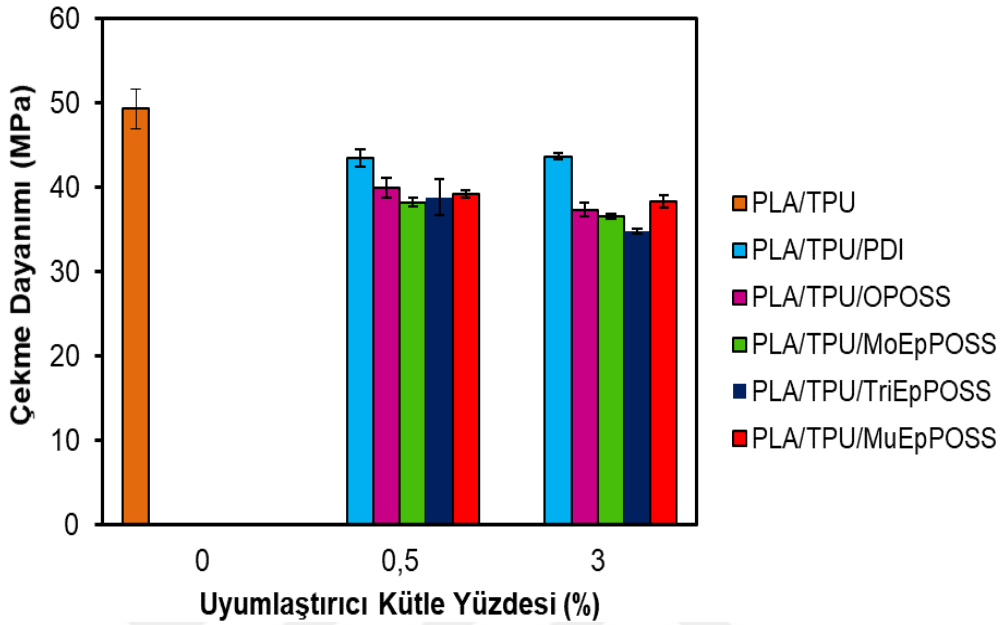
Şekil 4.43' de artan TPU miktarına bağlı olarak karışımlarının darbe dayanımında meydana gelen değişimler görülmektedir.



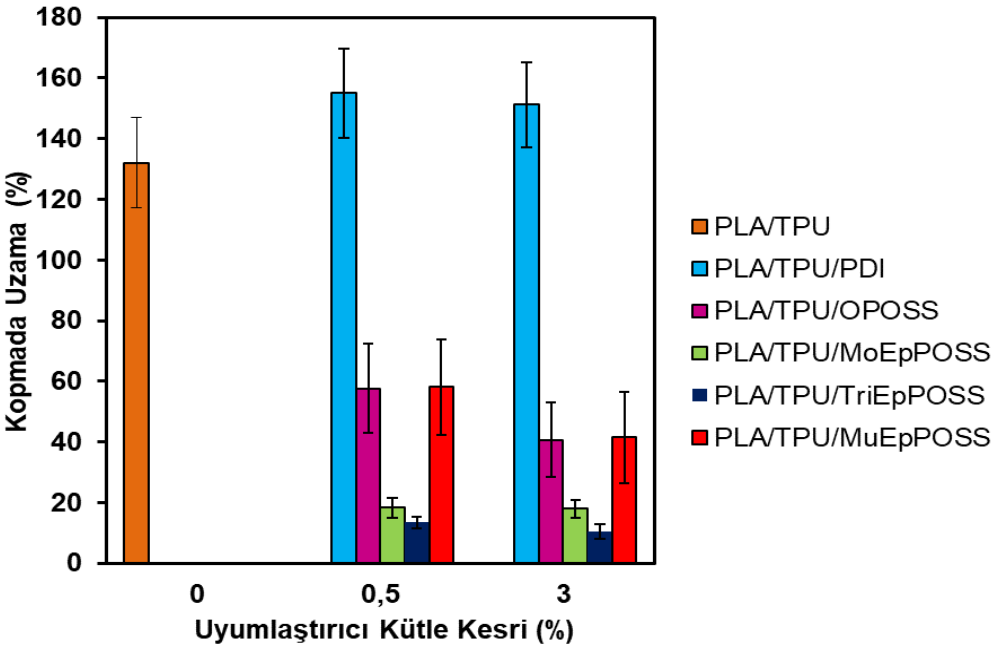
Şekil 4.43. PLA/TPU oranının darbe dayanımına etkisi

PLA oda sıcaklığından yüksek camsı geçiş sıcaklığı sebebiyle çekme testinde kırılgan bir davranış sergilemektedir. TPU ise elastomerik yapısı sebebiyle yüksek elastikiyete sahiptir ve darbe dayanımı yüksektir (27,7kJ/m^2). PLA' ya TPU ilave edildiğinde, PLA içinde dağılan TPU parçacıkları darbe enerjisini çeşitli mikromekanik mekanizmalar ile sönümleyerek elde edilen karışımın absorblayacağı enerji miktarını arttırmakta ve neticede yüksek darbe dayanımı değerleri elde edilebilmektedir (Oliaei, ve diğ. 2016; Lai, ve diğ., 2015; Zhao, ve diğ., 2015). Özellikle 50/50 oranında elde edilen karışımlarda darbe dayanımı PLA'nın saf haline göre 6 kata kadar atmaktadır. Kopmada uzama ve darbe dayanımı değerlerine göre TPU ilavesi ile PLA 'nın toklaştığı sonucuna varılabilir.

Kütlece 80/20 oranında hazırlanmış PLA/TPU' ya farklı oranlarda PDI ve POSS ilavesi ile elde edilen karışımların çekme testleri neticesinde elde edilen çekme dayanımı ve kopmada uzama değerleri Şekil 4.44 ve 4.45' de gösterilmiştir.



Şekil 4.44. 80/20 PLA/TPU'nun çekme dayanımına farklı oranlardaki PDI ve POSSların etkisi

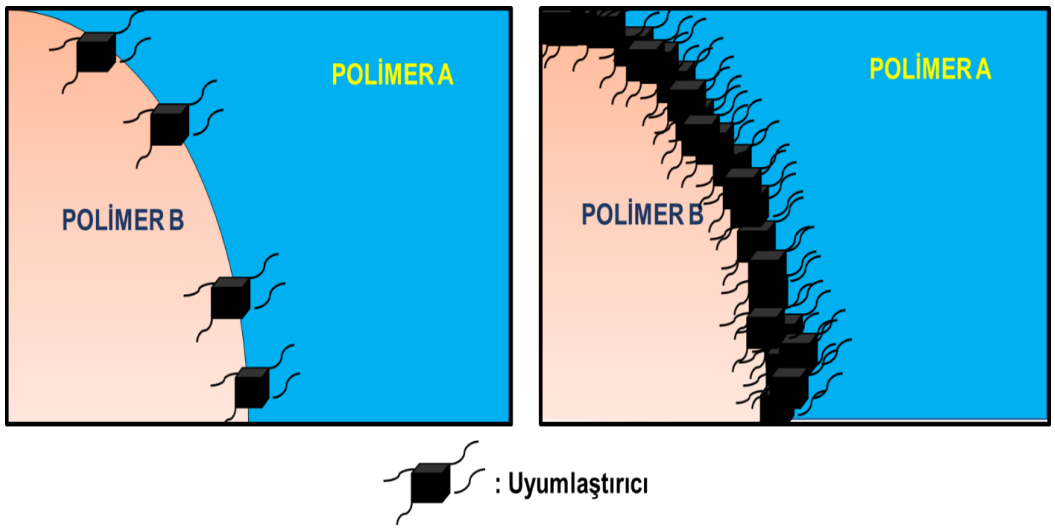


Şekil 4.45. 80/20 PLA/TPU'nun kopma uzamasına farklı oranlardaki PDI ve POSSların etkisi

PLA/TPU' ya PDI ilavesi ile çekme dayanımında bir artış gözlenmemiştir. Diğer yandan PDI' ın ilavesi ile PLA/TPU karışımının kopma uzaması değerleri yaklaşık %15 oranında artmıştır. Kopma uzaması değerindeki bu artış olası H- bağı ya da kovalent etkileşimler nedeni ile PLA ile TPU fazlarının ara faz yapışmasının PDI varlığında geliştiğini göstermektedir (Doğan, 2014).

Karışıma farklı POSS' ların farklı yükleme oranlarında ilavesi ile uyumlaştırıcı içermeyen PLA/TPU karışımına oranla çekme dayanımı ve kopmada uzama değerlerinde düşüşler gözlenmiştir. Çekme dayanımında %0,5 yükleme oranında azalış %18-22 arasında değişir iken %3 yükleme oranında %26-30 olacak şekilde artmıştır. Kopmada uzama değerlerine bakılacak olur ise %0,5 yükleme oranında %55-90 oranında azalış meydana gelir iken %3 yükleme oranında azalış %70-90 olacak şekilde artmıştır. POSS yükleme oranı arttıkça değerlerdeki düşüşlerin arttığı açıkça görülmektedir. En fazla düşüş ise yapısında üç adet epoksi fonksiyonel gruba sahip TriEpPOSS'un %3 yükleme oranında ilavesinde gözlenmiştir. OPOSS ve MuEpPOSS diğer POSS türlerine nazaran daha iyi olup hemen hemen benzer etkiyi göstermiştir.

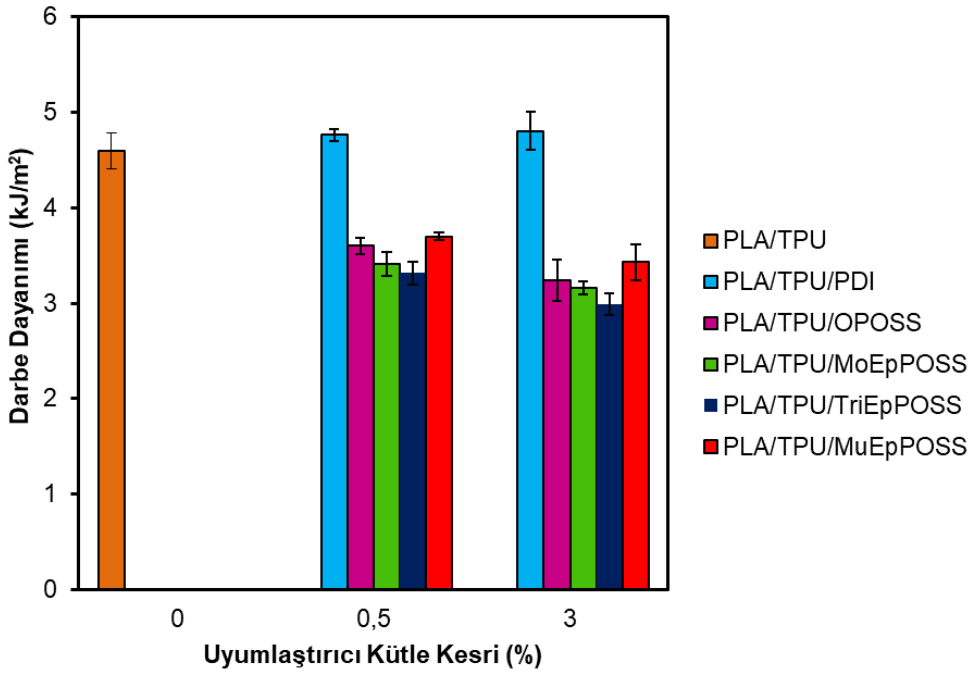
Genel olarak değerlendirmek gerekir ise 80/20 oranında PLA/TPU karışımına POSS ilavesi çekme özelliklerini iyileştirici bir etki yaratmamıştır. Bunun nedeni olarak, nanoparçacıkların kısmen uyumlu ya da uyumsuz karakterdeki polimer karışımlarına ilave edildiğinde polimerlerden yüksek polariteye sahip ya da düşük viskoziteye sahip fazda dağılma eğilimleri olduğu düşünülmektedir (Wu ve diğ.,2009). Nanotanecik iki polimer fazının ara yüzeyinde lokalize olmamış, fazlardan birine seçimli olarak dağılmış bir halde bulunuyor ise ara yüzey yapışmasına olumlu bir katkı sağlamadığı için çekme özelliklerini arttırıcı etki de göstermemektedir (Xiu ve diğ., 2013; Taguet ve diğ., 2014). Seçimli konumlanma sonuçları OPOSS haricindeki POSS türlerinin PLA fazına konumlanabileceğini öngörmekte idi. TEM sonuçları ise POSS türlerinin hem ara yüzeyde hem de PLA fazında bulunduğunu göstermekte idi. PLA fazında konumlanan POSS' ların uyumlaştırmaya dolayısı ile özelliklere pozitif bir katkısı gözlenemez. Diğer yandan ara yüzeyde konumlanan POSS kısmen uyumlu PLA ile TPU arasındaki etkileşimi geliştirmesi için ya gerekli miktarı sağlamamıştır ya da fazla miktarda bulunup fazlar arasında bir bariyer oluşturmuşlardır (bkz Şekil 4.46). Bir diğer faktör ise PLA ile TPU arasındaki viskozite farkının oldukça yüksek olması olabilir.



(A) (B)

Şekil 4.46. Uyumlaştırıcıların iki polimer fazının ara yüzeyinde (A) Az miktarda (B) Fazla miktarda bulunmasının şematik gösterimi

PDI ve POSS türlerinin 80/20 oranındaki PLA/TPU karışımlarının darbe dayanımına etkisi Şekil 4.47' da gösterilmektedir.

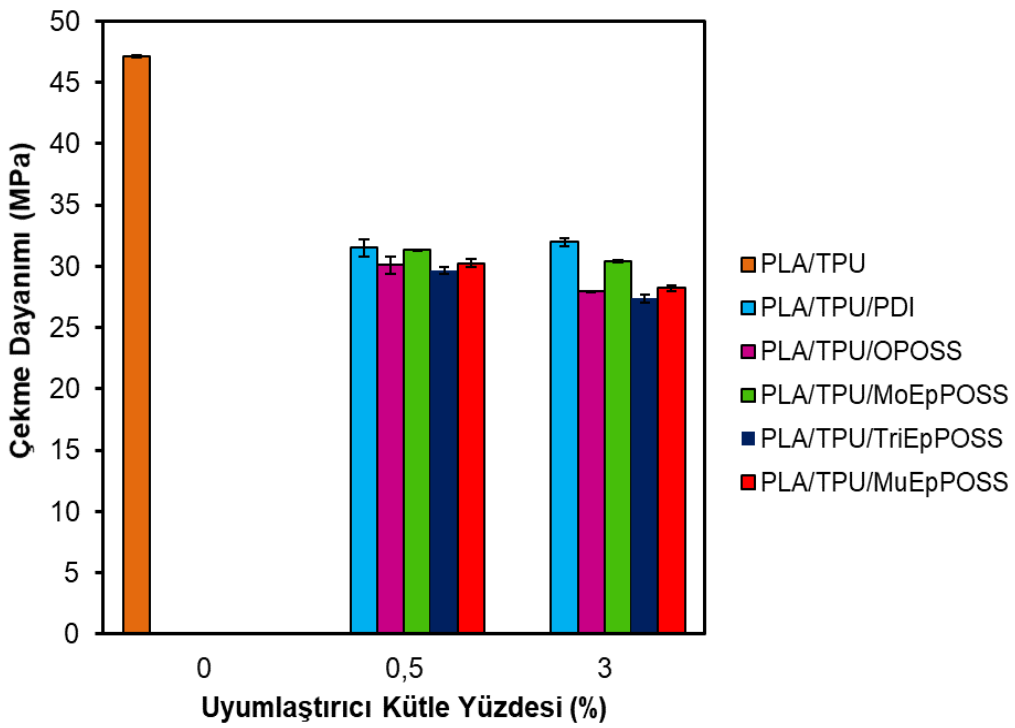


Şekil 4.47. 80/20 PLA/TPU'nun darbe dayanımına farklı oranlardaki PDI ve POSSların etkisi

PDI' ın her iki yükleme oranındaki ilavesi darbe dayanımını arttırmıştır. PDI' ın polimerlerin ara faz yapışmasını arttırıcı etki yaparak darbe altında fazların birbirinden

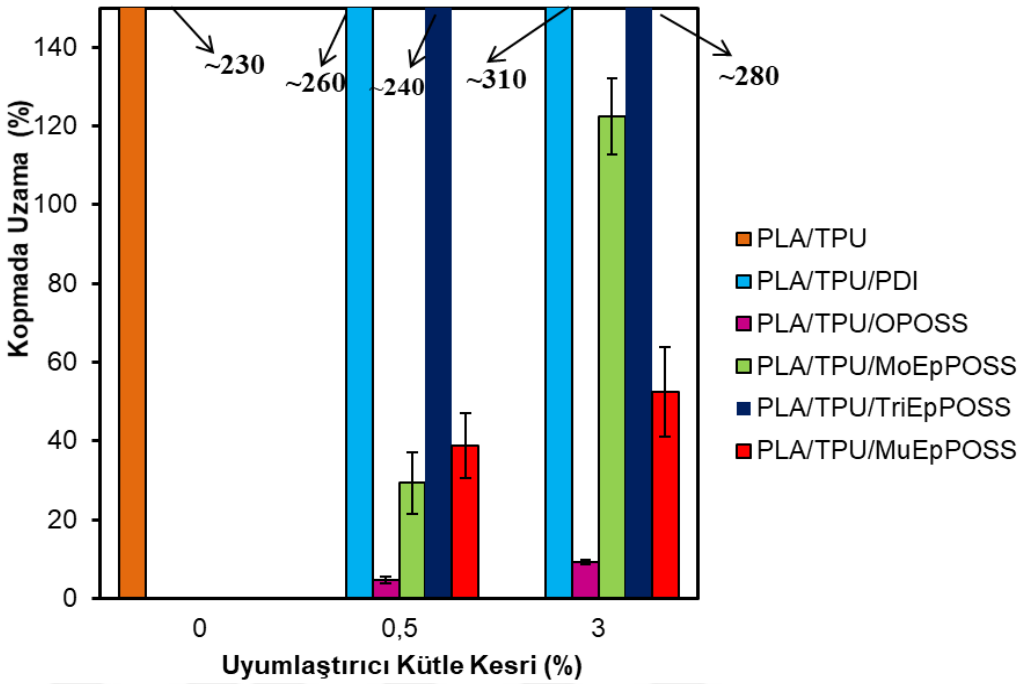
daha fazla enerji absorblayarak ayrılmasını sağlamaktadır. Tüm POSS türlerinin karışıma ilavesinde PLA/TPU karışımlarına göre darbe dayanımı azalmış olup yükleme oranının artışı ile azalış artmaktadır. Uyumlaştırıcı içermeyen karışıma nazaran %35 oranında en fazla TriEpPOSS kullanıldığında darbe dayanımı düşmüştür. Yükleme oranı %0,5' ten %3' e çıkarıldığında değerlerde azalan bir eğilim söz konusudur. 80/20 oranı için yükleme oranının artışı fazların birbirleri ile etkileşiminde negatif bir etki göstermektedir.

Kütlece 70/30 PLA/TPU karışımına PDI ve POSS' ların farklı yükleme oranlarında ilavesi ile hazırlanan numunelerin çekme testi sonucunda elde edilen çekme dayanımı ve kopmada uzama sonuçları Şekil 4.48 ve 4.49' da gösterilmiştir.



Şekil 4.48. 70/30 PLA/TPU'nun çekme dayanımına farklı oranlardaki PDI ve POSSların etkisi

İçerisinde PDI veya POSS bulunmayan PLA/TPU karışımının çekme dayanımı PDI veya POSS ilavesiyle ile azalmıştır. Çekme dayanımında TPU' nun etkisi gözlenmektedir. Uyumlaştırıcının yükleme oranı %0,5 'ten %3 'e çıktığında ise karışımların çekme dayanımı azalan bir eğilim sergilemiştir. Örneğin %0,5 OPOSS ilavesi ile çekme dayanımı değeri %31 azalır iken %3 OPOSS ilavesi ile %40 azalmaktadır. %0,5 uyumlaştırıcı ilavesinde en iyi çekme dayanımı OPOSS ilavesi ile hazırlanmış karışım iken %3 uyumlaştırıcı ilavesinde bir epoksi fonksiyonel gruba sahip MoEpPOSS ilavesi ile hazırlanan karışımdır.

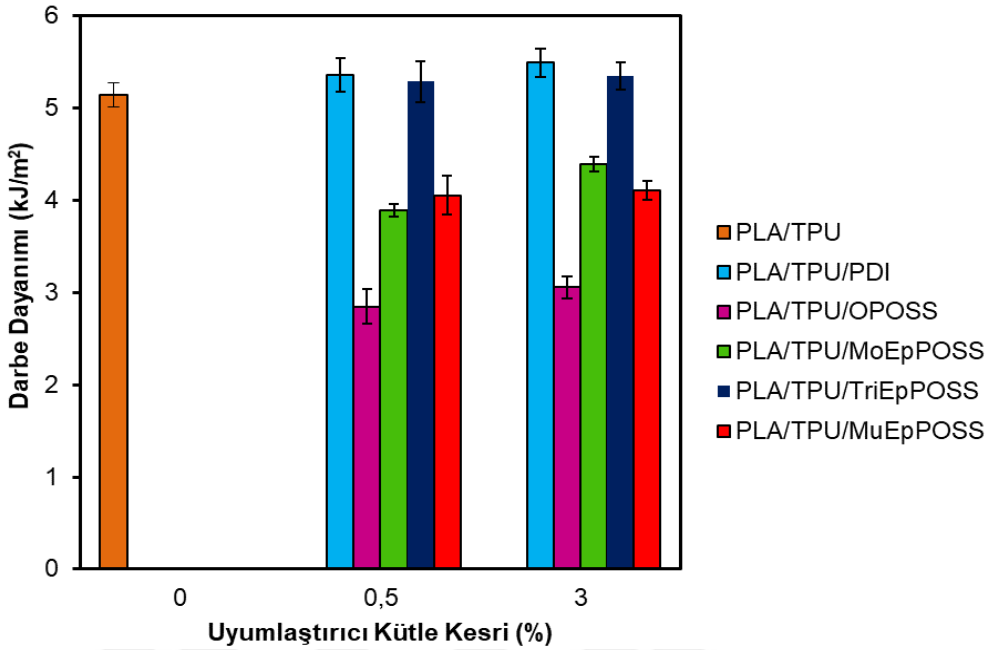


Şekil 4.49. 70/30 PLA/TPU'nun kopma uzamasına farklı oranlardaki PDI ve POSSların etkisi

Kopmada uzama değerlerine göre PDI ve üç epoksi fonksiyonel grup içeren TriEpPOSS varlığında karışımın uzama değeri artış göstermiştir. PDI ve TriEpPOSS varlığında ara fazda in situ olarak gerçekleşen etkileşimler neticesinde muhtemel kopolimerler oluşmuştur. Bunun sonucu olarak ara yüzey gerilimi azalmıştır ve ara faz yapışmasının gelişmiştir. Dolayısı ile kompada uzama değerleri artış göstermiştir (Doğan ve diğ., 2014).

Diğer POSS türleri ile hazırlanan karışımların kopmada uzama değerleri uyumlaştırıcı bulunmayan PLA/TPU' ya göre %60-%95 arasında değişen gözle görülür bir düşüş sergilemektedir. En fazla düşüş %95 değerinde OPOSS' un %0,5 yükleme oranında ilavesinde gözlenmektedir. Tüm POSS türlerinde ve PDI' da yükleme oranının artışı ile kopmada uzama değerlerinde artış görülmektedir. Örneğin MoEpPOSS' un %0,5 ilavesindeki kopmada uzama değeri %30 iken %3 ilavesi ile bu değer %120, MuEpPOSS' un %0,5 ilavesindeki kopmada uzama değeri %40 iken %3 ilavesinde %50 olarak gözlenmiştir fakat bu durum çekme özelliklerini geliştirici bir katkı sağlamamıştır. 80/20 oranında olduğu gibi uyumlaştırıcıların konumlandığı bölge, uyumlaştırıcı miktarı ve viskozite oranının etkilerinin meydana getirdiği sonuçlar bu kompozisyon için de söz konusudur.

PLA/TPU' nun 70/30 oranındaki karışımlarının darbe dayanımının değişimi Şekil 4.50' de görülmektedir.

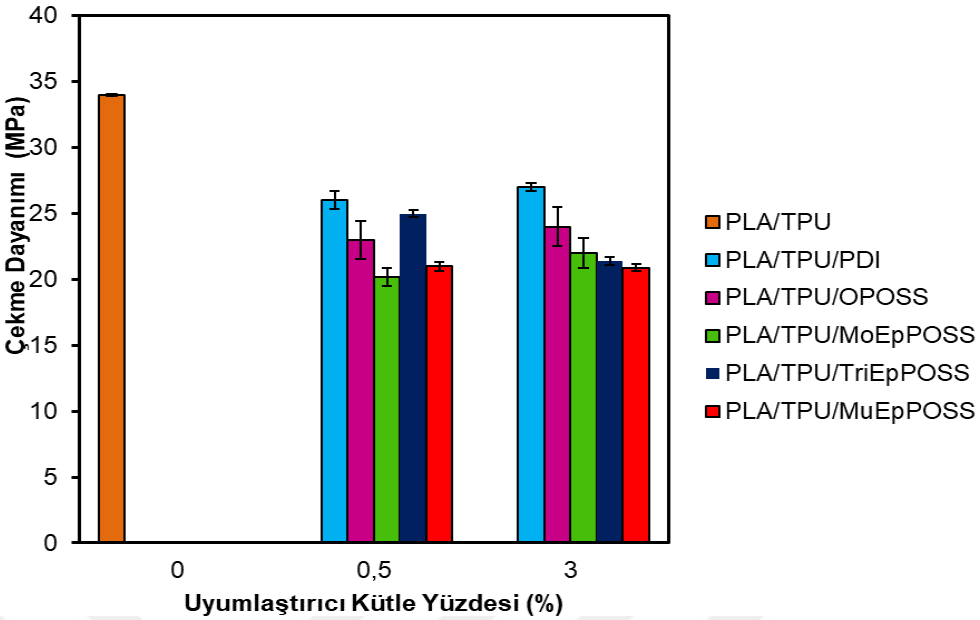


Şekil 4.50. 70/30 PLA/TPU'nun darbe dayanımına farklı oranlardaki PDI ve POSSların etkisi

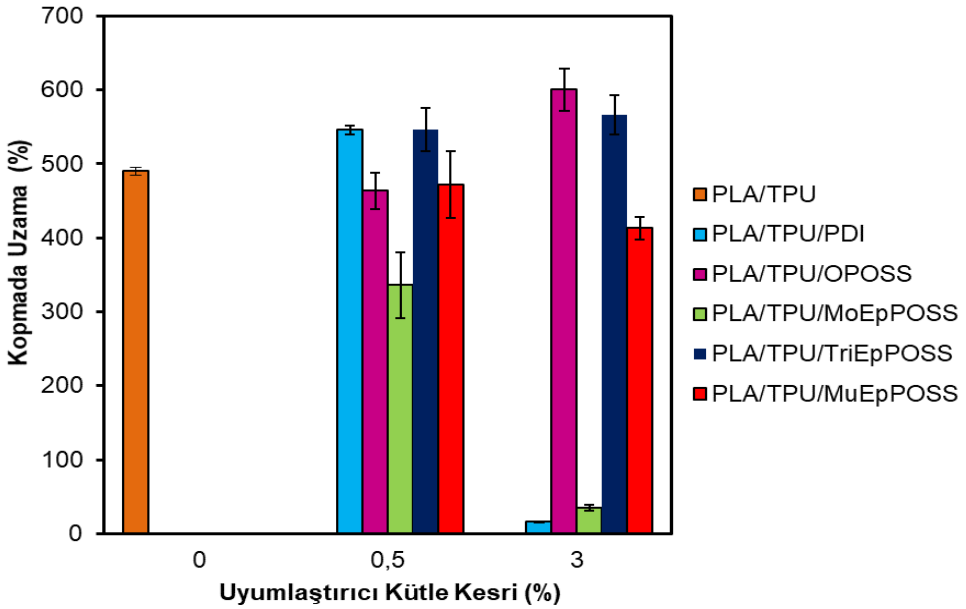
Karışıma PDI' ın ilavesi darbe dayanımını arttırmıştır. Dolayısı ile PDI' ın ara faz yapışmasını geliştirici etkisi bu kompozisyon için de söz konusudur. POSS türleri içinde TriEpPOSS her iki yükleme oranında da darbe dayanımını arttırmıştır. TPU oranının artışı ile artan TPU yüzeyi için TriEpPOSS fazlar arası etkileşimi geliştirerek tokluk artmıştır. Diğer POSS türleri ise karışımın darbe dayanımı değerini %15-45 oranında düşürmüştür. Dolayısı ile mekanik özellikleri geliştirmeye bir katkı sağlamamışlardır.

PLA/TPU bileşim oranı karşılaştırıldığında, 80/20 oranında uyumlaştırıcı yükleme oranının artışı ile her bir bileşenin değerlerinin azalışı söz konusu iken 70/30 oranında tersi durum söz konusudur. Artan TPU oranı TriEpPOSS' un ara yüzey etkileşimlerine katkıda bulunduğunu göstermiştir.

50/50 oranında PLA/TPU karışımına PDI ve POSS' ların ilave edildiği numunelerin çekme dayanımı ve kopmada uzama değerleri Şekil 4.51 ve 4.52' de görülmektedir.



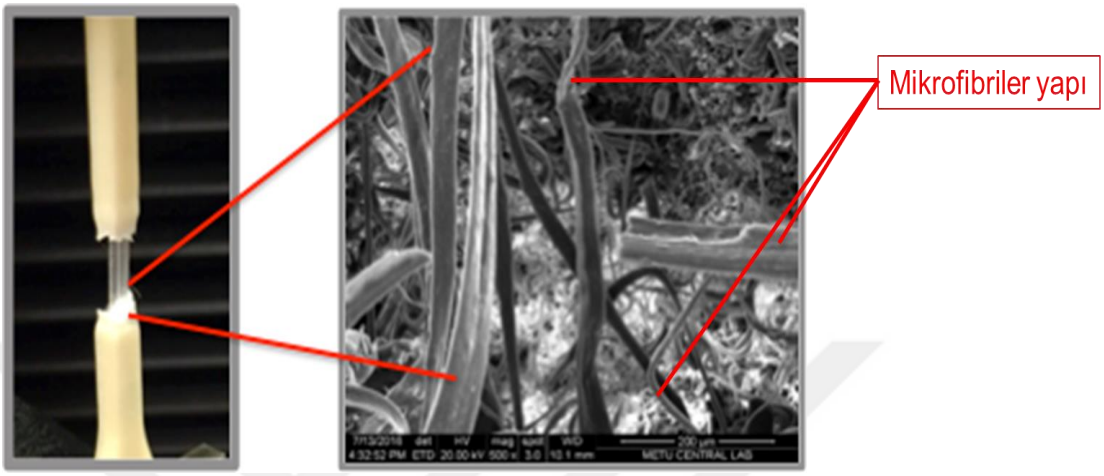
Şekil 4.51. 50/50 PLA/TPU'nun çekme dayanımına farklı oranlardaki PDI ve POSSların etkisi



Şekil 4.52. 50/50 PLA/TPU'nun kopma uzmasına farklı oranlardaki PDI ve POSSların etkisi

PDI' ın %0,5 ilavesi ile içerisinde uyumlaştırıcı bulunmayan PLA/TPU' ya göre çekme dayanımında bir artış olmayıp kopmada uzama değerinde %12' lik bir artış gözlenmiştir. %3 oranında PDI içeren PLA/TPU karışımları ise çekme testi sırasında farklı bir davranış sergilemiştir. Çekme testi sırasında örnek, akma noktasından kopmasına rağmen çekme çubuğunun içerisinden çeşitli elyaflar oluşarak numunenin uzama boyunca yük taşımaya devam ettiği gözlenmiştir. Bu numunelere ait fotoğraf Şekil 4.53-a'da görülebilmektedir. Ayrıca bu numunenin kırılma yüzeyinden elde

edilmiş SEM görüntüsü Şekil 4.53' da gösterilmiştir. Numune içerisinde oluşan liflerin PLA lifleri olduğu düşünülmekle birlikte buna sebep olarak sistem reolojisinin diğerlerinden farklı olduğu düşünülmektedir. Bu numuneye ait reolojik farklılık, reolojik özellikler kısmında (bkz. Bölüm 4.2.7) belirtilmiştir..



Şekil 4.53. PLA/TPU/PDI 50/50/3 karışımına (a) çekme testi sırasında elde edilen fotoğraf, (b) Numunenin test sonucu oluşan kırılma yüzeyinin iç yapısı

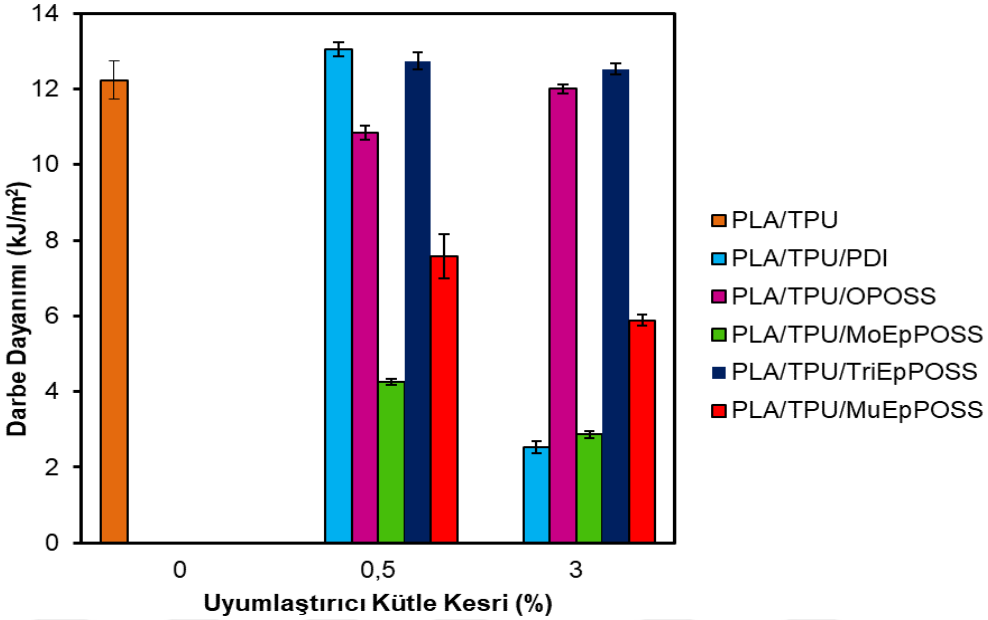
POSS türleri içeren karışımların çekme dayanımları uyumlaştırıcı içermeyen PLA/TPU karışımlarına göre %10 ila %55 oranında düşüktür. POSS türleri içerisinde MoEpPOSS ilavesi ile hazırlanan karışım en düşük çekme dayanımına sahip iken en yüksek çekme dayanımı hem %0,5 TriEpPOSS' lu karışımda elde edilmiştir.

Kopmada uzama değerlerine %0,5 yükleme oranında OPOSS ve MuEpPOSS ilavesi bir etki sağlamaz iken, MoEpPOSS ilavesi ise azalışa neden olmuştur. %3 yükleme oranında ise MoEpPOSS ve MuEpPOSS kopmada uzamayı azaltmıştır. En fazla düşüş MoEpPOSS ilavesinde gözlenmiştir. Meydana gelen azalışlar uyumlaştırıcıların miktarlarının yetersizliği, viskozite oranının değişimi, morfoloji değişimi, POSS' ların konumlandığı bölgeler ile ilişkilendirilebilir.

OPOSS' un yükleme oranının artışı ile karışımın kopmada uzama değerini arttırdığı gözlenmiştir. OPOSS' un %3 oranındaki geliştirici katkısı %0,5 oranında ilavesinin yetersiz olduğunu göstermektedir. TriEpPOSS ise her iki yükleme oranında da kopmada uzamayı arttırıcı etki yapmıştır. Dolayısı ile OPOSS %3 oranında TriEpPOSS' da her iki yükleme oranında ara yüzey etkileşmesine olumlu katkı sağlayarak kopmada uzama değerlerini arttırmıştır. OPOSS' un bu geliştirici katkısı seçimli lokalizasyon çalışmasını, TEM görüntülerini destekler niteliktedir. TriEpPOSS'

un gerek morfolojik analiz gerekse de TEM görüntüleri de ara yüzeyde konumlarak ara yüzey etkileşimlerini arttırdığını destekler niteliktedir

PDI ve farklı POSS türlerinin 50/50 oranındaki PLA/TPU karışımının darbe dayanımına etkisi Şekil 4.54' de gösterilmektedir.



Şekil 4.54. 50/50 PLA/TPU'nun darbe dayanımına farklı oranlardaki PDI ve POSSların etkisi

Darbe dayanımında diğer oranlardan (80/20, 70/30) farklı olarak PDI' ın %0,5 ilavesinde darbe dayanımını arttırıcı etkisi gözlenmiş olup oran %3'e çıkartıldığında darbe dayanımı gözle görülür bir şekilde düşmüştür. Artan TPU oranı ile %0,5 PDI miktarında hazırlanan karışımların tokluk özelliği gelişmektedir. POSS türlerinin genellikle darbe dayanımını azaltıcı etkisi söz konusudur. Düşüşler %25-75 arasında değişmekte olup en fazla düşüş %3 MoEpPOSS 'lu karışımda gözlenmiştir. Artan yükleme oranında değerler OPOSS' lu karışım haricinde azalmıştır. %3 oranında OPOSS ile TriEpPOSS' un her iki yükleme oranı PLA/TPU karışımının darbe dayanımını arttırmıştır. Dolayısı ile bu POSS türleri 50/50 oranındaki karışımın tokluk özelliklerini geliştirmiştir.

Mekanik testler neticesinde elde edilen bir diğer sonuç ise PLA/TPU ve PLA/TPU/Uyumlaştırıcı karışımlarının kopmada uzama ve darbe dayanımı değerlerinin saf PLA' dan yüksek olduğudur. Bir diğer ifade ile PLA' ya TPU ve TPU/Uyumlaştırıcı ilavesi PLA' nın tokluğunu geliştirmiştir.

4.2.9. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri

Saf malzemelerin ve PLA/TPU karışımlarının ısıl özellikleri DSC yöntemi ile belirlenmiştir. DSC yöntemi ile elde edilen DSC termogramları Şekil A.10-A.17' de verilmiştir. DSC termogramlarında numunelere ait değerler elde edilmiştir.

Saf PLA, saf TPU, PDI ve kullanılan POSS' lara ait elde edilen DSC sonuçları Tablo 4.10' te gösterilmiştir. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarına ait sonuçlar ise Tablo 4.11 ve 4.12' de gösterilmektedir

Tablo 4.10. PLA/TPU karışımları içinde kullanılan saf polimer ve uyumlaştırıcıların DSC analiz sonuçları

Numune	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
Saf PLA	58,0	119,9	148,9	0
Saf TPU	-30,3	-	174,0	-
PDI	-	-	93,0	-
OPOSS	-	-	62,9 ve 266,9	-
MoEpPOSS	-	-	132,9 ve 147,9	-
TriEpPOSS	-	-	-	-
MuEpPOSS	-	-	-	-

Tablo 4.10' da görüldüğü gibi saf PLA' nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g), soğuk kristallenme sıcaklığı (T_{cc}) ve erime sıcaklığı (T_m) sırası ile, 58,0°C ,119,9°C ve 18,9°C'dir. TPU' nun ise camsı geçiş sıcaklığı (T_g) -30,3°C ve erime sıcaklığı (T_m) 174,0°C' dir. Hem PDI hem de POSS türlerinin erime noktaları göz önünde bulundurulduğunda kullanılan OPOSS haricindeki POSS türlerinin ve PDI' ın proses sırasında sıvı fazda polimer içinde dağıldıkları anlaşılmaktadır.

Tablo 4.11 ve 4.12 incelendiğinde, PLA/TPU karışımlarına PDI' ın ilavesi ile PLA' ya ait camsı geçiş sıcaklığı daha düşük sıcaklıklara kaymaktadır. T_g' deki bu düşüşler PDI varlığında PLA ile TPU' nun uyumlaştığının bir göstergesidir (Kaynak ve diğ., 2014; Doğan ve diğ., 2014).

Tablo 4.11. %0,5 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri içeren PLA/TPU karışımlarının DSC analiz sonuçları

Karışımlar	$T_{g,PLA}$ (°C)	$T_{cc,PLA}$ (°C)	$T_{m,PLA}$ (°C)		X_c (%)
			T_{m1}	T_{m2}	
PLA/TPU (80/20)	**58,2**	**120,3**	**147,3**	**-**	**0,7**
PLA/TPU/PDI-0,5	56,9	119,6	149,7	-	0,9
PLA/TPU/OPOSS-0,5	55,9	117,3	146,7	-	0,8
PLA/TPU/MoEpPOSS-0,5	57,4	118,8	147,1	-	0
PLA/TPU/TriEpPOSS-0,5	57,2	116,1	146,1	151,5	0
PLA/TPU/MuEpPOSS-0,5	57,5	119,1	146,6	-	0
PLA/TPU (70/30)	**57,1**	**119,6**	**148,5**	**-**	**0,4**
PLA/TPU/PDI-0,5	55,9	118,5	147,9	-	0
PLA/TPU/OPOSS-0,5	55,8	104,0	143,6	151,4	0,6
PLA/TPU/MoEpPOSS-0,5	55,3	116,7	148,2	150,8	0
PLA/TPU/TriEpPOSS-0,5	54,8	114,5	143,0	150,4	0,5
PLA/TPU/MuEpPOSS-0,5	56,8	120,9	149,5	-	0,6
PLA/TPU (50/50)	**57,4**	**119,2**	**147,8**	**-**	**0,6**
PLA/TPU/PDI-0,5	56,6	112,6	147,0	151,8	0,9
PLA/TPU/OPOSS-0,5	56,0	114,1	144,9	150,8	0,8
PLA/TPU/MoEpPOSS-0,5	56,6	118,8	149,0	152,1	0
PLA/TPU/TriEpPOSS-0,5	54,1	115,3	147,9	152,4	0
PLA/TPU/MuEpPOSS-0,5	57,2	118,7	148,8	-	0,4

POSS içeren karışımların T_g' leri incelendiğinde POSS' ların PLA' nın camsı geçiş sıcaklığını genellikle düşürdüğü gözlenmektedir. En belirgin azalma ise üç epoksi fonksiyonel gruba sahip TriEpPOSS varlığında gerçekleşmektedir. TriEpPOSS varlığındaki bu düşüş diğer sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda uyumlaşmanın bir göstergesi olarak yorumlanabilir. Ayrıca 50/50/3 PLA/TPU/OPOSS karışımının T_g düşüşü de aynı şekilde yorumlanabilir. Diğer POSS türlerinde meydana gelen azalmalar ise POSS' ların plastikleştirici etkilerine bağlanabilir (Jing ve diğ., 2014).

PLA fazının soğuk kristallenme davranışı incelendiğinde, POSS varlığında bazı kompozisyonlarda T_{cc} değerinin daha düşük sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. Soğuk kristallenmenin nanoparçacıklar varlığında daha düşük sıcaklıklara kayması nanoparçacıkların kristalizasyon için gerekli enerji bariyerinin azalmasına yardımcı olmasından kaynaklanmaktadır. Nanoparçacıklar birer çekirdeklenme ajanı rolü üstelenerek kristalizasyonun daha daha düşük sıcaklıkta başlamasına neden olmaktadır. Bu durum "heterojen kristallenme" olarak tanımlanmaktadır (Kodal ve diğ., 2017).

Tablo 4.12. %3 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri içeren PLA/TPU karışımlarının DSC analiz sonuçları

Karışımlar	T_{gPLA} (°C)	T_{ccPLA} (°C)	$T_{m,PLA}$ (°C)		X_c (%)
			T_{m1}	T_{m2}	
PLA/TPU (80/20)	**58,2**	**120,3**	**147,3**	**-**	**0,7**
PLA/TPU/PDI-3	57,0	123,5	150,1	-	0
PLA/TPU/OPOSS -3	57,7	117,3	147,0	151,3	0
PLA/TPU/MoEpPOSS-3	57,5	120,2	147,8	-	0
PLA/TPU/TriEpPOSS-3	55,5	116,3	145,7	150,8	0
PLA/TPU/MuEpPOSS-3	56,9	120,3	149,6	-	0
PLA/TPU (70/30)	**57,1**	**119,6**	**148,5**	**-**	**0,4**
PLA/TPU/PDI-3	56,6	121,6	149,4	-	0
PLA/TPU/OPOSS -3	56,2	105,1	145,0	151,7	0,8
PLA/TPU/MoEpPOSS-3	57,0	118,4	147,6	-	0
PLA/TPU/TriEpPOSS-3	52,0	115,5	145,8	150,8	0
PLA/TPU/MuEpPOSS-3	55,1	122,1	148,3	-	0
PLA/TPU (50/50)	**57,4**	**119,2**	**147,8**	**-**	**0,6**
PLA/TPU/PDI-3	57,2	121,4	149,4	-	0
PLA/TPU/OPOSS -3	55,4	116,8	145,6	151,0	0,2
PLA/TPU/MoEpPOSS-3	55,1	116,3	146,2	151,7	0
PLA/TPU/TriEpPOSS-3	54,9	115,8	148,2	151,9	0,8
PLA/TPU/MuEpPOSS-3	55,0	116,0	149,2	152,1	0,7

Özellikle OPOSS ve TriEpPOSS kullanıldığı durumda heterojen çekirdeklenme çok belirgindir. Bir diğer değişle söz konusu POSS türlerinin çekirdeklendirme etkinlikleri yüksektir. Bu etkinlik matristeki PLA miktarındaki azalmaya bağlı olarak değişmektedir. POSS yükleme oranı bakımından bir karşılaştırma yapıldığında ise benzer eğilimler %3 POSS konsantrasyonları için de geçerlidir.

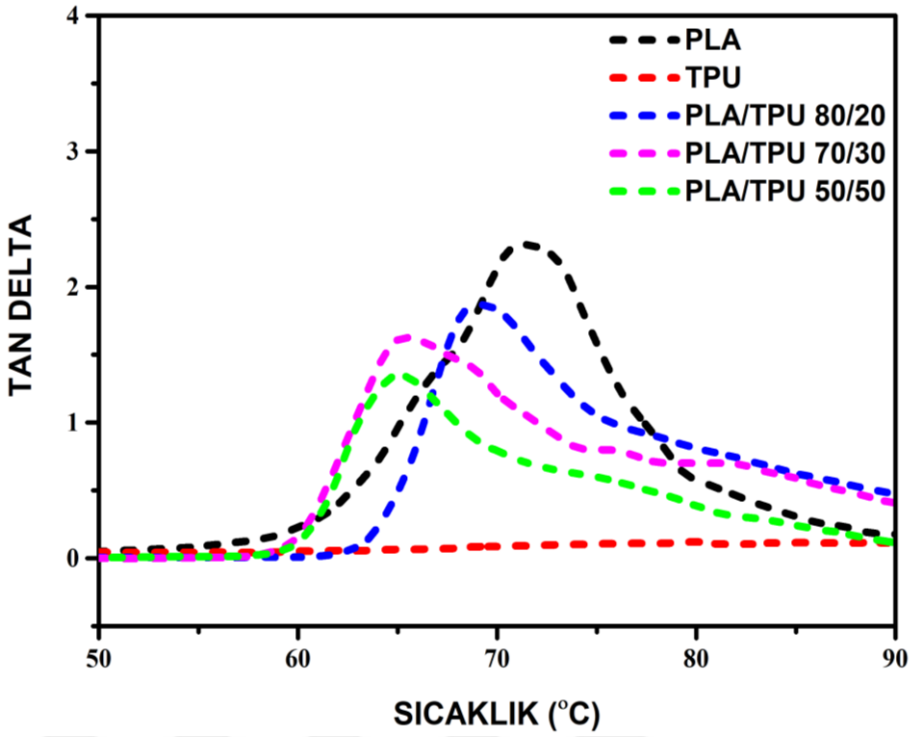
PLA fazının erime noktası genelde gerek PLA/TPU oranı gerekse de POSS yükleme oranına bağlı olarak belirgin bir değişim göstermemektedir. MoEpPOSS ve MuEpPOSS' un belirli kompozisyonlarında, çekirdeklenme de sergileyen OPOSS ve TriEpPOSS çoğu kompozisyonda iki tepeli erime davranışı sergilemiştir. İki tepeli erime genellikle polimorfik kristallenme ile ilişkilendirilir (Tanaka, 2008). Burada, kullanılan POSS'lar ile etkileşen veya etkileşmeyen PLA zincirlerinin, farklı kristal yapıları oluşturduğu kanaatine varılabilmektedir. %-kristalinite ($\%X_c$) değerlerine bakıldığında ise kullanılan PLA 'nın kimyasal yapısına bağlı olarak proses koşullarında kristallenmesinin mümkün olmadığı, sadece DSC deneyi sırasında soğuk kristallenme sergilediği, bu sebeple de %-kristalinite değerinin genellikle sıfır veya sıfıra yakın olduğu görülmüştür.

4.2.10. Dinamik mekanik analiz (DMA) sonuçları

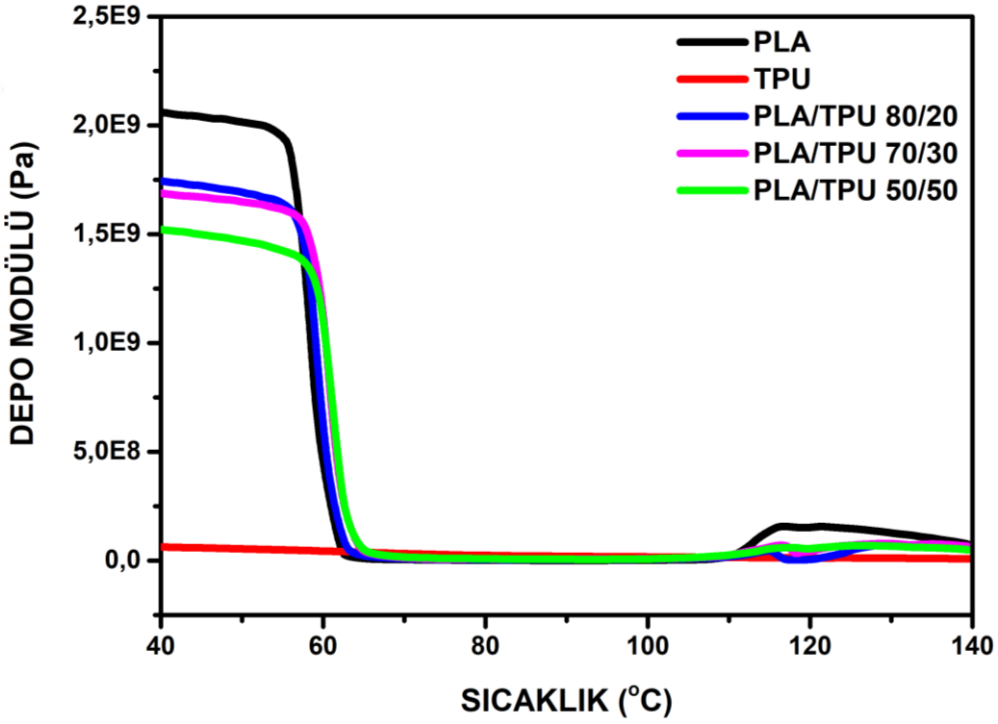
PLA, TPU, PLA/TPU karışımlarının termo-mekanik özellikleri dinamik mekanik analiz (DMA) testleriyle belirlenmiştir.

Saf PLA, saf TPU ve farklı oranlardaki PLA/TPU karışımlarının sıcaklığa bağlı olarak kayıp faktör (tan δ) ve depo modülü değerlerindeki değişimler Şekil 4.55 ve 4.56' da gösterilmektedir. DMA analizi sonucu elde edilen tan-delta eğrilerinin pikleri malzemelerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) hakkında bilgi vermektedir (Feng ve diğ., 2010). Şekil 4.55' de görüldüğü üzere, saf PLA' nın camsı geçiş sıcaklığına ait tek bir pik gözlenmiş olup TPU' nun negatif bir T_g değerine sahip olmasından dolayı, analizin gerçekleştirildiği sıcaklık aralığında TPU' nun camsı geçiş sıcaklığına ait bir pik görülememektedir. PLA/TPU karışımları incelendiğinde PLA' ya TPU ilavesi ile PLA' nın T_g değeri düşük sıcaklıklara doğru kaydığı görülmektedir. Düşük sıcaklıktaki T_g' ye kayma camsı geçiş sıcaklığının TPU' nun camsı geçiş sıcaklığına yaklaştığını göstermektedir. Bu durum, PLA ile TPU' nun polyester segmentleri arasında bir uyum olduğunun göstergesidir. Bu kayma, PLA ve TPU molekülleri arasındaki etkileşimden kaynaklı olarak, bu iki bileşenin kısmen karışabilir/uyumlu özellik sergilediğini desteklemektedir (Feng ve diğ., 2010).

Şekil 4.56' da saf PLA, saf TPU ve PLA/TPU karışımlarının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak depo modülü değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir. PLA, camsı bölgede en yüksek elastik modül değerini sergilerken camsı geçiş sıcaklığı bölgesinde belirgin bir düşüş gerçekleşmiştir. Geçiş bölgesini ise kauçuğumsu plato bölgesi takip etmektedir. Kauçuğumsu plato bölgesinde yaklaşık 110-130°C aralığında bir artış gözlenmiştir. Gözlenen bu artış, PLA' nın soğuk kristallenme davranışına atfedilmektedir (Doğan ve diğ., 2014). PLA' ya TPU ilavesi ile camsı bölgedeki elastik modül değeri TPU içeriğine bağlı olarak azalmaktadır. Bu azalma TPU' nun elastomerik davranışından kaynaklıdır (Yiyeon ve diğ., 1998).

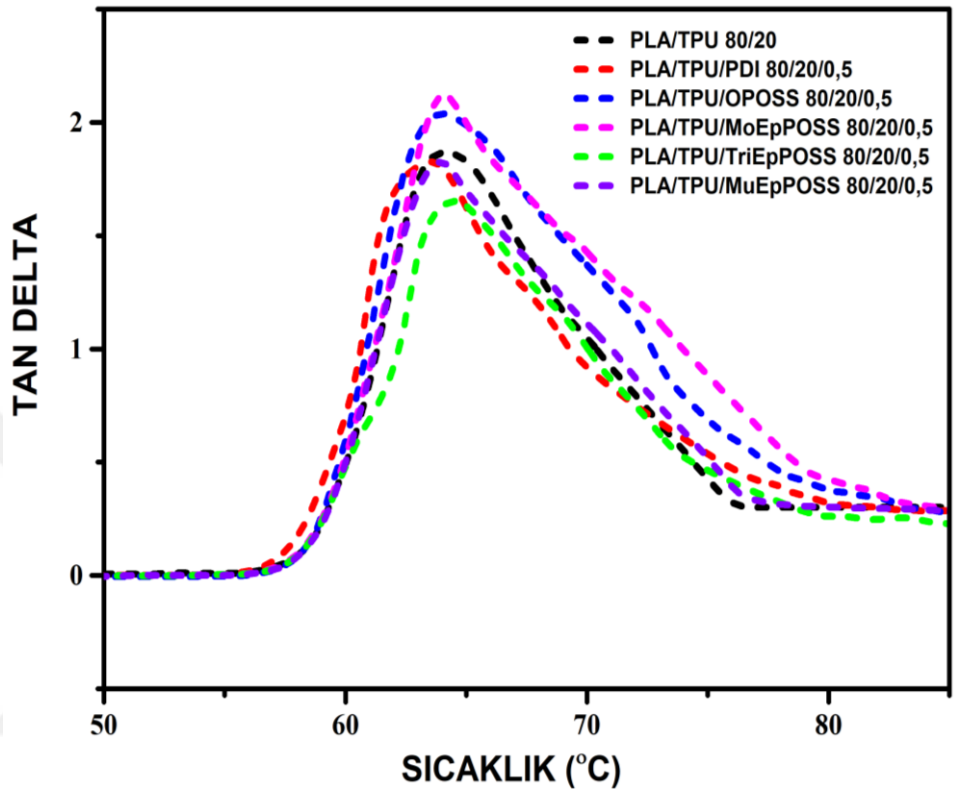


Şekil 4.55. Saf PLA, TPU ve PLA/TPU karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişimler



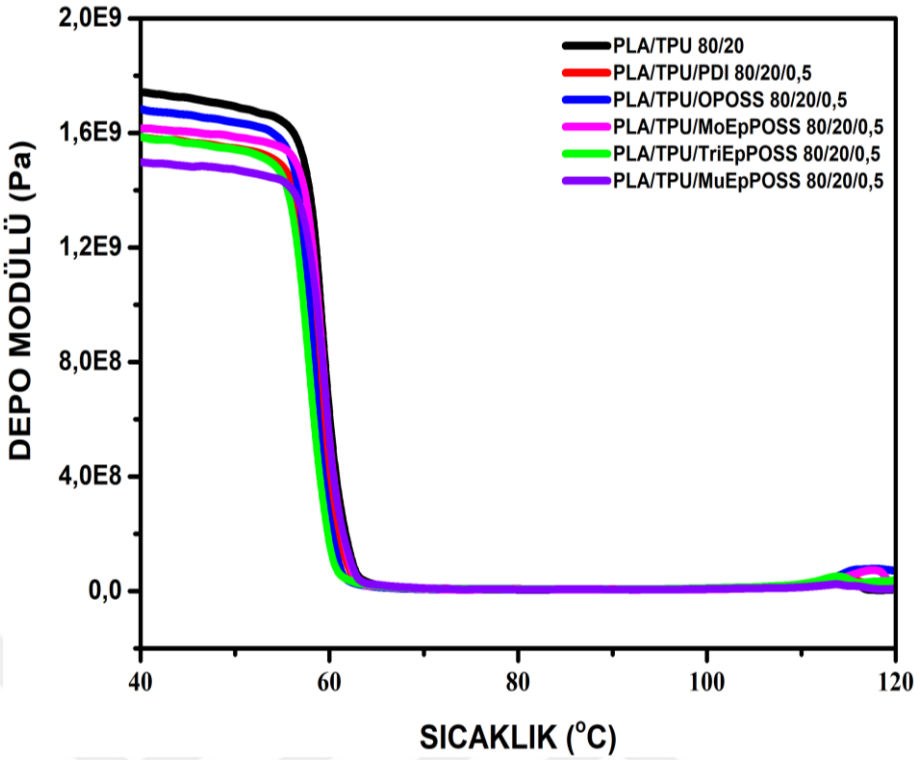
Şekil 4.56. Saf PLA, TPU ve PLA/TPU karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişimler

80/20 oranında PLA/TPU karışımı ve kütlece %0,5 oranında PDI ve farklı POSS türleri ile uyumlaştırılmış PLA/TPU karışımlarının sıcaklığa bağlı olarak kayıp faktör (tan δ) ve depo modülü değerlerindeki değişimler Şekil 4.57 ve 4.58' de gösterilmektedir.



Şekil 4.57. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 80/20/0,5 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler

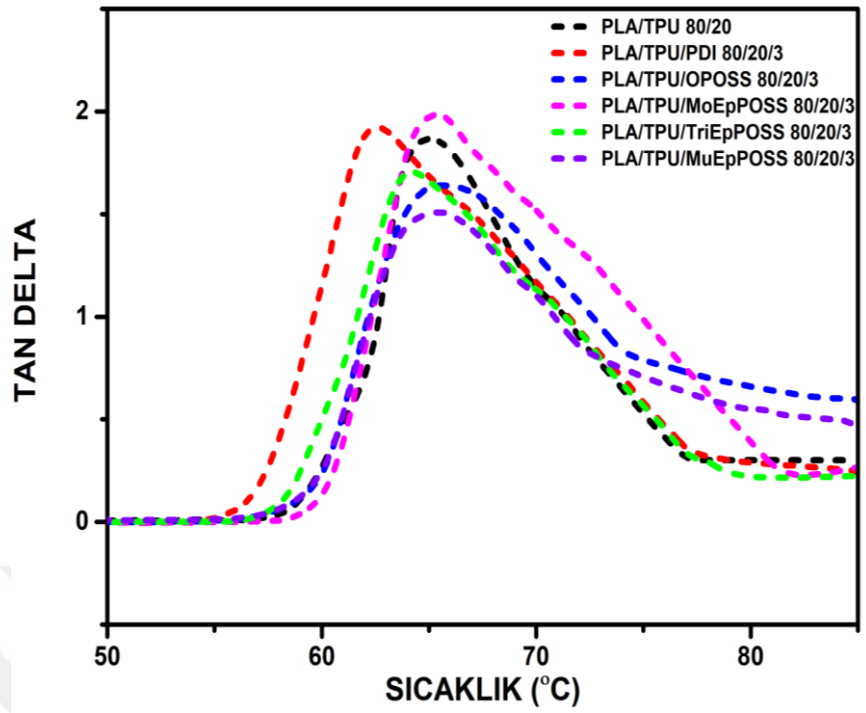
Şekil 4.57'de görüldüğü üzere, 80/20 oranındaki PLA/TPU karışımının T_g değeri, PDI ve POSS türlerinin ilavesiyle pek fazla değişmemekle birlikte pik yüksekliği ve pik genişliği değişkenlik sergilemektedir. OPOSS ve MoEpPOSS içeren karışımlarda pik yüksekliği PLA/TPU karışımına göre yüksektir. Ayrıca pik genişliği de bu iki karışımda yayvandır. Bu durum, söz konusu karışımlarda gevşemenin farklı moleküler yapılardan dolayı daha geniş bir sıcaklık aralığında devam ettiğinin göstergesidir (Doğan ve diğ., 2014).



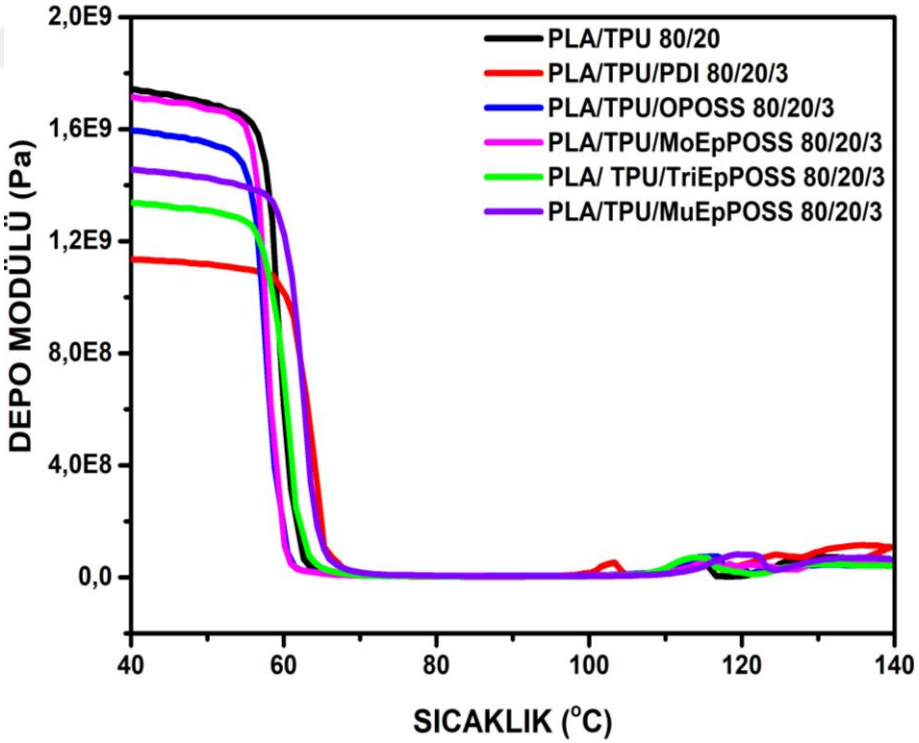
Şekil 4.58. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 80/20/0,5 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler

Şekil 4.58'de 80/20 PLA/TPU ve %0,5 uyumlaştırıcı içeren 80/20 PLA/TPU karışımlarının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak depo modülü değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir. Camsı bölgeler karşılaştırıldığında, kullanılan tüm uyumlaştırıcıların depo modülünü düşürdüğü gözlenmektedir. En yüksek modül PLA/TPU siteminde olmakla birlikte ardından PLA/TPU/OPOSS gelmektedir. POSS içeren karışımların camsı bölgedeki modülü POSS türüne göre düşüş sergilemektedir ve en düşük depo modülü değeri MuEpPOSS ilavesinde elde edilmiştir. Zincirlerin birbirlerine en yakın olduğu camsı bölgede kuvvet ve artan sıcaklığın etkisi ile uyumlaştırıcıların varlığında karışımların enerji depolama kabiliyetinde dolayısı ile pekliklerinde azalış gözlenmektedir. Bu azalışlar uyumlaştırıcıların bölgesel olarak agglomerat oluşturmasından kaynaklanıyor olabilir (Komalan vd., 2007). Kauçuğumsu bölgede ise tüm karışımlar benzer modül değeri sergilemiştir.

Şekil 4.59 ve 4.60' da 80/20 PLA/TPU karışımının termo-mekanik özelliklerine %3 oranında PDI ve farklı POSS türlerinin etkisi görülmektedir.



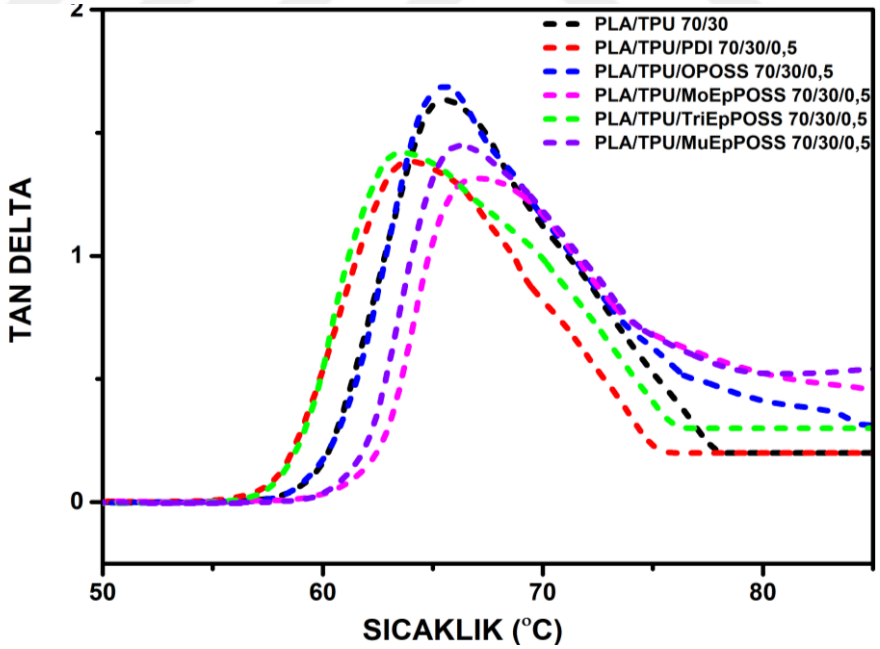
Şekil 4.59. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 80/20/3 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler



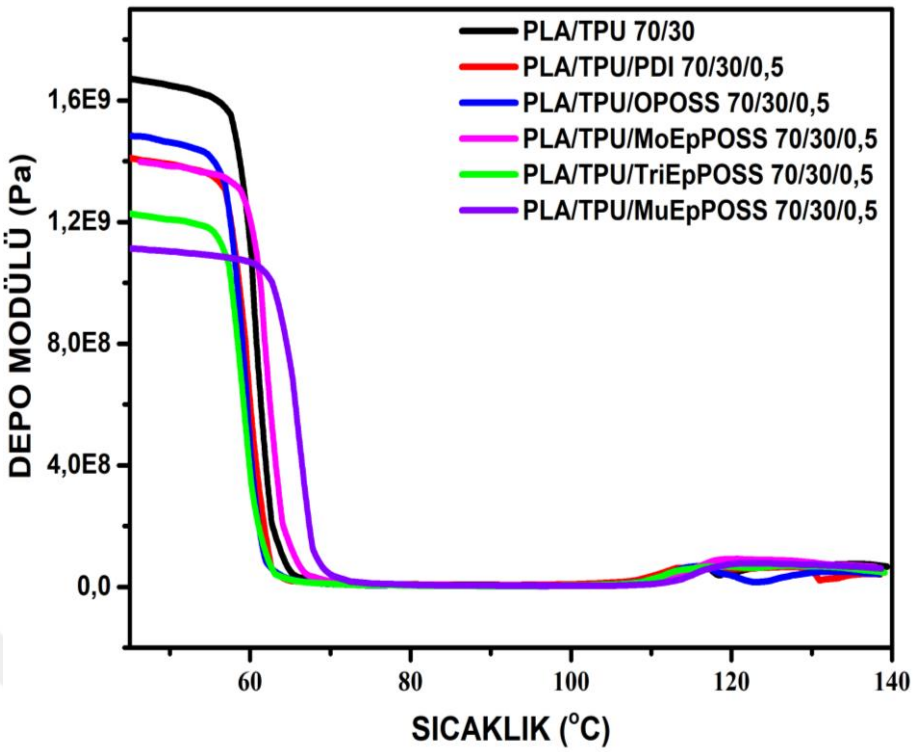
Şekil 4.60. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 80/20/3 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler

Şekil 4.59' da görüldüğü üzere, %3 uyumlaştırıcı içeren 80/20 PLA/TPU sisteminde PLA fazına ait camsı geçiş sıcaklığı değeri PDI ilavesi dışında pek fazla etkilenmemiştir. PDI ilavesi ile PLA' nın camsı geçiş sıcaklığını düşük sıcaklıklara kaydırması PDI' ın PLA-TPU ara yüzey etkileşimlerini geliştirdiğinin bir göstergesidir (Stoclet ve Seguela, 2011). Ayrıca PDI ilavesi ile pik yüksekliği ve pik genişliğinde de farklılık oluşmaktadır. Oluşan değişim ise PDI varlığında, dallanma ve uzama reaksiyonları sonucunda meydana gelme ihtimalinden kaynaklanmaktadır (Doğan ve diğ., 2014). POSS türlerinin ilavesi ile pik genişliği, ki farklı zincir yapısındaki (dallanmışlık bakımından veya moleküler ağırlık bakımından) makromoleküllerin varlığına işarettir, değişiklik sergilemektedir. Depo modülünde ise %0,5 yükleme oranında olduğu gibi en yüksek camsı modül değeri PLA/TPU sisteminde elde edilmiştir ve uyumlaştırıcı ilavesi ile azalışlar mevcuttur (Şekil 4.60). Bu durumun, %0,5 oranındaki karışımlara benzer şekilde ilave edilen parçacıkların agglomerat oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Komalan ve diğ., 2007).

70/30 PLA/TPU karışımına %0,5 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri ilave edilmesiyle elde edilen karışımların termo-mekanik özellikleri Şekil 4.61 ve 4.62' de gösterilmiştir.



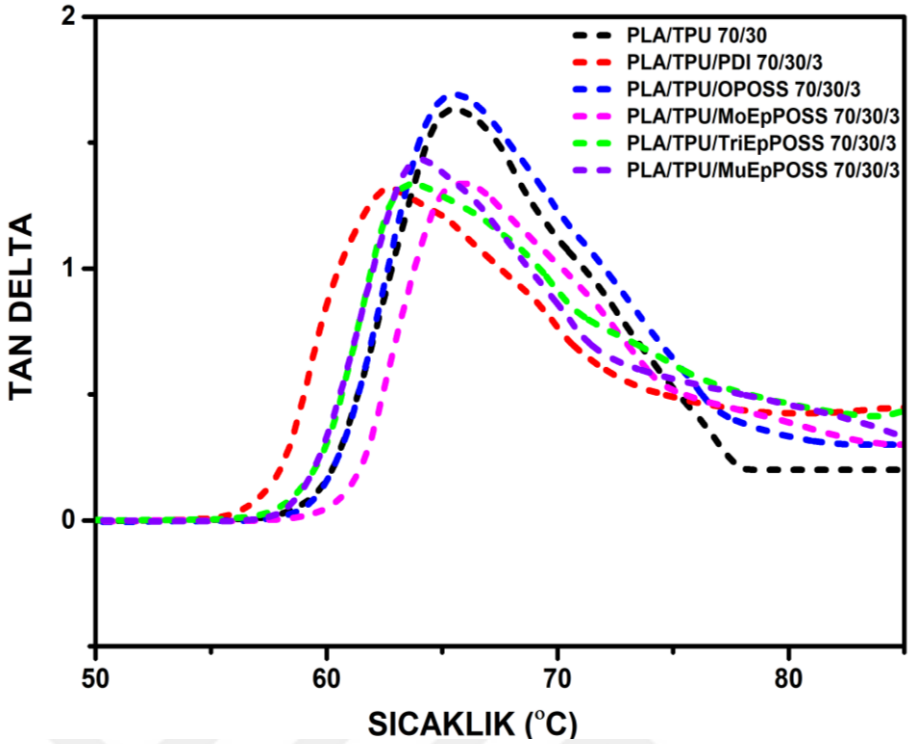
Şekil 4.61. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 70/30/0,5 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler



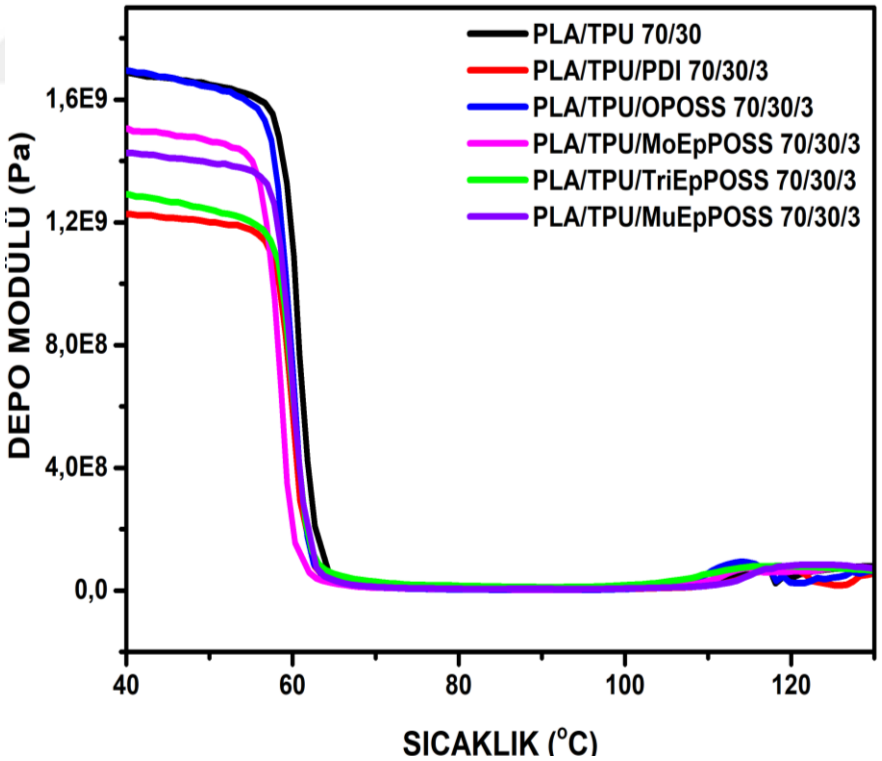
Şekil 4.62. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 70/30/0,5 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler

Şekil 4.61'de görülebileceği gibi 70/30 oranındaki PLA/TPU karışımlarının PLA fazına ait camsı geçiş sıcaklığı gerek PDI gerekse de TriEpPOSS ilavesi ile düşmektedir. T_g değerindeki bu düşüş, üç epoksi fonksiyonel grup içeren TriEpPOSS' un PLA-TPU arasındaki etkileşimi arttırarak iki polimerin uyumlaştırılmasına katkı sağlaması ile açıklanabilir (Komalan ve diğ., 2007). Depo modülünde ise 80/20 oranındaki karışımlarda olduğu gibi en yüksek camsı modül değeri 70/30 PLA/TPU sisteminde elde edilmektedir. PDI ve POSS türlerinin ilavesi camsı modül değerini düşürmekte, TPU'ya yaklaştırmaktadır. En düşük modül değeri MuEpPOSS içeren karışımda elde edilmiştir. Bu düşüşler agglomerat oluşumu ile enerji depolama kabiliyetinde meydana gelen azalma ile açıklanabilir.

%3 oranında uyumlaştırıcı içeren 70/30 oranında PLA/TPU karışımlarının termo-mekanik özellikleri Şekil 4.63 ve 4.64' de gösterilmektedir.



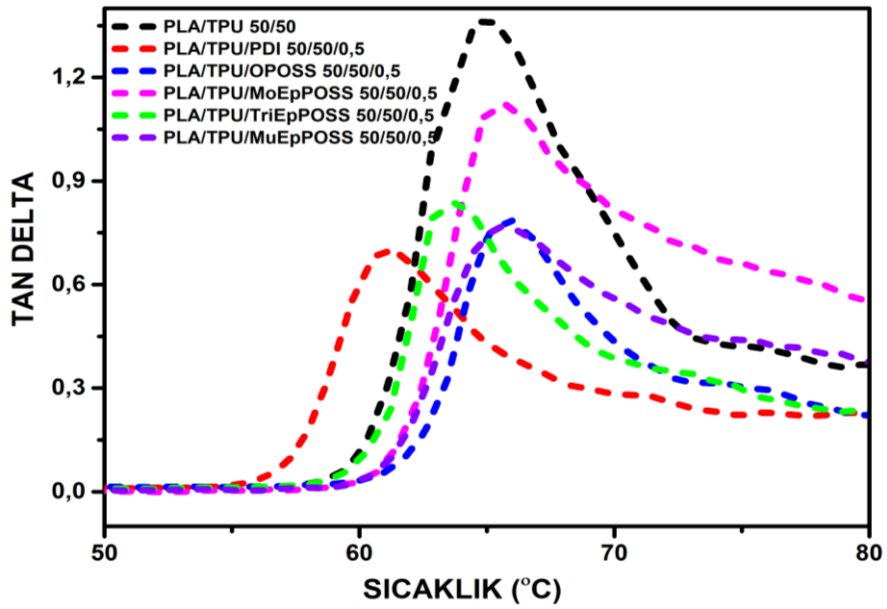
Şekil 4.63. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 70/30/3 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler



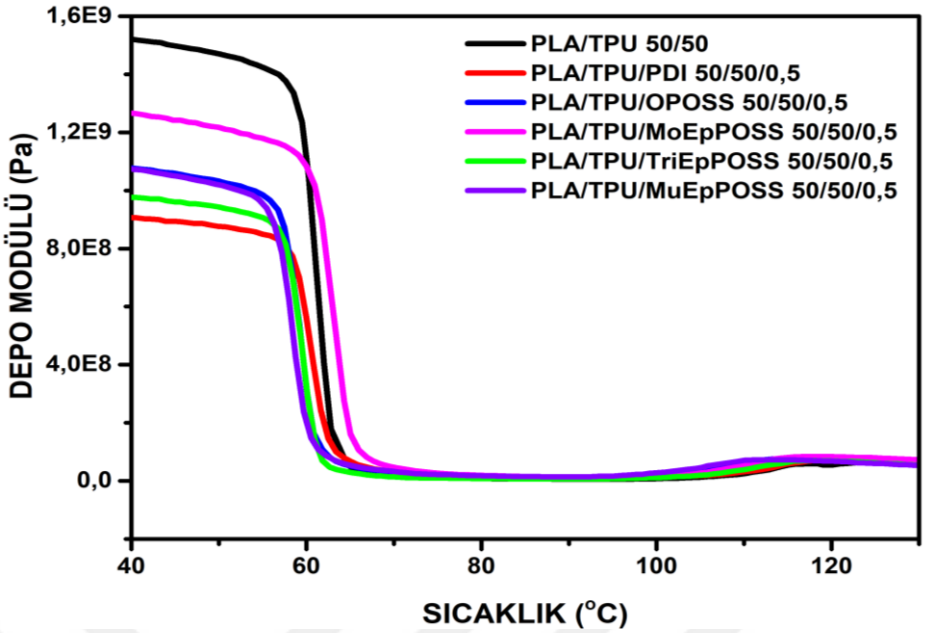
Şekil 4.64. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 70/30/3 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler

Şekil 4.63' de gösterilen tandelta-sıcaklık grafiği incelendiğinde, 70/30/0,5 sisteminde olduğu gibi TriEpPOSS gerekse de PDI ilavesi ile T_g değeri düşmektedir. Yükleme oranının artışı ile oluşan azalma bu iki uyumlaştırıcı için yükleme oranından bağımsız bir şekilde PLA ile TPU fazları arasındaki arayüzey etkileşimini arttırdığını göstermektedir. MuEpPOSS bu sisteme için plastifiyan etki göstererek camsı geçiş sıcaklığını düşürmüş olup OPOSS ve MoEpPOSS camsı geçiş sıcaklığını etkilememiştir. Bunun dışında çoklu epoksi fonksiyonel grupları içeren POSS türleri kullanılarak karışımların tandelta pik yükseklikleri düşüktür. Bunun sebebi, reaktif POSS' ların PLA ve TPU polimer zincirine bağlanarak zincirin sönümleme kabiliyetinin azalmasıdır. MoEpPOSS ve OPOSS türleri ise karışımın camsı geçiş sıcaklığı üzerine bir etki yapmamıştır. Şekil 4.64'de ise depo modülünün sıcaklıkla değişimi gösterilmektedir. Diğer kompozisyonlara benzer olarak burada da camsı bölgedeki PLA fazının elastik modülü MuEpPOSS, TriEpPOSS ve MoEpPOSS varlığında düşerken, OPOSS ilavesi depo modülünü pek fazla etkilememiştir.

50/50 oranında hazırlanan PLA/TPU karışımlarına %0,5 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri ilave edilmiş ve elde edilen karışımların dinamik mekanik analizleri gerçekleştirilmiştir. Uyumlaştırıcı türünün artan sıcaklığa bağlı olarak tan delta ve depo modülüne etkileri Şekil 4.65 ve 4.66'da gösterilmiştir



Şekil 4.65. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 50/50/0,5 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler

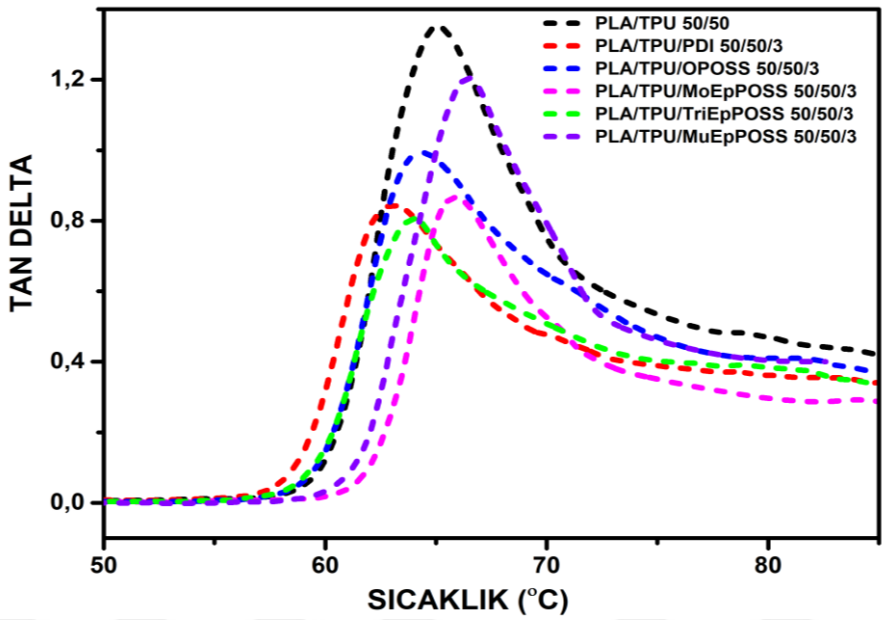


Şekil 4.66. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 50/50/0,5 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler

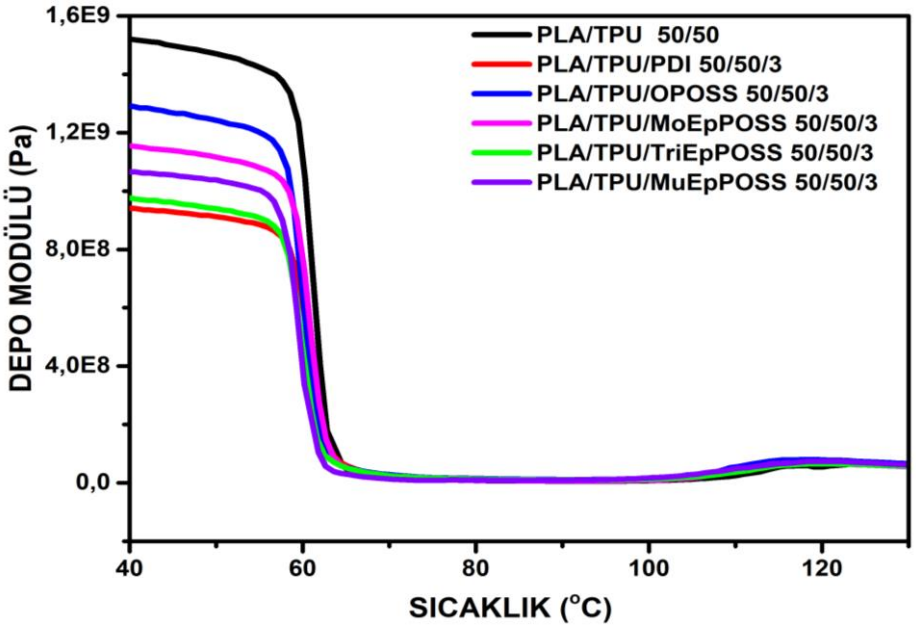
%3 oranında uyumlaştırıcı içeren 50/50 oranında PLA/TPU karışımlarının termo-mekanik özellikleri Şekil 4.65' de gösterilmektedir. 70/30 PLA/TPU karışımında olduğu gibi TriEpPOSS ve PDI' ın PLA-TPU arasındaki etkileşime katkı sağlayarak T_g değerlerini düşük sıcaklıklara kaydırdığı görülmektedir. Bu durum, epoksi grup içeren POSS türlerinin PLA ve TPU polimerlerinin uyumlaşmasına pozitif etki sağlamaları ile açıklanabilr (Komalan vd., 2007). Şekil 4.66' daki depo modülü-sıcaklık grafiğine bakıldığında ise, diğer tüm karışım oranlarında olduğu gibi en yüksek depo modülünü 50/50 PLA/TPU karışımı göstermiştir. Hem referans hem de POSS türleri uyumlaştırıcı ilavesi ile depo modülü değerleri düşüş gösterirken, camsı bölgedeki en düşük depo modülü değeri ise yine PDI ve TriEpPOSS ilavesinde elde edilmiştir.

50/50/3 sisteminde burada da PLA fazının camsı geçiş sıcaklığı PDI, OPOSS ve tri-epoksi POSS türlerinin ilavesi ile düşmektedir (Şekil 4.65). Aynı zamanda tan-delta tepe yüksekliği de azalmaktadır ki karışımın sönümleme kabiliyetinin azaldığının göstergesidir. PDI ve TriEpPOSS' un uyumlaştırıcı etkisi bu kompozisyonda da görülmektedir. Keza diğer sonuçlar göz gönünde bulundurulduğunda OPOSS' un da uyumlaştırıcı etkisinden bahsedilebilir. MoEpPOSS camsı geçiş sıcaklığını etkilememiştir fakat çoklu epoksi fonksiyonel grup içeren MuEpPOSS ilavesinin T_g' de artışa neden olduğu görülmektedir. Bu artış MuEpPOSS nanoparçacıkları etrafındaki polimer zincirlerinin hareket kabiliyetinin azalması ile açıklanabilir (Georgiopoulos vd., 2014). DSC ile DMA analizlerinde belirlenen camsı geçiş sıcaklıklarında farklılıklar

gözlenmektedir. Oluşan bu farklılıklar DMA' daki frekans faktöründen dolayı oluşmaktadır (Perkin Elmer, 2013). Depo modülü de camsı bölgede uyumlaştırıcı varlığında 50/50 karışımına kıyasla düşük değerler sergilemektedir ve bu düşüş yine uyumlaştırıcı varlığında agglomerat oluşumu ile karışımın enerji depolama kabiliyetinin kısıtlanması ile açıklanabilir (Komalan vd., 2007).



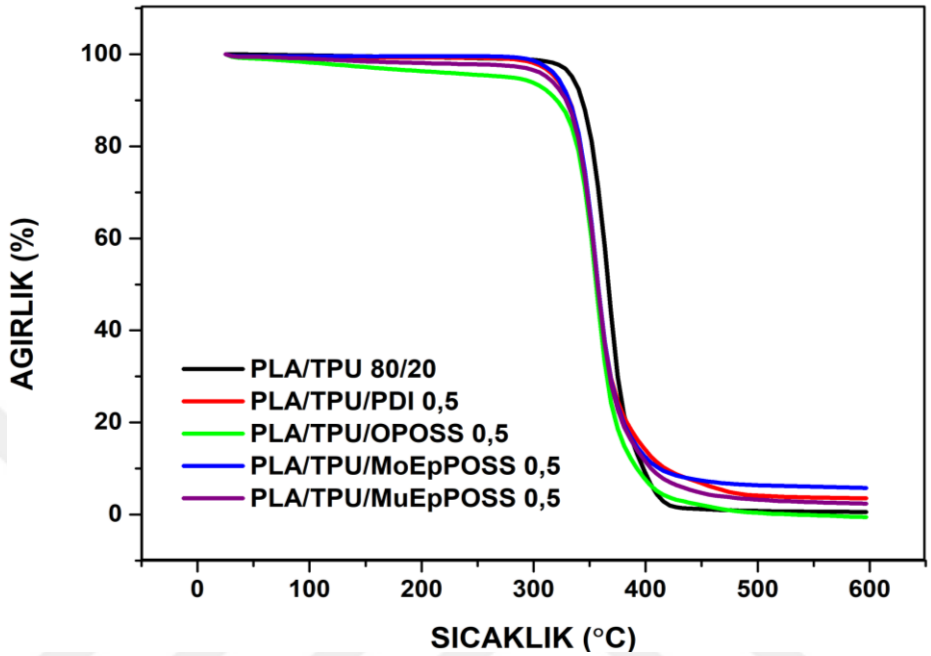
Şekil 4.67. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 50/50/3 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler



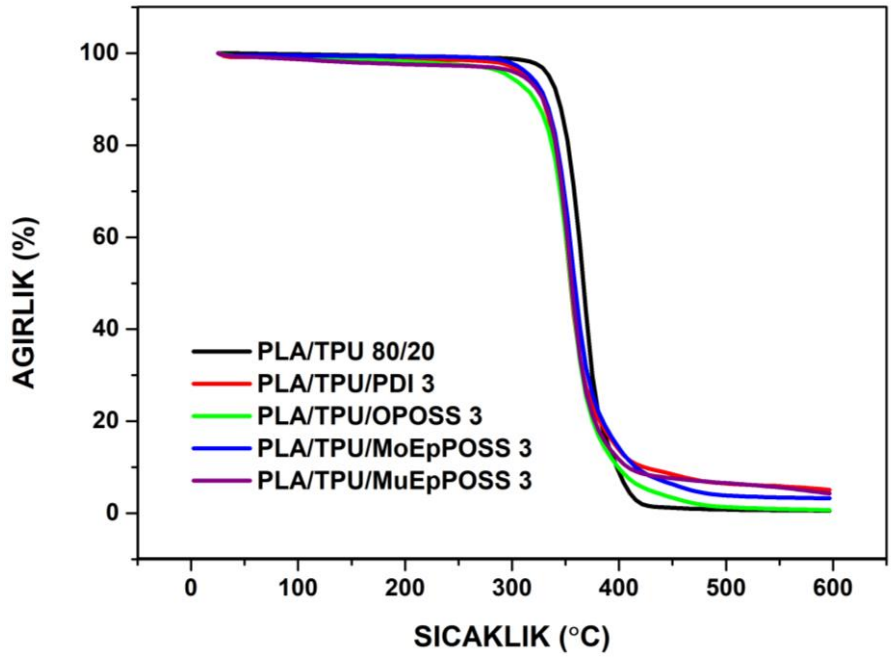
Şekil 4.68. PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS 50/50/3 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler

4.2.11.Termal gravimetri analizi (TGA) sonuçları

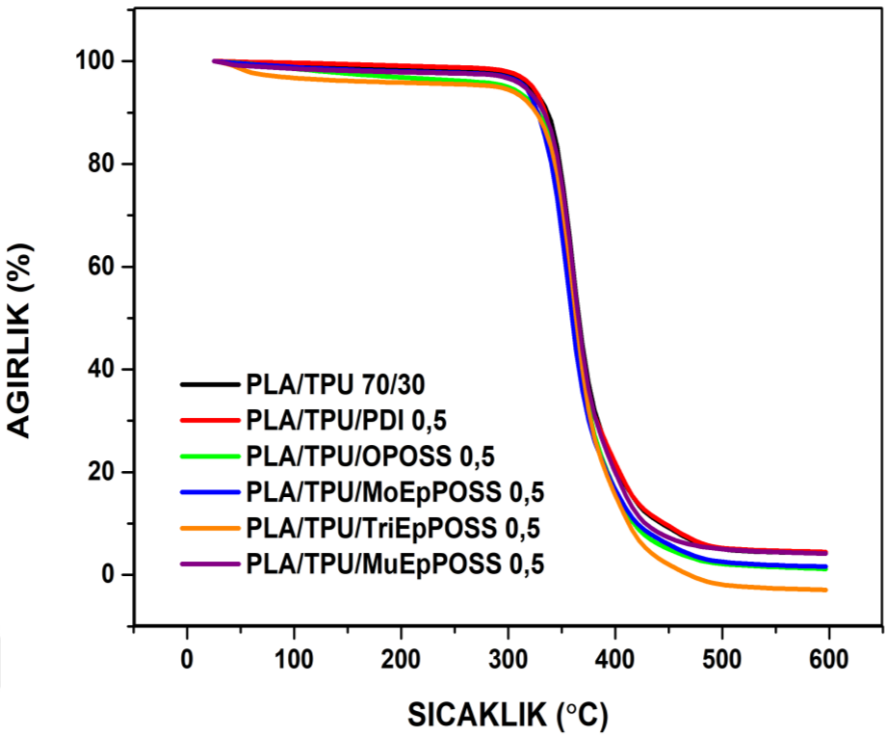
PDI ve POSS türlerinin PLA/TPU karışımlarının ısıl kararlıklarına etkileri Şekil 4.69-4.47' de gösterilmektedir.



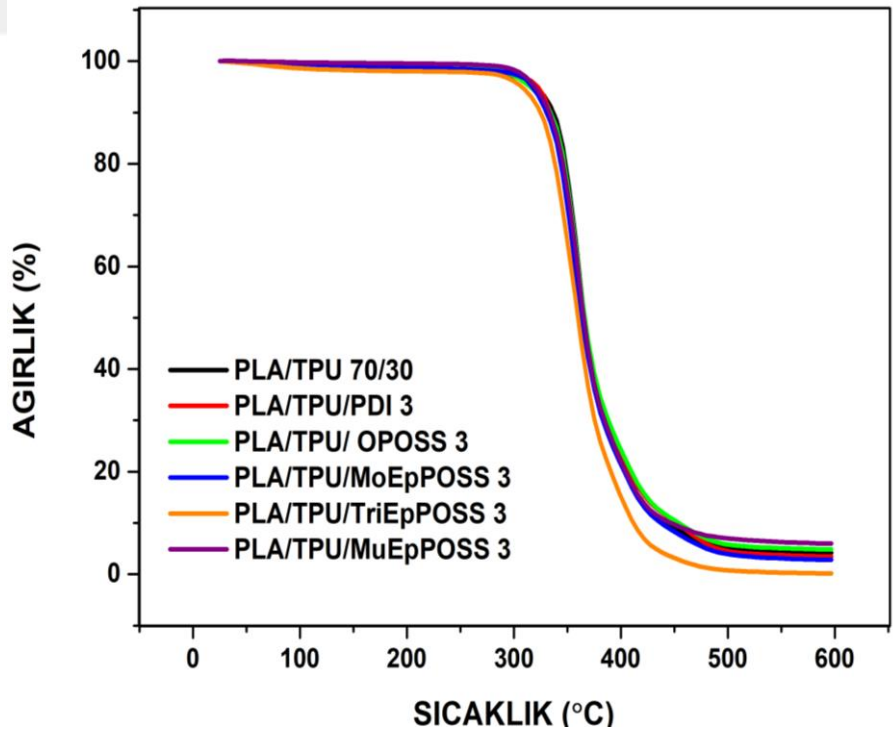
Şekil 4.69. %0,5 oranında POSS veya PDI eklenmiş 80/20 PLA/TPU karışımlarının TGA eğrileri



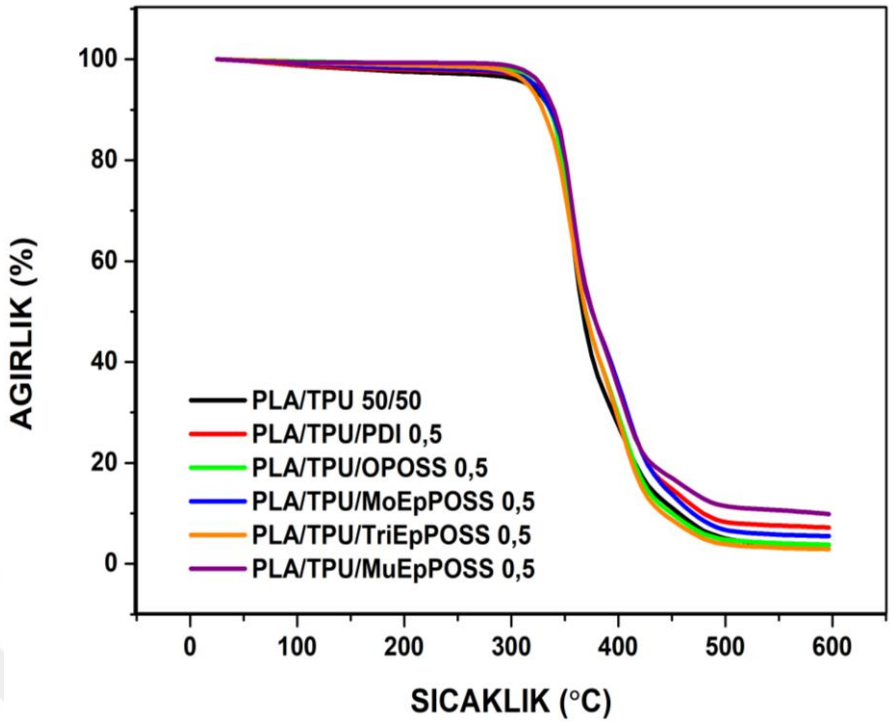
Şekil 4.70. %3 oranında POSS veya PDI eklenmiş 80/20 PLA/TPU karışımlarının TGA eğrileri



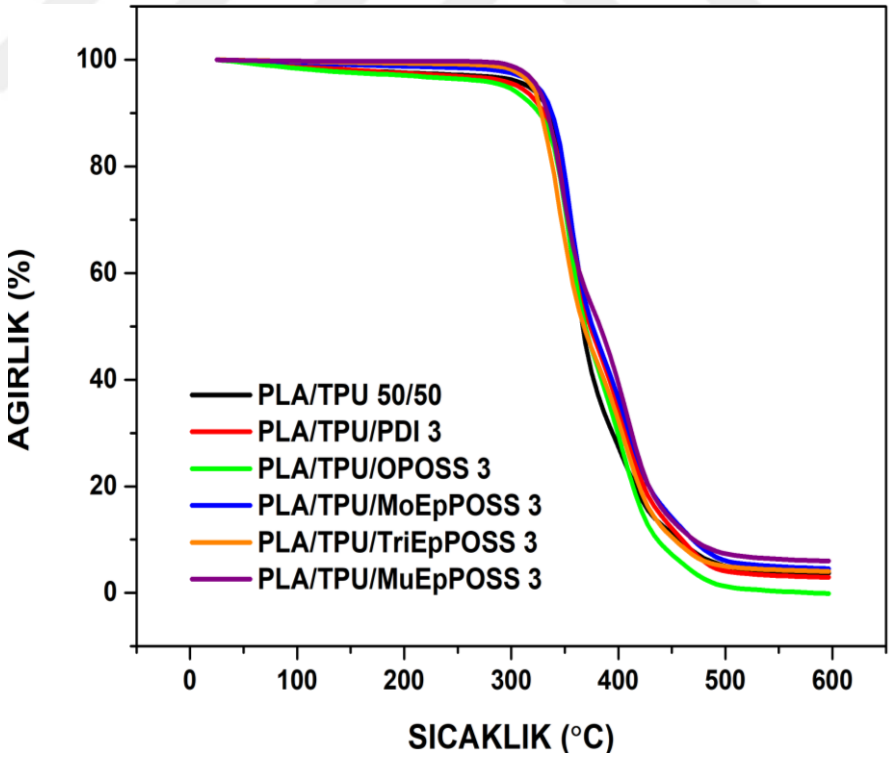
Şekil 4.71. %0,5 oranında POSS veya PDI eklenmiş 70/30 PLA/TPU karışımlarının TGA termogramları



Şekil 4.72. %3 oranında POSS veya PDI eklenmiş 70/30 PLA/TPU karışımlarının TGA termogramları



Şekil 4.73. %0,5 oranında POSS veya PDI eklenmiş 50/50 PLA/TPU karışımlarının TGA termogramları



Şekil 4.74. %3 oranında POSS veya PDI eklenmiş 50/50 PLA/TPU karışımlarının TGA termogramları

Şekil 4.69 ve 4.70'de görüldüğü gibi 80/20 PLA/TPU karışımlarında, POSS türlerinin ve PDI' ın genellikle net bir etkisi gözlenmemiş olup POSS ve PDI içeren karışımlar yüksek sıcaklıklarda PLA/TPU' ya kıyasla daha yüksek kütlelere sahiptirler. Şekil 4.71 ve 4.72' ye göre 70/30 oranındaki PLA/TPU' ya %0,5 oranında POSS ve PDI' ın ilavesi net bir etki yaratmaz iken %3 yükleme oranında MoEpPOSS ve MuEpPOSS nispeten eğriyi yüksek sıcaklıklara doğru kaydırmaktadır. Şekil 4.73 ve 4.74' e göre ise, 50/50 oranındak karışımda OPOSS ve MuEpPOSS eğriyi yüksek sıcaklıklara doğru kaydırmaktadır. Bir diğer değişle karışımdaki TPU oranı arttıkça POSS türlerinin termal özellikler üzerindeki pozitif etkisi ortaya çıkmaktadır. 80/20 oranındaki PLA/TPU' da TriEpPOSS içeren karışımlar TGA analizi sırasında köpürme davranışı sergilediğinden TGA eğrisi sağlıklı bir biçimde elde edilememiştir (bkz. Şekil A.18). TGA eğrilerinden elde edilen sayısal değerler Tablo 4.13, 4.14 ve 4.15' de ayrıntılı olarak verilmektedir.

Tablo 4.13. Saf PLA, saf TPU, PDI ve POSS' ların TGA sonuçları

NUMUNE	*T_{10} (°C)	**T_{max} (°C)	***T_{90} (°C)	Kül Miktarı (%)
Saf PLA	345,0	370,0	381,3	0,7
Saf TPU	324,6	358,5	500,9	8,6
Saf PDI	171,7	198,2	450,8	6,0
OPOSS	359,1	416,0	430,5	42,1
MoEpPOSS	301,0	377,7	384,0	39,5
TriEpPOSS	385,2	428,8	461,5	28,1
MuEpPOSS	383,3	412,0	-	41,4

*T_{10}: %10 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık
**T_{max}: Maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık
***T_{90}: %90 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık

Tablo 4.14 ve Tablo 4.15' de görüldüğü üzere PLA/TPU karışımlarının maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}), PDI veya POSS ilavesi sıcaklığı arttıracak şekilde etkilenmemiştir. Diğer yandan %90 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar (T_{90}) ve % kül miktarları incelendiğinde PDI, OPOSS, MoEpPOSS ve MuEpPOSS' un farklı kompozisyonlarda ve yükleme oranlarında karışımın T_{90} sıcaklıklarını ve % kül miktarlarını arttırtığı gözlenmiştir. Buradan hareketle bu POSS türlerinin karışımların ısıl kararlılıklarını arttırdığı sonucuna varılabilir. POSS' lar yapıda bir bariyer özelliği göstererek yapı içerisinde ısı akışına engel olabilmektedirler (Kodal, 2014). Bu sebeple ısıl kararlılığı arttırmaktadırlar. Dikkat çeken bir diğer nokta ise T_{90} sıcaklıklarının TPU oranının artışı ile birlikte artmasıdır. Buradan TPU oranının artışının ısıl kararlılığa pozitif etkisi gözlenmektedir.

Tablo 4.14. %0,5 oranında PDI ve POSS içeren PLA/TPU karışımlarının TGA sonuçları

Karışımlar	T_{10} (°C)	T_{max} (°C)	T_{90} (°C)	Kül Miktarı (%)
PLA/TPU (%80/20)	341,9	362,3	398,2	0
PLA/TPU/PDI-%0,5	331,6	354,8	418,0	3,5
PLA/TPU/ OPOSS -%0,5	320,5	356,2	392,7	1,2
PLA/TPU/ MoEpPOSS -%0,5	331,4	355,5	412,6	5,8
PLA/TPU/ MuEpPOSS -%0,5	328,2	355,8	405,5	2,4
PLA/TPU (%70/30)	336,8	360,2	443,4	4,2
PLA/TPU/PDI-%0,5	334,0	351,5	446,1	4,5
PLA/TPU/ OPOSS -%0,5	328,3	361,2	417,8	1,2
PLA/TPU/ MoEpPOSS -%0,5	327,6	355,7	420,9	1,6
PLA/TPU/ TriEpPOSS -%0,5	325,9	361,0	412,7	0,5
PLA/TPU/ MuEpPOSS -%0,5	333,3	360,7	428,8	4,2
PLA/TPU (%50/50)	335,3	356,2	456,8	3,7
PLA/TPU/PDI-%0,5	337,7	351,5	479,6	7,2
PLA/TPU/ OPOSS -%0,5	335,5	355,2	449,7	3,8
PLA/TPU/ MoEpPOSS -%0,5	336,7	357,0	469,9	5,5
PLA/TPU/ TriEpPOSS -%0,5	329,1	355,3	441,7	3,0
PLA/TPU/ MuEpPOSS -%0,5	339,7	355,8	593,5	9,9

Tablo 4.15. %3 oranında PDI ve POSS içeren PLA/TPU karışımlarının TGA sonuçları

Karışımlar	T_{10} (°C)	T_{max} (°C)	T_{90} (°C)	Kül Miktarı (%)
PLA/TPU (%80/20)	**341,9**	**362,3**	**398,2**	**0**
PLA/TPU/PDI-%3	327,9	352,2	423,7	5,1
PLA/TPU/ OPOSS -%3	320,8	354,7	399,5	1,2
PLA/TPU/ MoEpPOSS -%3	330,7	356,5	415,7	3,3
PLA/TPU/ MuEpPOSS -%3	328,1	354,0	408,4	4,3
PLA/TPU (%70/30)	**336,8**	**360,2**	**443,4**	**4,2**
PLA/TPU/PDI-%3	334,1	353,0	452,0	3,5
PLA/TPU/ OPOSS -%3	333,5	358,8	454,0	4,9
PLA/TPU/ MoEpPOSS -%3	330,5	357,5	437,4	2,8
PLA/TPU/ TriEpPOSS -%3	324,4	358,0	412,0	1,4
PLA/TPU/ MuEpPOSS -%3	333,2	360,7	446,9	6,0
PLA/TPU (%50/50)	**335,3**	**356,2**	**456,8**	**3,7**
PLA/TPU/PDI-%3	329,8	353,0	459,4	2,9
PLA/TPU/ OPOSS -%3	326,0	352,8	436,6	1,2
PLA/TPU/ MoEpPOSS -%3	337,8	354,2	469,6	4,6
PLA/TPU/ TriEpPOSS-%3	328,0	346,5	452,4	4,0
PLA/TPU/ MuEpPOSS -%3	333,9	347,2	470,6	6,0

4.3. Poli(Laktik Asit)/Poli(bütilen adipat-ko-teraftalat) (PLA/PBAT) Karışımları

Bu kısımda PLA/PBAT karışımlarına ait sonuçlar sunulmuştur.

4.3.1. Seçimli lokalizasyon

4.2.1 kısmında bahsedilen tüm analizler ve hesaplamalar aynı şekilde PLA/PBAT/POSS sistemi için de gerçekleştirilmiştir. Islanabilirlik parametrelerinin belirlenmesi için kullanılan gösterge sıvılarına ait yüzey gerilim değerleri Tablo 4.1' de belirtilmişti. Kullanılan test sıvılarından etilen glikol ve deiyonize su polar, bromonaftalin ise apolar yapıdadır.

Yüzey enerjilerinin hesabında kullanılacak Eşitlik (1.5-1.7)'de yer alan temas açısı değerleri KSV Attension cihazı ile ölçülmüş olup elde edilen değerler Tablo 4.16' da gösterilmektedir. Ölçümler PLA, PBAT, OPOSS, MoEpPOSS için gerçekleştirilmiştir. OPOSS ve MoEpPOSS toz formda bulunduğundan basınç altında disk haline getirilerek temas açısı ölçümleri alınmıştır. Temas açılarına ait görüntüler Tablo A.13' de gösterilmiştir. MuEpPOSS ve TriEpPPOSS sıvı formda olduğu için ölçüm bu şekilde yapılamamıştır.

Tablo 4.16. Test sıvılarının PLA, PBAT, OPOSS ve MoEpPOSS yüzeyindeki ortalama temas açıları

Örnek	Temas açısı (θ)		
	Bromonaftalin	Etilen glikol	Deiyonize su
PLA	17,9 ±2,1	32,6 ±3,1	61,8 ±2,5
PBAT	21,1 ±2,4	46,2 ±2,5	59,1 ±2,4
OPOSS	44,3 ±2,9	75,3 ±2,6	88,6 ±3,2
MoEpPOSS	18,7 ±1,9	74,5 ±2,1	71,7 ±2,1

Bölüm 4.2.1 'de bahsedilen 1.5-1.7 eşitliklerinin eş zamanlı çözümü ile katıların yüzey enerjileri hesaplanmış olup elde edilen değerler Tablo 4.17' de belirtilmiştir.

Tablo 4.17. Örneklerin yüzey enerjisi bileşenleri

Örnek	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	18,83	0,30	4,75	42,66	47,41
PBAT	26,21	0,03	1,77	41,47	43,24
OPOSS	7,78	0,49	3,90	32,70	36,60
MoEpPOSS	26,83	2,92	17,7	42,12	59,82

Islanabilirlik parametresi (ω_{AB}) eşitliğindeki (bkz Eşitlik(1.2)) arayüzey enerjisi terimleri ($\gamma_{S\text{-}B}$, $\gamma_{S\text{-}A}$, $\gamma_{A\text{-}B}$), her bir numune için Tablo 4.17' de belirtilen polar ve dispersive yüzey enerji değerleri kullanılarak geometrik ortalama eşitliği (Eşitlik (4.1)) yardımı ile hesaplanmıştır (Wu vd.,2011). Elde edilen sonuçlar Tablo 4.18' de gösterilmiştir.

POSS çeşitleri içerisinden TriEpPOSS ve MuEpPOSS sıvı formdadır ve disk haline getirip test sıvıları ile temas açısı ölçümü gerçekleştirilememiştir. Aynı zamanda bu POSS çeşitlerinin dispersif ve asit baz yüzey enerji değerleri bilinmemektedir.Yüzey enerjisi değerleri bölüm 4.2.1' de bahsedildiği şekilde belirlenmiştir. Kullanılan polimerlere ait yüzey enerjisi değerleri Tablo 4.4 'da, polimerlerin yüzeyine POSS damlatılması ile elde edilen temas açısı değerleri Tablo 4.5' te ve hesaplamalar yardımı ile elde edilen POSS' lara ait yüzey gerilimi değeri Tablo 4.6' da belirtilmiştir (bkz bölüm 4.2.1). İkili sistemlere ait yüzey enerji değerleri ve bu değerler kullanılarak eşitlik 1.2' den hesaplanan ıslanabilirlik parametresi değerleri Tablo 4.18' de gösterilmiştir.

Tablo 4.18. İkili sistemlerin yüzey enerji değerleri ve POSS' ların varlığında elde edilen ıslanabilirlik parametresi değerleri

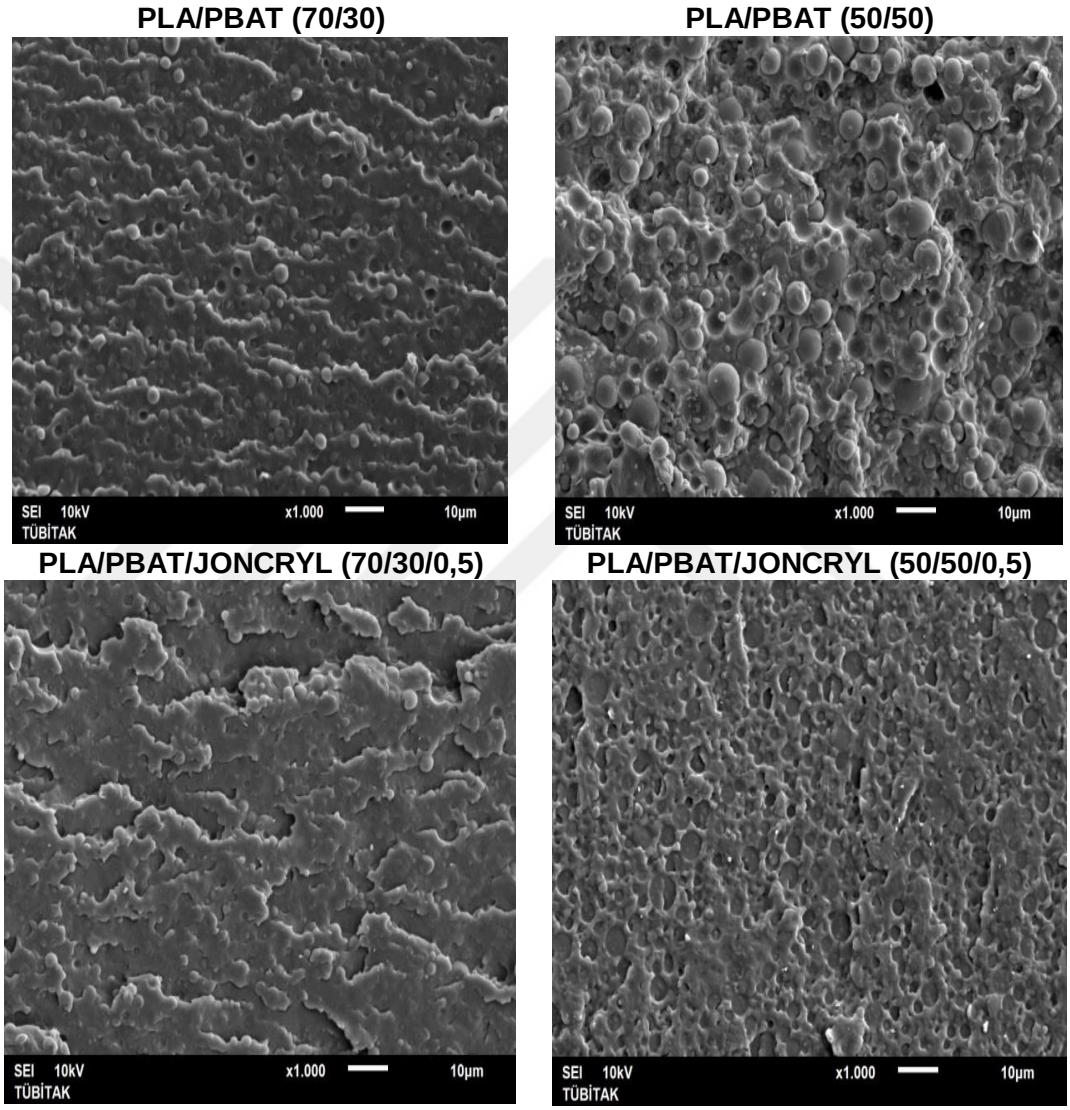
	OPOSS	MoEpPOSS	TriEpPOSS	MuEpPOSS
$\gamma_{PLA\text{-}POSS}$ (mJ/m^2)	0,21	4,15	36,23	17,12
$\gamma_{PBAT\text{-}POSS}$ (mJ/m^2)	0,96	8,30	46,48	20,55
ω_{AB}	**-1,66**	**-17,97**	**-22,77**	**-7,62**

***$\gamma_{PLA\text{-}PBAT}$**: 0,45 mj/m^2

ω_{AB} tüm POSS çeşitlerinin varlığında -1' den küçük değerde olduğundan nanoparçacıkların PLA fazında konumlandığı öngörülmektedir.

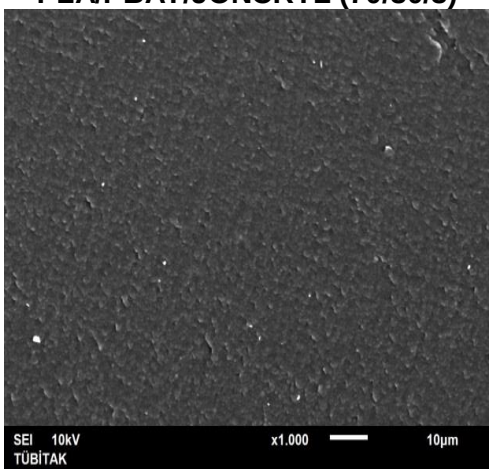
4.3.2. Morfolojik özellikler

PLA/PBAT (70/30 ve 50/50 oranında) karışımlarına JONCRYL ve POSS türlerinin %0,5 ve %3 oranında ilavesinin kırılma yüzey morfolojileri ve mikroyapıya etkileri SEM analizi ile incelenmiştir (Şekil 4.75). (Yüksek büyütme oranları için Şekil A.19' a bakınız).

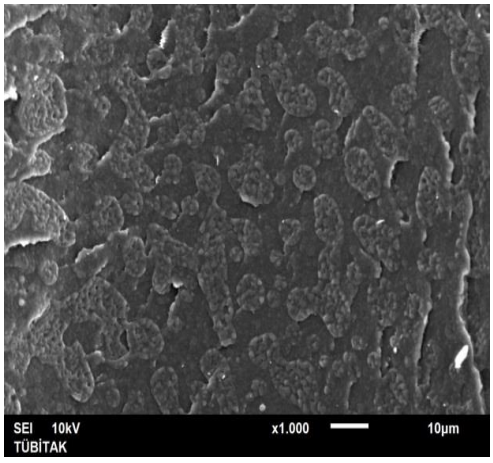


Şekil 4.75. PLA, PBAT, PLA/PBAT 70/30 ve PLA/PBAT 50/50 oranlarındaki karışımlar ve karışımlara %0,5 ve %3 oranında farklı uyumlaştırıcıların ilavesi ile elde edilen karışımların kırılma yüzey morfolojileri (büyütme oranı x1000)

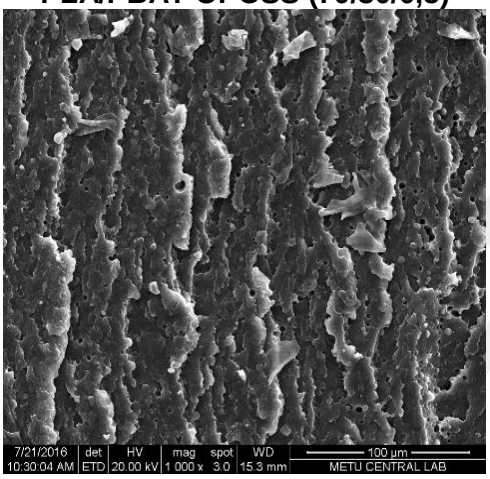
PLA/PBAT/JONCRYL (70/30/3)



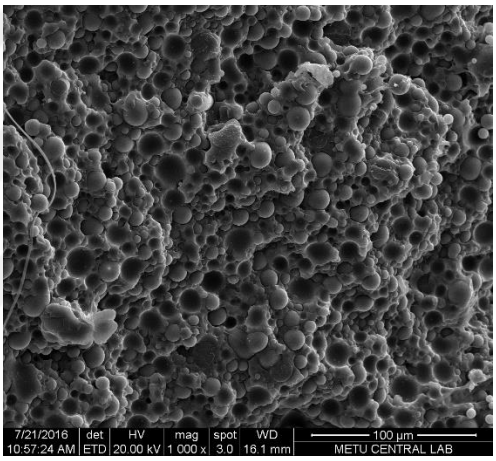
PLA/PBAT/JONCRYL (50/50/3)



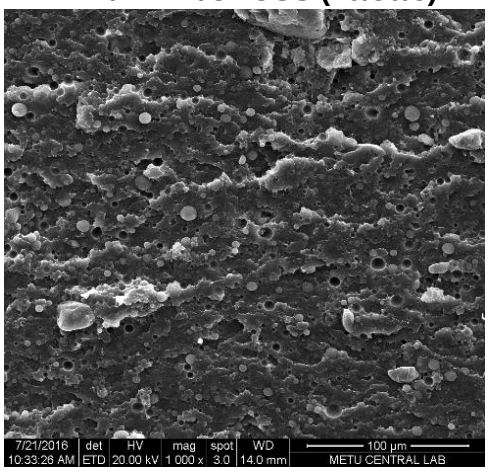
PLA/PBAT OPOSS (70/30/0,5)



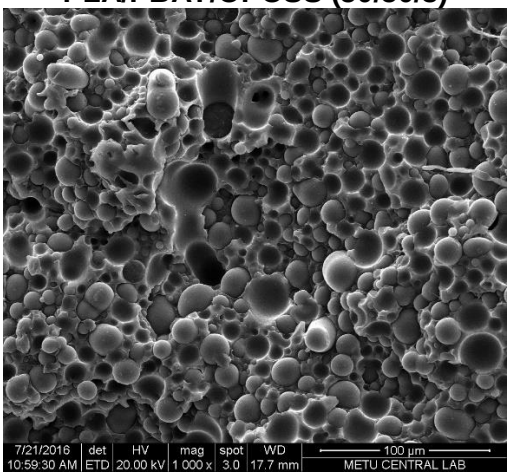
PLA/PBAT /OPOSS(50/50/0,5)



PLA/PBAT/OPOSS (70/30/3)

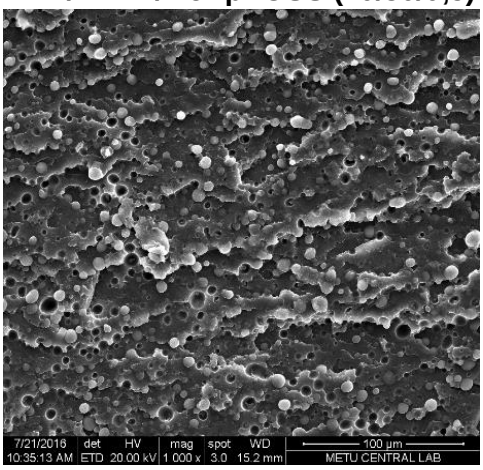


PLA/PBAT/OPOSS (50/50/3)

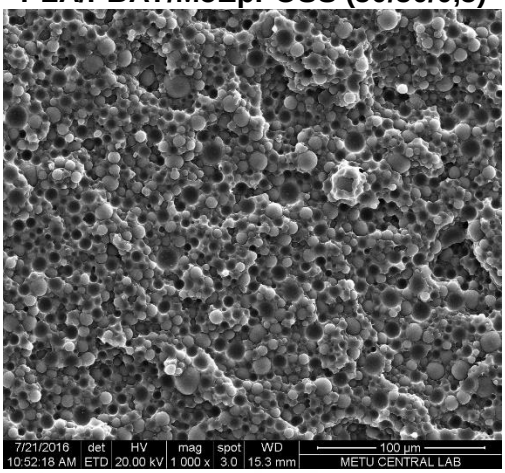


Şekil 4.75. (Devam) PLA, PBAT, PLA/PBAT 70/30 ve PLA/PBAT 50/50 oranlarındaki karışımlar ve karışımlara %0,5 ve %3 oranında farklı uyumlaştırıcıların ilavesi ile elde edilen karışımların kırılma yüzey morfolojileri (büyütme oranı x1000)

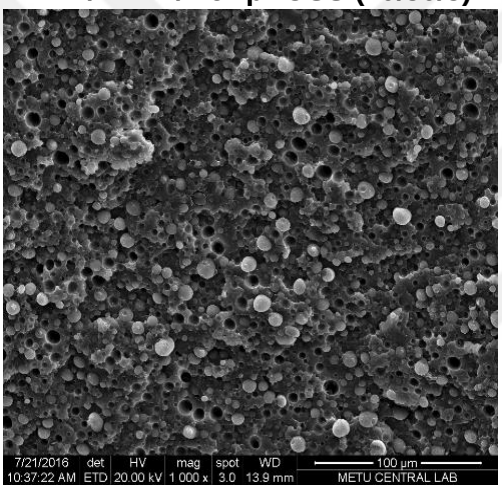
PLA/PBAT/MoEpPOSS (70/30/0,5)



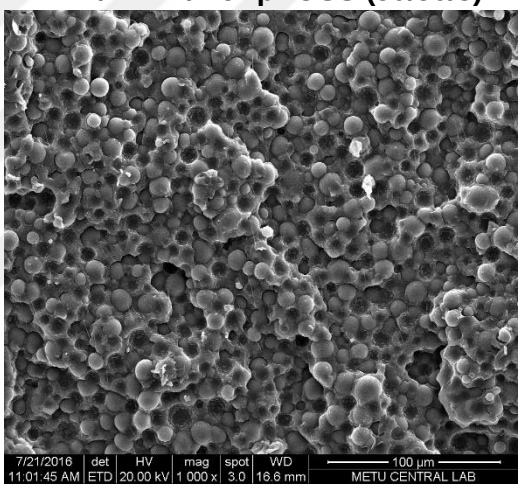
PLA/PBAT/MoEpPOSS (50/50/0,5)



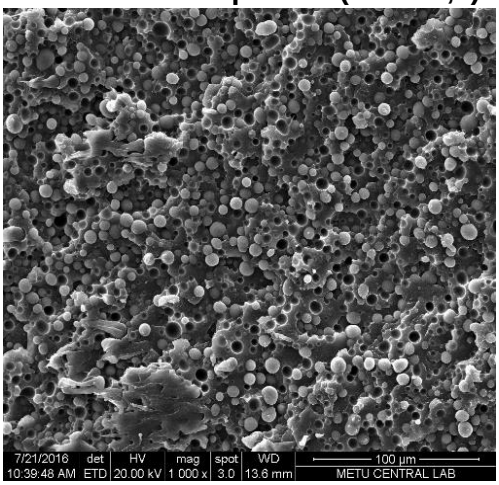
PLA/PBAT/MoEpPOSS (70/30/3)



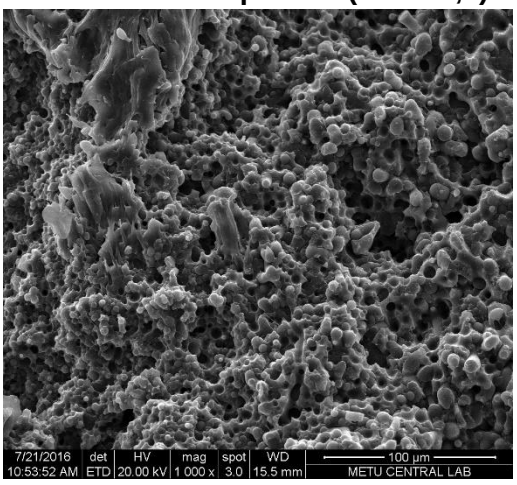
PLA/PBAT/MoEpPOSS (50/50/3)



PLA/PBAT/TriEpPOSS (70/30/0,5)

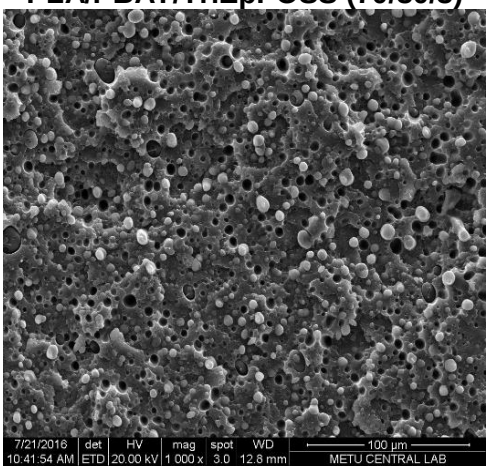


PLA/PBAT/TriEpPOSS (50/50/0,5)

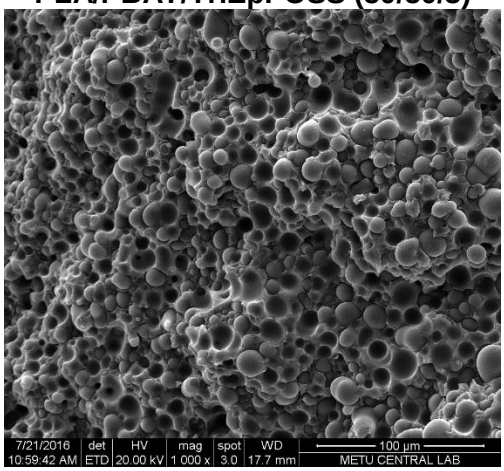


Şekil 4.75. (Devam) PLA, PBAT, PLA/PBAT 70/30 ve PLA/PBAT 50/50 oranlarındaki karışımlar ve karışımlara %0,5 ve %3 oranında farklı uyumlaştırıcıların ilavesi ile elde edilen karışımların kırılma yüzey morfolojileri (büyütme oranı x1000)

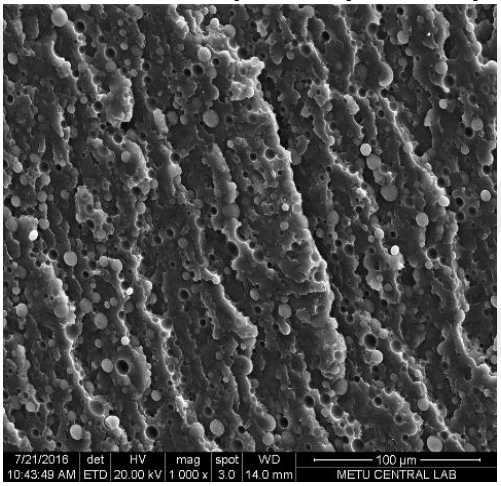
PLA/PBAT/TriEpPOSS (70/30/3)



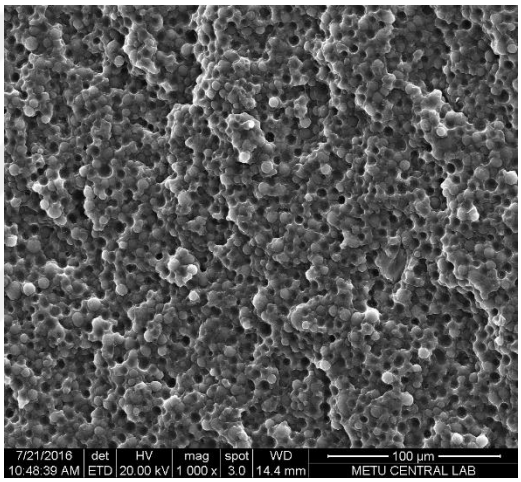
PLA/PBAT/TriEpPOSS (50/50/3)



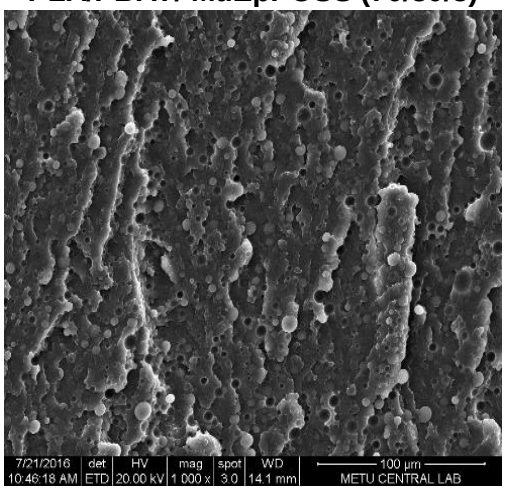
PLA/PBAT/MuEpPOSS (70/30/0,5)



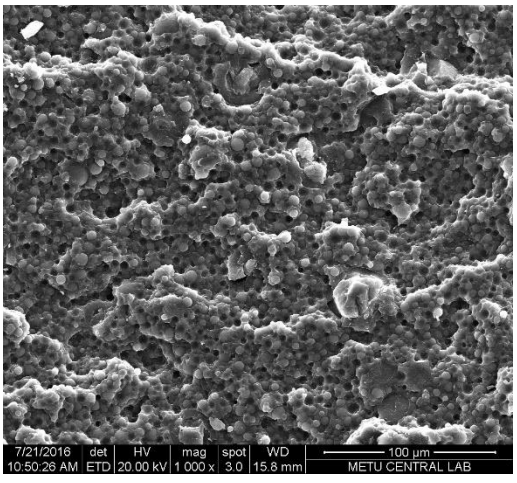
PLA/PBAT/MuEpPOSS (50/50/0,5)



PLA/PBAT/ MuEpPOSS (70/30/3)



PLA/PBAT/ MuEpPOSS (50/50/3)



Şekil 4.75. (Devam) PLA, PBAT, PLA/PBAT 70/30 ve PLA/PBAT 50/50 oranlarındaki karışımlar ve karışımlara %0,5 ve %3 oranında farklı uyumlaştırıcıların ilavesi ile elde edilen karışımların kırılma yüzey morfolojileri (büyütme oranı x1000)

PLA ve PBAT uyumsuz iki polimerdir. Bir diğer değişle, oluşturdukları karışım faz ayrımı sergilemektedir. Özellikleri gereği PLA daha gevrek iken PBAT daha sünektir. Uyumlaştırıcı içermeyen PLA/PBAT karışımlarında 70/30 oranlarınında iki fazlı deniz-ada morfolojisi görülmektedir. PLA sürekli faz iken PBAT dağılmış fazdır (PLA üretim koşullarında PBAT' ye göre daha viskozdur). Herhangi bir uyumlaştırıcı yokken PBAT tanelerinin PLA matristen kolayca ayrılmıştır ki bu arayüzey yapışmasının iyi olmadığının göstergesidir. 50/50 oranında hazırlanmış karışım ise deniz-ada morfolojisinden eş-sürekli morfolojiye geçiş bölgesindedir. Sürekli bölgelerin yanısıra dağılmış iri tanecikler de görülmektedir.

Tablo 4.19. SEM fotoğraflarından elde edilen dağılmış faz boyutu

PLA/PBAT/Uyumlaştırıcı Oranı	**Numune**	**Ortalama Partikül Boyutu (μm)**
70/30/0,5	PLA/PBAT	6,3 ±2,1
	PLA/PBAT/JONCRYL	2,5 ±0,8
	PLA/PBAT/OPOSS	2,2 ±0,9
	PLA/PBAT/MoEpPOSS	2,8 ±1,6
	PLA/PBAT/TriEpPOSS	3,4 ±1,4
	PLA/PBAT/MuEpPOSS	3,3 ±1,8
70/30/3	PLA/PBAT	6,3 ±2,1
	PLA/PBAT/JONCRYL	1,1 ±0,3
	PLA/PBAT/OPOSS	2,8 ±1,1
	PLA/PBAT/MoEpPOSS	3,7 ±1,8
	PLA/PBAT/TriEpPOSS	3,8 ±1,9
	PLA/PBAT/MuEpPOSS	4,2 ±1,7
50/50/0,5	PLA/PBAT	8,6 ±2,4
	PLA/PBAT/JONCRYL	Eş-sürekli
	PLA/PBAT/OPOSS	8,9 ±3,1
	PLA/PBAT/MoEpPOSS	4,9 ±2,9
	PLA/PBAT/TriEpPOSS	4,9 ±3,1
	PLA/PBAT/MuEpPOSS	4,4 ±2,5
50/50/3	PLA/PBAT	8,6 ±2,4
	PLA/PBAT/JONCRYL	Eş-sürekli
	PLA/PBAT/OPOSS	9,2 ±3,6
	PLA/PBAT/MoEpPOSS	9,4 ±1,1
	PLA/PBAT/TriEpPOSS	10,9 ±3,6
	PLA/PBAT/MuEpPOSS	5,3 ±1,3

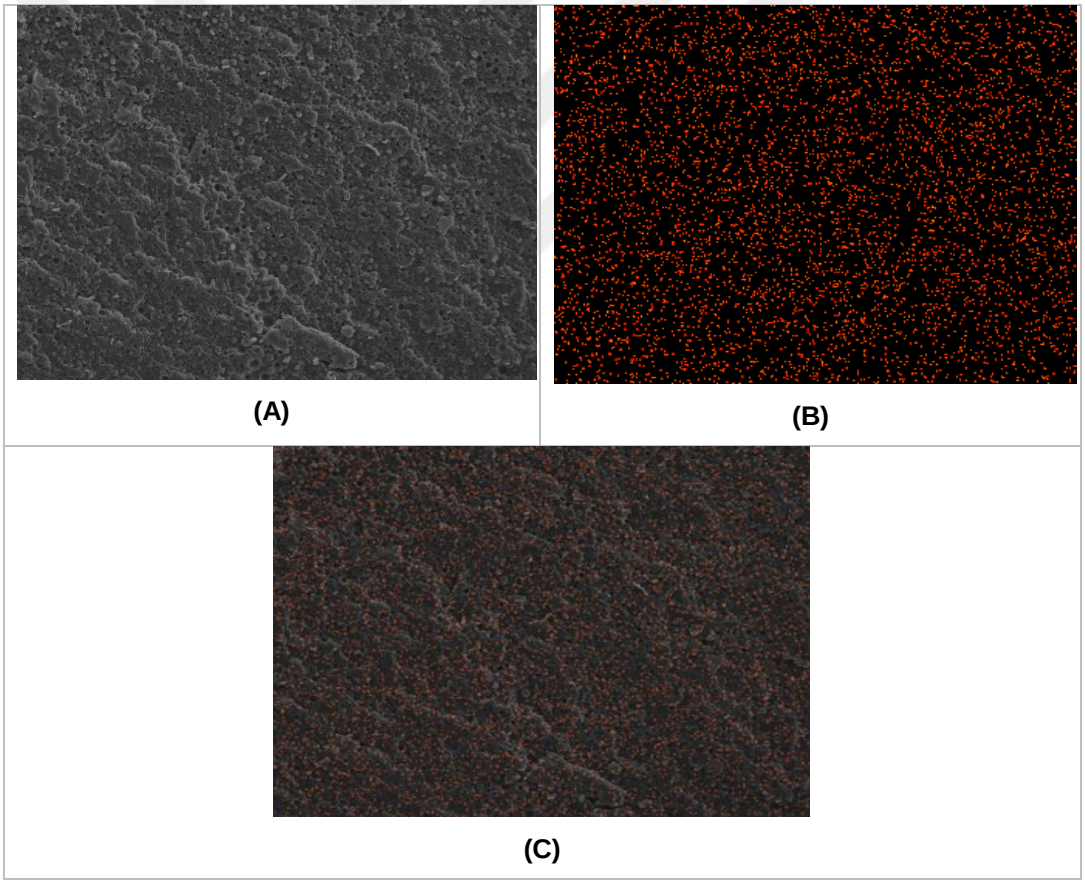
Bu uyumsuz sisteme çok epoksili bir uyumlaştırıcı olan JONCRYL İlave edildiğinde mikro yapı değişmektedir. 70/30 sisteminde arayüzey yapışmasının gelişmesine bağlı olarak faz ayrımı belirginliğini kaybetmiştir. Özellikle %3 JONCRYL içeren sistemde faz boyutları oldukça küçüktür. 50/50 karışımda ise JONCRYL ilavesiyle deniz-ada morfolojisi yerini eş-sürekli morfolojiye bırakmaktadır. Eş sürekli morfolojinin griftliği kullanılan uyumlaştırıcı miktarıyla değişkenlik sergilemektedir.

PLA/PBAT sistemine POSS türleri ilave edildiğinde gerek 70/30, gerekse de 50/50 karışım oranlarında PLA' nın sürekli faz iken PBAT dağılmış faz olduğu deniz-ada morfolojisi gözlenmektedir. Kullanılan POSS türü ve yükleme oranına göre elde edilen dağılmış faz boyutu değişmektedir (Tablo 4.19). 70/30 karışım oranında POSS ilavesi ile yükleme oranından bağımsız bir şekilde dağılmış faz boyutlarında belirgin azalışlar meydana gelmektedir. 50/50 sisteminde OPOSS yükleme oranından bağımsız bir şekilde dağılmış faz tane boyutunda nispi artışlara sebep olmuştur. Diğer yandan 50/50 karışım oranında düşük yükleme oranında epoksi fonksiyonel grup içeren POSS' lar dağılmış fazın boyutunda azalmaya neden olur iken bu durum yüksek yükleme oranında sadece yapısında çoklu epoksi fonksiyonel grup bulunduran MuEpPOSS' un ilavesi ile gerçekleşmiştir. POSS ilavesi ile PBAT boyutunda meydana gelen bu azalışlar PLA ile PBAT fazları arasındaki arayüzey geriliminin azalışı ve arafaz yapışmasının gelişmesi ile ilişkilidir. Bu durum, POSS' un epoksi gruplarının PLA ve/veya PBAT ile etkileşerek PLA-ko-POSS-ko-PBAT yapılarının oluşması ile açıklanabilir. Oluşan bu yapılar ise emülsifiye ajanı ya da yerinde uyumlaştırıcı görevi üstlenerek ara faz yapışmasını geliştirmiştir (Kodal, 2016; Li ve diğ., 2010). PBAT fazının boyutlarındaki azalmanın diğer bir nedeni ise şu şekilde açıklanabilir: POSS' lar PLA ile PBAT fazlarının ara yüzeyinde konumlanarak PBAT fazının çevresinde rijit bir bariyer oluşturur ve bu bariyer mikro-harmanlama işlemi süresince damla kırılması ve birleşmesi arasındaki oluşumu etkilemektedir (Kodal, 2016; Laoutoid ve diğ., 2013). Bu durumun üzerine ilerleyen bölümlerde tekrar değiniliecektir.

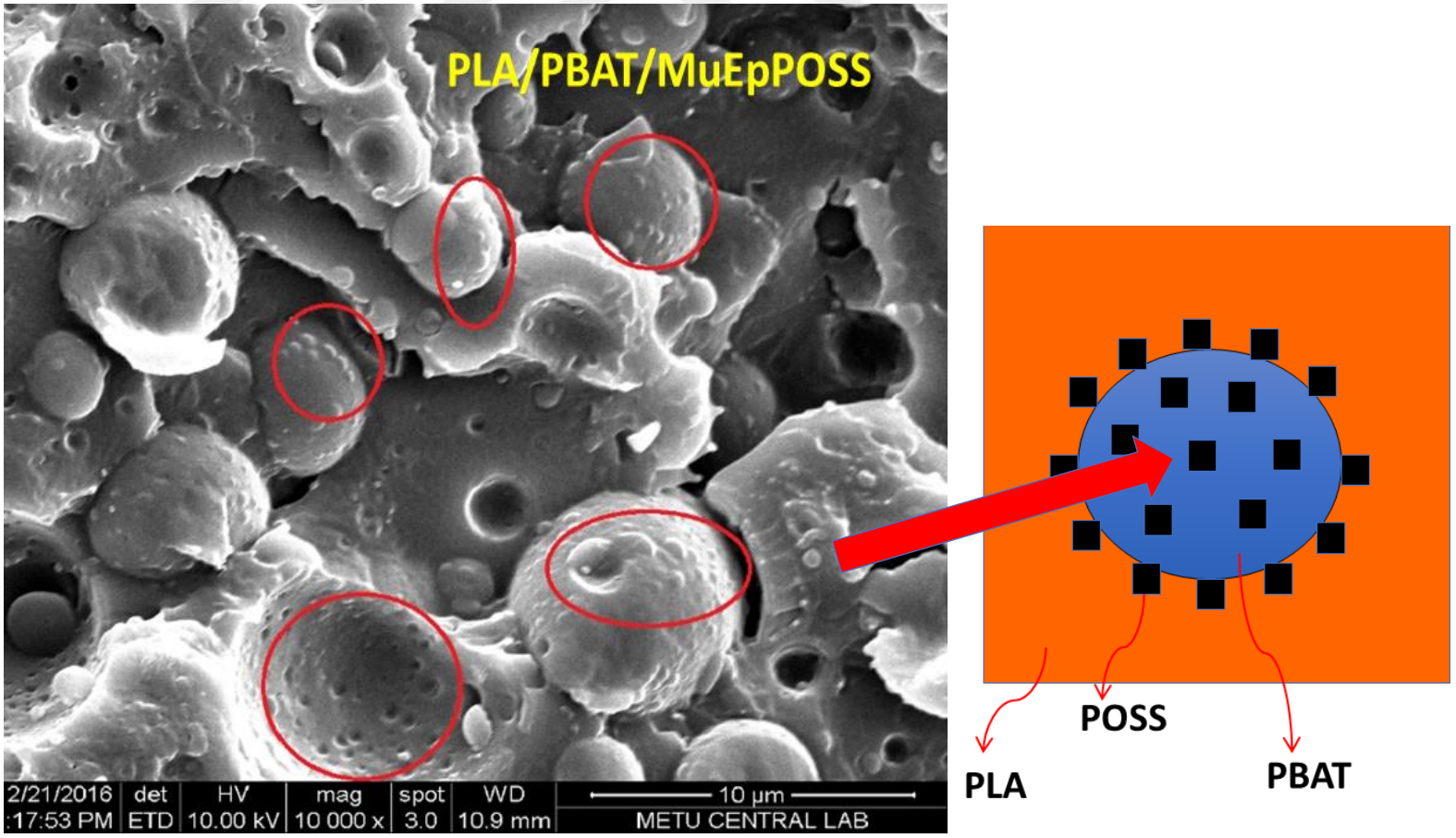
4.3.3. PLA/PBAT karışımlarında silikon haritalama

PLA/PBAT karışımlarının TEM fotoğrafları numune hazırlama işleminin başarısızlığı sebebiyle alınamamıştır. Bu sebeple POSS'ların PLA/PBAT karışımları içerisindeki lokalizasyonu görüntülenememiştir. Şekil 4.77' de gösterilenPLA/PBAT/MuEpPOSS karışımının SEM fotografı 10000x büyütme oranında dağılmış faz olan PBAT damlacıklarının etrafında ve PBAT damlacıklarının PLA matrisinden ayrıldığı arayüzey kısmında kırmızı daire ile belirtilen çıkıntı ve girintiler (pürtükler) bulunmaktadır. Dikkat çeken bu durum çıkıntı ve girintilerin MuEpPOSStan kaynaklandığı ihtimali üzerine idi. Bu ihtimali kuvvetlendirmek uyumlaştırmanın varlığına ait somut bir veri daha elde edilmesine katkı sağlamak için PLA/PBAT/MuEpPOSS karışımında kırılma yüzeyi silikon haritalama tekniği ile SEM altında incelenmiştir (Şekil 4.76). Şekil 4.76'e göre MuEpPOSS' lar büyük çoğunlukla

PLA fazı ve PLA/PBAT arayüzeylerinde lokalize olmuştur. Seçimli lokalizasyon çalışmalarına göre MuEpPOSS' un PLA fazında konumlandığı öngörülmekte idi. Seçimli lokalizasyonda elde edilen ıslanabilirlik parametresi polimer karışımlarında nanoparçacığın hangi bölgeye konumlandığını tahmin etmede tek başına yeterli değildir. Sistem termodinamik etkiler haricinde kinetik etkiler tarafından da kontrol edilmektedir. Kinetik etkiler göz önünde bulundurulduğunda dolgunun lokalizasyonu bileşenlerin karışımına, viskozite oranına, bileşimine, sıcaklığa, deformasyon hızına ve karışım zamanına, proses ekipmanına da bağlıdır (Taguet ve diğ., 2014; Xiu ve diğ., 2013). Keza ıslanabilirlik parametresi hesaplarında kullanılan temas açısı değerleri oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Fakat karışımlar 190°C sıcaklıkta hazırlanmıştır. Silikon haritalama işlemi MuEpPOSS' un ara yüzeye konumlanarak etkileşim sağladığını desteklemektedir.



Şekil 4.76. PLA/PBAT/MuEpPOSS x1000 büyütmede silikon haritalanmış görüntüleri:(A) SEM mikrografisi (B) Silisyumların işaretlendiği görüntü (C) Her iki resmin çakışmış durumu

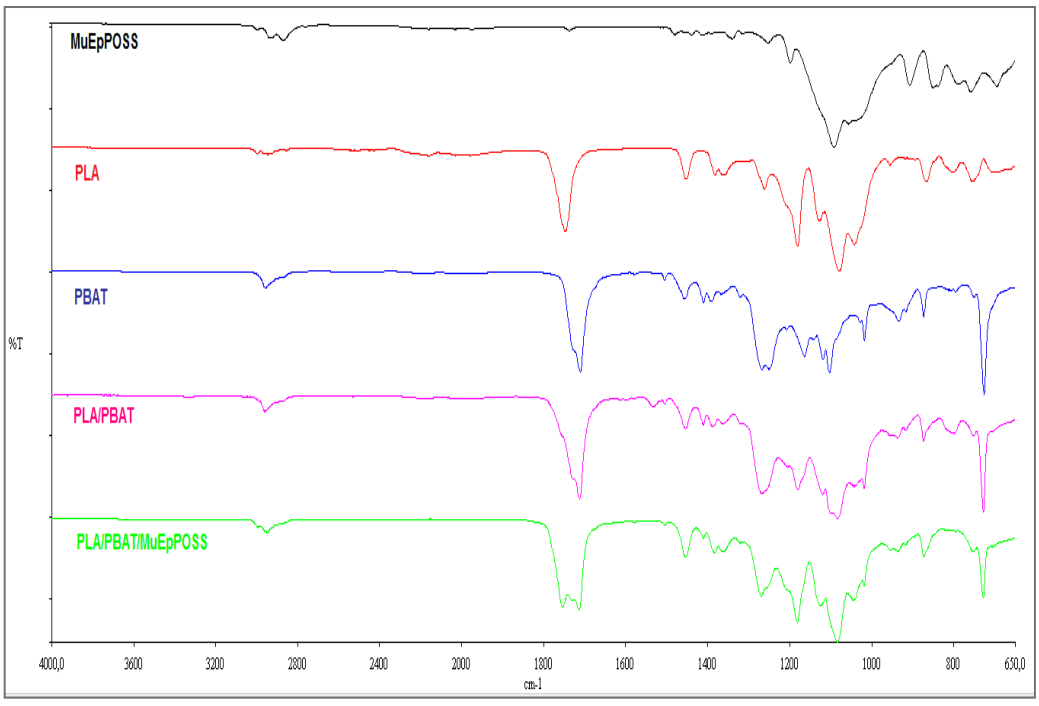


Şekil 4.77. PLA/PBAT/MuEpPOSS Izod darbe testi neticesinde elde edilen kırılma yüzeyinin x10000 büyütmedeki SEM mikrografisi

4.3.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) ile etkileşimlerin incelenmesi

PLA/PBAT karışımlarındaki epoksi-POSS' ların polimerler ile etkileşimlerini görmek amacıyla en fazla epoksi grubuna sahip olan MuEpPOSS seçilmiş ve PLA/PBAT-MuEpPOSS arasındaki muhtemel etkileşimler FTIR ile incelenmiştir. Bu amaçla, PLA/PBAT/MuEpPOSS 50/50/10 oranındaki karışım eriyik harmanlama yöntemi ile diğer kompoziyonlardaki numunelerin üretim koşullarında elde edilmiştir. MuEpPOSS, PLA, PBAT, PLA/PBAT (50/50), PLA/PBAT/MuEpPOSS (50/50/10) FTIR analizleri gerçekleştirilmiş olup PLA/PBAT karışımlarına ait tüm spektrumlar Şekil 4.78 'de gösterilmektedir.

Saf PLA' ya ait absorpsiyon bantları (2996-2855 cm^{-1}, 2100-2300 cm^{-1}, 1746 cm^{-1}, 1452-1359 cm^{-1}, 1265-1179 ve 1044, 1265-1179 ve 1044 cm^{-1}, 1079 cm^{-1}, 830-930 cm^{-1}, 754 cm^{-1}, 700 cm^{-1}), , saf PBAT' ye ait absorpsiyon bantları (3011-2855 cm^{-1}, 1710 cm^{-1},1255 cm^{-1}, 726 cm^{-1}, 901-700 cm^{-1}), MuEpPOSS' a ait absorpsiyon bantları (3052-2993 cm^{-1}, 1250 cm^{-1} , 1100 cm^{-1}, 1070 cm^{-1}, 951-794 cm^{-1}, 830-800 cm^{-1}) ve bu absorpsiyon bantlarına karşılık gelen titreşim türleri Tablo 4.20' de toplu bir şekilde belirtilmiştir (Wu ve Liao, 2005; Al-Itry ve diğ, 2012; Ramirez ve diğ., 2008). FTIR spektrumlarında belirgin pikler işaretlenmiş olup Şekil A.20' de gösterilmiştir.



Şekil 4.78. MuEpPOSS, PLA, PBAT, PLA/PBAT, PLA/PBAT/MuEpPOSS FTIR spektrumları

Tablo 4.20. PLA, PBAT, MuEpPOSS' a ait FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri

Numune	Dalga Boyu (cm^{-1})	Titreşim Türü
PLA	2996-2855	$-CH_2$ ve $-CH_3$ gerilme titreşimleri
	2100-2301	Karboksilik asitteki O-H gerilme titreşimi
	1746	C=O gerilme titreşimi
	1452-1360	O-H bükülme titreşimi $-CH_3$' deki simetrik ve asimetrik deformasyon titreşimleri
	1265-1179 ve 1044	C-O-C deki C-O bükülme titreşimi
	1079	-O-gerilme titreşim
	830-930	-CH salınım titreşimi
	754	α-CH_3 dalgalanma titreşimi
	700	- CH_2 salınım titreşimi
PBAT	3011-2855	Alifatik ve aromatik kısımlardaki C-H gerilme titreşimleri
	1710	Ester bağındaki C=O gerilme titreşimi
	1255	Ester bağındaki C-O bükülme titreşimi
	726	4 komşu CH_2 grubunun gerilme titreşimleri
	901-700	Benzen halkasındaki sübstitüyenlerin bükülme titreşimleri
MuEpPOSS	3052-2993	Epoksi halkası C-H simetrik titreşim
	1100	Si-O-Si gerilme titreşimleri
	1070	Yan grupta bulunan C-O-C simetrik titreşimleri
	951-794	Epoksi asimetrik titreşim
	830-830	Epoksi halka simetrik titreşim

PLA/PBAT karışımına ait spektrum incelendiğinde elde edilen absorpsiyon bantlarının saf PLA ve PBAT' den geldiği görülmektedir (Şekil 4.78). MuEpPOSS ile uyumlaştırılmış PLA/PBAT karışımının spektrumu ise PLA/PBAT karışımının spektrumu ile kıyaslandığında birtakım farklılıklar gözlenmektedir. ~1750 cm^{-1}'deki –C=O gerilme titreşimine ait karakteristik pik daha geniş hale gelmiş olup pikin belirli kısımları keskinleşmektedir. ~1250 cm^{-1}' deki C-O'daki bükülme titreşimine ait pikin karakterinde değişim ve ~1050 cm^{-1}'dek iC-O bükülme titreşimine ait pik ise daha belirgin hale gelmektedir. Bu farklılıklar karboksilik asit grubunda (HO-(C=O)-) değişim meydana geldiğini göstermektedir. Bu değişim H-bağı etkileşimlerinden kaynaklanacağı gibi epoksi ile karboksilik asit uç grubunun reaksiyon verme ihtimalinden de kaynaklanıyor olabilir.

MuEpPOSS' daki 800-830 cm^{-1} aralığında görülen epoksi halkasının simetrik titreşimine ait pik MuEpPOSS katkılı PLA/PBAT karşımında gözlenmemiştir. Bunun nedeni, epoksi halkası açılarak karışımda harcanmış ve PLA ile PBAT' nin uç grupları ile PLA-ko-MuEpPOSS-ko-PBAT yapılarını oluşturmuştur. Bir diğer ifade ile kısaca epoksi grupları reaktif harmanlama esnasında reaksiyona grimiştir (Dozlop ve diğ., 1978). Literatürde, benzer bir durum Joncryl ADR, Joncryl HDE ticari

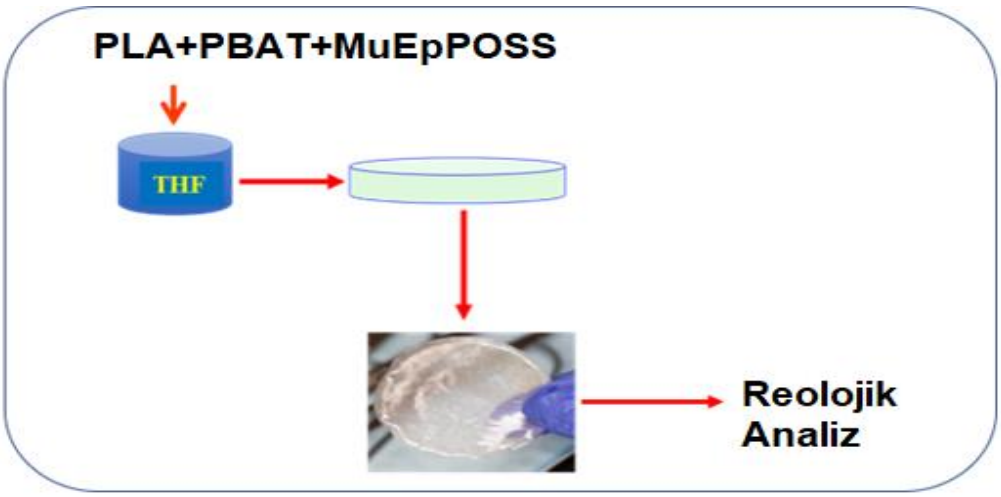
uyumlaştırıcılarının PLA/PBAT karışımlarına ilavesinde görülmektedir (Dong ve diğ,2013, Abdulwehab ve diğ., 2015).

4.3.5. PLA/PBAT-MuEpPOSS etkileşimlerinin reolojik olarak aydınlatılması

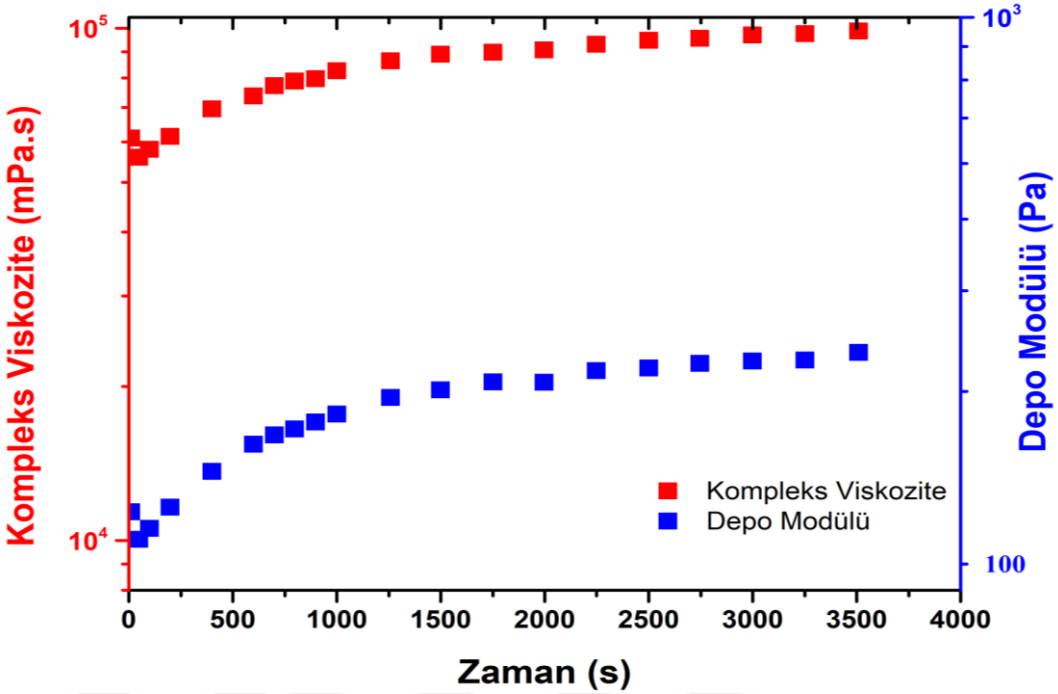
PLA/PBAT/MuEpPOSS etkileşimlerinin reolojik açıdan incelenmesi amacıyla öncelikli olarak PLA, PBAT ve MuEpPOSS 50/50/10 oranında 50 ml tetrahidrofuran (THF) ortamında 100 rpm' de oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım bir petri ye dökülüp kurumaya bırakılmıştır. Kuruduktan sonra PLA/PBAT/MuEpPOSS film halinde elde edilmiştir. Elde edilen film reometrede 190 °C' de 1Hz' de zaman taraması analizine tabi tutulmuştur. Analiz aşamaları şematik olarak Şekil 4.79' da gösterilmiştir.

PLA/PBAT/MuEpPOSS filminin reoloji analizi neticesinde elde edilen grafikleri Şekil 4.80' de gösterilmektedir. Hem kompleks viskozite hem de depo modülündeki belirgin artış MuEpPOSS' un PLA/PBAT karışımındaki etkileşimlerin en belirgin göstergesidir. Bu etkileşim epoksi fonksiyonel gruplarının PLA ve/veya PBAT ile kopolimer oluşturduğunun göstergesidir. Gerçekleşen etkileşim sonunda muhtemel çapraz bağlı zincirlerin varlığını da göstermektedir. Bu amaçla analiz yapılan film tekrar THF' de çözünmüştür ve elde edilen çözelti görüntüsü Şekil 4.81' de gösterilmektedir. Elde edilen bulanık görüntü ise çapraz bağlanma olduğunun başka bir ifade ile jel oluştuğunun göstergesidir.

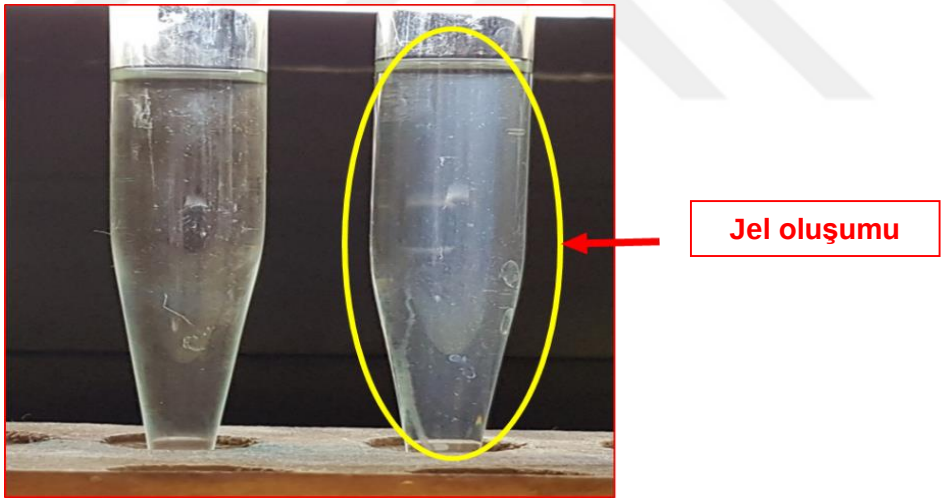
.



Şekil 4.79. PLA/PBAT/MuEpPOSS filminin hazırlanışının şematik gösterimi



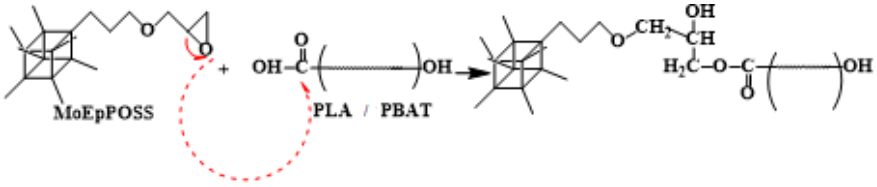
Şekil 4.80. PLA/PBAT/MuEpPOSS filminin zamana karşı kompleks viskozite ve depo modülü değişimi



Şekil 4.81. Saf THF ve reoloji analizi sonrasında karışımın THF' de çözülmüş hali

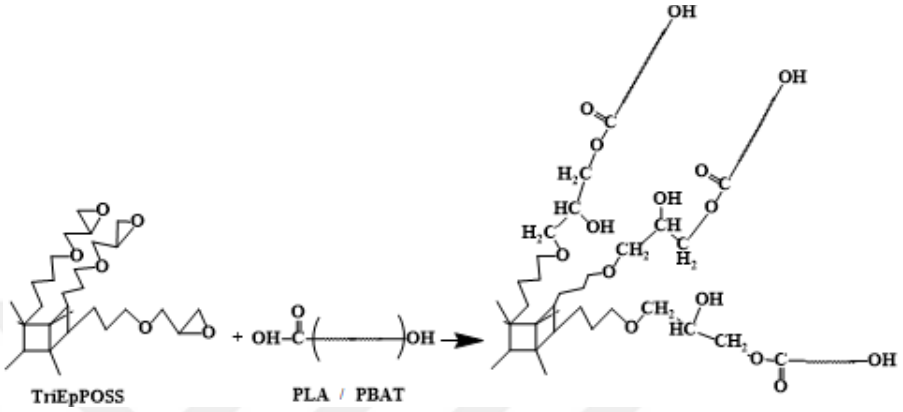
4.3.6. Olası reaksiyon mekanizmaları

Epoksi POSS nanoparçacıkları ile PLA/PBAT sistemi arasındaki gerçekleşebilecek muhtemel reaksiyonlar Şekil 4.82 'de gösterilmiştir.

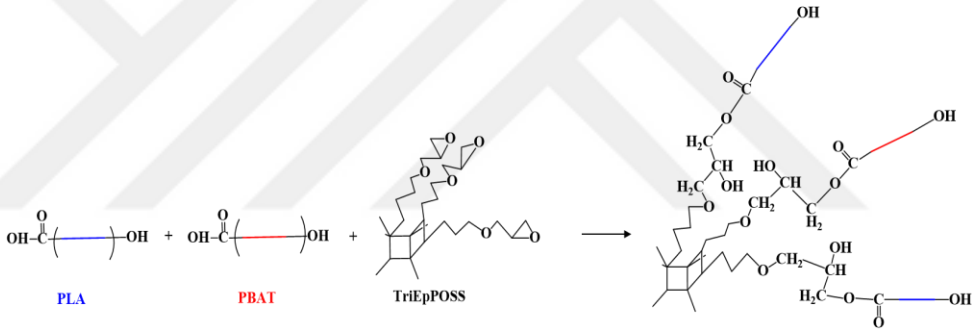


(A)

(A) MoEpPOSS ile PLA ve/veya PBAT arasındaki olası reaksiyonlar

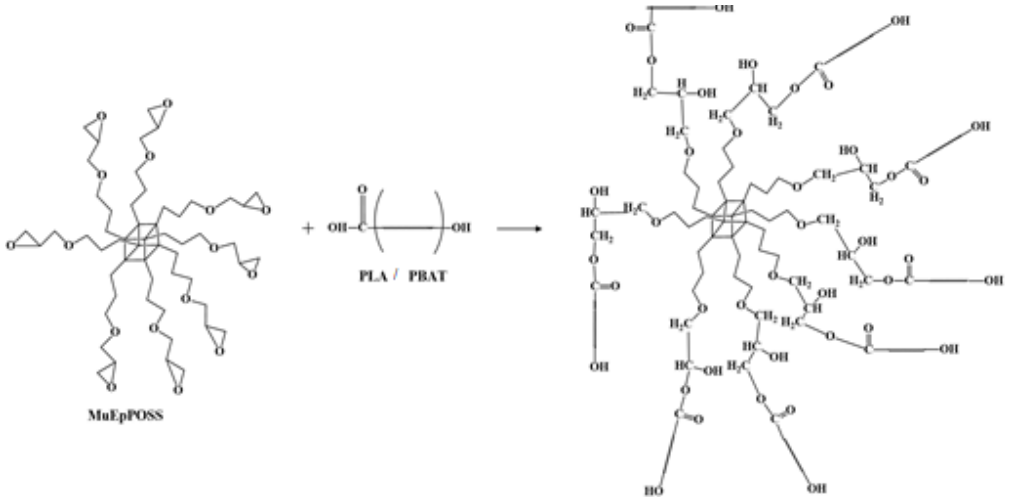


(B-1)



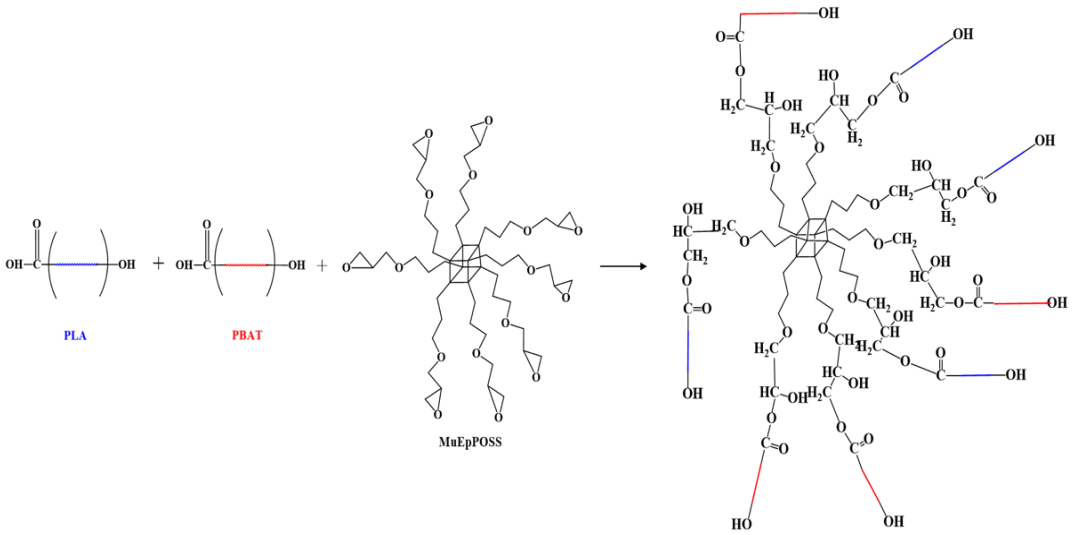
(B-2)

(B) TriEpPOSS ile PLA ve/veya PBAT arasındaki olası reaksiyonlar



(C-1)

Şekil 4.82. Epoksi-POSSların PLA ve/veya PBAT ile olası reaksiyonları



(C-2)

(C) MuEpPOSS ile PLA ve/veya PBAT arasındaki olası reaksiyonlar

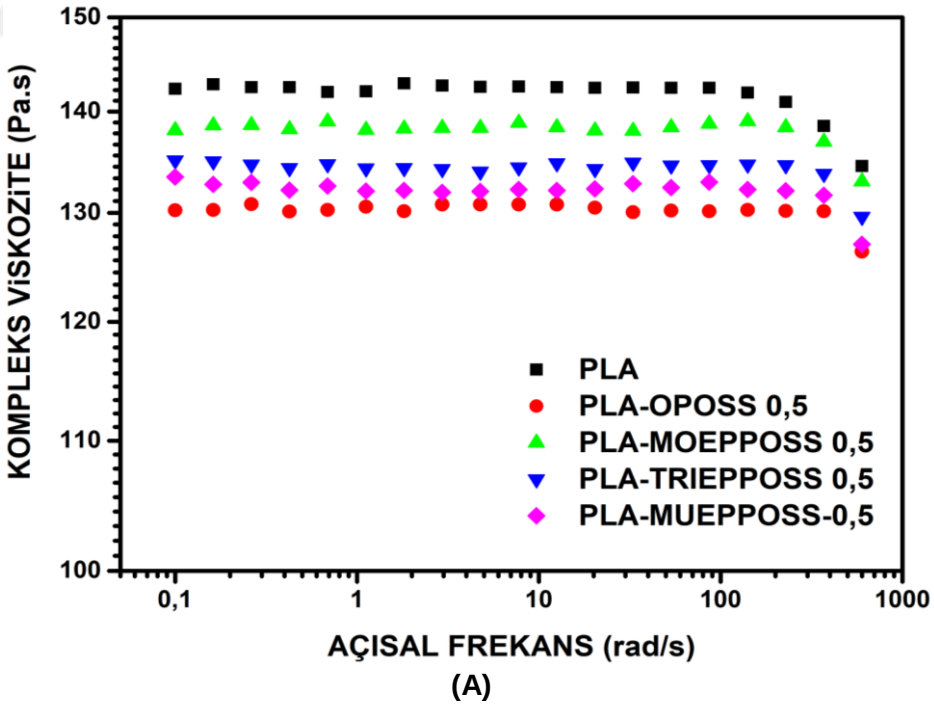
Şekil 4.82. (Devam) Epoksi-POSSların PLA ve/veya PBAT ile olası reaksiyonları

PLA ve PBAT yapısında fonksiyonel grup olarak karboksilik asit (-COOH) ve hidroksil (-OH) grupları bulundurmaktadır. Normalde epoksi fonksiyonel grupları hem karboksilik asit hem de hidroksil grupları ile reaksiyona girebilme potansiyeline sahiptirler (Dong ve diğ.,2013). Fakat karboksilik asit grupları elektrofilik epoksi gruplarına karşı daha reaktiftir. (Tarres ve diğ., 2001; Haralabakopoulus ve diğ., 1999; Rathi ve diğ., 2014). Dolayısı ile PLA ve/veya PBAT'nin epoksi fonksiyonel grupları ile muhtemel reaksiyonları karboksilik asit ile meydana gelmektedir. Epoksi grubundaki oksijen atomu karboksilik asitteki karbona bağlanarak reaksiyon gerçekleşmekte olduğu literatürde de gözlenmektedir (Dozlop ve diğ., 1978; Dong ve diğ., 2013; Abdulwehab ve diğ., 2015). FTIR sonuçları da bu durumu destekler niteliktedir. PLA/PBAT sisteminde, PLA veya PBAT tek başına epoksi grupları ile reaksiyon verebilir (PLA-g-EpPOSS, PBAT-g-EpPOSS oluşturabilir) ya da epoksi grupları PLA ve PBAT ile birlikte PLA-g-PBAT kopolimer oluşturacak şekilde reaksiyon verebilir (bkz. Şekil 4.82). Epoksi sayısına bağlı olarak oluşan yapı dallanmış, çokça dallanmış veya çapraz bağlı olabilir. Sonuç olarak, epoksi POSSlar ve PLA/PBAT sistemi arasındaki muhtemel reaksiyonlar sayesinde PLA ve PBAT arasındaki arayüzey etkileşimi artmıştır ve ayrıca daha yüksek molekül ağırlığına sahip kopolimerler elde edilmiştir.

4.3.7. PLA, PBAT' nin POSS nanoparçacıkları ile etkileşimlerinin reolojik açıdan incelenmesi: İkili sistemler

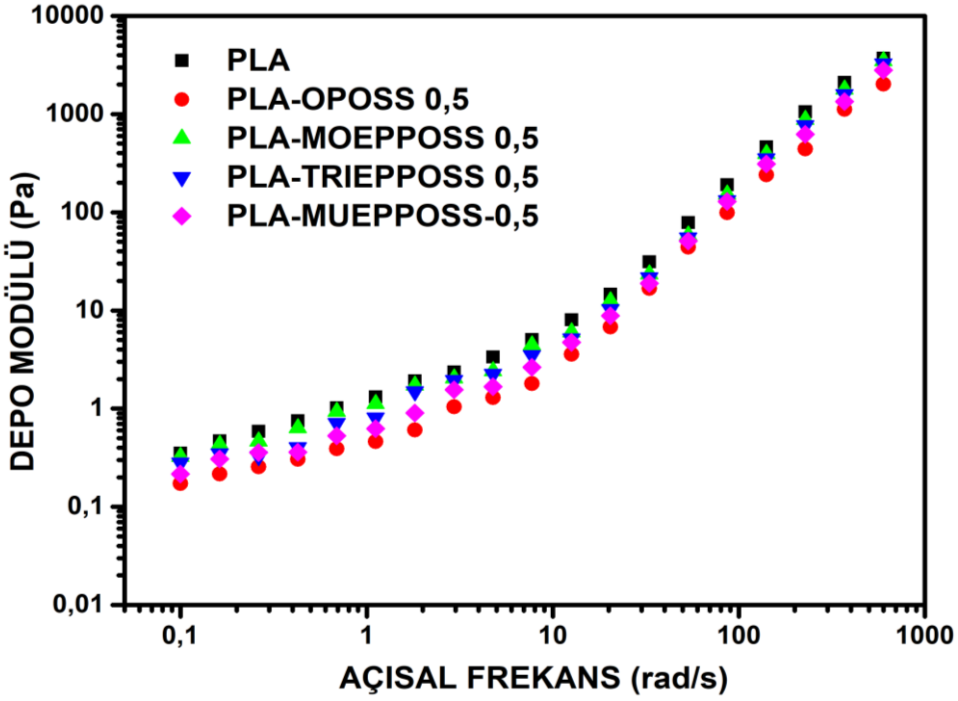
Polimerlerin reolojik davranışları moleküler yapısındaki değişikliklere karşı oldukça duyarlıdır. Bu sebeple polimerlerin belirli koşullar altında etkileşim sağlayıp sağlamadığı dinamik reolojik davranışlarına bağlı olarak belirlenebilmektedir (Zhao ve diğ.,2015). Bu amaçla, saf PLA, saf PBAT ve çalışma kapsamında kullanılan POSS ile takviye edilmiş PLA – POSS, TPU – POSS nanokompozitlerinin reolojik davranışları belirlenerek POSS' ların saf malzemelerdeki etkileri incelenmiştir. Diğer yandan, PLA/PBAT karışımları ile OPOSS, MoEpPOSS, TriEpPOSS ve MuEpPOSS nanoparçacıkları arasındaki muhtemel etkileşimler reoloji analizleri ile ayrıca incelenmiştir. PLA-POSS, PBAT-POSS nanokompozitlerindeki POSS yükleme oranı %0,5 ve %3 olacak şekilde ele alınmıştır. Bu sayede, elde edilen nanokompozitlerin reolojik özelliklerine POSS yükleme oranının etkisi de incelenmiştir.

Hazırlanan nanokompozitlerin reolojik analizleri mikroharmanlayıcıdaki üretim sıcaklığında (190°C) gerçekleştirilmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.83-4.86'da gösterilmiştir.



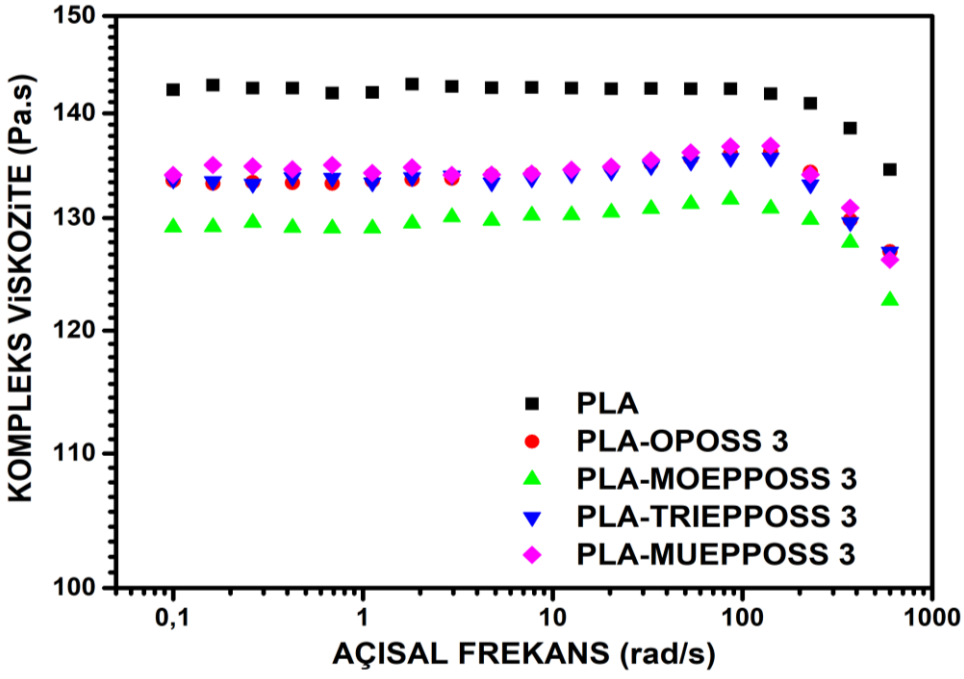
(A)

Şekil 4.83. PLA-POSS (%0,5) karşımlarına ait (A) Kompleks viskozite ve (B) Depo modülü grafikleri



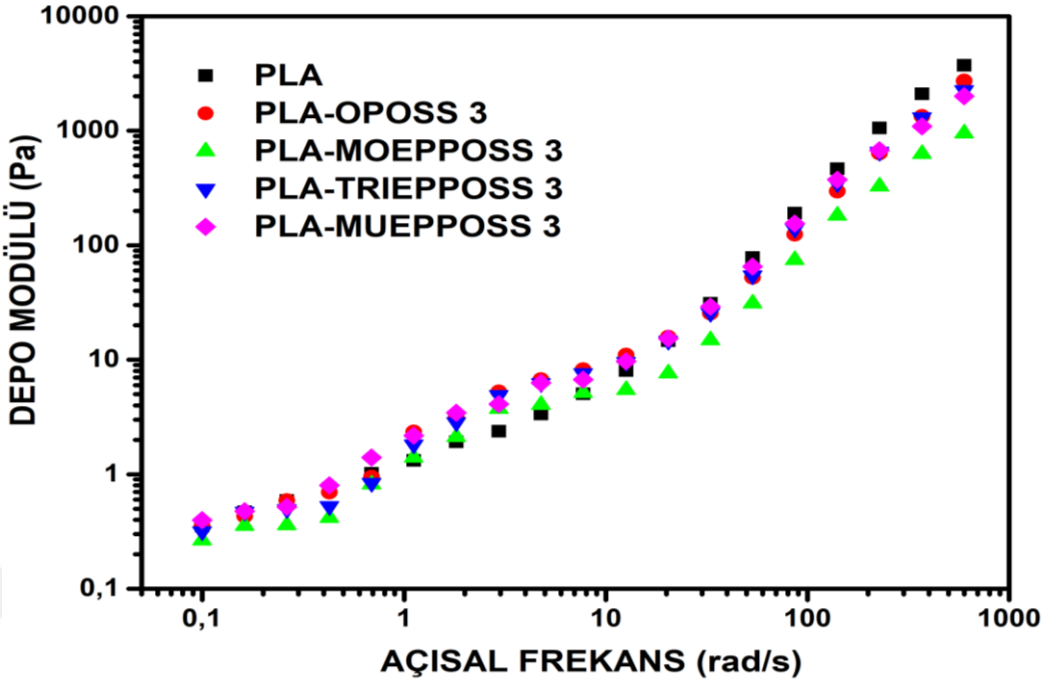
(B)

Şekil 4.83 (Devam). PLA-POSS (%0,5) karşımlarına ait (A) Kompleks viskozite ve (B) Depo modülü grafikleri



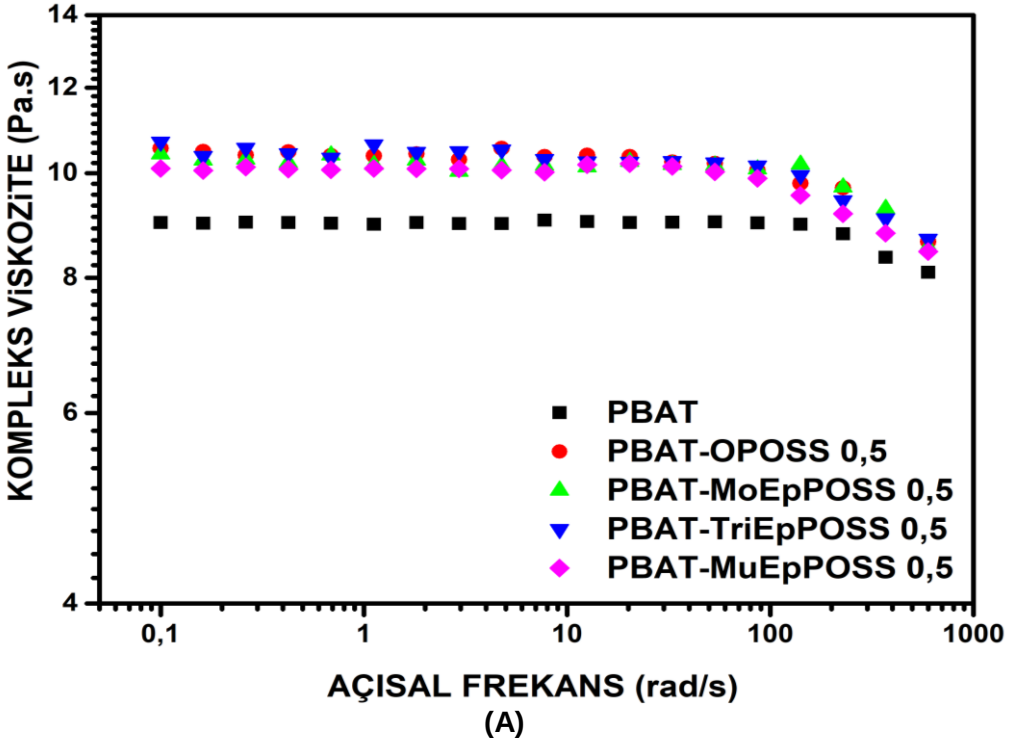
(A)

Şekil 4.84. PLA-POSS (%3) karşımlarına ait (A) Kompleks viskozite ve (B) Depo modülü grafikleri



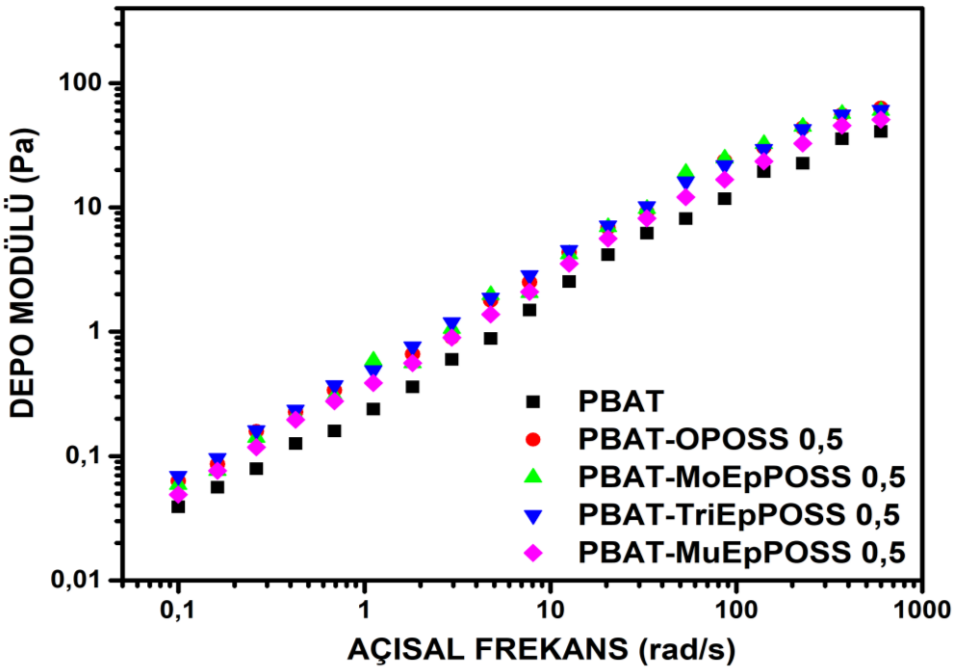
(B)

Şekil 4.84 (Devam). PLA-POSS (%3) karşımlarına ait (A) Kompleks viskozite ve (B) Depo modülü grafikleri



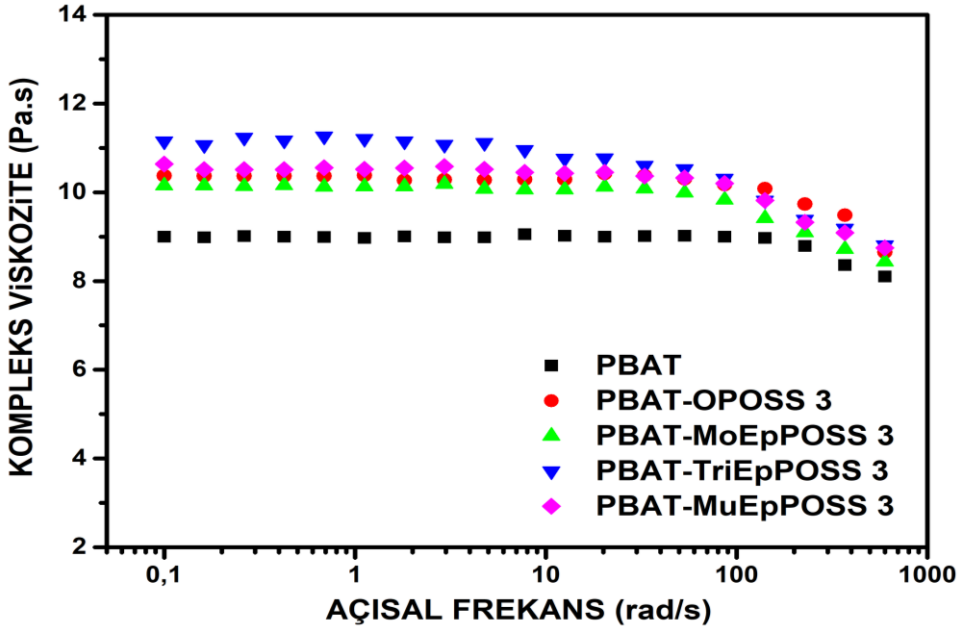
(A)

Şekil 4.85. PBAT-POSS (%0,5) karşımlarına ait (A) Kompleks viskozite ve (B) Depo modülü grafikleri



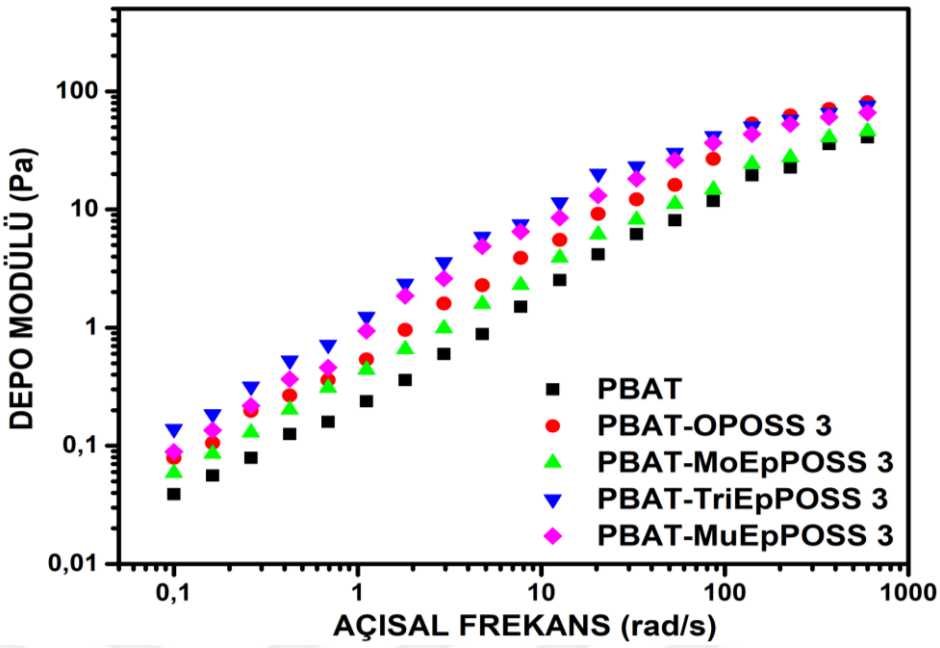
(B)

Şekil 4.85 (Devam). PBAT-POSS (%0,5) karşımlarına ait (A) Kompleks viskozite ve (B) Depo modülü grafikleri



(A)

Şekil 4.86. PBAT-POSS (%3) karşımlarına ait (A) Kompleks viskozite ve (B) Depo modülü grafikleri



(B)

Şekil 4.86 (Devam). PBAT-POSS (%3) karşımlarına ait (A) Kompleks viskozite ve (B) Depo modülü grafikleri

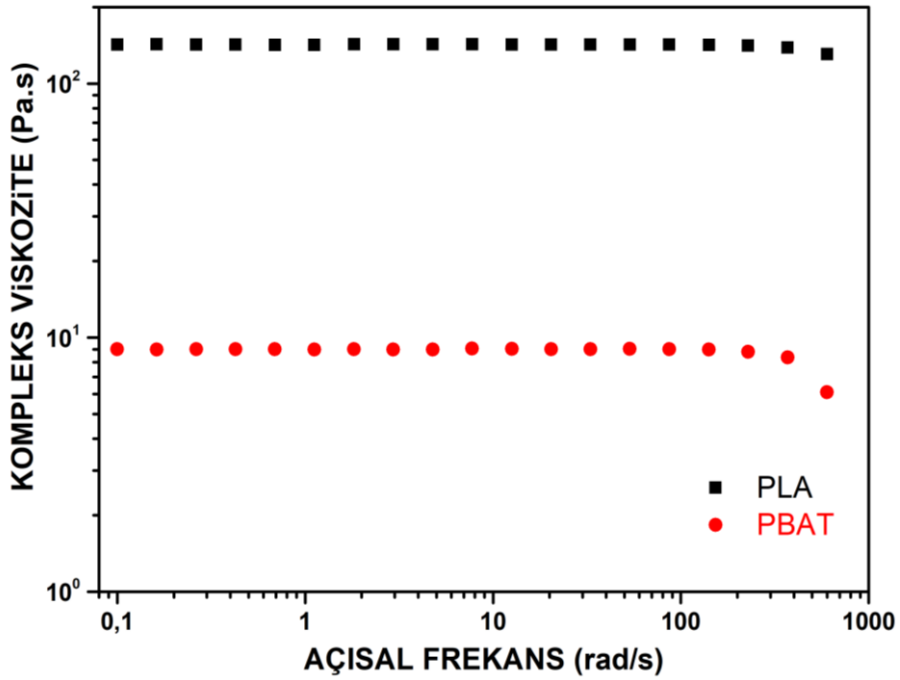
Şekil 4.83 ve 4.84' de gösterilen kompleks viskozite ve depo modülü grafiklerine göre PLA'ya POSS türlerinin ilavesi ile hem viskozite hem de depo modülü düşmektedir. Nanoparçacık-polimer etkileşimleri polimer matrisinin viskozitesinden oldukça etkilenmektedir (Smith ve diğ, 2003). Buradaki düşüş PLA' nın POSS yükleme oranından bağımsız olarak POSS türleri oldukça uyumlu olduğunu, bu uyum sebebiyle de PLA' nın plastikleştiğini göstermektedir. Ancak POSS türleri ile PLA arasında bir kovalent etkileşimi gösteren herhangi bir işarete bulgulardan rastlanmamaktadır. Bir diğer değişle plastikleşme dışında bir etkinin varlığı gözlenmemiştir.

Saf PBAT ile kıyasladığında; kütlece %0,5 ve %3 POSS içeren PBAT nanokompozitlerinin tüm frekans aralığında daha yüksek kompleks viskozite ve depo modülü değerleri sergilediği görülmektedir (Şekil 4.85 ve Şekil 4.86). PBAT de PLA gibi -COOH ve -OH fonksiyonel gruplarına sahiptir, ancak zincir yapısı PLA ile kıyaslandığında aromatik gruplar sebebiyle farklıdır. Burada elde edilen bulgular, iki farklı şekilde yorumlanabilir: i) PBAT ile POSS türleri kimyasal bakımdan birbirleri ile uyumsuzdurlar. Bu sebeple PBAT'ye eklendiklerinde çözünmemekte ve topaklanarak partikül etkisi göstermektedirler, ii) PBAT ile özellikle epoksi-POSS'lar kovalent etkileşimler sebebiyle POSS-graft-PBAT yapıları oluşmakta, bunlar da PBAT'nin eriyik vizkozitesi ve depo modülünü arttırmaktadır.

4.3.8. PLA/PBAT karışımlarının reolojik özellikleri

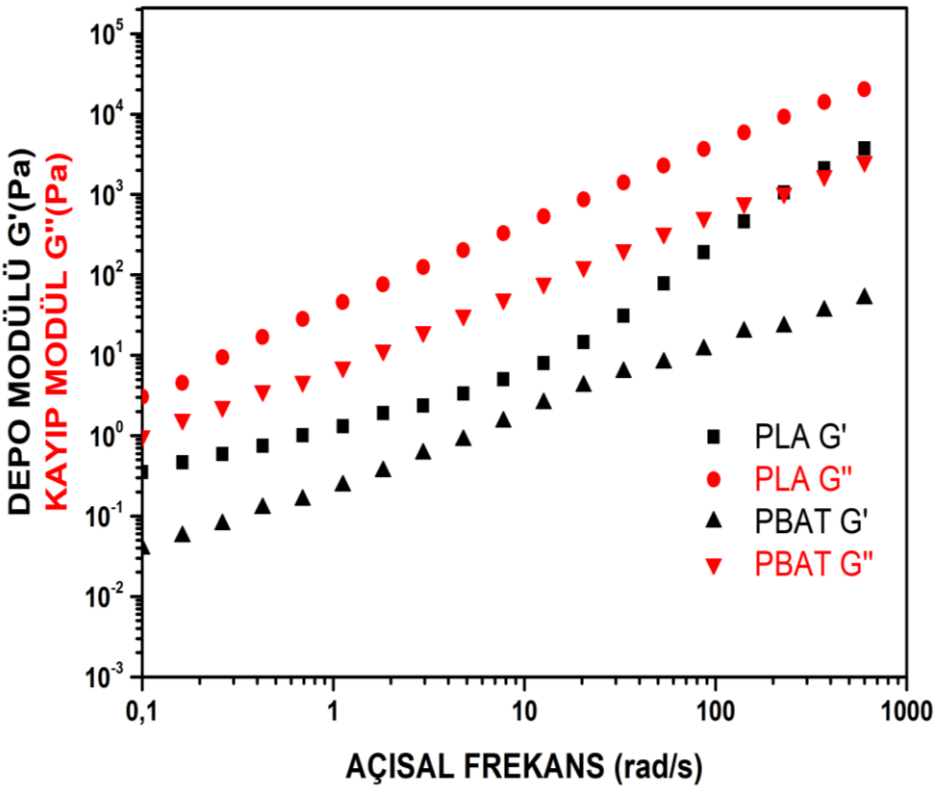
Öncelikli olarak saf polimerlerin ve uyumlaştırıcı içermeyen polimer karışımlarının reolojik analizleri salınımlı dönel reometre yardımı ile gerçekleştirilmiş olup elde edilen sonuçlar belirtilmiştir. Ardından farklı oranlardaki PLA/PBAT karışımlarının ve PLA/PBAT' ye ilave edilen tüm uyumlaştırıcı türlerinin %0,5 ve %3 bileşimindeki analiz sonuçları sunulmuştur.

Saf PLA ve Saf PBAT' nin reolojik analizleri neticesinde elde edilen açısal frekansa karşı kompleks viskozite ve depo, kayıp modülü değerleri Şekil 4.87 ve 4.88' de gösterilmektedir.



Şekil 4.87. Saf PLA ve saf PBAT' ye ait kompleks viskozite-açısal frekans grafiği

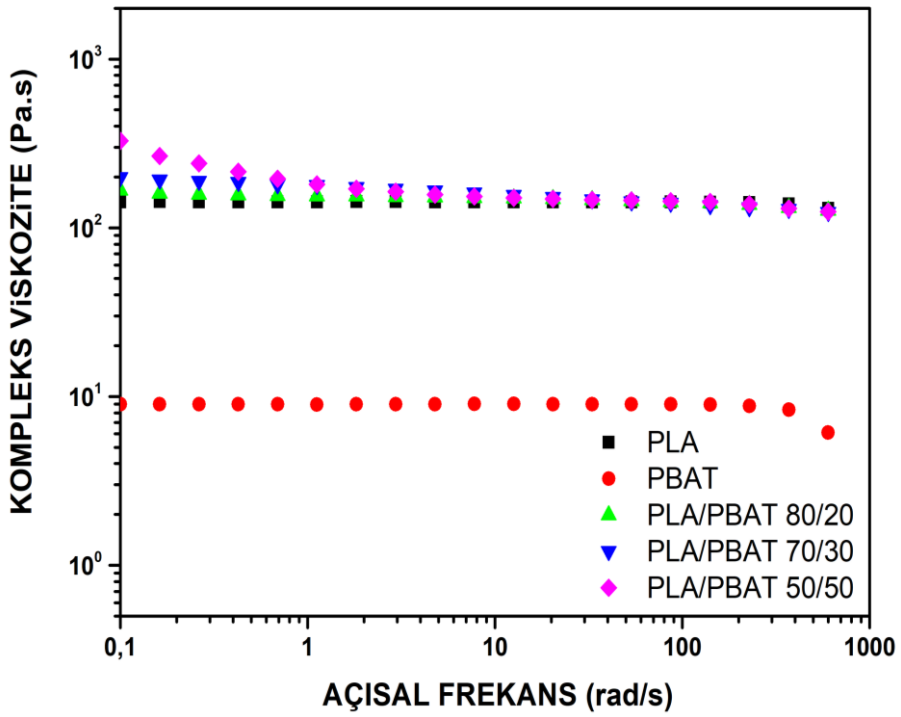
Şekil 4.87' de gösterilen kompleks viskozite grafiklerinden elde edilen sıfır kayma viskoziteleri PLA' nın PBAT' den büyük olduğu görülmektedir. PLA' nın kompleks viskozitesi değerleri tüm frekans aralığı boyunca PBAT' ye oranla yüksek değerlerdedir. PLA ve PBAT uzun bir Newtonian plato bölgesine sahip olup yüksek frekanslarda kompleks viskozite değerlerinde düşüş göstermişlerdir. Depo ve kayıp modülünün frekansla değişimi dikkate alındığında PLA ve PBAT için kayıp modülünün depo modülünden hep daha yüksek değerler sergileyerek arttığı görülmektedir. Dolayısı ile PLA ve PBAT proses koşullarında viskoz karakterdedir (Dealy ve Wisburn, 1999).



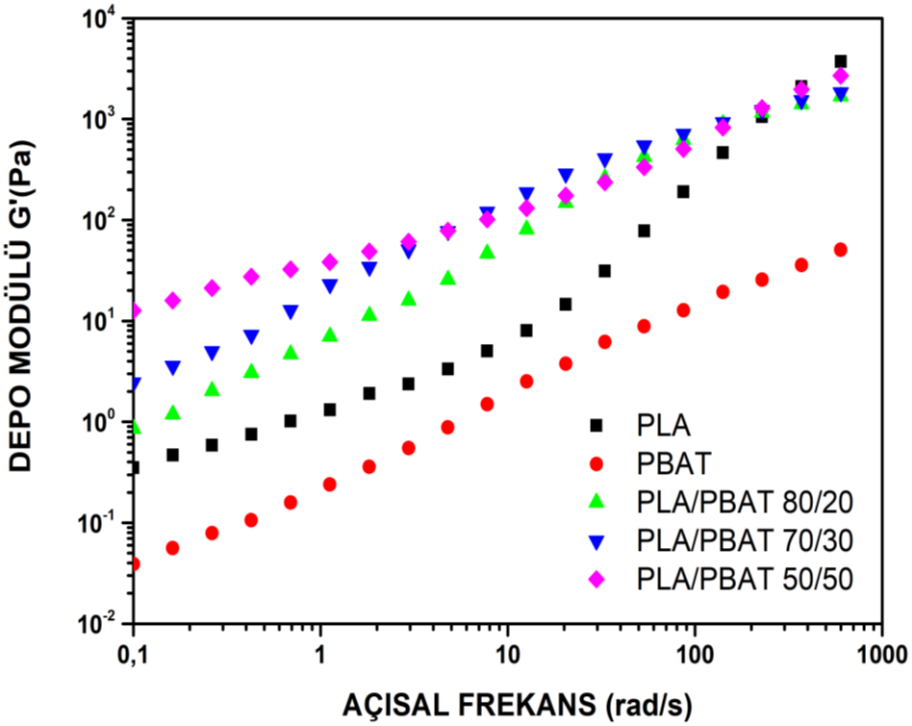
Şekil 4.88. Saf PLA ve saf PBAT' ye ait depo modülü-açısal frekans ve kayıp modülü-açısal frekans grafikleri

Şekil 4.88' e göre saf PLA ve PBAT polimerlerin gevşemesi kısa zamanda gerçekleşmiştir bu nedenle G'/G'' (çaprazlama geçiş noktası) gözlenmemiştir. Saf polimerlerin gevşeme zamanlarını tahmin etmek için sönümleme (kayıp) faktörünün (tan (δ)=G''/G') daha yüksek frekans değerlerine ekstrapolasyon yapılması ile elde edilebilmektedir. Bu durumda saf PLA için gevşeme frekansı 2119 rad/s olarak elde edilmiştir. PBAT için ise gevşeme frekansı 4532 rad/s olarak belirlenmiştir. Buradan PBAT zincirlerinin PLA' ya göre çok daha kısa bir zamanda gevşediği söylenebilir. Gevşeme sürelerinin molekül ağırlığını kıyaslama açısından fikir verdiği düşünülürse PBAT' nin molekül ağırlığının PLA' dan daha düşük olduğu sonucuna varılabilir.

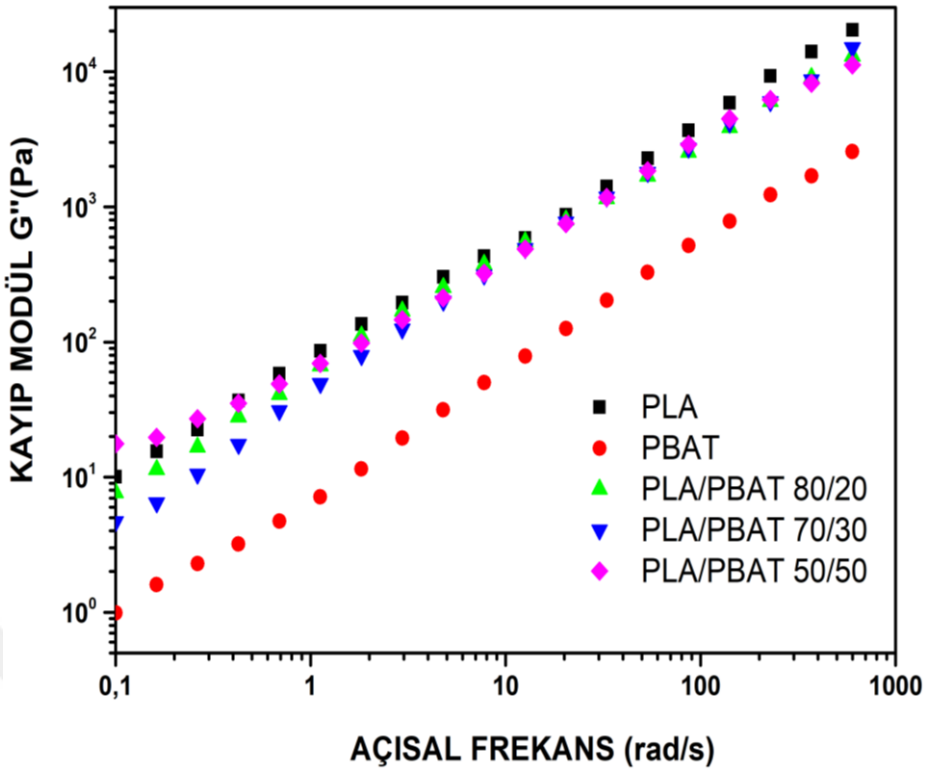
PLA ile PBAT' nin farklı oranlarda (80/20, 70/30, 50/50) hazırlanan karışımlarının reolojik analizleri neticesinde elde edilen sonuçlar ile hazırlanan grafikler Şekil 4.89-4.91' de gösterilmektedir.



Şekil 4.89. PLA, PBAT ve PLA/PBAT karışımlarına ait kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri



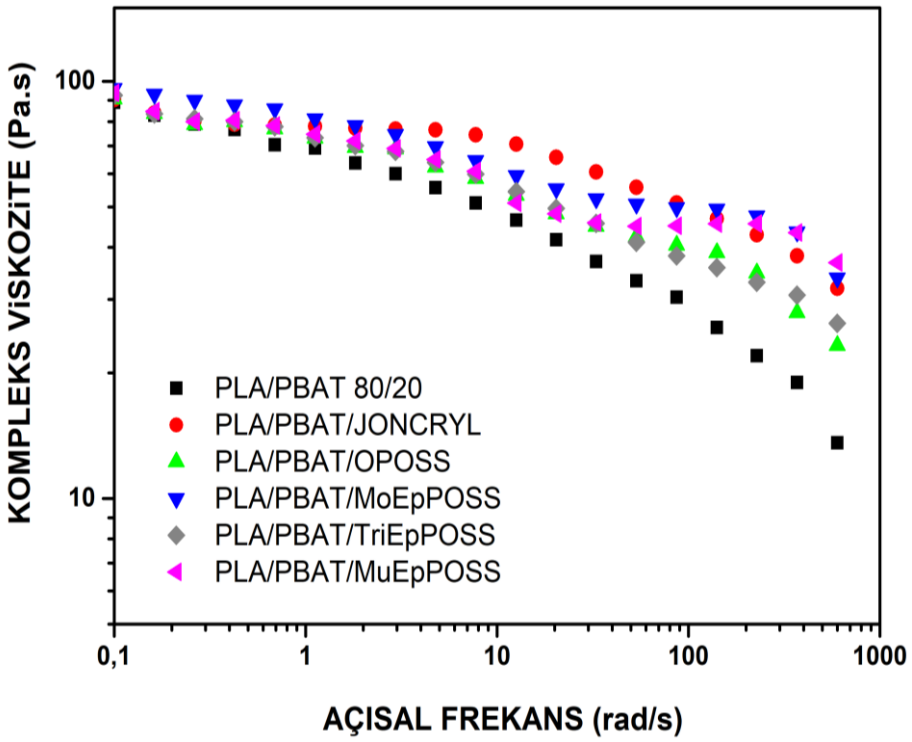
Şekil 4.90. PLA, PBAT ve PLA/PBAT karışımlarına ait depo modülü-açısal frekans grafikleri



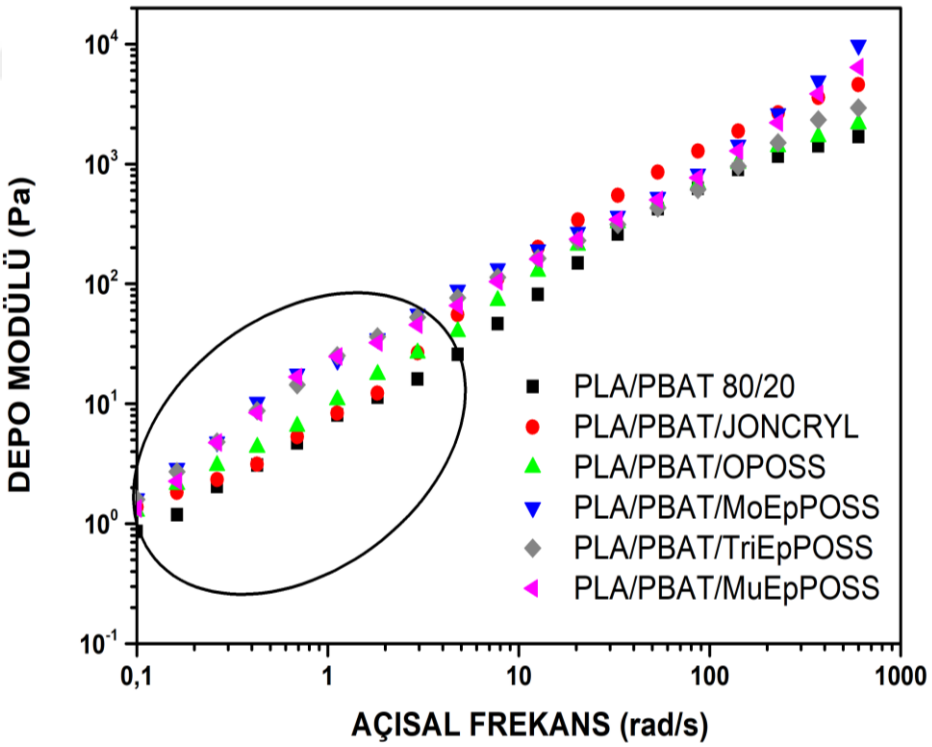
Şekil 4.91. PLA, PBAT ve PLA/PBAT karışımlarına ait kayıp modül - açısal frekans grafikleri

Şekil 4.89' da gösterilen açısal frekans-kompleks viskozite grafiğine göre saf PLA ve saf PBAT uzun bir plato bölgesine sahip iken PLA' ya PBAT ilavesi ile plato bölgesi kısalmakta ve kayma incelmesi davranışı PBAT oranının artışı ile daha belirgin hale gelmektedir (Al Itry ve diğ., 2012). Elde edilen karışımların hiçbirinde çaprazlama geçiş noktası gözlenmemektedir. Saf PLA ve PBAT, karışamaz nitelikteki bu iki polimer, eriyik harmanlama ile karışım oluştururken kayma kuvvetlerinin etkisi ile PLA içinde PBAT damlacıkları şeklinde bir iç yapı meydana gelmektedir. PLA ve PBAT arasında hidrojen bağları ve van der Waals etkileşimlerinin gerçekleşmesi beklenmekte iken herhangi bir kovalent etkileşimin meydana gelmesi beklenmemektedir. Karışım içerisinde bulunan PBAT miktarı arttıkça PLA ile PBAT ara yüzeyindeki etkileşim de artmaktadır. Artan etkileşimler özellikle frekansın düşük olduğu bölgelerde daha net gözlenmektedir (Nofar ve diğ., 2015) (Şekil 4.89-4.91).

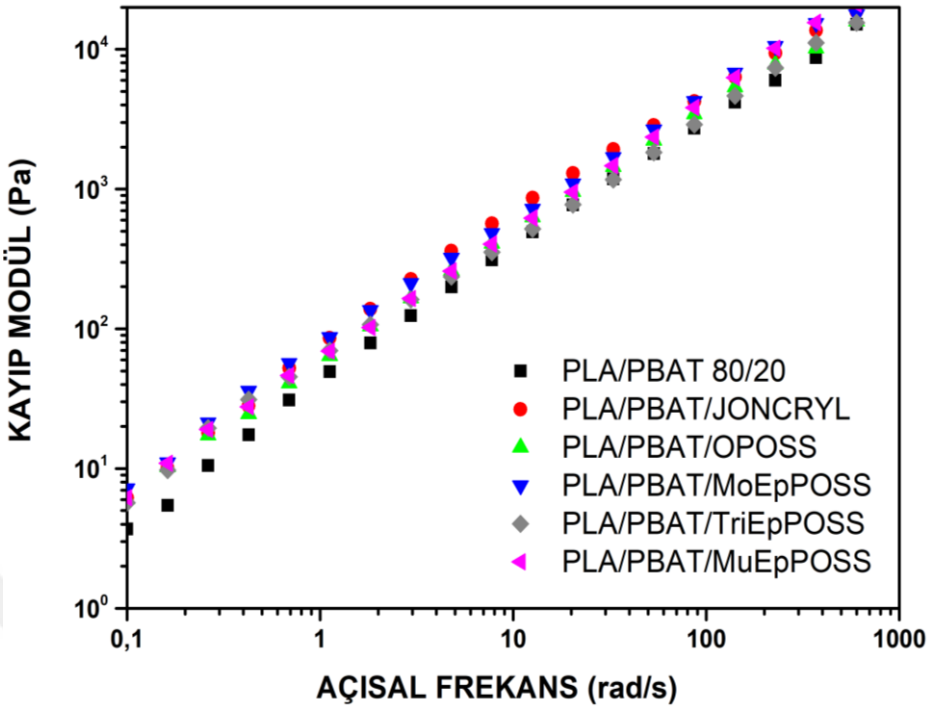
80/20 PLA/PBAT karışımlarının reolojik özellikleri Şekil 4.92 - 4.97' de verilmiştir.



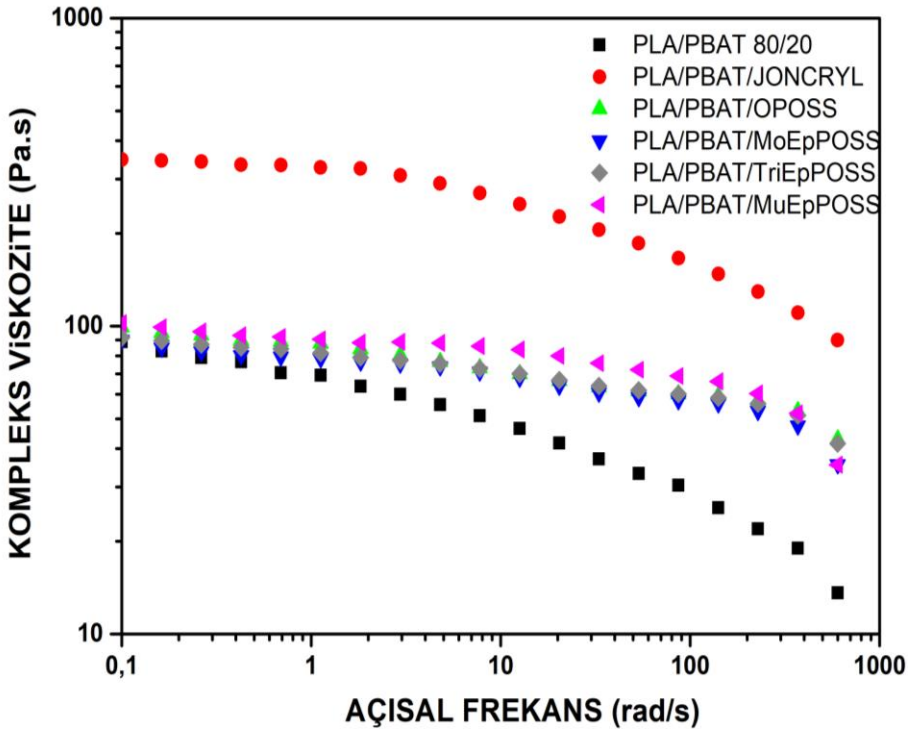
Şekil 4.92. %0,5 JONCRYL veya POSS içeren 80/20 PLA/PBAT karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri



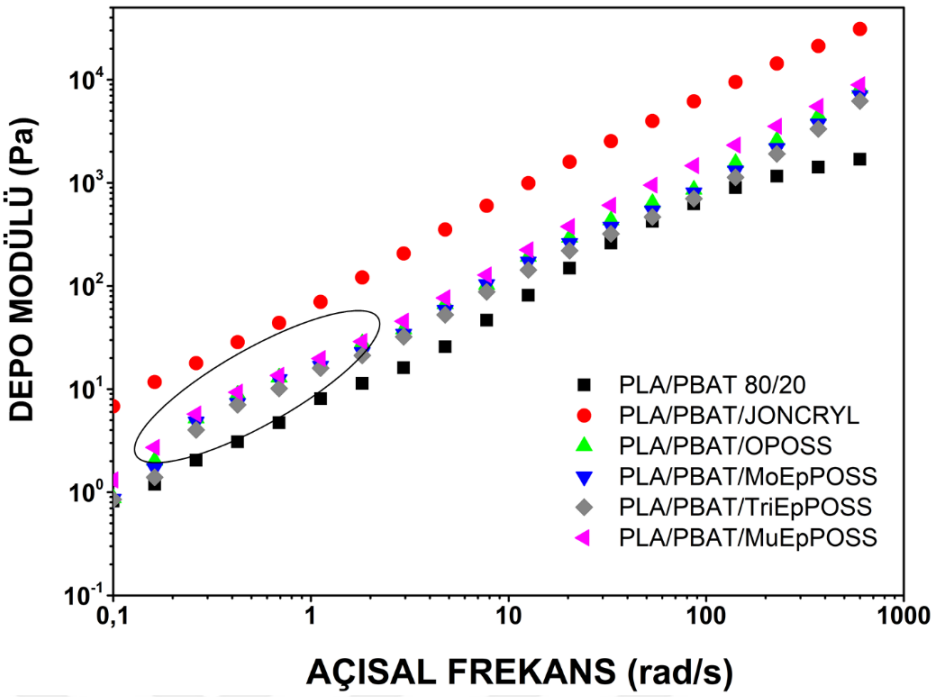
Şekil 4.93. %0,5 JONCRYL veya POSS içeren 80/20 PLA/PBAT karışımlarının depo modülü-açısal frekans grafikleri



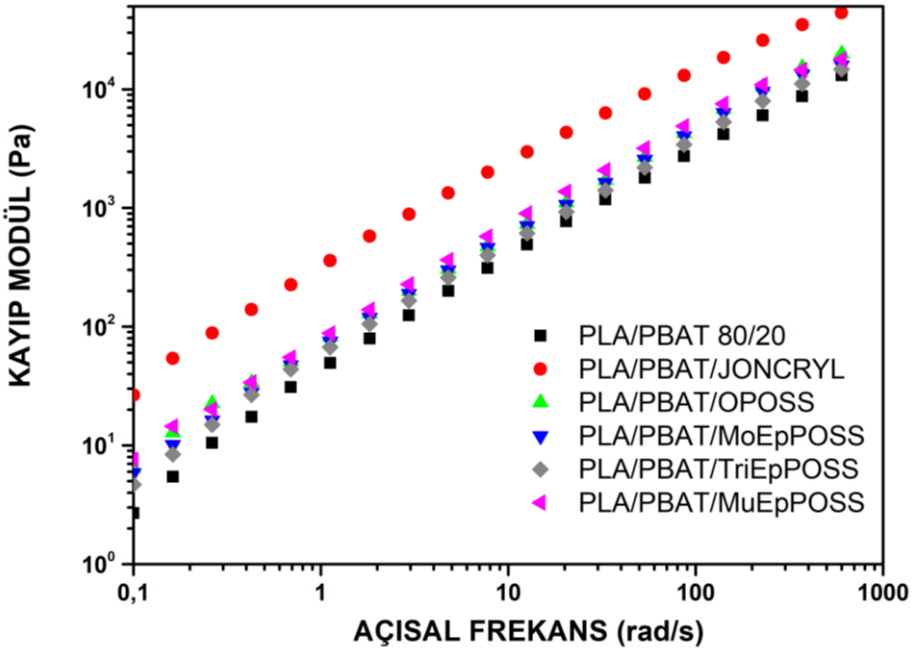
Şekil 4.94. %0,5 JONCRYL veya POSS içeren 80/20 PLA/PBAT karışımlarının kayıp modül-açısal frekans grafikleri



Şekil 4.95. %3 JONCRYL veya POSS içeren 80/20 PLA/PBAT karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri



Şekil 4.96. %0,5 JONCRYL veya POSS içeren 80/20 PLA/PBAT karışımlarının depo modülü-açısal frekans grafikleri



Şekil 4.97. %0,5 JONCRYL veya POSS içeren 80/20 PLA/PBAT karışımlarının kayıp modül-açısal frekans grafikleri

%0,5 ve %3 oranında JONCRYL' in 80/20 oranındaki PLA/PBAT karışımına ilavesi ile elde edilen karışımın kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modülü değerleri genellikle tüm frekans aralığında PLA/PBAT karışımına kıyasla daha yüksek

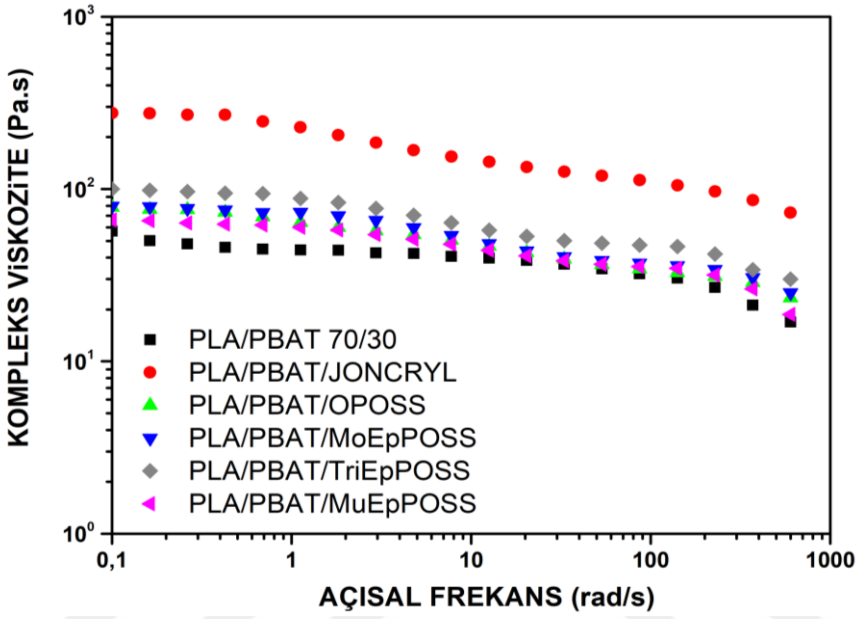
değerlerdedir ve bu durum %3 oranında JONCRYL' in ilavesinde oldukça belirgindir. Aynı zamanda depo ve kayıp modül grafiklerinde de aynı eğilim söz konusudur. JONCRYL' in yapısındaki epoksi grubu bulunduran glisidil metakrilat kısmı PLA ve/veya PBAT ile reaktif harmanlama esnasında arafazda gerçekleşen reaksiyon vermektedir. Zincir uzama veya dallanma reaksiyonları neticesinde elde edilen yapılar karışımın eriyik elastisinde ve kompleks viskozitesinde artışlara neden olmaktadır. JONCRYL miktarının artışı ile dağılan fazın çevresindeki etkileşim artmakta ve ara faz yapışması kuvvetlenmektedir (Al Itry ve diğ., 2012)

POSS türleri incelenecek olursa tüm POSS türleri PLA/PBAT karışımının kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modülü değerlerinde artışa neden olmuştur ve POSS türünden bağımsızdır. Bu artışlar ise yüksek yükleme oranında (%3) daha belirgindir. Epoksi fonksiyonel grubuna sahip olan POSS türlerinin eriyik harmanlama esnasında polimerler ile etkileşimleri neticesinde yüksek molekül kütleli yapılar elde edilmiştir(Bölüm 4.3.6). Elde edilen yüksek molekül kütleli zincirler moleküler hareketlerde azalmaya neden olmaktadır. Dolayısı ile de kompleks viskozitede artışa neden olmaktadır (Şekil 4.92 ve 4.95). Aynı zamanda depo modülünde düşük frekanslarda POSS içeren karışmlarda ani yükselişler mevcuttur (Şekil 4.93 ve 4.96). Bu yükselişler POSS içeren karışımlarda PLA/PBAT eriyiklerinde dolaşık yapıların oluştuğunun göstergesidir. PBAT bir kopolimerdir ve esnek kısım olarak bütilen adipat içermektedir ve PBAT PLA' ya göre daha esnektir. Bu nedenle PLA' ya kıyasla dolaşık yapı oluşturması daha kolaydır. POSS ilavesi ile dolaşıklık yoğunluğunda bir artış gözlenmektedir. Bu dolaşıklık yapılar daha önce bahsedilen PLA-g-EpPOSS, PBAT-g-EpPOSS or PLA-g-PBAT şeklindeki yapıların oluşması nedeni ile elde edilmiştir (Zhang ve diğ., 2009; Zhang ve diğ.,2013; Gu ve diğ.,2008). Ayrıca düşük frekanslardaki artışlar bileşenler arasındaki bileşenlerin ara yüzey etkileşimlerin artışını gösterdiği gibi damlacığın şekil gevşeme davranışı olarak da tanımlanmaktadır (Nofar ve diğ., 2015). Dolayısı ile Epoksi-POSS' ların polimer fazların etkileşimlerini arttırdığı açıkça görülmektedir.

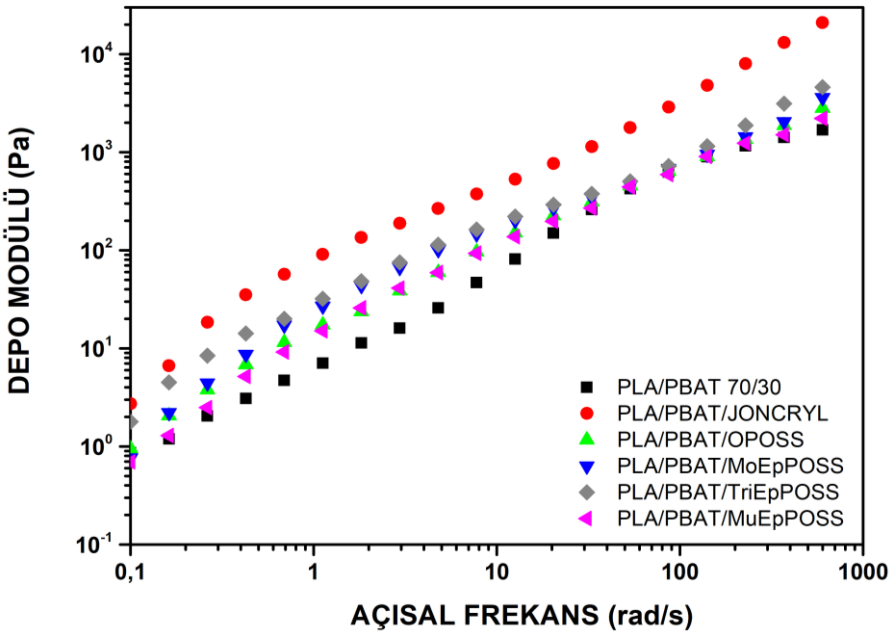
OPOSS yüzeyinde bir fonksiyonel grup bulundurmamaktadır. Bu sebeple reaksiyon vermesi beklenmemektedir. OPOSS' un PLA ile PBAT 'nin etkileşimlerine katkı sağladığı reolojik analiz neticesinde görülmektedir. Buradan hareketle, OPOSS' un ara yüzeyde konumlanarak PLA ile PBAT ara yüzey gerilimini düşürdüğü ve ara faz yapışmasına katkıda bulunduğu sonucuna ulaşılabilir. Seçimli lokalizasyon çalışmaları OPOSS' un ve diğer POSS türlerinin PLA' ya konumlandığını öngörmekte

idi. Islanabilirlik parametrelesi termodinamik etkilerin etkisi altındadır ve kinetik etkiler gözardı edilmektedir. Keza arayüzey gerilimleri için ölçüm alınan temas açısı değerleri oda sıcaklığında ölçülmektedir. Karışımlar ise yüksek sıcaklıkta hazırlanmaktadır.

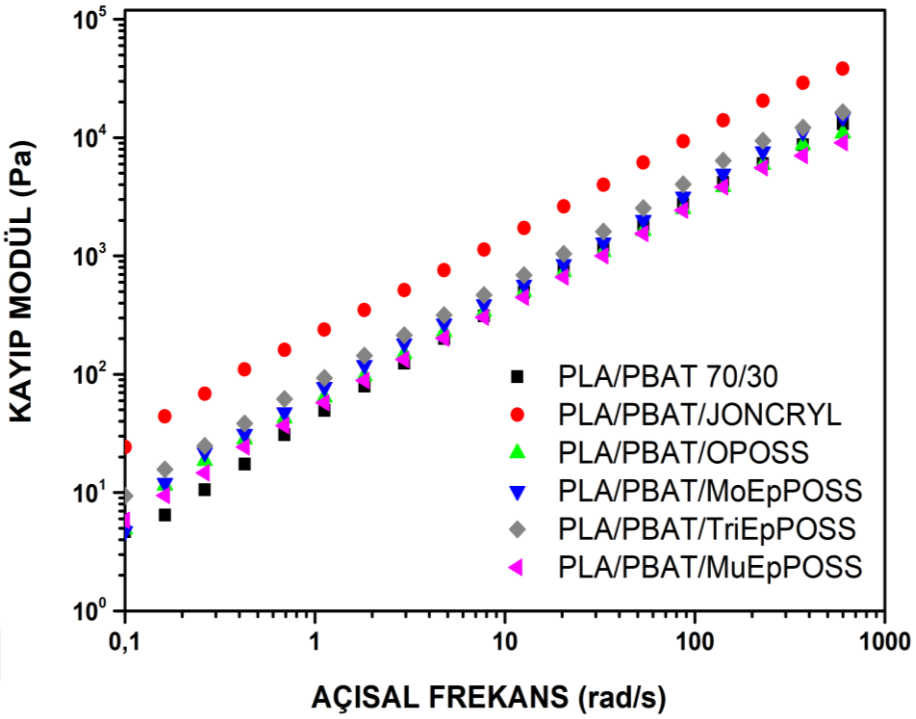
POSS veya JONCRYL içeren 70/30 PLA/PBAT karışımlarının reolojik özellikleri Şekil 4.98 - 4.103' de verilmiştir.



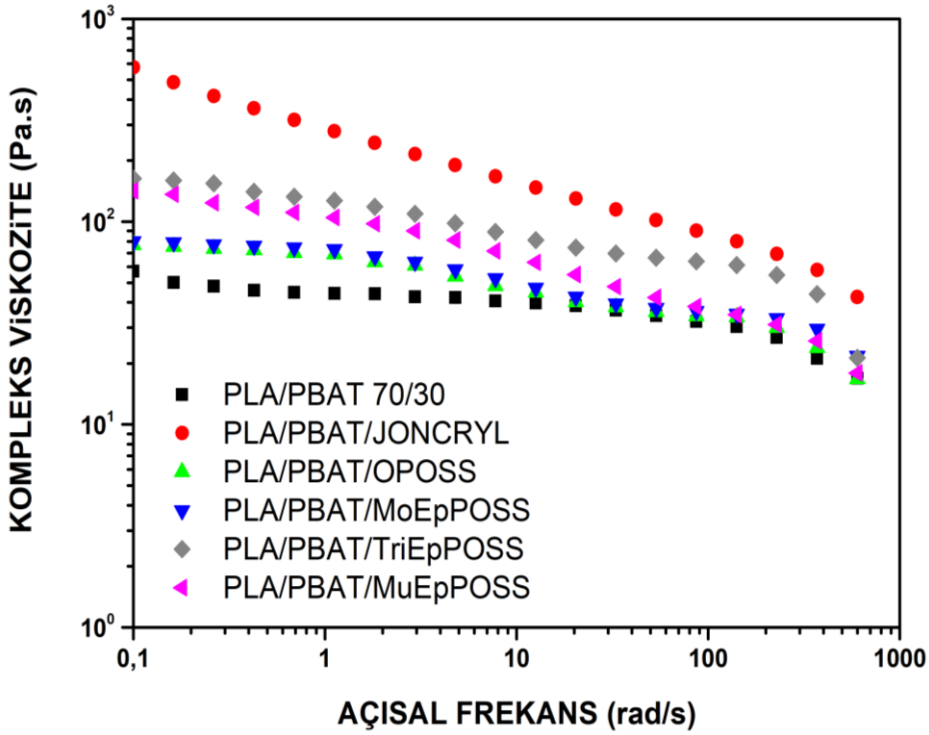
Şekil 4.98. %0,5 JONCRYL veya POSS içeren 70/30 PLA/PBAT karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri



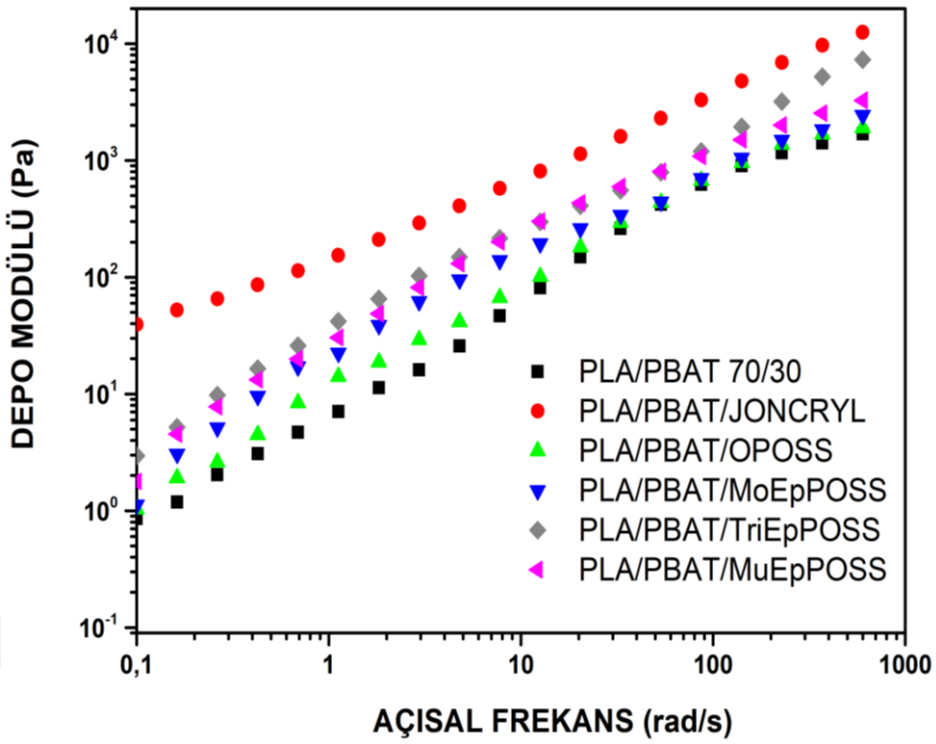
Şekil 4.99. %0,5 JONCRYL veya POSS içeren 70/30 PLA/PBAT karışımlarının depo modülü-açısal frekans grafikleri



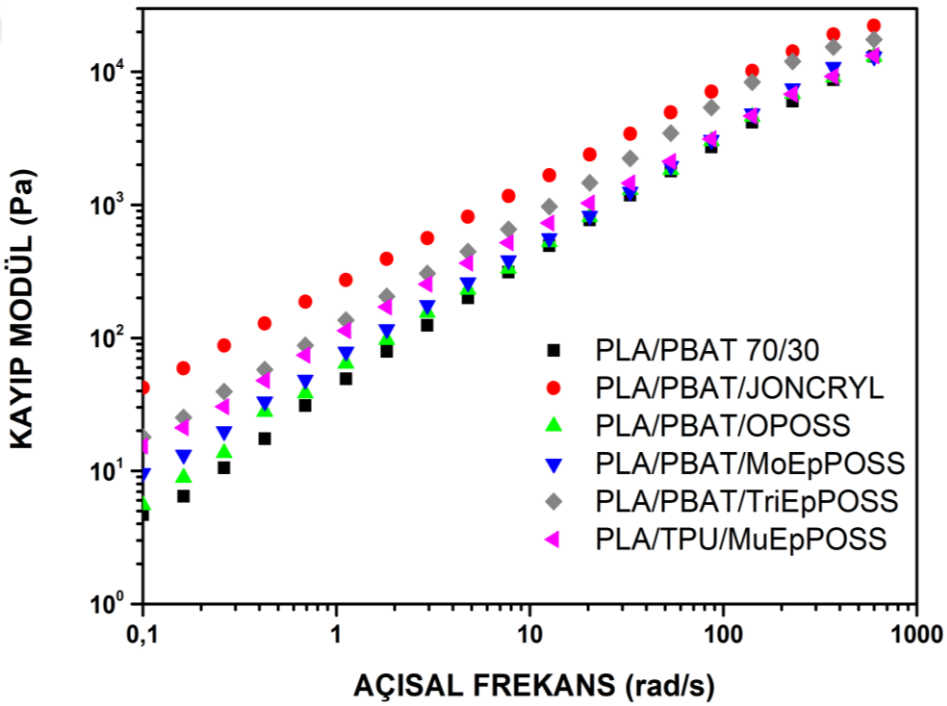
Şekil 4.100. %0,5 JONCRYL veya POSS içeren 70/30 PLA/PBAT karışımlarının kayıp modül-açısal frekans grafikleri



Şekil 4.101. %3 JONCRYL veya POSS içeren 70/30 PLA/PBAT karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri



Şekil 4.102. %3 JONCRYL veya POSS içeren 70/30 PLA/PBAT karışımlarının depo modülü-açısal frekans grafikleri



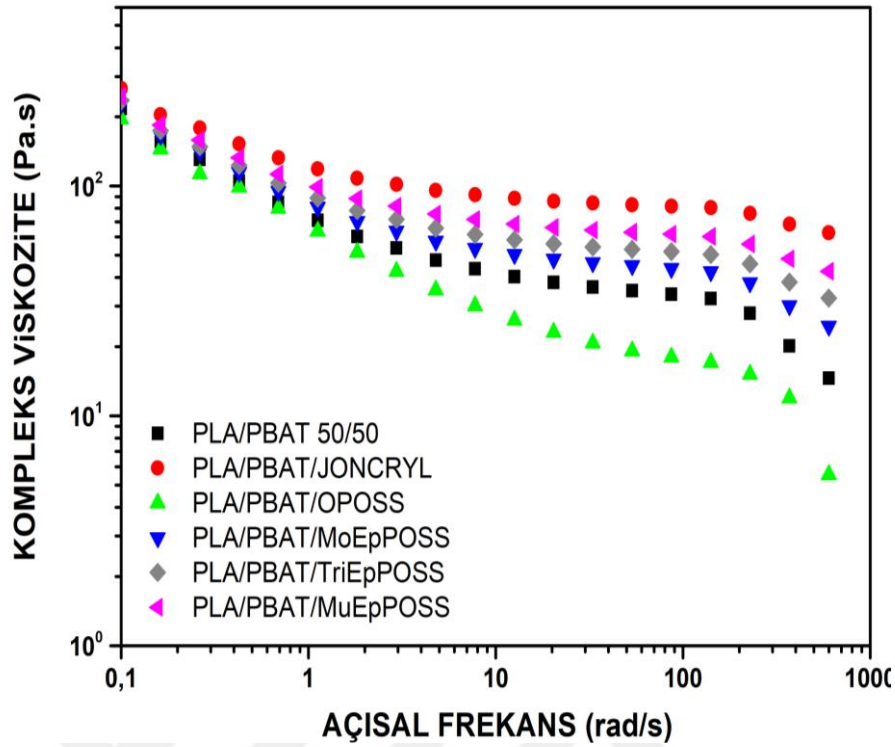
Şekil 4.103. %3 JONCRYL veya POSS içeren 70/30 PLA/PBAT karışımlarının kayıp modül-açısal frekans grafikleri

JONCRYL' in gerek %0,5 gerekse de %3 ilavesi ile 70/30 oranındaki PLA/PBAT karışımının kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modül değerlerinde artışlara neden olmuştur (Şekil 4.98-4.103). Dolayısı ile PBAT oranının artışından bağımsız bir şekilde JONCRYL' in PLA ile PBAT fazının ara yüzey etkileşimlerini arttırarak karışımın kompleks viskozitesini ve eriyik elastisitesini arttırdığı gözlenmektedir. JONCRYL eriyik harmanlama esnasında polimerler ile verdiği reaksiyonlar neticesinde PLA-JONCRYL-PBAT şeklinde kopolimerler oluşturmaktadır. Zincir uzama reaksiyonları sayesinde ise molekül ağırlığında artışlar meydana gelmiştir. Artan molekül ağırlığına bağlı olarak zincir hareketleri kısıtlanmakta, bu durum ise viskozite artışı ve elastisitede artış olarak ortaya çıkmaktadır (Al-Itry ve diğ., 2012)

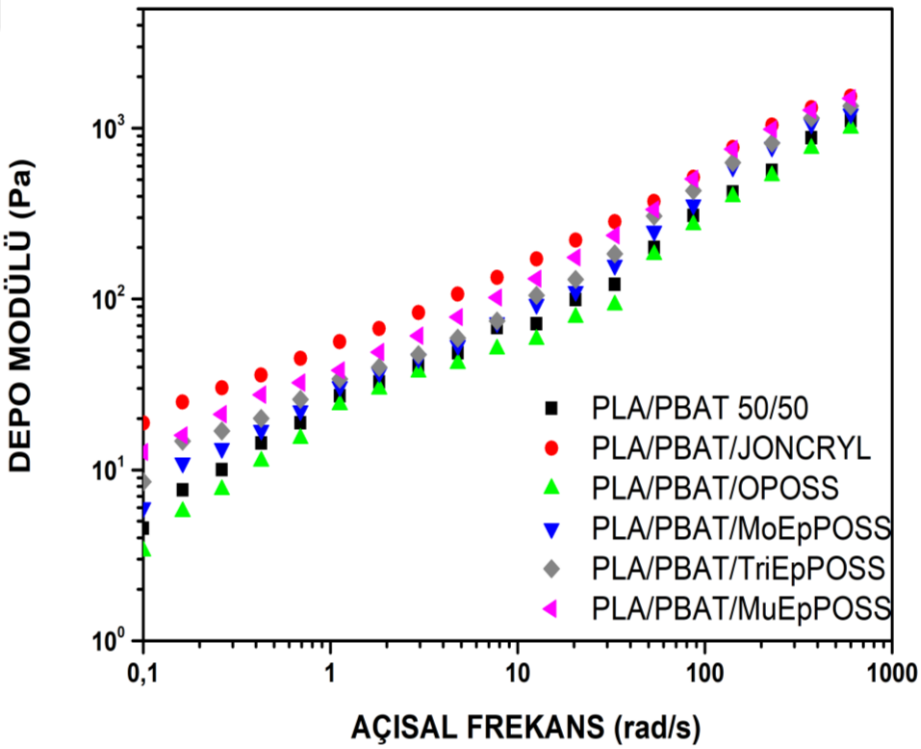
70/30 sisteminde ilave edilen tüm POSS türleri 80/20 oranında olduğu gibi PLA/PBAT' nin kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modülü değerlerinde artışa neden olmaktadır. Buna göre, artan PBAT oranı ile (POSSların yükleme oranından bağımsız olarak) PLA ile PBAT arasındaki ara yüzey etkileşimlerinin POSS ile arttığı ve POSSların bileşenlerin ara faz yapışmasını iyileştirdiği sonucuna ulaşılabilir. Epoksi-POSS' lar polimerler ile yerinde reaksiyon vererek PLA/PBAT' nin molekül ağırlığında artışa neden olmuştur. Diğer yandan, etkileşimler neticesinde PLA-Epoksi-POSS, PBAT-Epoksi-POSS, PLA-Epoksi-POSS-PBAT şeklinde dallanmış ya da farklı formdaki yapılar oluşmuştur. Oluşan bu yapılar zincir hareketlerini kısıtlayarak kompleks viskozitede ve eriyik elastisinde artışa neden olmaktadır. OPOSS ise 80/20 oranında olduğu gibi 70/30 oranında da muhtemel ara yüzeye konumlanmış olup PLA-PBAT etkileşimlerini arttırmış ve ara yüzey geriliminin düşmesine olanak sağlamıştır. Depo modülü grafiklerinde (Şekil 4.99 ve 4.102) düşük frekanslarda dolaşıklığı, dağılan faz şekil gevşeme davranışını ve etkileşimlerin gözlendiği ani yükselişler bu kompozisyonda da gözlenmektedir.

70/30 PLA/PBAT karışımına JONCRYL ve POSS ilavesi ile morfoloji analizlerinde dağılan faz tane boyutlarında azalmalar gözlenmiş idi (bkz. Bölüm 4.3.2). Reolojik açıdan etkileşimlerin arttığı sistemlerin dağılan faz tane boyutlarında azalmalar gözlenmiştir ve reoloji sonuçları morfoloji sonuçlarını desteklemektedir. 70/30 sistemi için POSS türlerinin uyumlaştırıcı olarak kullanma potansiyeli göze çarpmaktadır.

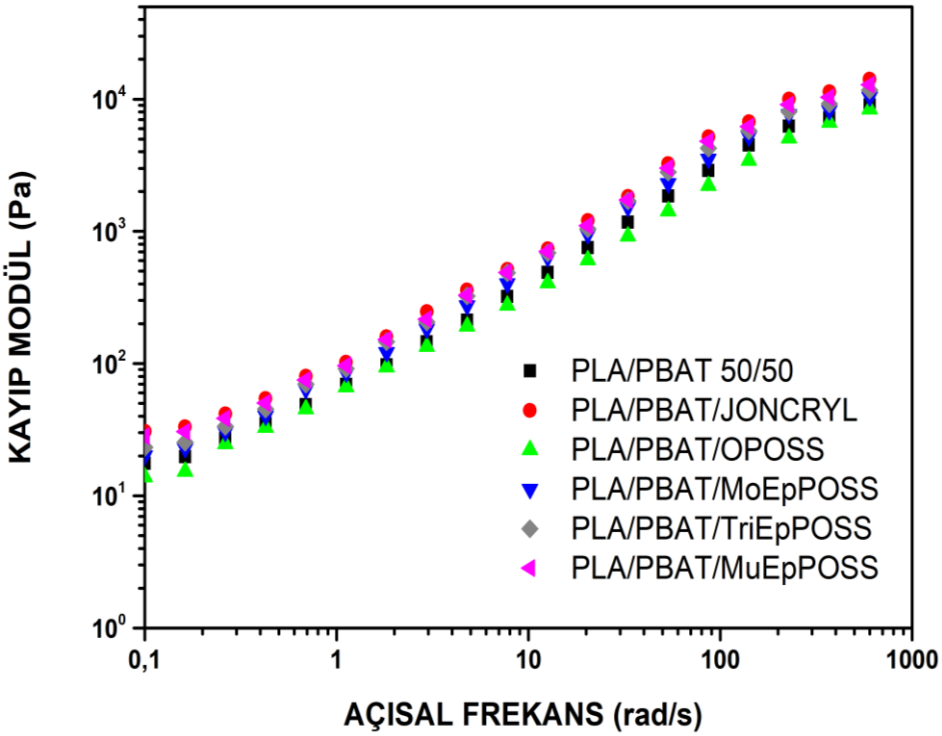
POSS veya JONCRYL içeren 50/50 PLA/PBAT karışımlarının reolojik özellikleri Şekil 4.98 - 4.103' de verilmiştir.



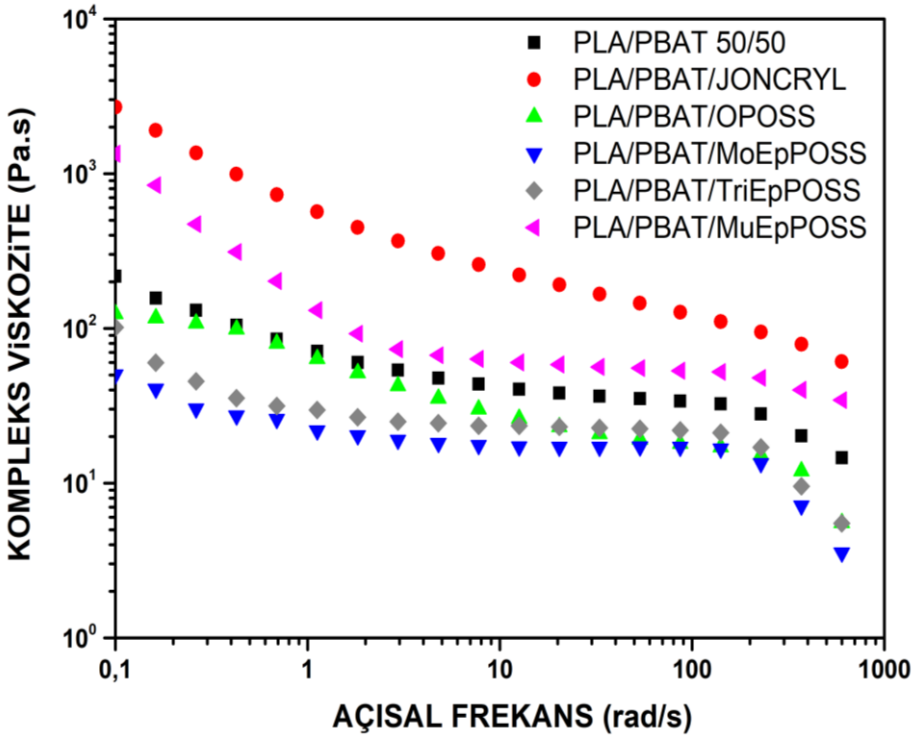
Şekil 4.104. %0,5 JONCRYL veya POSS içeren 50/50 PLA/PBAT karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri



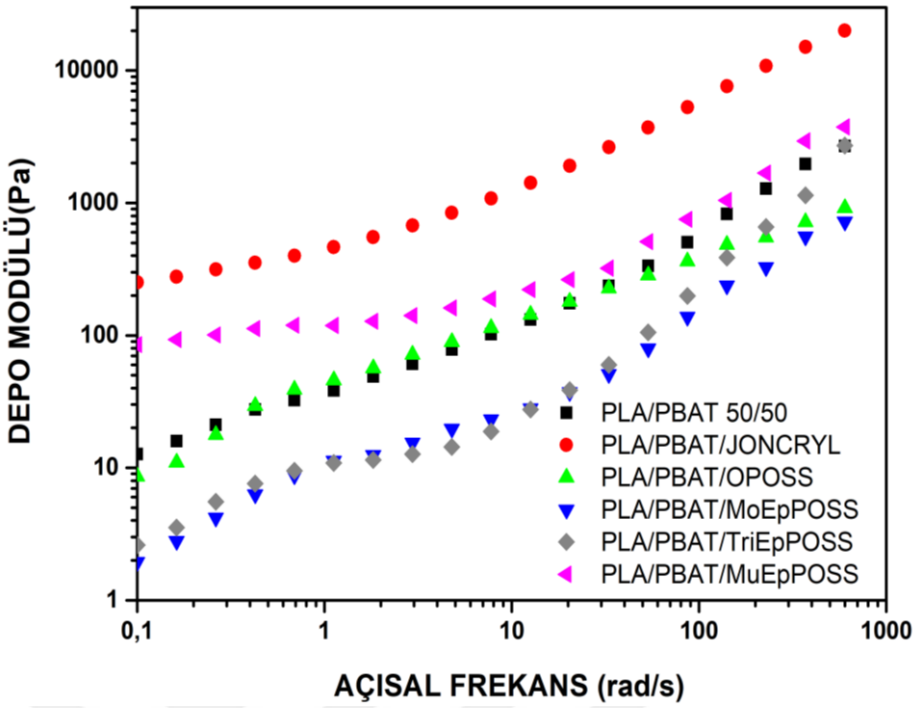
Şekil 4.105. %0,5 JONCRYL veya POSS içeren 50/50 PLA/PBAT karışımlarının depo modülü-açısal frekans grafikleri



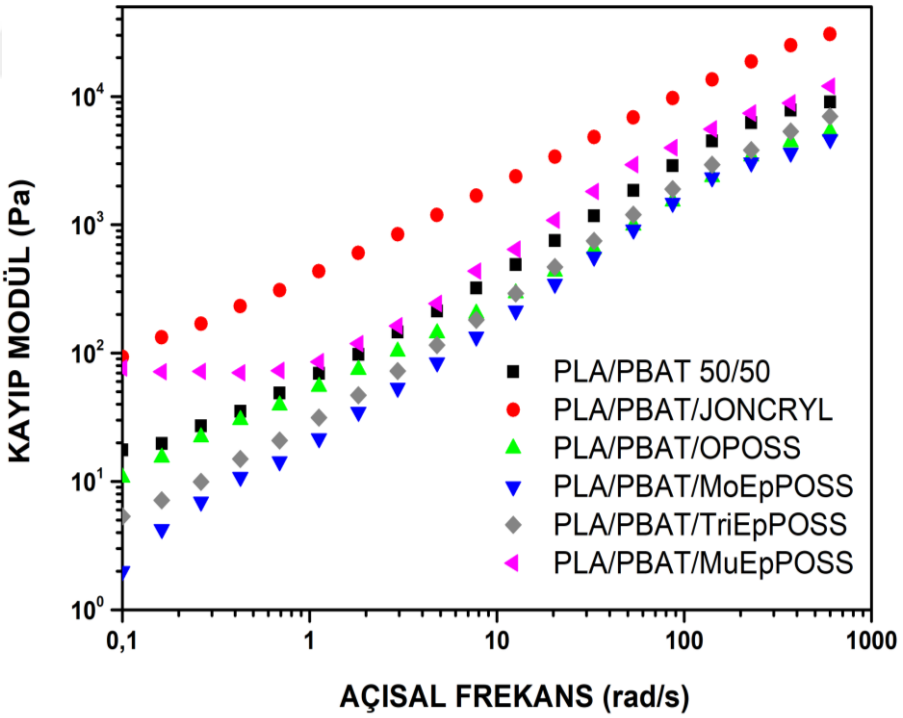
Şekil 4.106. %0,5 JONCRYL veya POSS içeren 50/50 PLA/PBAT karışımlarının kayıp modül-açısal frekans grafikleri



Şekil 4.107. %3 JONCRYL veya POSS içeren 50/50 PLA/PBAT karışımlarının kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri



Şekil 4.108. %3 JONCRYL veya POSS içeren 50/50 PLA/PBAT karışımlarının depo modülü-açısal frekans grafikleri



Şekil 4.109. %3 JONCRYL veya POSS içeren 50/50 PLA/PBAT karışımlarının kayıp modül-açısal frekans grafikleri

JONCRYL ilavesi her iki yükleme oranında da 50/50 PLA/PBAT karışımının kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modülü değerlerinde artışa neden olmuştur. Bu etki, yüksek yükleme oranında daha belirgindir. 80/20 ve 70/30 PLA/PBAT sistemlerindeki durum 50/50 PLA/PBAT için de söz konusudur. Buradan hareketle, JONCRYL, PBAT oranından bağımsız bir şekilde PLA fazı ile PBAT fazı arasındaki etkileşimleri arttırmıştır sonucuna ulaşılabilir.

Epoksi-POSS türleri %0,5 oranında ilave edildiğinde PLA/PBAT karışımının kompleks viskozite, depo ve kayıp modüllerinde artışa neden olur iken bu oran %3' e çıkarıldığında sadece MuEpPOSS kompleks viskozite ve modül değerlerinde artışa neden olmaktadır. Dolayısı ile yükleme oranından bağımsız bir şekilde MuEpPOSS 50/50 oranında PLA ile PBAT etkileşimlerini arttırmıştır sonucuna ulaşılabilir. Diğer yandan, MoEpPOSS ve TriEpPOSS 50/50 PLA/PBAT karışımında düşük miktarda ilave edildiğinde PLA ile PBAT ara yüzey etkileşimlerini arttırırıken, yüksek oranda ilave edildiğinde ara yüzey etkileşimlerini arttırıcı etki yapmamaktadır. Bunun nedeni, 50/50 oranındaki karışım için ilave edilen POSS miktarının ara yüzey doygunluk sınırını aşarak zayıf ve bir hat oluşturması olabilir (Wang ve diğ., 2001). OPOSS' un her iki yükleme oranında da 50/50 sisteminde fazlar arası etkileşimlerini arttırıcı bir etkisi bulunmamaktadır. Artan PBAT oranı ile muhtemelen OPOSS' un sistem içerisinde konumlandığı bölge değişmektedir.

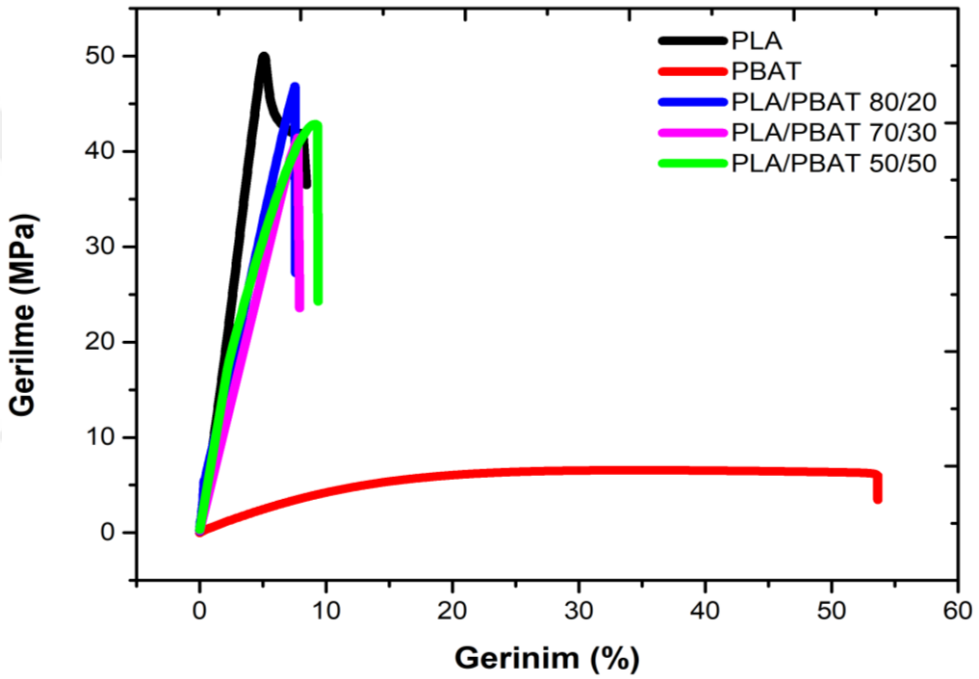
Karışımların morfolojilerine göre OPOSS' un ilavesi karışımda dağılan faz tanecik boyutunu nispeten arttırmakta idi. JONCRYL' in ve MuEpPOSS' un ise her iki yükleme oranındaki ilavesi tanecik boyutunu düşürmekte idi. MoEpPOSS ve TriEpPOSS' un düşük yükleme oranında tane boyutu azaltmış, yüksek yükleme oranında ise boyut artmış idi (Bkz. Bölüm 4.3.2). Morfolojik olarak meydana gelen değişiklikler reolojik analizlerde de gözlenmektedir. Bir diğer ifade ile, reolojik analizler morfoloji sonuçlarını desteklemektedir.

Özetle, tüm POSS türleri PLA/PBAT karışımlarının reolojik davranışlarını etkilemişlerdir. POSS türlerinin etkisinin en belirgin gözlendiği kompozisyonlar ise POSS yükleme oranından bağımsız olarak 80/20 ve 70/30 karışım sistemidir. POSS türleri PLA/PBAT karışımlarının yapısında farklılıklar meydana getirmiştir ve çoğunlukla PLA ile PBAT fazları arasındaki etkileşimleri arttırmaktadır. Dolayısı ile POSS' ların PLA bileşiminin daha yüksek olduğu kompozisyonlarda PLA/PBAT sistemi için uyumlaştırıcı etkilerinden söz edilebilir.

4.3.9. Mekanik özellikler

Tez çalışması kapsamında farklı oranlarda hazırlanan PLA/PBAT karışımlarının mekanik özelliklerine JONCRYL' in ve POSS türlerinin etkileri incelenmiştir. Ayrıca JONCRYL ve POSS türleri iki farklı yükleme oranında ilave edilerek yükleme oranının etkisi araştırılmıştır.

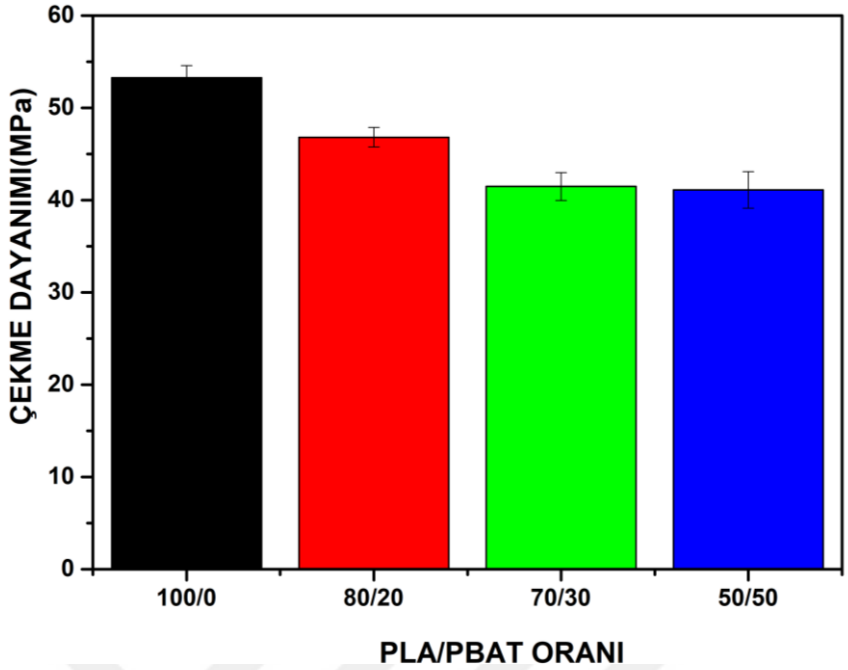
Şekil 4.110 saf PLA ve farklı oranlarda hazırlanan PLA/PBAT karışımlarına ait gerilme gerinim eğrilerini göstermektedir. Şekil A.21-26 'da ise PLA/PBAT-POSS karışımlarının gerilme gerinim eğrileri belirtilmiştir.



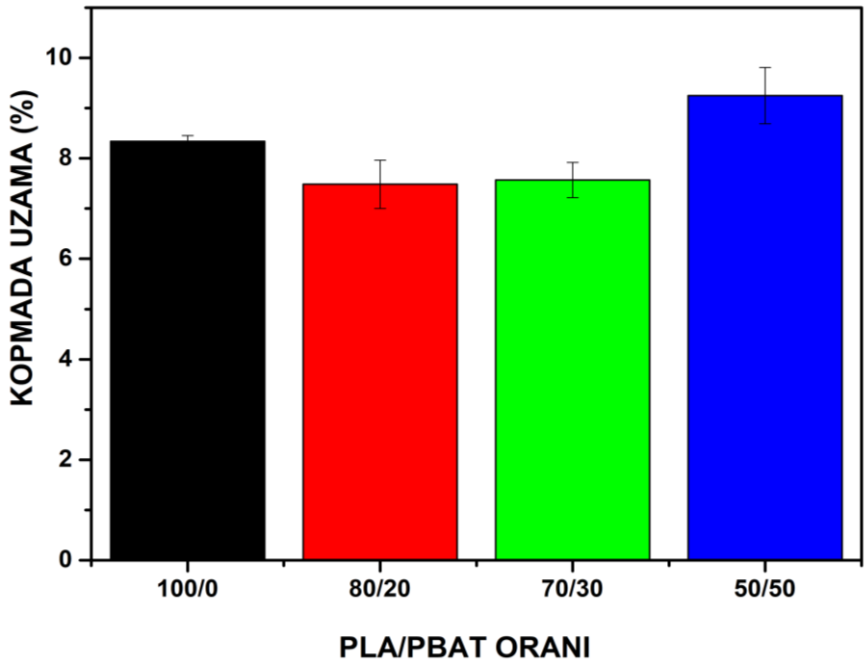
Şekil 4.110. PLA ve farklı oranlardaki PLA/PBAT karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri

Gerilme-gerinim grafiğine göre saf PLA çekme testi esnasında akma bölgesinin ardından hemen kopmuştur. Bu durum PLA' nın kırılgan bir yapıda olduğunun göstergesidir. Bununla birlikte PLA' ya PBAT ilavesinin ardından gerilme-gerinim eğrileri boyun oluşumu göstermeden kopma davranışı sergilemişlerdir. Dolayısı ile PLA/PBAT karışımlarının da kırılgan bir yapıda olduğu gözlenmektedir.

Şekil 4.111 ve 4.112 çekme özelliklerine PLA/PBAT bileşim oranının etkisini göstermektedir.



Şekil 4.111. PLA/PBAT karışımlarında bileşim oranının çekme dayanımına etkisi



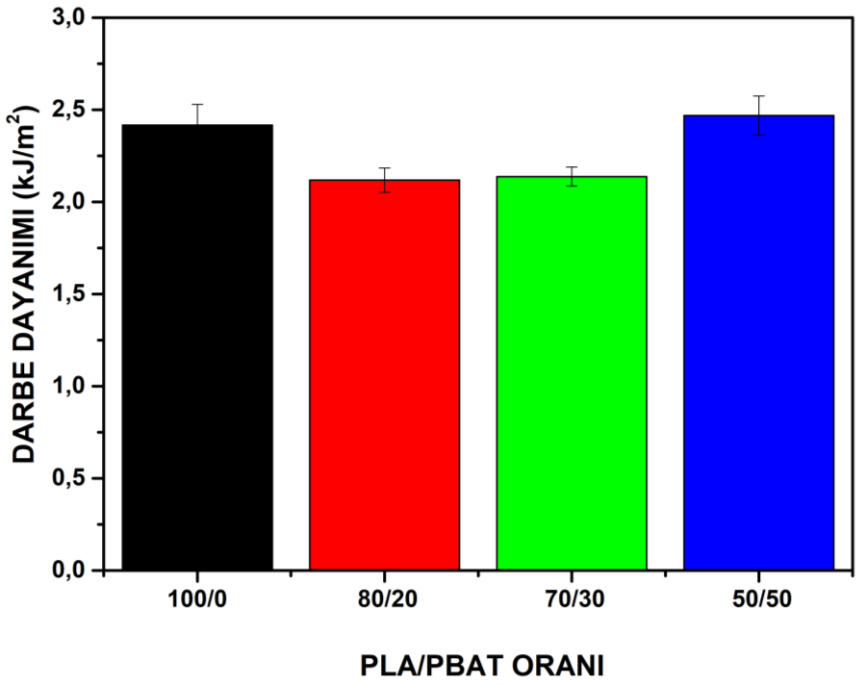
Şekil 4.112. PLA/PBAT karışımlarında bileşim oranının kopmadaki uzamaya etkisi

PLA ve PBAT yapıları gereği karışamaz (immiscible) karakterdedir (Zhang v.d, 2009). Bu sebeple arayüzeyleri uyumsuzdur. PBAT' nin çekme dayanımı PLA' ya göre düşüktür (~%12' si değerindedir). Dolayısı ile PLA' ya daha düşük çekme dayanımına sahip PBAT ilave edildiğinde PLA molekülleri arasındaki etkileşim azalacağından

karışımın çekme dayanımı azalmaktadır (Şekil 4.111). Kopmada uzama değerleri Şekil 4.112' de gösterilmiştir. Kopmadaki uzamada, PBAT' nin %20 ve %30 oranında ilavesi ile düşüş göstermekte olup, %50 ilavesinde ise kısmen artış gözlenmektedir. Bu karışımda çekme testi sırasında kusurlar PLA-PBAT arayüzeyinde meydana gelmektedir. Dolayısı ile meydana gelen azalmalar bileşenlerin ara fazındaki etkileşimlerinin zayıf olduğunun göstergesidir. (Jiang ve diğ., 2006).

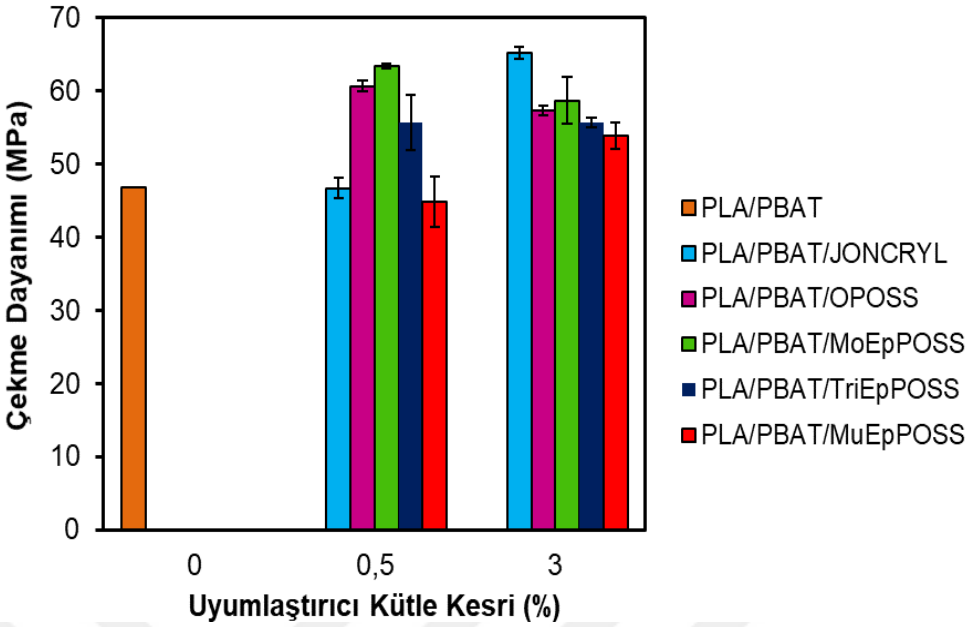
PLA/PBAT karışımlarına Izod darbe testi uygulanmış olup analiz neticesinde elde edilen PLA/PBAT oranının darbe dayanımına etkisi Şekil 4.113' de görülmektedir. PBAT oranının %20 ve %30 olduğu karışımların darbe dayanımı değeri saf PLA' dan daha düşük iken %50 oranında diğer oranlara göre daha yüksek değerdedir. Artan PBAT oranı karışımda nispeten daha baskın özellik göstermiştir.

PLA ile PBAT' nin karışamaz nitelikte olduğundan iki fazın birbirleri ile etkileşimleri oldukça zayıftır dolayısı ile mekanik özellikleri genellikle saf hallerine göre daha düşük niteliktedir (Ibrahim ve Kadum, 2010).

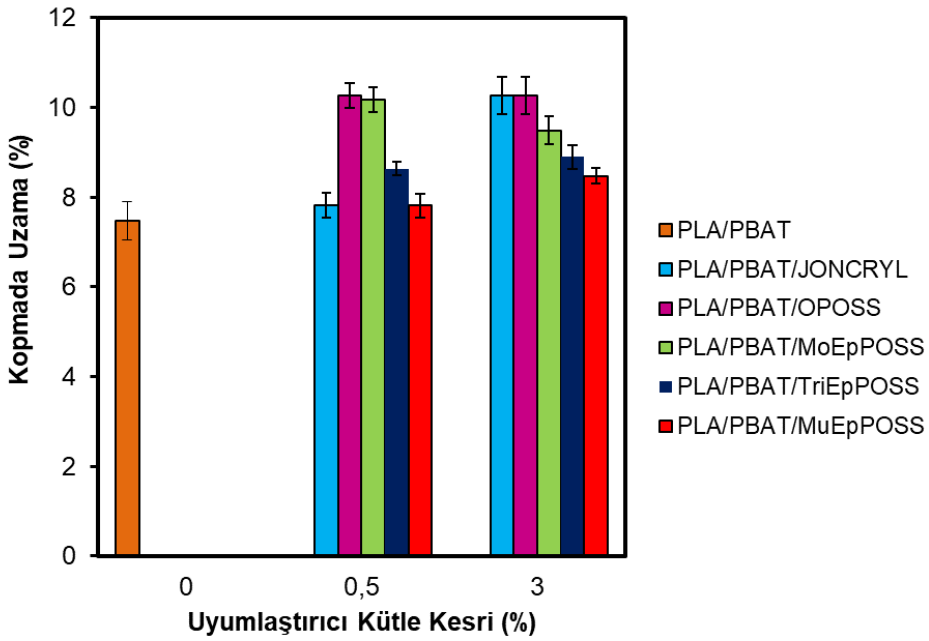


Şekil 4.113. PLA/PBAT karışımlarında bileşim oranının darbe dayanımına etkisi

80/20 oranındaki PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL, PLA/PBAT/POSS'ların çekme dayanımı ve kopmada uzama sonuçları Şekil 4.114 ve 4.115 'te belirtilmiştir. Uyumlaştırıcı türlerinin ve yükleme oranlarının etkileri tespit edilmiştir



Şekil 4.114. 80/20 PLA/PBAT'nin çekme dayanımına farklı oranlardaki JONCRYL ve POSSların etkisi



Şekil 4.115. 80/20 PLA/PBAT'nin kopma uzamasına farklı oranlardaki JONCRYL ve POSSların etkisi

Çekme dayanımı sonuçlarına göre, %0,5 yükleme oranında PLA/PBAT karışımının çekme dayanımını JONCRYL ve MuEpPOSS nispeten yükseltirken OPOSS, MoEpPOSS ve TriEpPOSS ilavesi ile karışımın çekme dayanımı değeri %20-%35 oranında artış göstermiştir. %0,5 oranında en yüksek sonucu çekme dayanımı MoEpPOSSlu karışıma aittir. %3 yükleme oranında JONCRYL'in etkisi belirginleşmekte iken POSS türlerin karışımın çekme dayanımını %15-%40 oranında

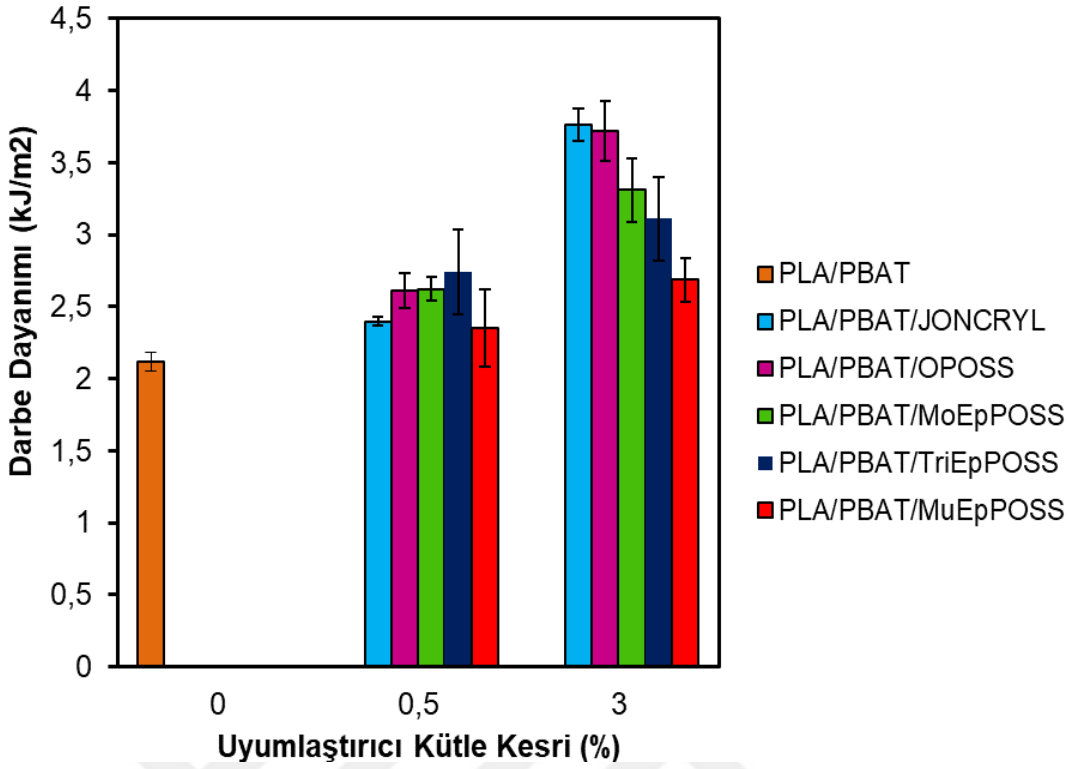
artmıştır. POSS türleri içerisinde ise en fazla artışı %0,5 yükleme oranında olduğu gibi %3'de de MoEpPOSS ilavesi sağlamaktadır (%25).

Şekil 4.115'te gösterilen kopmada uzama sonuçlarına göre %0,5 yükleme oranında MuEpPOSS ve JONCRYL içeren karışımda uyumlaştırıcı içermeyen PLA/PBAT karışımına göre hafif bir artış gözlenmiş iken OPOSS, MoEpPOSS ve TriEpPOSS içeren karışımlarda %15-%35 oranında artış gözlenmiştir. %3 yükleme oranında ise, tüm POSS türlerini içeren karışımlar PLA/PBAT karışımına kıyasla %15-35 daha yüksek değerlere sahiptirler. Kopmada uzamada yükleme oranının artışı OPOSS' lu karışımını etkilemez ike MoEpPOSSlu karışımda azalmaya, JONCRYL, MoEpPOSS TriEpPOSS, MuEpPOSS' lu karışımlarda ise artışa neden olmuştur. Dolayısı ile yükleme oranının artışı genellikle çekme özelliklerini 80/20 kompozisyonda olumlu etkilemiştir.

Çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerindeki artışlar daha yüksek molekül ağırlıklı zincirlerin ve daha düzgün karışım morfolojisinin oluşumu ve arafaz yapışmasının gelişmesinin bir sonucudur (Dogan ve diğ., 2014; Tamura ve diğ., 2006). Dolayısı ile ilave edilen katkıların yüksek molekül kütleli zincirlerin oluşumuna katkı sağlayarak PLA-PBAT ara faz yapışmasını geliştirdiği sonucuna ulaşılabilir.

80/20 oranındaki PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL, PLA/PBAT/POSS'ların darbe dayanımı sonuçları Şekil 4.116'da belirtilmiştir. Uyumlaştırıcı türlerinin ve yükleme oranlarının etkileri tespit edilmiştir

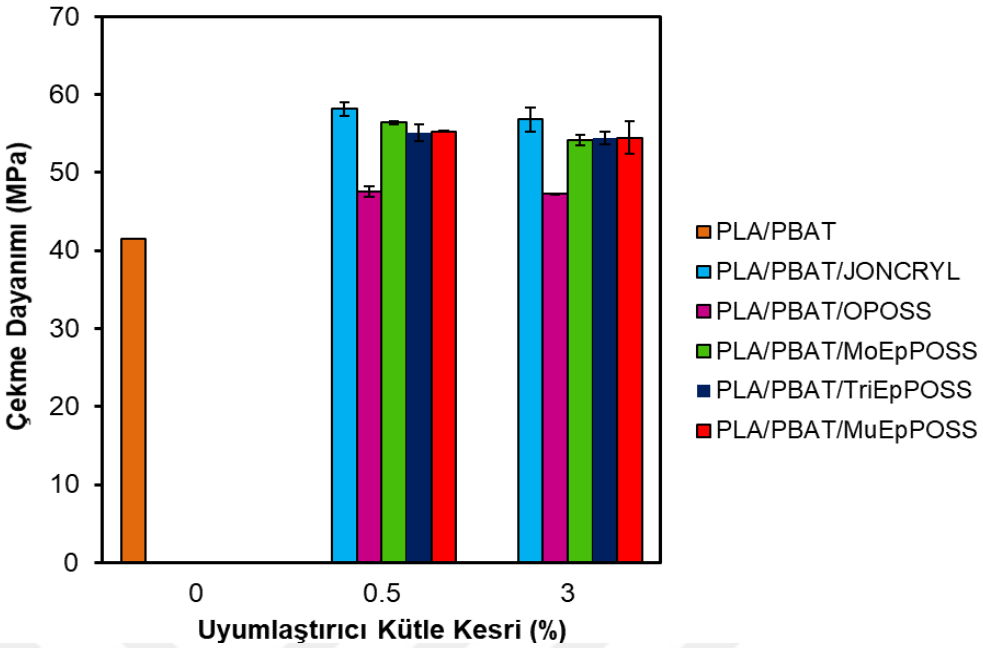
%0,5 yükleme oranında karışımların darbe dayanımları JONCRYL ve MuEpPOSS ilavesi ile uyumlaştırıcı içermeyen karışıma göre hafif bir artış gösterirken OPOSS, MoEpPOSS, TriEpPOSS ilavesi ile %25-%30 aralığında bir artış göstermişlerdir. %3 yükleme oranında JONCRYL ve MoEpPOSS'un ilavesi ile belirgin bir hale gelen bu artışlar %75' e ulaşmıştır. JONCRYL ve POSS oranının artması ile genellikle darbe dayanımları artmıştır. Darbe dayanımı veya karışımların darbe altındaki davranışı oldukça komplekstir. İki fazlı sistemlerde darbe dayanımındaki artışlar genellikle tane boyutuna ve arayüzey yapışmasına bağlıdır (Kodal, 2016; Laoutid ve diğ., 2013). Dolayısı ile karışımı oluşturan bileşenlerin ara faz yapışmasının 80/20 kompozisyonunda ilave edilen katkılar ile geliştiği görülmektedir. POSS' ların arayüzey etkileşimlerini etkilediği ise mekanik testlerden anlaşılmaktadır.



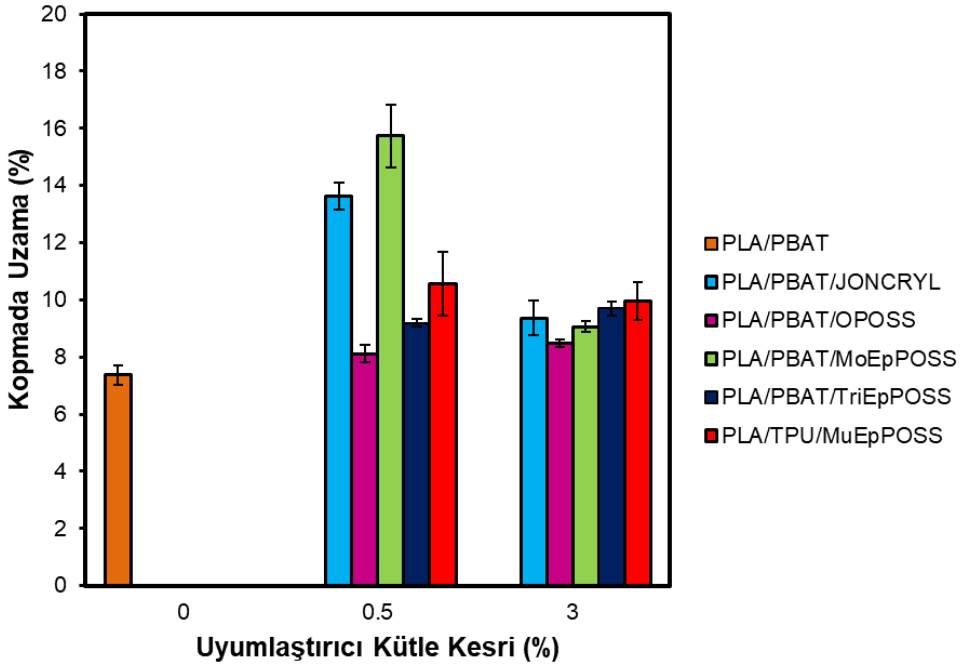
Şekil 4.116. 80/20 PLA/PBAT'nin darbe dayanımına farklı oranlardaki JONCRYL ve POSSların etkisi

70/30 oranındaki PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL, PLA/PBAT/POSS'ların çekme dayanımı ve kopmada uzama sonuçları Şekil 4.117 ve 4.118 'de belirtilmiştir. Uyumlaştırıcı türlerinin ve yükleme oranlarının etkileri tespit edilmiştir.

Şekil 4.117'ye göre PLA/PBAT karışımının çekme dayanımını tüm uyumlaştırıcı türleri %14 -%40 aralığında arttırmıştır. OPOSS içeren karışımlar hem %0,5 hem de %3 yükleme oranında PLA/PBAT' ye oranla %14' daha yüksek değere sahiptir. Dolayısı ile, OPOSS için yükleme oranının çekme dayanımına bir etkisinin olmadığı gözlenmektedir. Keza TriEpPOSS ve MuEpPOSS için de hem %0,5 hem de %3 oranında bu artış yaklaşık %32 iken yükleme oranının çekme dayanımına bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Diğer yandan, referans karışım olarak hazırlanan JONCRYL içeren karışım PLA/PBAT karışımınaa oranla %0,5 yükleme oranında %40 daha yüksek değere sahip iken %3 yükleme oranında artışında hafif bir düşüş göstererek %35 daha yüksek değere sahiptir. MoEpPOSS içeren karışım için de benzer bir eğilim söz konusudur.



Şekil 4.117. 70/30 PLA/PBAT'nin çekme dayanımına farklı oranlardaki JONCRYL ve POSSların etkisi



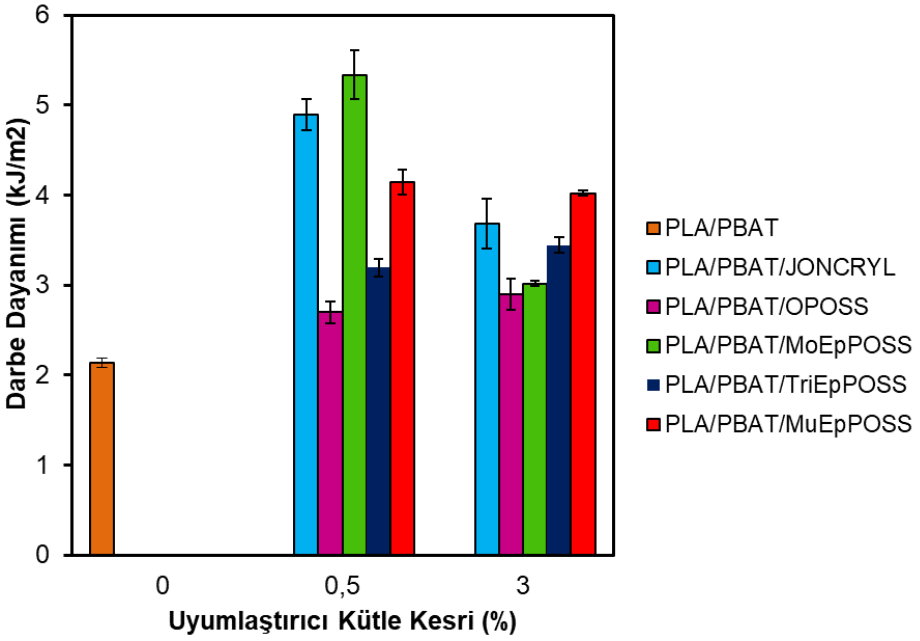
Şekil 4.118. 70/30 PLA/PBAT'nin kopma uzamasına farklı oranlardaki JONCRYL ve POSSların etkisi

Şekil 4.118'de gösterilen kopmada uzama sonuçlarına göre tüm uyumlaştırıcı türlerinin her iki yükleme oranında ilavesi ile kopmada uzama değerleri yaklaşık %10 ile %100 oranında arttırmıştır. %0,5 yükleme oranında uyumlaştırıcı ilavesi ile MoEpPOSS en yüksek değere ulaşmıştır. Yükleme oranının %3'e çıkarılması ile

JONCRYL, MoEpPOSS ve MuEpPOSS'da azalma, diğer POSS türlerinde artış meydana gelmiştir.

Çekme dayanımı ve kopmada uzama sonuçları birlikte değerlendirilecek olur ise kullanılan tüm uyumlaştırıcı türlerinin her iki yükleme oranında da PLA/PBAT karışımın özelliklerini iyileştirdiği görülmektedir. Her iki özelliğin birlikte iyileşmesi 80/20 PLA/PBAT sisteminde olduğu gibi yüksek molekül ağırlıklı zincirlerin ve daha düzgün karışım morfolojisinin oluşumunun ve arafaz yapışmasının geliştiğinin bir sonucudur (Kodal.,2016; Dogan ve diğ., 2014; Tamura ve diğ., 2006). Dolayısı ile ilave edilen katkıların yüksek molekül kütleli zincirlerin oluşumuna katkı sağlayarak PLA-PBAT ara faz yapışmasını geliştirdiği sonucuna ulaşılabilir.

70/30 oranındaki PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL, PLA/PBAT/POSS'ların darbe dayanımı sonuçları Şekil 4.119'da belirtilmiştir. Uyumlaştırıcı türlerinin ve yükleme oranlarının etkileri tespit edilmiştir

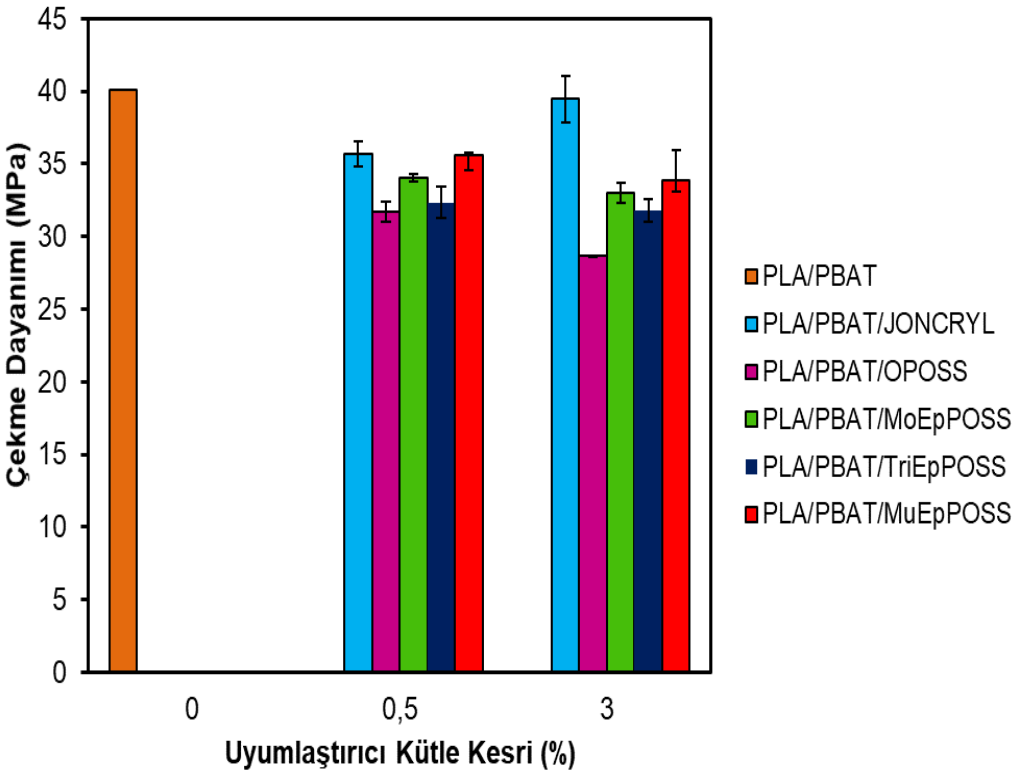


Şekil 4.119. 70/30 PLA/PBAT'nin darbe dayanımına farklı oranlardaki JONCRYL ve POSSların etkisi

Darbe dayanımı sonuçlarına göre farklı yükleme oranlarında JONCRYL veya POSS bulunduran karışımların darbe dayanımı değerleri PLA/PBAT'ye kıyasla %25-%150 oranında daha yüksek darbe dayanımı değerine sahiptir. %0,5 yükleme oranında uyumlaştırıcı ilavesi ile MoEpPOSS en yüksek değere ulaşmıştır. Yükleme oranının %3'e çıkarılması ile JONCRYL, MoEpPOSS ve MuEpPOSS'da azalma, diğer POSS türlerinde artış meydana gelmiştir. İki fazlı sistemlerde darbe dayanımındaki artışlar

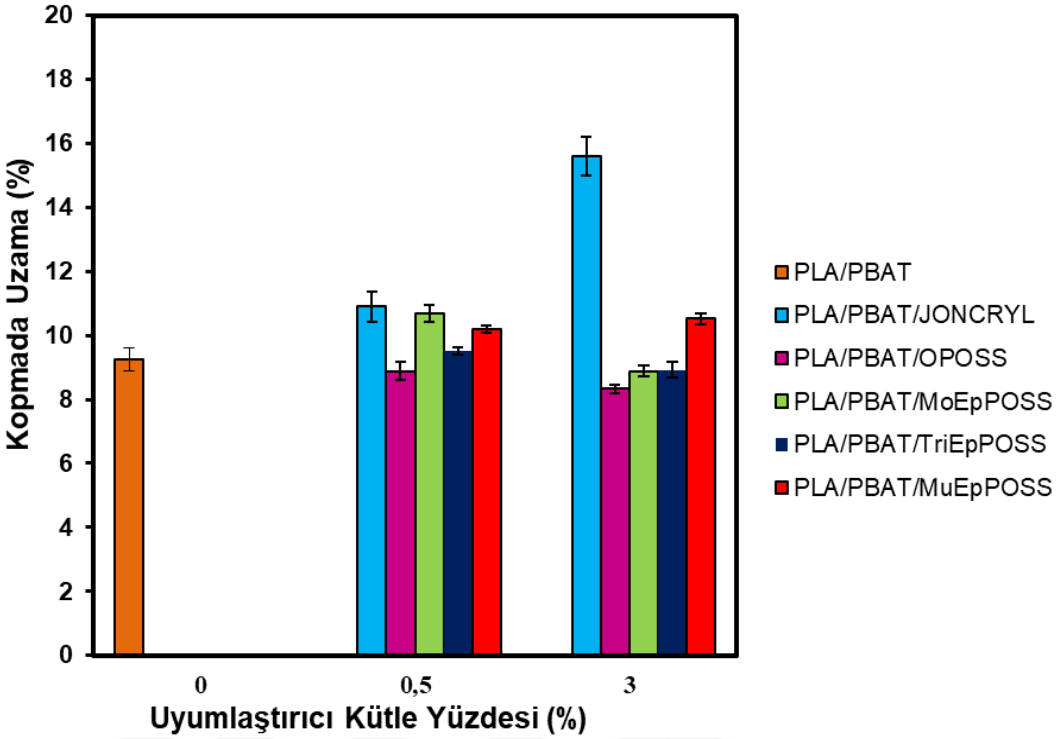
genellikle tane boyutu ve arayüzey yapışmasına bağlıdır (Kodal, 2016; Laoutid ve diğ., 2013). Dolayısı ile karışımı oluşturan bileşenlerin ara faz yapışmasının 70/30 sisteminde olduğu gibi JONCRYL ve POSS ilavesi ile geliştiği görülmektedir. POSS' ların arayüzey etkileşimlerini etkilediği ise mekanik testlerden anlaşılmaktadır. Ayrıca morfoloji sonuçları da mekanik sonuçları desteklemektedir.

50/50 oranındaki PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL, PLA/PBAT/POSS'ların çekme dayanımı ve kopmada uzama sonuçları Şekil 4.120 ve 4.121 'de belirtilmiştir. Uyumlaştırıcı türlerinin ve yükleme oranlarının etkileri tespit edilmiştir.



Şekil 4.120. 50/50 PLA/PBAT'nin çekme dayanımına farklı oranlardaki JONCRYL ve POSSların etkisi

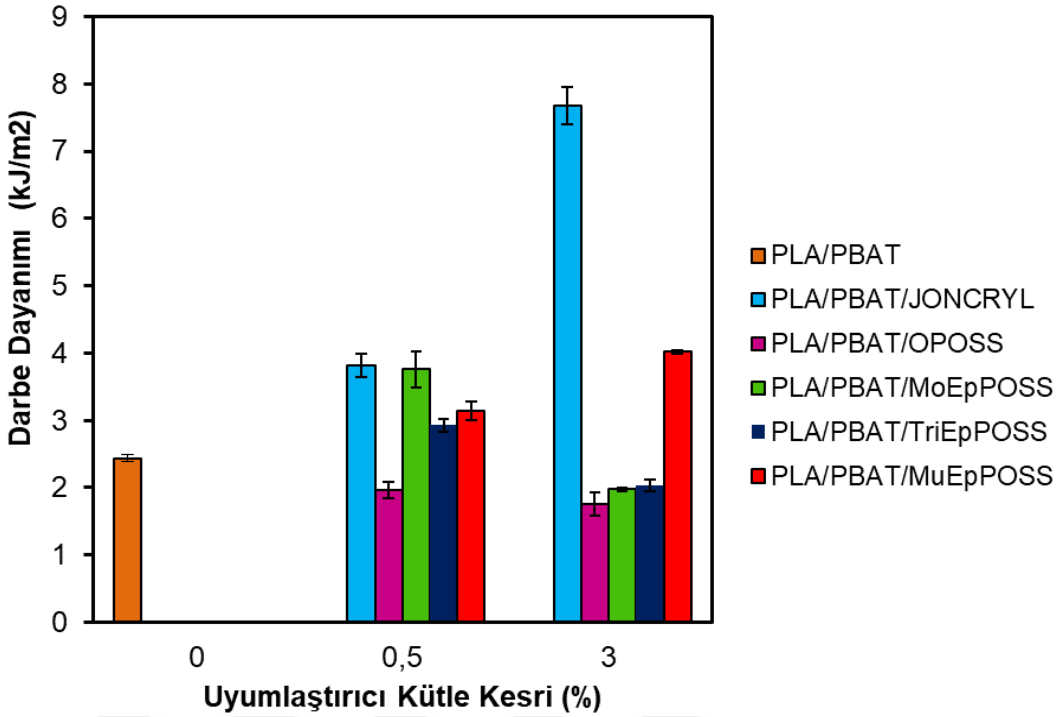
50/50 oranında PLA/PBAT karışımına JONCRYL'in ve POSS'un ilavesi PLA/PBAT'NİN çekme dayanımını %11-%30 oranında azaltmaktadır (Şekil 4.120). Kopmada uzama sonuçlarına göre, %0,5 yükleme oranında ilave edilen OPOSSta azalma gözlenirken JONCRYL ve epoksi-POSSlar karışımın kopmada uzama değerlerini arttırmıştır (Şekil 4.121).



Şekil 4.121. 50/50 PLA/PBAT'nin kopma uzamasına farklı oranlardaki JONCRYL ve POSSların etkisi

%0,5 yükleme oranında OPOSS haricindeki diğer uyumlaştırıcı türleri ara faz yapışmasına olumlu katkıda bulunarak kopmada uzama değerlerinde artışa neden olmuştur. %3 yükleme oranında ise JONCRYL ve MuEpPOSS kopmada uzama değerlerini arttırırken diğer katkılar azaltmaktadır. Dolayısı ile JONCRYL ve MuEpPOSS 50/50 PLA/PBAT'de yükleme oranından bağımsız bir şeklide ara faz yapışmasını iyileştirmiştir. MoEpPOSS ve TriEpPOSS düşük yükleme oranında ara faz yapışmasına katkıda bulunur iken, yükleme oranının artışı özellikleri iyileştirmemiştir. Bu iki POSS türü 50/50 oranındaki karışımda muhtemelen %3 oranında arafaz doygunluk sınırını aşarak zayıf bir hat oluşturmuşlardır (Wang ve diğ., 2001)

50/50 oranındaki PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL, PLA/PBAT/POSS'ların darbe dayanımı sonuçları Şekil 4.122'da belirtilmiştir. Uyumlaştırıcı türlerinin ve yükleme oranlarının etkileri tespit edilmiştir



Şekil 4.122. 50/50 PLA/PBAT'nin darbe dayanımına farklı oranlardaki JONCRYL ve POSSların etkisi

%0,5 oranında OPOSS haricindeki diğer tüm POSS türleri darbe dayanımını arttırıcı etki gösterirken, %3 oranında sadece JONCRYL ve MuEpPOSS' darbe dayanımını arttırmıştır. Dolayısı ile JONCRYL ve MuEpPOSS' un yükleme oranından bağımsız bir şekilde ara yüzey etkileşimlerini arttırıcı etkisi gözlenirken, düşük yükleme oranlarında MoEpPOSS ve TriEpPOSS'ta da aynı etki söz konusudur. Diğer yandan OPOSS darbe dayanımı değerini azaltmıştır. Birbiri ile karışmayan karakterdeki PLA/PBAT karışımının 50/50 oranında elde edilen mekanik test sonuçlarına göre POSS' ların etkileri 70/30 ve 80/20 oranında elde edildiği kadar etkin değildir. Burada artan PBAT oranının etkisi görülmektedir. Keza mekanik sonuçlar morfoloji sonuçlarını desteklemektedir.

Mekanik testler neticesinde genellikle POSS türlerinin PLA/PBAT karışımlarının mekanik özelliklerini geliştirdiği gözlenmiştir. Mekanik özelliklerin gelişrmesinin en önemli nedenlerinden biri nano parçacıkların ara yüzey yapışmasına olumlu katkı sağlamasıdır. Ara yüzey yapışmasına olumlu katkı sağlaması nanodolguların ara yüzeyde konumlanarak polimer fazlarının ara yüzey gerilimini düşürmesi sayesinde gerçekleşir. Ayrıca ara yüzeyde konumlanan nanodolgular faz birleşmesini de önlemektedirler. PLA/PBAT karışımlarında ile POSS taneciklerinin seçimli konumlanma hesaplarında PLA fazında konumlandığı öngörülmekte idi. Fakat

ıslanabilirlik parametresi değerinin tek başına değerlendirilmesi sadece termodinamik uyumluluğu desteklemektedir. Ayrıca ara yüzey gerilimlerinin hesaplanmasında kullanılan temas açısı değerleri oda sıcaklığında belirlenmiştir fakat numuneler 190°C' de hazırlanmıştır. Diğer yandan sistem kinetik parametrelerin de kontrolü altındadır. İlave edilen polimerlerin viskozite oranları, parçacık-polimer yarı çapı ilişkileri, karıştırma vb. etkiler de nanoparçacığın konumlandığ bölgeyi belirmektedir. POSS nanoparçacıklarının ara yüzeyde konumlandığı morfolojik ve mekanik analizler ile desteklenmektedir.

Mekanik testler neticesinde elde edilen bir diğer sonuç ise PLA/PBAT/Uyumlaştıcı karışımlarının kopmada uzama ve darbe dayanımı değerlerinin saf PLA' dan yüksek olduğudur. Bir diğer ifade ile, PLA' ya PBAT/Uyumlaştırıcı ilavesi PLA' nın tokluğunu geliştirmiştir.

4.3.10. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri

Saf malzemelerin ve PLA/PBAT karışımlarının ısıl özellikleri DSC yöntemi ile belirlenmiştir. DSC yöntemi ile elde edilen DSC termogramları Şekil A.27-34' de verilmiştir. DSC termogramlarından numunelere ait değerler elde edilmiştir.

Saf PLA, saf PBAT, JONCRYL ve kullanılan POSS' lara ait elde edilen DSC sonuçları Tablo 4.21' de gösterilmiştir.

Tablo 4.21. PLA/PBAT karışımları içinde kullanılan polimer ve uyumlaştırıcıların DSC analiz sonuçları

Karışımlar	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
Saf PLA	58,0	119,9	148,9	29,8
Saf PBAT	-33,0	-	119,5	-
JONCRYL	54,0	-	-	-
OPOSS	-	-	62,9 ve 266,9	-
MoEpPOSS	-	-	132,9 ve147,9	-
TriEpPOSS	-	-	-	-
MuEpPOSS	-	-	-	-

Tablo 4.21' de görüldüğü gibi saf PLA' nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g), soğuk kristallenme sıcaklığı (T_{cc}) ve erime sıcaklığı (T_m) sırası ile, 58,0°C ,119,9°C ve 18,9°C'dir. PBAT' nin ise camsı geçiş sıcaklığı (T_g) -33°C ve erime sıcaklığı (T_m) 119,5°C' dir. Hem JONCRYL hem de POSS türlerinin erime noktaları göz önünde bulundurulduğunda kullanılan JONCRYL ve OPOSS haricindeki POSS türlerinin proses sırasında sıvı fazda polimer içinde dağıldıkları anlaşılmaktadır. DSC

termogramlarına göre, saf PLA' nın T_{CC} sıcaklığı ile saf PBAT' nin erime sıcaklığı birbiri ile çakışmaktadır. Dolayısı ile PLA' nın kristalizasyon sürecinde PBAT eriyik haldedir.

PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS karışımlarına ait sonuçlar ise Tablo 4.22 ve 4.23' de gösterilmektedir.

Tablo 4.22. %0,5 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri içeren PLA/PBAT karışımlarının DSC analiz sonuçları

Karışımlar	**$T_{g,PLA}$ (°C)**	**$T_{cc,PLA}$ (°C)**	**$T_{m,PLA}$ (°C)**		**$X_{c,\ PLA}$ (%)**
			T_{m1}	T_{m2}	
PLA/PBAT (80/20)	**57,1**	**107,4**	**143,8**	**151,3**	**0**
PLA/PBAT/JONCRYL 0,5	57,2	111,6	145,0	151,2	0,5
PLA/PBAT /OPOSS 0,5	56,9	108,9	144,5	151,7	0
PLA/PBAT /MoEpPOSS 0,5	57,4	109,0	143,7	150,5	0,6
PLA/PBAT /TriEpPOSS 0,5	55,6	107,8	143,6	150,8	0,8
PLA/PBAT /MuEpPOSS 0,5	52,4	108,2	143,6	150,6	0
PLA/PBAT (70/30)	**56,0**	**107,0**	**143,5**	**150,8**	**0**
PLA/PBAT/ JONCRYL 0,5	57,4	117,5	146,4	-	0
PLA/PBAT /OPOSS 0,5	55,5	111,1	144,2	151,1	0
PLA/PBAT /MoEpPOSS 0,5	53,5	112,5	144,5	150,7	0
PLA/PBAT /TriEpPOSS 0,5	55,3	111,6	144,3	150,8	0,3
PLA/PBAT /MuEpPOSS 0,5	52,8	109,3	144,3	151,1	0
PLA/PBAT (50/50)	**54,3**	**109,7**	**144,3**	**151,0**	**0**
PLA/PBAT/ JONCRYL 0,5	56,1	114,1	145,8	152,2	0
PLA/PBAT /OPOSS 0,5	56,3	113,7	145,6	151,8	0,2
PLA/PBAT /MoEpPOSS 0,5	56,1	108,8	143,9	151,1	0
PLA/PBAT /TriEpPOSS 0,5	56,5	116,7	147,7	152,9	0
PLA/PBAT /MuEpPOSS 0,5	55,0	116,3	146,4	152,1	0,9

Karışımların camsı geçiş sıcaklıkları incelendiğinde 80/20 PLA/PBAT sisteminde %0,5 yükleme oranında TriEpPOSS ve MuEpPOSS' un PLA' nın camsı geçiş sıcaklığında azalmaya neden olduğu gözlenmektedir. Yükleme oranı %3'e çıkarıldığında ise JONCRYL ve POSS' lar PLA' nın T_g' sinde nispi düşüşlere neden olmuşlardır. 70/30 sisteminde %0,5 oranında OPOSS ve TriEpPOSS T_g' de nispi azalmaya neden olur iken MoEpPOSS ve MuEpPOSS T_g' yi belirgin bir biçimde düşürmüştür. %3 yükleme oranında ise TriEpPOSS ve MuEpPOSS' un T_g' de azalmaya neden olduğu görülmektedir. 50/50 sisteminde ise T_g' de genellikle artışlar gözlenmiştir. Camsı geçiş sıcaklığındaki azalmalar diğer sonuçlar da göz önünde bulundurularak POSS varlığında fazlar arası uyumluluğun arttığının bir göstergesi

olarak yorumlanabilir (Kaynak ve diğ., 2014; Doğan ve diğ., 2014). Camsı geçiş sıcaklığındaki artışlar ise POSS varlığında polimer zincirlerinin hareket kabiliyetinin azalması ile açıklanabilir (Mohanty ve Nayak, 2009).

Tablo 4.23. %3 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri içeren PLA/PBAT karışımlarının DSC analiz sonuçları

Karışımlar	T_{gPLA} (°C)	T_{ccPLA} (°C)	T_{mPLA} (°C)		X_c (%)
			T_{m1}	T_{m2}	
PLA/PBAT (80/20)	**57,1**	**107,4**	**143,8**	**151,3**	**0**
PLA/PBAT/ JONCRYL 3	56,4	-	147,7	-	-
PLA/PBAT /OPOSS 3	56,0	106,3	144,5	151,8	0
PLA/PBAT /MoEpPOSS 3	56,8	110,5	144,0	150,7	0
PLA/PBAT /TriEpPOSS 3	56,0	108,1	145,4	151,6	0
PLA/PBAT /MuEpPOSS 3	56,6	110,3	146,2	152,8	0
PLA/PBAT (70/30)	**56,0**	**107,0**	**143,5**	**150,8**	**0**
PLA/PBAT/ JONCRYL 3	56,9	-	148,7	-	-
PLA/PBAT /OPOSS 3	55,5	109,0	144,4	151,4	0
PLA/PBAT /MoEpPOSS 3	56,1	111,9	145,0	151,7	0
PLA/PBAT /TriEpPOSS 3	52,8	113,1	144,7	150,9	0
PLA/PBAT /MuEpPOSS 3	53,5	110,7	145,3	152	0
PLA/PBAT (50/50)	**54,3**	**109,7**	**144,3**	**151,0**	**0**
PLA/PBAT/ JONCRYL 3	56,6	-	148,5	-	-
PLA/PBAT /OPOSS 3	57,3	110,9	145,1	151,7	0
PLA/PBAT /MoEpPOSS 3	57,6	111,7	144,1	150,6	0,6
PLA/PBAT /TriEpPOSS 3	53,9	110,8	143,7	150,5	0
PLA/PBAT /MuEpPOSS 3	54,8	113,3	145,5	151,9	0

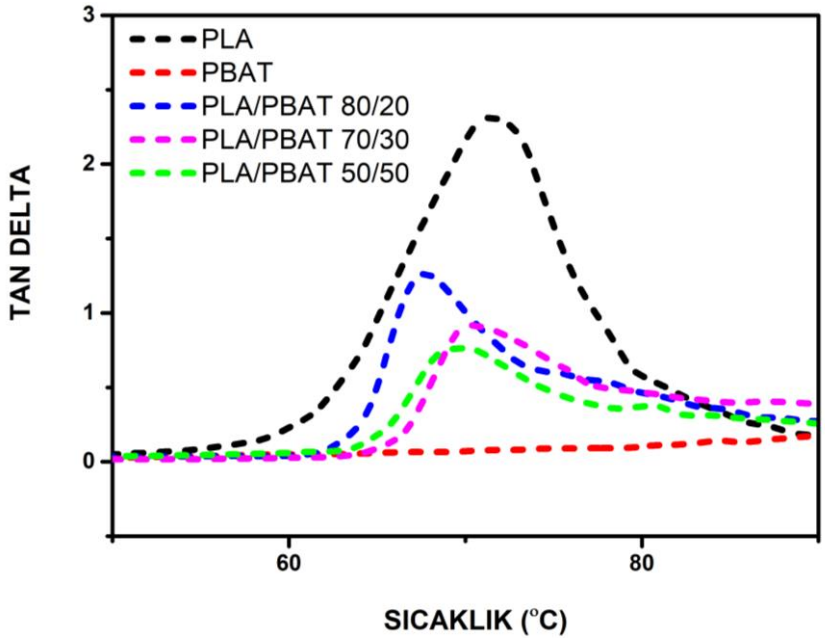
Karışımlarda meydana gelen diğer önemli değişiklik ise PLA'nın soğuk kristallenme sıcaklığındadır (T_{cc}). Saf PLA' nın soğuk kristallenme sıcaklığı 119,9°C iken gerek PBAT gerekse de POSS ilavesi ile bu sıcaklık değeri önemli düşüşler göstermektedir. Öyle ki bazı karışımlarda T_{cc} değerindeki düşüş 13-14°C'lere varmaktadır. Oluşan bu durum PLA' nın heterojen ortamda kristalizsyonuna, bir diğer ifade ile çekirdeklenme etkileri ile açıklanabilir. Heterojen kristallenme ile kristallenme için gerekli enerji bariyeri azalmakta ve kristalizasyon daha düşük sıcaklıklarda başlamaktadır tanımlanmaktadır (Kodal ve diğ., 2017). 50/50/0,5 PLA/PBAT/POSS sisteminin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği tez kapsamında çalışılmıştır ve ilerleyen kısımlarında sunulmuştur.

Erime noktaları incelendiğinde PLA' ya kıyasla gözlenen en belirgin değişim iki tepeli erime davranışıdır. PLA/PBAT/POSS karışımlarının tümü iki tepeli erime davranışı sergilemektedir. Erime noktasında meydana gelen iki tepeli erime davranışı polimorfik kristallenme ile ilişkilidir (Tanaka, 2008). Dolayısıyla PLA zincirlerinin, farklı kristal yapıları oluşturduğu kanaatine varılabilmektedir. %-kristalinite (%X_c) değerlerine

bakıldığında ise kullanılan PLA 'nın kimyasal yapısına bağlı olarak proses koşullarında kristallenmesinin mümkün olmadığı, sadece DSC deneyi sırasında soğuk kristallenme sergilediği, bu sebeple de %-kristalinite değerinin genellikle sıfır veya sıfıra yakın olduğu görülmüştür.

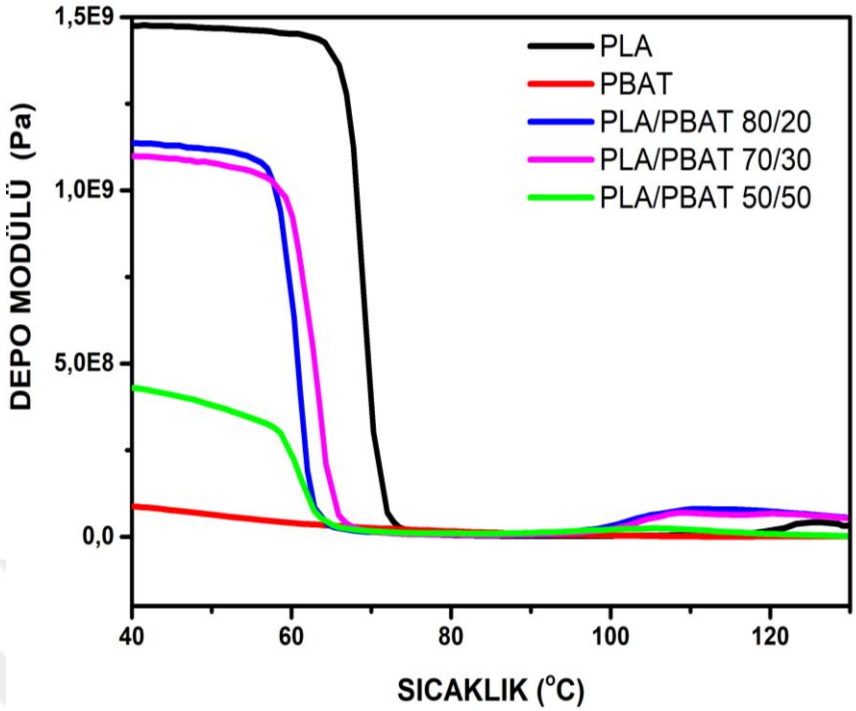
4.3.11. Dinamik mekanik analiz (DMA) sonuçları

PLA, PBAT, PLA/PBAT karışımlarının termo-mekanik özellikleri dinamik mekanik analiz (DMA) testleriyle belirlenmiştir ve sıcaklığa bağlı olarak kayıp faktör (tan δ) ve depo modülü değişimleri Şekil 4.123-4.124' de gösterilmektedir.



Şekil 4.123. Saf PLA, PBAT ve PLA/PBAT karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişimler

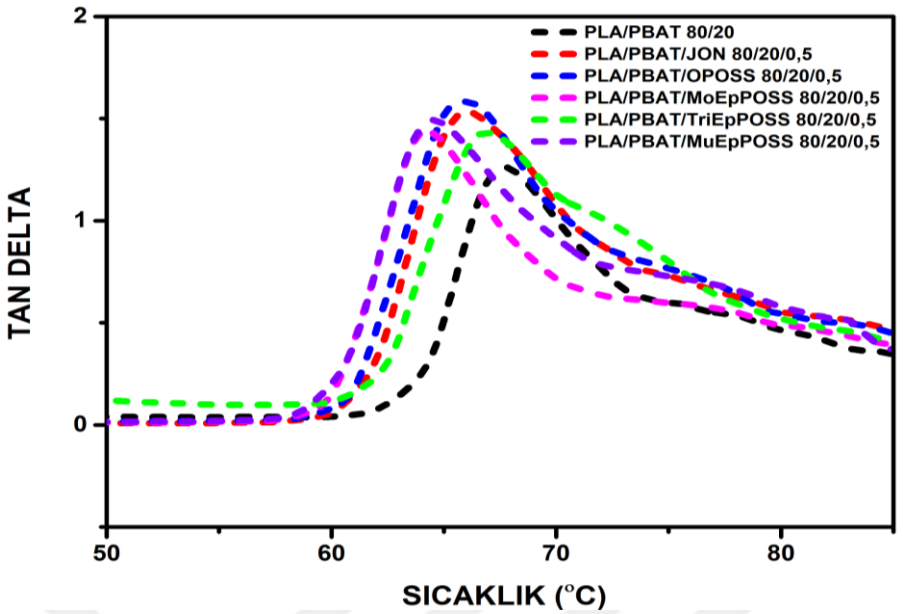
DMA analizi sonucu elde edilen tan-delta eğrilerinin pikleri, amorf bölgelerdeki moleküllerin zincir hareketlerinden kaynaklı olarak, malzemelerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) hakkında bilgi verdiği Bölüm 4.2.10' da bahsedilmektedir. Şekil 4.123' de gözlenen pikler karışımlardaki PLA' ya ait camsı geçiş sıcaklığını temsil etmektedir. PBAT' ye ait camsı geçiş sıcaklığı analiz yapılan sıcaklık aralığında gözlenmemiştir çünkü PBAT negatif değerlerde (~-33ºC) bir T_g' ye sahiptir. PLA/PBAT karışımlarındaki PLA bileşenine ait camsı geçiş sıcaklığı değerleri kıyaslandığında ciddi bir değişim gözlenmemiştir. PLA' ya PBAT ilavesi ile PLA' ya ait pikin genliğinde azalma mevcuttur. Gözlenen bu azalma, PLA' nın karışımdaki ağırlık fraksiyonuna bağlıdır ve bu durum PLA' nın gevşeme sıcaklığı bölgesinde PBAT' nin sönümleme kabiliyetinin zayıf olması ile ilişkilendirilebilir (Doğan ve diğ., 2014).



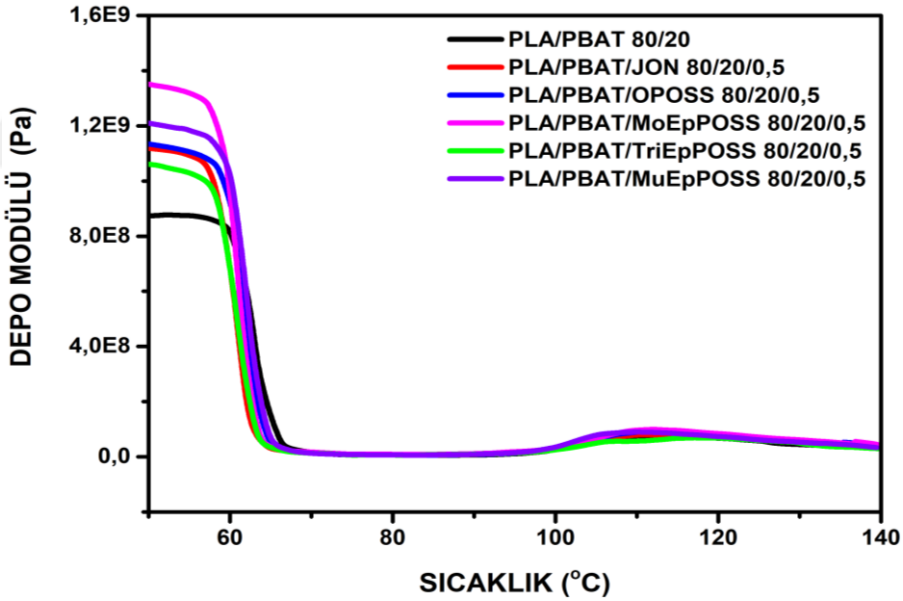
Şekil 4.124. Saf PLA, PBAT ve PLA/PBAT karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişimler

Şekil 4.124' de saf PLA, saf PBAT ve PLA/PBAT karışımlarının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak depo modülü değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir. Saf PLA camsı bölgede yüksek elastik modül değerlerine sahipken T_g değerini takiben depo modülü değeri değeri düşmektedir. Kauçuğumsu platoda 110-130°C aralığında depo modülündeki gözlenen artış PLA' nın soğuk kristallenme davranışından kaynaklanmaktadır (Doğan ve diğ., 2014, Feng ve Ye, 2011). İncelenen sıcaklık aralığında saf PBAT en düşük değerlere sahiptir ve depo modülü sabit olacak şekilde bir eğilim sergilemiştir. Karışımların depo modülleri PLA ile PBAT arasında yer almaktadır. PLA' ya PBAT ilavesi ile camsı bölgedeki depo modülü PBAT kompozisyonuna bağlı olarak düşüş sergilemektedir. Bu düşüş PBAT' nin enerji depolama kabiliyetinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

80/20 oranında PLA/PBAT karışımının, kütlece %0,5 oranında JONCRYL ve farklı POSS türlerinin ilavesi ile elde edilmiş PLA/PBAT karışımlarının sıcaklığa bağlı olarak kayıp faktör tan delta ve depo modülü değişimleri Şekil 4.125-4.126' de gösterilmektedir.



Şekil 4.125. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 80/20/0,5 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler



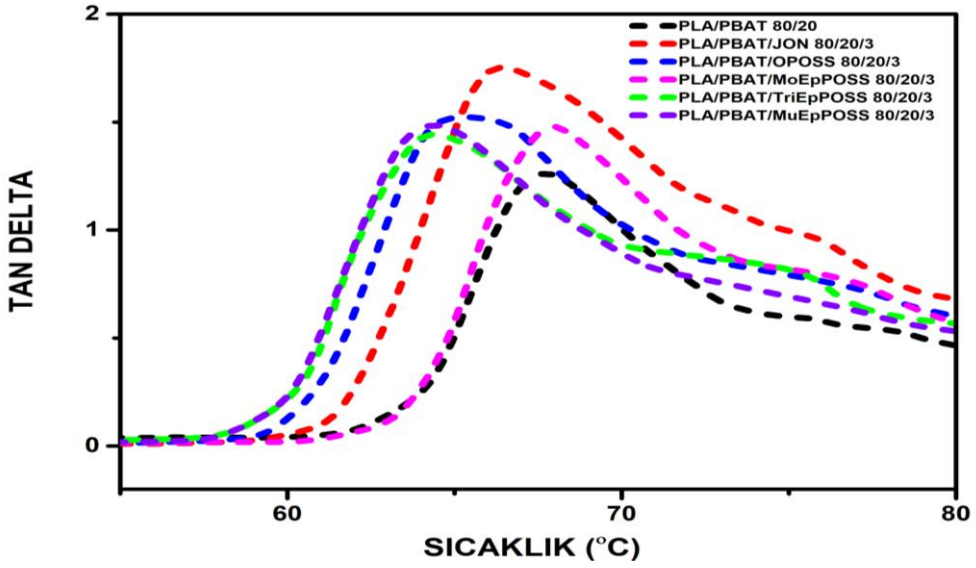
Şekil 4.126. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 80/20/0,5 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler

Şekil 4.125' de gösterilen kayıp faktör-sıcaklık grafiğine göre, PLA/PBAT karışımına ilave edilen tüm uyumlaştırıcı türleri karışımdaki PLA fazına ait camsı geçiş sıcaklığında azalmaya neden olmuştur. Uyumlaştırıcı türleri içerisinde TriEpPOSS, OPOSS ve JONCRYL varlığında T_g düşüşü yaklaşık 1-2°C iken MuEpPOSS ve MoEpPOSS varlığında T_g azalışı yaklaşık 5°C' dir. Karışımın PBAT fazının camsı

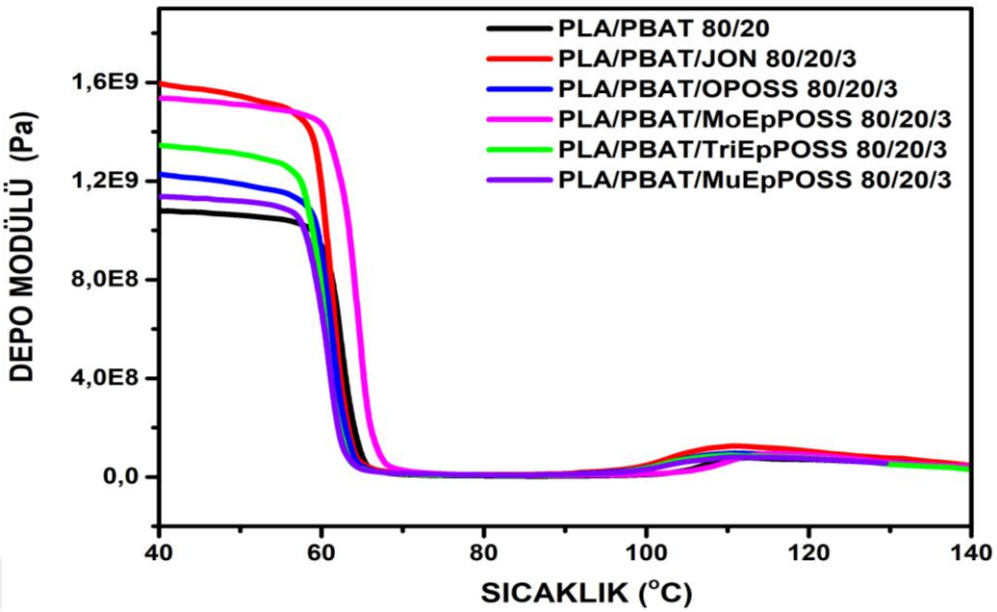
geçiş sıcaklığı ~-33 °C' dir dolayısıyla PLA fazının camsı geçiş sıcaklığı daha düşük sıcaklığa kaymaktadır. PLA fazının T_g' sinin düşük sıcaklığa kayması uyumlaştırıcı varlığında PLA ile PBAT arasında meydana gelen etkileşimlerin, bir başka deyişle PLA ile PBAT' nin uyumlaştığının göstergesidir (Kumar ve diğ., 2010). Ayrıca uyumlaştırıcı içeren karışımlara ait pikler PLA/PBAT karışımına göre daha yüksek ve daha geniş karakterdedir. Bu durum karışımların farklı zincir yapılarına sahip olmasından dolayı daha geniş sıcaklık aralığında gevşediğinin göstergesidir (Doğan ve diğ.,2014).

Tüm karışımlara ait depo modülünün sıcaklığa bağlı değişimleri Şekil 4.126' de gösterilmiştir. Polimer zincirlerinin birbirlerine en yakın bulunduğu camsı bölgede uyumlaştırıcı içeren karışımların depo modülü değerlerinin PLA/PBAT karışımından daha yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek modül değeri MoEpPOSS ve MuEpPOSS içeren karışımlara aittir. Camsı bölgede depo modülünün daha yüksek değerlere sahip olmasının nedeni uyumlaştırıcı ilavesi ile ara yüzey yapışmasının gelişmesi ile ilişkilidir. Uyumlaştırıcının varlığı ara yüzeyin kalınlığını arttırmakta ve bileşenler arasında stress aktarımını kolaylaştırmaktadır. Bu sebeple de depo modülünde artış meydana gelmektedir (Komalan ve diğ.,2007). Kauçuğumsu plato bölgesinde karışımların depo modülü değerleri arasında belirgin farklılıklar oluşmamıştır.

Şekil 4.127-4.128'de 80/20 PLA/PBAT karışımının termo-mekanik özelliklerine %3 oranında JONCRYL ve farklı POSS türlerinin etkisi görülmektedir.



Şekil 4.127. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 80/20/3 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler



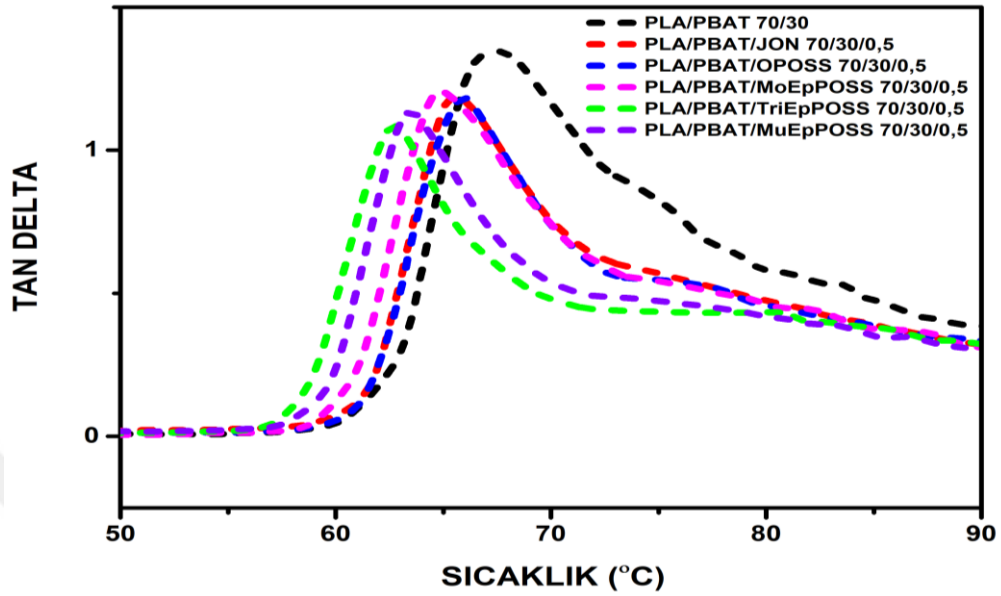
Şekil 4.128. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 80/20/3 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler

Kayıp faktör-sıcaklık grafiğine göre, MoEpPOSS PLA' ya ait camsı geçiş sıcaklığının değişimine net bir etki yapmamış olup diğer uyumlaştırıcı türleri T_g' de azalmaya neden olmuştur. JONCRYL T_g' yi yaklaşık 1-2°C azaltırken diğer uyumlaştırıcı türleri 4-5°C azaltmaktadır. POSSların uyumlaştırıcı etkisi 80/20 oranındaki PLA/PBAT karışımında %3 ilavesi ile de görülmektedir. Ayrıca, pik yüksekliklerinin ve genişliklerinin uyumlaştırıcı içermeyen karışıma göre farklılık göstermesi farklı karakterdeki zincir yapılarının oluştuğunun bir göstergesi olarak karşımıza çıkmaktadır.

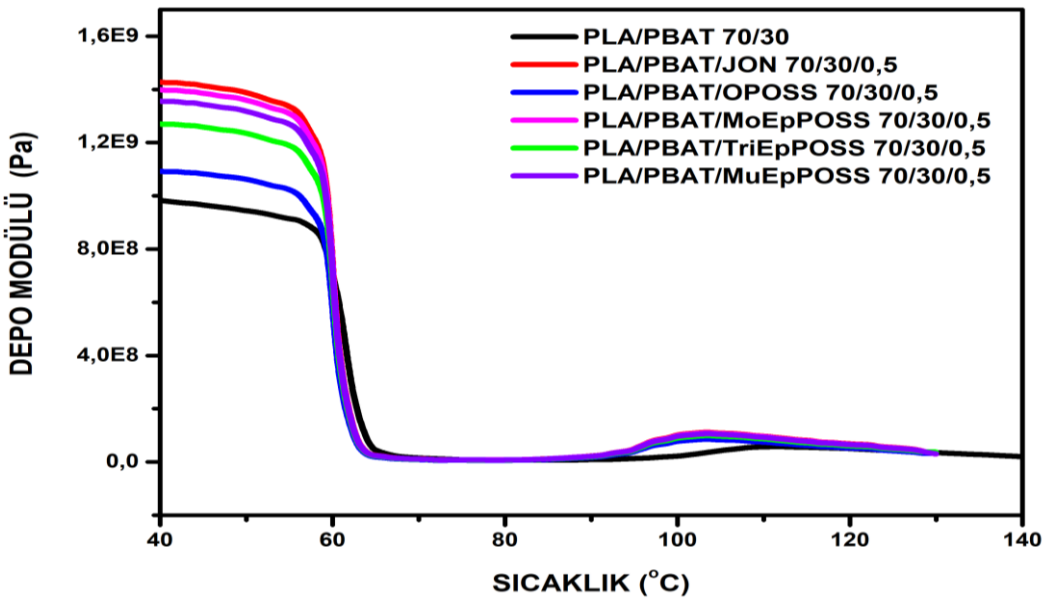
Karışımlara ait depo modülü-sıcaklık grafiği incelenecek olursa camsı bölgede uyumlaştırıcı içeren karışımların depo modülü değerlerinin PLA/PBAT karışımına göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Uyumlaştırıcı ilavesi ile karışımın yük ve sıcaklık etkisi altında pekliklerinin arttığı söylenebilir ve uyumlaştırıcı varlığında ara yüzey yapışmasının iyileştiği sonucuna varılabilir (Komalan ve diğ., 2007). Kauçuğumsu plato bölgesinde karışımların depo modülü değerleri arasında belirgin farklılıklar oluşmamıştır.

70/30 oranında PLA/PBAT karışımının, kütlece %0,5 oranında JONCRYL ve farklı POSS türlerinin ilavesi ile elde edilmiş PLA/PBAT karışımlarının sıcaklığa bağlı olarak

kayıp faktör tan delta ve depo modülü değişimleri Şekil 4.129-4.130'da gösterilmektedir.



Şekil 4.129. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 70/30/0,5 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler



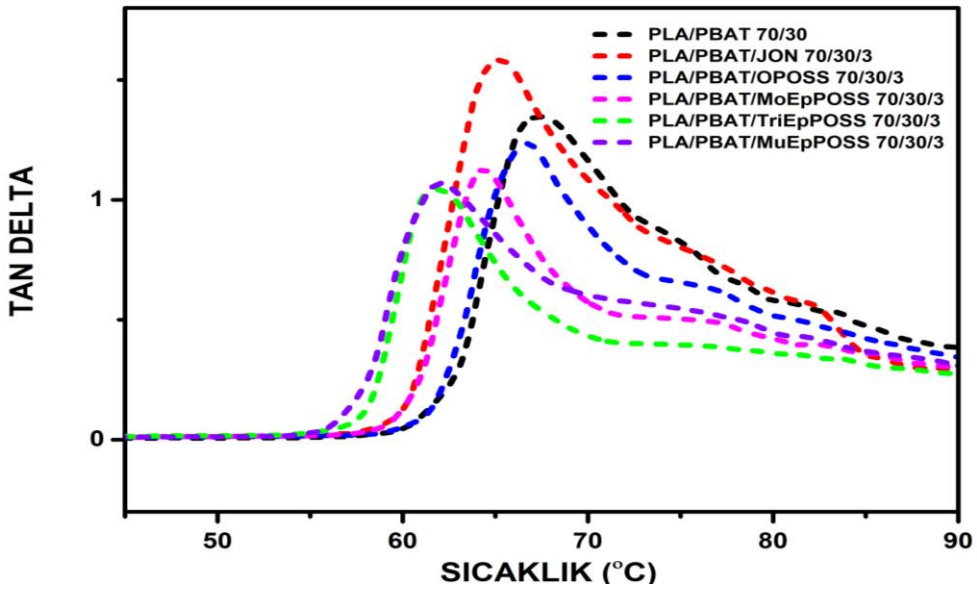
Şekil 4.130. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 70/30/0,5 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler

Şekil 4.129'daki kayıp faktör-sıcaklık grafiğine göre, PLA/PBAT' ye uyumlaştırıcı ilavesi ile camsı geçiş sıcaklığında uyumlaştırıcı türünden bağımsız bir şekilde azalma gözlenmektedir. T_g' deki bu azalma OPOSS, MoEpPOSS ve JONCRYL için yaklaşık 2-3ºC iken MuEpPOSS ve TriEpPOSS için 5-6ºC' dir. Dolguların ilavesi ile gözlenen

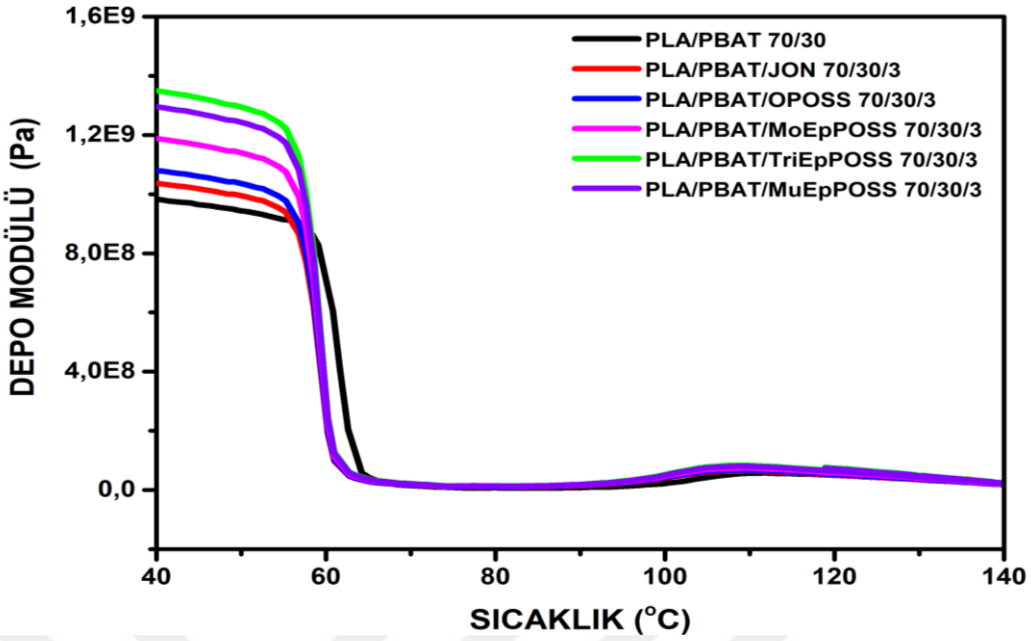
bu azalma ara yüzey etkileşimlerinin artarak PLA ile PBAT arasında gerçekleşen uyumlaşmanın bir sonucu olarak oluşmaktadır. Şekil 4.130' daki karışımların depo modülü-sıcaklık grafikleri incelenecek olursa uyumlaştırıcı içeren karışımların camsı bölgedeki depo modülü değerleri PLA/PBAT karışımına göre daha yüksek değerlerdedir. Buradan hareketle, uyumlaştırıcı ilavesi PLA/PBAT karışımının camsı bölgede pekliğini arttırmaktadır. Aynı zamanda uyumlaştırıcının varlığının ara yüzey yapışmasını geliştirdiği sonucuna varılabilir ve bu durum kayıp faktör grafiğindeki sonuçları destekler niteliktedir (Komalan ve diğ.,2007) Kauçuğumsu plato bölgesinde karışımların depo modülü değerleri arasında belirgin farklılıklar oluşmamıştır.

Şekil 4.131-4.132' de 70/30 PLA/PBAT karışımının termo-mekanik özelliklerine %3 oranında JONCRYL ve farklı POSS türlerinin etkisi görülmektedir.

%0,5 yükleme oranında olduğu gibi ilave edilen uyumlaştırıcılar tan delta – sıcaklık grafiğine göre (bkz.Şekil 4.131) T_g' de azalmaya neden olmuştur. En belirgin azalışlar MuEpPOSS ve TriEpPOSS varlığında gerçekleşmiştir. Buradan hareketle,70/30/3 kompozisyonu için de ilave edilen parçacıkların PLA ile PBAT' nin uyumlaşmasına olumlu katkı sağladığı sonucuna varılabilir. Aynı zamanda uyumlaştırıcı içeren karışımların depo modüllerinin değerleri camsı bölgedeki PLA/PBAT karışımına oranla daha yüksek değerlerdedir (bkz. Şekil 4.132). Bu durum uyumlaştırıcı varlığının ara yüzey yapışmasını iyileştirdiği şeklinde yorumlanabilir. Kauçuğumsu plato bölgesinde karışımlar aynı eğilimleri sergilemiştir ve değerler birbirine yakındır.

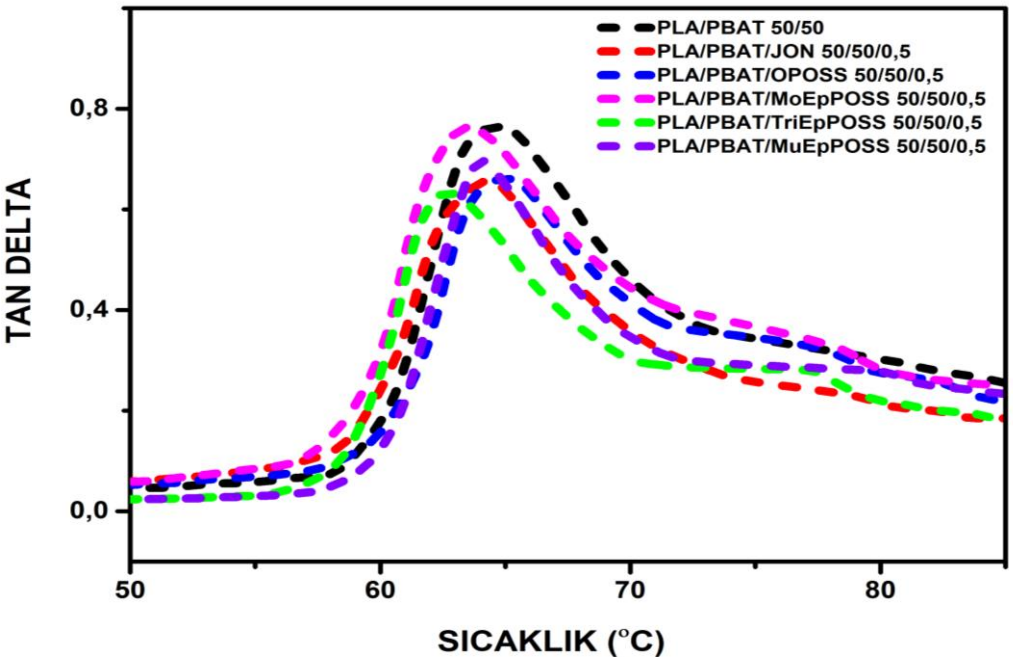


Şekil 4.131. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 70/30/3 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler

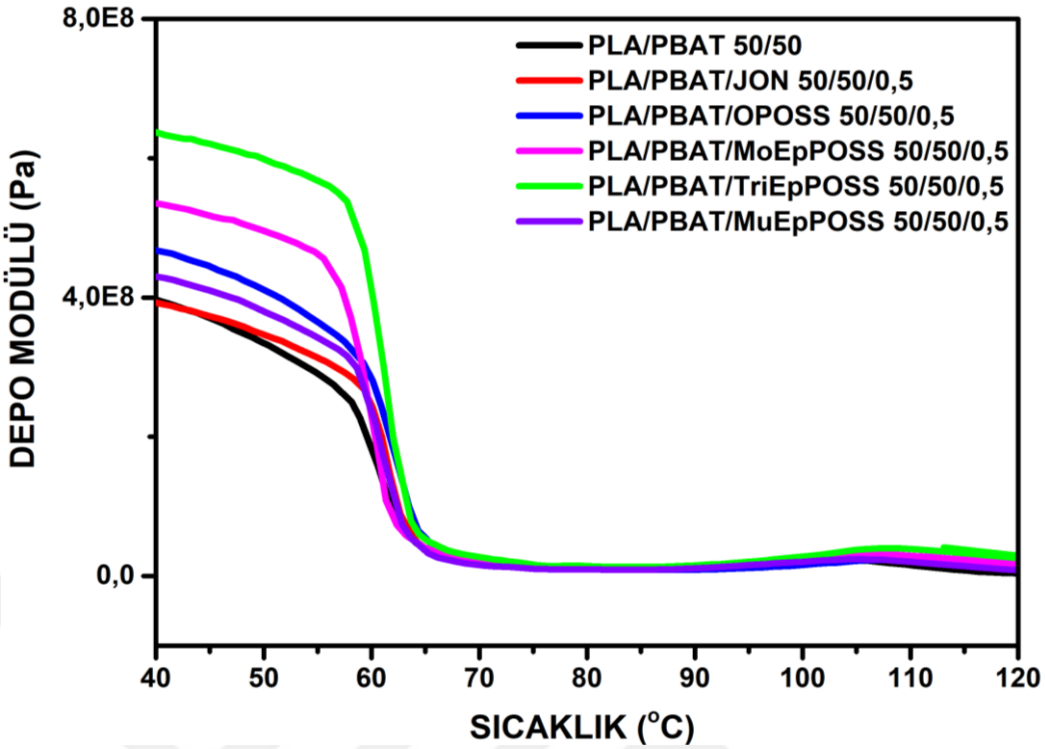


Şekil 4.132. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 70/30/3 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler

50/50 oranında hazırlanan PLA/PBAT karışımlarına %0,5 oranında farklı uyumlaştırıcı türleri ilave edilmiş ve elde edilen karışımların dinamik mekanik analizleri gerçekleştirilmiştir. Uyumlaştırıcı türünün artan sıcaklığa bağlı olarak tan delta ve depo modülüne etkileri Şekil 4.133-4.134' de gösterilmiştir.



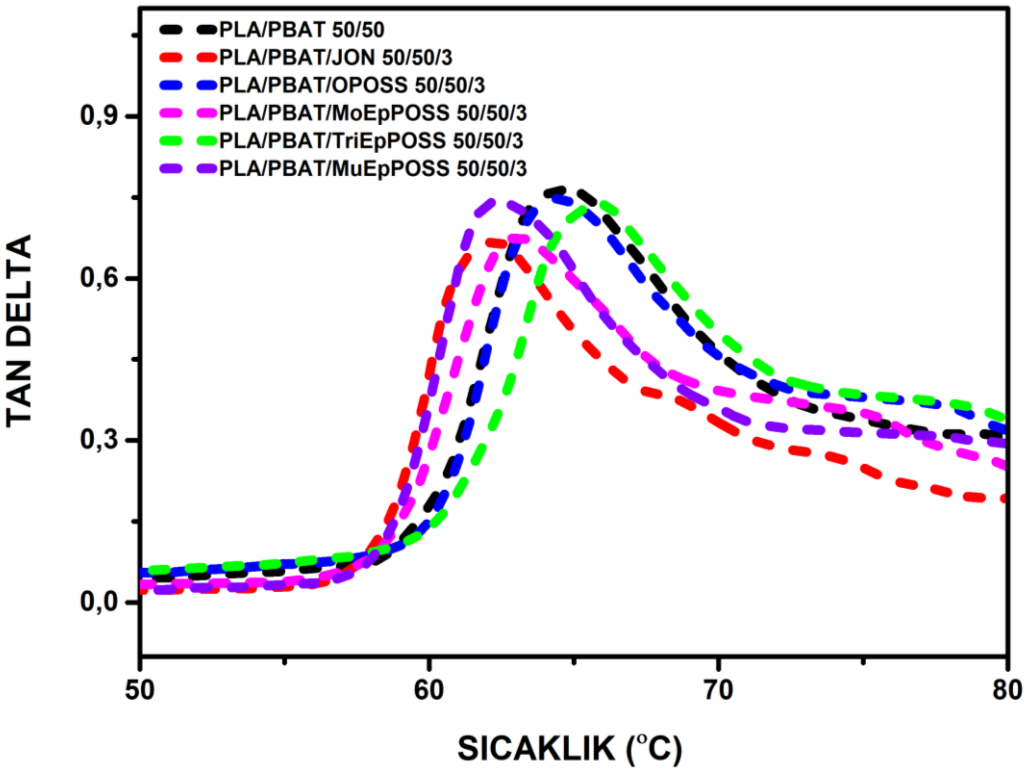
Şekil 4.133. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 50/50/0,5 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler



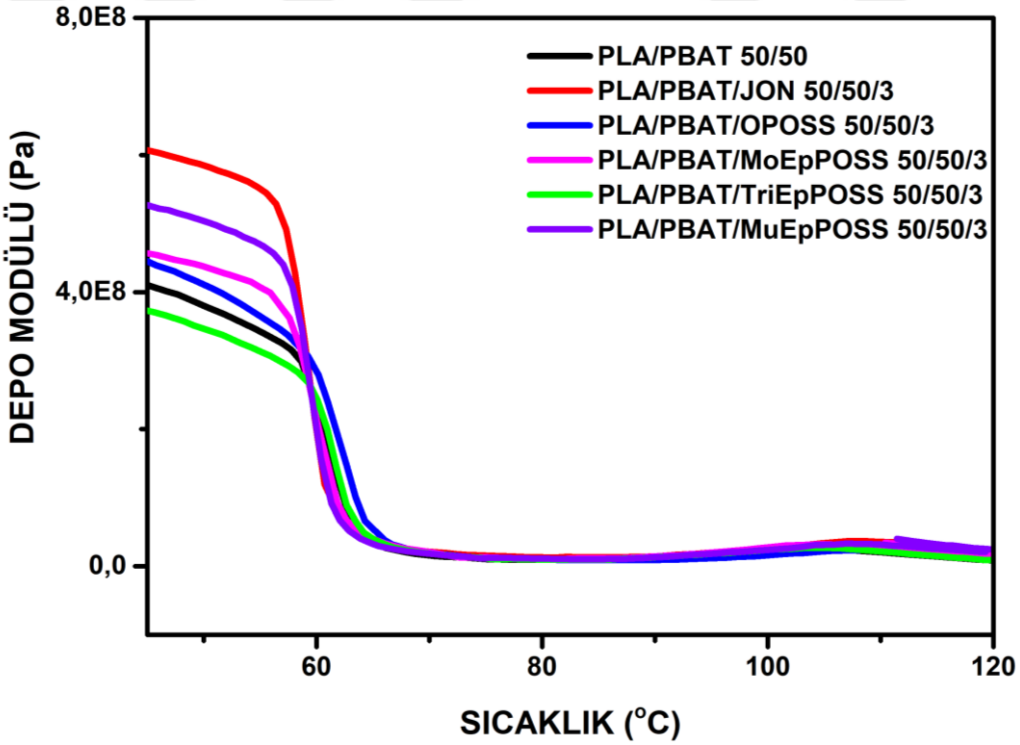
Şekil 4.134. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 50/50/0,5 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler

Tan delta-sıcaklık grafiğine göre (bkz Şekil 4.133) OPOSS T_g' de herhangi bir değişiklik yaratmaz iken JONCRYL ve Epoksi-POSS' lar T_g' de nispeten bir azalışa neden olmuştur. Fakat gözlenen azalış 80/20 ve 70/30 sistemi kadar belirgin değildir. Dolayısı ile JONCRYL ve EpoksiPOSSların uyumlaşmaya katkısı diğer kompozisyonlar kadar etkin değildir. MoEpPOSS haricindeki uyumlaştırıcılarının varlığında pik yüksekliklerinin azaldığı görülmektedir. Buna bağlı olarak, ilave edilen uyumlaştırıcılar ile hazırlanan karışımların sönümleme kabiliyetinin azaldığının görülmektedir. Depo modülü– sıcaklık grafiği (bkz. Şekil 4.134) ise camsı bölgede uyumlaştırıcı ilavesinin pekliklerde artış olduğunu göstermektedir. Camsı bölgedeki depo modülündeki artışlar ve T_g' deki azalışlar %0,5 oranında ara faz yapışmasının kısmen iyileştiğinin bir göstergesidir. Kauçuğumsu plato bölgesinde diğer karışımlarda olduğu gibi net bir değişim gözlenmemiştir.

Şekil 4.135-4.136' da 50/50 PLA/PBAT karışımının termo-mekanik özelliklerine %3 oranında JONCRYL ve farklı POSS türlerinin etkisi görülmektedir.



Şekil 4.135. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 50/50/3 karışımlarının Tan delta değerlerinde meydana gelen değişiklikler



Şekil 4.136. PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS 50/50/3 karışımlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler

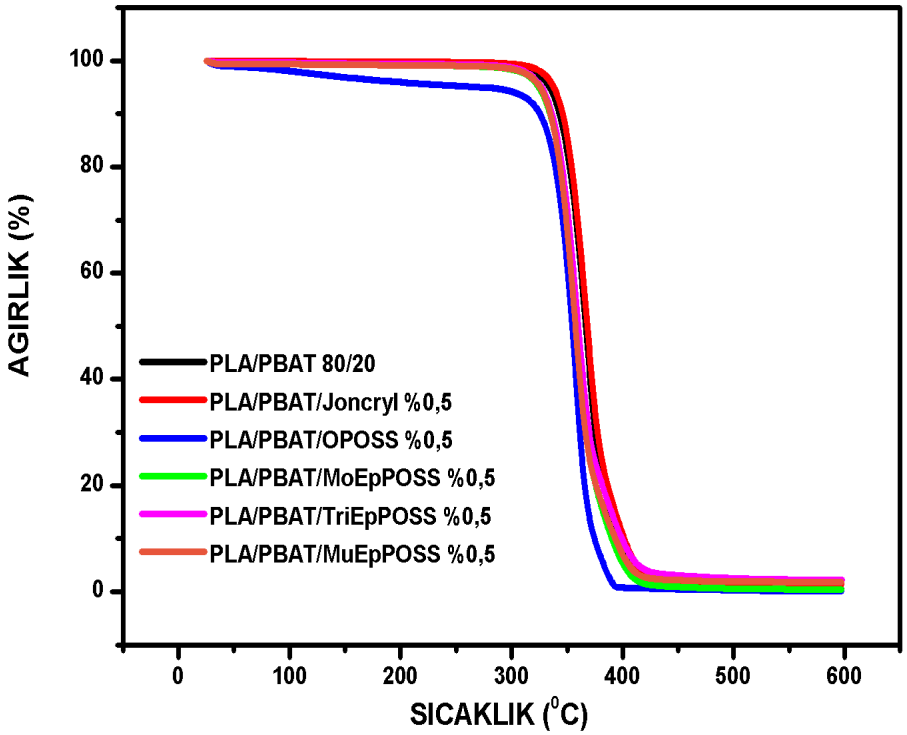
Uyumlaştırıcı yükleme oranı %3' e çıkarıldığında ise (bkz. Şekil 4.135) JONCRYL, MuEpPOSS ve MoEpPOSS'lu karışımların T_g değerlerinin daha düşük sıcaklıklara kayması belirgin hale gelmiştir. Bu durumda bu %3 oranında bu katkıların PLA ile PBAT arasındaki uyumlaştırıcı etkisi daha net görülmektedir. Aynı uyumlaştırıcıların depo modülü grafiğindeki camsı bölgedeki durumu değerlendirildiğinde ise, PLA/PBAT' ye göre daha yüksek değerlere sahip olduğunu göstermektedir (bkz Şekil 4.136). Bu durum üç uyumlaştırıcı türünün ara yüzey yapışmasını geliştirerek uyumlaştırmaya olumlu katkı sağladığını göstermektedir ve T_g düşüşlerini desteklemektedir. Miktar olarak %0,5 uyumlaştırıcı ilavesi 50/50 PLA/PBAT sistemi için ara yüzey doygunluğu için yeterli olmamasından uyumlaştırmaya pozitif bir katkı sağlamamış olabilir. OPOSS T_g' de bir değişikliğe neden olmazken, PLA/PBAT' nin pekliğinde hafif bir artışa neden olmuştur. TriEpPOSS' un ilavesi ile PLA/PBAT sisteminde T_g' de hafif bir artışa neden olmuştur. TriEpPOSS %3 ilavesi ile polimer zincirlerinin hareket kabiliyeti kısıtlanmaktadır. Kauçuğumsu plato bölgesinde karışımların depo modülü değerleri arasında belirgin farklılıklar oluşmamıştır.

DSC ile DMA analizlerinde belirlenen camsı geçiş sıcaklıklarında farklılıklar gözlenmektedir. Oluşan bu farklılıklar DMA' daki frekans faktöründen dolayı oluşmaktadır (Perkin Elmer, 2013)

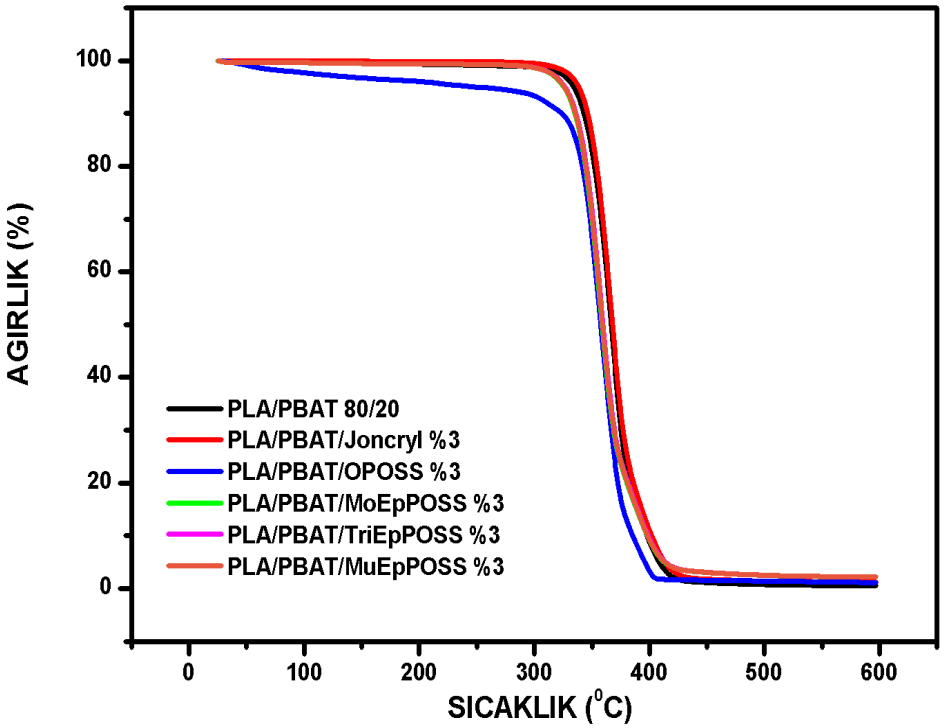
Genel olarak, ilave edilen uyumlaştırıcı türleri (i) PLA fazına ait camsı geçiş sıcaklıklarını azaltarak daha düşük sıcaklık bölgesine kaydırmıştır (ii) depo modülü sonuçlarına bağlı olarak arafaz yapışmasını geliştirmiştir (iii) farklı yapılarda polimer zincirlerinin oluşmasını sağlamıştır.

4.3.12. Termal gravimetri analizi (TGA) sonuçları

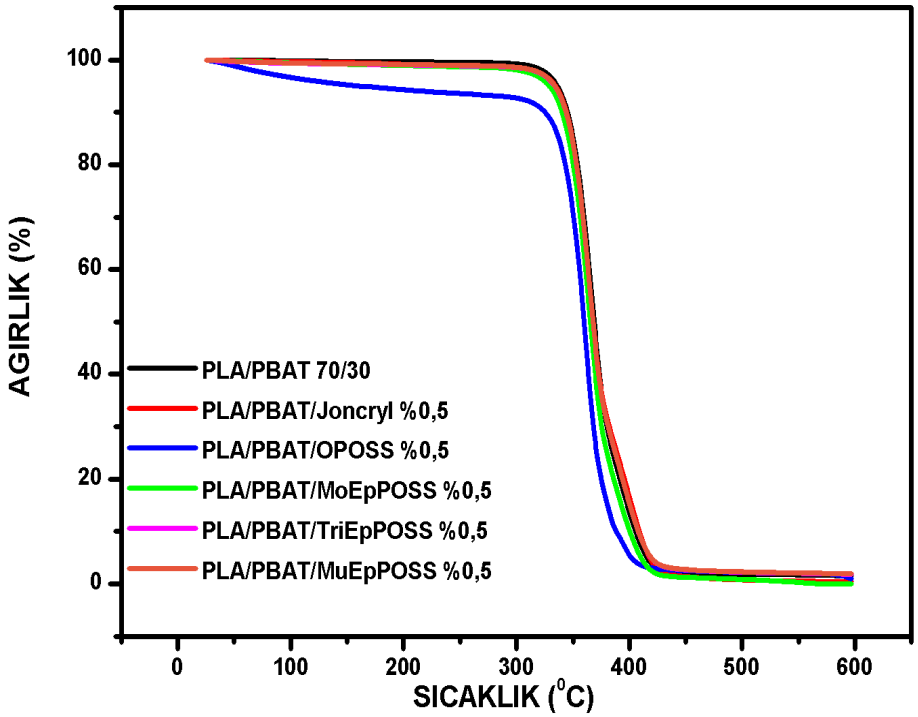
JONCRYL ve POSS türlerinin PLA/PBAT karışımlarının ısıl kararlıklarına etkileri Şekil 4.137-4.142' de gösterilmektedir. Şekil 4.137-4.142' ye göre PLA/PBAT karışımına ilave edilen POSS türleri karışıma ait TGA eğrisini düşük sıcaklık bölgesine kaydırmıştır ve bu etki OPOSS' ta daha belirgindir. Karışıma JONCRYL ilavesi ise genellikle TGA eğrisini nispeten daha yüksek sıcaklık bölgesine kaydırmıştır.



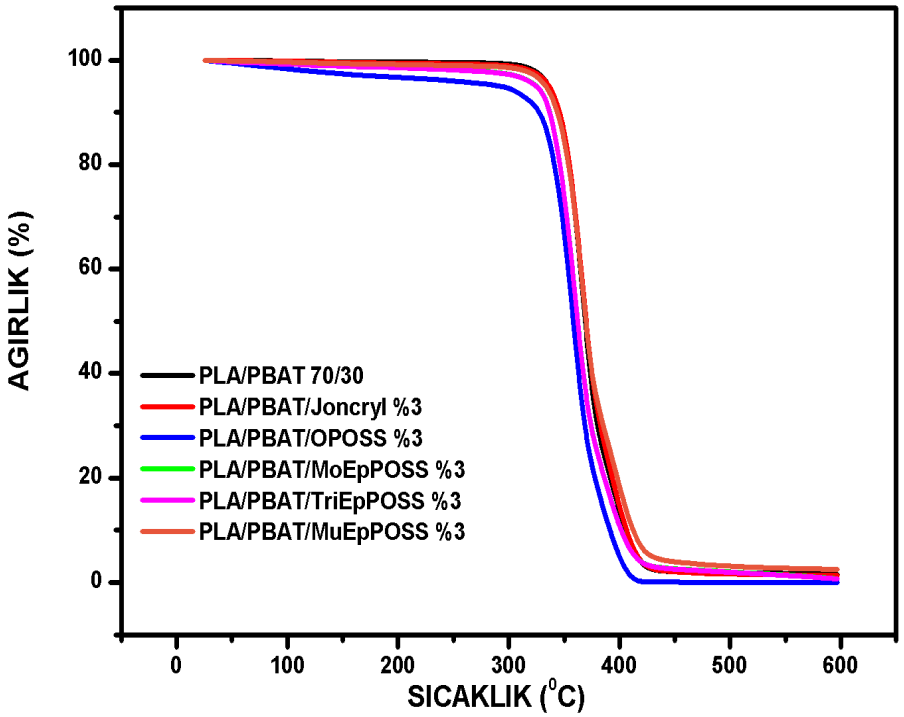
Şekil 4.137. %0,5 oranında POSS veya JONCRYL eklenmiş 80/20 PLA/PBAT karışımlarının TGA eğrileri



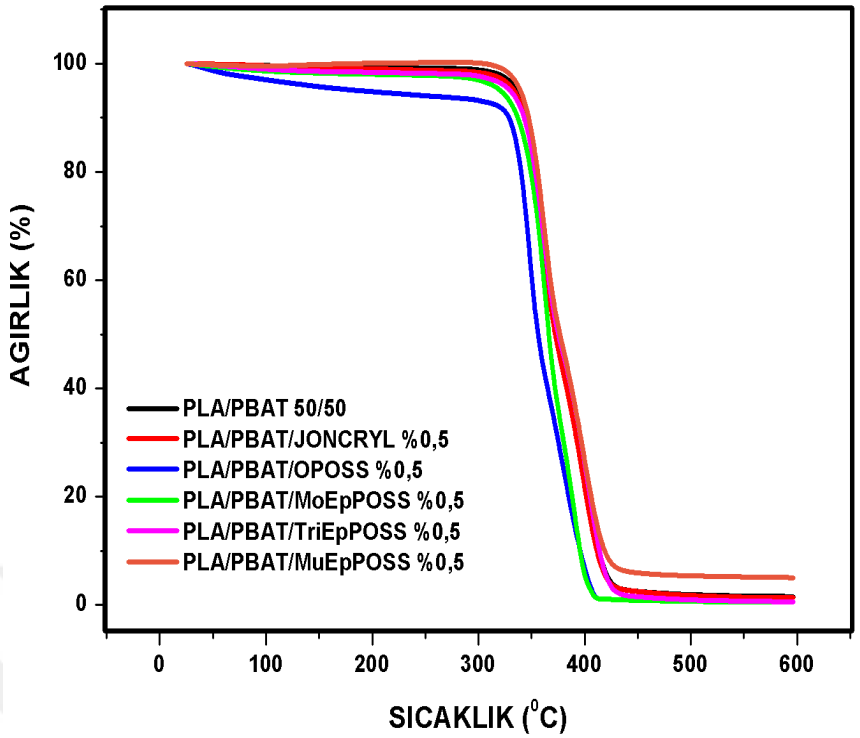
Şekil 4.138.%3 oranında POSS veya JONCRYL eklenmiş 80/20 PLA/PBAT karışımlarının TGA eğrileri



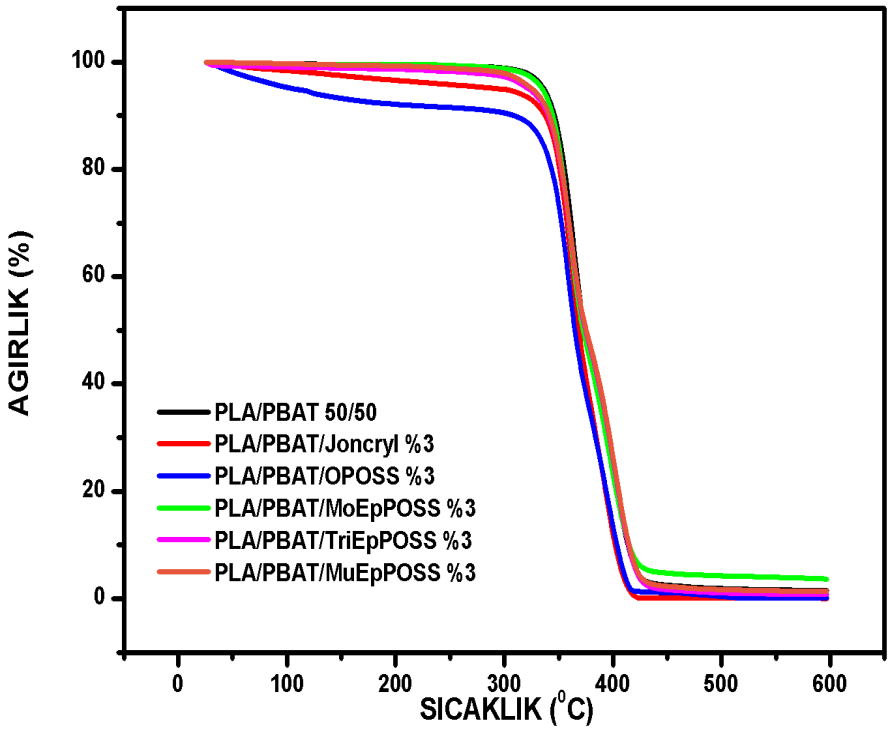
Şekil 4.139. %0,5 oranında POSS veya JONCRYL eklenmiş 70/30 PLA/PBAT karışımlarının TGA eğrileri



Şekil 4.140. %3 oranında POSS veya JONCRYL eklenmiş 70/30 PLA/PBAT karışımlarının TGA eğrileri



Şekil 4.141. %0,5 oranında POSS veya JONCRYL eklenmiş 50/50 PLA/PBAT karışımlarının TGA eğrileri



Şekil. 4.142. %3 oranında POSS veya JONCRYL eklenmiş 50/50 PLA/PBAT karışımlarının TGA eğrileri

Elde edilen eğrilere bağlı olarak numunelerin kütlece %10' unun, %90' ının bozunduğu sıcaklıklar ve numunelerin maksimum bozunma sıcaklıkları sayısal olarak belirlenmiş olup değerler Tablo 4.24-4.26' da belirtilmiştir.

Tablo 4.24. Saf PLA, saf PBAT, JONCRYL ve POSS' ların TGA sonuçları

Karışımlar	T_{10} (°C)	T_{max} (°C)	T_{90} (°C)	Kül Miktarı (%)
Saf PLA	345,0	370,0	381,3	0,7
Saf PBAT	375,2	396,2	422,1	3,6
JONCRYL	300,6	342,8	410,8	0,8
OPOSS	359,1	416,0	430,5	42,1
MoEpPOSS	301,0	377,7	384,0	39,5
TriEpPOSS	385,2	428,8	461,5	28,1
MuEpPOSS	383,3	412,0	-	41,4

T_{10}: %10 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık
T_{max}: Maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık
T_{90}: %90 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık

Tablo 4.25. %0,5 oranında JONCRYL ve POSS içeren PLA/PBAT karışımlarının TGA sonuçları

Karışımlar	T_{10} (°C)	T_{max} (°C)	T_{90} (°C)	Kül Miktarı (%)
PLA/PBAT (%80/20)	**343,1**	**367,3**	**397,9**	**0,6**
PLA/PBAT/JONCRYL -%0,5	345,5	367,7	401,6	1,4
PLA/PBAT/OPOSS -%0,5	325,4	357,3	365,4	0,2
PLA/PBAT/MoEpPOSS -%0,5	335,3	357,7	390,4	0,5
PLA/PBAT/TriEpPOSS -%0,5	334,7	357,9	391,6	1,1
PLA/PBAT/MuEpPOSS -%0,5	334,4	358,4	393,6	1,8
PLA/PBAT (%70/30)	**345,5**	**366,8**	**405,7**	**1,6**
PLA/PBAT/JONCRYL -%0,5	344,5	374,7	408,8	0,5
PLA/PBAT/OPOSS -%0,5	325,2	361,3	387,4	0,2
PLA/PBAT/MoEpPOSS -%0,5	339,9	364,5	400,5	0,8
PLA/PBAT/TriEpPOSS -%0,5	342,1	364,6	406,4	1,8
PLA/PBAT/MuEpPOSS -%0,5	344,1	364,7	408,0	1,9
PLA/PBAT (%50/50)	**345,6**	**363,2**	**413,6**	**1,6**
PLA/PBAT/JONCRYL %0,5	344,5	369,5	411,8	1,3
PLA/PBAT/OPOSS -%0,5	327,9	347,5	395,8	0,6
PLA/PBAT/MoEpPOSS-%0,5	337,2	361,8	395,5	0,8
PLA/PBAT/TriEpPOSS -%0,5	343,2	361,3	413,9	1,1
PLA/PBAT/MuEpPOSS -%0,5	347,6	364,8	418,8	5,0

Tablo 4.26. %3 oranında JONCRYL ve POSS içeren PLA/PBAT karışımlarının TGA sonuçları

Karışımlar	T_{10} (°C)	T_{max} (°C)	T_{90} (°C)	Kül Miktarı (%)
PLA/PBAT (%80/20)	**343,1**	**367,3**	**397,9**	**0,6**
PLA/PBAT/ JONCRYL -%3	345,7	366,8	402,1	1,3
PLA/PBAT/OPOSS -%3	323,5	357,2	386,0	1,7
PLA/PBAT/MoEpPOSS -%3	333,4	357,6	395,4	1,8
PLA/PBAT/TriEpPOSS -%3	335,6	358,4	396,7	1,9
PLA/PBAT/MuEpPOSS -3%	335,8	359,1	398,8	2,2
PLA/PBAT (%70/30)	**345,5**	**366,8**	**405,7**	**1,6**
PLA/PBAT/ JONCRYL -%3	345,3	377,2	406,5	1,4
PLA/PBAT/OPOSS -%3	327,9	357,6	391,4	0,1
PLA/PBAT/MoEpPOSS -%3	337,0	359,7	401,7	0,8
PLA/PBAT/TriEpPOSS -%3	332,6	358,2	398,4	0,7
PLA/PBAT/MuEpPOSS -3%	343,9	365,8	412,3	2,6
PLA/PBAT (%50/50)	**345,6**	**363,2**	**413,6**	**1,6**
PLA/PBAT/ JONCRYL -%3	337,6	359,5	402,0	0,1
PLA/PBAT/OPOSS -%3	309,6	358,7	404,0	0,2
PLA/PBAT/MoEpPOSS -%3	344,7	366,9	415,8	3,7
PLA/PBAT/TriEpPOSS-%3	341,4	364,6	414,6	0,9
PLA/PBAT/MuEpPOSS-%3	341,6	370,2	419,7	1,5

Tablo 4.25 ve 4.26 'ya göre OPOSS' un ilavesi genellikle ısıl kararlılığı negatif yönde etkilemiştir diğer yandan JONCRYL ilavesi genellikle karışımların ısıl kararlılığını arttırmaktadır. TriEpPOSS ve MoEpPOSS ısıl kararlılığı ya etkilememiştir ya da nispeten azaltmıştır. Maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) değerlendirildiğinde 50/50 PLA/PBAT karışımın sisteminde MuEpPOSS 'un hem %0,5 hem de %3 oranında ilavesi PLA/PBAT' nin maksimum bozunma sıcaklığını arttırmaktadır. Aynı zamanda MoEpPOSS' un 50/50 PLA/PBAT karışımına %3 oranında ilavesi ile PLA/PBAT 'nin maksimum bozunma sıcaklığı artmıştır.

%90 bozunma sıcaklıkları (T_{90}) ve kül miktarları değerlendirildiğinde MuEpPOSS' un PLA/PBAT farklı kompozisyonlardaki karışımlarının T_{90} sıcaklıklarını ve kül miktarını arttırdığı gözlenmiştir. Sonuç olarak, uyumlaştırıcı türleri içerisinde MuEpPOSS' un ısıl kararlılığı arttırmada en verimli olduğu sonucuna varılabilir.

Üçlü sistemlerde PBAT oranının ısıl kararlılığa etkisi incelenecek olur ise, PBAT oranının artışı ile genellikle T_{90} değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum, üçlü sistemlerdeki PBAT oranının artışının ısıl kararlılığa pozitif etkisini göstermektedir. Yine üçlü sistemlerde ilave edilen uyumlaştırıcının yükleme oranının artışı ile

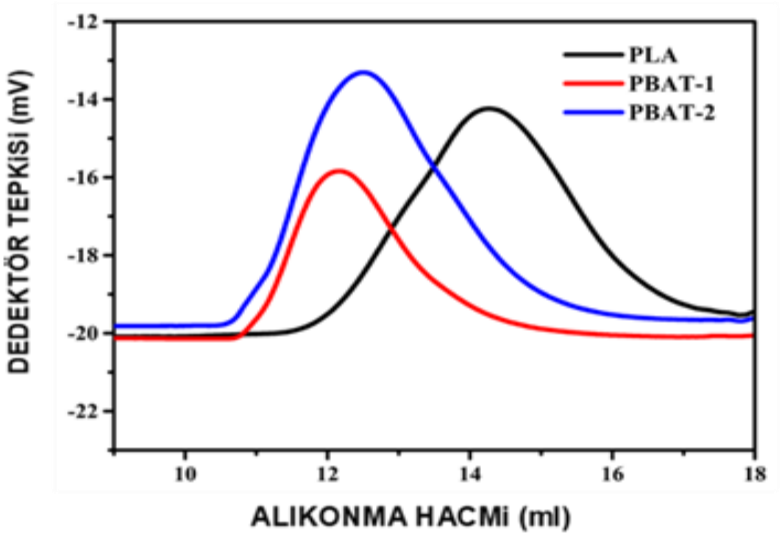
genellikle T_{90} değerlerinin arttığı görülmektedir. Buradan hareketle, yükleme oranının artışının ısıl kararlılığı pozitif yönde etkilediği görülmektedir.

4.4. PLA/PBAT-2 Karışımları

PLA/PBAT karışımlarının hazırlanması ve karakterizasyonu esnasında seçilen PBAT' nin vizkozitesinin proses koşullarında oldukça düşük olduğu gözlenmiştir ve PBAT' nin düşük molekül ağırlığına sahip olduğu öngörülmüştür. PBAT' nin molekül ağırlığını belirlemek için GPC analizi gerçekleştirilmiştir. (bkz Tablo 4.27) . PBAT' nin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının~26000 Dalton olduğu belirlenmiştir. Hazırlanan karışımlarda kullanılan PLA ise ~90000 Dalton ağırlıkça ortalama molekül ağırlığına sahiptir. Dolayısı ile iki polimer eriyiğinin viskozitesi oldukça farklıdır. Bu sonuç PBAT' nin molekül ağırlığının karışımların özelliklerini nasıl etkilediği konusunda bir soru oluşturmuştur. Buradan hareketle, daha yüksek molekül ağırlığına sahip farklı bir PBAT ile PLA/PBAT ve PLA/PBAT/Uyumlaştırıcı karışımları hazırlanmış, karakterize edilmiştir ve dolayısı ile çalışma derinleştirilmiştir. Hem mekanik özellikler hem de morfolojik analizler PLA/PBAT/Uyumlaştırıcı 70/30/0,5 sisteminin uyumlaştırmaya pozitif katkı sağladığını göstermekte idi. Bu nedenle daha yüksek molekül ağırlığındaki bir PBAT ile PLA/PBAT 70/30 ve PLA/PBAT/Uyumlaştırıcı karışımları 70/30/0,5 kompozisyolarında hazırlanmıştır. Karışımlar düşük molekül ağırlığına sahip PBAT ile elde edilen karışım koşullarında elde edilmiştir.

4.4.1. Molekül ağırlığı ölçümleri

Saf polimerlerin (PBAT, PLA) molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi yardımı ile belirlenmiş olup elde edilen kromatogramlar ve sonuçlar Şekil 4.143 ve Tablo 4.27' de verilmiştir. Çalışmanın başından beri kullanılan PBAT' nin birbirlerinden ayrılması için PBAT-1 (düşük moleküler ağırlıklı), PBAT-2 (yüksek moleküler ağırlıklı) şeklinde isimlendirme yapılmıştır. PBAT-2' nin molekül ağırlığının PLA' nın molekül ağırlığına daha yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 4.143. Polimerlere ait jel geçirgenlik kromatogramları

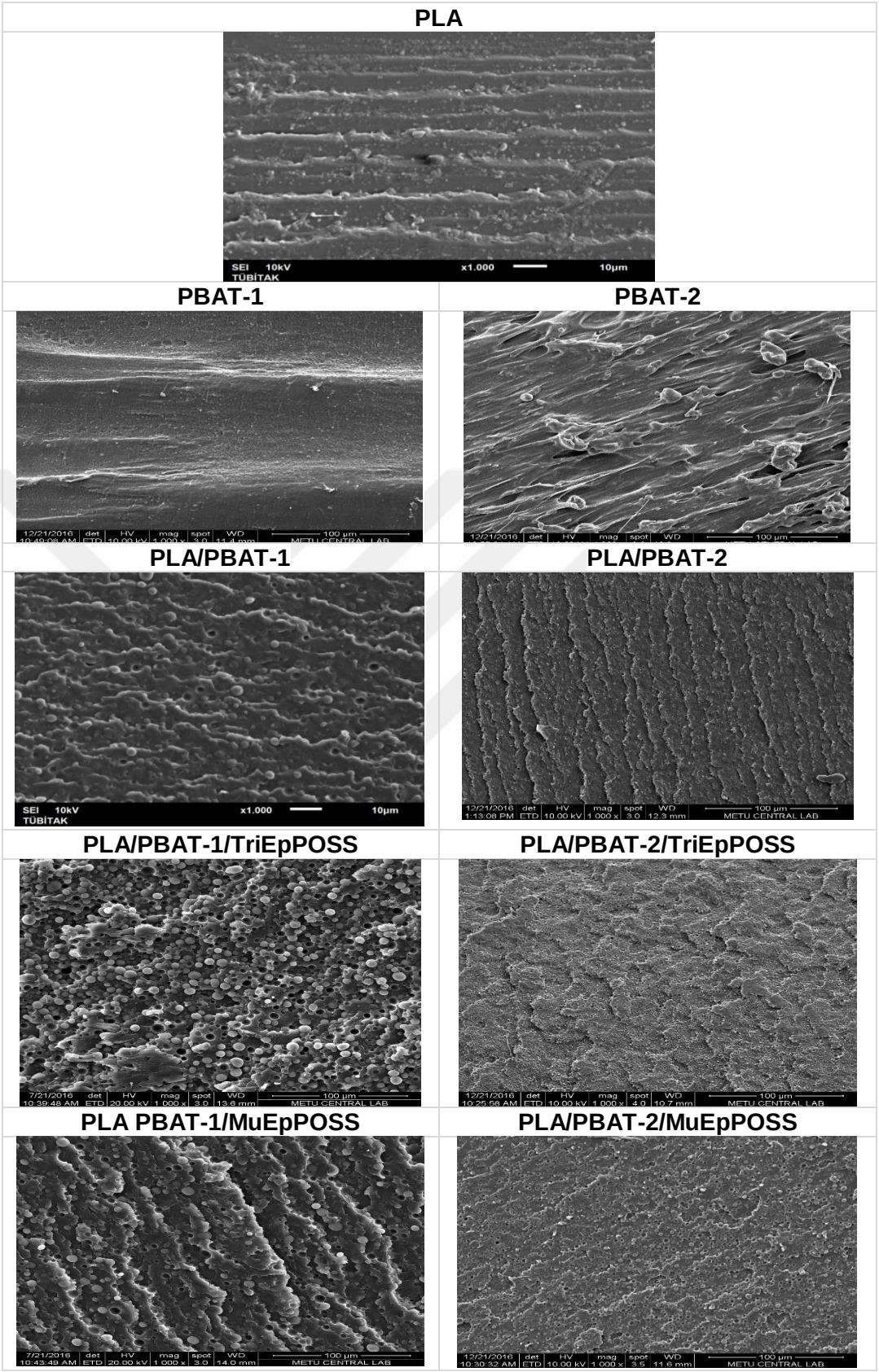
Tablo 4.27. Polimerlerin molekül ağırlığı değerleri

	PLA	PBAT-1*	PBAT-2**
Mn - (Daltons)	40000	12000	54000
Mw - (Daltons)	90000	26000	106000
PDI	2,29	2,29	1,98

* PBAT-1: Çalışmanın başlangıcından bu yana kullanılan PBAT
**PBAT-2: Çalışmanın devamında kullanılması kararlaştırılan yüksek moleküler ağırlıklı PBAT

4.4.2. Morfolojik özellikler

PLA, PBAT-1, PBAT-2, 70/30 oranındaki farklı molekül ağırlığına sahip PLA/PBAT karışımları ve %0,5 oranında TriEpPOSS ve MuEpPOSS ilavesi ile hazırlanan karışımların çentikli Izod darbe testi neticesinde elde edilen kırılmış yüzeylerin taramalı elektron mikroskobu analiz sonuçları Şekil 4.144 'de toplu halde görülmektedir. Ayrıca Tablo 4.28' de PLA matris içinde dağılmış PBAT' nin tane boyutu da verilmektedir. PLA/PBAT/TriEpPOSS ve PLA/PBAT/MuEpPOSS karışımlarının daha yüksek büyütme oranındaki SEM görüntüleri ise Şekil 4.118' de gösterilmiştir.



Şekil 4.144. PBAT1, PBAT2 ve 70/30 PLA/PBAT karışımlara %0,5 oranında farklı uyumlaştırıcıların ilavesi ile elde edilen karışımların kırılma yüzey morfolojileri (büyütme oranı x1000)

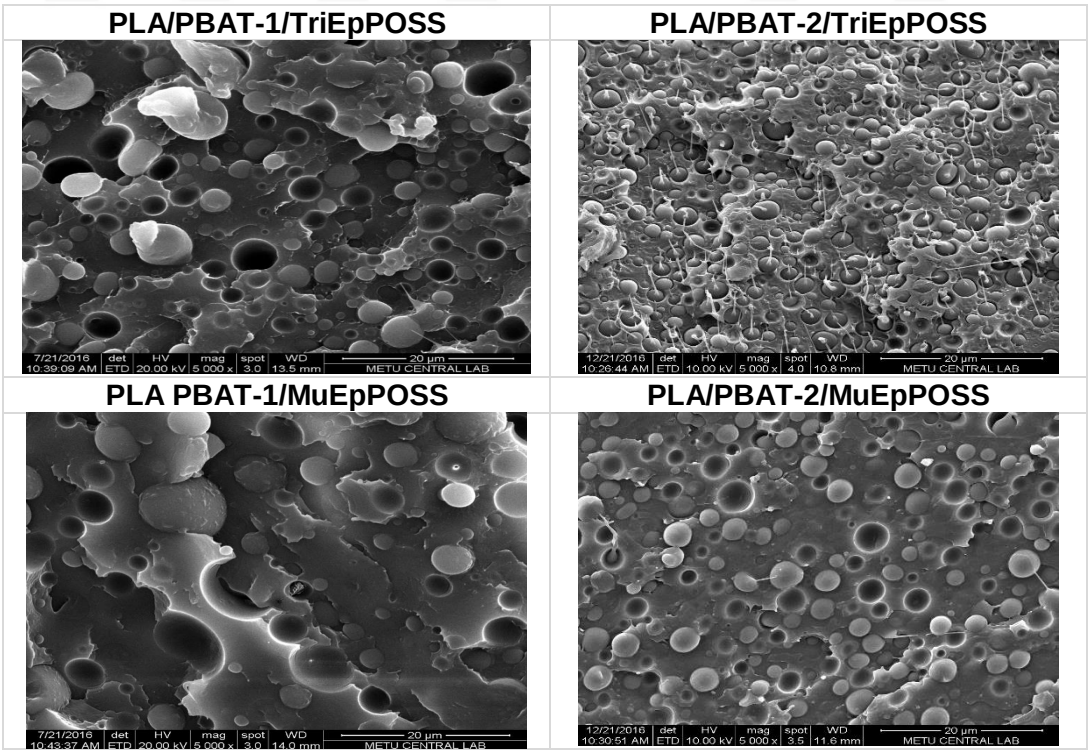
Saf PLA' nın kırılma yüzeyinde derin, paralel uzanan çatlaklar görülmektedir. Bu çatlaklar gevrek kırılma olduğunun bir göstergesidir. Darbe yükü neticesinde başlayan çatlaklar düzlemsel olarak hızla ilerlemiştir ve herhangi bir plastik deformasyon belirtisi gözlenmemiştir (Doğan ve diğ.,2014). Saf PBAT ise sünek yapıya sahip bir polimerdir (Chiu ve diğ.,2013). Düşük molekül ağırlıklı PBAT' nin (PBAT-1), kırılma yüzeyinde herhangi bir derin çatlak olmaması da bu durumun bir göstergesidir. Yüksek molekül ağırlıklı PBAT' de (PBAT-2) kırılma yüzeyinin daha pürüzlü olduğu görülmektedir. Bu durum yüksek moleküler ağırlık sebebiyle polimerin akmasıyla ve lokal ölçüde plastik deforme olabilmesiyle izah edilebilir. Aynı zamanda yüzeyde darbe anında enerji absorplamasını arttıran kayma bantları net bir şekilde gözlenmektedir. PBAT, bütilen adipat ve teraftalat kısımlarından oluşmaktadır ve teraftalat kısmı rijit kısmı, bütilen adipat kısmı ise esnek kısmı oluşturmaktadır. Dolayısı ile, alifatik zincirlerin esnekliğinden dolayı bütilen adipat kısım enerji absopsiyonundan sorumlu olabilir. %30 oranında farklı molekül ağırlıklarında PBAT ile hazırlanmış karışımlar incelendiğinde, iki fazlı sistemler karşımıza çıkmaktadır. PLA ve PBAT' nin uyumsuz iki polimer olduğu düşünülürse elde edilen sonuç tutarlıdır (Kumar ve diğ.,2010). 70/30 sisteminde PLA sürekli faz, PBAT ise dağılmış fazdır ve deniz-ada morfolojisine sahiptir.

Uyumlaştırıcı içermeyen PLA/PBAT sisteminin PBAT tane boyutu incelendiğinde yüksek moleküler ağrılığa sahip PBAT-2'nin daha küçük tanecikler halinde dağıldığı görülmektedir (Tablo 4.28). Bu farklılık kullanılan PBAT türleri arasındaki viskozite farkından kaynaklanmaktadır. Düşük viskoziteli bileşen, işleme sırasında meydana gelen yüksek kayma gerilmesi sebebiyle segregasyona uğramaktadır. Buna ilaveten, kayma gerilmesi kaynaklı yüzeye migrasyon da viskozite farkı yüksek iken karışım kalitesini etkileyen önemli faktörlerden biridir. Ayrıca bilindiği gibi, karışan komponentlerin arasındaki viskozite farkı ne kadar az ise tanecik kırılması ve buna bağlı olarak faz boyutundaki küçülme o kadar fazla olmaktadır. Bu reolojik olay kritik kapiler sayısı ile açıklanmaktadır (Ca_{crt} number) (Utracki). Aynı zamanda bu karışımlarda PBAT taneleri PLA matristen kolayca ayrılmıştır ki bu arayüzey yapışmasının iyi olmadığının göstergesidir.

Tablo 4.28. SEM fotoğraflarından elde edilen dağılmış faz tane boyutu

Numune	**Ortalama Parçacık Boyutu (D_{ort}) (µm)**
PLA/PBAT-1	6,3 ±2,1
PLA/PBAT-2	2,7±1,0
PLA/PBAT-1/TriEpPOSS	3,4 ±1,4
PLA/PBAT-2/TriEpPOSS	1,5±1,2
PLA/PBAT-1/MuEpPOSS	3,3 ±1,8
PLA/PBAT-2/MuEpPOSS	2,0 ±1,6

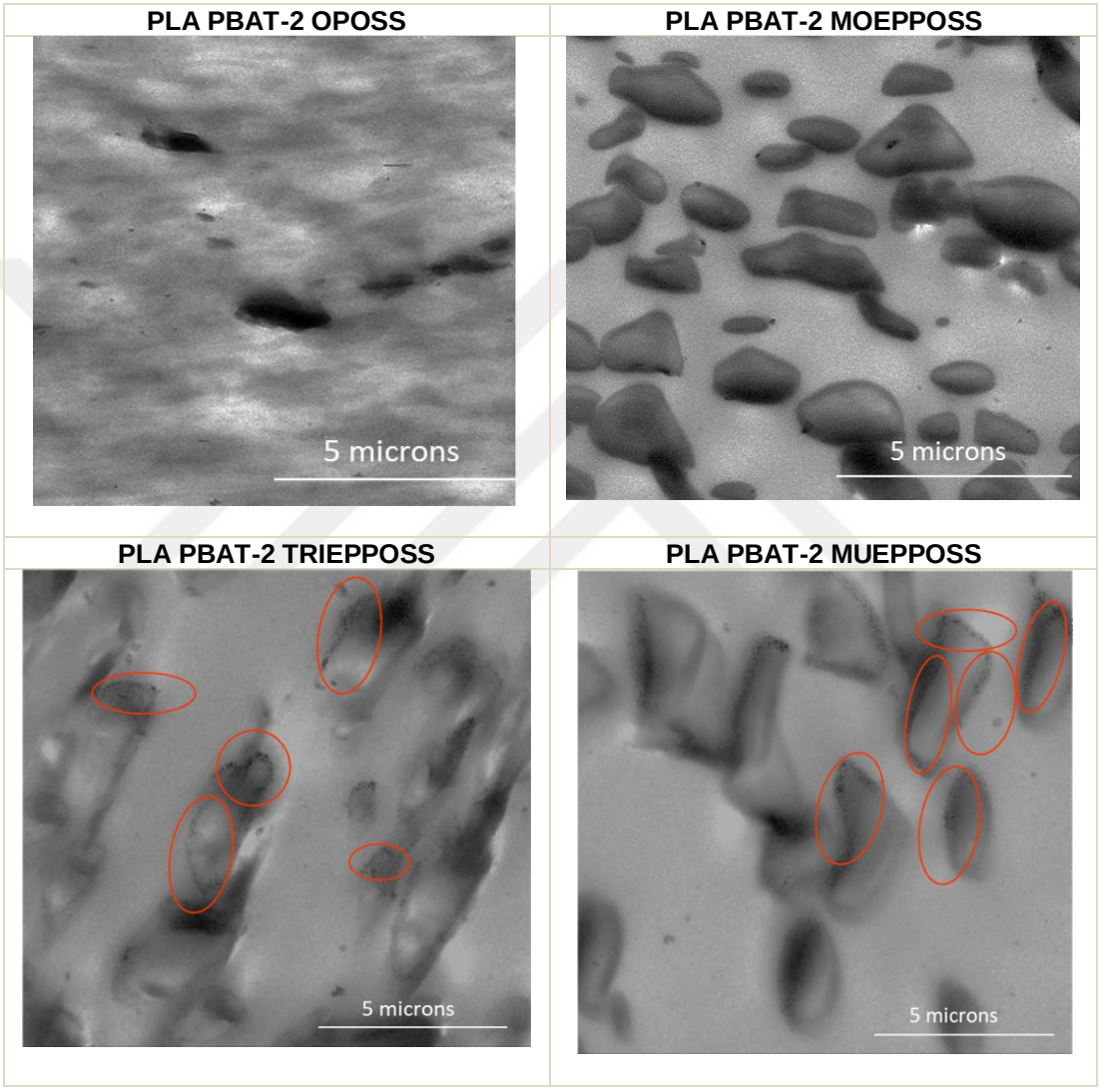
Hem PBAT-1 hem de PBAT-2 içeren karışımlara TriEpPOSS ve MuEpPOSS ilave edildiğinde karışımdaki PBAT fazına ait tanecik boyutu düşüş sergilemiştir. Bu düşüş PBAT-1 içeren karışımlarda çok daha belirgindir. Dağılan faz parçacık boyutundaki bu azalışlar iki polimerin uyumlaştığının bir göstergesidir ve düşük molekül kütleli karışımda uyumlaşma daha belirgin bir biçimde gözlenmiştir (Kodal, 2016). Aynı zamanda Şekil 4.144-5' de görülmektedir ki TriEpPOSS ve MuEpPOSS varlığında PBAT fazı etrafında bulunan boşluklar çoğunlukla azalmış olup PBAT PLA' ya gömülmüş biçimde konumlanmıştır. Buradan hareketle, TriEpPOSS ve MuEpPOSS' un uyumsuz PLA ve PBAT polimerlerinin ara faz yapışmasına olumlu katkı sağlamıştır sonucuna varılabilir.



Şekil 4.145. 70/30 PLA/PBAT karışımlarına %0,5 oranında TriEpPOSS ve MuEpPOSS ilavesi ile elde edilen karışımların kırılma yüzey morfolojileri (büyütme oranı x5000)

4.4.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi

POSS türlerininyüksek molekül ağırlıklı PBAT içeren PLA/PBAT karışımları içerisindeki partikül dağılımını daha detaylı bir şekilde incelemek için geçirimli elektron mikroskopu (TEM) analizi yapılmıştır. Şekil 4.146' da farklı POSS türleri içeren PLA/PBAT-2 numunelerinin TEM görüntüleri görülmektedir.



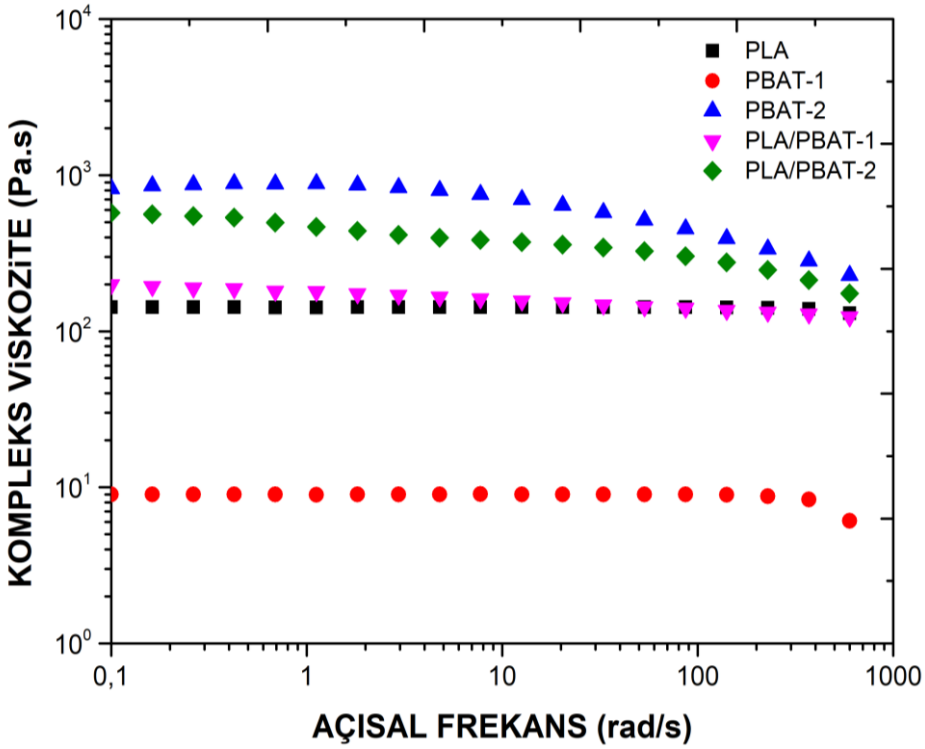
Şekil 4.146. Farklı uyumlaştırıcı içeren PLA/PBAT karışımlarının TEM görüntüleri

TEM görüntülerine bakıldığında, PLA matrisi içerisinde büyük PBAT parçacıkları ve matris içerisinde ufak boyutlarda, koyu renkli POSS partiküllerinin dağılımı görülmektedir. OPOSS içeren karışımda, POSS partiküllerine kümelenmiş bir görüntü yoktur. MoEpPOSS'lu karışımda ise çok yoğun olmayan ufak POSS partikülleri göze çarpmaktadır. Bu durum OPOSS ve MoEpPOSS parçacıklarının PLA fazı içerisinde çözünmüş olduğunun göstergesi olabilir. Buna karşın fonksiyonel sayısı fazla olan

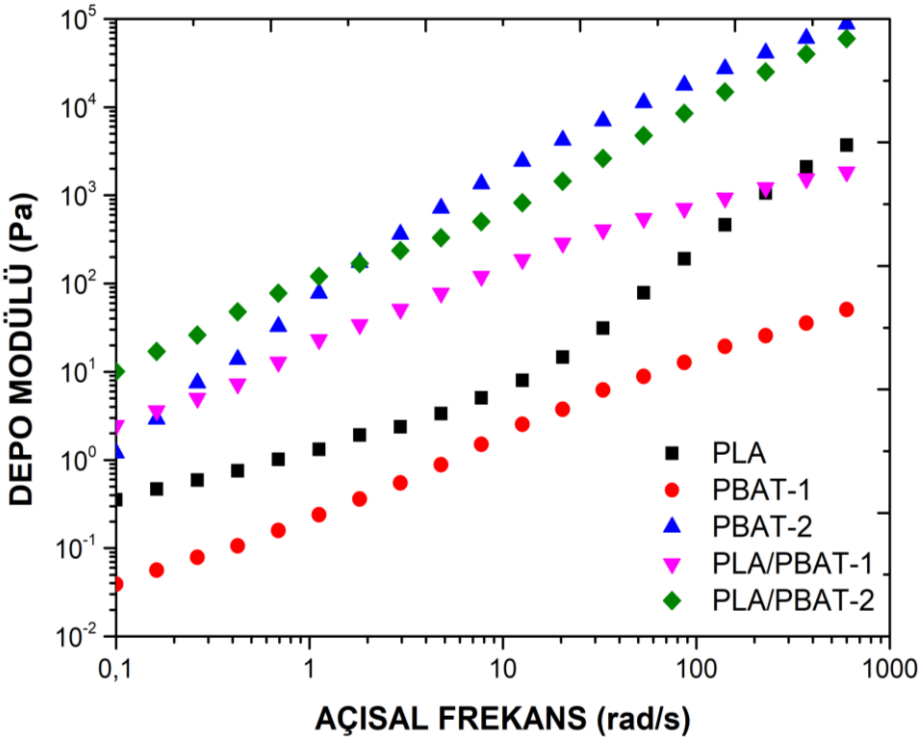
TriEpPOSS ve MuEpPOSS ilave edilmiş PLA/PBAT karışımlarında, POSS parçacıklarının dağılımı matris içerisinde görülmektedir. Her iki POSS türüne ait partiküller bir araya gelerek yığın oluşturmuş ve PLA-PBAT ara yüzeyinde toplanmışlardır.

4.4.4. Reolojik özellikler

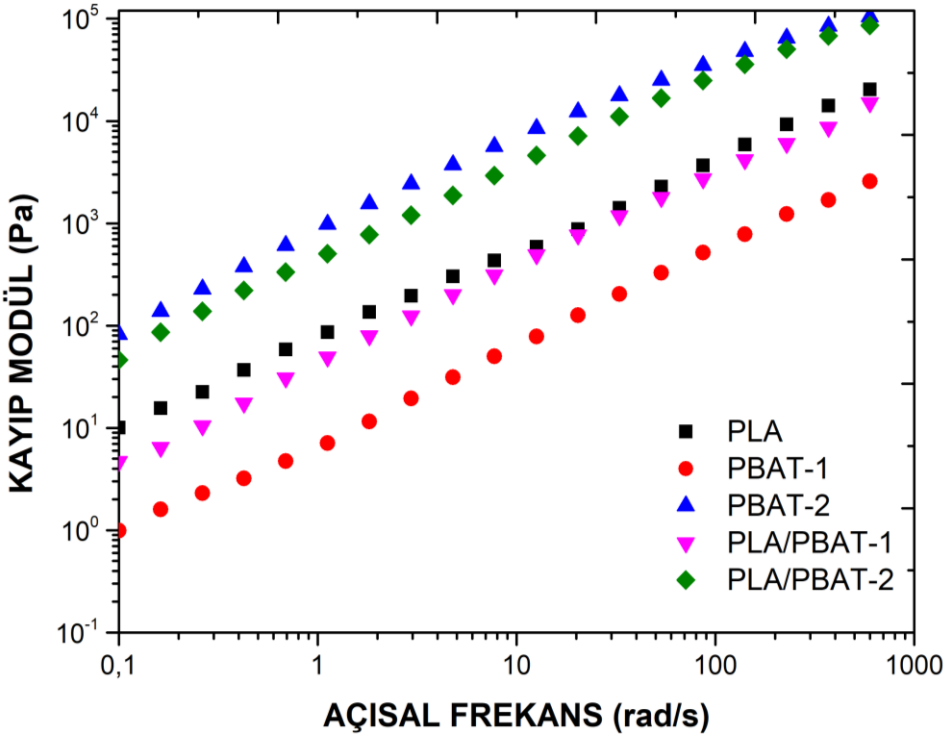
Saf PLA, düşük molekül ağırlıklı PBAT (PBAT-1), yüksek molekül ağırlıklı PBAT (PBAT-2), 70/30 PLA/PBAT karışımlarının (PLA/PBAT-1 ve PLA/PBAT-2) reolojik analizleri gerçekleştirilmiştir. Reolojik analizler neticesinde elde edilen kompleks viskozite-frekans, depo modülü-frekans ve kayıp modülü-frekans grafikleri Şekil 4.147-4.149' de gösterilmiştir. Şekil 4.147-4.149 'daki sonuçlara göre molekül ağırlığı yüksek PBAT' nin PBAT-1' e göre tüm frekans aralığında kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modülü değerleri oldukça yüksek değerlere sahiptir. Bu durum molekül ağırlığı etkisinin bir göstergesi olarak karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 4.147. Saf PLA, PBAT-1, PBAT-2 ve PLA/PBAT-1, PLA/PBAT-2 karışımlarına ait kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri



Şekil 4.148. Saf PLA, PBAT-1, PBAT-2 ve PLA/PBAT-1, PLA/PBAT-2 karışımlarına ait depo modülü-açısal frekans grafikleri



Şekil 4.149. Saf PLA, PBAT-1, PBAT-2 ve PLA/PBAT-1, PLA/PBAT-2 karışımlarına ait kayıp modülü-açısal frekans grafikleri.

Kompleks viskozite grafiğinde numunelere ait eğrilerin sıfır kayma viskoziteleri grafiklerin plato bölgesinden elde edilebilmekte olup molekül ağırlığı yüksek malzemenin plato bölgesindeki değerleri daha yüksektir (Dorgan ve diğ., 2000). Sonuçlar GPC ölçümleri ile elde edilen molekül ağırlığı sonuçlarıyla tutarlıdır. Gerek saf polimerler gerekse de karışımlar tüm analiz boyunca kayıp modülü depo modülünden daha yüksek değerler vermiştir. Dolayısı ile tüm numuneler viskoz karakterdedir.

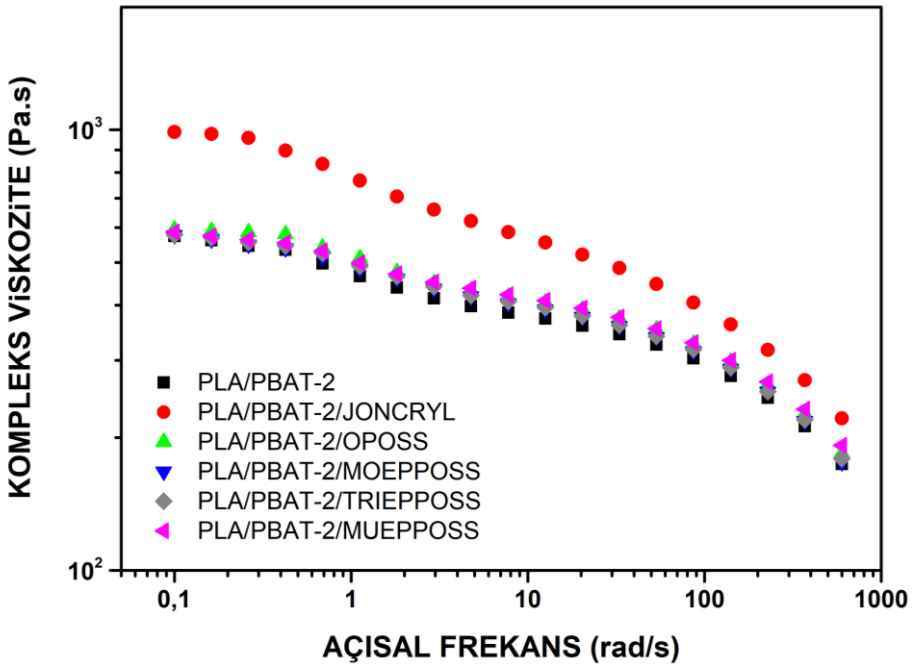
PBAT-1 ile hazırlanan karışım (PLA/PBAT-1) düşük frekans bölgesinde hem PLA hem de PBAT-1' den daha yüksek kompleks viskozite, depo modülü, kayıp modülü değerlerine sahiptir. Aynı zamanda PLA/PBAT-1 saf hallerine göre daha belirgin bir kayma incelmesi davranışına sahiptir. Saf PLA ve PBAT karışamaz nitelikteki iki polimerdir. Bu polimerlerin eriyik harmanlama ile karışım oluştururken kayma kuvvetlerinin etkisi ile PLA içinde PBAT damlacıklar şeklinde bir iç yapı meydana gelmektedir ve PLA ile PBAT arasında Van der Waals ve H-bağı etkileşimlerinin gerçekleşmesi beklenmektedir. PLA ile PBAT-1 arasında öngörülen etkileşimlerin sonucu olarak PLA/PBAT-1 düşük frekanslarda saf PLA ve saf PBAT-1' e göre daha yüksek kompleks viskozite değerlerine sahiptir. Aynı zamanda depo modülü saf hallerine göre yüksek değerlerdedir. PBAT-2 ile hazırlanan karışım (PLA/PBAT-2) genellikle saf PLA ve saf PBAT-2 arasında değerlere sahip olmasına rağmen depo modülünde düşük frekanslarda (0,1-1 rad/s) daha yüksek depo modülü değerlerine sahiptir. Bu durum yukarıda da bahsedildiği gibi PLA ile PBAT arasındaki ara yüzey etkileşimin bir göstergesi olarak açıklanabilmektedir.

Düşük molekül ağırlıklı PBAT (PBAT-1) ile elde edilen PLA/PBAT-1 karışımlarına reolojik olarak uyumlaştırıcıların etkisini gözlemlemek amacı ile reoloji analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucunda kompleks viskozite-frekans, depo modülü-frekans ve kayıp modülü-frekans grafikleri hazırlanmış olup Şekil 4.98-4.100'de gösterilmişti.

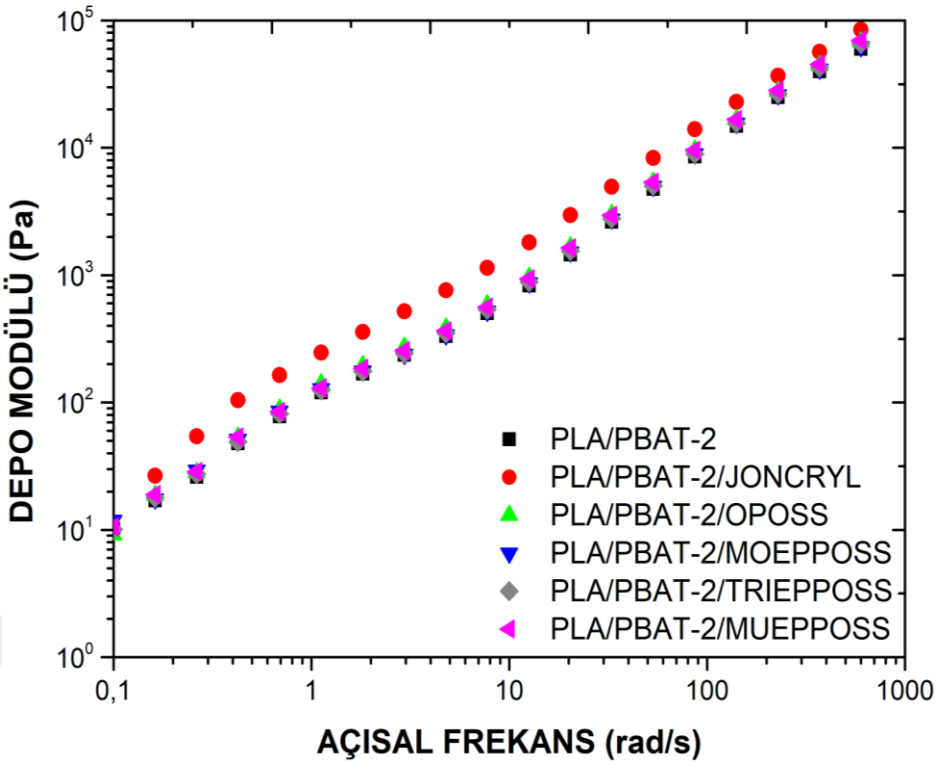
Şekil 4.98-4.100'e göre gerek JONCRYL gerekse de POSS varlığında karışımlar genellikle yüksek kompleks viskozite, depo modülü, kayıp modülü değerlerine sahipti. Joncryl' in fonksiyonel gruplarından PLA ve PBAT' nin olan karboksilik asitleri ile reaksiyon vererek PLA/PBAT karışımlarının molekül ağırlığını artırdığı bilinmektedir ve reolojik özleliklerden bu etki görülmektedir (Al-Itry ve diğ.,2012). Buna göre, karışıma Epoksi-POSS ilavesi ile meydana gelen artışlar Epoksi-POSSlar' ın PLA/PBAT-1 karışımının molekül ağırlığının artmasına ve dolayısıyla oluşan

kopolimerler ile de uyumlaştığına neden olduğu, OPOSS' un ise ara yüzeyde konumlanarak PLA-PBAT etkileşimlerinin artışına neden olduğu sonucuna varılabilir. (Harada ve diğ., 2007).

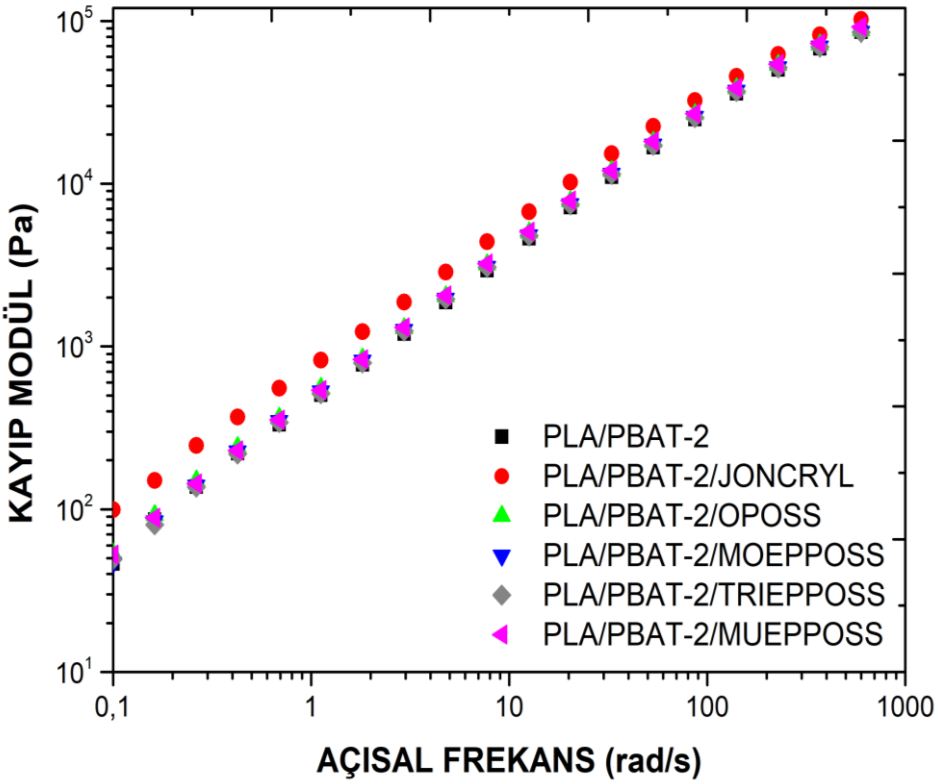
Yüksek molekül kütleli PBAT (PBAT-2) ile elde edilen PLA/PBAT-2 karışımlarına reolojik olarak uyumlaştırıcıların etkisinin araştırıldığı kompleks viskozite-frekans, depo modülü-frekans ve kayıp modülü-frekans grafikleri hazırlanmış olup Şekil 4.150-4.152'de gösterilmektedir. İlave edilen uyumlaştırıcılardan JONCRYL, PLA/PBAT-1 karışımında olduğu gibi kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modülü olarak PLA/PBAT-2 karışımına göre yüksek değerlere sahiptir. Buna göre, JONCRYL, PLA/PBAT-2 karışımını da reaktif olarak uyumlaştırarak karışımın molekül ağırlığını arttırmaktadır. İlave edilen POSS türleri içerisinde üç ve çoklu epoksi fonksiyonel gruba sahip POSS türleri nispi artışlara neden olmakta iken diğer POSS türlerinde bir etki görülmemektedir. Hem PBAT-1 hem de PBAT-2 ile hazırlanan karışımların kompleks viskozite ve depo modülü grafiklerinde ani dönüşler oluşmuştur ve grafiklerde daire içerisinde belirtilmiştir. Bu dönüşler, PBAT' nin PLA matrisi içinde oluşturduğu damlacıklarının gevşeme davranışından kaynaklanmaktadır (Nofar ve diğ., 2015). Elde edilen bütün karışımlar analiz yapılan frekans aralığı boyunca kayıp modülü, depo modülünden daha yüksek değerlerdedir. Bu nedenle, tüm karışımlar viskoz (sıvı gibi) karakterdedir.



Şekil 4.150. %0,5 JONCRYL ve POSS içeren 70/30 PLA/PBAT-2 karışımlarına ait kompleks viskozite-açısal frekans grafikleri

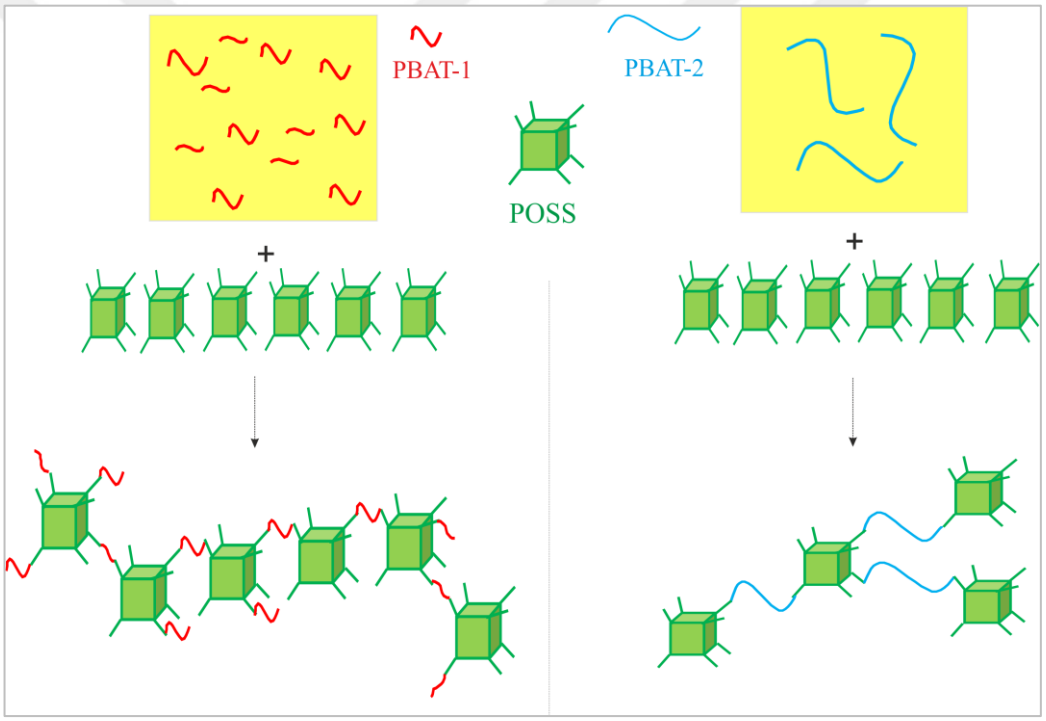


Şekil 4.151. %0,5 JONCRYL ve POSS içeren 70/30 PLA/PBAT-2 karışımlarına ait depo modülü-açısal frekans grafikleri



Şekil 4.152. %0,5 JONCRYL ve POSS içeren 70/30 PLA/PBAT-2 karışımlarına ait kayıp modül-açısal frekans grafikleri

TriEpPOSS ve MuEpPOSS' un PLA ile PBAT fazının etkileşimlerine sağladığı katkı PBAT molekül ağırlığının daha düşün olduğu sistemde daha belirgindir. Bu şu şekilde açıklanabilir: PBAT molekül ağırlığının artışı PBAT' nin yüzey geriliminde bir artışa neden olmaktadır. Artan PBAT yüzey gerilimi PLA-PBAT ara yüzey gerilimini de arttırmaktadır. Bunun sonucu olarak ara yüzey etkileşimleri azalmaktadır (Broseta ve diğ., 1990; Anastasiadis ve diğ.,1988). Ayrıca, molekül ağırlığı daha düşük olduğunda kütlece aynı miktardaki PBAT'de PBAT 'nin reaktif uç grup sayısı daha fazla olmaktadır. Daha fazla rekatif uç grup sayısı fazla olduğunda POSS' lar daha fazla zincir ile etkileşmekte ve daha fazla sayıda kopolimer oluşması sağlanmaktadır. Buna bağlı olarak da iki faz arasındaki yapışma daha düşük molekül ağırlığında daha iyi olmaktadır (Mantia, 1993).

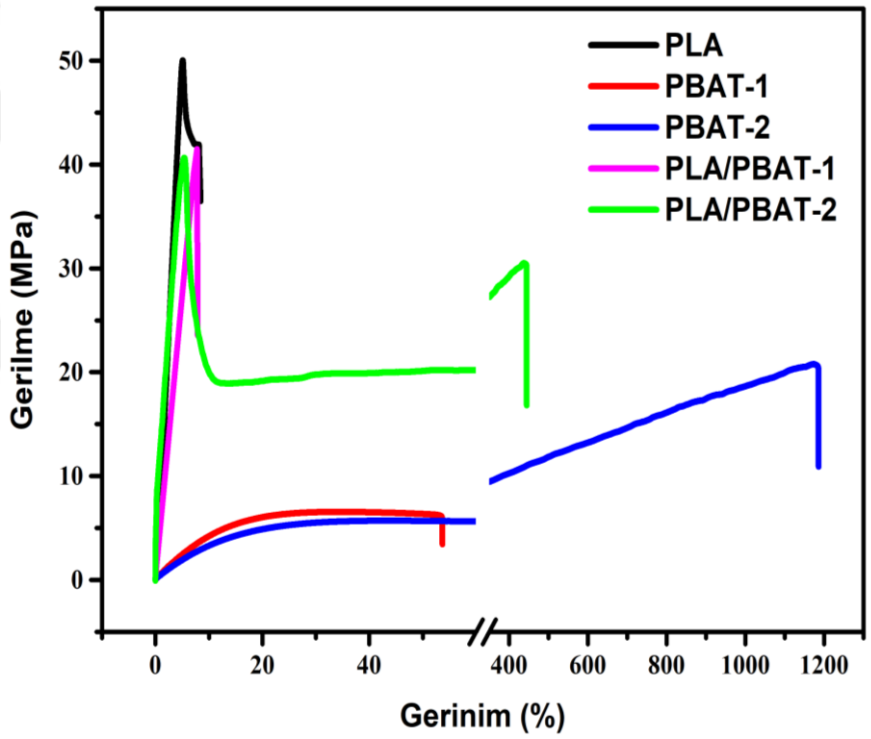


Şekil 4.153. POSS-PBAT-1 ve POSS-PBAT-2 arasındaki etkileşimlerin şematik gösterimi

4.4.5. Mekanik özellikler

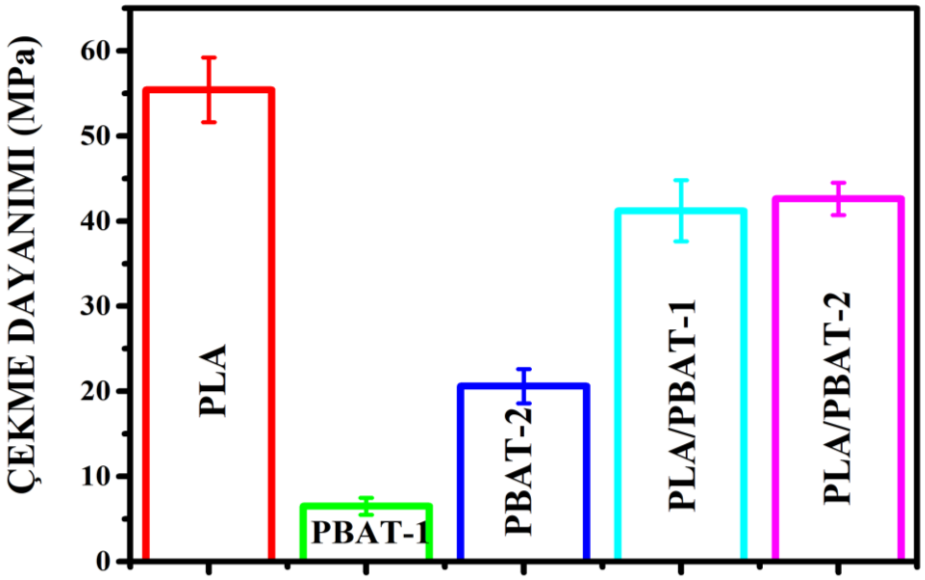
Elde edilen tüm karışımlara çekme ve darbe testleri uygulanmıştır. Çekme testi neticesinde elde edilen saf polimerlere ve karışımlara ait gerilme-gerinim eğrileri Şekil 4.154' te belirtilmektedir. En yüksek çekme dayanımı saf PLA'da görülmesine rağmen saf PLA boyun oluşumu gösterdikten sonra oldukça düşük bir kopmada uzama göstermektedir. Bu durum PLA'nın oldukça kırılgan bir yapıda olduğunu göstermektedir. Düşük molekül ağırlıklı PBAT içeren PLA'da benzer bir çekme

davranışı sergilemektedir. Bu durum karışamaz nitelikteki PLA ve PBAT-1 arasındaki arayüzey etkileşiminin zayıf olmasından kaynaklanmaktadır. PBAT-2 ise saf PLA'nın aksine oldukça sünek bir davranış sergilemektedir. Ayrıca, gerinim sertleşmesi davranışı göstererek oldukça yüksek gerinim değerinde kopmaktadır. PBAT-2 yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu için, çekme testi esnasında polimer zincirleri daha fazla yönlenerek daha yüksek uzama değerleri sergilemesine neden olmuştur (Nunes ve diğ., 1982). PLA/PBAT-2 karışımının çekme eğrisinde, boyun oluşumu gözlenmekte ardından uzun bir soğuk çekme bölgesi oluşmakta ve malzeme kopmaktadır. Karışım yüksek tokluk sergilemektedir ve sünek karakterdedir (Dong ve diğ.,2013).

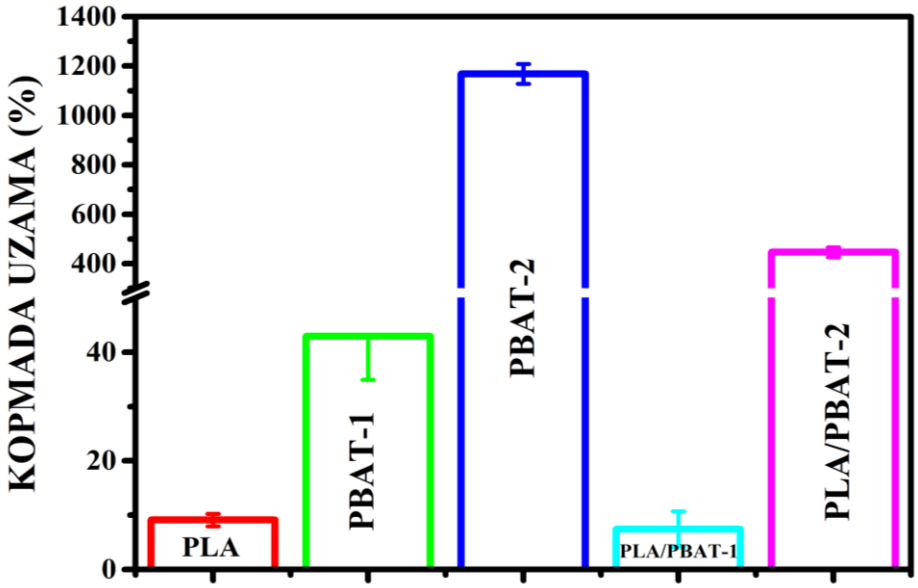


Şekil 4.154. PLA, PBAT-1, PBAT-2, PLA/PBAT-1 ve PLA/PBAT-2 karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri

Şekil 4.155 ve 4.156' de sırasıyla saf PLA, düşük ve yüksek molekül ağırlıklı PBAT (PBAT-1 ve PBAT-2) ve farklı molekül ağırlığında PBAT içeren 70/30 PLA/PBAT karışımlarının çekme dayanımı ve kopmada uzama değerleri gösterilmektedir.



Şekil 4.155. PLA, PBAT-1, PBAT-2 ve farklı molekül ağırlığında PBAT içeren PLA harmanlarının çekme dayanımı değerleri



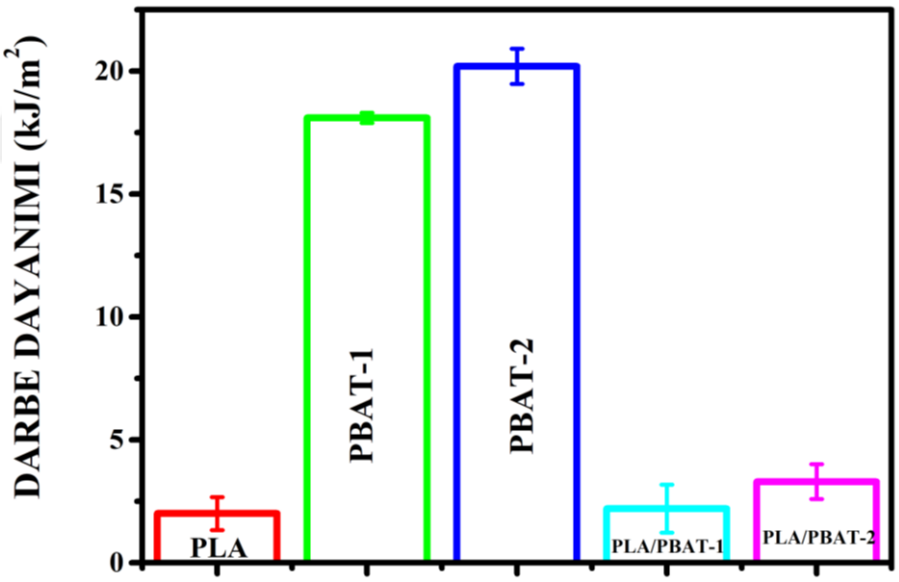
Şekil 4.156.PLA, PBAT-1, PBAT-2 ve farklı molekül ağırlığında PBAT içeren PLA harmanlarının kopmada uzama değerleri

Şekil 4.155' de görüldüğü gibi, saf PLA' nın çekme dayanımı değeri 55.4 MPa' dır. PBAT-2'nin çekme dayanımı değeri ise PBAT-1 ile kıyaslandığında yaklaşık %217 daha fazla olduğu görülmektedir. Molekül ağırlığının artışı daha fazla zincir dolaşıklıklarına neden olmaktadır. Bu sebeple yüksek molekül ağırlıklı yapıda moleküller arası kuvvetler fazla olmakta ve dolayısıyla çekme dayanımı artmaktadır (Alfrey, 1948). PBAT-1 ve PBAT-2 ile harmanlanmış PLA karışımlarının çekme dayanımı değerlerinin saf PLA' dan daha düşük değerler sergilediği görülmektedir.

PLA' ya daha düşük çekme dayanımına sahip PBAT ilave edildiğinde PLA molekülleri arasındaki etkileşim azalacağından karışımın çekme dayanımı azalmaktadır (Jiang ve diğ., 2006).

Şekil 4.156 'da gösterilen kopmada uzama değerleri incelendiğinde ise bir kopolimer olan PBAT-1 ve PBAT-2'nin sırası ile %42,9 ve %1168 oranında kopmada uzama değerine sahip olduğu, saf PLA' nın ise %9,1'lik bir kopmada uzama değeri sergilediği görülmektedir. Yüksek molekül ağırlığına sahip PBAT'de zincirler daha fazla etkileşim halindedir ve daha fazla yönlenmektedir. Bu sebeple daha yüksek kopma uzaması değerine sahiptir. Bununla birlikte, kırılgan bir yapıda olan saf PLA' nın kopma uzaması, PBAT-1 ilavesi ile düşerken, PBAT-2 ilavesi ile ~%450'lik bir artış göstermektedir. PLA' ya ilave edilen yüksek molekül ağırlıklı PBAT' nin PLA' nın çekme tokluğunu arttırdığını göstermektedir.

PLA'nın Izod darbe dayanımına PBAT'nin molekül ağırlığının etkisi Şekil 4.157' da gösterilmektedir.

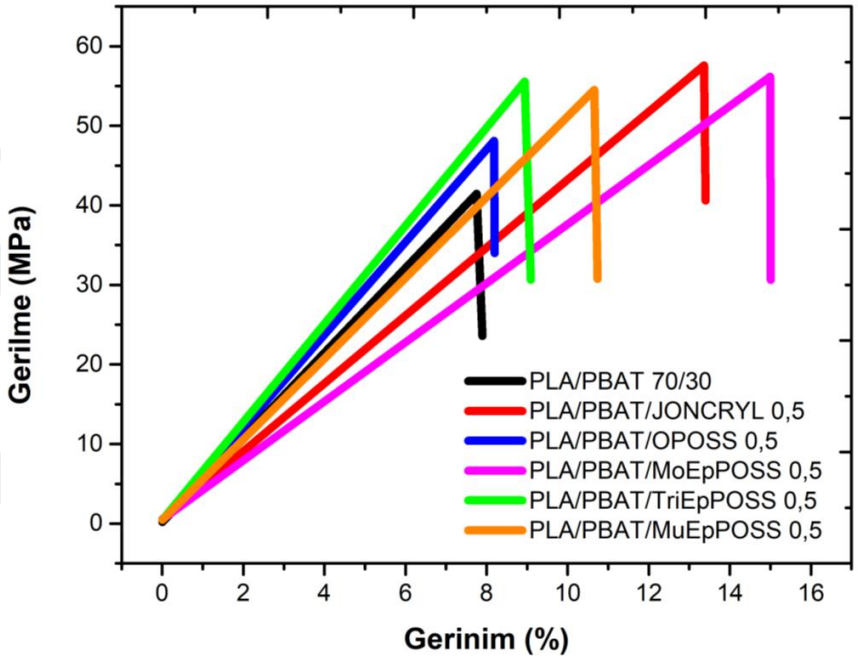


Şekil 4.157. PLA, PBAT-1, PBAT-2, PLA/PBAT-1 ve PLA/PBAT-2 karışımlarının darbe dayanımı değerleri

Şekil 4.157' de görüldüğü üzere, saf PLA'nın darbe dayanımı 2kJ/m^2 iken, saf PBAT-1 ve saf PBAT-2 sırasıyla ~18 kJ/m^2 ve ~20 kJ/m^2 olmak üzere daha yüksek darbe dayanımı değerlerine sahiptir. Bununla birlikte, PBAT-1 PLA' nın darbe dayanımını etkilemez iken PBAT-2 PLA' nın darbe dayanımını arttırmaktadır. hem de PLA/PBAT-2'nin darbe dayanımının saf PLA ile nerdeyse aynı değerler sergilediği görülmektedir. PBAT'nin molekül ağırlığındaki değişim PLA'nın Izod darbe dayanımı değerini etkilemediği tespit edilmiştir. Bu durum artan molekül ağırlığı ile darbe dayanımını

arttrmasının bir sonucudur ve literatür ile tutarlıdır (Ryan, 1978). Aynı zamanda bu durum çoğunlukla PBAT' nin PLA matrisinde dağılımı ile ilişkilidir. Morfoloji sonuçlarına göre PBAT-2' li karışımlar PBAT-1' li karışımlara göre daha küçük tanecik boyutuna sahiptirler. Daha düzgün faz morfolojisine sahip karışımın darbeye karşı daha dayanıklı olduğu sonucuna ulaşılabilir (Zhao ve diğ., 2009).

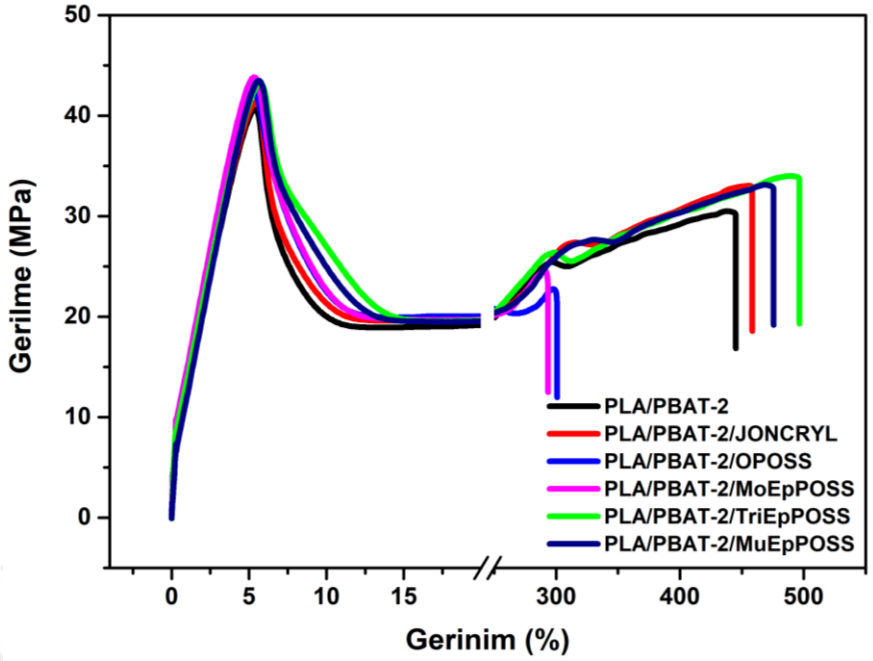
Şekil 4.158' de, kütlece %0,5 oranında JONCRYL ve POSS içeren 70/30 PLA/PBAT-1 karışımlarının gerilme-gerinim grafikleri gösterilmektedir.



Şekil 4.158. %0,5 JONCRYL ve POSS içeren 70/30 PLA/PBAT-1 karışımlarının gerilme-gerinim grafikleri

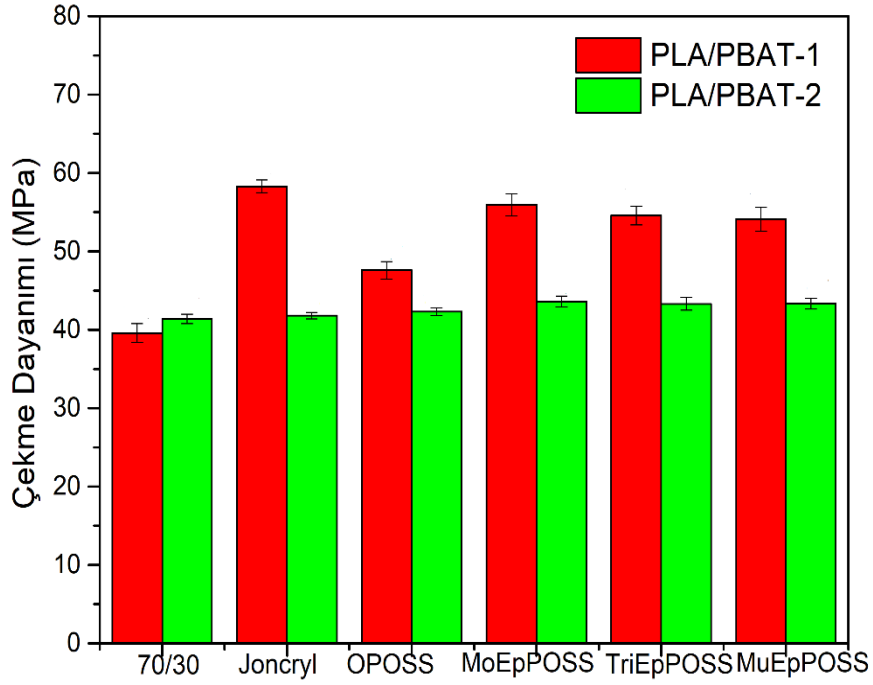
Tüm karışımlarda boyun oluşumu gözlenmeksizin koptukları dolayısı ile kırılgan davranış sergiledikleri görülmektedir. Bununla birlikte, uyumlaştırıcı varlığında PLA-PBAT-1 karışımının çekme dayanımı ve kopmada uzama değerlerinin arttığı gözlenmektedir.

Kütlece %0,5 oranında JONCRYL ve POSS içeren 70/30 PLA/PBAT-2 karışımlarının gerilme-gerinim grafikleri ise Şekil 4.159' da gösterilmektedir. Daha yüksek molekül ağırlığında PBAT ile harmanlanmış PLA karışımının sünek bir yapı sergilediği görülmektedir. Bununla birlikte, özellikle JONCRYL, TriEpPOSS ve MuEpPOSS varlığında PLA/PBAT-2 karışımının kopmada uzama değerlerinde artışlar olduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.159.%0,5 JONCRYL ve POSS içeren 70/30 PLA/PBAT-1 karışımlarının gerilme-gerinim grafikleri

Şekil 4.160 ve 4.161'de, kütlece %0,5 oranında Joncryl ve POSS varlığında PLA/PBAT-1 ve PLA/PBAT-2 karışımlarının çekme dayanımı ve kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişiklikler gösterilmektedir.

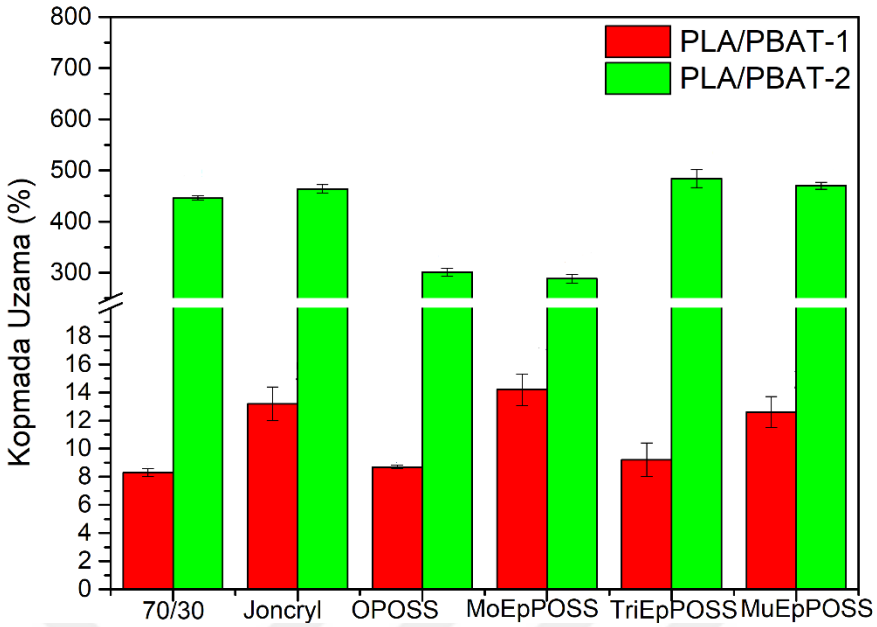


Şekil 4.160. 70/30 PLA/PBAT-1 ve PLA/PBAT-2 karışımlarının %0,5 Joncryl ve POSS varlığındaki çekme dayanımı değişimleri

Şekil 4.160’ da görüldüğü üzere, PLA/PBAT-1 karışımının 19,6 MPa olan çekme dayanımı değeri, uyumlaştırıcı türünden bağımsız olarak uyumlaştırıcı ilavesi ile birlikte artmıştır. PLA/PBAT-1 karışımının çekme dayanımında gözlemlenen en yüksek artış (58,3 MPa) referans uyumlaştırıcı olan Joncryl ilavesinde görülmektedir. PLA/PBAT-1 karışımlarında uyumlaştırıcı olarak POSS kullanıldığında da, Joncryldekine benzer şekilde çekme dayanımında kayda değer artışlar elde edilmiştir. Bununla birlikte, fonksiyonel grup içermeyen POSS türü olan OPOSS ile uyumlaştırılan PLA/PBAT-1 karışımlarımların çekme dayanımında meydana gelen artış diğer POSS türleri ile uyumlaştırılan karışımlara kıyasla daha düşük kaldığı tespit edilmiştir.

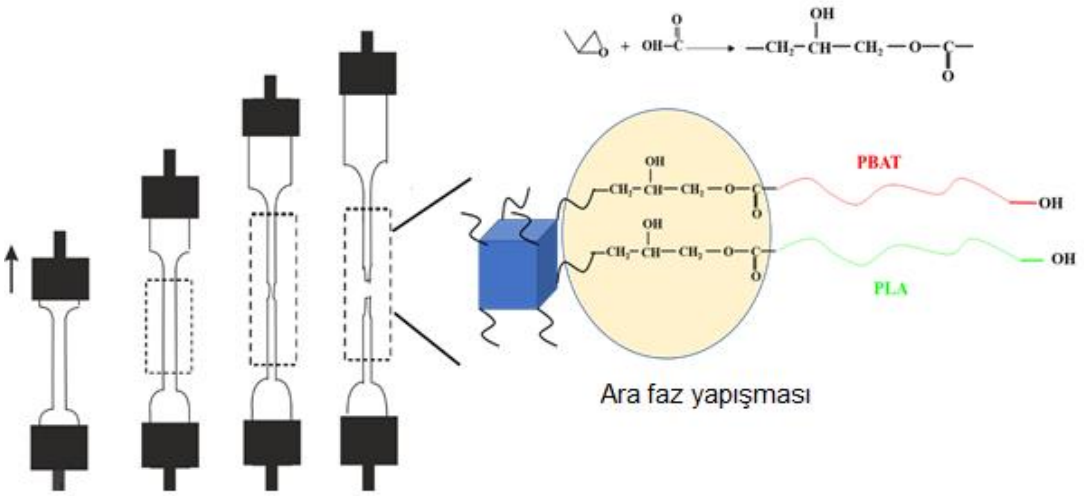
Joncryl ile uyumlaştırılan 70/30 PLA/PBAT-2 karışımının çekme dayanımı değerinde ise uyumlaştırıcı içermeyen PLA/PBAT-2 karışımın çekme dayanımı değerine error bar konulduğunda hata limitleri içinde değişme olmadığı gözlenmektedir. Bununla birlikte, POSS nanotanecikleri ile uyumlaştırılan PLA/PBAT-2 karışımlarının çekme dayanımı değerlerinde ise nispi artışlar olduğu elde edilmiştir.

Özetle, PLA/PBAT-1 ve PLA/PBAT-2 karışımlarının çekme dayanımına farklı türdeki uyumlaştırıcıların etkisi kıyaslandığında; yüksek molekül ağırlıklı PBAT içeren karışımların çekme dayanımına kullanılan uyumlaştırıcıların belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Aksine, uyumlaştırıcı varlığında düşük molekül ağırlıklı PBAT içeren PLA karışımları daha yüksek çekme dayanımı değerleri sergilemiştir. Yüksek molekül ağırlığında PBAT ile harmanlanmış PLA karışımında PLA ve PBAT arasındaki arayüzey etkileşimi, düşük molekül ağırlıklı PBAT ve PLA arasındaki arayüzey etkileşiminden daha fazladır (bu durum SEM analiz sonuçlarında da tartışılmıştır) Aynı zamanda aynı oranda ilave edilen PBAT’ ler kıyaslandığında PBAT-1’ de molekül ağırlığı daha düşük olduğundan daha fazla fonksiyonel uç grup bulundurmaktadır. Bu sebeple PBAT-2’ ye göre reaksiyona girme eğilimleri daha fazladır. Dolayısıyla, uyumlaştırıcı varlığında PLA ve PBAT-1 fazları arasındaki uyumluluk PLA – PBAT-2’ye nazaran daha fazla artırıldığından daha yüksek çekme dayanımı değerleri elde edilmiştir (Tzogabakis ve diğ., 1989).



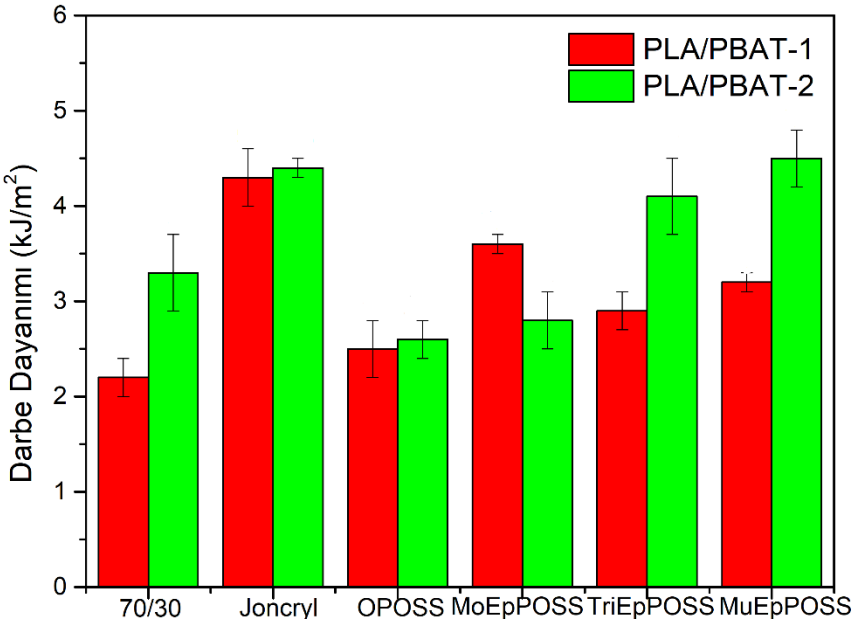
Şekil 4.161. 70/30 PLA/PBAT-1 ve PLA/PBAT-2 karışımlarının %0,5 Joncryl ve POSS varlığındaki kopmada uzama değişimleri

Kopmada uzama değerleri, termodinamiksel olarak karışamayan polimer karışımlarında karışım morfolojisini ve polimerler arasındaki arayüzey yapışmasını daha etkin gösteren bir kriterdir (Kodal, 2016). Şekil 4.161'da görüldüğü üzere, kütlece %0,5 oranında Joncryl ve POSS ilavesinde 70/30 PLA/PBAT-1 karışımlarının kopmada uzama değerlerini arttırdığı görülmektedir. En yüksek kopmada uzama değerleri MoEpPOSS varlığında elde edilmiştir. PLA/PBAT-2 karışımları incelendiğinde ise, OPOSS ve MoEoPOSS ilavesi kopmada uzama değerlerini düşürürken, Joncryl, TriEpPOSS ve MuEpPOSS ilavesi ile kopmada uzama değerlerinde artışlar elde edilmiştir. PLA/PBAT-2 karışımlarının kopmada uzama değerlerindeki en yüksek artış TriEpPOSS ilavesinde elde edilmiştir. Bölüm 4.4.3'deki TEM analiz sonuçlarında da tartışıldığı üzere, TriEpPOSS ve MuEpPOSS PLA ve PBAT arayüzeyinde toplandığı görülmektedir. Bu durumun ise, PBAT'nin daha küçük boyutlarda PLA matris içinde dağıtılmasına yardımcı olduğu düşünülmektedir (Laoutid ve diğ., 2013). Ara yüzeyde bulunan bu iki POSS türü epoksi grupları ile PLA ve PBAT' nin etkileşimlerini arttırmış olup PLA ve PBAT-2 arasındaki ara faz yapışmasını iyileştirmiştir (bkz Şekil 4.162). Ara faz yapışmasının iyileşmesi ile çekme özellikleri gelişmiştir. Genel olarak, hem PLA-PBAT-1 hem de PLA-PBAT-2 karışımlarının arayüzey etkileşiminin POSS türleri içerisinden TriEpPOSS ve MuEpPOSS varlığında iyileştiği gözlenmiştir.



Şekil 4.162. Çekme testi ve arafaz yapışmasının iyileşmesinin şematik gösterimi

Şekil 4.163' de, kütlece %0,5 oranında JONCRYL ve POSS varlığında PLA/PBAT-1 ve PLA/PBAT-2 karışımlarının darbe dayanımlarında meydana gelen değişiklikler gösterilmektedir.



Şekil 4.163. 70/30 PLA/PBAT-1 ve PLA/PBAT-2 karışımlarının %0,5 Joncryl ve POSS varlığındaki darbe dayanımı değişimleri

PLA/PBAT-1 karışımlarında JONCRYL ve tüm POSS türlerinin varlığında karışımın darbe dayanımı artarken PLA/PBAT-2 karışımlarında JONCRYL, TriEpPOSS ve MuEpPOSS varlığında darbe dayanımı artmıştır. Bu durum, Tri- ve MuEpPOSS nanotanecikleri varlığında PLA ve PBAT-2 komponentleri arasındaki arayüzey

yapışmasının iyileştiğinin ve dağıtılan faz olan PBAT-2'nin PLA matris içinde daha küçük tanecik boyutlarında dağıtıldığının bir diğer göstergesidir.

PLA/PBAT-1 karışım sisteminde tüm POSS türleri karışımın mekanik özelliklerini iyileştirirken PLA/PBAT-2 sisteminde TriEpPOSS ve MuEpPOSS türlerinde nispeten bir iyileşme gözlenmektedir. Bu durum, molekül ağırlığı daha düşük PBAT sisteminde uyumlaştırıcıların daha etkin olduğunu desteklemektedir.

4.4.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri

PLA, PBAT-1, PBAT-2, JONCRYL ve POSSların DSC analiz sonuçları Şekil A.35-36'da belirtilen DSC termogramlardan elde edilmiştir ve elde edilen sayısal değerler Tablo 4.29'da gösterilmektedir.

Tablo 4.29. PLA, PBAT-1, PBAT-2, JONCRYL ve POSS DSC analiz sonuçları

Numune	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)
PLA	58,0	119,9	148,9
PBAT1	-33,0	-	119,5
PBAT2	-30,0	-	115,0
JONCRYL	54,0	-	-
MoEpPOSS	-	-	132,9 ve147,9
OPOSS	-	-	62,9 ve 266,9
TriEpPOSS	-	-	-
MuEpPOSS	-	-	-

Tablo 4.29'da görüldüğü üzere, saf PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g), soğuk kristallenme sıcaklığı (T_{cc}) ve erime sıcaklığı (T_m) sırası ile 58,0°C, 119,9°C ve148,9°C'dir. Yüksek ve düşük molekül ağırlıklı PBAT'nin ise camsı geçiş sıcaklıklarının negatif değerlerde olduğu görülmektedir. MoEpPOSS'un erime sıcaklığı 132,9-147,9°C olup proses şartlarında PLA/PBAT ile ile sıvı halde karışmıştır. Bununla birlikte, TriEpPOSS ve MuEpPOSS için herhangibir ısıl geçiş gözlenmemiştir. TriEpPOSS ve MuEpPOSS karışım sırasında sıvı formda yer alırken, süreç sırasında katı formda yer alan MoEpPOSS ve semi-solid formada ki OPOSS'un erime sıcaklıkları sırası ile 132,9-147,9°C ve 62,9-266,9°C şeklindedir.

Tablo 4.30. JONCRYL ve POSS içeren PLA/PBAT-1 ve PLA/PBAT-2 karışımlarının DSC analiz sonuçları

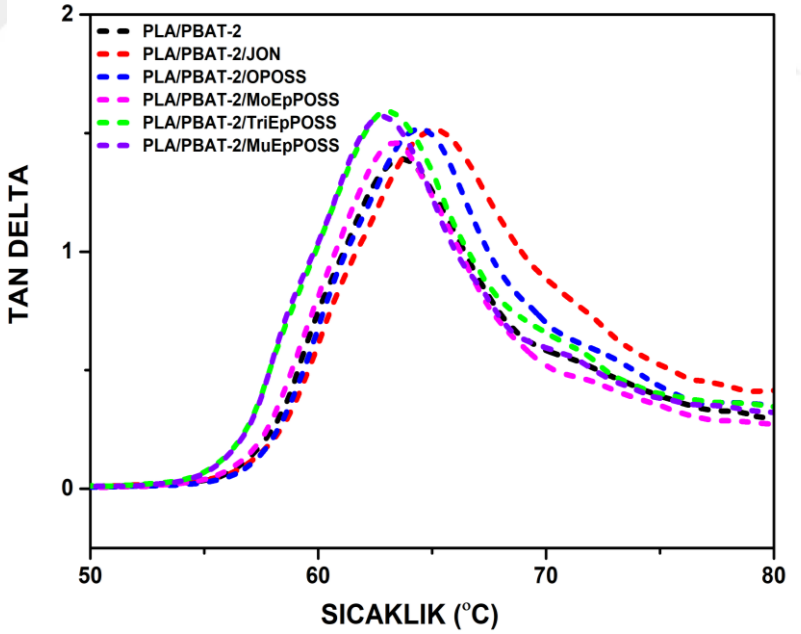
Karışımlar	T_{gPBAT} (°C)	T_{gPLA} (°C)	T_{ccPLA} (°C)	T_{mPLA} (°C)	
				T_{m1}	T_{m2}
PLA/PBAT-1	**-**	**56,0**	**107,0**	**143,5**	**150,8**
PLA/PBAT-1/ Jon	-	57,4	117,5	146,4	-
PLA/PBAT-1/OPOSS	-	55,5	111,1	144,2	151,1
PLA/PBAT-1/MoEpPOSS	-	53,5	112,5	144,5	150,7
PLA/PBAT-1/TriEpPOSS	-	55,3	111,6	144,3	150,8
PLA/PBAT-1/MuEpPOSS	-	52,8	109,3	144,3	151,1
PLA/PBAT-2	**-**	**56,1**	**121,6**	**-**	**149,4**
PLA/PBAT-2/Jon	-	58,3	126,4	-	149,4
PLA/PBAT-2/OPOSS	-	58,4	121,6	-	148,7
PLA/PBAT-2/MoEpPOSS	-	56,2	120,6	-	148,4
PLA/PBAT-2/TriEpPOSS	-	52,3	122,6	-	148,5
PLA/PBAT-2/MuEpPOSS	-	52,4	122,4	-	148,5

Tablo 4.30' da görüldüğü üzere, OPOSS ve TriEpPOSS'un PLA/PBAT-1 karışımlarında PLA' nın camsı geçiş sıcaklığını çok etkilenmediği gözlenmektedir. Bununla birlikte, MoEpPOSS ve MuEpPOSS ile uyumlaştırılan PLA/PBAT-1 karışımlarında PLA'nın T_g değerinde düşüş görülmektedir. Bu durum, MoEpPOSS ve MuEpPOSS'un PLA ve PBAT-1 için uyumlaştırıcı etkisine bağlanabilir. PLA/PBAT-1 karışımlarında PLA fazının soğuk kristalizasyon sıcaklığının özellikle POSS nanotanecikleri varlığında düşük değerlere kaydığı görülmektedir. Bu durum, POSS nanotaneciklerininin heterojen bir çekirdekleme ajanı gibi davranarak PLA'nın kristallenme hızının artırmalarından kaynaklanmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı PBAT ile harmanlanan PLA karışımlarında genel olarak, PLA'ya ait iki erime sıcaklığı gözlenmiştir. Bu iki erime sıcaklığı PBAT-1 varlığında PLA'da farklı kristal morfolojilerinin oluştuğunun bir göstergesidir (Yasuniwa ve diğ., 2005; Jiang ve diğ., 2005). Erime sıcaklıklarının 150 ˚C civarlarındaki erime sıcaklığı değerleri PLA' yı temsil ederken, 144 ˚C dolaylarında gözlemlenen erime sıcaklığı ise PBAT-1 ile harmanlaması esnasında PBAT-1 tarafından kaynaklanan yeni bir kristal yapı oluşumunu temsil etmektedir. PBAT-1 varlığında PLA' da gözlemlenen bimodal erime davranışı, mükemmelliği az olan kristallerin yapısal olarak daha mükemmel kristaller oluşturmak için yeterli zamana sahip olduklarını da göstermektedir (Kumar ve diğ., 2010). Bununla birlikte, uyumlaştırıcı içeren ve içermeyen PLA/PBAT-1 karışımlarında yüzde kristalinite değerlerinin çok küçük değerler sergilediği tespit edilmiştir.

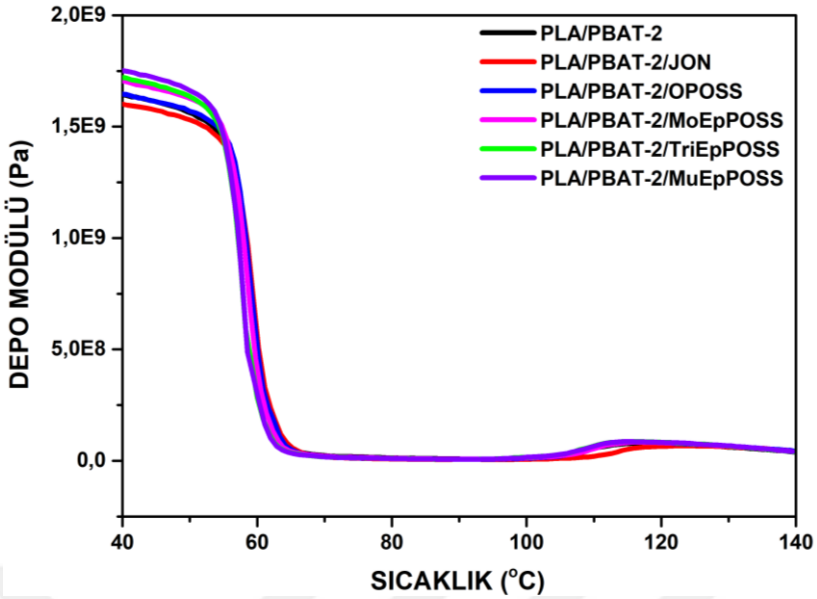
Yüksek molekül ağırlıklı PBAT (PBAT-2) ile harmanlanan PLA karışımlarının camsı geçiş sıcaklıkları incelendiğinde ise, TriEpPOSS ve MuEpPOSS varlığında PLA'nın T_g değerinin yaklaşık 4 ˚C azaldığı görülmektedir. Bu durum, TriEpPOSS ve MuEpPOSS' un PLA ve PBAT-2 arasındaki arayüzey etkileşimini artırdığının bir başka göstergesidir. Elde edilen bu bulgular, mekanik analiz ve morfoloji analiz sonuçları ile de örtüşmektedir. PLA/PBAT-2 harmanlarında PBAT-1 ile harmanlanan PLA karışımlarının aksine tek bir erime sıcaklığı görülmektedir. Bu durum, PBAT' nin molekül ağırlığının artmasıyla birlikte tek tipte ve mükemmelliği daha fazla olan kristallerin elde edildiğini göstermektedir (Huang ve diğ, 2008). PLA/PBAT-2 karışımlarında PLA fazının soğuk kristalizasyon sıcaklığında ise nispi artışlar elde edilmiştir.

4.4.7. Dinamik mekanik analiz (DMA) sonuçları

PLA/PBAT-2 karışımlarının termo-mekanik özellikleri DMA testi ile belirlenmiş olup JONCRYL ve POSS' ların kayıp faktör (tan δ) ve depo modülüne etkileri Şekil 4.164 ve 4.165' de gösterilmiştir.



Şekil 4.164. JONCRYL ve POSS içeren PLA/PBAT-2 karışımlarına ait tan delta-sıcaklık grafikleri



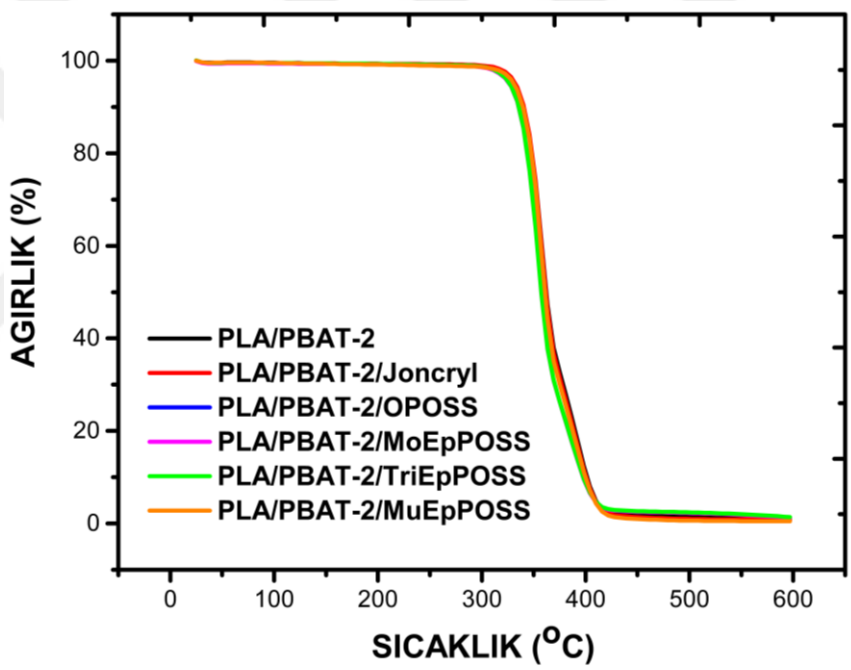
Şekil 4.165. JONCRYL ve POSS içeren PLA/PBAT-2 karışımlarına ait depo modülü-sıcaklık grafikleri

PLA/PBAT-1'e ait grafikler ise Şekil 4.128-4.129' da belirtilmişti. PLA/PBAT-1 karışımına ilave edilen POSS türleri ve JONCRYL camsı geçiş sıcaklığında azalmaya ve camsı bölgede depo modüllerinde (pekliklerde) artışlara neden olmuştu. Dolayısı ile JONCRYL ve POSS türlerinin PLA ile PBAT fazları arasındaki uyumlaşmaya katkı sağladığı DMA sonuçlarında da gözlenmişti. PLA/PBAT-2 karışımlarında JONCRYL ve OPOSS PLA fazına ait camsı geçiş sıcaklıklarında nispi artışlara neden olmaktadır (Şekil 4.164). Buna göre, OPOSS ve JONCRYL' in zincir hareketliliğini azaltıcı etkisinden bahsedilebilir. MoEpPOSS' un T_g' ye net bir etkisi gözlenmezken TriEpPOSS ve MuEpPOSS T_g' yi azaltmıştır. Böyle bir durumda bu iki POSS türünün PLA ile PBAT-2 fazlarını uyumlaştırıcı etkisinden bahsedilebilir. Bu durum diğer sonuçları destekler niteliktedir. Depo modülü grafiğinde, camsı bölgede OPOSS' un net bir etkisi gözlenmezken JONCRYL daha düşük değerlere, MoEpPOSS nispeten daha yüksek değerlere, Tri ve MuEpPOSS ise PLA/PBAT-2' ye göre daha yüksek değerlere sahiptir. Dolayısıyla TriEpPOSS ve MuEpPOSS karışımın pekliklerinde artışa JONCRYL ise azalışa neden olmaktadır sonucu çıkarılabilir. Bu bölgede meydana gelen artış da uyumlaşmanın bir diğer göstergesidir. Çünkü uyumlaştırıcının varlığı ara yüzeyin kalınlığını arttırmakta ve bileşenler arasında stress aktarımını kolaylaştırmaktadır. Bu sebeple de depo modülünde artış meydana gelmektedir (Komalan ve diğ.,2007). DSC ile DMA analizlerinde belirlenen camsı geçiş sıcaklıklarında farklılıklar gözlenmektedir. Oluşan bu farklılıklar DMA' daki frekans faktöründen dolayı oluşmaktadır (Perkin Elmer, 2013)

PLA/PBAT-1 ve PLA/PBAT-2 karışımlarında uyumlaştırıcıların etkisi DMA sonuçları açısından değerlendirilecek olursa JONCRYL, OPOSS ve MoEpPOSS düşük molekül ağırlıklı karışımda uyumlaştırıcı gibi davranabilirken yüksek molekül ağırlıklı karışımda bu etki gözlenememiştir. TriEpPOSS ve MuEpPOSS her iki karışımda da T_g azalışı ve peklik artışına neden olmuştur. Uyumlaştırıcı etkisi her iki molekül ağırlıklı karışımda da söz konusudur fakat bu etki PLA/PBAT-1 karışımında daha belirgindir.

4.4.8. Termal gravimetri analiz (TGA) sonuçları

PLA/PBAT-2, PLA/PBAT-2/JONCRYL ve PLA/PBAT-2/POSS' lu karışımlara ait termogramlar Şekil 4.166' da belirtilmştir.



Şekil 4.166. JONCRYL ve POSS içeren PLA/PBAT-2 karışımlarının TGA eğrileri

TGA eğrilerine göre PLA/PBAT-2 karışımına uyumlşatırıcı ilavesi ilavesi eğriyi nispeten düşük sıcaklıklara kaydırmış olup en belirgin değişim TriEpPOSS ilavesinde gözlenmiştir. Karışımlara ait %10 kütlenin bozunduğu sıcaklık (T_{10}), maximum bozunma sıcaklığı (T_{max}) ve %90 kütlenin bozunduğu sıcaklık (T_{90}) değerleri termogramlardan elde edilmiş olup değerler Tablo 4.31 ve 4.32' de belirtimiştir.

Tablo 4.31. Saf polimerler, JONCRYL ve POSS'lara ait TGA sonuçları

Numune	T_{10} (°C)	T_{max} (°C)	T_{90} (°C)	Kül Miktarı (%)
PLA	345,0	370,0	381,3	0,7
PBAT-1	375,2	396,2	422,1	3,6
PBAT-2	358,3	397,3	420,4	4,6
Joncryl	300,6	342,8	410,8	0,8
OPOSS	359,1	416,0	430,5	42,1
MoEpPOSS	301,0	377,7	384,0	39,5
TriEpPOSS	385,2	428,8	461,5	28,1
MuEpPOSS	383,3	412,0	-	41,4

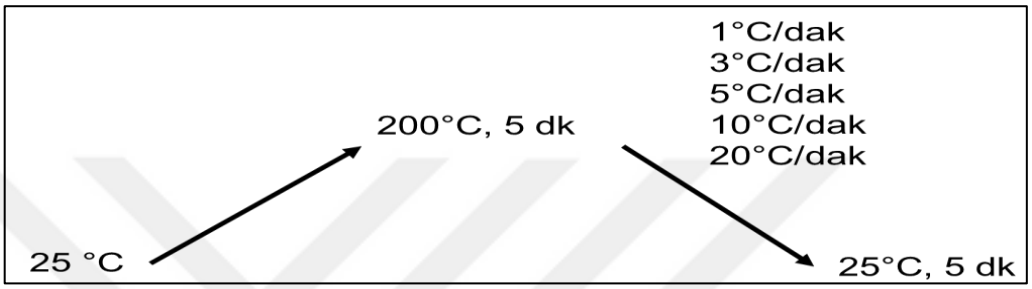
Tablo 4.32. Karışımların TGA sonuçları

Karışımlar	T_{10} (°C)	T_{max} (°C)	T_{90} (°C)	Kül Miktarı (%)
PLA/PBAT-1	**345,5**	**366,8**	**405,7**	**1,6**
PLA/PBAT-1/Jon	344,5	374,7	408,8	0,5
PLA/PBAT-1/OPOSS	325,2	361,3	387,4	0,2
PLA/PBAT-1/MoEpPOSS	339,9	364,5	400,5	0,8
PLA/PBAT-1/TriEpPOSS	342,1	364,6	406,4	1,8
PLA/PBAT-1/MuEpPOSS	344,1	364,7	408,0	1,9
PLA/PBAT-2	**341,2**	**396,9**	**409,6**	**1,3**
PLA/PBAT-2/Jon	342,4	396,3	410,1	0,8
PLA/PBAT-2/OPOSS	340,1	388,2	403,4	1,1
PLA/PBAT-1/MoEpPOSS	340,6	390,1	403,8	1,2
PLA/PBAT-1/TriEpPOSS	340,8	387,1	402,9	1,3
PLA/PBAT-2/MuEpPOSS	342,4	396,8	407,8	0,5

PLA/PBAT-2' ye Joncryl ve MuEpPOSS ilavesi net bir etki göstermezken, OPOSS, MoEpPOSS ve TriEpPOSS ilavesi sıcaklık değerlerinde azalışa neden olmuştur. Buradan hareketle, bu POSS türlerinin PLA/PBAT-2 karışımının termal kararlığını azalttığı düşünülebilir. Keza OPOSS' un aynı etkisi PLA/PBAT-1 de daha da baskın bir şekilde gözlenmektedir. Dolayısıyla, OPOSS molekül ağırlığından bağımsız bir şekilde PLA/PBAT karışımının termal kararlılığını azaltmaktadır. PLA/PBAT-1 ve PLA/PBAT-2 karışımları kıyaslanacak olur ise PLA/PBAT-2 karışımının maksimum bozunma sıcaklığının PLA/PBAT-1' e göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Joncryl ve POSS içeren karışımlar için de aynı durum söz konusudur. Buna göre molekül ağırlığı artışının maximum bozunma sıcaklığını arttırığı sonucuna ulaşılablir.

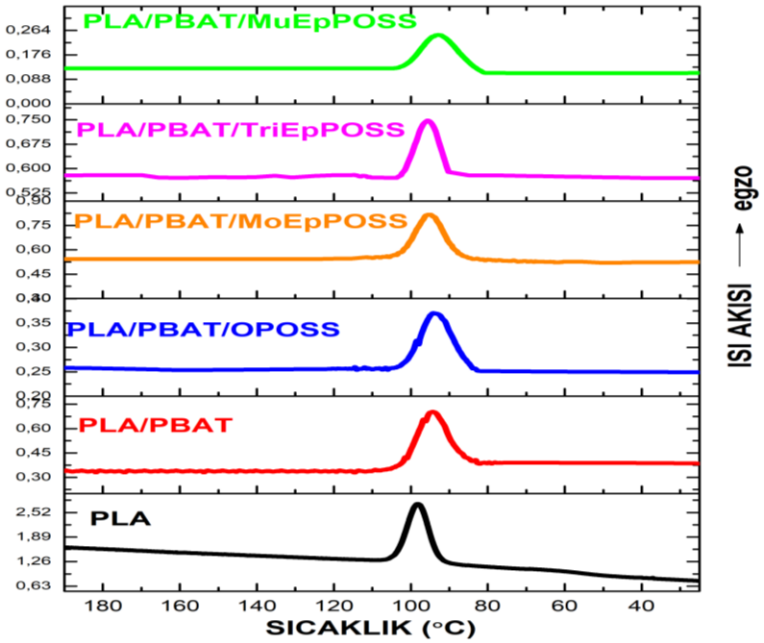
4.5. Non-İzotermal Kristalizasyon Kinetiği Çalışmaları

Tez çalışmasının bu kısmında, Bölüm 4.3.8' de elde edilen veriler temel alınarak PLA, PLA/PBAT (50/50) ve kütlece %0,5 oranında POSS içeren PLA/PBAT/OPOSS, PLA/PBAT/MoEpPOSS, PLA/PBAT/TriEpPOSS ve PLA/PBAT/MuEpPOSS karışımlarının non-izotermal kristalizasyon kinetiği incelenmiştir. Bu amaçla, numunelerden yaklaşık 10 mg kadar alınıp numuneler DSC ile analiz edilmiştir. DSC'de izlenen yöntem şematik olarak Şekil 4.167 'de belirtilmiştir.

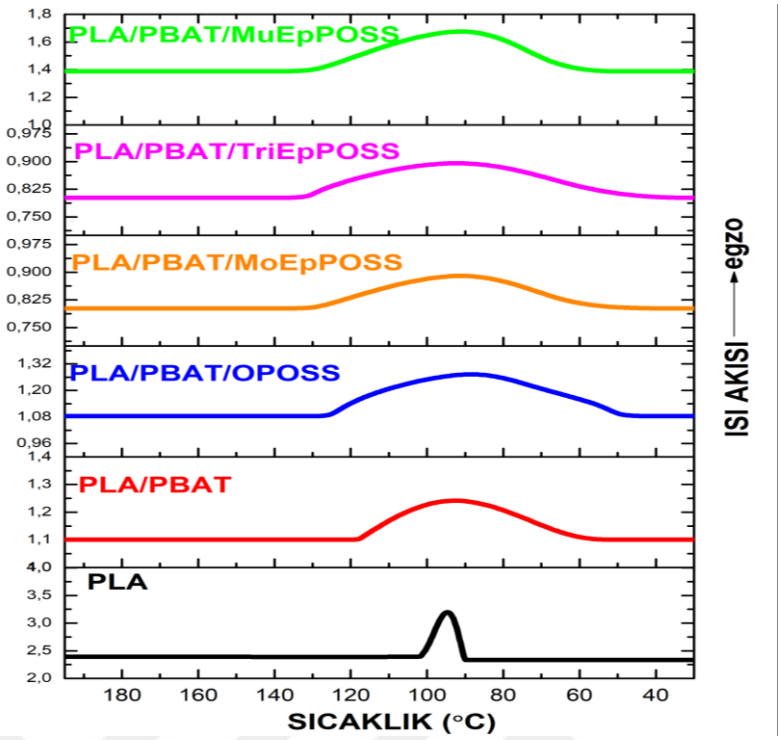


Şekil 4.167. Non-izotermal kristalizasyon kinetiği çalışmalarında DSC' de uygulanan yöntem

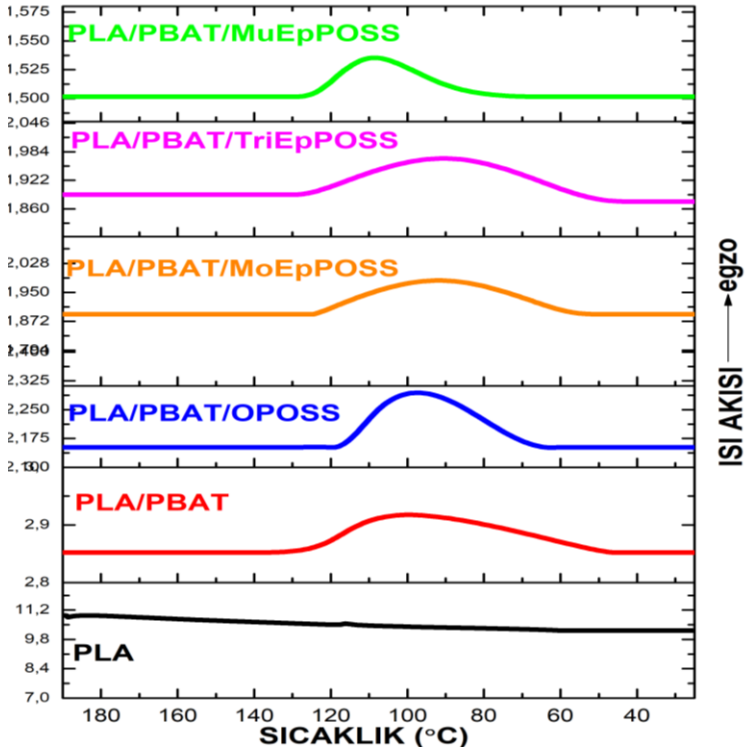
PLA, PLA/PBAT, PLA/PBAT/POSS karışımlarının farklı soğutma hızları için elde edilen termogramlar Şekil 4.168-4.172' de gösterilmektedir.



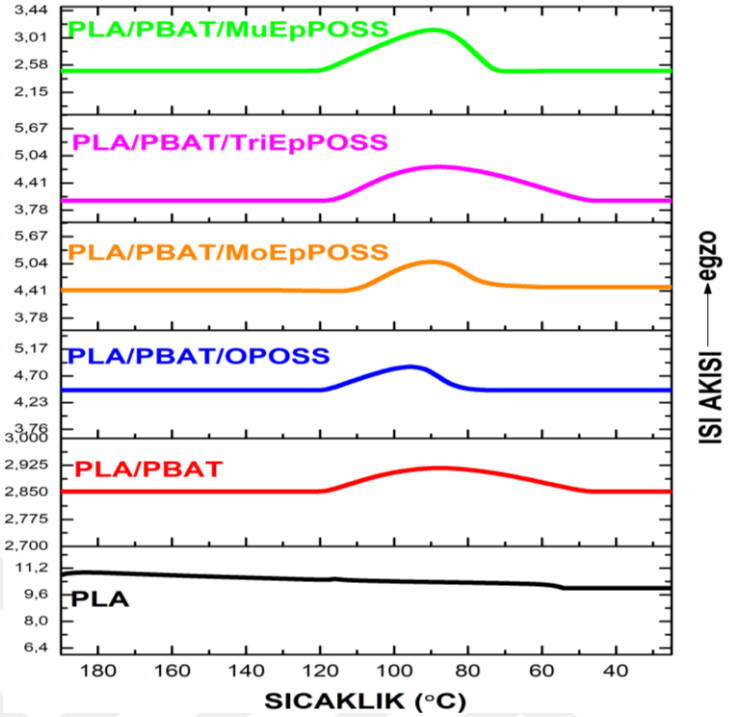
Şekil 4.168. Saf PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının 1°C/dak soğutma hızındaki DSC termogramları



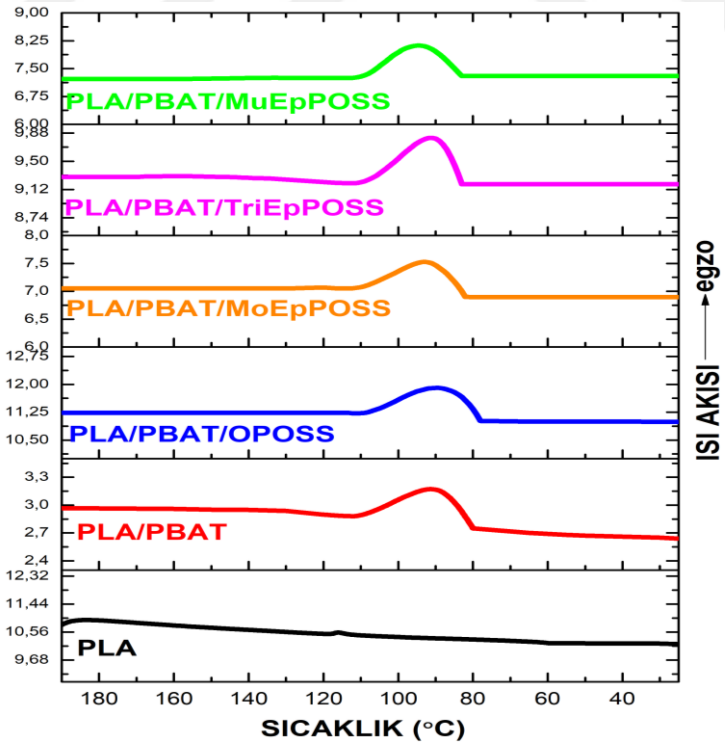
Şekil 4.169. Saf PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının 3°C/dak soğutma hızındaki DSC termogramları



Şekil 4.170. Saf PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının 5°C/dak soğutma hızındaki DSC termogramları



Şekil 4.171. Saf PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının 10°C/dak soğutma hızındaki DSC termogramları



Şekil 4.172. Saf PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının 20°C/dak soğutma hızındaki DSC termogramları

PLA, PLA/PBAT, PLA/PBAT/POSS karışımlarının farklı soğutma hızlarında elde kristalizasyonun başlangıç sıcaklığı ($T_{c,onset}$), kristalizasyonun pik sıcaklığı ($T_{c,pik}$) ve kristalizasyonun yarılanma süresi ($t_{1/2}$) değerleri termogramlardan belirlenmiş olup Tablo 4.33' de gösterilmektedir. Saf PLA'nın farklı soğutma hızlarındaki kristalizasyon pik sıcaklığı incelendiğinde soğutma hızının artması ile $T_{c,pik}$' in daha düşük sıcaklıklara doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu durum şu şekilde açıklanabilir: Yarı-kristalin polimerlerin çoğu kristallerin büyümesi için yeterli segment hareketini sağlaması gereklidir. Düşük soğutma hızlarında, kristallenmenin başlangıç ve bitiş sıcaklığı aralığında, segment hareketinin sağlanması için daha fazla zaman harcamaktadırlar (Gümüş ve diğ., 2012; Zhang ve diğ., 2006). Bir diğer ifade ile kristallenmenin başlaması için daha yüksek soğutma hızı gereklidir. Ayrıca, eriyik haldeki polimerlerin hızlı bir şekilde soğutulması ile polimer moleküllerinin hareketi bu soğutma hızını takip edememektedir (Zhang ve diğ., 2007). Hızlı soğutulduğunda emriyo kristallerin oluşumu söz konusu olmaktadır. Oluşan embriyo kristaller ise kristallenmeyi başlatmaktadır.

Tablo 4.33. Farklı soğutma hızlarındaki PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının karakteristik özellikleri

Numune	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
	3	101,8	94,5	8,3
	5	-----	-----	-----
	10	-----	-----	-----
	20	-----	-----	-----
PLA/PBAT	1	103,4	94,4	8,3
	3	116,3	92,8	8,5
	5	120,4	106,9	7,9
	10	117,2	89,6	3,4
	20	111,4	90,5	0,9
PLA/PBAT/OPOSS	1	108,2	94,1	10,6
	3	121,6	86,8	12,0
	5	119,1	98,5	5,7
	10	117,5	92,4	2,2
	20	112,2	89,4	1,0
PLA/PBAT/MoEpPOSS	1	107,6	95,0	12,5
	3	125,1	89,0	12,1
	5	125,1	91,6	7,1
	10	111,4	90,9	2,2
	20	115,9	92,9	1,1
PLA/PBAT/TriEpPOSS	1	107,6	95,6	12,2
	3	128,2	89,7	11,5
	5	123,9	89,4	7,6
	10	114,8	90,9	2,2
	20	113,0	91,4	1
PLA/PBAT/MuEpPOSS	1	107,2	90,3	14,8
	3	122,7	87,2	12,1
	5	122,6	109,7	5,0
	10	118,8	84,1	2,2
	20	111,1	94,3	0,8

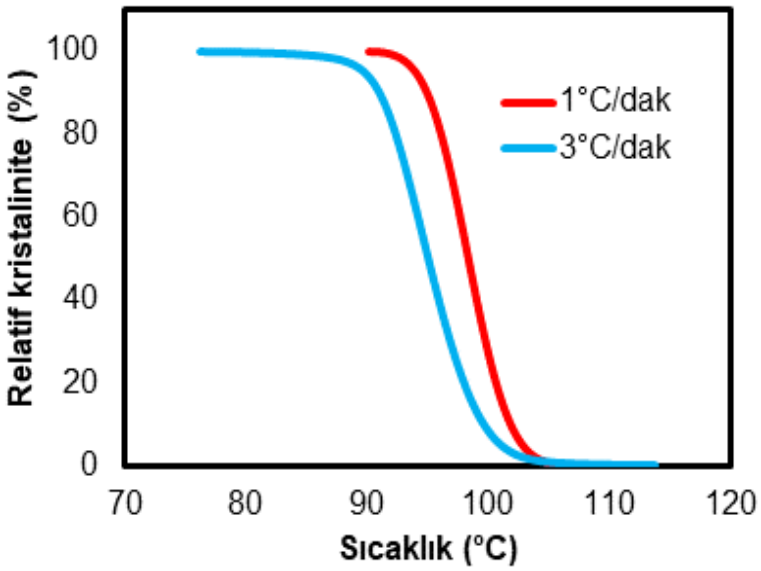
Tablo 4.33'den görüleceği üzere saf PLA'nın sadece düşük soğutma hızlarında (1 ve 3 ˚C/dak) kristallendiği, bununla birlikte yüksek soğutma hızlarında herhangi bir kristallenme göstermediği görülmektedir. PLA zincirlerinin kristalin faza geçmelerinde gerekli konformasyonel düzenin oluşabilmesi için zamana ihtiyaç duymaktadırlar (Kodal,2014). Yüksek soğutma hızlarında kristallenmenin olmaması bu gerekli zamanın oluşmadığını göstermektedir ve PLA tamamen amorf bir faz oluşturmuştur. PLA/PBAT karışımları incelendiğinde ise verilen bir soğutma hızında (örneğin 3 ˚C/dak) kristallenmenin soğutma esnasında daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği ve buna ilaveten çok yüksek soğutma hızlarında dahi saf PLA ile kıyaslandığında PLA'nın kristallenme davranışı sergilediği görülmektedir. Elde edilen bu veriler, PBAT ilavesinin PLA'nın kristallenme davranışını iyileştirdiğini göstermektedir. PLA'ya PBAT ilavesi ile birlikte PLA'nın kristallenme davranışındaki bu iyileşme PBAT'nin saf PLA ile kıyaslandığında daha düşük olan camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip olmasına bağlanabilir (Xiao ve diğ., 2008). Bu durum, PLA/PBAT karışımında PLA moleküllerinin zincir hareketinin artmasına ve böylece kristallenme davranışının iyileşmesine neden olmaktadır. Ayrıca, Tablo 4.21'den görüleceği gibi (Bölüm 4.3.8) saf PLA'nın 58˚C olan T_g değeri kütlece %50/50 PLA/PBAT karışımında 54˚C değerindedir. PBAT varlığında PLA'nın T_g değerinden meydana gelen bu azalma da PLA'nın zincir hareketliliğinin artışının bir göstergesidir. Bu durum, soğutma esnasında verilen bir soğutma hızında PLA'nın daha yüksek sıcaklıklarda (veya daha erken) kristallenmeye başlamasının bir diğer açıklaması olarak ele alınabilir. POSS'lar ile uyumlaştırılmış PLA/PBAT karışımları incelendiğinde ise, herhangi bir soğutma hızı temel alındığında PLA fazın soğutma esnasında daha yüksek sıcaklıklarda kristallenmeye başladığı görülmektedir. Bu durum, POSS türünden bağımsız olarak POSS'ların heterojen bir çekirdeklenme ajanı gibi davranarak PLA'nın kristalizasyon hızını artırmasından kaynaklanmaktadır. Özetle, hem PBAT'nin hem de POSS türünden bağımsız olarak tüm POSS moleküllerinin bir çekirdeklenme ajanı gibi davranarak yüksek soğutma hızlarında da PLA'nın kristallendiği görülmektedir.

Relatif kristalinitenin sıcaklık veya zamana karşı grafiği geçirildiğinde kristalizasyon hızı belirlenebilir. X(T), relatif kristalinitenin sıcaklığın fonksiyonu olarak belirtilir ve Eşitlik(4.3) de gösterilmektedir;

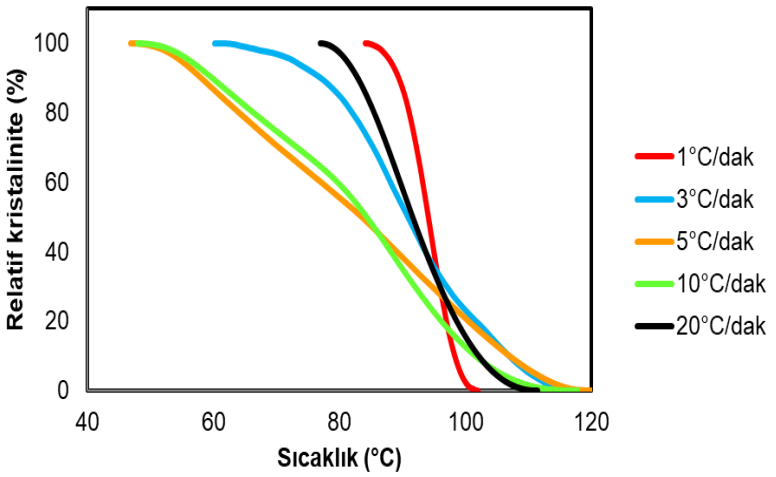
$$X(T)= \int_{T_0}^{T} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT / \int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) \cdot dT \qquad (4.3)$$

Eşitlikteki T_0 ve T_∞ sırasıyla, kristalizasyonun başlangıç ve bitiş sıcaklıklarını temsil etmektedir. *T,* kristalizasyon sırasında herhangi bir sıcaklığı göstermektedir. dH_c, *dT* sıcaklık aralığındaki değişen diferansiyel kristalizasyon entalpisini belirtmektedir. Kristalizasyon hızı, relatif kristalinitenin sıcaklık veya zamana karşı grafiği çizilmesi ile belirlenebilir.

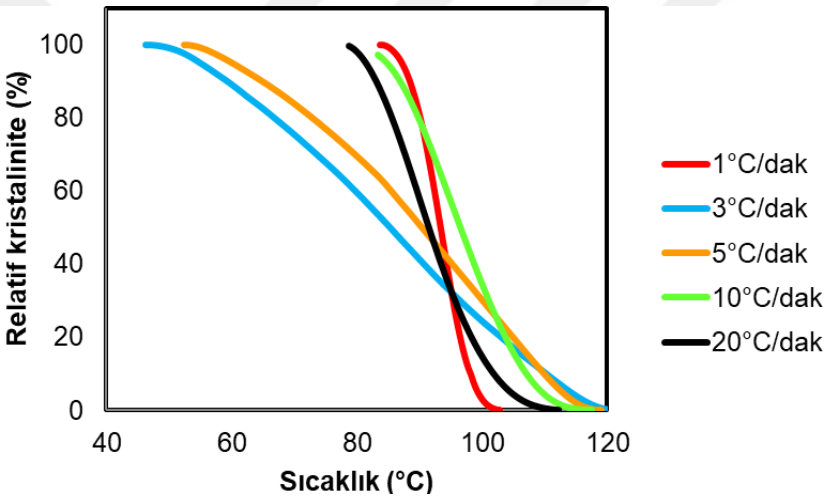
Şekil 4.173' de saf PLA' ya, Şekil 4.174-4.178'de ise PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının relatif kristalinite-sıcaklık değişimi gösterilmektedir. Tüm numunelerin eğrileri sigmoidal bir eğilim sergilemektedir. Kristalizasyon işleminin ilk basamağında elde edilen eğrilerdeki birinci plato bölgesi çekirdeklerin meydana geldiği indüksiyon periyodudur. Çekirdeklenme basamağının bitişinin ardından kristaller büyümeye başlamaktadır. Bu durum ile kristalizasyon işlemi hızlanmaktadır. Relatif kristalinite-sıcaklık eğrilerinde ise lineer ikinci kısım olarak gözlenir. Bu bölümde kristalizasyon hızlıdır ve bu kısım kristaller birbirine temas edene kadar devam etmektedir. Kristaller birbirine temas edince kristalizasyonun hızı azalmaktadır, fakat yavaş da olsa kristalinite artmaya devam etmektedir. Bu durum, eğrilerin üst bölgesindeki azalan eğim ve de ikinci plato bölgesi olarak gözlenmektedir. Bu kısım ise ikincil kristalizasyonu temsil etmektedir (Zhızhong ve diğ., 2009; Ren ve diğ., 2004; Papageorgiou ve diğ., 2005; Kodal, 2014).



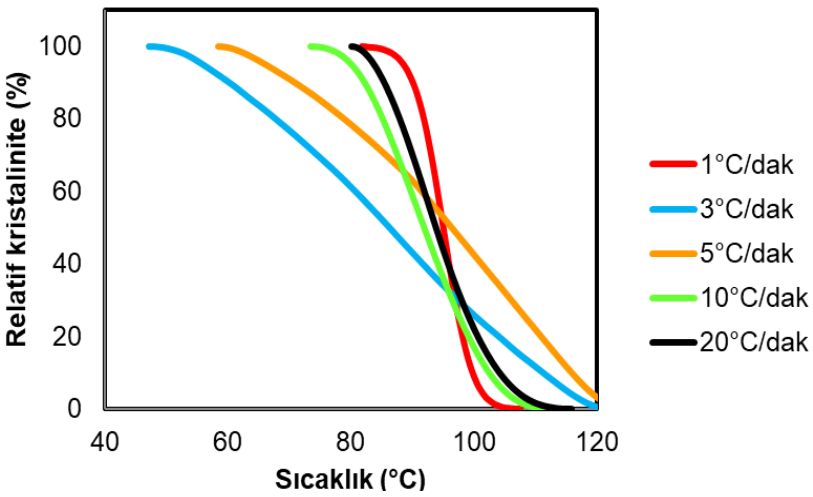
Şekil 4.173. Saf PLA' nın farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite- sıcaklık grafiği



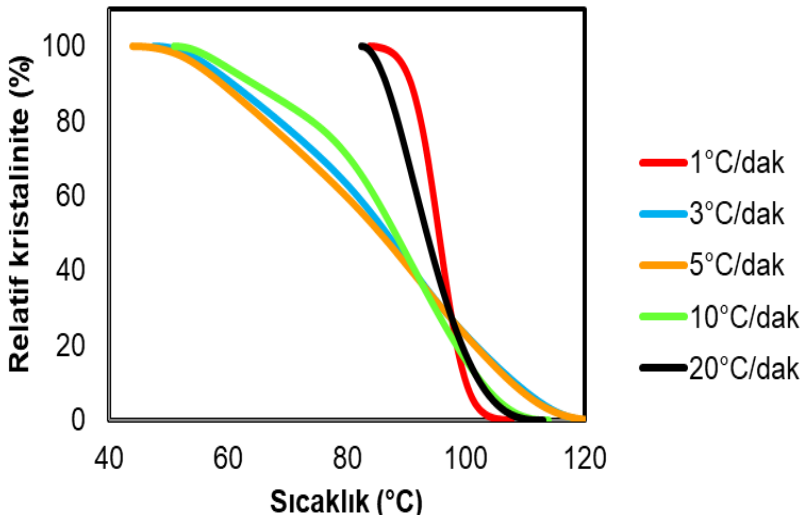
Şekil 4.174. PLA/PBAT' nin farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite-sıcaklık grafiği



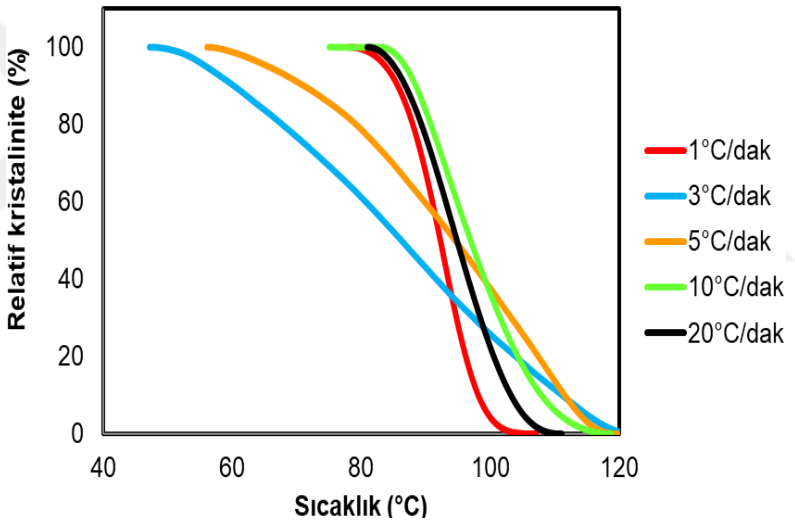
Şekil 4.175. PLA/PBAT/OPOSS un farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite-sıcaklık grafiği



Şekil 4.176. PLA/PBAT/MoEpPOSS' un farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite-sıcaklık grafiği



Şekil 4.177. PLA/PBAT/TriEpPOSS' un farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite-sıcaklık grafiği



Şekil 4.178. PLA/PBAT/MuEpPOSS'un farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite- sıcaklık grafiği

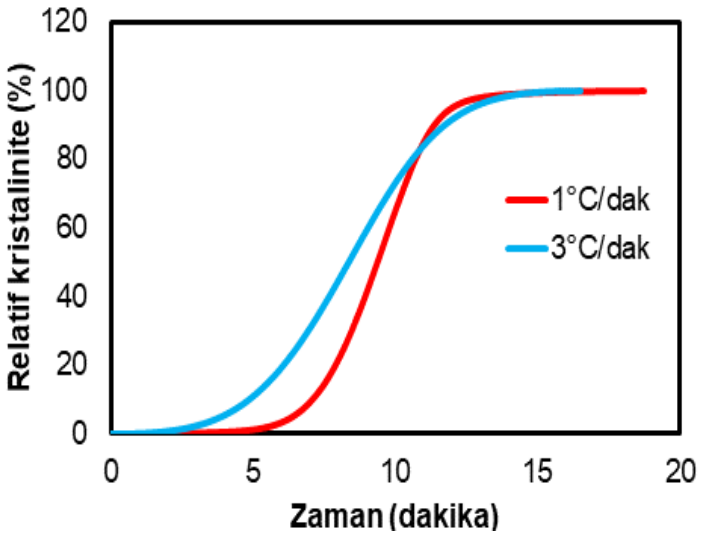
PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarında genellikle 3°C/dak ve 5°C/dak soğutma hızlarında embriyo kristaller oluştuktan sonra kristallenmenin hızlı gerçekleştiği bölge diğer soğutma hızlarına kıyasla daha geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir (bkz. Şekil 4.173 - 4.178). PLA/PBAT, PLA/PBAT/MoEpPOSS ve PLA/PBAT/TriEpPOSS karışımlarında 10 °C/dak soğutma hızı için de aynı durum göze çarpmaktadır.

Eşitlik (4.4) yardımıyla kristalizasyon zamanı, *t*, elde edilebilir;

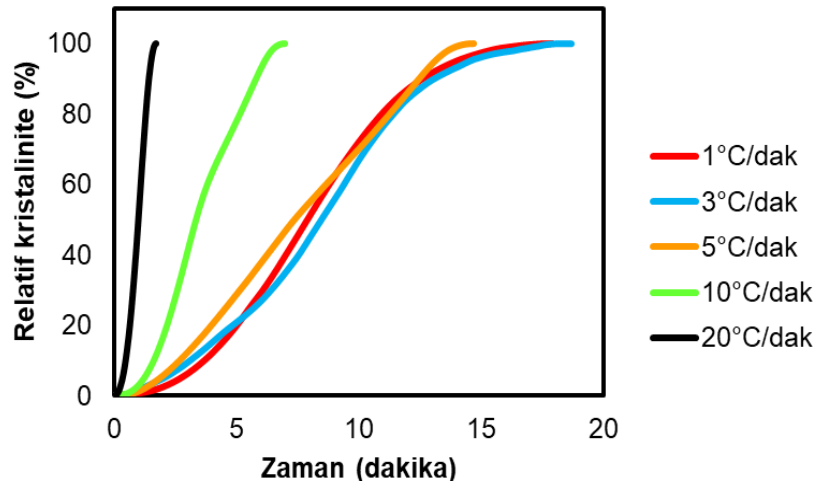
$$t=(T_0-T)/\beta \quad (4.4)$$

Burada; *T, t* deki sıcaklığı, β ise soğutma hızını temsil etmektedir. 4.4 eşitliği kristalizasyon süresi (t) ile realtif kristalinite (X(t)) ilişkisini değerlendirmek amacı ile kullanılabilir. Ayrıca, %50 relatif kristaliniteye ulaşıldığı zaman olarak tanımlanan kristalizasyon yarılanma süresi ($t_{1/2}$) belirlenebilir. Şekil 4.179'da saf PLA, Şekil 4.180 – 4.184' de ise PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımları için zamana karşı elde edilen X(t) değerleri gösterilmektedir.

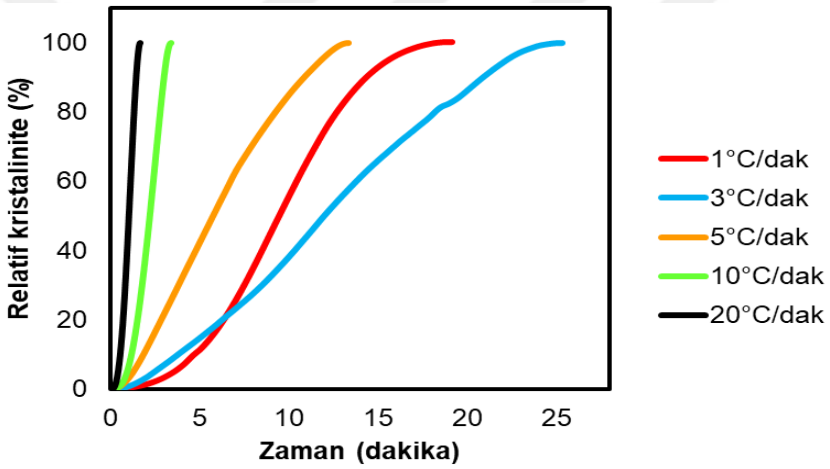
Şekil 4.179 incelendiğinde saf PLA' da soğutma hızının artışı ile kristalizasyon işlemi için gerekli sürenin kısmen azaldığı görülmektedir. PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarında yüksek soğutma hızlarında da kristallenme davranışı görülmekte ve soğutma hızının artmasıyla birlikte kristallenme yarılanma süreleri de önemli derecede azalmaktadır (Şekil 4.180–4.184). Yüksek soğutma hızlarında PLA zincirlerinin üst üste katlanması için yeterli zamanın az olması bu duruma neden olmaktadır. Bununla birlikte, saf PLA ile kıyaslandığında POSS içeren PLA/PBAT karışımlarının düşük soğutma hızlarında (1 ve 3 ˚C/dak) daha yüksek $t_{1/2}$ değerleri sergilediği tespit edilmiştir. Bu veriler, POSS varlığında PLA'nın kristalizasyon hızı artsa dahi kristallenmenin daha uzun bir sürede tamamlandığını göstermektedir. (bkz Tablo 4.33)



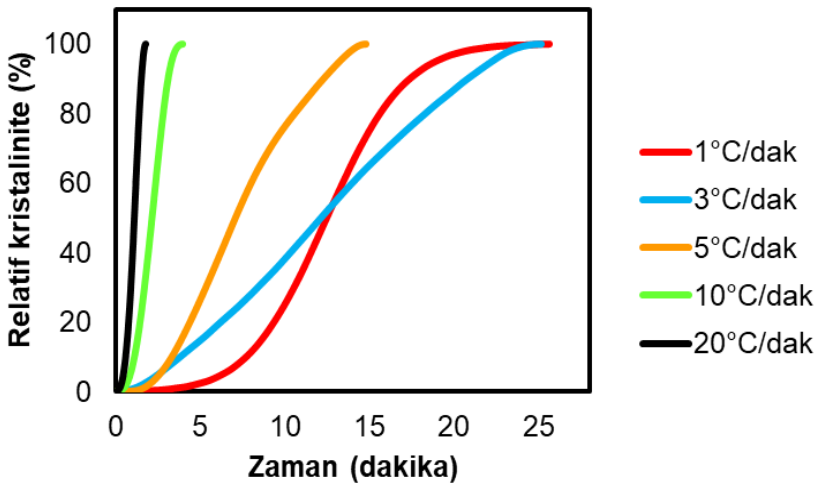
Şekil 4.179. Saf PLA' nın farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite-zaman grafiği



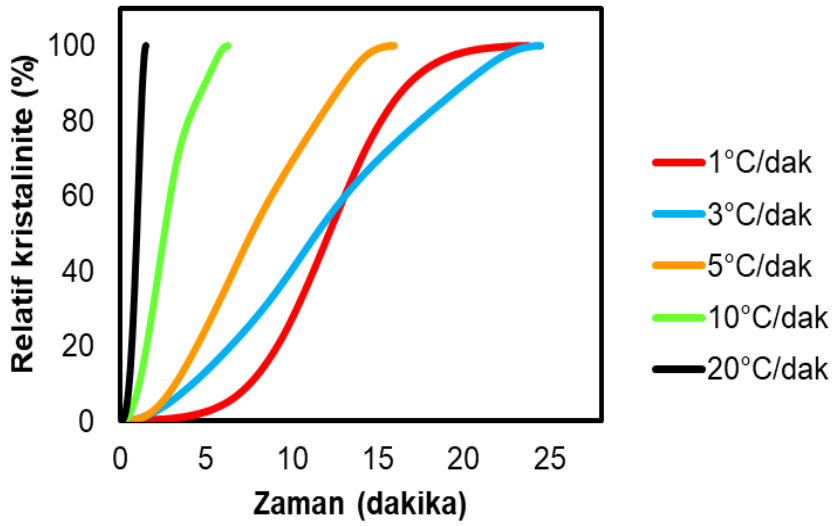
Şekil 4.180. PLA/PBAT'nin farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite-zaman grafiği



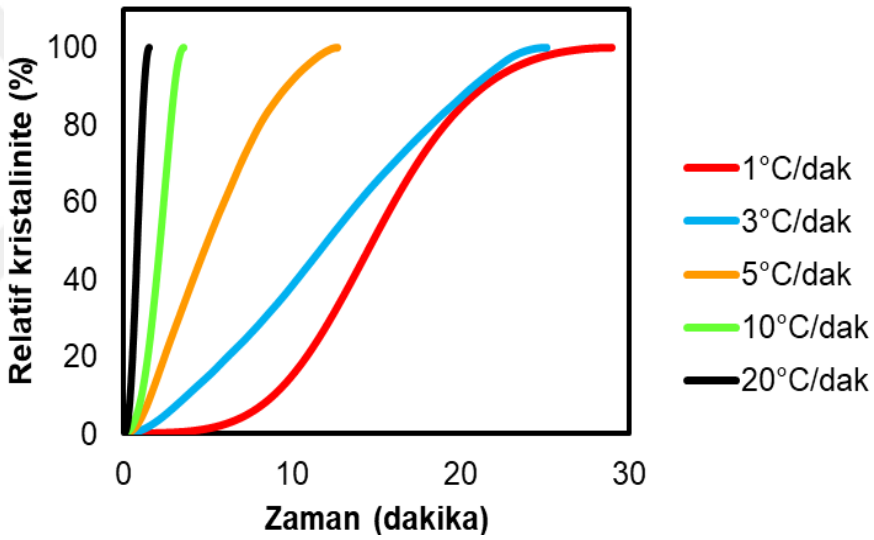
Şekil 4.181. PLA/PBAT/OPOSS'un farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite-zaman grafiği



Şekil 4.182. PLA/PBAT/MoEpPOSS'un farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite-zaman grafiği



Şekil 4.183. PLA/PBAT/TriEpPOSS'un farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite-zaman grafiği



Şekil 4.184. PLA/PBAT/MuEpPOSS farklı soğutma hızlarındaki relatif kristalinite-zaman grafiği

Yarı-kristalin polimerlerde izotermal kristalizasyon davranışı genellikle Avrami Modeli kullanılarak açıklanmaktadır (Avrami1930,1940,1941). Non-izotermal kristalizasyonda, gerek çekirdeklenme süreci gerekse de kristal büyüme süreci sıcaklığa dolayısı ile de soğutma hızına bağlıdır. Non-izotermal koşullarda kristalizasyonun hızlı büyüdüğü kısma, bir diğer ifade ile relatif kristalinite-sıcaklık grafiklerindeki eğrilerin doğrusal kısmına Avrami modeli uygulanabilmektedir (Gumus ve diğ.,2012) Avrami modeli matematiksel olarak Eşitlik (4.5)'de gösterilmektedir;

$$1-X(t)=\exp\left(-Zt^{n}\right) \qquad (4.5)$$

Burada;

-X(t): t anındaki relatif kristalinite derecesidir

-Z: Hız sabitidir, çekirdeklenme ve de büyüme hızı hakkında bilgi vermektedir.

-n: Avrami üstelidir, hem çekirdeklenme türü hem de meydana gelen kristallerin morfolojisi ile ilgili bilgi vermektedir.

Eşitlik (4.5)' in iki kez logaritması akınarak hız sabiti "Z" ve de Avrami üsteli "n" hesaplanabilir (Eşitlik 4.6);

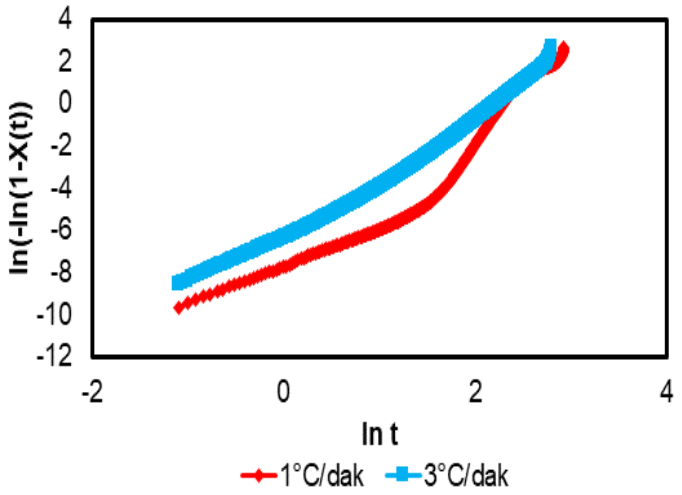
$$\ln\left(-\ln(X(t))\right)=\ln Z+n\cdot\ln t \tag{4.6}$$

Eşitlik 4.6'da, ln t'ye karşı ln(-ln(1-X(t)) grafiğe geçirilir. Elde edilen grafikte, eğim ve kayma noktası sırası ile n ve Z değerlerini vermektedir. Avrami eşitliğinin uyulanması için genellikle izotermal şartlar gereklidir. Non-izotermal kristalizasyon işlemindeki sıcaklık değişiminin hesaba katılması adına Jeziorny kristalizasyon hızını soğutma hızına bölerek Avrami eşitliğinde bir revizyon gerçekleştirmiştir (Jeziorny, 1978) (Eşitlik (4.7));

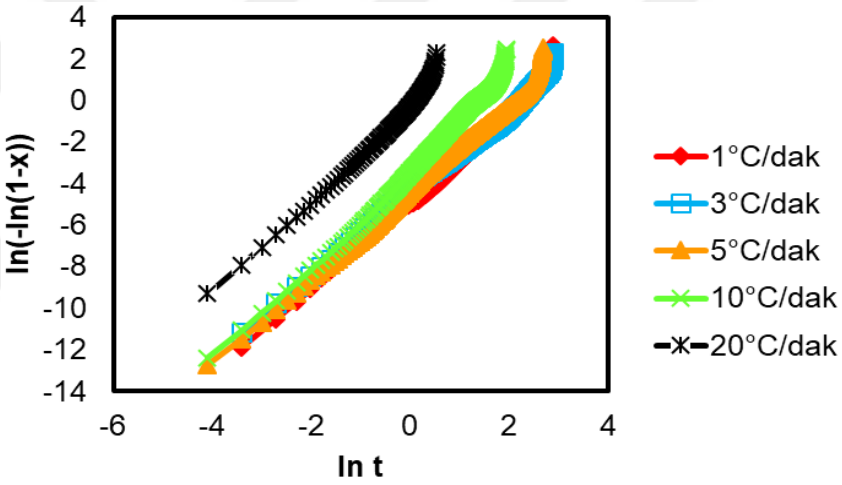
$$\ln Z_c=\frac{\ln Z}{\beta} \tag{4.7}$$

Bu çalışmada elde edilen Avrami eğrileri Şekil 4.185 - 4.190' da görülmektedir. Eğriler iki kısımdan oluşmaktadır ve iki kısmın eğimleri birbirinden farklıdır. Oluşan iki kısım sırası ile birincil ve de ikincil kristalizasyon aşamalarını belirtmektedir. Birincil kristalizasyon, çekirdeklenmenin ve de oluşan kristallerin büyümesinin bir sonucudur ve kristalinite derecesinin makroskopik gelişimini belirtmektedir (Ren ve diğ.,2004). İkincil kristalizasyon, birincil kristalizasyonun tamamlanmasının ardından ilk anda kristallenmiş makromoleküllerin mükemmel hale geçtiği, birincil kristallenmeye kıyasla daha yavaş kısımdır. Avrami eğrilerinde ikincil kristallenme, lineer davranıştan saptığı kısımdır. Lineerliğin kaybolduğu kısımdaki eğim daha küçüktür çünkü kristalizasyon hızı azalmaktadır. Birincil kristalizasyon Şekil 4.185 - 4.190'daki eğrilere göre $\ln(-\ln(1-X(t)) < 0$ olduğu kısımlarda görülmektedir.

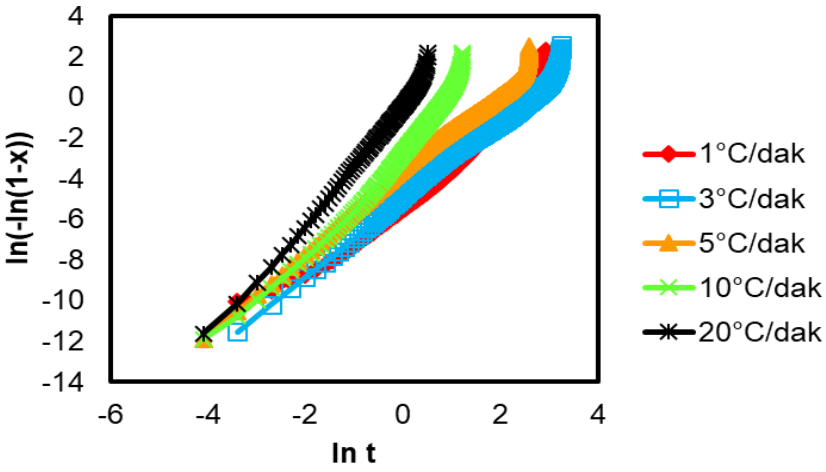
Tablo 4.34' de PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS için belirlenen hız sabiti (Z_c) ile Avrami üsteli (n) değerleri belirtilmiştir.



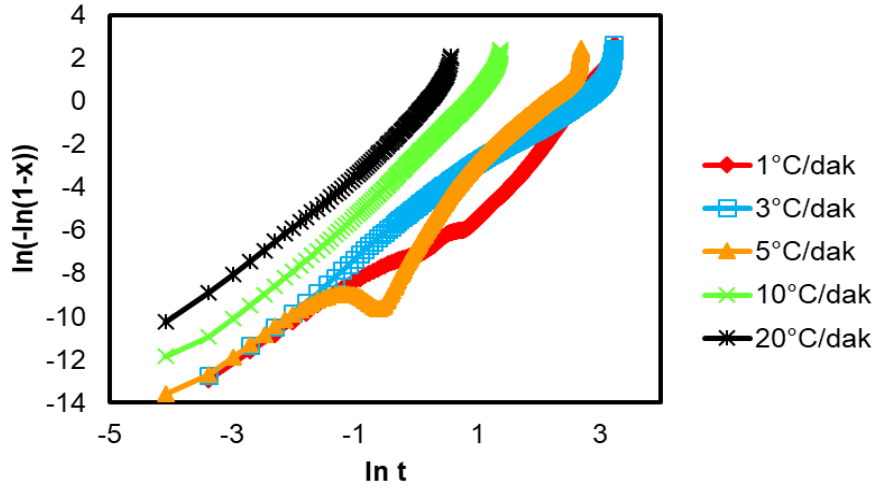
Şekil 4.185. Farklı soğutma hızlarında saf PLA için elde edilmiş Avrami eğrileri



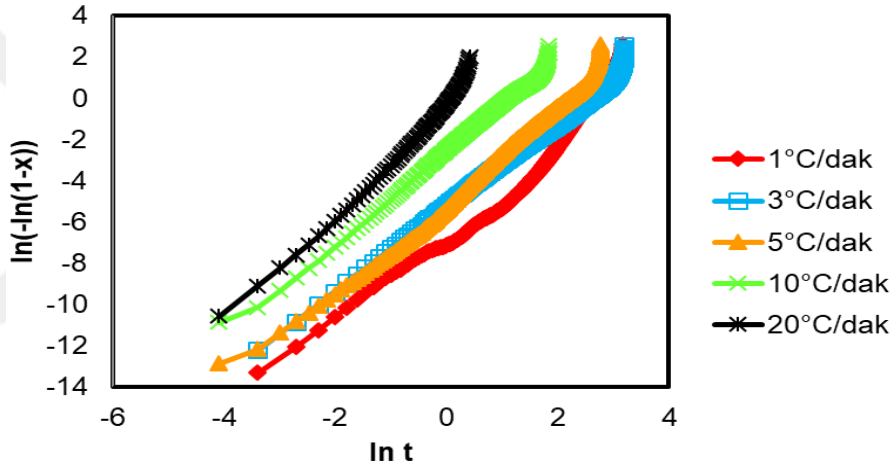
Şekil 4.186. Farklı soğutma hızlarında PLA/PBAT için elde edilmiş Avrami eğrileri



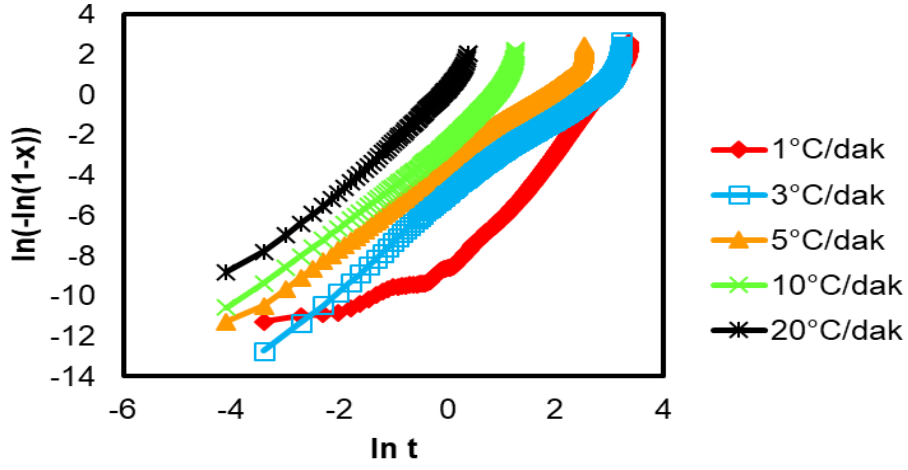
Şekil 4.187. Farklı soğutma hızlarında PLA/PBAT/OPOSS için elde edilmiş Avrami eğrileri



Şekil 4.188. Farklı soğutma hızlarında PLA/PBAT/MoEpPOSS için elde edilmiş Avrami eğrileri



Şekil 4.189. Farklı soğutma hızlarında PLA/PBAT/TriEpPOSS için elde edilmiş Avrami eğrileri



Şekil 4.190. Farklı soğutma hızlarında PLA/PBAT/MuEpPOSS için elde edilmiş Avrami eğrileri

Tablo 4.34. PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS' un farklı soğutma hızlarındaki Avrami kinetik parametreleri

Numune	β (˚C/dak)	*n*	*Z*	Z_c	R^2
PLA	1	2,01	4,42E-4	4,42E-4	0,996
	3	2,28	1,80E-3	4,24E-2	0,995
	5	-----	-----	-----	-----
	10	-----	-----	-----	-----
	20	-----	-----	-----	-----
PLA/PBAT	1	2,30	6,65E-3	6,65E-4	0,992
	3	2,39	2,04E-3	1,26E-1	0,997
	5	2,03	1,12E-2	4,08E-1	0,988
	10	2,47	3,35E-2	7,12E-1	0,994
	20	2,45	8,85E-1	9,92E-1	0,984
PLA/PBAT/OPOSS	1	2,34	3,91E-3	3,91E-3	0,977
	3	1,91	7,17E-3	1,93E-1	0,985
	5	1,91	2,72E-2	4,86E-1	0,988
	10	2,82	8,10E-2	7,78E-1	0,983
	20	2,98	7,19E-1	9,84E-1	0,993
PLA/PBAT/MoEpPOSS	1	2,81	5,61E-4	5,61E-4	0,978
	3	1,98	6,04E-3	1,82E-1	0,985
	5	2,76	2,81E-3	3,09E-1	0,973
	10	2,80	9,11E-2	7,87E-1	0,991
	20	2,70	5,98E-1	9,75E-1	0,982
PLA/PBAT/TriEpPOSS	1	2,85	5,57E-4	5,57E-3	0,960
	3	2,06	5,12E-3	1,73E-1	0,991
	5	2,37	5,89E-3	3,59E-1	0,992
	10	2,24	7,78E-2	7,75E-1	0,995
	20	2,85	8,42E-1	9,91E-1	0,985
PLA/PBAT/MuEpPOSS	1	2,97	2,08E-4	2,08E-4	0,963
	3	1,98	6,05E-3	1,82E-1	0,984
	5	1,94	3,19E-2	5,02E-1	0,947
	10	2,43	1,21E-1	8,09E-1	0,981
	20	2,54	1,37E+1	1,02E+1	0,988

Tablo 4.34' e görüldüğü üzere, PLA için 1 ˚C/dak ve 3 ˚C/dak soğutma hızlarında Avrami üstelinin (n) yaklaşık 2 olduğu görülmektedir. Bu değerin 2 olması saf PLA' nın birincil kristallenmesinin iki boyutlu olduğunu ve de elde edilen kristallerin tabakalı yapıda olduğunu göstermektedir.

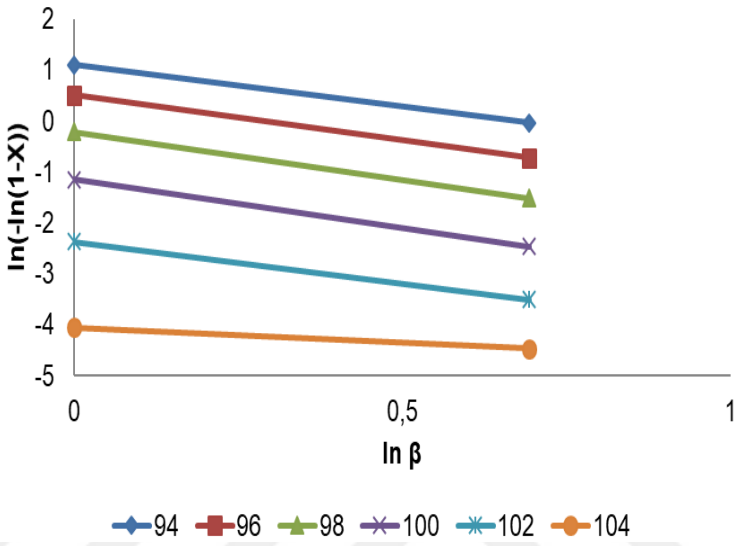
PLA/PBAT karışımında n değeri farklı soğutma hızlarında 2,03 <n <2,47 arasında yer almaktadır. PLA/PBAT karışımı için kristalizasyon sürecinde çekirdek oluşumu gerçekleştikten sonra kristallerin iki boyutlu ve tabakalı bir şekilde büyüdüğü söylenebilir. PLA/PBAT karışımına POSS ilave edilmesi ile elde edilen karışımlarda n değerleri şu şekildedir: PLA/PBAT/OPOSS karışımında 1,91<n<2,98; PLA/PBAT/MoEpPOSS karışımında 1,98<n<2,81; PLA/PBAT/TriEpPOSS karışımında 2,06 <n< 2,85; PLA/PBAT/MuEpPOSS karışımından ise 1,94 < n < 2,97 aralığındadır. 2 ya da 3' e yakın Avrami üsteli birincil kristallenmenin iki boyutlu ve de küresel olabileceğini göstermektedir. Kristallerin büyümesini küresel difüzyon kontrol etmektedir (Mano ve diğ., 2004; Schmidt ve Hillmayer, 2001). Dolayısı ile PLA/PBAT karışımına POSS ilavesi ile birincil kristallenme iki boyutlu ve de küresel olduğu sonucu çıkartılabilir ve POSS ilavesinin birincil kristallenmeyi etkilediği net bir şekilde gözlenmektedir.

Hız sabiti (Z_c), incelendiğinde PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımları için soğutma hızının artışının hız sabitini arttırdığı görülmektedir (Tablo 4.34). Soğutma hızının artışının hız sabitini arttırması kristalizasyon hızının arttığını ve de düşük sıcaklıklarda eriyikten kristallenmenin oluştuğunu göstermektedir. Aynı zamanda tüm karışımların Z_c değerleri saf PLA'nın düşük soğutma hızlarındaki Z_c değeri ile kıyaslanacak olursa karışımların daha yüksek Z_c değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, saf PLA'ya hem PBAT hem de POSS türünden bağımsız olarak POSS ilavesi ile birlikte PLA' nın kristalizasyon hızının arttığının bir başka göstergesidir.

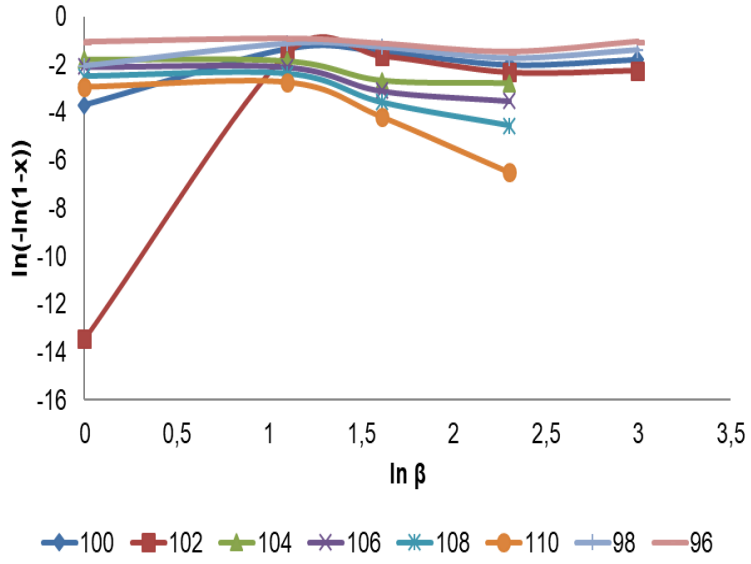
Non-izotermal kristalizasyon kinetiği için bir diğer yaklaşım Ozawa modelidir (Ozawa, 1971). Soğutma hızı non-izotermal kristalizasyon kinetiğini etkilemektedir fakat Avrami modelinde soğutma hızının ve de sıcaklığın zamana bağlı değişimi hesaba katılmamıştır. Avrami modeli Ozawa tarafından modifiye edilmiştir ve Eşitlik (4.8)'deki gibidir;

$$\ln\left(-\ln(1-X(t))\right) = \ln K(T) - m \cdot \ln \beta \qquad (4.8)$$

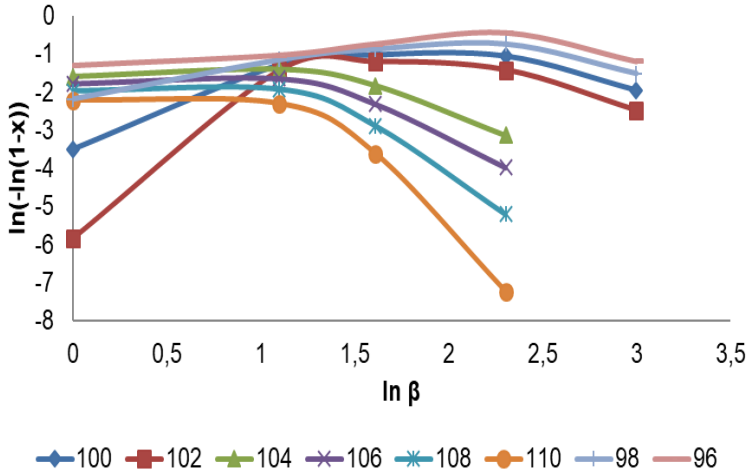
Burada, K(T) terimi Ozawa kristalizasyon hız sabitini, “m” terimi ise Ozawa üstelini temsil etmektedir. Ozawa modelinin geçerliliği ln(-ln(1-X(T))’ye karşı ln β grafiğinin belirli sıcaklık için elde edilmesi ile belirlenir. Grafikte düz bir doğru oluşur ise Ozawa modeli geçerlidir, edilemezse geçerli değildir (Li ve diğ., 2007). *K(T)* ve *m* ise kayma noktası ve eğim yardımıyla belirlenir.



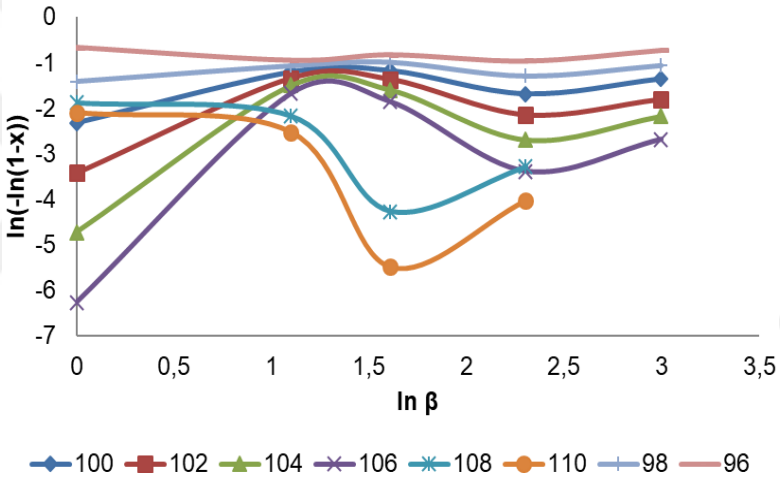
Şekil 4.191. Farklı sıcaklıklardaki saf PLA için elde edilmiş Ozawa eğrileri



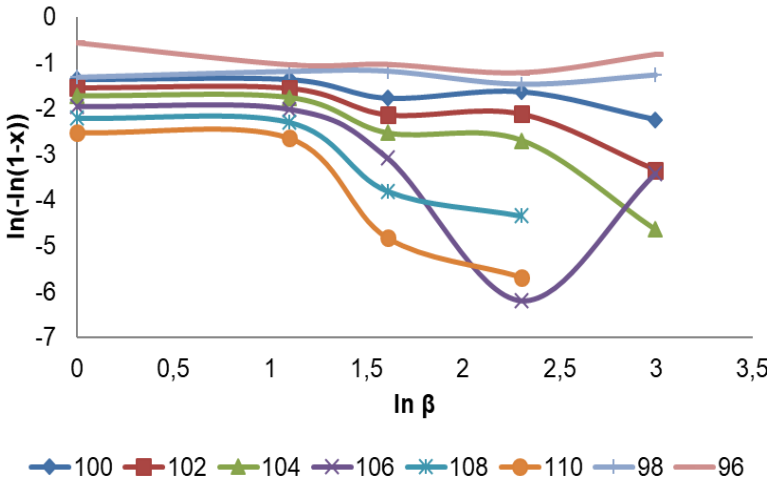
Şekil 4.192. Farklı sıcaklıklardaki PLA/PBAT için elde edilmiş Ozawa eğrileri



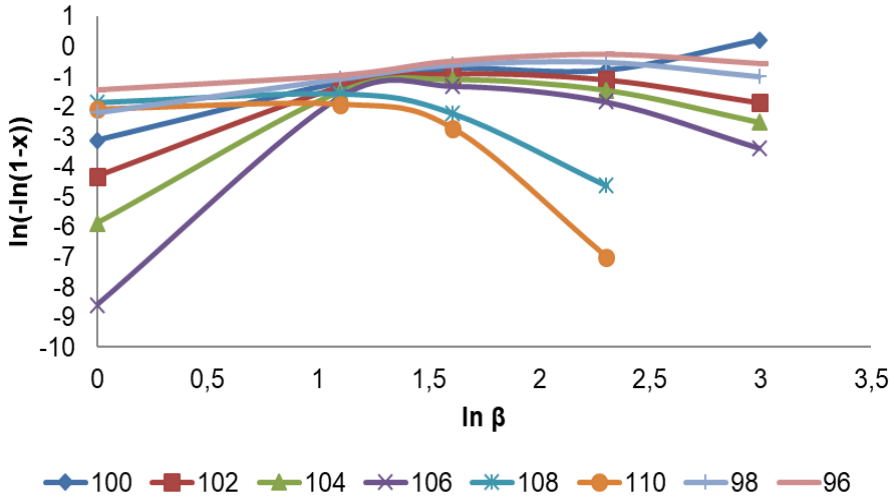
Şekil 4.193. Farklı sıcaklıklardaki PLA/PBAT/OPOSS için elde edilmiş Ozawa eğrileri



Şekil 4.194. Farklı sıcaklıklardaki PLA/PBAT/MoEpPOSS için elde edilmiş Ozawa eğrileri



Şekil 4.195. Farklı sıcaklıklardaki PLA/PBAT/TriEpPOSS için elde edilmiş Ozawa eğrileri



Şekil 4.196. Farklı sıcaklıklardaki PLA/PBAT/MuEpPOSS için elde edilmiş Ozawa eğrileri

Şekil 4.191- 4.196'de PLA, PLA/PBAT, PLA/PBAT/POSS karışımlarına ait farklı sıcaklıklarda çizilen Ozawa eğrileri görülmektedir. Saf PLA için elde edilen düz doğrular Ozawa modelinin geçerli olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımları için elde edilen Ozawa grafiklerinde doğrusallıklatan sapmalar olduğu görülmektedir. Meydana gelen sapmalar kristalizasyonun verilen sıcaklık ve farklı soğutma hızlarında farklı periyodlarda gerçekleşmesinden kaynaklı olabilir. Örneğin, kristalizasyon yüksek soğutma hızlarında başlangıç aşamasında olurken, düşük soğutma hızlarında son aşamada ikincil kristalizasyonun gerçekleştiği kısımda meydana gelmiş olabilir (Cebe, 1998). Buna ilaveten, kristalizasyon işlemi, farklı soğutma hızlarından dolayı, farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleşmektedir. Bu sebeple, kristalizasyon aşaması verilen sıcaklıkta ve soğutma hızında birbirinden farklı olmaktadır (Gümüş ve diğ., 2012).

Saf PLA' nın farklı sıcaklıklardaki Ozawa kinetik parametreleri Tablo 4.35' de gösterilmektedir. *K(T)* değerlerinin düşük olması, kristalizasyon hızının nispeten daha yavaş olduğunu ifade etmektedir. Elde edilen verilere göre sıcaklığın azalmasıyla PLA' nın kristalizasyon hızı artmaktadır (Liv ve diğ., 2007).

Avrami ve Ozawa modelleri birleştirilerek verilen bir relatif kristalitede (X(t)) non-izotermal kristalizasyon prosesi için yeni bir yaklaşım önerilmiştir (Liu ve diğ., 1997). Eşitlik (4.9) ve Eşitlik (4.10)' da belirtilmiştir;

$$\ln Z+n\cdot\ln t=\ln K(T)-m\cdot\ln \beta \quad (4.9)$$

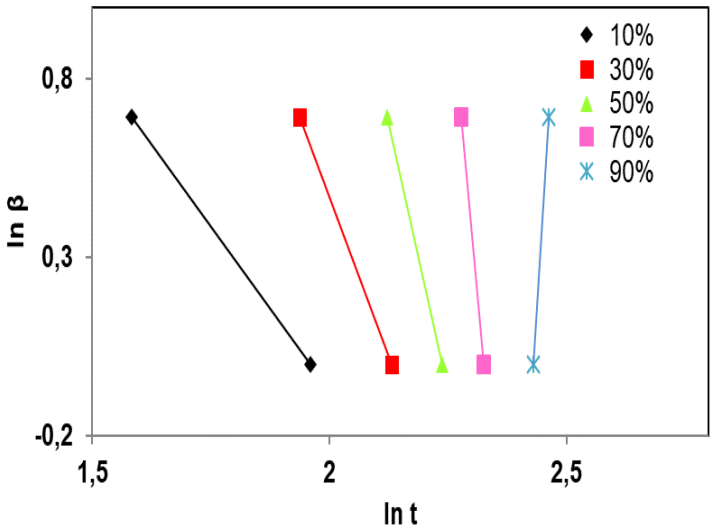
$$\ln \beta=\ln F(T)-\alpha\cdot\ln t \quad (4.10)$$

Tablo 4.35. PLA' nın farklı sıcaklık değerlerindeki Ozawa kinetik parametreleri

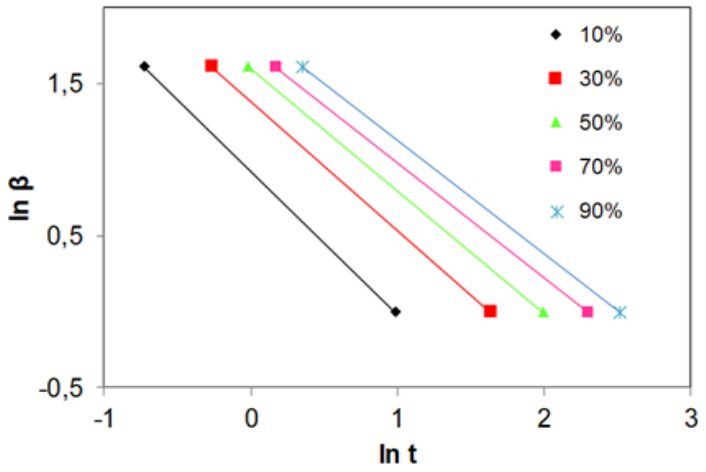
Numune	Sıcaklık (°C)	*m*	*K(T)*
PLA	104	0.59	0.017
	102	1.64	0.093
	100	1.89	0.316
	98	1.88	0.808
	96	1.77	1.666
	94	1.63	3.000

$F(T) = [K(T)/Z]^{1/m}$, kinetik parametre, birim zamanda belirli derecedeki kristaliniteye ulaşabilmek gereken soğutma hızıdır. F(T)'nin büyük değerlere sahip olması birim zamanda belirli derecedeki bir relatif kristaliniteye ulaşabilmek için daha yüksek soğutma hızına ihtiyaç duyulduğunu ifade etmektedir. α, Avrami üstelinin Ozawa üsteline oranına (n/m) eşittir. lnβ ve lnt grafiği çizildiğinde grafiğin eğiminden α'ya kayma noktasından ise F(T) değerine ulaşılır.

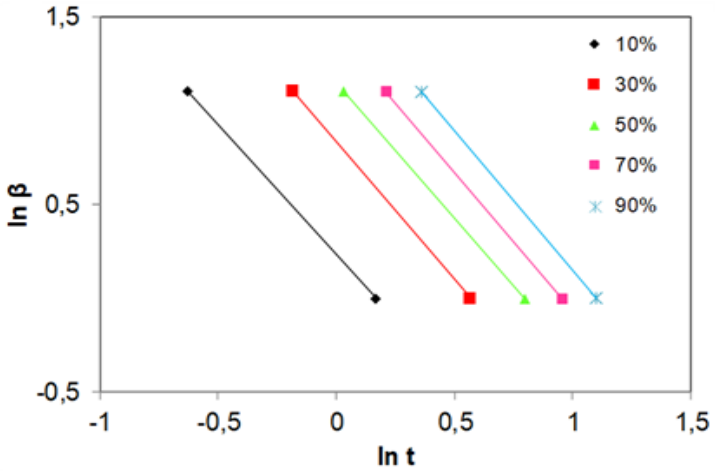
Şekil 4.197–4.202'de farklı relatif kristalinite değerlerinde elde edilmiş saf PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarına ait eğriler görülmektedir. Eğrilerden elde edilen kinetik parametre değerleri ise Tablo 4.36' da gösterilmektedir.



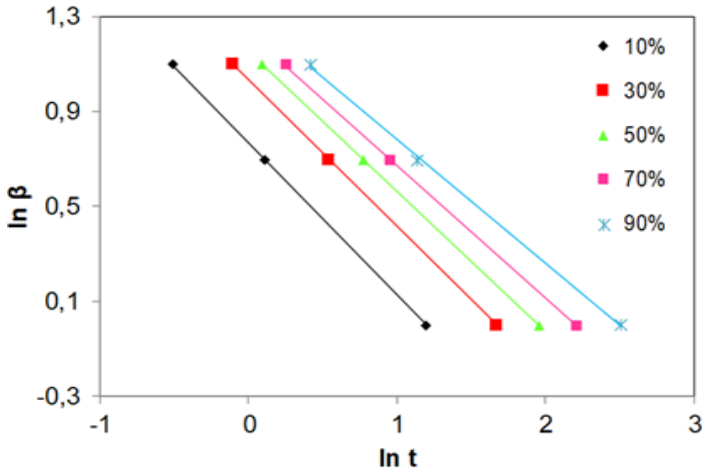
Şekil 4.197. Saf PLA' ya ait birleştirilmiş Avrami ve Ozawa grafikleri



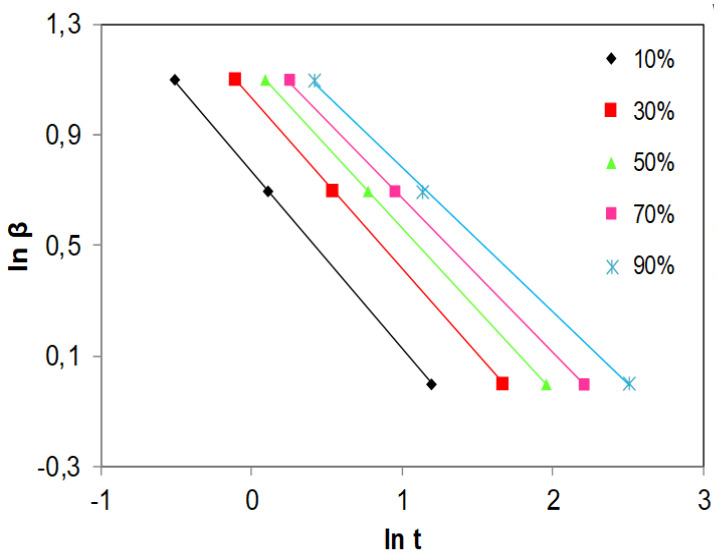
Şekil 4.198. PLA/PBAT' ye ait birleştirilmiş Avrami ve Ozawa grafikleri



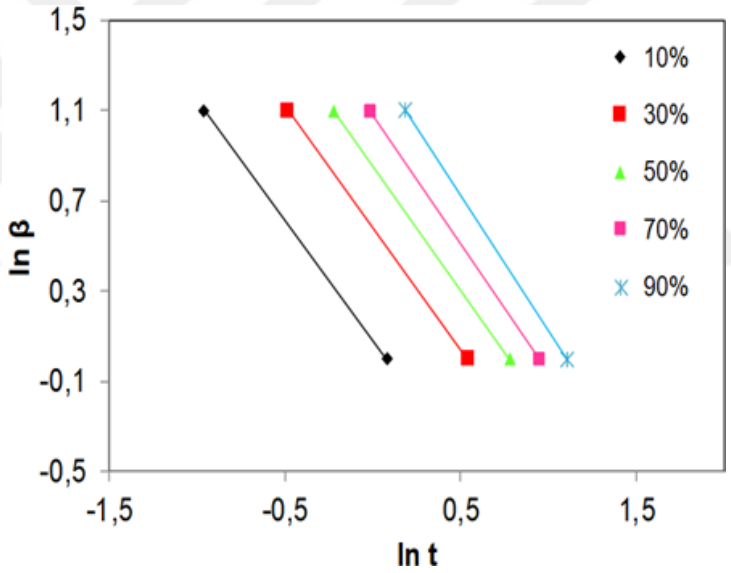
Şekil 4.199. PLA/PBAT/OPOSS'a ait birleştirilmiş Avrami ve Ozawa grafikleri



Şekil 4.200. PLA/PBAT/MoEpPOSS'a ait birleştirilmiş Avrami ve Ozawa grafikleri



Şekil 4.201. PLA/PBAT/TriEpPOSS'a ait birleştirilmiş Avrami ve Ozawa grafikleri



Şekil 4.202. PLA/PBAT/MuEpPOSS'a ait birleştirilmiş Avrami ve Ozawa grafikleri

Çizilen grafiklerdeki eğrilerin doğrusallığı ne kadar iyi olur ise non-izotermal kristalizasyon çalışmaları için birleştirilmiş Avrami-Ozawa (Mo) modeli de o kadar uygundur (Wu ve diğ.,2007). Şekil 4.196-4.201'e göre PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımları için elde edilen eğrilerin doğrusal olduğu görülmektedir. Tablo 4.36'da ise tüm örneklerin birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinden elde edilen farklı soğutma hızlarında hesaplanmış kinetik parametre değerleri verilmiştir.

Tablo 4.36**.** PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS'a ait birleştirilmiş Avrami-Ozawa modeli kinetik parametre değerleri

Numune	X(t) (%)	*α*	*F(T)*
PLA	10 30 50 70 90	1,83 3,54 6,03 14,32 21,83	3,59 7,56 13,49 33,31 53,07
PLA/PBAT	10 30 50 70 90	1,23 1,09 1,06 1,01 0,99	2,39 2,92 3,16 3,34 3,53
PLA/PBAT/OPOSS	10 30 50 70 90	1,25 1,07 1,00 0,94 0,88	2,36 2,86 3,06 3,19 3,28
PLA/PBAT/MoEpPOSS	10 30 50 70 90	1,18 1,14 1,10 1,05 1,01	2,41 2,92 3,14 3,29 3,44
PLA/PBAT/TriEpPOSS	10 30 50 70 90	1,04 1,00 0,96 0,92 0,88	2,46 2,92 3,11 3,25 3,41
PLA/PBAT/MuEpPOSS	10 30 50 70 90	0,94 0,92 0,90 0,88 0,85	2,19 2,68 2,93 3,09 3,24

Bu sonuçlara göre saf PLA için elde edilen F(T) değerleri relatif kristalinitenin artması ile belirgin şekilde artışlar sergilemiştir. Bu durum, saf PLA' nın yavaş kristallendiğinin bir göstergesidir. PLA/PBAT karışımının F(T) değerleri her bir relatif kristalinite değeri için PLA' ya kıyasla düşük değerlere sahiptir. Bu durum PLA' ya PBAT ilavesinin PLA' nın kristallenme hızını arttığını göstermektedir. PLA/PBAT' ye POSS ilavesi ile genellikle elde edilen F(T) değerleri PLA/PBAT' ye göre nispeten daha düşük değerlerde olup kristallenme hızını kısmen arttırdığı görülmektedir. Aynı zamanda PLA/PBAT/POSS karışımlarının tüm relatif kristalinte değerlerinde F(T) değerleri saf PLA' ya göre oldukça düşük değerlerdedir. Dolayısı ile POSS ilavesinin de PLA' nın kristallenme hızını net bir şekilde arttırdığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlar Avrami

sonuçları ile tutarlıdır. Ayrıca, α değerleri de hem PLA/PBAT karışımları hem de PLA/PBAT/POSS karışımları için saf PLA' ya göre daha düşük değerlerdedir.

Birbiri ile karışamayan polimerlere polimerlerin özelliklerinin iyileştirilmesi amacı ile uyumlaştırıcı olarak nanoparçacıklar ilave edilebilir. Bununla birlikte pek çok durumda POSS gibi nanoparçacıklar bir çekirdeklenme ajanı rolü üstlenirler (Turan ve diğ., 2011; Wang ve diğ., 2009; Fina ve diğ., 2005). Bu sebeple, çekirdeklenme aktivitesi etkisinin şiddeti belirlenmelidir. Dobreva ve Gutzow (Durmus ve diğ., 2010; Dobreva ve Gutzow,1993) "çekirdeklenme aktivitesi, "φ" olarak isimlendirilen ve çekirdeklenme ajanının etkisini ölçebilmek adına basit bir metot önermişlerdir ve Eşitlik (4.11)'de belirtilmiştir;

$$\varphi=\frac{B^{*}}{B} \tag{4.11}$$

Eşitlikteki, B^{*} ve B heterojen ve homojen ortam parametrelerini göstermektedir. İlave edilen katkı maddelerinin çekirdeklenme ajanı gibi davranmadığı durumlarda φ değeri 1 olmaktadır. Çekirdeklenme ajanı gibi davrandığı durumlarda ise bu değer sıfıra yaklaşmaktadır. B, homojen ortam parametresi Eşitlik (4.12)'deki şekilde tanımlanmıştır;

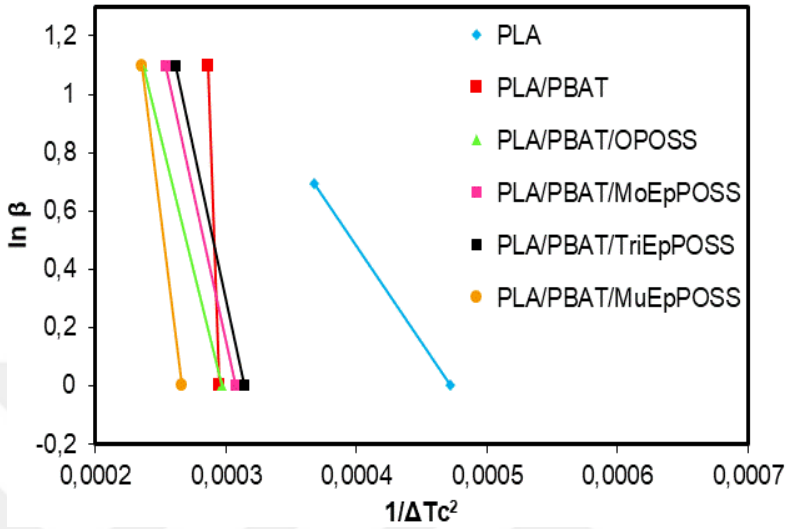
$$B=\frac{\omega\sigma^{3}V_{m}^{2}}{3nk_{B}T_{m}^{0}\Delta S_{m}^{2}} \tag{4.12}$$

Eşitlikte, w geometrik faktörü, σ ise spesifik enerjiyi belirtmektedir. V_m kristallenen maddenin molar hacmini, n Avrami üstelini, k_B Boltzman sabitini, ΔS_m erime entropisini, T_m° denge erime sıcaklığını temsil etmektedir. Bununla beraber, B deneysel olarak elde edilen veriler yardımı ile Eşitlik (4.13) kullanılarak da elde edilebilir;

$$\ln\beta=C-\frac{B}{\triangle T_{c}^{2}} \tag{4.13}$$

Eşitlikte, β soğutma hızını, C bir sabiti ve ΔT_c supercoolingi (T_m-T_c) temsil etmektedir. Eşitlik (4.13) yardımı ile, ln β-1/ΔT_c^2 grafiği çizilirse B ve B^{*} hesaplanabilir. Elde edilen grafiğin eğiminden, PLA ve PLA/PBAT karışımı için B değeri ve PLA/PBAT/POSS için ise B^{*} değerleri belirlenir. Saf PLA, PLA/PBAT, PLA/PBAT/POSS karışımları için elde edilen eğriler Şekil 4.203' de gösterilmektedir. Bu eğriler yardımı ile belirlenen

matematiksel veriler ise Tablo 4.37'de verilmiştir. PLA/PBAT/POSS karışımlarının B*/ B değerlerinin sıfıra yaklaşmaktadır. Dolayısı ile POSS türünden bağımsız olarak ilave edilen POSS' ların birer çekirdeklenme ajanı gibi davrandığı sonucuna varılabilir.



Şekil 4.203. PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS'a ait çekirdeklenme aktivitesi eğrileri

Tablo 4.37. PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/ POSS' a ait Dobreva-Gutzow parametreleri ve iki farklı matematiksel modelden belirlenen aktivasyon enerji verileri

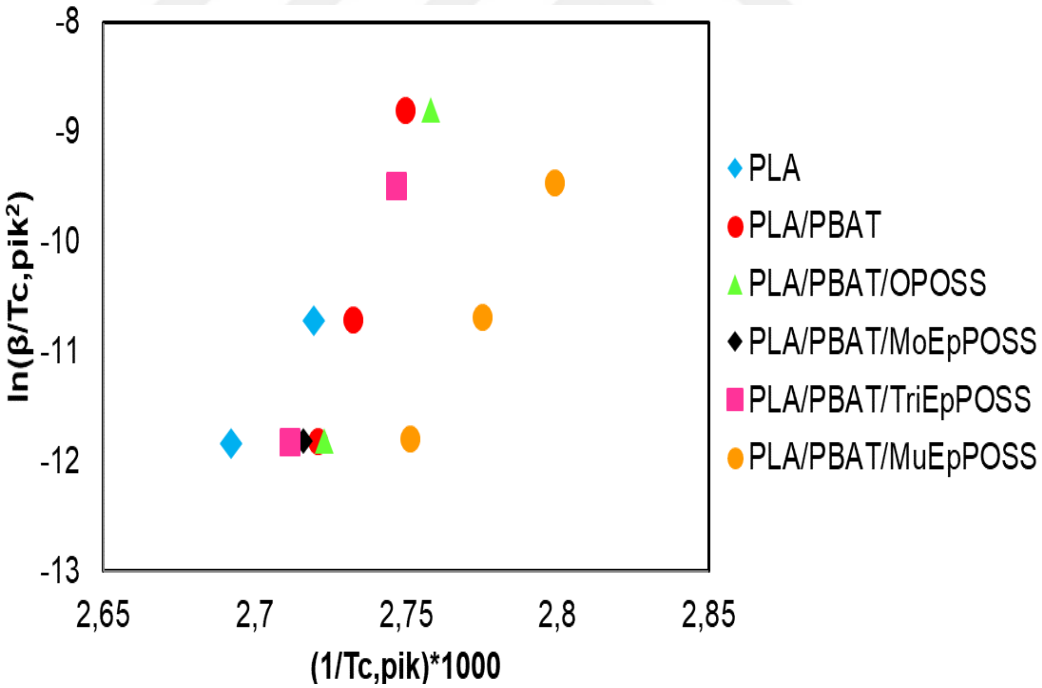
Örnek	B	B*	Φ= B*/ B	Aktivasyon Enerjisi (Kissinger) (kJ/mol)	Aktivasyon Enerjisi (Takhor) (kJ/mol)
PLA	6638	---	---	217,72	211,58
PLA/PBAT	123119	---	---	172,81	106,03
PLA/PBAT/OPOSS	---	18135	0,14	142,34	45,58
PLA/PBAT/MoEpPOSS	---	20259	0,16	126,38	40,59
PLA/PBAT/TriEpPOSS	---	20580	0,17	110,58	41,43
PLA/PBAT/MuEpPOSS	---	35572	0,20	81,65	76,68

Kristalizasyon işlemindeki aktivasyon enerjisini (ΔE) değerlendirebilmek adına birçok matematiksel yaklaşım mevcuttur. Bu tez çalışmasında Kissinger (Durmus ve diğ., 2010; Kissinger, 1971) ve Takhor (Wang ve diğ., 2004; Ge ve diğ., 2010) yaklaşımları kullanılmıştır. Kissinger ve Takhor eşitlikleri Eşitlik (4.14) ve Eşitlik (4.15)'de sırasıyla gösterilmektedir;

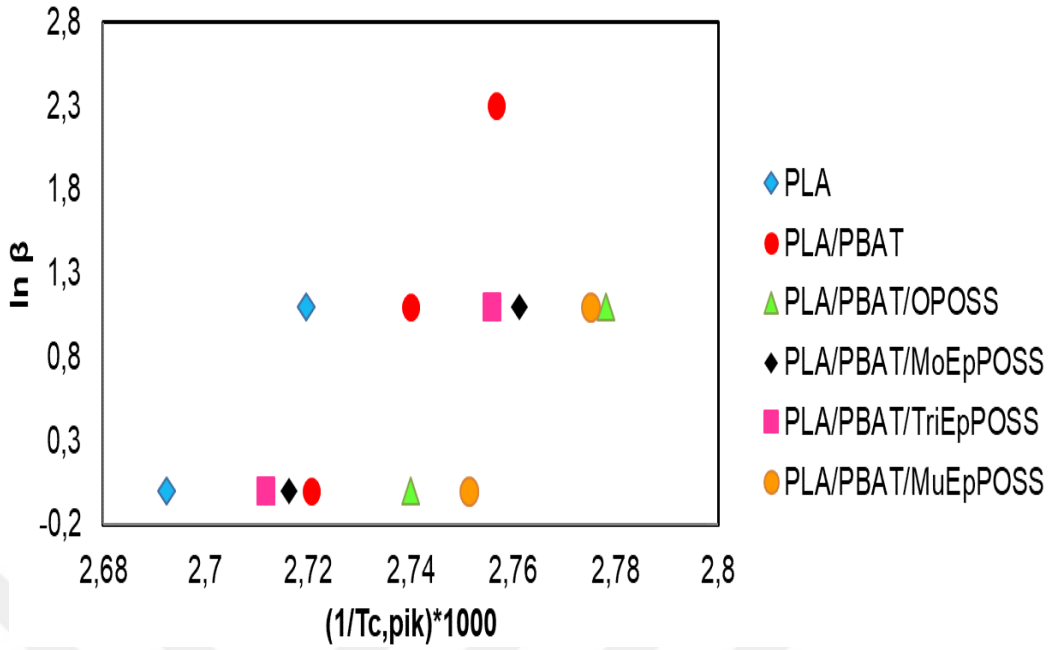
$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)\right]}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{\triangle E}{R} \qquad (4.14)$$

$$\frac{d(\ln \beta)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{\triangle E}{R} \qquad (4.15)$$

Eşitliklerdeki T_p pik sıcaklığını, β soğutma hızını ve R ideal gaz sabitini temsil etmektedir. Eşitlik (4.14)'de $1/T_p$'ye karşı $\ln(\beta/T_p^2)$ grafiği ve Eşitlik (4.15)'de ise $1/T_p$'ye karşı ln β grafiği çizildiğinde elde edilen doğruların eğimi ile $-\Delta E/R$ değerleri belirlenir. PLA, PLA/PBAT, PLA/PBAT/POSS karışımları için elde edilen eğriler Şekil 4.204 ve Şekil 4.205'de hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ise Tablo 4.37' de gösterilmektedir. En yüksek aktivasyon enerjisi değerleri saf PLA'da görülmektedir. PLA/PBAT ve POSS türünden bağımsız olarak PLA/PBAT/POSS karışımlarının aktivasyon enerjisi değerleri her iki yaklaşımda da saf PLA ile kıyaslandığında daha düşük değerlere sahiptir. Polimerlerin kristallenme yeteneğinin göstergesi kristalizasyon aktivasyon enerjisi ile değerlendirilebilir (Ge ve diğ., 2010). Aktivasyon enerjisinin yüksek olması kristallenme yeteneğinin daha düşük olduğunu göstermektedir. Dolayısı ile hem PBAT hem de POSS ilavesinin PLA' nın non-izotermal kristalizasyon kinetiğini kolaylaştırdığı açıkça görülmektedir.



Şekil 4.204. PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarına ait Kissinger grafikleri

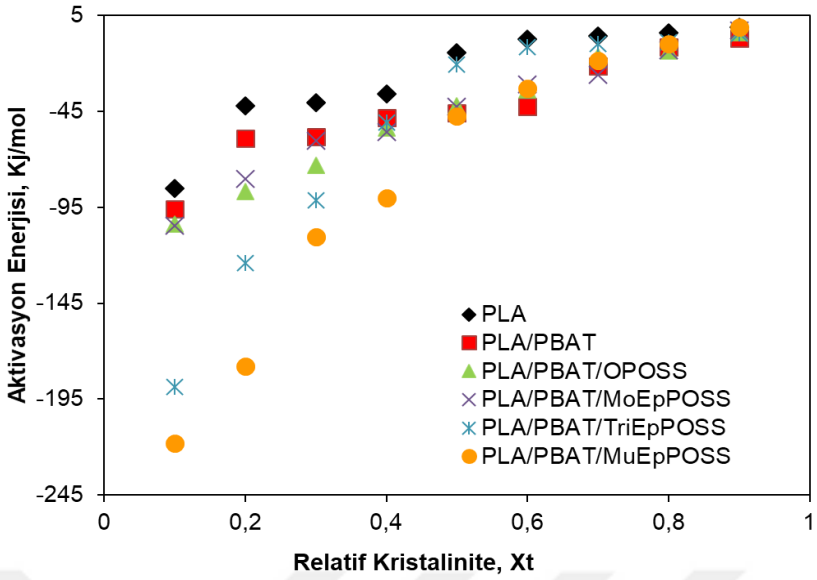


Şekil 4.205. PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarına ait Takhor grafikleri

Friedman' ın diferansiyel eşdönüşümsel metoduna göre, kristalinitenin her derecesi için farklı aktivasyon enerjileri Eşitlik (4.16) yardımı ile hesaplanır;

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)_{X,t} = C - \frac{\Delta E_{X,t}}{RT_{X,t}} \qquad (4.16)$$

Eşitlikte, dX_t/dt, relatif kristalinitenin (X_t) verilen bir değeri için kristalizasyon hızının zamana karşı fonksiyonu, R evrensel gaz sabiti, $\Delta E_{X,t}$, X(t)' nin belirli bir değeri için prosesin etkili enerji bariyeri ve C bir sabittir. Eşitliğin sol tarafı $1/T_{X,t}$' ye karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi $\Delta E_x/R$ değerini vermektedir (Filizgok ve diğ., 2016). Bu amaçla, farklı soğutma hızlarında dX_t/dt $1/T_{X,t}$' ye karşı grafiğe geçirilmiştir. Düz çizgiler elde edilmiş olup ΔE değerleri düz çizgilerin eğimlerinden hesaplatılmıştır. PLA, PLA/PBAT, PLA/PBAT/POSS karışımlarının relatif kristalinite-aktivasyon enerji bariyeri grafiği Şekil 4.206 'da gösterilmektedir.



Şekil 4.206. PLA, PLA/PBAT, PLA/PBAT/POSS karışımları için elde edilen Aktivasyon enerjisi-relatif kristalinite grafikleri

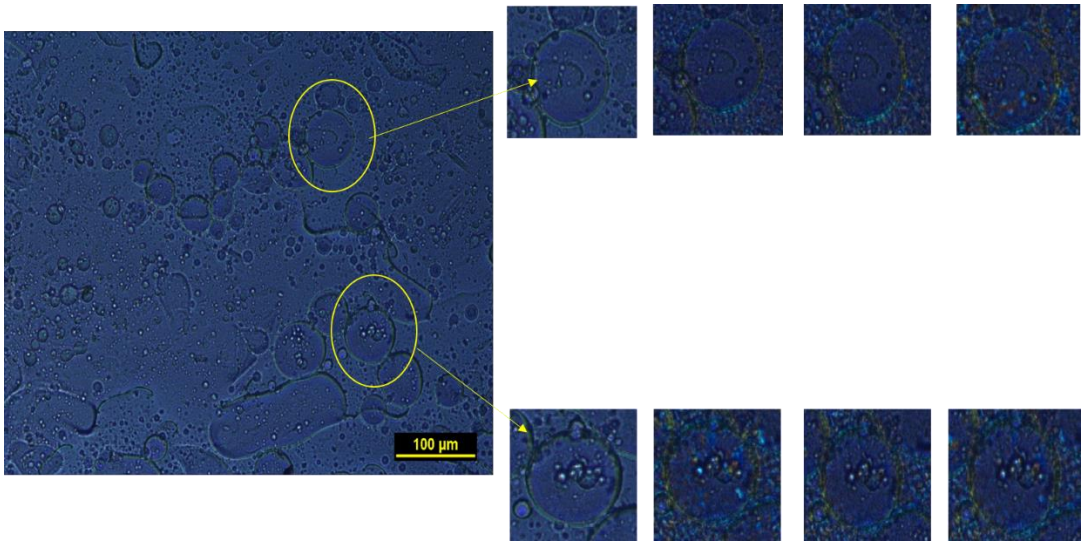
Şekil 4.206' dan görüleceği üzere PLA, PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımları için tüm relatif kristalinite değerlerinde aktivasyon enerjileri negatif değerlere sahiptir. Bu durum azalan sıcaklık ile kristalizasyonun arttığının bir göstergesidir (Huang ve diğ., 2008; Filizgok ve diğ., 2016). Ayrıca, düşük relatif kristalinitelerde, bir diğer ifade ile birinci kristallenme bölgesinde, ΔE daha yüksek negatif değerlere sahiptir. Bu durum, sıcaklıkların erime noktasına yakın olmasının bir sonucudur (Aju ve diğ., 2009; Filizgok ve diğ., 2016). Buna ilaveten aktivasyon enerjisi relatif kristalinitenin artışı ile birlikte artış göstermektedir. Bu artışlar relatif kristalinitenin artışı ile kristalizasyonun daha zor gerçekleştiğini vurgulamaktadır. Genellikle, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarında ΔE değerinin PLA' ya kıyasla daha düşük değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durumda PBAT ve POSS ilavesi ile PLA'nın aktivasyon enerjisinin düştüğünü göstermektedir ve sonuçlar Kissinger, Takhor yaklaşımları ile tutarlıdır.

4.5. Polarize Optik Mikroskop (POM) Sonuçları

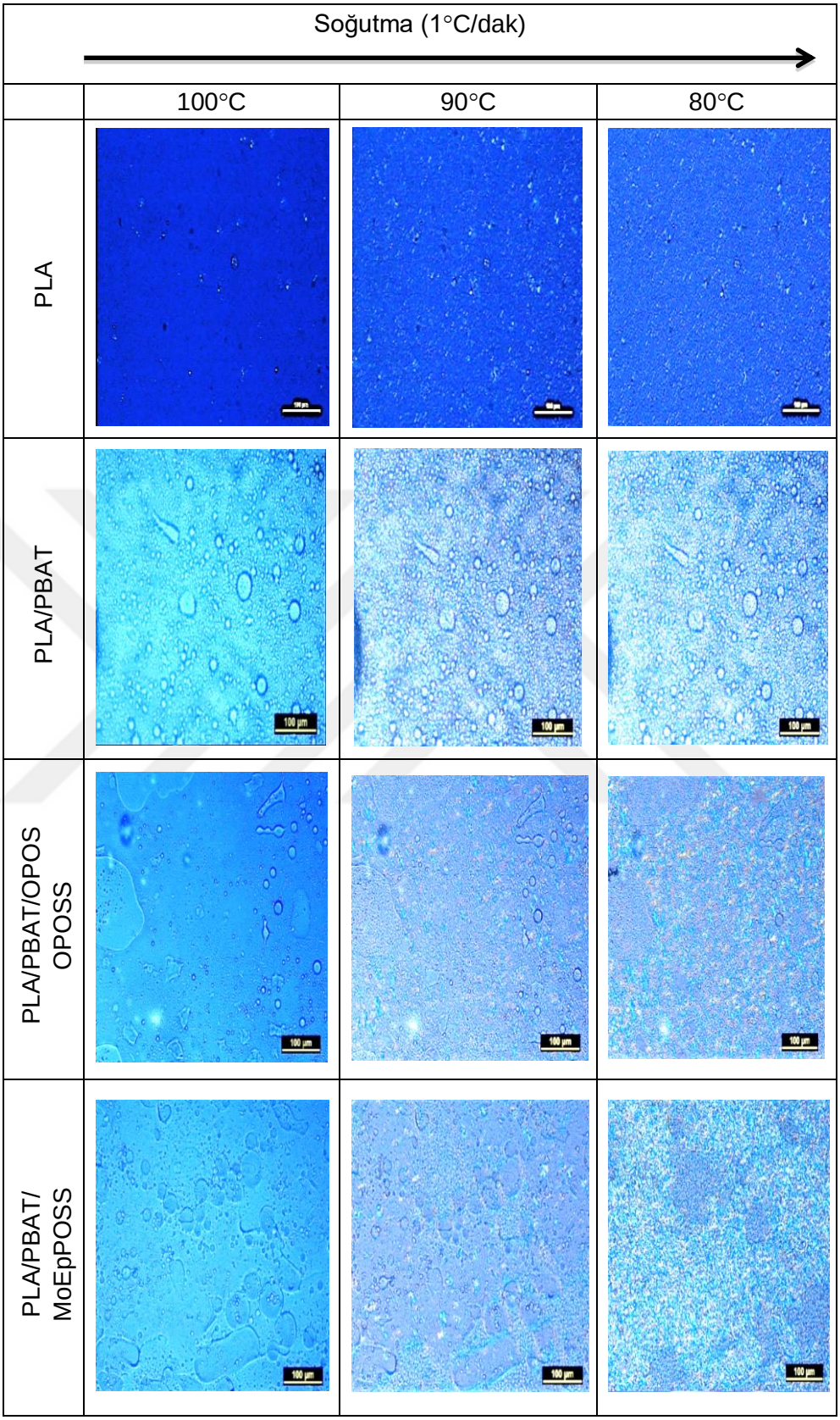
PLA, PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS 'un kristal morfolojisi polarize optik mikroskop (POM) yardımı ile incelenmiştir. Numunelerin kristallenme davranışları incelemek için numuneler 190 °C'ye kadar ısıtılmıştır, bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilmesinin ardından 1 °C/dak soğutma hızıyla 80 °C'ye kadar soğutulmuştur. Soğutma esnasında video kaydı alınmıştır. Alınan video kayıtlarından numunelerin 100-80 °C aralığındaki resimleri elde edilmiştir. Seçilen bu sıcaklık aralığı numunelerin genellikle

soğutma aşamasında kristallenmeye başladıkları ve kristallenmenin tamamlandığı aralık dikkate alınarak belirlenmiştir.

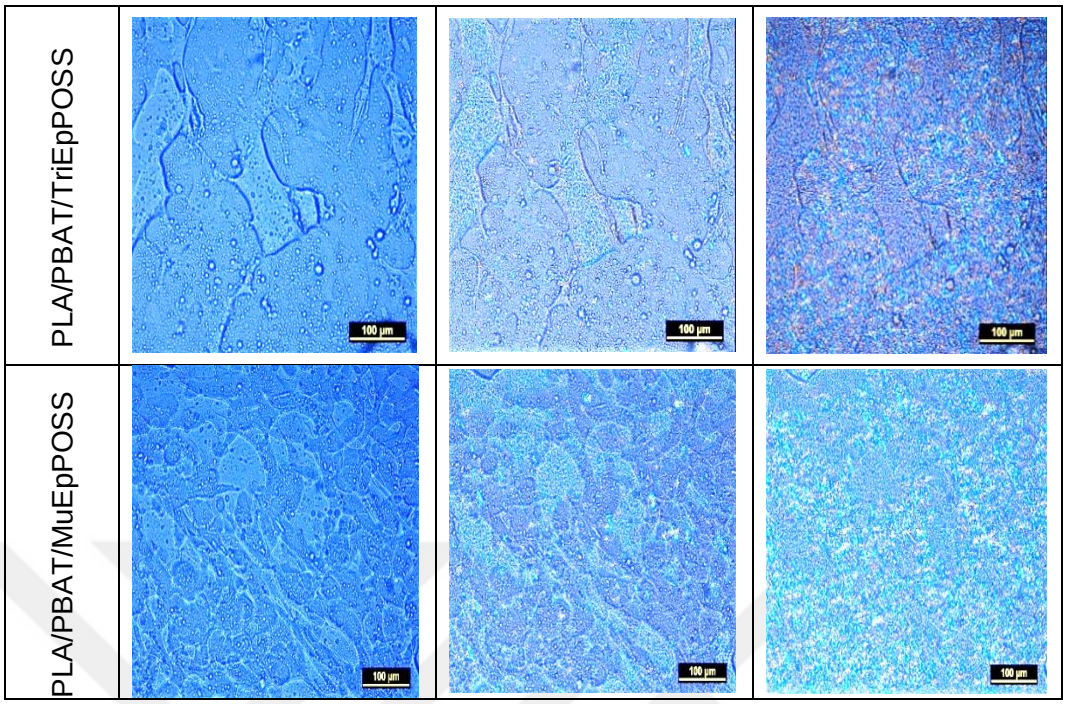
PLA, PLA/PBAT, PLA/PBAT/POSS için POM' dan elde edilen mikrograflar Şekil4.168' de gösterilmektedir. Şekil 4.207'de görüleceği gibi saf PLA 100°C'de çok düşük miktarda kristal içermektedir. 80°C'de ise kristalizayon tamamlanmaktadır. Elde edilen kristallerin çoğunlukla tabakalı bir yapıda olduğu görülmektedir. Sferulit oluşumu gözlenememektedir. PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarında genellikle 100°C' de kristaller gözlenmemiştir. PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımlarında polimerlerin faz ayrımları da gözlenebilmektedir. PLA/PBAT karışımında kristalizasyon hem PLA fazında hem de PBAT fazında gerçekleşmektedir ve kristalizasyon sonucunda oluşan kristaller tabakalı yapıdadır. PLA/PBAT/POSS karışımları için kristalizasyon 100-90°C arasında başlamaktadır. Kristalizasyon her iki polimer fazda da gerçekleşmektedir. POSS içeren PLA/PBAT karışımlarında oluşan kristaller tabaklı yapıdadır. PLA/PBAT' ye göre daha fazla sayıdaki kristallerin varlığı nedeni ile POSS'ların birer çekirdeklenme ajanı gibi davrandığı söylenebilir. Kinetik çalışmalardaki Avrami modeli sonuçları karışımda oluşan kristallerin tabakalı ve sferulitik yapı olduğu yönünde idi. Buna karşın polarize optik mikroskop sonuçlarında elde edilen kristallerin tabakalı yapıda olduğu gözlenmiştir. Ayrıca analizler esnasında dikkat çeken diğer bir nokta ilave edilen POSS' ların vasıtası ile oluşan kristallerin ara fazda büyümüş olmasıdır. Bu durum ise POSS ların ara fazda konumlandığını göstermektedir. Bu durum en fazla MoEpPOSS ve MuEpPOSS' da dikkat çekmektedir. Bu durum diğer sonuçları destekler niteliktedir.



Şekil 4.207. Ara fazda oluşan kristallerin şematik gösterimi



Şekil 4.208. Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş POM mikrografları



Şekil 4.208. (Devam) Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş POM mikrografları

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında PLA, TPU, PBAT, kısmen karışabilir PLA/TPU ve karışamaz nitelikteki PLA/PBAT polimer karışımları, PLA/TPU/PDI, PLA/PBAT/JONCRYL referans karışımları, PLA/TPU/POSS, PLA/PBAT/POSS karışımları hazırlanmıştır. Çalışmada 4 farklı POSS türü (OPOSS, MoEpPOSS, TriEpPOSS, MuEpPOSS), 3 bileşimde hazırlanan polimer karışımlarında (80/20, 70/30, 50/50) 2 yükleme oranında (%0,5 ve %3) kullanılmıştır. Aynı zamanda PBAT' nin molekül ağırlığının etkisinin incelenmesi adına farklı molekül ağırlıklı PBAT (PBAT-2) ile PLA/PBAT-2, PLA/PBAT-2/JONCRYL ve PLA/PBAT-2/POSS karışımları 70/30/0,5 oranında hazırlanmıştır. Bunlara ilaveten, polimerlerin 4 farklı POSS türü ile reolojik açıdan tek başına etkileşimlerini incelemek adına PLA-POSS, TPU-POSS ve PBAT-POSS kompozitleri hazırlanmıştır. İç yapı ve fiziksel özellikler arasındaki ilişkiler TEM ve SEM analizi ile, Epoksi POSS' ların PLA/TPU ve PLA/PBAT ile etkileşimleri FTIR analizleri ile incelenmiştir. Reolojik özellikler salınımlı dönel reometre yardımı ile, mekanik özellikler ise çekme ve darbe testleri ile belirlenmiştir. Karışımların ısıl geçişleri DSC, ısıl kararlılıkları ise TGA, termo-mekanik özellikler DMA ile analiz edilmiştir. DSC sonuçlarına bağlı olarak PLA, PLA/PBAT (50/50) ve PLA/PBAT/POSS (50/50/0,5) karışımlarının 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.

PLA/TPU karışım sisteminde morfoloji çalışmaları iki fazlı yapının ilave edilen POSS türleri ile değişiklik gösterdiğini işaret etmektedir. Özellikle 50/50 karışım oranlarında eş-sürekli morfolojilerin elde edilmesi kayda değer bir farklılıktır.

TEM sonuçlarına göre PLA/TPU sisteminde POSS nanoparçacıklarının seçimli konumlanma çalışma sonucunu destekleyen PLA matrisinde bulunduğu durumlar olsa da POSS' lar TPU fazında ve ara yüzeyde de konumlanmaktadır.

FTIR analizleri neticesinde epoksi gruplarının PLA ve/veya TPU ile herhangi bir kimyasal reaksiyon gerçekleştirmediği fakat ikincil etkileşimlere katkı sağladığı sonucuna ulaşılmıştır.

PLA-POSS ve TPU-POSS nanokompozitlerinin reolojik analizleri neticesinde epoksi-POSS' ların epoksi gruplarının PLA' nın -COOH grupları ile muhtemel reaksiyon vererek polimer-nanoparçacık etkileşiminin gerçekleştiği gözlenmiştir. Ayrıca gerçekleşen etkileşimlerin nanoparçacıkların yükleme oranından bağımsız olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçlar ise EpoksiPOSS-g-PLA yapıların oluşabileceği ihtimalini oluşturmaktadır. Diğer yandan, bu kadar belirgin bir etkileşim TPU ile nanoparçacıklar arasında gözlenmemiştir. Sadece yüksek yükleme oranında MoEpPOSS ve MuEpPOSS' un varlığında izosiyanatlar ile epoksi fonksiyonel gruplarının etkileştiği gözlenmiştir.

PLA/TPU karışımlarına ilave edilen POSS türlerinin karışımın reolojik özelliklerini etkilediği gözlenmiştir. POSS türleri içerisinden TriEpPOSS genellikle PLA – TPU fazları arasındaki etkileşimi arttırarak PLA/TPU karışımının zincirlerinde dallanma vb. farklılıklar meydana getirmiştir.

Mekanik özellikler, PLA/TPU TriEpPOSS' un 70/30 ve 50/50 OPOSS' un 50/50 karışım sisteminde referans karışım ile benzer veya nispeten iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Mekanik testler neticesinde elde edilen diğer sonuç ise PLA/TPU/POSS karışımlarının kopmada uzama ve darbe dayanımı değerlerinin saf PLA' dan yüksek olduğudur. Bir diğer ifade ile TPU/Uyumlaştırıcı ilavesi PLA' nın tokluğunu geliştirmiştir.

DSC sonuçlarına göre de referans ve POSS türlerinin PLA/TPU karışımlarının PLA' nın camsı geçiş sıcaklığına net bir etkisi gözlenmemiş iken kristallenme davranışını etkilediği sonucuna varılmıştır.

Termo-gravimetrik analiz sonuçları hem referans hem de POSS ilavesinin PLA/TPU karışımlarının termal dayanıklılığına net bir etkisinin olmadığını göstermiştir.

Termo-mekanik analizler sonucunda, kısmen karışabilir özellik sergileyen PLA ve TPU'nun 70/30 ve 50/50 oranındaki karışımlarında PDI ve POSS türleri karışımın termo-mekanik özelliklerini net bir şekilde etkilememiştir. Fakat TriEpPOSS'un

karışımın camsı geçiş sıcaklığında ve depo-modülü değerlerinde sergilediği düşüşler göze çarpmaktadır.

Dolayısı ile tüm sonuçlar dikkate alındığında TriEpPOSS PLA ve TPU arasındaki etkileşimi arttırarak ara yüzey gerilimi düşürücü ve ara faz yapışmasını arttırıcı etki göstermiştir ve kısmen uyumlu PLA/TPU sistemi için potansiyel bir uyumlaştırıcı adayı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

PLA/PBAT karışım sisteminde morfoloji çalışmalarına göre, gerçekleştirilen tane boyutu ölçümlerinde PLA/PBAT karışımlarında kontrol karışımı olan JONCRYL içeren karışımlara yakın tane boyutlarının elde edildiği karışımlar elde edilmiştir.

FTIR analizleri neticesinde epoksi gruplarının PLA ve/veya PBAT ile karboksilik asit gruplar ile reaksiyon verdiği sonucuna varılmıştır.

PLA-POSS, PBAT-POSS nanokompozitlerinin reolojik analizleri neticesinde POSS türlerinin PLA ile oldukça uyumlu olduğu ve bu uyumun PLA' yı plastikleştirdiği gözlenmiştir. PBAT-POSS nanokompozitleri sonuçlarına göre ise iki ihtimal oluşmaktadır. Birincisi; kimyasal bakımdan uyumsuz olması nedeni ile POSS' un PBAT içerisinde çözünmeden kalarak topaklar oluşturması ve partikül etkisi göstermesidir. İkincisi ise, PBAT' nin epoksi-POSS'lar ile kovalent etkileşimleri sebebiyle POSS-graft-PBAT yapıları oluşmakta, bunlar da PBAT'nin eriyik vizkozitesi ve depo modülünü arttırmaktadır.

PLA/PBAT karışımlarına ilave edilen POSS türlerinin karışımın reolojik özelliklerini etkilediği gözlenmiştir. POSS türlerinin etkisinin en belirgin gözlendiği kompozisyon ise POSS yükleme oranından bağımsız olarak 80/20 karışım sistemidir. POSS türleri PLA/PBAT karışımının yapısında farklılıklar meydana getirmiştir ve PLA ile PBAT fazları arasındaki etkileşimleri arttırarak potansiyel uyumlaştırıcı adayı görevi üstlenmişlerdir.

Mekanik özellikler, birbiri ile karışamaz nitelikte olan PLA/PBAT karışımı için PLA kompozisyonunun yüksek olduğu durumlarda tüm POSS türlerinin ara yüzey yapışmasına olumlu katkı sağlayarak karışımın mekanik özelliklerini geliştirdiğini göstermiştir. Mekanik testler neticesinde elde edilen bir diğer sonuç ise PLA/PBAT karışımlarında kopmada uzama ve darbe dayanımı değerlerinin saf PLA' dan yüksek

olduğudur. Bir diğer ifade ile PBAT/Uyumlaştırıcı ilavesi PLA' nın tokluğunu geliştirmiştir.

DSC sonuçlarına göre POSS türlerinin PLA/PBAT karışımlarının PLA' nın camsı geçiş sıcaklığına net bir etkisi gözlenmemiş iken kristallenme davranışını etkilediği sonucuna varılmıştır. Termo-gravimetrik analiz sonuçları hem referans hem de POSS ilavesinin PLA/PBAT karışımlarının termal dayanıklılığına net bir etkisinin olmadığını göstermiştir.

Termo-mekanik özelliklere göre genellikle ilave edilen POSS türleri PLA fazına ait camsı geçiş sıcaklıklarını azaltarak daha düşük sıcaklık bölgesine kaydırmış, depo modülüne bağlı olarak arafaz yapışmasını geliştirmiş ve farklı yapılarda polimer zincirlerinin oluşmasını sağlamıştır. Dolayısı ile özellikle PLA kompozisyonunun yüksek olduğu durumlarda karışamayan nitelikteki PLA/PBAT karışımına ilave edilen tüm POSS türleri PLA-PBAT ara yüzey gerilimini azaltmış, ara faz yapışmasını arttırmıştır ve potansiyel birer uyumlaştırıcı adayıdır sonucuna ulaşılabilir.

Özetle, kısmen karışabilir PLA/TPU karışımlarında 50/50 oranında TriEpPOSS, karışamaz nitelikteki PLA/PBAT karışımlarının yüksek kompozisyonlarında tüm POSS türleri uyumlaştırıcı olarak kullanılabilir ve ticari uyumlaştırıcı ile kıyaslanabilir niteliktedir.

PBAT molekül ağırlığının etkisinin gözlendiği durumda tüm sonuçlara göre TriEpPOSS, MuEpPOSS' un molekül ağırlığından bağımsız bir şekilde uyumlaştırıcı adayı olduğu sonucuna varılmıştır. Morfolojik, mekanik, reolojik, termo-mekanik sonuçlara göre molekül ağırlığının düşük olduğu durumda TriEpPOSS ve MuEpPOSS'un uyumlaştırıcı etkisi daha net bir şekilde gözlenmiştir. OPOSS ve MoEpPOSS düşük molekül ağırlığında uyumlaştırıcı adayı iken molekül ağırlığı yüksek olduğu durumda uyumlaştırıcı etkisi göstermemiştir.

Tez kapsamında aynı zamanda PLA, PLA/PBAT (50/50) ve PLA/PBAT/POSS (50/50/0,5) karışımlarının izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Avrami temelli kinetik analizlerinden, hazırlanan kompozitler için genel olarak oluşan çekirdeklerin kristallenmenin başladığı andan itibaren küresel olarak ya da tabakalı yapıya benzer bir şekilde büyüdükleri elde edilmiştir. PLA için Ozawa modelinin geçerli olduğu fakat PLA/PBAT ve PLA/PBAT/POSS karışımları için Ozawa modelinin uygun olmadığı gözlenmiştir. Aynı zamanda birleştirilmiş Avrami ve

Ozawa modeli sonuçlarının hem kristalizasyon yarılanma süresi hem de Avrami analizleri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Hem PBAT ilavesinin hem de POSS ilavesinin PLA' nın kristalizasyon hızını arttırdığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, Dobreva ve Gutzow POSS türünden bağımsız olarak POSS' ların birer çekirdeklenme ajanı gibi davrandığı sonucuna varılabilir. Kissinger ve Takhor yöntemlerinden PBAT ve POSS ilavesinin PLA' nın aktivasyon enejisini azalttığı belirlenmiştir ve bu durumun Friedman yöntemi ile tutarlı olduğu tespit edilmiştir. POM analiz sonuçları da POSS parçacıklarının bir çekirdeklenme ajanı gibi davrandığını ve tabakalı yapıda kristallerin oluştuğunu göstermiştir.

Bu tez çalışması edinilen birikim ve deneyime bağlı olarak yeni çalışma önerilerinin doğmasında neden olmuştur. Gerçekleşebilecek yeni çalışmalar şu şekilde sıralanabilir:

- Tez kapsamında kullanılan TPU yerine polieter ya da poliester temelli farklı sertlikteki TPU' lar kullanılarak epoksi POSS' ların uyumlaştırıcı potansiyeli incelenebilir.

- Karıştıma protokolü farklılaştırılabilir, yani POSS' lar öncelikli olarak PLA veya PBAT ile karıştırılıp sonra PLA/TPU/POSS ve PLA/PBAT/POSS karışımları elde edilebilir.

- Reolojik özellikler farklı analiz yöntemleri denenerek karışımların davranışları ile ilgili çalışma derinleştirilebilir.

- PLA molekül ağırlığı daha farklı üçüncü bir PBAT ile farklı bileşimlerde karışıtırılarak epoksi-POSS' ların uyumlaştırıcı potansiyeli incelenebilir. Aynı zamanda fsrklı moleküler ağırlıkl PLA 'lar da çalışmaya konu edilebilir.

- Farklı L/D-laktid oranında PLA'lar ile çalışılarak PLA/TPU ve PLA/PBAT sistemlerinde epoksi- POSS' ların uyumlaştırma potansiyelleri incelenebilir.

- PLA, polikaprolakton, termoplastik nişasta gibi farklı biyobozunur polimerler ile karışım halime getirilebilir ve uygun fonksiyonel uç grup içeren POSS' lar seçilerek POSS' ların uyumlaştırıcı potansiyeli incelenebilir.

- Endüstriyel olarak molekül ağırlığı yüksek PBAT (PBAT-2) ile elde edilen PLA/PBAT2/TriEpPOSS ve PLA/PBAT2/MuEpPOSS karışımları ya da

PLA/TPU/OPOSS(50/50/0,5, 50/50/3) PLA/TPU/TriEpPOSS (50/50/0,5) yüksek tokluk isteyen uygulamalarda kullanılabilir.

- PLA/PBAT2/TriEpPOSS ve PLA/PBAT2/MuEpPOSS karışımlarında çekme tokluğu ve darbe dayanımı artmasına karşın çekme dayanımı çok iyileşmemiştir. Buna alternatif olarak bu sistemler elyaf takviyeli olarak hazırlanabilir.

- Biyobozunur polimer karışımlar haricinde endüstriyel olarak kullanılan polimer karışım sistemlerinde POSS' ların uyumlaştırma potansiyeli incelenebilir. Mesela kauçuk takviyeli poliamid sistemleri, akrilonitril-bütadien-stiren/poliamid, polikarbonat/ akrilonitril-bütadien-stiren vb. Uygun fonksiyonel gruplu POSS türleri seçilerek karışımın özelliklerinin uyumlaştırılarak özellikleri geliştirilebilir.

KAYNAKLAR

Abdelwahaby M. A., Taylor S., Misra M., Mohanty A. K., Thermo-mechanical Characterization of Bioblends from Polylactide and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) and Lignin, *Macromolecular Materials Engineering*, 2015, **300**, 299–311.

Ahluwalia V., Mishra A., *Polymer Science-A Textbook*, 1st ed. CRC Press, New Delhi, 2008.

Ajioka M., Enomoto K., Suzuki K., Yamaguchi A.,Basic Properties of Polylactic Acid Produced by the Direct Condensation Polymerization of Lactic-Acid, *Bulletin Chernical Society of Japan*, 1995, **68**, 2125-2131.

Aju J., Sigrid L., Sabine S., Sabu T., Kuruvilla J., Nonisothermal Thermophysical Evaluation of Polypropylene/Natural Rubber Based TPEs: Effect of Blend Ratio and Dynamic Vulcanization, *Polymer Engineering Science*, 2009, **49**, 1332-1339.

Akbay A. R. Bayramli E. The Effect of Surface Activation in Polymer Matrix Carbon Fiber Interactions, *Journal of Adhesion*, 1995, **50**, 155-164.

Akindoyo J. O., Beg M. D. H., Ghazali S., Islam M. R., Jeyaratnam N., Yuvaraj A. R., Polyurethane Types, Synthesis and Applications –A Review, *RSC Advances*, 2016, **6**, 114453-114482.

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.

Alfrey, T. J., *Mechanical Behavior of High Polymers*, Interscience Publishers, Inc., New York, 1948.

Anderson K. S., Schreck K. M., Hillmyer M. A., Toughening Polylactide, *Polymer Reviews*, 2008, **48**, 85–108

Al-Itry R., Lamnawar K., Maazouz A., Improvement of Thermal Stability, Rheological and Mechanical Properties of PLA, PBAT and Their Blends by Reactive Extrusion with Functionalized Epoxy, *Polymer Degredation and Stability*, 2012, **97**, 1898-1914.

Al-Itry R., Lamnawar K., Maazouz A., Rheological, Morphological, and Interfacial Properties of Compatibilized PLA/PBAT Blends, *Rheological Acta*, 2014, **53**, 501-517.

Al-Itry R., Lamnawar K., Maazouz A. “Reactive Extrusion of PLA with a Multifunctional Epoxide: Physico-chemical and Rheological Properties”, *European Polymer Journal*, 2014, **58**, 90-102.

Anastasiadis S. H., Gancarz I., Koberstein J. T., Interfacial Tension of Immiscible Polymer Blends: Temperature and Molecular Weight Dependence, *Macromolecules* 1988, **21**, 2980-2987.

Arruda L. C., Magaton M., Breatas R. E. S., Ueki M. M., Influence of Chain Extender on Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Blown Films of PLA/PBAT Blends, *Polymer Testing*, 2015, **43**, 27-37.

Arsad A., Rahmat A. R., Hassan A., Iskandar S. N., Mechanical and Rheological Characterization of PA6 and ABS Blends-with and without Short Glass Fiber, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **11**, 2313-2319.

Auras R., Harte B., Selke S., An Overview of Polylactides as Packaging Materials, *Macromolecular Bioscience*, 2004, **4**, 835–864.

Avrami M., Kinetics of Phase Change. I General Theory, *Journal of Chemical Physics*, 1939, **7**, 1103-1113.

Avrami M., Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei, *Journal of Chemical Physics*, 1940, **8**, 212-225.

Avrami M., Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III, *Journal of Chemical Physics*, 1941, **9**, 177-185.

Baird D. G., Polymer Processing, Editor: Meyers R. A., *Encyclopedia of physical science and technology*, 3rd. ed., Academic Press, Texas, 2001.

Bartolom L., Aurrekoetxea J., Urchegui M.A., Tato W., The Influences of Deformation State and Experimental Conditions on Inelastic Behaviour of an Extruded Thermoplastic Polyurethane Elastomer, *Materials and Design*, 2013, **49**, 974-980.

Bastioli C., *Handbook of biodegradable polymers*, 1st ed., Rapra Technology Limited, Shawbury, 2005.

Bastarrachea, L., Dhawan, S., Sablani, S.S., Mah, J.-H., Kang, D-H., Zhang, J., Tang, J., Biodegradable Poly(butyleneadipate-co-terephthalate) Films incorporated with Nisin: Characterization and Effectiveness Against Listeria Innocua, *Journal of Food Science*, 2010, **75**, 215-224.

Bitinis N., Verdejo R., Cassagnau P., Lopez Manchado M. A., Deformation Mechanisms in Polylactic acid/Natural rubber/Organoclay Bionanocomposites as Revealed by Synchrotron X-Ray Scattering, *Materials Chemistry and Physics*, 2011,**129**, 823–831.

Bower D. I., *An Introduction to Polymer Physics*, 1st. ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2002.

Broseta D., Fredrickson G. H., Helfand E., Leibler L., Molecular Weight and Polydispersity Effects at Polymer-Polymer Interfaces, *Macromolecules*, 1990, **23**, 132-139.

Buckley C.P., Prisacariu C., Martin C., Elasticity and Inelasticity of Thermoplastic Polyurethane Elastomers: Sensitivity To Chemical and Physical Structure, *Polymer*, 2010, **51**, 3213.

Burches B. J., Encyclopedia of polymer science and technology, 2nd ed., John Wiley and Sons Inc., 2005.

Campo E. A., *Selection of Polymeric Materials*, 1st ed., William Andrew Inc., Norwich, 2008.

Cao, Y., Zhang, J., Feng, J., Wu, P. Compatibilization of Immiscible Polymer Blends Using Graphene Oxide Sheets, *ACS Nano*, 2011, **5**(7), 5920-5927.

Carraher, C.E., *Polymer Chemistry*, 6th edition, Marcel Dekker Inc., New York, 2003.

Castro J. M., Perry S. J., Macosko C. W., Viscosity Changes During Urethane Polymerization with Phase Separation, *Polymer Communications*, 1984, **25**, 82-88.

Cebe P., Non-Isothermal Crystallization of Poly(etheretherketone) Aromatic Polymer Composite, *Polymer Composites*, 1998, **9**, 271-279.

Chartoff R. P., *Encyclopedia of polymer science and technology*, John Wiley and Sons Inc., 2nd ed.,2005.

Chen G. X., Kim H. S., Kim E. S., Joon J. S.,Synthesis of High-Molecular-Weight Poly(L-Lactic Acid) through the Direct Condensation Polymerization of L-Lactic Acid in Bulk State, *European Polymer Journal*, 2006, **42**, 468-472.

Chen G. X., Kim H. S., Kim E. S., Yoon J. S., Compatibilization-Like Effect of Reactive Organoclay on The Poly(L-Lactide)/Poly(Butylene Succinate) Blends, *Polymer*, 2005, **46**, 11829–11836.

Cheremisinoff, N.P., *Polymer Characterization Laboratory Techniques and Analysis*, 1st Ed., Noyes Publications, New Jersey, 1996.

Chiu H. T., Huang, S. Y., Chen Y.F., Kuo M. T., Chiang T. Y., Chang C. Y., Wang Y. H., Heat Treatment Effects on the Mechanical Properties and Morphologies of Poly (Lactic Acid)/Poly (Butylene Adipate-co-terephthalate) Blends, *International Journal of Polymer Science*, 2013, **951696** 1-11.

Crawford E., Lesser A. J., Mechanics of Rubber Particle Cavitation in Toughened Polyvinylchloride (PVC), *Polymer,* 2000, **41**, 5865–5870.

Croft, W.L., *Under The Microscope: A Brief History of Microscopy,* 1st ed., World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2006.

Çelebi N., Reoloji, Editörler: Acartürk F., Ağabeyoğlu İ., Çelebi N., Değim T., Değim Z., Doğanay T., Takka S., Tırnaksız F., *Modern farmasötik teknoloji*, 1.baskı, TEB Eczacılık Akademisi Yayını, Türkiye, 391-405, 2009

Dan C.H., Lee M. N., Kim Y. D., Min B. H., Kim J. H., Effect of Clay Modifiers on the Morphology and Physical Properties of Thermoplastic Polyurethane/Clay Nanocomposites" *Polymer*, 2006, **47**, 6718-6730.

Datta, J., Kasprzyk P., Thermoplastic Polyurethanes Derived from Petrochemical or Renewable Resources: A Comprehensive Review, *Polymer Engineering and Science,* 2018, **58**, E14-E35.

Datta J., Wloch M., Morphology and Properties of Recycled Polyethylene/Ground Tyre Rubber/Thermoplastic Poly(Ester-Urethane) Blends, *Macromolecular Research*, 2015, **23** (12), 1117-1125.

Dealy J. M., Larson R. G., *Structure and Rheology of Molten Polymers*, 1st Edition, Hansen, Munich, Germany, 2006.

Dealy J. M., Wissbrun K. F., *Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing - Theory and Applications*, 2nd edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1999.

Dechy-Cabaret O., Martin-Vaca B., Bourissou D. Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide, *Chernical Reviews*, 2004, **104**, 6147-6176.

Degee P., Dubois P., Jerome R, et a1. New Catalysis for Fast Bulk Ring-Opening Polymerization of Lactide Monomers, Jacobsen S., Fritz H. G., *Macromolecular Symposia*, 1999, **144**, 289-302.

Delebecq E., Pascault J.P., Boutvein B., Ganachaud F., On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane, *Chemical Reviews*, 2013, **113**, 80-118.

Dittrich W., Schulz R. C., Kinetics and Mechnism For Ring-Opening Polymerization of L(-)-Lactide, *Angewandte Makromolekulare Chemıe*, 1971, **15**, 109.

Dobreva A., Gutzow I., Activity of substrates in the catalyzed nucleation of glass-forming melts. II. Experimental evidence, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1993,**162**, 13-25.

Dogan Kemaloglu, S., Reyes E. A., Rastogi, S., Ozkoc G. Reactive Compatibilization of PLA/TPU Blends with a Diisocyanate, *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, **131**, 40251(1-10).

Doğan Kemaloğlu, Ş., Biyomalzeme Olarak Kullanılabilecek Poli(Laktik Asit)/Poliüretan Polimer Karışımları, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 360869.

Dong W., Zou B., Yan Y., Ma P. Chen M., Effect of Chain-Extenders on the Properties and Hydrolytic Degradation Behavior of the Poly(lactide)/ Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends, *International Journal of Molecular Science*, 2013, **14**, 20189-20203.

Dorgan J. R., Lehermeier H., Mang M., Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acid)s, *Journal of Polymers and the Environment*, 2000, **8**, 1-9.

Doszlop S., Vargha V., Horkay F., Reactıons of Epoxy wıth Other Functional Groups and The Arising Sec.Hydroxyl Groups, *Periodica Polytechnic*, 1978, **22**, 253-275.

Durmus A., Ercan N., Soyubol G., Deligöz H., Kaşgöz A., Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(ethylene terephthalate)/Clay Nanocomposites Prepared by Melt Processing, *Polymer Composites*, 2010, **31**,1056-1066.

Ebewele R.O., *Polymer Science and Technology*, 1st ed., CRC Press LLC., Florida, 2000.

Erbil H. Y., *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*, 1st ed., Blackwell Publishing Ltd, Oxford, 2006.

Farsetti S., Cioni B., Lazzeri A., Physico-Mechanical Properties of Biodegradable Rubber Toughened Polymers, *Macromolecular Symposia*, 2011, **301**, 82-89.

Feng F., Ye L., Morphologies and mechanical properties of polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **119**, 2778–2783.

Filizgok S., Kodal M., Ozkoc G., Non-Isothermal Crystallization Kinetics and Dynamic Mechanical Properties of Poly(Butylene Succinate) Nanocomposites with Different Type of Carbonaceous Nanoparticles, *Polymer Composites*, 2018,**39**(8), 2705-2721.

Fina A., Tabuani D., Frache A., Camino G., Polypropylene-Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Nanocomposites, *Polymer*, 2005, **46**, 7855-7866.

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, *Journal of Polymer Science and Polymer Physics*, 2001, **39**, 2727- 2739.

Fu Z., Wang H., Zhao X., Horiuchi S., Li Y., Immiscible polymer blends compatibilized with reactive hybrid nanoparticles: Morphologies and properties, *Polymer*, 2017, **132**, 355-361.

Gan Z. H., Kuwabara K, Yamamoto M et al, Solid-State Structures and Thermal Properties of Aliphatic-Aromatic Poly(Butylene Adipate-Co-Butylene Terephthalate) Copolyesters, *Polymer Degradation and Stability*, 2004, **83**, 289-300.

Garlotta, D., A Literature Review of Poly(lactic acid), *Journal of Polymers and the Environment*, 2001, **9**, 63– 84.

Ge C., Shi L., Yang H., Tang S., Nonisothermal Melt Crystallization Kinetics of Poly(ethylene terephthalate)/Barite Nanocomposites, *Polymer Composites*, 2010, **31**(9), 1504-1514.

Georgiopoulos P., Kontou E., Niaounakis M., Thermomechanical Properties and Rheological Behavior of Biodegradable Composites, *Polymer Composites*, 2014, **35**, 1140-1149.

Ghanbarzadeh B., Almasi H., Editor: Chamy R, Rosenkranz F*., Biodegradation- Life of Science*, 1st ed., InTech, Croatia, 2013.

Gibson R. F., *Principles of Composite Material Mechanics*, 1st ed., McGraw-Hill Inc, New York, 1994.

Giles, H.F., Wagner, J.R. and Mount, E.M., *Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook*, 1st ed., William Andrew, Inc**.**, New York, 2005.

Grijpma D. W., Penning J. P., Pennings A. J., Chain Entanglement, Mechanical Properties and Drawability of Poly(lactide), *Colloid and Polymer Science*, 1994, **272**, 1068-1081.

Grijpma D. W., Van Hofslot R.D.A., Super H., Nijenhuis A.J., Pennings, A.J., Rubber toughening of poly(lactide) by blending and block copolymerization, *Polymer Engineering and Science*, 1994, **34**, 1674-1684.

Gu S. Y., Yang M., Yu T., Ren T. B., Ren J., Synthesis and Characterization of Biodegradable Lactic Acid-Based Polymers by chain Extension, *Polymer International*, 2008, **57**, 982–986.

Gu S. Y., Zhang K., Ren, J., Zhan, H., Melt Rheology of Polylactide/Poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) Blends, *Carbohydrate Polymers,* 2008, **74**, 79-85.

Gumus S., Ozkoc G., Aytac A., Plasticized and Unplasticized PLA/Organoclay Nanocomposites: Short and Long-Term Thermal Properties, Morphology, and Nonisothermal Crystallization Behavior, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **123**, 2837-2848.

Guo Y., He S., Yang K., Xue Y., Zuo X., Yu Y., Liu Y., Chang C. C., Rafailovich M. H., Enhancing the Mechanical Properties of Biodegradable Polymer Blends Using Tubular Nanoparticle Stitching of the Interfaces, *ACS Applied Materials Interfaces*, 2016, **8**, 17565-17573.

Halary J. L., Laupretre F., Monnerie L., *Polymer Materials: Macroscopic properties and molecular interpretations*, John Wiley and Sons Inc., New York, 2008.

Hamad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y. G., Properties and medical applications of polylactic acid: A review, *eXPRESS Polymer Letters,* 2015**, 9**(5), 435–455

Han D., Zhang Q., Chen F., Fu Q., Using POSS–C60 Giant Molecules as a Novel Compatibilizer for PS/PMMA Polymer Blends, *RSC Advances*, 2016,**6**, 18924-18928.

Han J. J. H., Huang H. X., Preparation and Characterization of Biodegradable Polylactide/Thermoplastic polyurethane Elastomer Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011,**120**, 3217–3223.

Harada M., Ohya T., Lida 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, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **106**, 1813-1820.

Haralabakopoulus A. A., Tsiourvas D., Paleos C. M., Chain Extension of Poly(ethylene terephthalate) by Reactive Blending Using Diepoxies, *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, **71**, 2121-2127.

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

Haynes D., Abayasinghe N. K., Harrison G. M., Burgand K. J., Smith D. W., In Situ Copolyesters Containing Poly(L-Lactide) and Poly(Hydroxyalkanoate) Units, *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 1131–1137.

He Y. S., Zeng J. B., Liu G. C., Li Q. T., Wang Y. Z., Super-tough Poly(L-Lactide)/Crosslinked Polyurethane Blends with Tunable Impact Toughness, *RSC Advances*, 2014, **4**, 12857–12866.

Hemmati F., Garmabi H., Modarress H., Compatibilization Mechanisms of Nanoclays with Different Surface Modifiers in UCST Blends: Opposing effects on phase miscibility, Polymer, 2014, **55**, 6623-6633.

Ho C. H., Wang C. H., Lin C. I., Lee Y. D. Synthesis and Characterization of TPO/PLA Copolymer and its Behavior as Compatibilizer for PLA/TPO Blends", *Polymer*, 2008, **49**, 3902–3910.

Hoidy W. H., Al-Mulla E. A. J., Al-Janabi K. W., Mechanical and Thermal Properties of PLLA/PCL Modified Clay Nanocomposites*, Journal of Polymers and the Environment*, 2010, **18**, 608–616.

Hong H., Wei J., Yuan Y., Chen F.P., Wang J., Qu X., Liu C. S., A Novel Composite Coupled Hardness with Flexibleness Polylacticacid Toughen with Thermoplastic Polyurethane, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **121**, 855–861.

Hong H, Yang L., Yuan Y., Xue Q., Chen F., Wei J., Liu, C., Preparation, Rheological Properties and Primary Cytocompatibility of TPU/PLA Blends as Biomedical Materials, *Journal of Wuhan University of Technology- Mater. Sci. Ed*. 2016, **Feb**, 211-218.

Hsu, S.L, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons Inc. 2nd ed., 2005.

Huang J.W., Wen Y.L. Kang C.C., Tseng W.J., Yeh M.Y., Nonisothermal Crystallization of High Density Polyethylene and Nanoscale Calcium Carbonate Composites, *Polymer Engineering Science*, 2008, **48**, 1268-1278.

Ibay A. C., Tenney L. P., Polymers from Hydroxy Acids and Polycarboxylic Acids,1993, U. S. Patent No. 5,206,341, *U.S. Patent and Trademark Office*.

Ibrahim B. A., Kadum K. M., Influence of Polymer Blending and Thermal Properties, *Modern Applied Science*, 2010, **4**(9), 157-161.

Imre B., Pukánszky B., Compatibilization in Bio-Based and Biodegradable Polymer Blends, *European Polymer Journal*, 2013, **49**, 1215–1233.

ISO 1133-1, Plastics — Determination of the Melt Mass-Flow Rate (MFR) and Melt Volume Flow Rate (MVR) of Thermoplastics, *International Standard Organisation*, Geneva, 2011

ISO 527 5A, Plastics-Determination of Tensile Properties, *International Standard Organisation*, Geneva, 2012.

Iyer R., Suin S., Shrivastava N. K., Maiti S., Khatua B., Compatibilization Mechanism of Nanoclay in Immiscible PS/PMMA Blend Using Unmodified Nanoclay, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2013, **52**, 514-524.

Janssen J. M. H., Meijer H. E. H., Droplet breakup mechanisms: Stepwise equilibrium versus transient dispersion, Journal of Rheology, 1993, **37**(4), 597-608.

Jaratrotkamjorn R., Khaokong C., Tanrattanakul V., Toughness Enhancement of Poly(lactic acid) by Melt Blending with Natural Rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **124**, 5027–5036.

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.

Jiang L., Wolcott M. P., Zhang J. Study of biodegradable Polylactide/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends, *Biomacromolecules*, 2006, **7**, 199-207.

Jiang L., Liu B., Zhang J., Properties of Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/ Nanoparticle Ternary Composites*, Industrial Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**, 7594–7602.

Jing X., Mi H. Y., Peng X. F., Turng L. S., The Morphology, Properties and Shape Memory Behaviour of Polylactic Acid/Thermoplastic Polyurethane Blends, *Polymer Engineering and Science*, 2015, **55**, 70-80.

Joziasse C. A. P., Veenstra H., Grijpma W., Pennings A. J., On the Chain Stiffness of Poly(Lactide)s, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1996, **197**, 2219-2229.

Kamber N. E., Jeong W., Waymouth R M.,Pratt R. C.,Lojmeijer B. G. G., Hedrick J. L.,Organocatalytic Ring-Opening Polymerization *Chernical Reviews*, 2007, **107,**5813.

Kang S.H., Ku D.C., Lim J.H., Yang Y.K., Kwak N.S., Hwang T.S., Characterization for Pyrolysis of Thermoplastic Polyurethane by Thermal Analyses, *Macromolecular Research*, 2005, **13**, 212.

Kaplan D.L., Mayer J.M., Ball, D., McCassie J., Allen A.L., Stenhause, P. Fundamentals of Biodegradable Polymers, Editors: Ching, C., Kaplan, D.L., Thomas E.L., *Biodegradable Polymers and Packaging*, Technomic Pub Co., Lancaster, 1-42, 1993.

Kaynak C., Meyva Y., Use of Maleic Anhydride Compatibilization to improve Toughness and Other Properties of Polylactide Blended with Thermoplastic Elastomer, *Polymer Advanced Technologies*, 2014, **25**, 1622-1632.

Keki S., Bodnar I., Borda J., Deak G., Zsuga M.,Melt Polycondensation of D,L-Lactic Acid: MALDI-TOF MS Investigation of the Ring-Chain Equilibrium, *Journal of Physical Chernistry:B*, 2001, **105**, 2833-2836.

Khatua B. B., Lee D. J., Kim H. Y., Kim J. K., Effect of Organoclay Platelets on Morphology of Nylon-6 and Poly(ethylene-ran-propylene) Rubber Blends, *Macromolecules*, 2004, **7**, 2454-2459.

Kissinger H. E., Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1956, **57**, 217-221.

Ko W. S., Hong M. K., Park B. J., Gupta R. K., Choi H. J., Bhattacharya S. N., Morphological and Rheological Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotube/PLA/PBAT Blend Nanocomposites, *Polymer Bulletin*, 2009, **63**, 125–134.

Kodal M., Plastikleştirilmiş Poli(Laktik Asit) Temelli Nanokompozitlerinin Fiziksel Özellikleri ve Kristalizasyon Davranışının İncelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 379726.

Kodal M., Polypropylene/Polyamide 6/POSS Ternary Nanocomposites: Effects of POSS Nanoparticles on the Compatibility, *Polymer*, 2016, **105**, 43-50.

Kodal, M., Sirin, H., Ozkoc, G., Non-Isothermal Crystallization Kinetics of PEG Plasticized PLA/G-POSS Nanocomposites, *Polymer Composites*, 2017, **38**(7), 1378-1389.

Kodal, M., Sirin, H., Ozkoc, G., Effects of Reactive and Nonreactive POSS Types on the Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Plasticized Poly(lactic acid), *Polymer Engineering Science*, 2014, **54**, 264-275.

Komalan, C., George K. E., Kumar P. A. S., Varughese K. T., Thomas S., Dynamic Mechanical Analysis of Binary and Ternary Polymer Blends Based on Nylon Copolymer/EPDM Rubber and EPM Grafted Maleic Anhydride Compatibilizer, *Express Polymer Letters*, 2007, **1**(10), 641-653.

Koning C., Duin M. V., Pagnoulle C., Jerome R., Strategies for Compatibilization of Polymer Blends, *Progress in Polymer Science*, 1998, **23**, 707–757.

Koo, J.H., *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications*, 1st ed. McGraw Hill, New York, 2006.

Kreiser-Saunders I., Kricheldorf H. R.,Polylactones, 39 - Zn Lactate-Catalyzed Copolymerization of L-Lactide with Glycolide or Epsilon-Caprolactone, *Macromolecular Chernistry and Physics*, 1998, **199**, 1081-1087.

Kricheldorf H. R, Dunsing R.,Polylactones.8.Mechanism of the Cationic Polymerization of L,L-D lactide, *Makromolecular Chernistry*, 1986, **187**, 1611-1625.

Kricheldorf H. R., Kreiser I., Polylactones .11. Cationic Copolymerization of Glycolide with L,L-D lactide, *Makromolecular Chernistry*, 1987, **188**, 1861-1873.

Kricheldorf H. R., Kreiser-Saunders I.,Polylactones .19. Anionic-Polymerization of L-Lactide in Solution,*Makromolecular Chernistry*, 1990, **191**, 1057-1066.

Kricheldorf H. R., Lee S. R., Polylactones.32.High-Molecular-Weight Polylactides by Ring-Opening Polymerizatıon with Dibutylmagnesium or Butylmagnesium Chloride *Polymer*,1995, **36**, 2995-3003.

Kull K.L., Bass R.W., Craft G., Julien T., Marangon E., Marrouat C., Harmon J.P., Synthesis and Characterization of an Ultra-Soft Poly(Carbonate Urethane), *European Polymer Journal*, 2015, **71**, 510.

Kumar M., Mohanty S., Nayak S.K., Parvaiz R. M., Effect of Glycidyl Methacrylate (GMA) on the Thermal, Mechanical and Morphological Property of Biodegradable PLA/PBAT Blend and its Nanocomposites, *Bioresource Technology*, 2010, **101**(21), 8406-8415.

Kuo S.W., Chang F.C., POSS Related Polymer Nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 2011, **36**, 1649-1696.

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, *Macromolecular Rapid Communications*, 1995, **16**, 513-519.

Lai S. M., Lan Y.C., Wu W. L., Wang Y.J., Compatibility Improvement of Poly(lacticacid)/Thermoplastic Polyurethane Blends with 3-Aminopropyl Triethoxysilane, *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, **132**, 42322 (1-9).

Laine R.M., Tamaki R., Choi J., Well-Defined Nanosized Building Blocks for Organic/Inorganic Nanocomposites, 2003, U.S. Patent No. 2003/0120099 A1, *U.S. Patent and Trademark Office.*

Laoutid F., François D., Paint Y., Bonnaud L., Dubois, P., Using Nanosilica to Fine-Tune Morphology and Properties of Polyamide 6/Polypropylene Blends, *Macromolecular Materials Engineering*, 2013, **298**, 328-338.

Lee H. S., Kim J., Effect of a Hybrid Compatibilizer on the Mechanical Properties and Interfacial Tension of a Ternary Blend with Polypropylene, Poly(lactic acid) and a Toughening Modifier, *Polymeric Composites*, 2012, **33**, 1154-1161.

Lee J. B., Lee Y. K., Choi G. D., Na S. W., Park T. S., Kim W. N.,Compatibilizing Effects for Improving Mechanical Properties of Biodegradable Poly (Lactic Acid) and Polycarbonate Blends, *Polymer Degradation and Stability*, 2011, **96**, 553–560.

Leppoittevin B., Devalckenar, M., Pantoustier N., Alexandre M., Kubie D., Calberg C., Jerome R., Dubois P., Poly(ϵ-caprolactone)/Clay Nanocomposite Prepared by Melt Intercalation: Mechanical, Thermal and Rheological Properties, *Polymer*, 2002, **43**, 4017-4023.

Li G., Wang L., Hanli Ni, Pittman C.U., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers,* 2001,**11**(3), 123-154.

Li S., Jose J., Bouzidi L., Leao A.L., Narine S.S., Maximizing the Utility of Bio-Based Diisocyanate and Chain Extenders in Crystalline Segmented Thermoplastic Polyester Urethanes: Effect of Polymerization Protocol, *Polymer*, 2014, **55**, 6764.

Li S., Simon G. P., Matisons J. G., The Effect of Incorporation of POSS Units on Polymer Blend Compatibility, *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, **115**, 1153–1159.

Li Y., Noordover B.A.J, Benthem R.A.T.M., Koning C.E, Chain Extension of Dimer Fatty Acid- And Sugar-Based Polyurethanes in Aqueous Dispersions, *European Polymer Journal*, 2014, **52**, 12-22.

Li Y., Shimizu H., Toughening of Polylactide by Melt Blending with a Biodegradable Poly(Ether)Urethane Elastomer, *Macromolecular Bioscience*, 2007,**7**, 921-928.

Li Y., Shimizu H., Improvement in Toughness of Poly(L-Lactide) (PLLA) through Reactive Blending with Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer (ABS): Morphology and Properties, *European Polymer Journal*, 2009, **45**, 738–746.

Li X., Guo W., Zhou Q., Xu S., Wu C., Non-isothermal Crystallization Kinetics of Poly(ethylene terephthalate)/Grafted Carbon Black Composites, *Polymer Bulletin*, 2007, **59**, 685-697.

Lichtenhan J.D., Feher F.J., Schwab J.J., Zheng S., Reactive Grafting and Compatibilization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, 2005, US Patent No. 6933345 B1, *U.S. Patent and Trademark Office*.

Lim L.T., Auras R., Rubino M., Processing Technologies for Poly(lactic acid), *Progress in Polymer Science*, 2008, **33**, 820–852.

Lin S., Guo W., Chen C., Ma J., Wang B., Mechanical Properties and Morphology of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends Compatibilized by Transesterification, *Materials and Design*, 2012, **36**, 604-608.

Liu B., Jiang L., Liu H., Zhang J., Synergetic Effect of Dual Compatibilizers on in Situ Formed Poly(Lactic Acid)/Soy Protein Composites, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2010, **49**, 6399–6406.

Liu G. C., He Y. S., Zeng J. B., Xu Y., Wang Y. Z., In Situ Formed Crosslinked Polyurethane Toughened Polylactide**,** *Polymer Chemistry*, 2014, **5**, 2530–2539.

Liu T., Mo Z., Wang S., Zhang H., Nonisothermal Melt and Cold Crystallization Kinetics of Poly(aryl ether ether ketone ketone), *Polymer Engineering and Science*, 1997, **37**, 568-575.

Liu, X., Dever, M., Fair, N., Benson, R. X., Thermal and Mechanical Properties of poly(lactic acid) and poly(ethylene/buthylene succinate) Blends, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1997, **5**, 225-235.

Liu H., Zhang J., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Research Progress in Toughening Modification of Poly(lactic acid), 2011, **49**, 1051–1083.

Lowe E. Preparation of High Molecular Weight Polyhydroxyacetic Ester,1954, U.S. Patent No. 2668162 A, *U.S. Patent and Trademark Office*.

Lu J., Qiu Z., Yang W., Fully Biodegradable Blends of Poly(L-lactide) and Poly(ethylene succinate): Miscibility, Crystallization, and Mechanical Properties, *Polymer*, 2007,**48**, 4196-204.

Lunt J., Large-scale Production, Properties and Commercial Applications of Polylactic Acid Polymers, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, **59** (1) 145–152.

Malafaya, P.B., Silva, G.A., Reis, R.L., Natural–Origin Polymers as Carriers and Scaffolds for Biomolecules and Cell Delivery in Tissue Engineering Applications. *Advanced Drug Delivery Reviews,* 2007, **59**, 207-233

Mano J.F., Wang Y., Viana J.C., Denchev Z., Oliveira M.J., Cold Crystallization of PLLA Studied by Simultaneous SAXS and WAXS, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004, **289**, 910-915.

Mantia F.P.L., Blends of Polypropylene and Nylon6: Influence of the Cornpatibilizer, Molecular Weight, and Processing Conditions, *Advances in Polymer Technology*, 1993,**12**(1), 47-59.

Marten E., Müller R. J., Deckwer W.D., Studies on the Enzymatic Hydrolysis of Polyesters. II. Aliphatic-Aromatic Copolyesters, *Polymer Degradation and Stability*, 2005, **88**, 371-381.

Matsumura S., Mabuchi K., Toshima K., Lipase-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Lactide, *Macromolecular Rapid Communications*, 1997, **18**, 477-482.

McMahon P. E., Ying L., Effects of Fiber/Matrix Interactions on the Properties of Graphite/Epoxy Composites, *NASA*, 3607, 39-56, 1982.

Meduri A., Fuoco T., Lamberti M., Pellecchia C., Pappalardo D., *Macromolecules*, Versatile Copolymerization of Glycolide and rac-Lactide by Dimethyl(salicylaldiminato)aluminum Compounds, 2014, **47**, 534–543.

Menrad K. P., *Dynamic Mechanical Analysis a Practical Introduction,* 1st ed., CRC Press, Boca Raton, 1999.

Mohanty S., Nayak S. K., Starch Based Biodegradable PBAT Nanocomposites: Effect of Starch Modification on Mechanical, Thermal, Morphological and Biodegradability Behavior, *International Journal of Plastic Technology*, 2009, **2**, 163-185.

Monticelli O., Calabrese M., Gardella L., Fina A., Gioffredi E., Silsesquioxanes: Novel Compatibilizing Agents for Tuning the Microstructure and Properties of PLA/PCL Immiscible Blends, *European Polymer Journal*, 2014, **58**, 69–78.

Moon S. I., Lee C. W., Miyamoto M., Kimura Y.,Melt Polycondensation of L-lactic Acid with Sn(II) Catalysts Activated by Various Proton Acids: A Direct Manufacturing Route to High Molecular Weight Poly(L-lactic acid), *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chernistry*, 2000, **38**, 1673-1679.

More C.E, Lebarb T., Maisonneuve L., Gadenne B., Alfos C., Cramail H., Novel Fatty Acid Based Di-Isocyanates towards the Synthesis of Thermoplastic Polyurethanes, *European Polymer Journal*, 2013, **49**, 823-829.

Müller R. J., Kleeberg I., Deckwer W. D., Biodegradation of Polyesters Containing Aromatic Constituents, *Journal of Biotechnology*, 2011, **86**, 87-95.

Müller R. J., Witt U., Deckwer W.-D., Architecture of Biodegradable Copolyesters Containing Aromatic Constituents, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, **59**, 203-208.

Nairn J. A., *Polymer Structure and Characterization*, 1st ed., Oregon State University, Oregon, 2003.

Nampoothiri K., M., Nair N. R., John R. P., An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 8493-8501.

Narayan R., Schaaf K., Plastics Subcommittee Establishing New Criteriafor Materials Degradability, *ASTM Standardization News*, 1992, **7**, 23-26.

Nayak G.C., Sahoo S., Das S., Karthikeyan G., Das C. K., Saxenaand A. K., Ranjan A., Compatibilization of Polyetherimide/Liquid Crystalline Polymer Blend Using Modified Multiwalled Carbon Nanotubes and Polyphosphazene as Compatibilizers, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **124**(1), 629-637.

Nichetti D., Manas-Zloczower I., Viscosity Model for Polydisperse Polymer Melts, *Journal of Rheology*, 1998, **42**, 951-669.

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.

Nofar, M., Maani, A., Sojoudi, H., Heuzey M. C., Carreau, P.J., Interfacial and Rheological Properties of PLA/PBAT and PLA/PBSA Blends and Their Morphological Stability Under Shear Flow, *Journal of Rheology*, 2015, **59**, 317-333.

Nunes R. W., Martin J. R., Johnson J. F., Influence of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution on Mechanical Properties of Polymers, *Polymer Engineering and Science*, 1982, **22**, 205-228.

Odent J., Habibi Y., Raquez J.-M., Dubois P., Ultra-Tough Polylactide-Based Materials Synergistically Designed in the Presence of Rubbery Epsilon-Caprolactone-Based Copolyester and Silica Nanoparticles, *Composite Science and Technology*, 2013, **84**, 86–91.

Ojha U., Kulkarni P., Faust R.,Syntheses and Characterization of Novel Biostable Polyisobutylene Based Thermoplastic Polyurethanes, *Polymer*, 2009, **50**, 3448-3457.

Ojijo V., Ray S. S., Sadiku R., Effect of Nanoclay Loading on the Thermal and Mechanical Properties of Biodegradable Polylactide/Poly[(butylene succinate)-co-adipate] Blend Composites, *ACS Applied Materials Interfaces*, 2012, **4**, 2395–2405.

Oliaei E., Kaffasi B., Davoodi S., Investigation of Structure and Mechanical Properties of Toughened Poly(l-lactide)/Thermoplastic Poly(ester urethane) Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, **43104**, 1-13.

Oliaei E., Kaffasi B., Investigation on the Properties of Poly(L-lactide)/Thermoplastic Poly(ester urethane)/Halloysite Nanotube Composites Prepared Based on Prediction of Halloysite Nanotube Location by Measuring Free Surface Energies, *Polymer*, 2016, **104**, 104-114.

Ozawa T., Kinetics of Non-Isothermal Crystallization, *Polymer*, 1971, **12**, 150-158.

Ozkoc G., ABS/Polyamide-6 Blends, Their Short Glass Fiber Composites and Organoclay Based Nanocomposites: Processing and Characterization, Doktora tezi, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007, 199233.

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.

Ozkoc G., Bayram G., Bayramli E., Effects of Olefin-Based Compatibilizers on the Morphology, Thermal and Mechanical Properties of ABS/Polyamide6 Blends, *Journal of Applied Polymer Science,* 2007, **104**, 926–935.

Papageorgiou G. Z., Achilias D. S., Bikiaris D. N., Karayannidis G. P., Crystallization Kinetics and Nucleation Activity of Filler in Polypropylene/Surface-Treated SiO_2 Nanocomposites, *Thermochimica Acta,* 2005, **427**, 117-128.

Pardos F., Market overview: Multilayer films, *Rapra International Conference*, Brussels, Belgium, 8-9 Kasım 2005.

Paul D. R., Barlow J. W., Polymer Blends, *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, 1980, **C18** (1), 109–168.

Penczek S. J., Cationic Ring-Opening Polymerization (CROP) Major Mechanistic Phenomena, *Polymer Science Part A: Polymer Chernistry*, 2000, **38**,1919-1933.

Perkin Elmer, dynamic mechanical analysis basics:part2 thermoplastic transitions and propertieshttp://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/444305app_thermal dynmechanalybasicspart2.pdf, 2013

Pişkin E., *Polimer Teknolojisine Giriş*, 2. Baskı, İnkilap Kitabevi, Ankara, 1987.

Ramírez, C., Rico M., Torres A., Barral L., López J., Montero B., Epoxy/POSS Organic–Inorganic Hybrids: ATR-FTIR and DSC Studies, *European Polymer Journal*, 2008, **44**, 3035–3045.

Rantze E., Kleeberg I., Witt U., Müller R.J., Deckwer W.D., Aromatic Components in Copolyesters: Model Structures Help to Understand Biodegradability, *Macromolecular Symposia*, 1998, **130**, 319-326.

Rathi S. S., Coughlin E. B., Hsu S. L., Golub C. S., Ling G. H., Tzivanis M. J., Maintaining structural Stability of poly(lactic acid): Effects of Multifunctional Epoxy Based Reactive Oligomers, *Polymers*, 2014, **6**, 1232-1250.

Rauwendaal, C., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2nd ed., John Wiley and Sons Inc., 2005.

Ray S. S., Bousmina M., Effect of Organic Modification on the Compatibilization Efficiency of Clay in an Immiscible Polymer Blend, Macromolecular Rapid Communications, 2005, **26**, 1639-1646.

Ren. J., *Biodegradable Poly(lactic acid)*, Tsinghua University Press, Beijing, 2010

Ren M., Song J., Zhao Q., Li Y., Chen Q., Zhang H., Mo Z., Primary and Secondary Crystallization Kinetic Analysis of Nylon 12, *Polymer International*, 2004, **53**, 1658-1665.

Risse S., Tighzert L., Berzin F., Vergnes B.,Microstructure, Rheological Behavior, and Properties of Poly(lactic acid)/Poly(butylene succinate)/Organoclay Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, **131** (12),40364 (1-8).

Ryan, J. T., Impact and Yield Properties of Polycarbonate as a Function of Strain Rate, Molecular-Weight, Thermal History, and Temperature, *Polymer Engineering and Science,* 1978*,* **18**, 264-267.

Saçak M., Polimer Kimyası, 3. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2004

Schmidt G., Malwitz M. M., Properties of Polymer–Nanoparticle Composites, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2003, **8,** 103–108.

Seyidoğlu, T. Purification and Modification of Bentonite and Its Use In Polypropylene and Linear Low Density Polyethylene Matrix Nanocomposites*,* Doktora tezi, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara 2010, 269417

Schmidt S. C., Hillmyer M. A., Polylactide Stereocomplex Crystallites as Nucleating Agents for Isotactic Polylactide, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2001, **39**, 300-313.

Scheirs J., *Compositional and Failure Analysis of Polymers-A Practical Approach*, 2nd ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2000.

Senger J. S., Yılgor I., McGrath J. E., Isocyanate-Epoxy Reactions in Bulk and Solution, *Journal of Applied Polymer Science*, 1989, **38**, 373-382.

Shahlari M., Lee S., Mechanical and Morphological Properties of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) and Poly(lactic acid) Blended With Organically Modified Silicate Layers, *Polymer Engineering Science*, 2012, **52**, 1420-8.

Shi D., Zhou K., Yang J., Gao Y., Wu J., Yin J. Rheology and morphology of reactively compatibilized PP/PA6 blends, *Macromolecules*, 2002, **35**, 8005–8012.

Shi Y. Y., Zhang W. B., Yang J. H., Huang Y. T., Zhang N., Wang Y., Yuan G. P., Zhang C. L. Super Toughening of the Poly(l-lactide)/Thermoplastic Polyurethane Blends by Carbon Nanotubes, *RSC Advances*, 2013, **3**, 26271-26282.

Shi N., Dou Q., Non-Isothermal Cold Crystallization Kinetics of Poly(lactic acid)/ Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/Treated Calcium Carbonate Composites, *Journal of Thermal Analysis Calorimeter*, 2015,**119**, 635–642.

Shin B. Y., Han D. H., Compatibilization of Immiscible Poly(lactic acid)/Poly(ε-caprolactone) Blend through Electron-Beam irradiation with the Addition of a Compatibilizing Agent, *Radiation Physics and Chemistry*, 2012, **83**, 98-104.

Shinno K., Miyamoto M., Kimura Y., Hirai Y., Yoshimote H., Solid-State Postpolymerization of L-Lactide Promoted by Crystallization of Product Polymer: An Effective Method for Reduction of Remaining Monomer, *Macromolecules*, 1997, **30**, 6438-6444.

Si M., Araki T., Ade H., Kilcoyne A. L. D., Fisher R., Sokolov J. C., Rafailovich M. R. Compatibilizing Bulk Polymer Blends by Using Organoclays, *Macromolecules*, 2006, **39**, 4793-4801.

Siegenthaler K. O., Künkel A., Skupin G., Yamamoto M., Ecoflex and Ecovio: Biodegradable, Performance-Enabling Plastics *Advanced Polymer Science*, 2012, **245**, 91-136.

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, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, **94**, 74–82.

Simon, G.G., Polymer Characterization Techniques and Their Application to Blend, 1st ed., Oxford University Press, Oxford, 2003.

Sinclair, R. G., The Case for Polylactic Acid as a Commodity Packaging Plastic, *Journal of Macromolecular Science Part A*, 1996, **33**, 585-597.

Slivniak R., Domb A. J., Lactic Acid and Ricinoleic Acid Based Copolyesters, *Macromolecules*, 2005, **38**, 5545–5553.

Smith J.S., Bedrov D., Smith G. D., A Molecular Dynamics Simulation Study of Nanoparticle Interactions in a Model Polymer-Nanoparticle Composite, *Composites Science and Technology*, 2003, **63**, 1599–1605.

Stoclet G., Seguela R., Morphology, Thermal Behavior and Mechanical Properties of Binary Blends of Compatible Biosourced Polymers: Polylactide/Polyamide11, *Polymer,* 2011, **52**, 1417-1425.

Taguet A., Cassagnau P., Lopez-Cuesta J.M., Structuration, Selective Dispersion and Compatibilizing Effect of (Nano)fillers in Polymer Blends, *Progress in Polymer Science*, 2014, **39**, 1526–1563.

Tamura N., Ban K., Takahashi S., Kasemura T., Obuchi S., Application of Poly (acetic acid)–Based Graft Copolymer as a Compatibilizer for Poly (l-lactic acid)/Poly (butylene succinate) Blend System, *Journal of Adhesion,* 2006, **82**, 355-373.

Tanaka N., Two Equilibrium Melting Temperatures and Physical Meaning of DSC Melting Peaks in Poly(ethylene terephthalate), Polymer, 2008, **49**, 5353–5356.

Takayama T., Todo M., Tsuji H., Effect of Annealing on the Mechanical Properties of PLA/PCL and PLA/PCL/LTI Polymer Blend, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2011, **4**, 255-260.

Takhor R.L., *Advances in Nucleation and Crystallization of Glasses*, American Ceramic Society: Columbus. OH, 166-172, 1971.

Tatai L., Moore T. G. Adhikari R., Malherbe F., Jayasekara R., Griffiths I., Gunatillake P. A., Thermoplastic Biodegradable Polyurethanes: The Effect of Chain Extender Structure on Properties and In-Vitro Degradation", *Biomaterials*, 2007, **28**, 5407-5417.

Teamsinsungvon, A., Ruksakulpiwat, Y., Jarukumjorn, K., Preparation and Characterization of Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-terepthalate) Blends and Their Composite", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2013, **52**, 1362–1367.

Torres, N., Robin, J. J., Boutevin, B., Chemical Modification of Virgin and Recycled Poly(ethyleneterephthalate) by Adding of Chain Extenders During Processing, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, **79**, 1816–1824.

Turan D., Sirin H., Ozkoc G., Effects of POSS Particles on the Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of PLA and Plasticised PLA, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **121**, 1067-1075.

Tzoganakiz, C., Vlachopoulos, J., Hamielec, A., Effect of Molecular Weight Distribution on the Rheological and Mechanical Properties of Polypropylene*, Polymer Engineering and Science*, 1989, **29**(6), 290-296.

Utracki, L. A., *Commercial Polymer Blends*. 1st ed., Chapman-Hall, London, 1998.

Utracki, L. A., *Polymer Blends Handbook*, 1st ed., Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 2002.

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.

Velde K. V., Kiekens P., Biopolymers: Overview of Several Properties and Consequences on Their Applications, *Polymer Testing*, 2002, **21**, 433–442.

Vert M., Schwarch G., Coudane J., Present and Future of PLA polymers, *Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry*, 1995, **A32**, 787-796.

Vroman I., Tighzert L., Biodegradable Polymers, *Materials*, 2009,**2**, 307-344

Vo L. T., Giannelis E. P., Compatibilizing Poly(vinylidene fluoride)/Nylon-6 Blends with Nanoclay, *Macromolecules*, 2007, **40**, 8271-8276.

Wang H., Sun X., Seib P., Strengthening Blends of Poly(lactic acid) and Starch with Methylenediphenyl Diisocyanate, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, **82**, 1761–1767.

Wang R., Wang S., Yong Z. Morphology, Rheological Behavior, and Thermal Stability of PLA/PBSA/POSS Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **113**, 3095-3102.

Wang Y., Chiao S. M., Hung T. F., Yang S. Y., Improvement in Toughness and Heat Resistance of Poly(lactic acid)/Polycarbonate Blend through Twin-Screw Blending: Influence of Compatibilizer Type, *Journal of Polymer Science*, 2012, **125**, E402-412.

Wang Y. B., Hillmyer M. A., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,* Polyethylene-Poly(L-Lactide) Diblock Copolymers: Synthesis and Compatibilization of Poly(L-Lactide)/Polyethylene Blends, 2001, **39**, 2755–2766.

Wang Y. H., Xu X. L., Dai J., Yang J. H., Huang T., Zhang N., Wang Y., Zhouand Z. W Zhang J. H., Super Toughened Immiscible Polycarbonate/Poly(L-lactide) Blend Achieved by Simultaneous Addition of Compatibilizer and Carbon Nanotubes", *RCS Advances*, 2014, **4**, 59194-59203.

Weitz D., Wyss H., Larsen R., Oscillatory Rheology: Measuring the Viscoelastic Behaviour of Soft Materials, *G.I.T. Laboratory Journal,* 2007*,* **(3-4)**, 68-70.

Wilhelm C., Rivaton A., Gardette J.L., Infrared Analysis of The Photochemical Behaviour of Segmented Polyurethanes - 3. Aromatic Diisocyanate Based Polymers, *Polymer*, 1998, **39**,1223-1232.

Witt, U., Müller, R.-J., Deckwer, W.-D., Studies on Sequence Distribution of Aliphatic/Aromatic Copolyesters by High-Resolution 13C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy for Evaluation of Biodegradability, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1996, **197**, 1525-1535.

Wu C., Transesterification, Phase Transition, Rheology, and Mechanical Properties of Blends of Thermoplastic Polyester and Thermotropic Polyester, PhD Thesis, The Graduate Faculty of The University of Akron, 2006.

Wu C. S.,Improving Polylactide/Starch Biocomposites by Grafting Polylactide with Acrylic Acid - Characterization and Biodegradability Assessment, *Macromolecular Bioscience*, 2005, **5**, 352–361.

Wu C. S., Liao H. T., A New Biodegradable Blends Prepared from Polylactide and Hyaluronic Acid, *Polymer*, 2005, **46**, 10017–10026.

Wu D., Wu L., Wu L., Xu B., Zhang Y., Zhang M., Nonisothermal Cold Crystallization Behavior and Kinetics of Polylactide/Clay Nanocomposites, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2007, **45**, 1100-1113.

Wu D., Zhang Y., Zhang M., Yu W., Selective Localization of Multiwalled Carbon Nanotubes in Poly(ε caprolactone)/Polylactide Blend, *Biomacromolecules*, 2009, **10**, 417–424.

Wu, D., Lin, D., Zhang, J., Zhou, W., Zhang, M., Selective Localization of Nanofillers: Effect on Morphology and Crystallization of PLA/PCL Blends, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2011, **212**, 613-626.

Wunderlich, B., *Thermal Analysis of Polymeric Materials,* 1st ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg*,* New York*,* 2005.

Xanthos, M., Todd, D.B., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2nd ed. John Wiley and Sons Inc.,2005.

Xiao H., Lu W., Yeh J. T. Crystallization Behavior of Fully Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **112** (6), 3754-3763.

Xiu H., Bai H. W., Huang C. M., Xu C. L., Li X.Y., Fu Q., Selective Localization of Titanium Dioxide Nanoparticles at the Interface and Its Effect on the Impact Toughness of Poly(L-lactide)/Poly(ether)urethane Blends *eXPRESS Polymer Letters*, 2013, **7**(3), 261–271.

Xiu H., Huang C., Bai H., Jiang J., Chen F., Deng H., Wang K., Zhang Q., Fu Q. Improving Impact Toughness of Polylactide/Poly(ether)urethane Blends via Designing the Phase Morphology Assisted by Hydrophilic Silica Nanoparticles, *Polymer*, 2014, **55,** 1593-1600.

Yasuniwa M., Tsubakihara S., Sugimoto Y., Nakafuku C., Thermal Analysis of the Double-Melting Behavior of Poly(L-lactic acid)", *Journal of Polymer Science Polymer Physics*, 2004, **42**, 25-32.

Yeh J.T., Tsou C. H., Huang C.Y., Chen K.N., Wu C.S., Chai W.L., Compatible and Crystallization Properties of Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, **116** (2), 680–687.

Yilgor I., Yilgor E, Structure-Morphology-Property Behavior of Segmented Thermoplastic Polyurethanes and Polyureas Prepared without Chain Extenders, *Polymer Reviews*, 2007, **47**, 487-510.

Yilgor I., Yilgor E., Wilkes G. L., Critical Parameters in Designing Segmented Polyurethanes and Their Effect on Morphology and Properties: A Comprehensive Review, *Polymer*, 2015, **58,** A1-A36.

Yiyeon K., Won-Jei C., Chang-Sik H., Dynamic Mechanical and Morphological Studies on the Compatibility of Plasticized PVC/Thermoplastic Polyurethane Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, **71**, 415-422.

Yuan H., Liu Z., Ren J., Preparation, Characterization, and Foaming Behavior of Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-butylene-terephthalate) Blend", *Polymer Engineering Science*, 2010, **49** (5), 1004–1012.

Zeng C., Zhang N. W., Ren J., Synthesis and Properties of Bio-Based Thermoplastic Polyurethane Based on Poly (L-Lactic Acid) Copolymer Polydiol, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012,**125**, 2564–2576.

Zeng J.B., Li K. A., Du A. K., Compatibilization Strategies in Poly(lactic acid)-Based Blends, *RSC Advances*., 2015, **5,** 32546-32565.

Zhai W., Ko Y., Zhu W., Wong A., Park C. B., A Study of the Crystallization, Melting, and Foaming Behaviors of Polylactic Acid in Compressed CO_2*, International Journal of Molecular Science*, 2009, **10**(12), 5381-5397.

Zhang C., Zhu B., Ji G., Xu Y. Studies on Nonisothermal Crystallization of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Liquid Paraffin, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, **99**, 2782-2788.

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), *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2007, **45**, 976-987.

Zhang J., Krishnamachari P., Lou J., Shahbazi A.: Synthesis of poly(L(+) lactic acid) by polycondensation method in solution. *Proceedings of the 2007 National Conference on Environmental Science and Technology*, Editors.: Nzewi E., Reddy G., Luster-Teasley S., Kabadi V., Chang S-Y., Schimmel K., Uzochukwu G., Springer, New York, 3–8, 2009.

Zhang L., Goh, S. H., Lee, S. Y., Miscibility and Crystallization Behaviour of Poly(Lactide)/Poly(p-vinylphenol) Blends", *Polymer*, 1998, **39**, 4841-4847.

Zhang L., Nederberg F., Pratt R. C., Waymouth R.M., Hedrick J.L. Wade C. G. Phosphazene bases: A New Category of Organocatalysts for the Living Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters, *Macromolecules*, 2007,**40**, 4154-4158.

Zhang N., Wang Q., Ren J., Wang L., Preparation and Properties of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blend with Glycidyl Methacrylate as Reactive Processing Agent, *Journal of Materials Science*, 2009, **44**, 250-256.

Zhang N., Zeng C., Wang L., Ren J., Preparation and Properties of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blend with Epoxy Functional Styrene Acrylic Copolymer as Reactive Agent" *Journal of Polymer Environment*, 2013, **21**, 286-292.

Zhang W., Fu B. X., Sea Y., Schrag E., Hsiao B., Mather P. T., Yang N-L, Xu D., Ade H., Rafailovich M., Sokolov J., Effect of Methyl Methacrylate/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Random Copolymers in Compatibilization of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Blends, *Macromolecules,* 2002, **35**, 8029-8038.

Zhao F., Huang H. X., Zhang S.D., Largely Toughening Biodegradable Poly(lactic acid))/Thermoplastic Polyurethane Blends by Adding MDI", *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, **42511**, 1-9.

Zhao P., Liu W., Wu Q., Ren J., Preparation, Mechanical, and Thermal Properties of Biodegradable Polyesters/Poly(Lactic Acid) Blends" *Journal of Nanomaterials*, 2010, **287082**, 1-8.

Zhızhong S., Weihong G., Yongjun L., Qiuying L., Chifei W., Non-isothermal Crystallization Kinetics of Poly(lactic acid)/Modified Carbon Black Composite" *Polymer Bulletin*, 2009, **62**, 629-642.,

URL-1 http://www.pbat.info/en.html son erişim tarihi (Son Erişim Tarihi:17.09.2018)

URL- 2: www.hybridplastics.com (Son Erişim Tarihi:26.09.2018)

URL3- http://inovatifkimyadergisi.com/sivilarin-islatma-yetenekleri-ve-temas-acisi (Son Erişim Tarihi:28.09.2018)

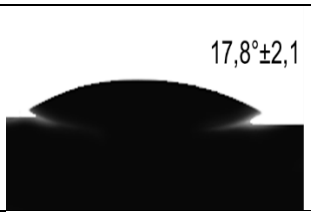
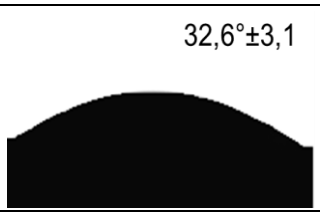
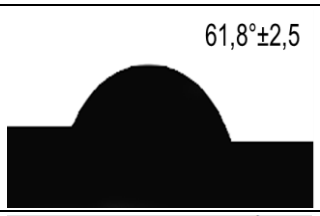
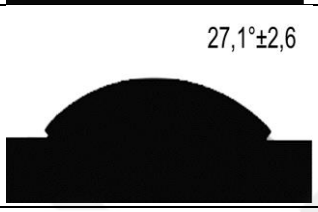
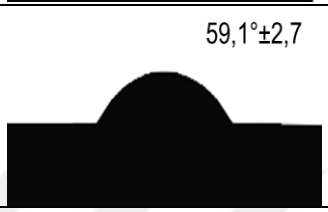
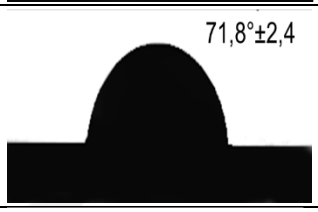
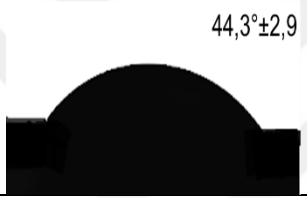
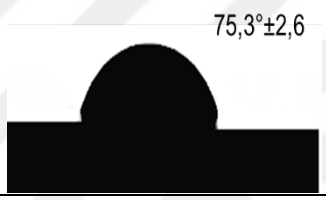
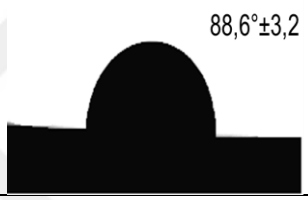
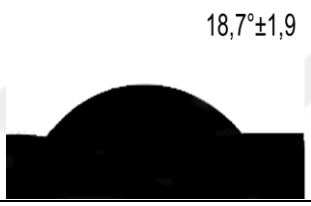
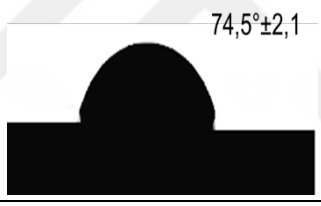
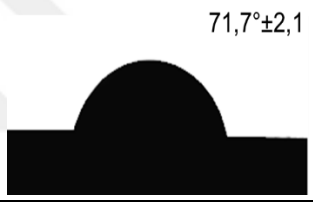
URL-4 http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Melt%20Flow.html (Son Erişim Tarihi:03.10.2018)

URL-5: http://pdf.directindustry.com/pdf/mettler-toledo-analytical-instruments/tga-2/98369-641356.html (Son Erişim Tarihi:02.10.2018)

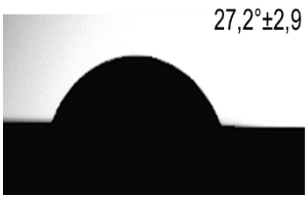
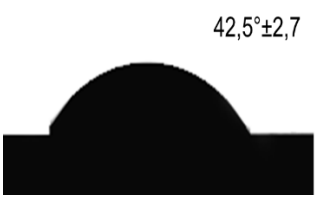
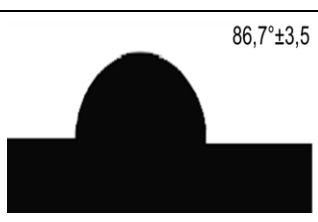
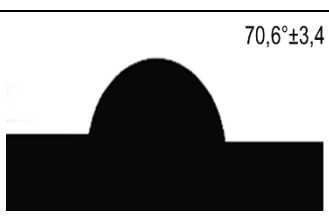
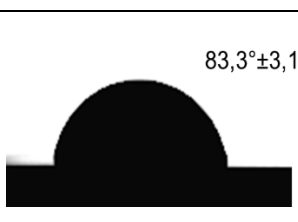
EKLER

EK-A

Tablo A.1.Test sıvılarının PLA, TPU, OPOSS ve MoEpPOSS yüzeyindeki ortalama temas açı değerleri

	Bromonaftalin	**Etilen glikol**	**Deiyonize su**
PLA			
TPU			
OPOSS			
MoEpPOSS			

Tablo A.2. Farklı polimer yüzeylerine damlatılan POSS türlerine ait temas açısı fotoğrafları

TEMAS AÇISI (θ)			
	Polipropilen	**Poliamit**	**Polistiren**
TriEpPOSS			
MuEpPOSS			

MATLAB Programında Islanabilirlik Parametresi Hesabında Kullanılan Algoritma

```
xpla = (17.98*pi)/180; %Angle Value
ypla = (58.89*pi)/180;
zpla = (32.63*pi)/180;

LWpla = [[((1+ cos(xpla))*44.4)/2]^2]/44.4;
apla=sqrt(21.8*LWpla);
bpla=sqrt(29*LWpla);
preresult1pla = ((1+cos(ypla))*36.4)-apla;
preresult2pla = ((1+cos(zpla))*24)-bpla;
coeffpla = [5.05 5.05;1.38 6.85];
resultpla = [preresult1pla;preresult2pla];
cpla=linsolve(coeffpla,resultpla);
epla=cpla(1);fpla=cpla(2);
exactresult1pla = epla^2;
exactresult2pla = fpla^2;
totalresultpla = LWpla + 2*sqrt(exactresult1pla*exactresult2pla); %PLA
polarvaluepla = 2*sqrt(exactresult1pla*exactresult2pla);

xpbat = (21.13*pi)/180; %Angle Value
ypbat = (59.14*pi)/180;
zpbat = (46.23*pi)/180;

LWpbat = [[((1+ cos(xpbat))*44.4)/2]^2]/44.4;
apbat=sqrt(21.8*LWpbat);
bpbat=sqrt(29*LWpbat);
preresult1pbat = ((1+cos(ypbat))*36.4)-apbat;
preresult2pbat = ((1+cos(zpbat))*24)-bpbat;
coeffpbat = [5.05 5.05;1.38 6.85];
resultpbat = [preresult1pbat;preresult2pbat];
cpbat=linsolve(coeffpbat,resultpbat);
epbat=cpbat(1);fpbat=cpbat(2);
exactresult1pbat = epbat^2;
exactresult2pbat = fpbat^2;
```

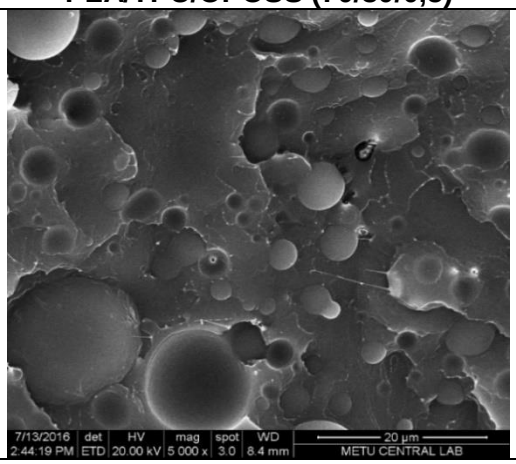
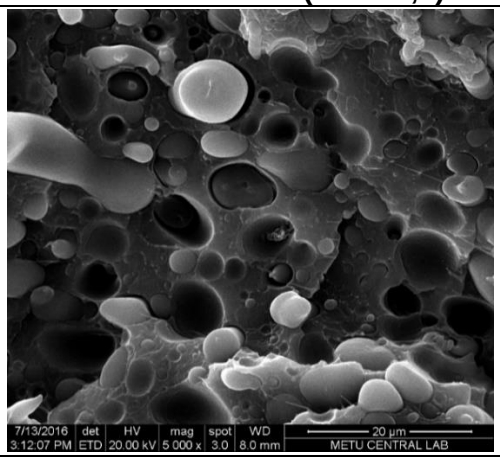
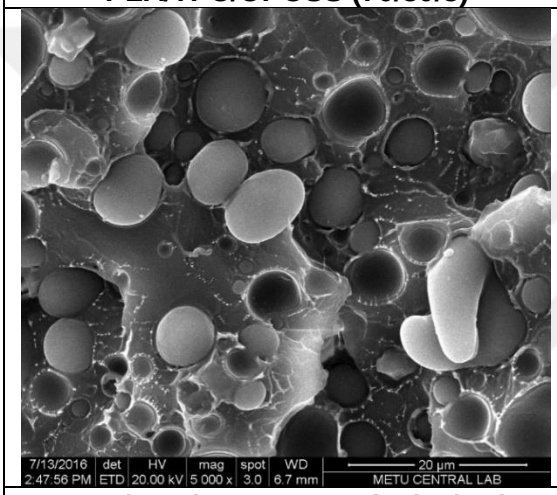
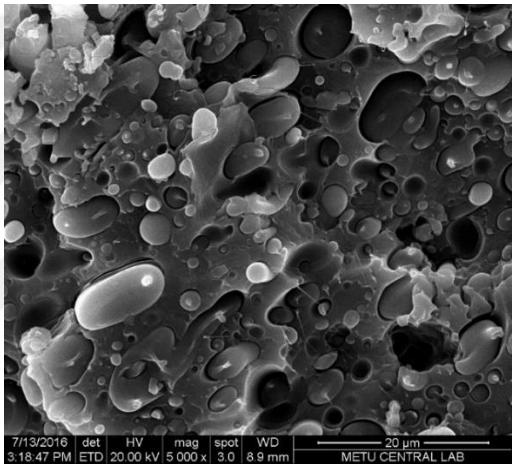
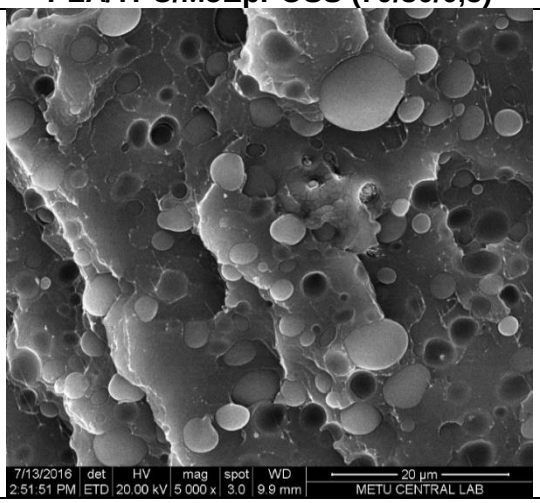
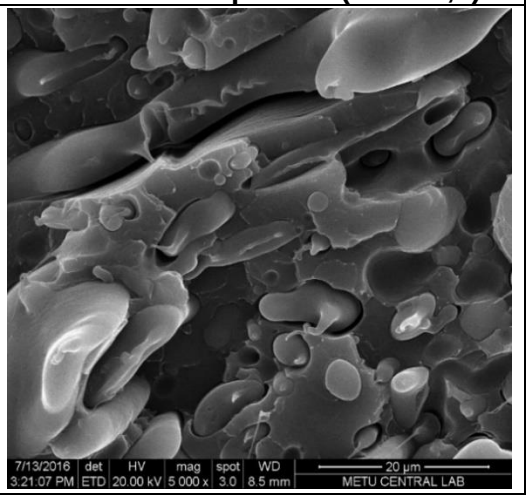
```
totalresultpbat = LWpbat + 2*sqrt(exactresult1pbat*exactresult2pbat); %PBAT
polarvaluepbat = 2*sqrt(exactresult1pbat*exactresult2pbat);

xoposs = (44.29*pi)/180; %Angle value
yoposs = (88.61*pi)/180;
zoposs = (75.29*pi)/180;

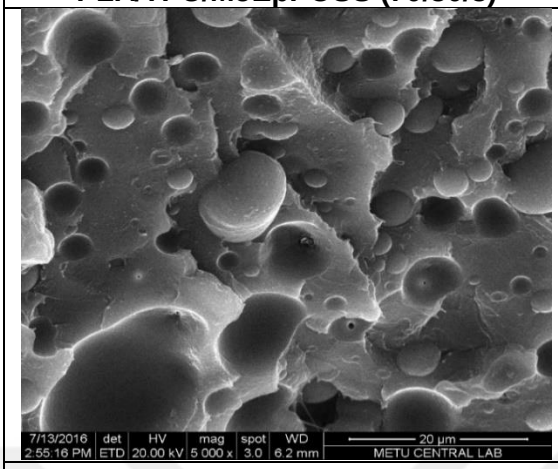
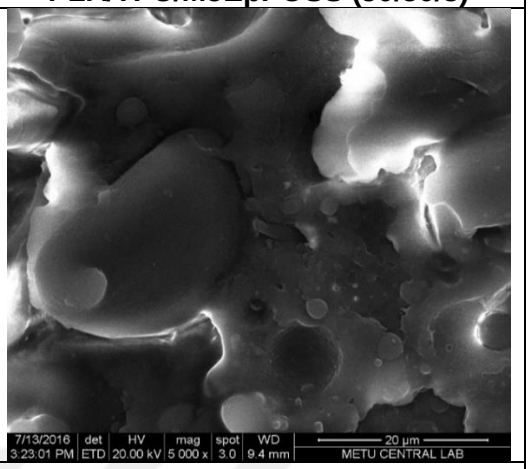
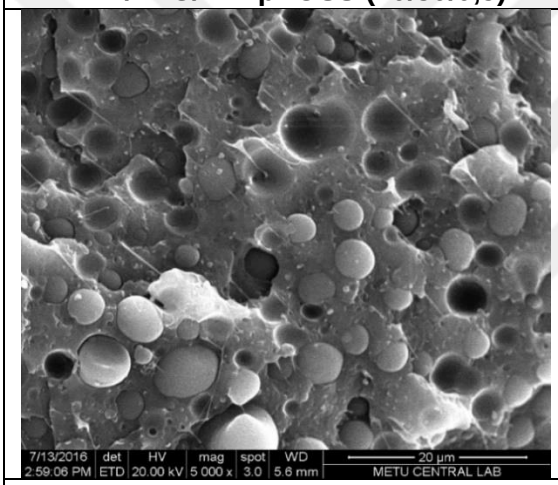
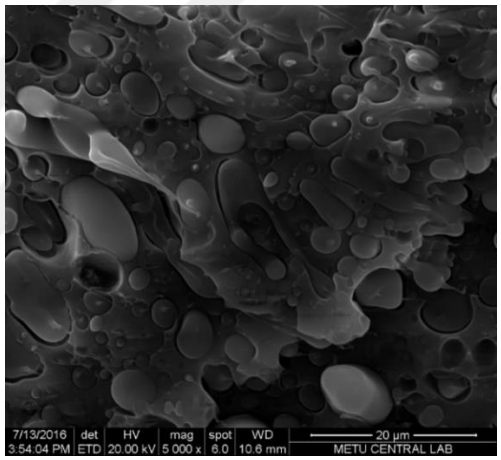
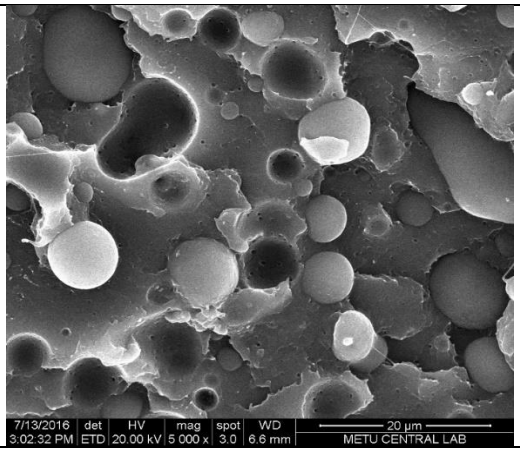
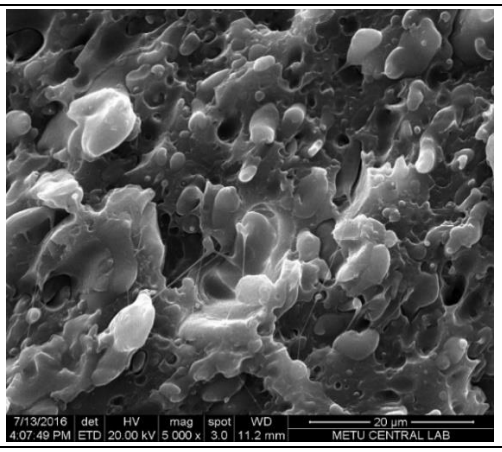

LWoposs = [[((1+ cos(xoposs))*44.4)/2]^2]/44.4;
aoposs=sqrt(21.8*LWoposs);
boposs=sqrt(29*LWoposs);
preresult1oposs = ((1+cos(yoposs))*36.4)-aoposs;
preresult2oposs = ((1+cos(zoposs))*24)-boposs;
coeffoposs = [5.05 5.05;1.38 6.85];
resultoposs = [preresult1oposs;preresult2oposs];
coposs=linsolve(coeffoposs,resultoposs);
eoposs=coposs(1);foposs=coposs(2);
exactresult1oposs = eoposs^2;
exactresult2oposs = foposs^2;
totalresultoposs = LWoposs + 2*sqrt(exactresult1oposs*exactresult2oposs);
%OPOSS
polarvalueoposs = 2*sqrt(exactresult1oposs*exactresult2oposs);


binaryresultpp = totalresultpla + totalresultpbat - 2*[sqrt(LWpla*LWpbat) +
(sqrt(polarvaluepla*polarvaluepbat))];
binaryresultpo = totalresultpla + totalresultoposs - 2*[sqrt(LWpla * LWoposs)
+sqrt(polarvaluepla * polarvalueoposs)];
binaryresultpbo = totalresultpbat + totalresultoposs - 2*[ sqrt(LWpbat * LWoposs)
+sqrt(polarvaluepbat * polarvalueoposs)];

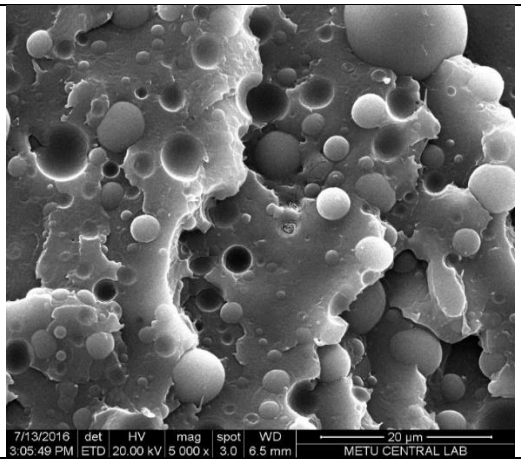
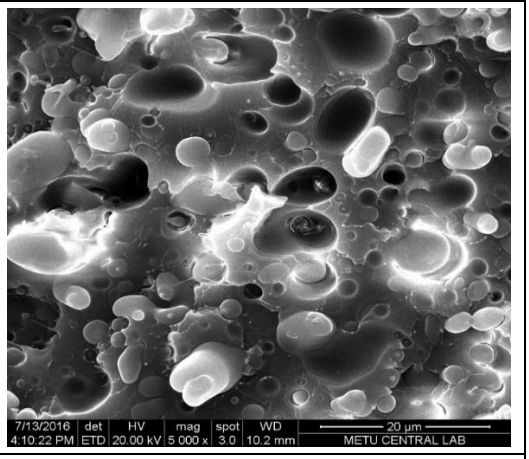
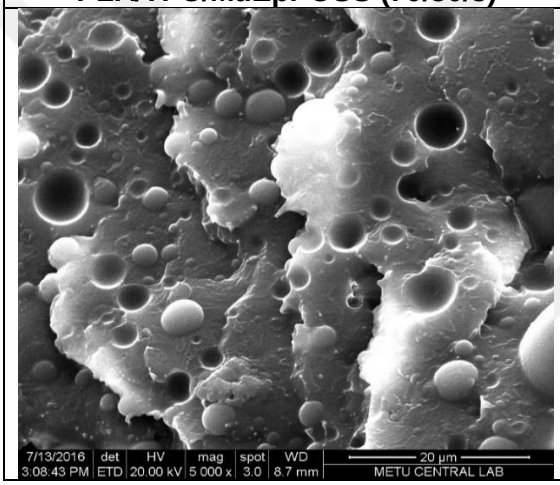
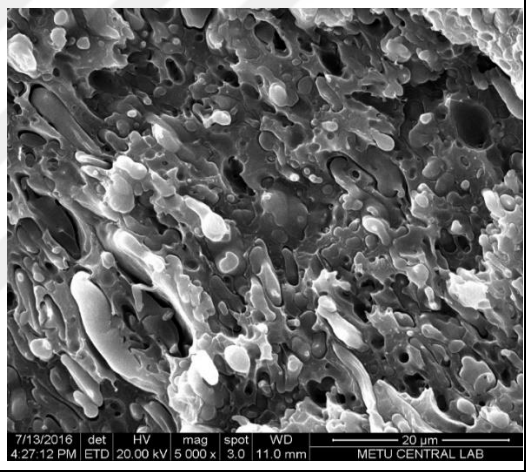
W = (binaryresultpo - binaryresultpbo) / binaryresultpp;
```

PLA/TPU/OPOSS (70/30/0,5)	PLA/TPU/OPOSS (50/50/0,5)
	
PLA/TPU/OPOSS (70/30/3)	**PLA/TPU/OPOSS (50/50/3)**
	
PLA/TPU/MoEpPOSS (70/30/0,5)	**PLA/TPU/MoEpPOSS (50/50/0,5)**
	

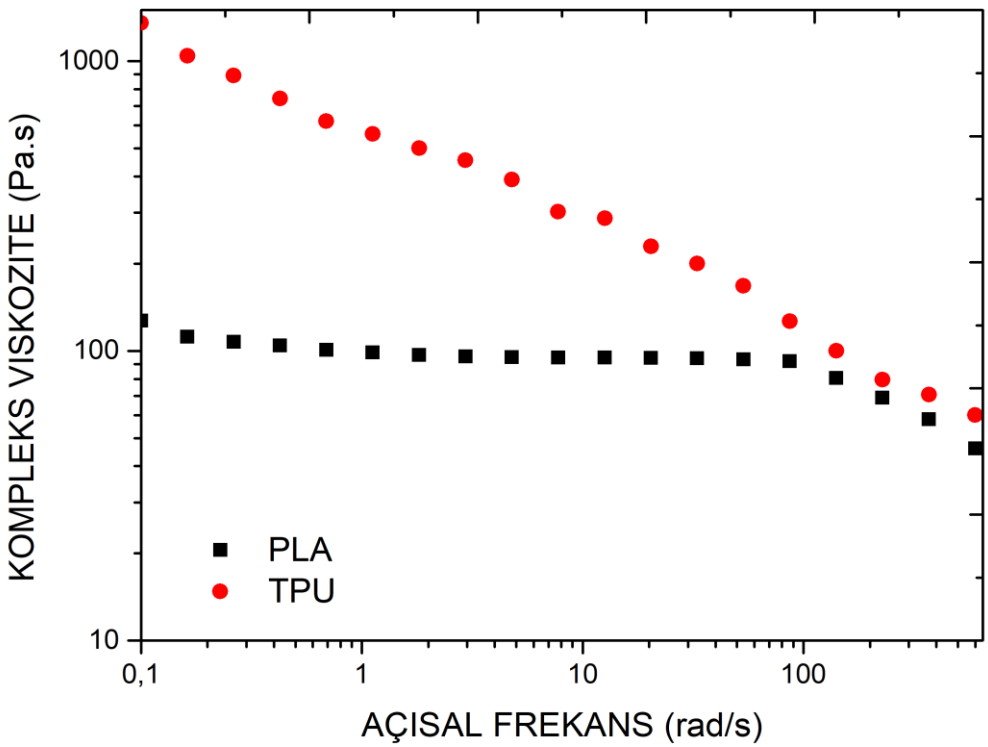
Şekil A.1. PLA/TPU/POSS karışımlarının 5000x büyütmedeki SEM mikrografları

PLA/TPU/MoEpPOSS (70/30/3)	PLA/TPU/MoEpPOSS (50/50/3)
	
PLA/TPU/TriEpPOSS (70/30/0,5)	**PLA/TPU/TriEpPOSS (50/50/0,5)**
	
PLA/TPU/TriEpPOSS (70/30/3)	**PLA/TPU/TriEpPOSS (50/50/3)**
	

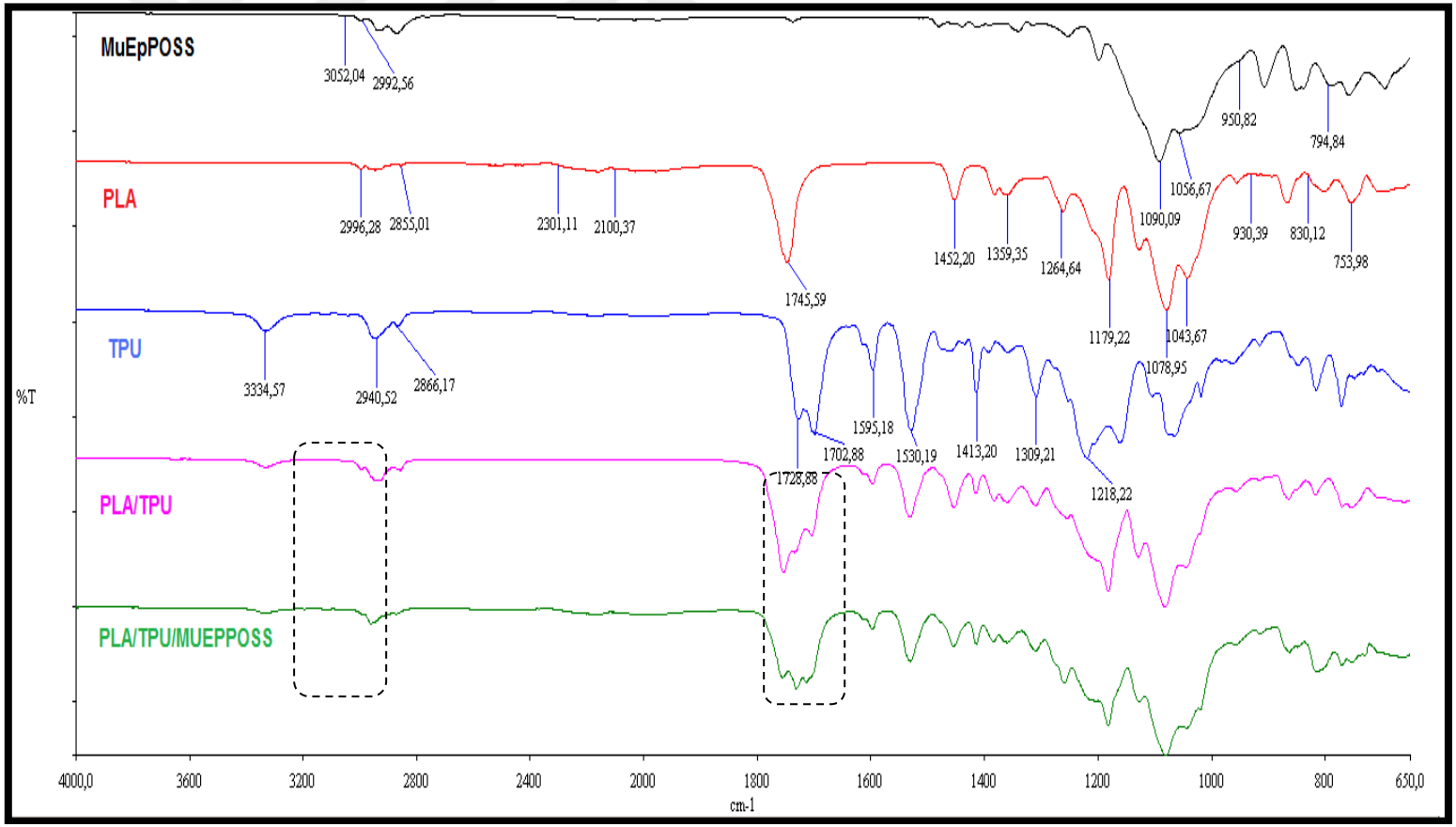
Şekil A.1.(Devam) PLA/TPU/POSS karışımlarının 5000x büyütmedeki SEM mikrografları

PLA/TPU/MuEpPOSS (70/30/0,5)	PLA/TPU/MuEpPOSS (50/50/0,5)
	
PLA/TPU/MuEpPOSS (70/30/3)	**PLA/TPU/MuEpPOSS (50/50/3)**
	

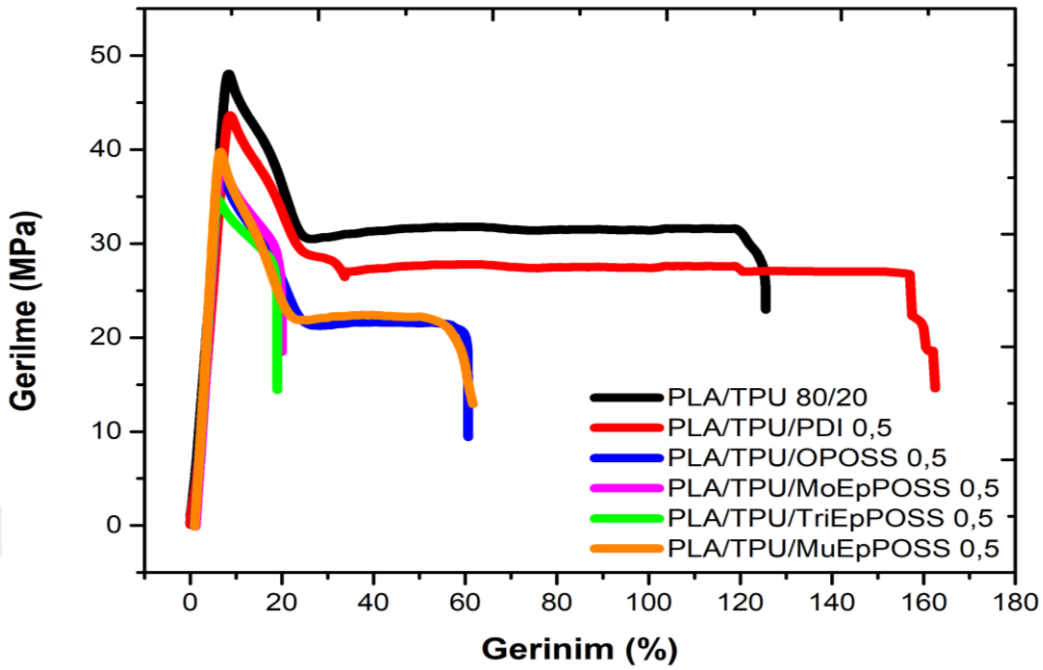
Şekil A.1.(Devam) PLA/TPU/POSS karışımlarının 5000x büyütmedeki SEM mikrografları



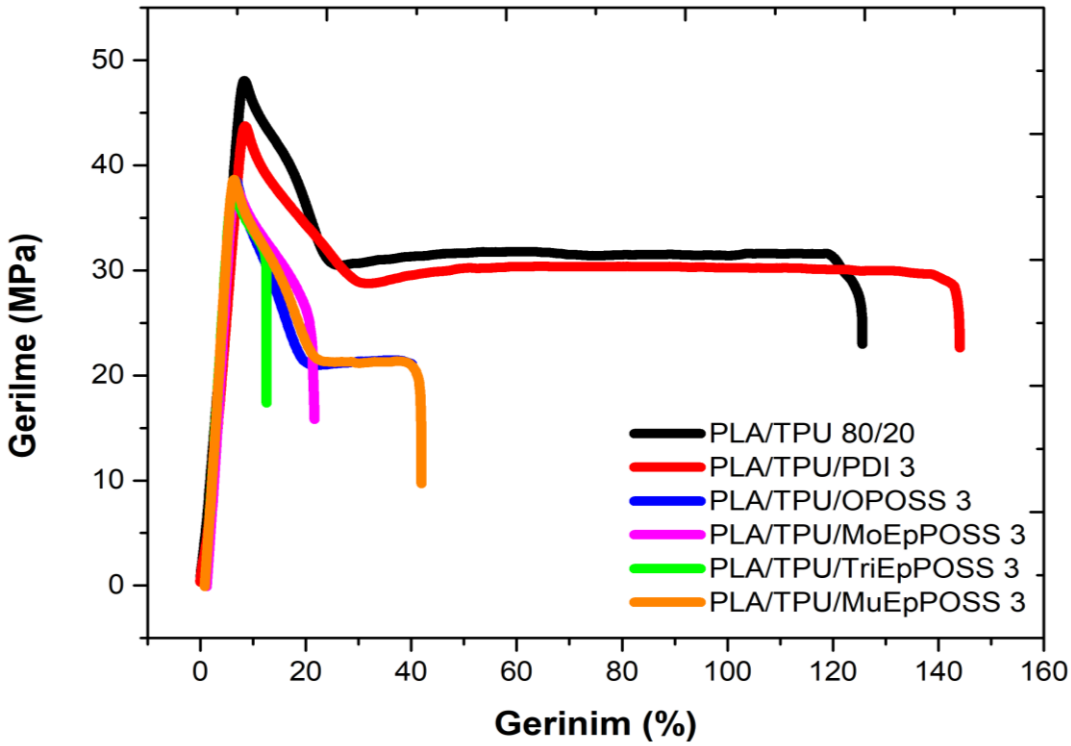
Şekil A.2. PLA ve TPU' nun 210°C' de ki kompleks viskozite-açısal frekans grafiği



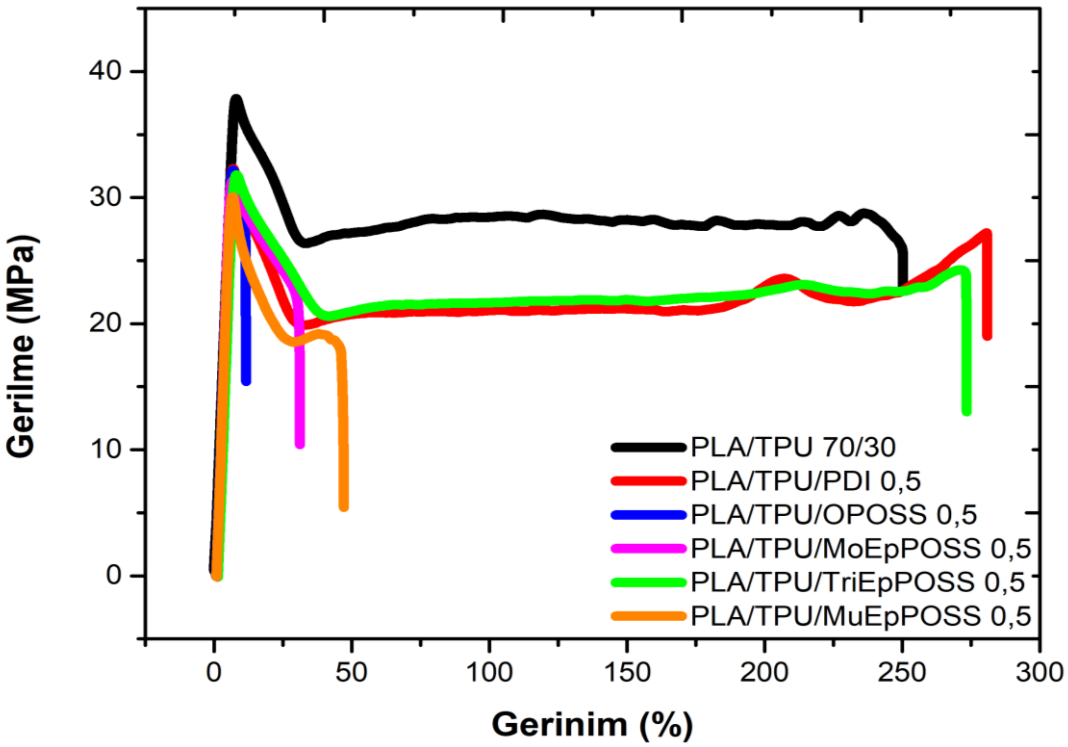
Şekil A.3. MuEpPOSS, PLA, TPU, PLA/ TPU, PLA/ TPU/MuEpPOSS FTIR spektrumları



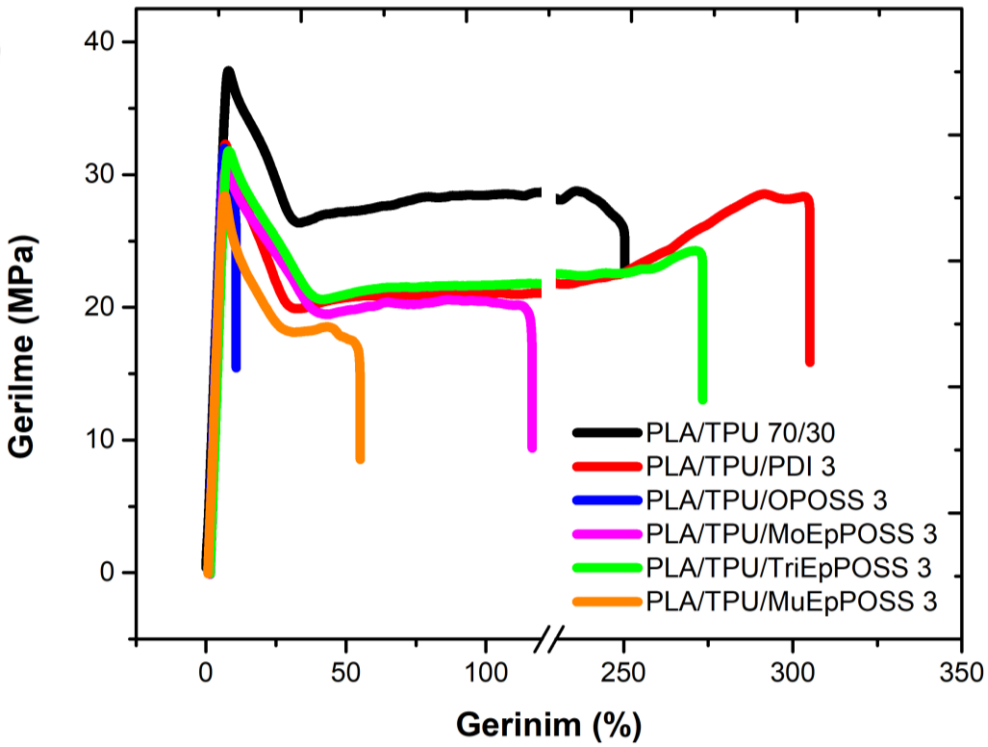
Şekil A.4. 80/20/0,5 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri



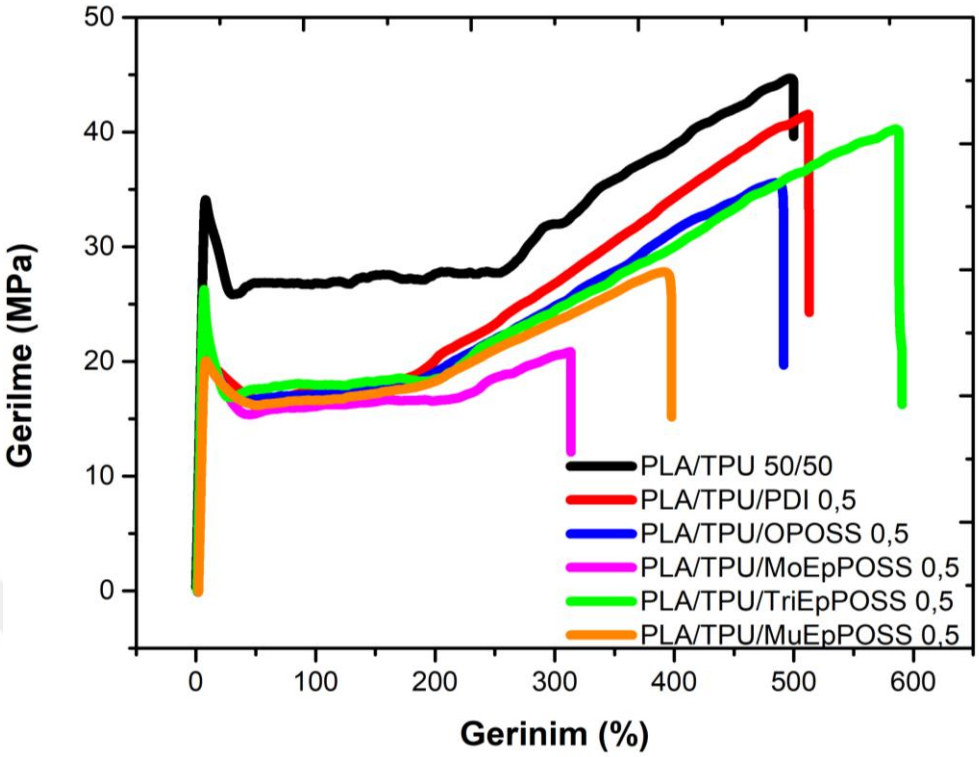
Şekil A.5. 80/20/3 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri



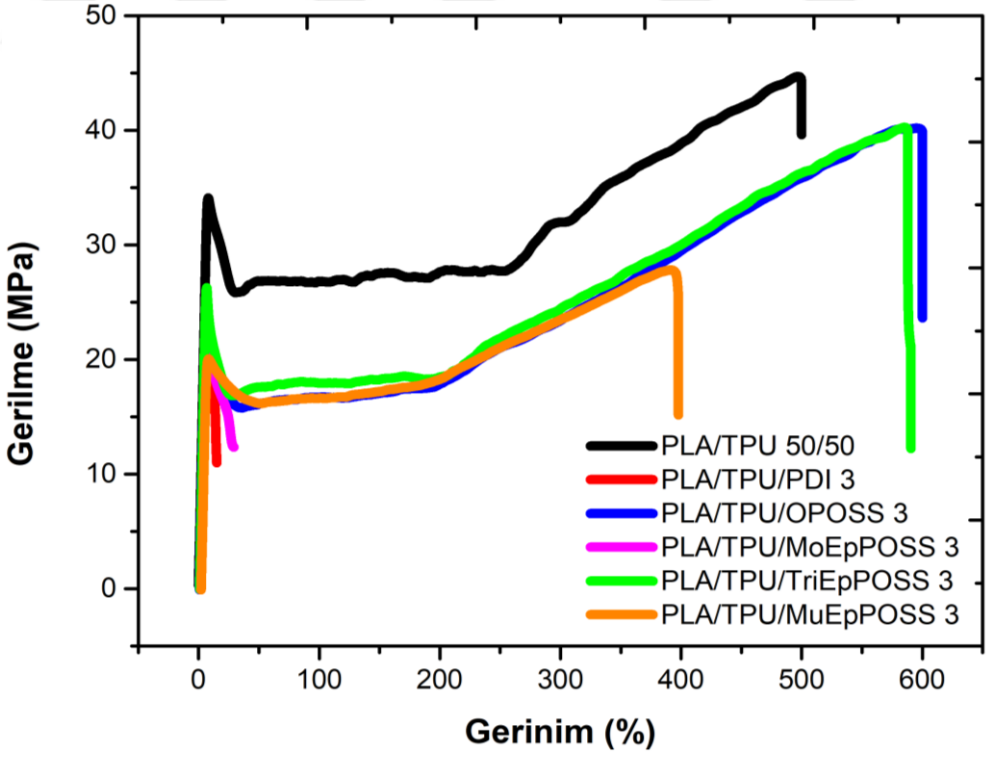
Şekil A.6. 70/30/0,5 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri



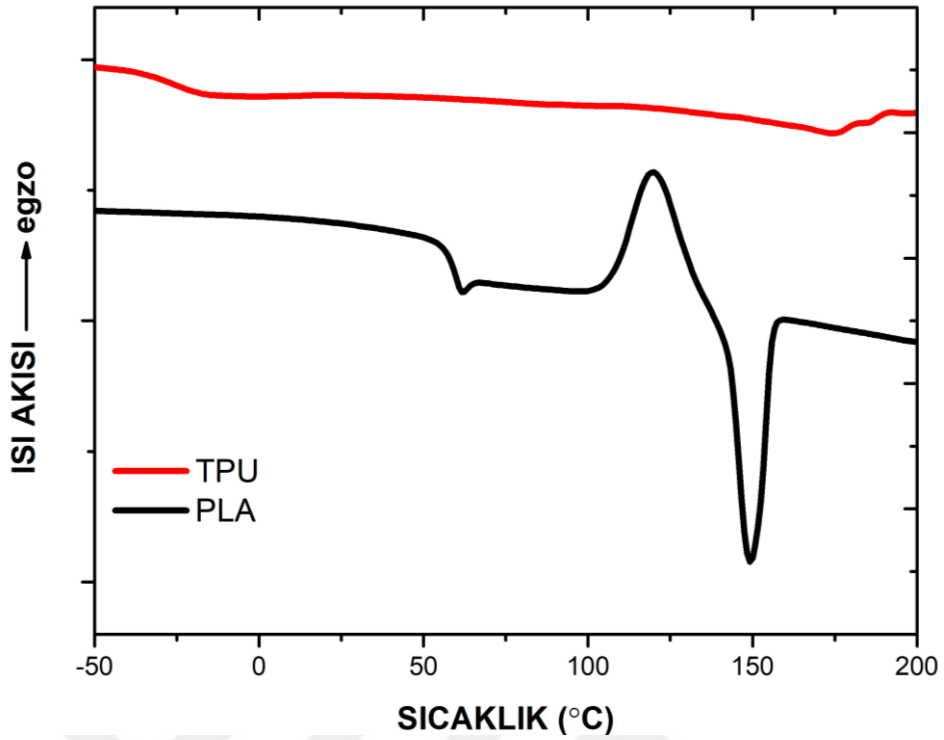
Şekil A.7. 70/30/3 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri



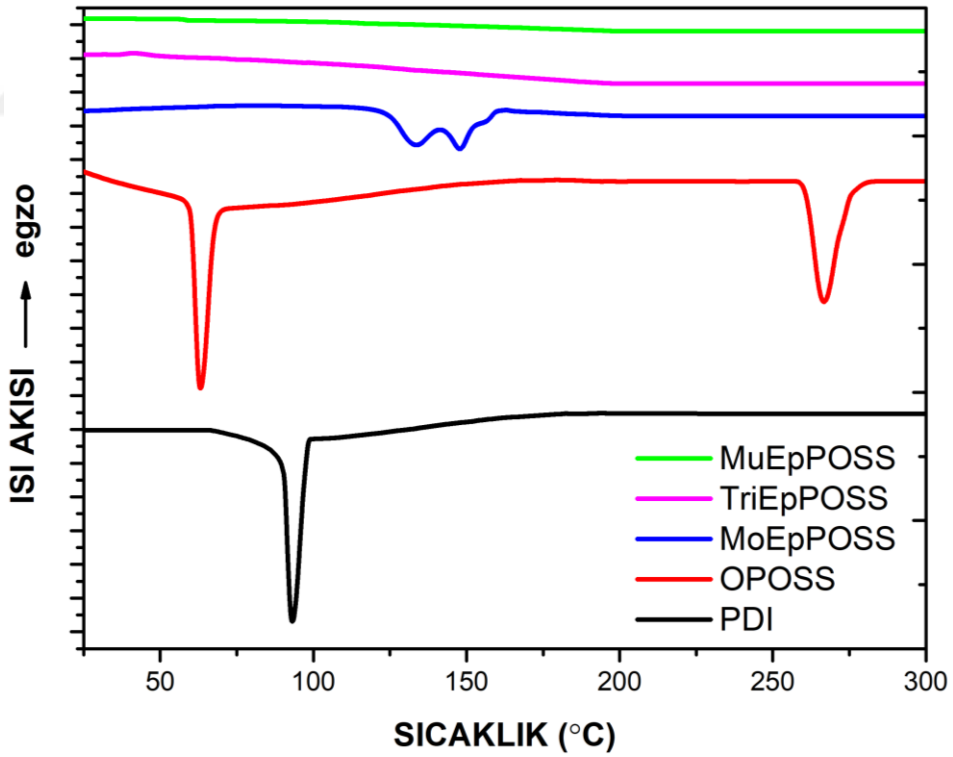
Şekil A.8. 50/50/0,5 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri



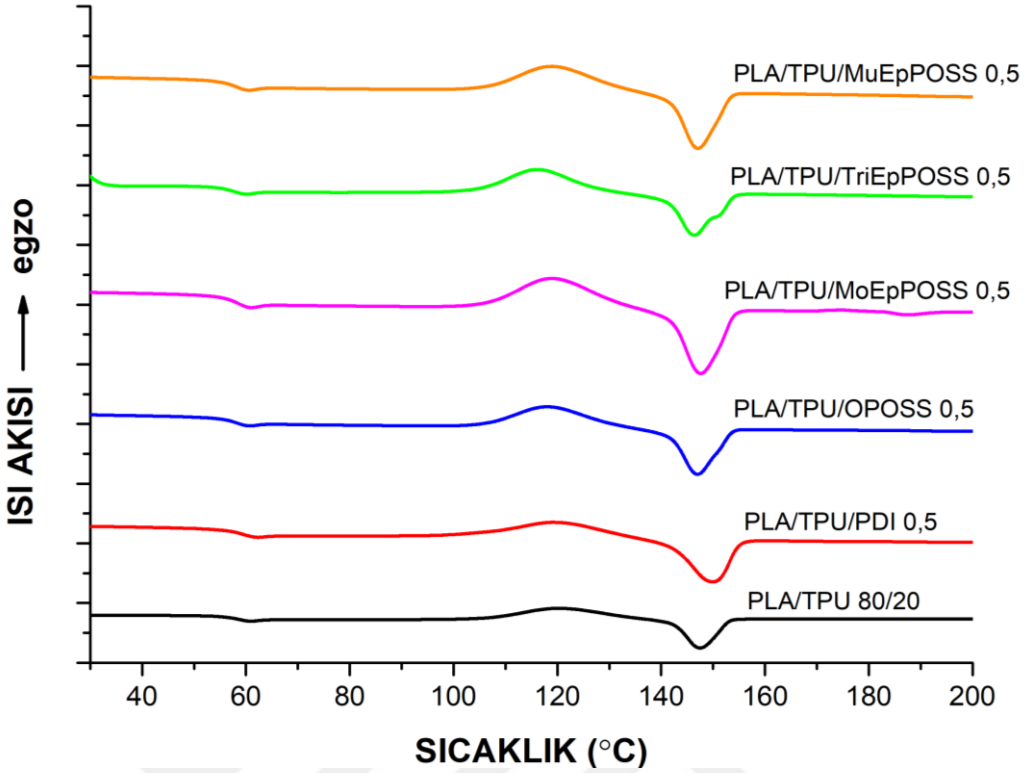
Şekil A.9. 50/50/3 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri



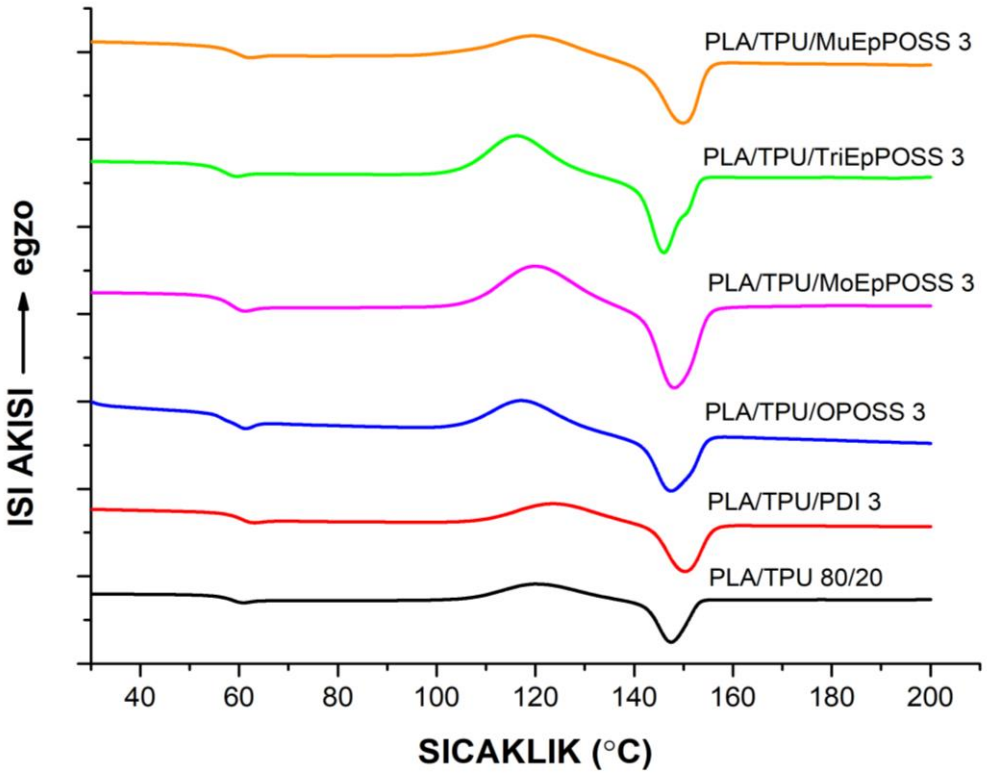
Şekil A.10. PLA ve TPU' nun DSC termogramları



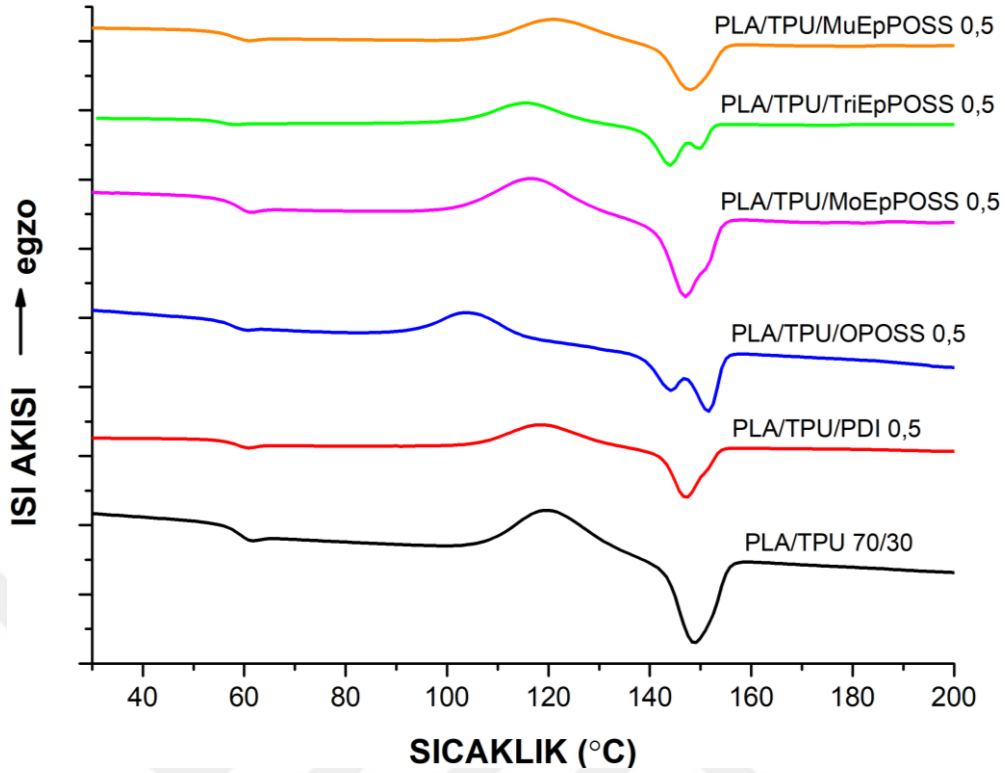
Şekil A.11. PDI, OPOSS, MoEpPOSS, TriEpPOSS, MuEpPOSS' a ait DSC termogramları



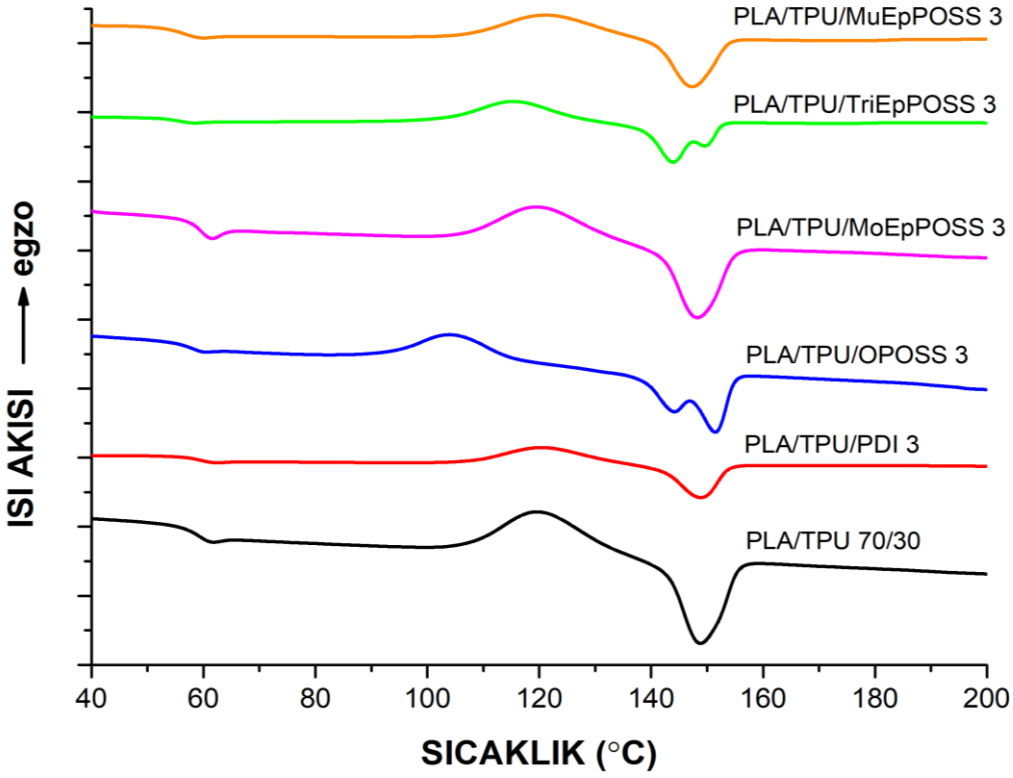
Şekil A.12. 80/20/0,5 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının DSC termogramları



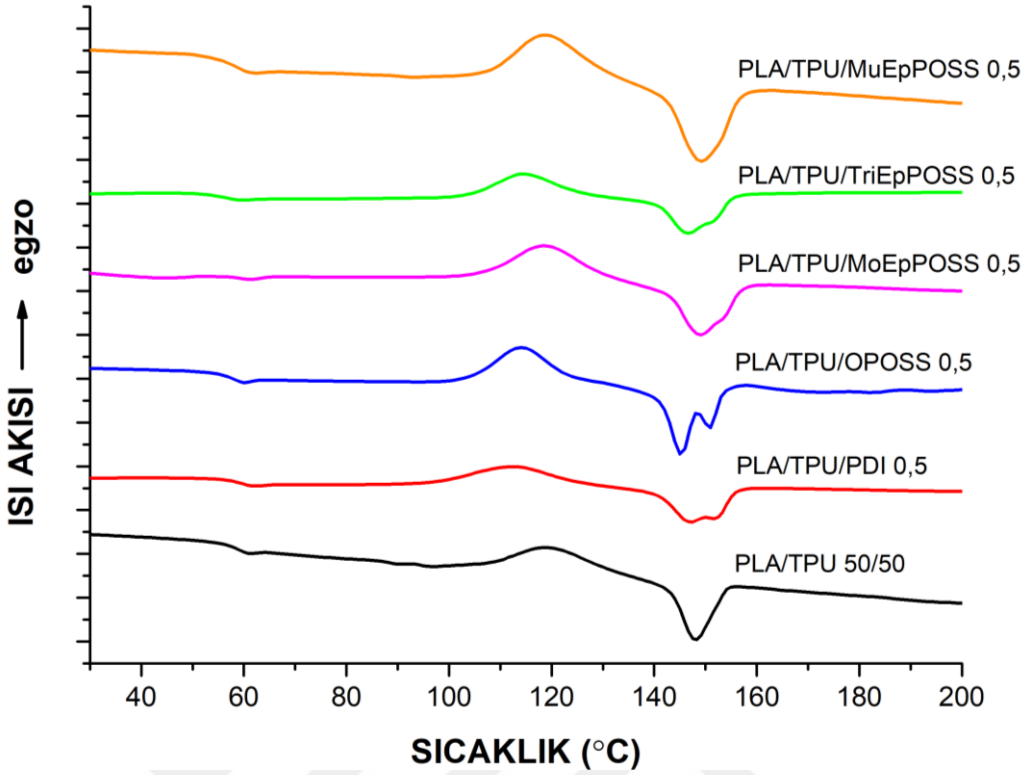
Şekil A.13. 80/20/3 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının DSC termogramları



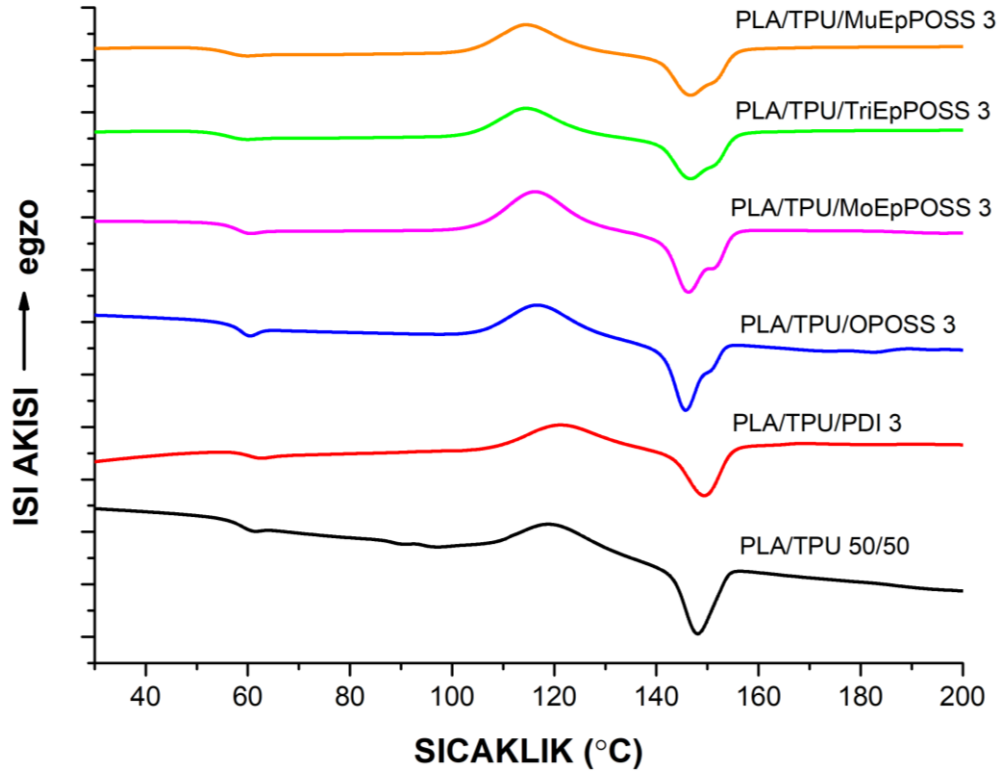
Şekil A.14. 70/30/0,5 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının DSC termogramları



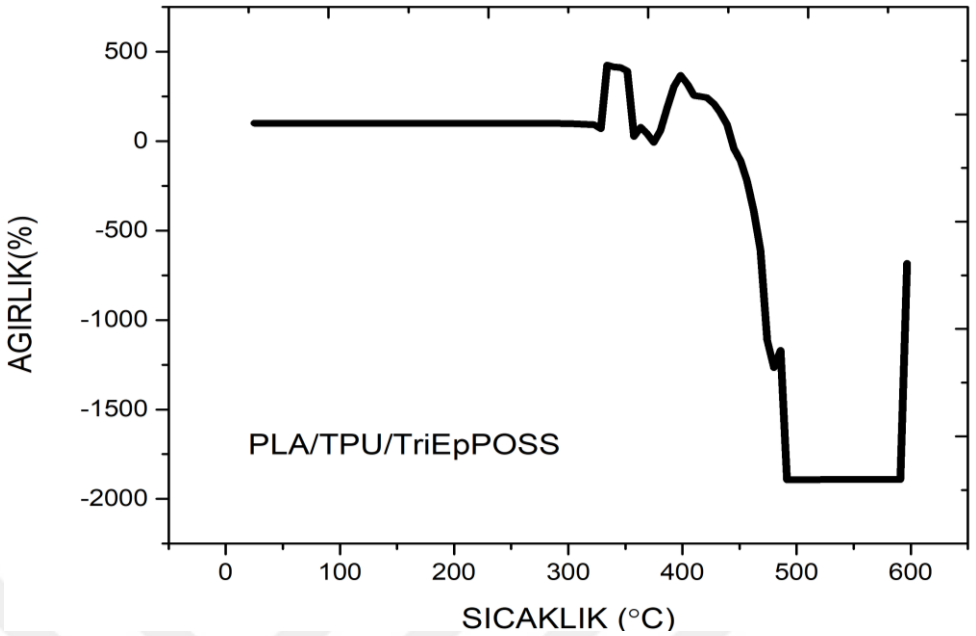
Şekil A.15. 70/30/3 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının DSC termogramları



Şekil A.16. 50/50/0,5 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının DSC termogramları



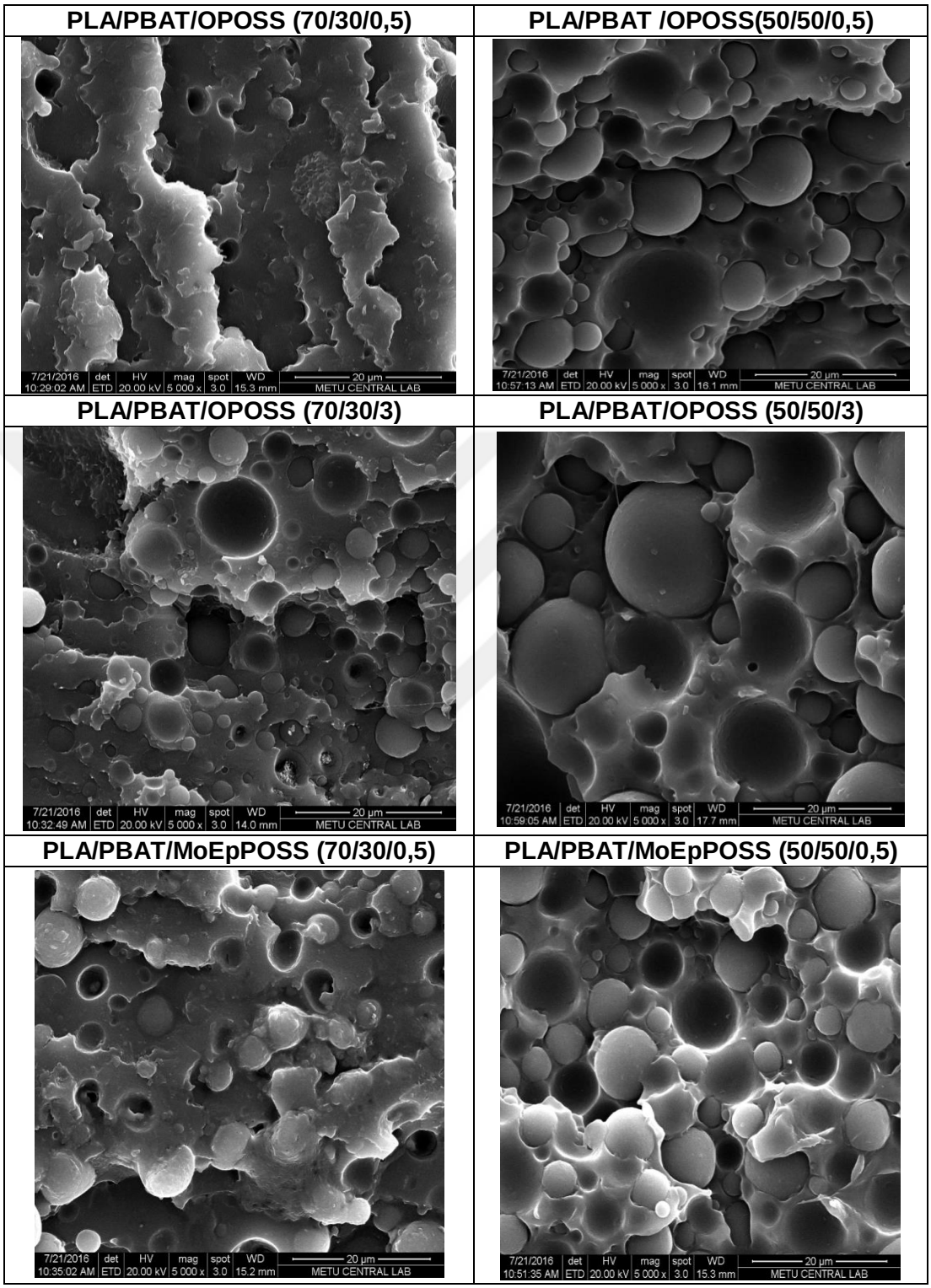
Şekil A.17. 50/50/3 oranında PLA/TPU, PLA/TPU/PDI ve PLA/TPU/POSS karışımlarının DSC termogramları



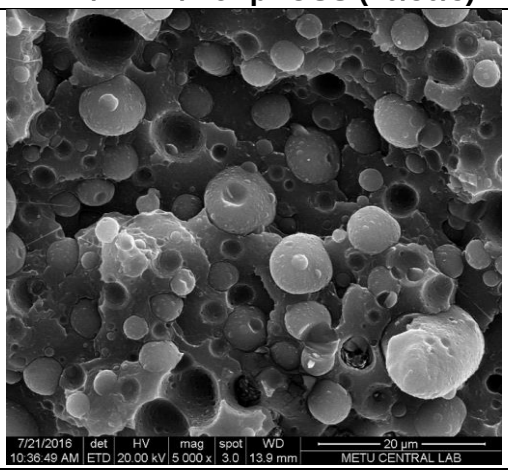
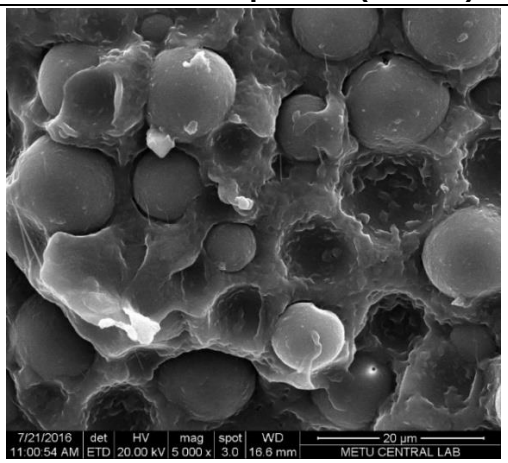
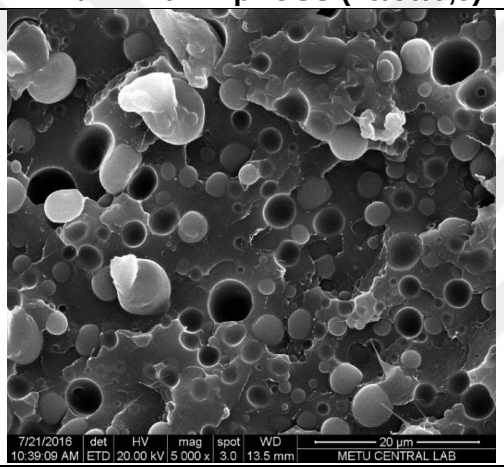
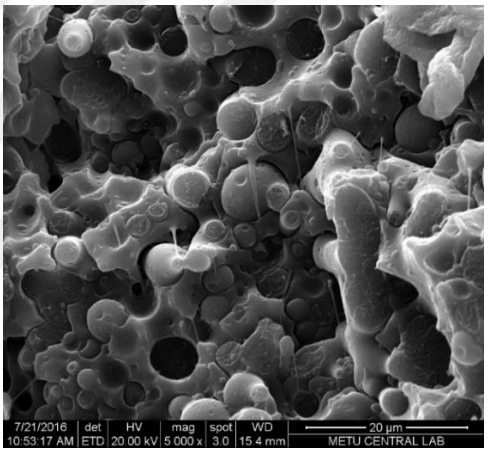
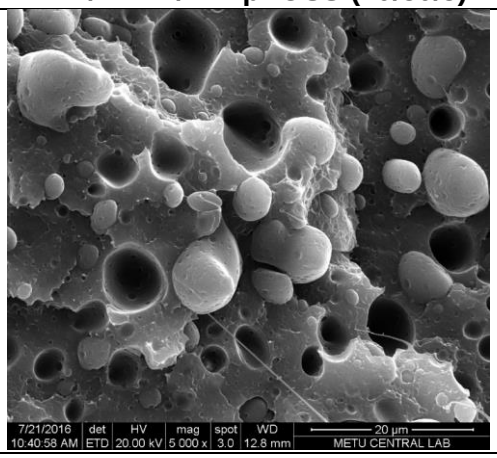
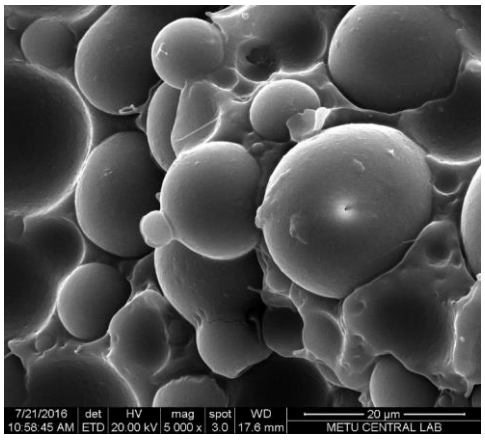
Şekil A.18. PLA/TPU/TriEpPOSS 80/20 karışımına ait örnek bir termogram

Tablo A.3. Test sıvılarının PLA, PBAT, OPOSS ve MoEpPOSS yüzeyindeki ortalama temas açı değerleri

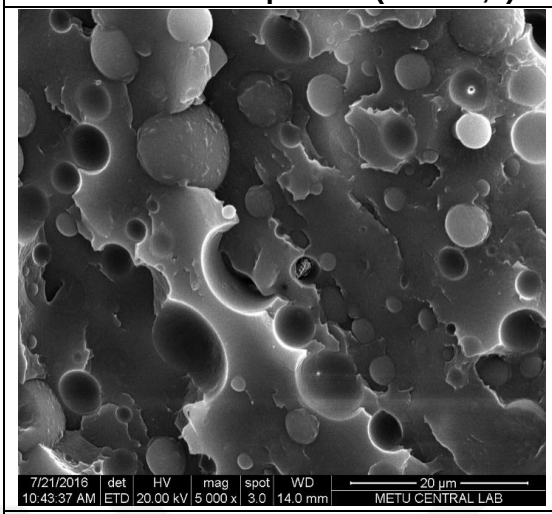
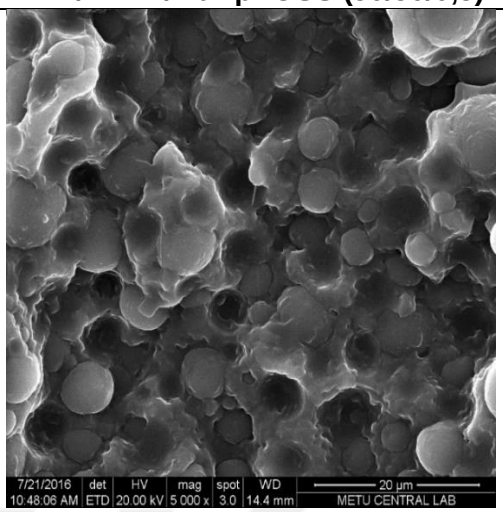
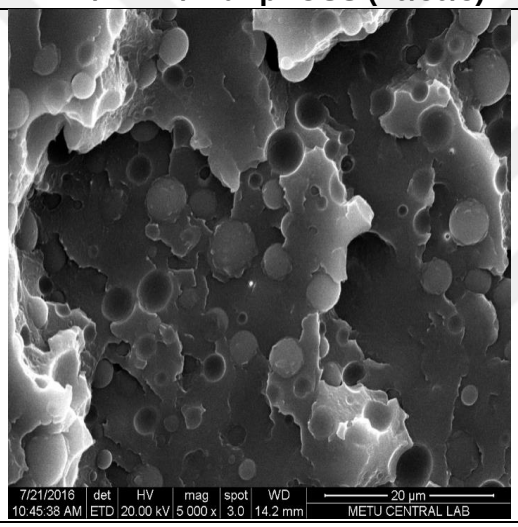
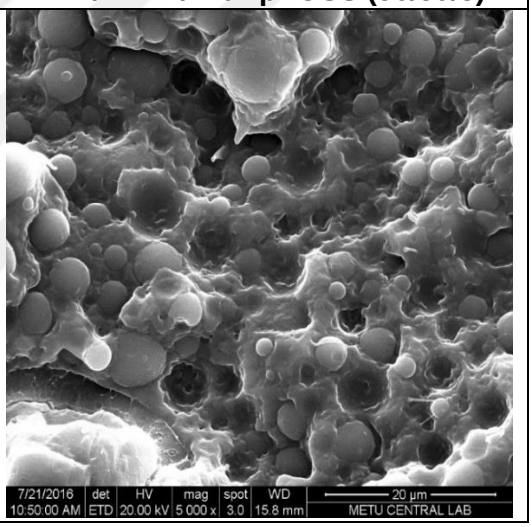
	Bromonaftalin	**Etilen glikol**	**Deiyonize su**
PLA	17,8°±2,1	32,6°±3,1	61,8°±2,5
PBAT	21,1°±2,4	46,2°±2,5	59,1°±2,4
OPOSS	44,3°±2,9	75,3°±2,6	88,6°±3,2
MoEpPOS	18,7°±1,9	74,5°±2,1	71,7°±2,1



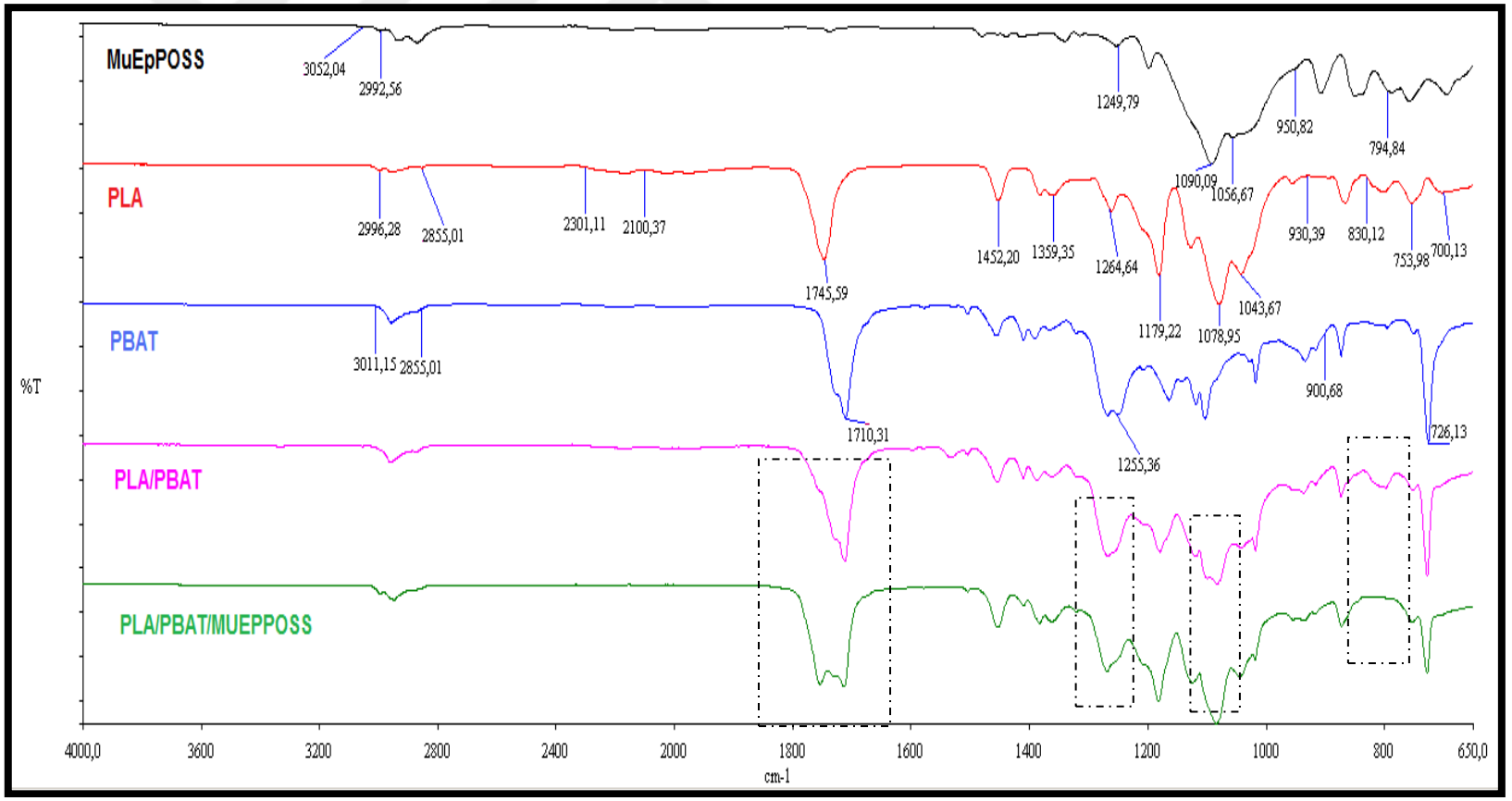
Şekil A.19. PLA/PBAT/POSS karışımlarının 5000x büyütmedeki SEM mikrografları

PLA/PBAT/MoEpPOSS (70/30/3)	PLA/PBAT/MoEpPOSS (50/50/3)
	
PLA/PBAT/TriEpPOSS (70/30/0,5)	**PLA/PBAT/TriEpPOSS (50/50/0,5)**
	
PLA/PBAT/TriEpPOSS (70/30/3)	**PLA/PBAT/TriEpPOSS (50/50/3)**
	

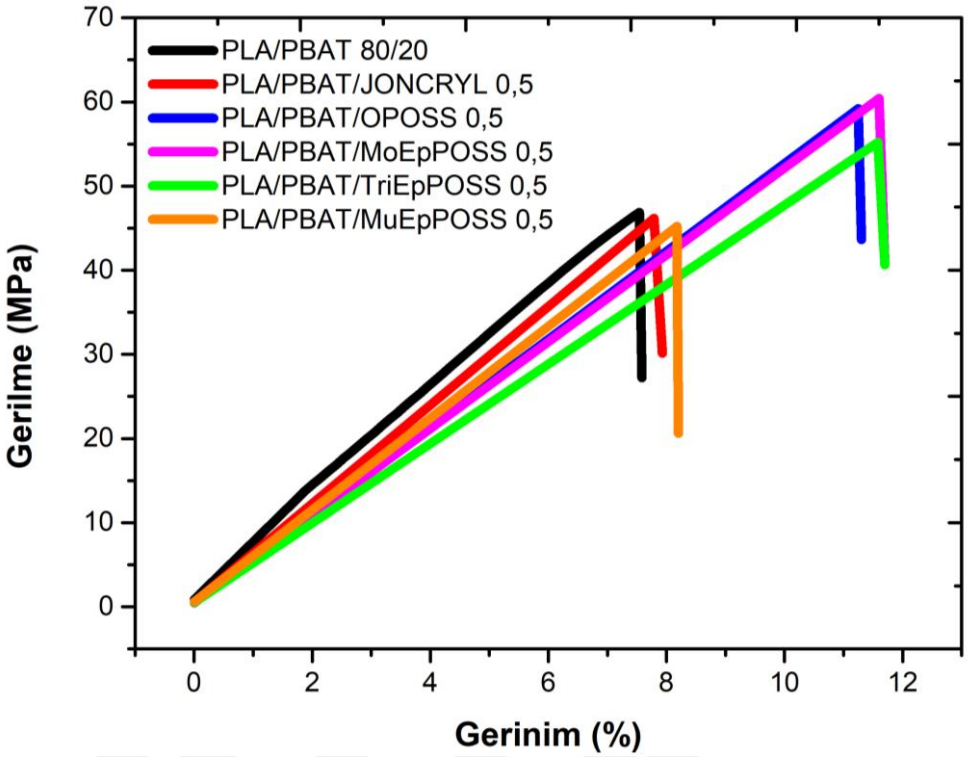
Şekil A.19. (Devam) PLA/PBAT/POSS karışımlarının 5000x büyütmedeki SEM mikrografları

PLA/PBAT/MuEpPOSS (70/30/0,5)	PLA/PBAT/MuEpPOSS (50/50/0,5)
	
PLA/PBAT/ MuEpPOSS (70/30/3)	**PLA/PBAT/ MuEpPOSS (50/50/3)**
	

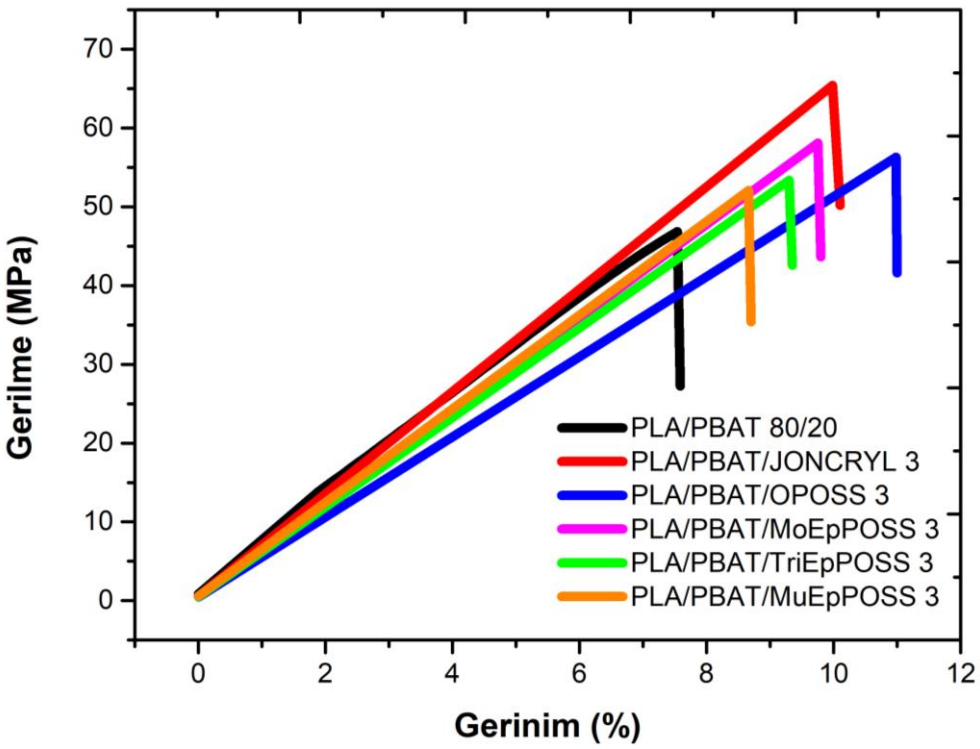
Şekil A.19. (Devam) PLA/PBAT/POSS karışımlarının 5000x büyütmedeki SEM mikrografları



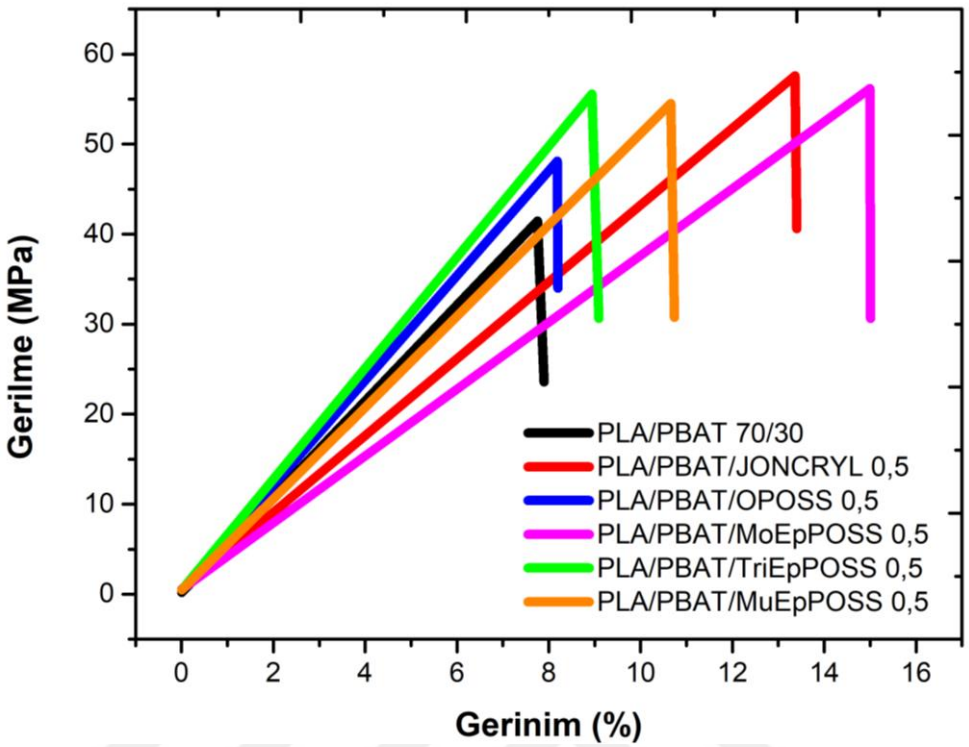
Şekil A.20. MuEpPOSS, PLA, PBAT, PLA/PBAT, PLA/PBAT/MuEpPOSS FTIR spektrumları



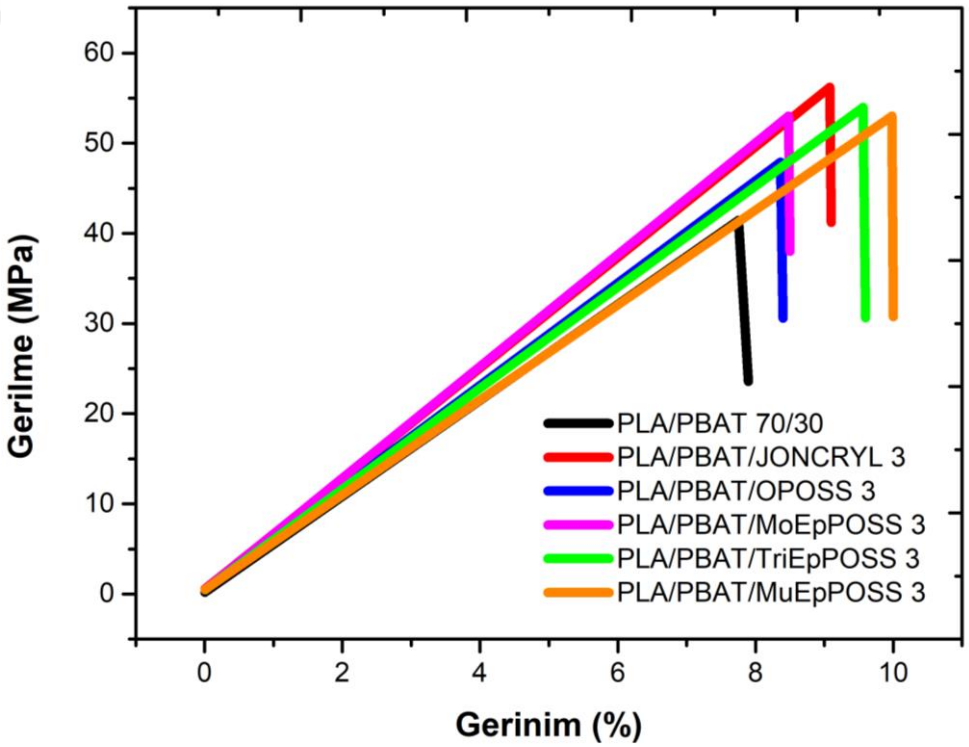
Şekil A.21. 80/20/0,5 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri



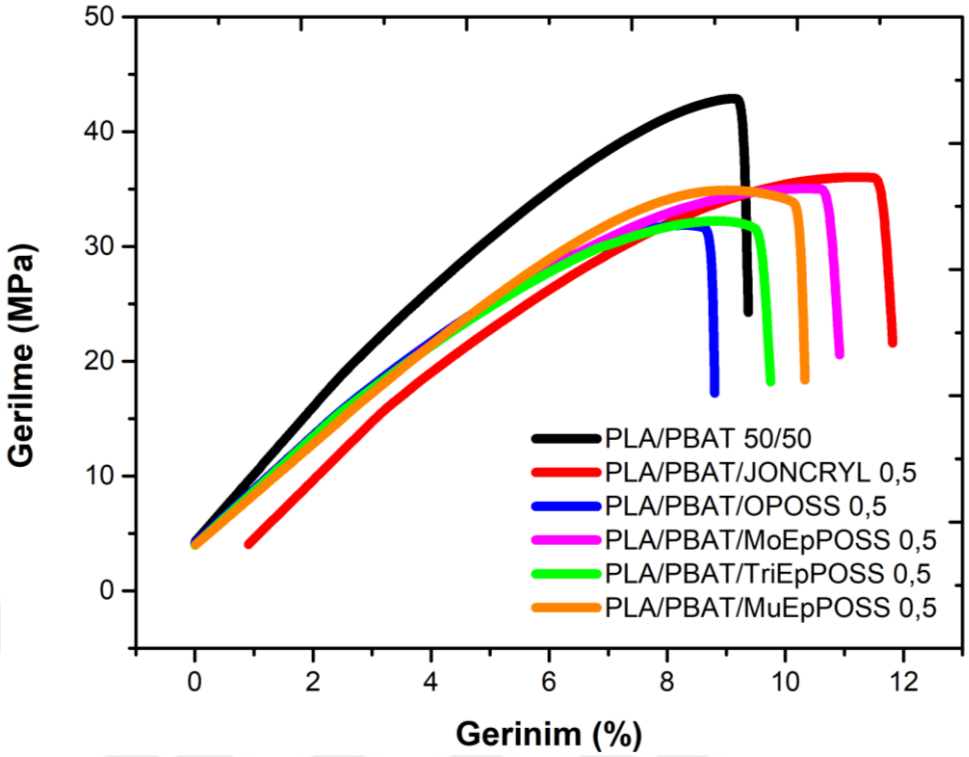
Şekil A.22. 80/20/3 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri



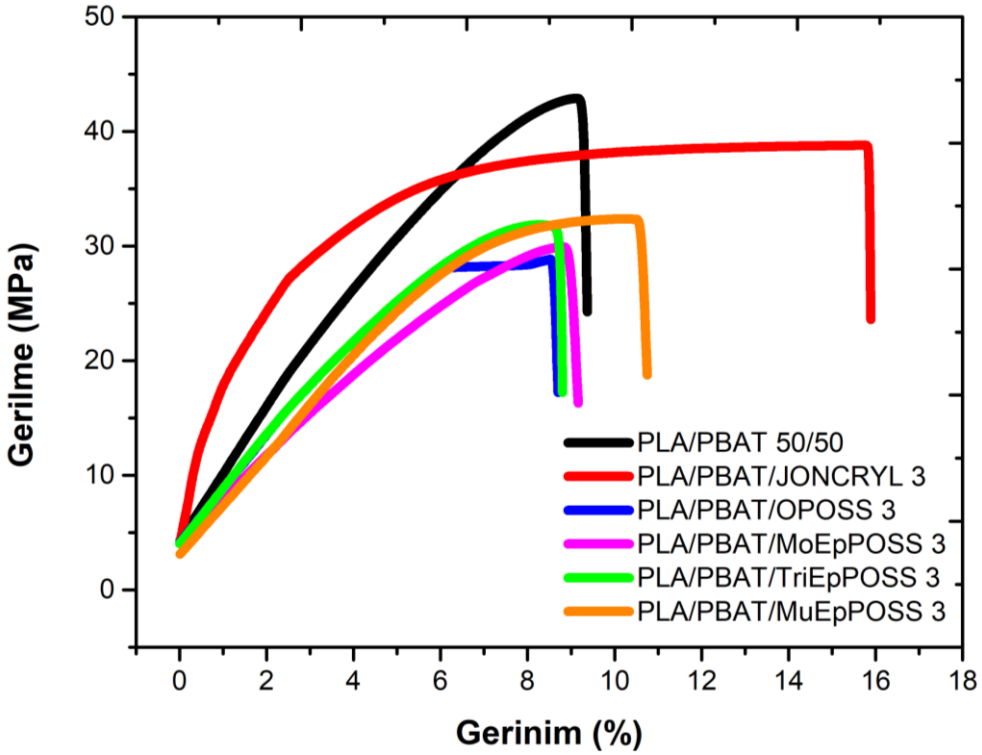
Şekil A.23. 70/30/0,5 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri



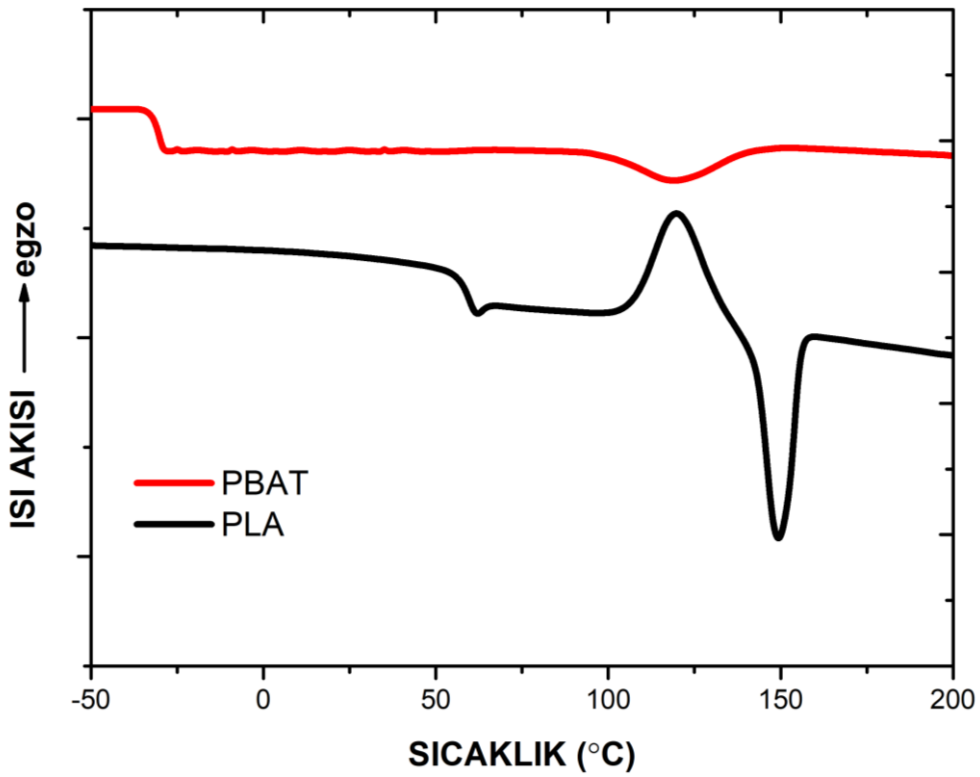
Şekil A.24. 70/30/3 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri



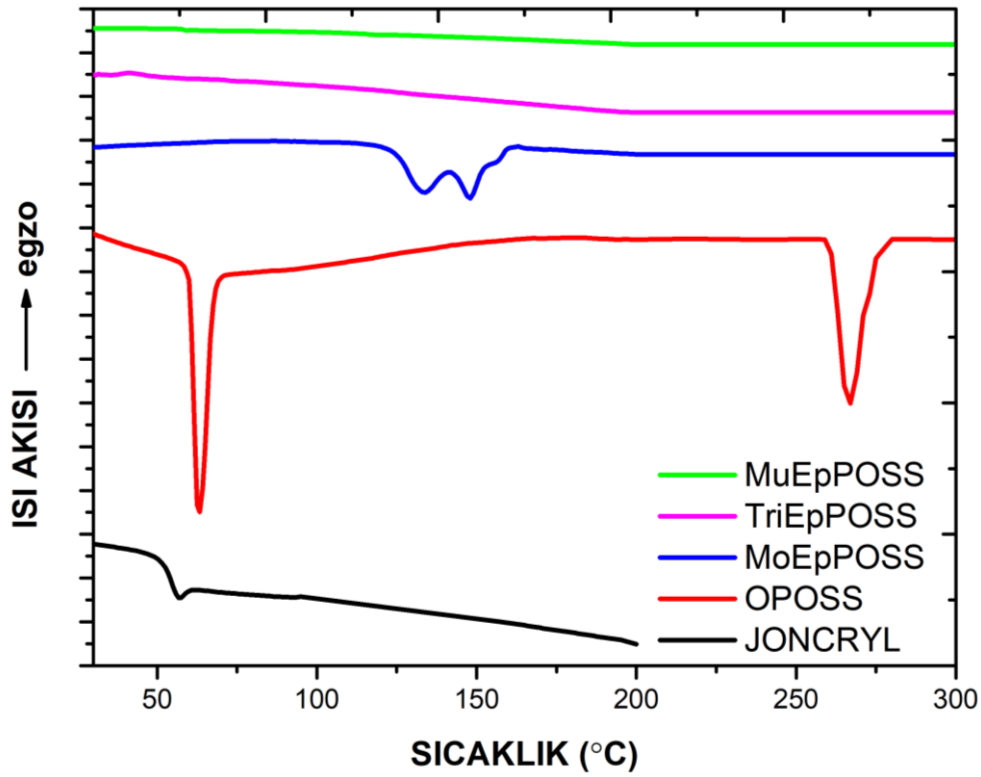
Şekil A.25. 50/50/0,5 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri



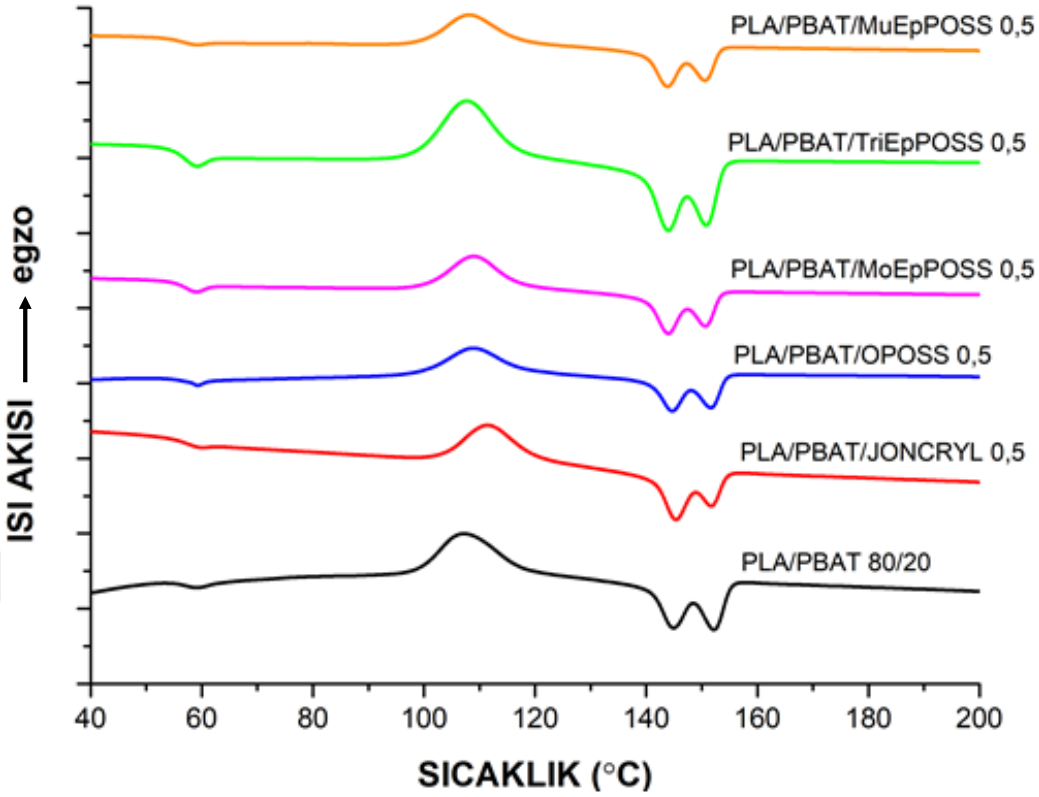
Şekil A.26. 50/50/3 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının gerilme-gerinim eğrileri



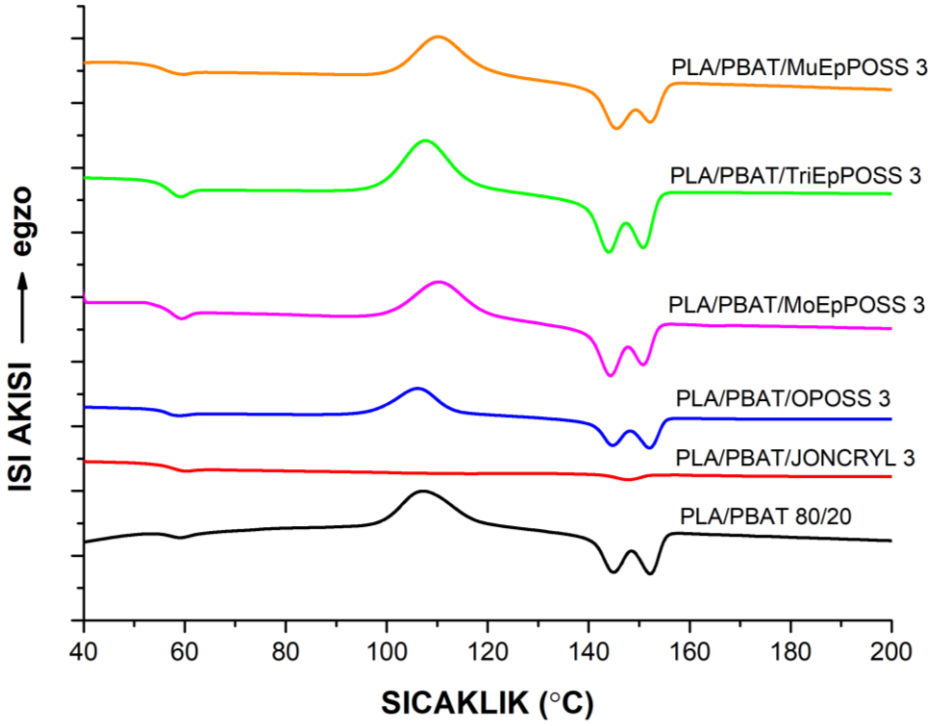
Şekil A.27. PLA ve PBAT' nin DSC termogramları



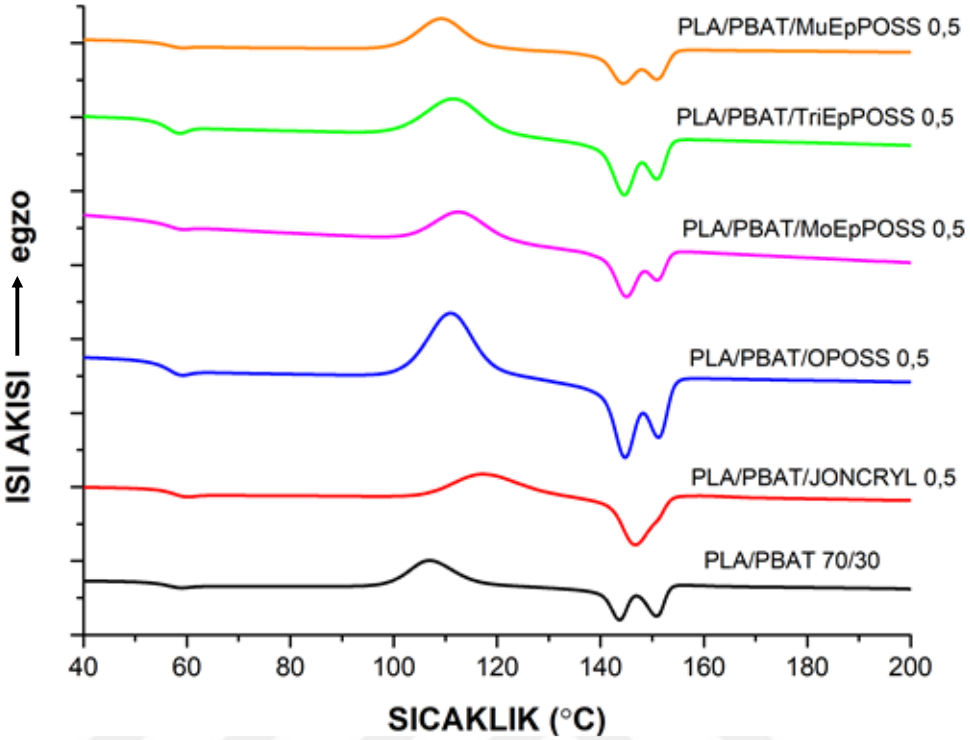
Şekil A.28. JONCRYL, OPOSS, MoEpPOSS, TriEpPOSS, MuEpPOSS' a ait DSC termogramları



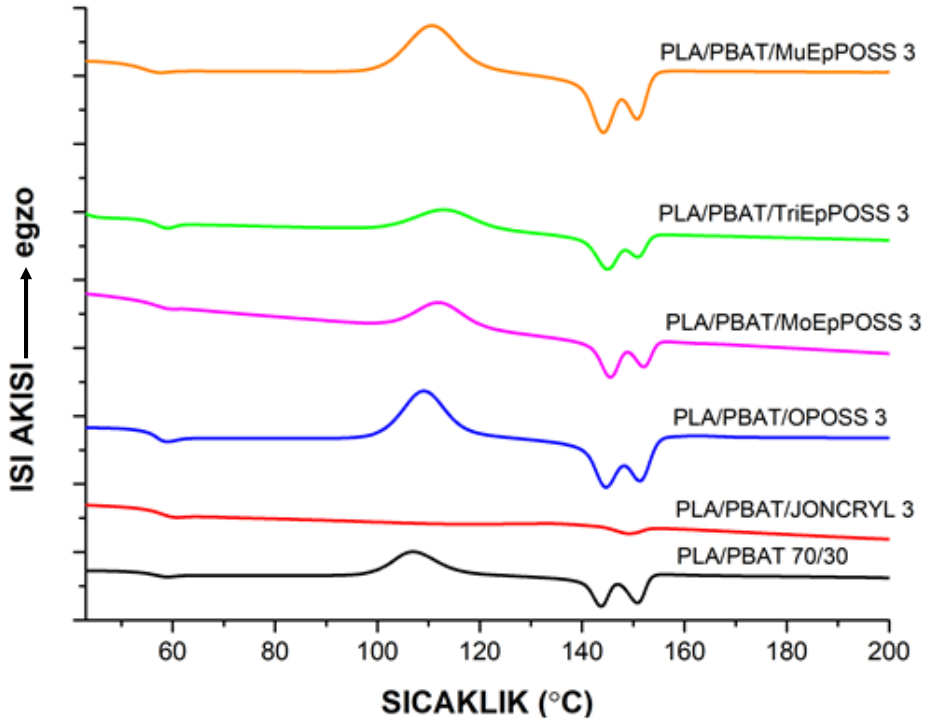
Şekil A.29. 80/20/0,5 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının DSC termogramları



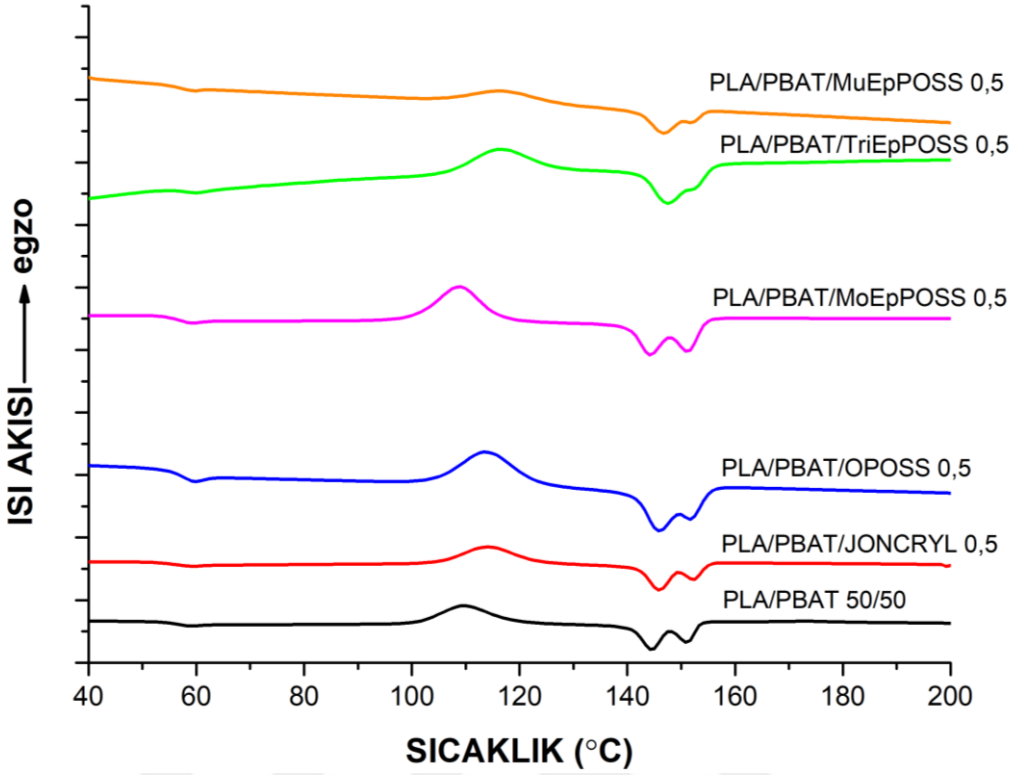
Şekil A.30. 80/20/3 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının DSC termogramları



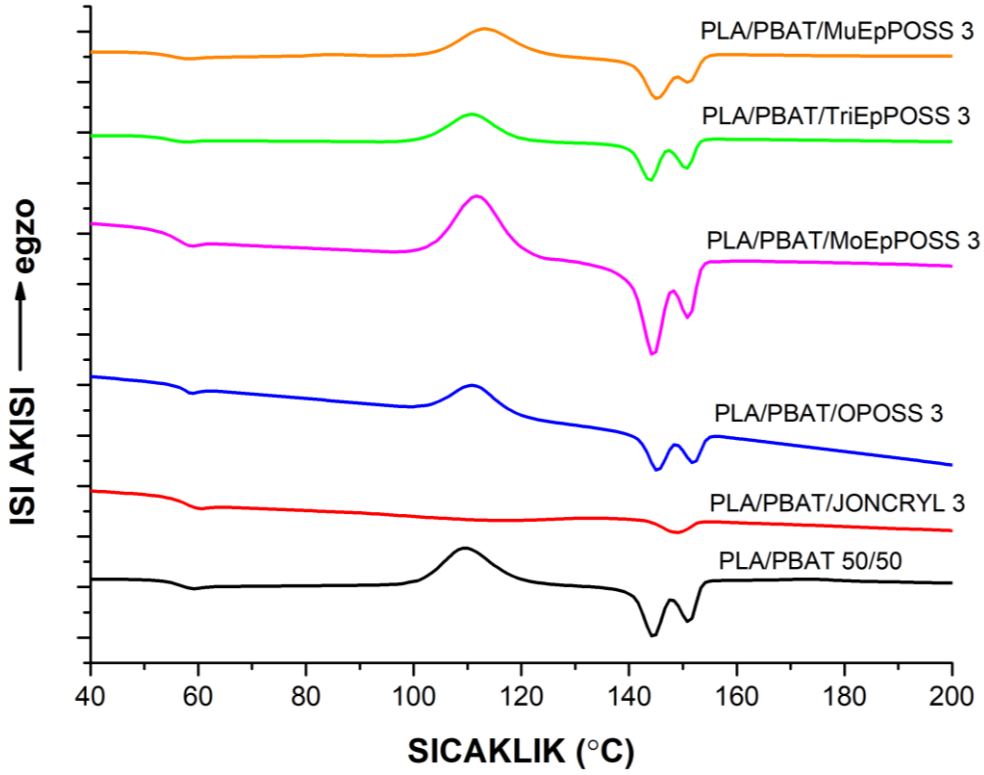
Şekil A.31. 70/30/0,5 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının DSC termogramları



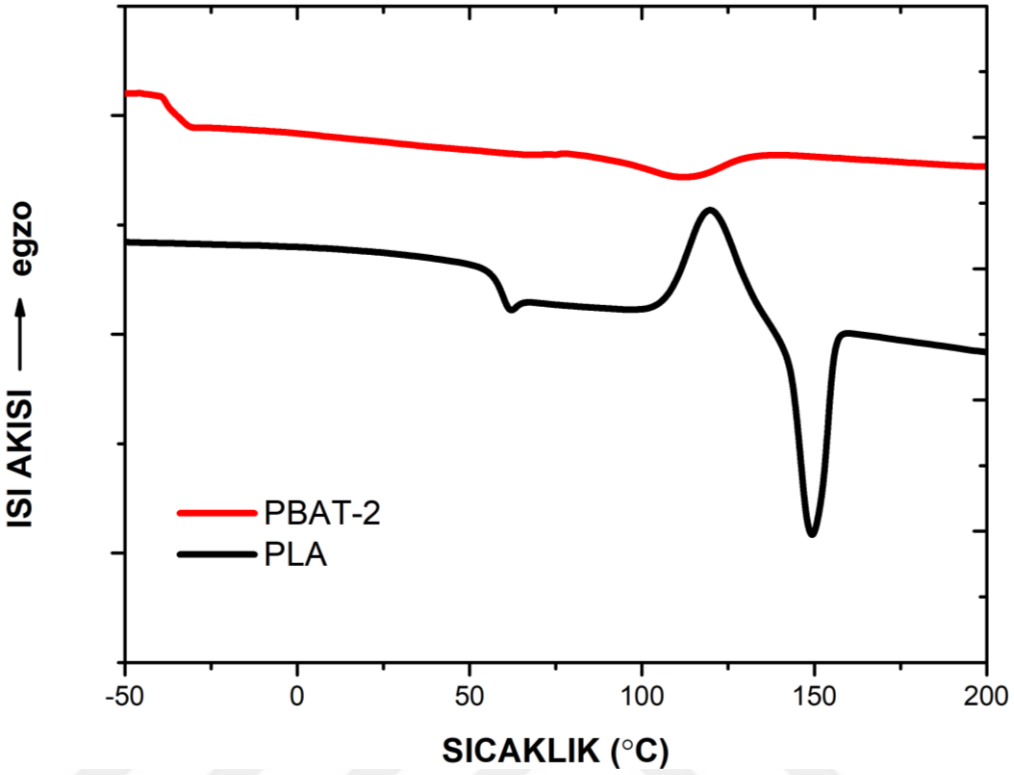
Şekil A.32. 70/30/3 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının DSC termogramları



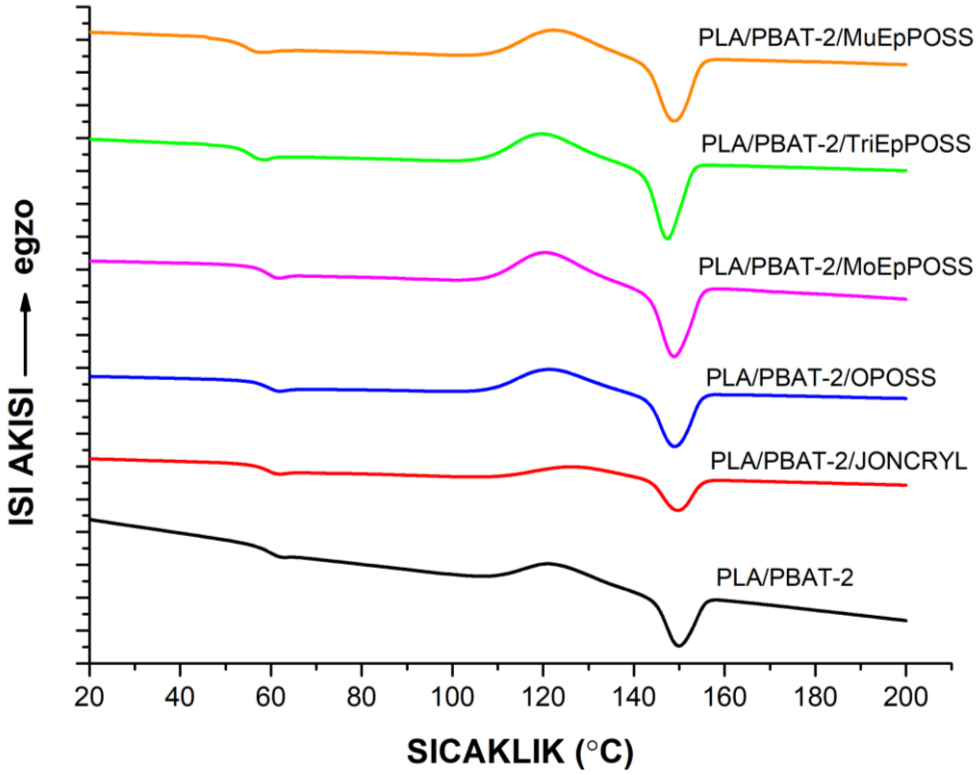
Şekil A.33. 50/50/0,5 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının DSC termogramları



Şekil A.34. 50/50/3 oranında PLA/PBAT, PLA/PBAT/JONCRYL ve PLA/PBAT/POSS karışımlarının DSC termogramları



Şekil A.35. Saf PLA' ya ve PBAT-2' ye ait DSC termogramları



Şekil A.36. JONCRYL ve POSS içeren PLA/PBAT-2 sisteminin DSC termogramları

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Boyacioglu S., Turgut G., Yildirim A., Yogurtcu O., **Tuccar Kilic N**., Kodal M., Ozkoc G. Production of Nanocomposite PS-POSS Microbeads, 4th International Polymeric Composites Symposium Exhibition and Brokerage Event, İzmir, Türkiye, 07-09 May 2015.

Can B.N., **Tuccar Kilic N**., Kodal M., Ozkoc G., The Usage of Octaisobutyl-POSS in the Blends of PLA/PBAT: "Effects of Molecular Weight of PBAT", *Polymer Processing Society 2017 Europe Africa Conference*, Dresden, Germany, 26-29 June 2017.

Can B.N., **Tuccar Kilic N**., Kodal M., Ozkoc G., Effects of Different Toughens on he Properties of Poly(Lactic Acid), *Polymer Processing Society 2017 Europe Africa Conference*, Dresden, Germany, 26-29 June 2017.

Can B.N., **Tuccar Kilic N**., Kodal M., Ozkoc G., The Use of an Epoxidized Compatibilizer in the Blends of PLA/PBAT: "Effects of PBAT Molecular Weight", *5th International Symposium Frontiers in Polymer Science*, Sevilla, Spain, 17-19 May 2017.

Can B.N., **Tuccar Kilic N**., Kodal M., Ozkoc G., Comparison of the Effects of O-POSS in the Immiscible PLA/PBAT Blends and Partially Miscible PLA/TPU Blends, *5th International Symposium Frontiers in Polymer Science*, Sevilla, Spain, 17-19 May 2017.

Dandan Doğanci M., **Tüccar N**., Özen Cansoy C. E., Erbil H. Y., Akar O., Akın T., Mikrodesenli Katı Yüzeyler Üzerindeki Su Damlasının Buharlaşma Hızına Desen Geometrisinin Etkisi, *24. Ulusal Kimya Kongresi*, 26 Haziran-2 Temmuz 2010.

Kodal M., **Tuccar Kilic N**., Turgut G., Yogurtcu O., Yildirim A., Boyacioglu S., Ozkoc G., Production of Functional Microbeads, under preparation

Kodal M., **Tuccar Kilic N**., Can B.N., Ozkoc G., Non–Isothermal Crystallisation Kinetics of PLA/PBAT/OPOSS Ternary Blends, *4th International Conference on Engineering and Natural Science,* Kiev, Ukraine, 2-4 Mayıs 2018.

Ozkoc G., **Tuccar Kilic N**., Turgut G., Yogurtcu O., Yildirim A., Boyacioglu S., 2015, Patent No. 2015 10276, *Türk Patent ve Marka Kurumu.*

T. Kilic N., Can B.N., Kodal M., Ozkoc G., Compatibilization of PLA/PBAT Blends by Using Epoxy-POSS, *Journal of Applied Polymer Science,* DOI: 10.1002/app.47217

Tuccar Kilic N., Can B.N., Kodal M., Ozkoc G., Effects of Epoxy-POSS Nanoparticles on the Properties of PLA/TPU Blends*, AIP Conference Proceedings*, 2017, **1914**, 070005, 1

Tuccar Kilic N., Can B.N., Kodal M., Ozkoc G., Epoxy-POSS as a Novel Compatibilizer for PLA/PBAT Blends: "Effect of PBAT Molecular Weight", *Polymer*, Submitted.

Tuccar Kilic N., Can B.N., Kodal M., Ozkoc G., Triglycydilisobutyl-POSS Compatibilization Effects on Biodegredable PLA/TPU Blends, *Polymer Engineering and Science*, Submitted

Tuccar Kilic N., Can B.N., Kodal M., Ozkoc G., Non–Isothermal Crystallisation Kinetics of PLA/PBAT/POSS Ternary Blends, under preparation

Tuccar Kilic N., Can B.N., Kodal M., Ozkoc G., Rheology and Morphology of Reactive and Unreactive POSS Incorporated PLA/PBAT blends, under preparation

Tuccar Kilic N., Can B.N., Kodal M., Ozkoc G., The Comparison of Triglycidyl Isobutyl-POSS and 1,4-Phenylene Diisocyanate as Compatibilizers in PLA/TPU Blends, *International Rubber Conference* 2018, İstanbul, Türkiye, 10-11 Mayıs 2018.

Tuccar Kilic N., Can B.N., Kodal M., Ozkoc G., Effect of OctaIsobutyl-POSS loadıng Ratıo on the Morphologıcal, Mechanıcal and Rheological Properties, *5th International Polymeric Composites Symposium and Workshops,* İzmir, Türkiye, 2-4 Kasım 2017.

Tuccar Kilic N., Can B.N., Kodal M., Ozkoc G., Investigation of PBAT Ratio Effects on The Mechanical, Morphological and Rheological Properties of the PLA/PBAT/Epoxy-POSS Ternary Blends, *4th International Multidisciplinary Congress of Eurasia,* Rome, Italy, 23-25 August 2017

Tuccar Kilic N., Can B.N., Kodal M., Ozkoc G., Compatibilization of PLA/PBAT Blends with Epoxy-POSS Nanoparticles: “Effect of PBAT Molecular Weight, *9th International Conference on Advanced Nanomaterials*, Aveiro, Portugal, 19-21 July 2017.

Tuccar Kilic N., Can B.N., Kodal M., Ozkoc G., Effects of Epoxy-POSS Nanoparticles on the Compatibility of PLA/PBAT Blends, *Polymer Processing Society 2017 Europe Africa Conference*, Dresden, Germany, 26-29 June 2017.

Tuccar Kilic N., Can B.N., Kodal M., Ozkoc G., Immiscible PLA/PBAT blends and Partially Miscible PLA/TPU blends: “Comparison of the Effects of O-POSS on Thermal and Themo-mechanical Properties”, *Polymer Processing Society 2017 Europe Africa Conference*, Dresden, Germany, 26-29 June 2017.

Tuccar Kilic N., Can B.N., Kodal M., Ozkoc G., Thermal and Thermo-mechanical Properties of PLA/TPU/Epoxy-POSS Ternary Blends, *Polymer Processing Society 2017 Europe Africa Conference*, Dresden, Germany, 26-29 June 2017

Tuccar Kilic N., Can B.N., Kodal M., Ozkoc G., Octaisobutyl-POSS as a potential compatibilizer for PLA/PBAT Blends, *5th International Symposium Frontiers in Polymer Science*, Sevilla, Spain, 17-19 May 2017.

Tuccar Kilic N., Can B.N., Kodal M., Ozkoc G., Morphological, Mechanical, Rheological Properties of PLA/TPU/Epoxy-POSS Blends: “Effects of TPU Content”, *5th International Symposium Frontiers in Polymer Science*, Sevilla, Spain, 17-19 May 2017.

Tuccar Kilic N., Can B.N., Kodal M., Ozkoc G., Effects of Epoxy-POSS Nanoparticles on the Properties of PLA/TPU Blends, *32nd International Conference or the Polymer Processing Society,* Lyon, France, 25-29 July 2016.

Tuccar Kilic N., Turgut G., Boyacioglu S., Yildirim A., Yogurtcu O., Kodal M., Ozkoc G., Synthesis and Properties of POSS modified PS Microbeads, *32nd International Conference or the Polymer Processing Society,* Lyon, France, 25-29 July 2016.

Tüccar Kılıç N., Can B.N., Kodal M., Özkoç G., Poli(laktik asit) / Termoplastik Poliüretan(TPU) Harmanlarına Oktaizobütil-POSS Nanopartiküllerinin Etkilerinin İncelenmesi, *4. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Ankara, Türkiye, 4-7 Eylül 2016.

Tüccar N., Orkan Uçar İ., Erbil H. Y., Polimer Üzerindeki Su Temas Açısının, Su Damlası Yoğunlaşması Üzerine Etkisi, 3. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, Kocaeli, Türkiye, 12-14 Mayıs 2010.

Yazıcı N., Başaran E., Büyükpınar K., **Tüccar Kılıç N**., Can B.N., Kurt Demir G., Özkoç G., Farklı Kısa Elyaflar ile Takviye Edilmiş Toklaştırılmış Biyobozunur Kompozitler, *4. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Ankara, Türkiye, 4-7 Eylül 2016.

Yilmaz S., Kodal M., **Tuccar Kilic N**., Ozkoc G., *Study on* Mechanical/Thermal Properties and Fracture Behaviour of PLA Toughened with PBAT and POSS, *4th International Conference on Engineering and Natural Science*, Kiev, Ukraine, 2-4 Mayıs 2018.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Sakarya' da doğdu. İlk öğrenimini Ahmet Akkoç İlkokulu, orta ve lise öğrenimini ise Sakarya Anadolu Lisesi' nde tamamladı. 2002 yılında Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünde lisans eğitimine başladı ve 2007 yılında bölüm üçüncüsü olarak mezun oldu. 2008 yılında Neutec İlaç A.Ş' de Ar-Ge Uzmanı olarak çalıştı ve aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı. Yüksek lisans süresince proje asistanlığı yaptı ve 2010 yılında yüksek lisans öğrenimini tamamladı. 2011 yılında Ege &Egesil Kimya' da Laboratuvar sorumlusu olarak çalıştı. 2013 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü' nde doktora öğrenimine başlamıştır. Doktora öğrenimi süresince proje asistanlığı yapmıştır.