

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FARKLI MOLEKÜL AĞIRLIKLARINA SAHİP LİNEER POLİ( $\epsilon$ -  
KAPROLAKTON) POLİMERLERİNİN POLİ(LAKTİK ASİT)'İN  
MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ**

**ELİF DALDAL**

**KOCAELİ 2021**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ**  
**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FARKLI MOLEKÜL AĞIRLIKLARINA SAHİP LİNEER**  
**POLİ(ε-KAPROLAKTON) POLİMERLERİNİN POLİ(LAKTİK**  
**ASİT)'İN MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE**  
**ETKİSİ**

**ELİF DALDAL**

**Dr.Öğr. Üyesi Merve DANDAN DOĞANCI**

**Danışman, Kocaeli Üniversitesi**

.....

**Doç.Dr. Olcay MERT**

**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi**

.....

**Dr.Öğr. Üyesi İkrime ORKAN UÇAR**

**Jüri Üyesi, Düzce Üniversitesi**

.....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 29.01.2021**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında bilgi birikimini, tecrübelerini ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Merve DANDAN DOĞANCI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince bilgilerini ve deneyimlerini benimle paylaşan ıslak kimya alanında deneyimlenmemi sağlayan Doç. Dr. Erdinç DOĞANCI'ya teşekkürü borç bilirim. Ayrıca tez çalışmamda mekanik testleri gerçekleştirmem için laboratuvarının kapılarını açan ve desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Güralp ÖZKOÇ'a ve laboratuvar ekibine teşekkürlerimi sunarım.

Bütün hayatım boyunca, ellerindeki tüm olanaklarla, verdiğim tüm kararlarda beni destekleyen, sevgilerini esirgemeyen aileme, eşime ve bu dönemde hayatıma giren en kıymetlim canım kızım İpek Bade DALDAL'a sonsuz teşekkürler ederim.

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 117M271 numaralı, "Poli(Laktik Asit)'in Mekanik ve Termal Özelliklerinin POSS Merkezli Poli( $\epsilon$ -Kapolakton) Yıldız Polimerleri ile İyileştirilmesi" konulu proje ile desteklenmiştir.

Ocak-2021

Elif DALDAL

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
GİRİŞ .....	1
1. GENEL BİLGİLER .....	3
1.1. Çalışmanın Amacı .....	3
1.2. Biyobozunur Polimerler .....	4
1.2.1.Poli(laktik asit) (PLA).....	6
1.2.2.Poli ε-kaprolakton (PCL) .....	11
1.3. Polimerizasyon ve Polimerizasyon Reaksiyonları .....	12
1.3.1.Kondenzasyon polimerizasyon .....	13
1.3.2.Halka açılma polimerizasyonu.....	14
1.3.3.Katılma polimerizasyonu .....	14
1.3.3.1.İyonik katılma (zincir) polimerizasyonu .....	15
1.3.3.2.Radikal katılma (zincir) polimerizasyonu .....	16
2. LİTERATÜR TARAMASI .....	17
2.1. Polimer Karışımları .....	17
2.1.1.PLA/PCL karışımları .....	18
2.1.2.Polimer karışımlarında kullanılan uyumlaştırıcılar .....	21
2.1.2.1.Fenilen diizosiyanat (PDI) .....	22
3. MALZEME VE YÖNTEM .....	24
3.1. Malzemeler .....	24
3.1.1.PCL sentezinde kullanılan malzemeler.....	24
3.1.2.PLA/PCL karışımlarının hazırlanmasında kullanılan malzemeler.....	25
3.2. Yöntem .....	25
3.2.1.Genel işlemler .....	25
3.2.2.Alkin fonksiyonlu lineer PCL polimerlerinin hazırlanması (Alkin PCL, LP).....	25
3.2.3.PLA/PCL polimer karışımlarının hazırlanması .....	26
3.2.4.1.Sentezlenen polimerlerin karakterizasyonu.....	28
3.2.4.2.PLA/LP karışımlarının karakterizasyonu .....	28
3.2.4.2.1.Dikey kuvvet ölçümleri .....	28
3.2.4.2.2.Mekanik karakterizasyon.....	29
3.2.4.2.2.1.Çekme testi .....	29
3.2.4.2.2.2.Darbe testi.....	30
3.2.4.2.2.3.Sertlik testi.....	31
3.2.4.2.3.Termal analiz (DSC-TGA).....	32
3.2.4.2.4.Morfolojik karakterizasyon (SEM) .....	34
3.2.4.2.5.Yüzey Özellikleri (Su Temas Açısı).....	35

4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	37
4.1. Sentezlenen Linear PCL (LP) Polimerlerine Ait Sonuçlar .....	37
4.1.1. Alkin fonksiyonlu linear PCL (LP) polimerlerinin sentezi.....	37
4.2. PLA/LP ve PLA/PDI/LP Karışımlarına Ait Sonuçlar.....	39
4.2.1.95/5 oranındaki PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarına ait sonuçlar.....	39
4.2.1.1. Dikey kuvvet ölçümleri .....	39
4.2.1.2. Mekanik özellikler.....	41
4.2.1.3. Termal özellikler .....	44
4.2.1.4. Yüzey özellikleri .....	47
4.2.1.5. SEM analizi .....	48
4.2.2.90/10 oranındaki PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarına ait sonuçlar.....	51
4.2.2.1. Dikey kuvvet ölçümleri .....	51
4.2.2.2. Mekanik özellikler.....	52
4.2.2.3. Termal özellikler .....	56
4.2.2.4. Yüzey özellikleri .....	58
4.2.2.5. SEM analizi .....	59
4.2.3.80/20 oranındaki PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarına ait sonuçlar.....	61
4.2.3.1. Dikey kuvvet ölçümleri .....	61
4.2.3.2. Mekanik özellikler.....	62
4.2.3.3. Termal özellikler .....	65
4.2.3.4. Yüzey özellikleri .....	68
4.2.3.5. SEM analizi .....	69
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	71
KAYNAKLAR .....	76
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER .....	81
ÖZGEÇMİŞ .....	82

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	PLA sentezinde yer alan monomer türleri .....	7
Şekil 1.2.	Doğal kaynaklardan laktik asit sentezi .....	8
Şekil 1.3.	PLA sentez şeması .....	8
Şekil 1.4.	PLLA ve PDLLA polimerlerinin DSC termogramları .....	10
Şekil 1.5.	Polikaprolakton sentez şeması .....	11
Şekil 1.6.	Polimerizasyon reaksiyon tipleri .....	13
Şekil 1.7.	Benzoil peroksit radikal oluşum reaksiyonu .....	15
Şekil 3.1.	Propargil alkol başlatıcılığında alkin-PCL (LP) sentezi .....	26
Şekil 3.2.	Ekstrüder ve enjeksiyon makineleri .....	27
Şekil 3.3.	Çeşitli polimerlerin gerilme-uzama eğrileri .....	29
Şekil 3.4.	Farklı sıcaklıklarda bir polimerin gerilme-uzama grafiği; (A)gevrek kırılma, (B)sünek kırılma, (C)soğuk çekme, (D)kauçuk benzeri davranış .....	30
Şekil 3.5.	Instron Universal Test cihazı genel görünümü .....	30
Şekil 3.6.	Instron darbe test cihazı genel görünümü .....	31
Şekil 3.7.	Swick/Roell Shore D sertlik ölçüm cihazı ve Test standı .....	32
Şekil 3.8.	DSC cihaz görünümü ve numune hazne örneği .....	33
Şekil 3.9.	TGA test cihazı .....	33
Şekil 3.10.	SEM analiz mekanizması .....	34
Şekil 3.11.	Sıvıların ıslatma yetenekleri ve temas açısı arasındaki ilişki .....	35
Şekil 3.12.	Attension Theta Lite temas açısı cihazı .....	36
Şekil 4.1.	Alkin fonksiyonlu LP polimerinin FTIR spektrumu a)LP10, b)LP20, c) LP30 ve d) LP50 .....	37
Şekil 4.2.	Alkin fonksiyonlu a) LP10, b) LP20, c) LP30 ve d) LP50 polimerlerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu .....	38
Şekil 4.3.	95/5 orandaki (a) PLA, PLA/LP (b) PLA/PDI, PLA/PDI/LP arışımalarının dikey kuvvet grafiği .....	40
Şekil 4.4.	PLA ve PDI'nın (a) -OH uç grupları ile (b) -COOH uç grupları ile zincir uzatma mekanizması .....	41
Şekil 4.5.	95/5 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının elastik modül grafiği .....	42
Şekil 4.6.	95/5 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının kopmada uzama grafiği .....	42
Şekil 4.7.	95/5 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının akma dayanımı grafiği .....	43
Şekil 4.8.	95/5 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının darbe dayanımı grafiği .....	43
Şekil 4.9.	95/5 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının sertlik grafiği .....	44
Şekil 4.10.	95/5 oranında hazırlanan (a) PLA/LP ve (b) PLA/PDI/LP karışımlarına ait DSC eğrileri .....	46
Şekil 4.11.	95/5 oranında hazırlanan (a) PLA/LP ve (b) PLA/PDI/LP karışımlarına ait TGA eğrileri .....	47

Şekil 4.12. 95/5 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarına ait temas açısı grafiği.....	48
Şekil 4.13. Saf PLA ve PLA/PDI karışımına ait SEM görüntüleri.....	50
Şekil 4.14. 95/5 oranda hazırlanan PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarına ait SEM görüntüleri.....	51
Şekil 4.15. 90/10 orandaki (a) PLA, PLA/LP ve (b) PLA/PDI, PLA/PDI/LP karışımlarının dikey kuvvet grafiği.....	52
Şekil 4.16. 90/10 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının elastik modül grafiği.....	53
Şekil 4.17. 90/10 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının kopmada uzama grafiği.....	54
Şekil 4.18. 90/10 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının akma dayanımı grafiği.....	54
Şekil 4.19. 90/10 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının darbe dayanımı grafiği.....	55
Şekil 4.20. 90/10 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının sertlik grafiği.....	56
Şekil 4.21. 90/10 oranda hazırlanan (a) PLA/LP ve (b) PLA/PDI/LP karışımlarına ait DSC eğrileri.....	57
Şekil 4.22. 90/10 oranda hazırlanan (a) PLA/LP ve (b) PLA/PDI/LP karışımlarına ait TGA eğrileri.....	58
Şekil 4.23. 90/10 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarına ait temas açısı grafiği.....	59
Şekil 4.24. 90/10 oranda hazırlanan PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarına ait SEM görüntüleri.....	60
Şekil 4.25. 80/20 orandaki (a) PLA, PLA/LP ve (b) PLA/PDI, PLA/PDI/LP karışımlarının dikey kuvvet grafiği.....	61
Şekil 4.26. 80/20 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının elastik modül grafiği.....	63
Şekil 4.27. 80/20 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının kopmada uzama grafiği.....	63
Şekil 4.28. 80/20 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının akma dayanımı grafiği.....	64
Şekil 4.29. 80/20 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının darbe dayanımı grafiği.....	64
Şekil 4.30. 80/20 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının sertlik grafiği.....	65
Şekil 4.31. 80/20 oranda hazırlanan (a) PLA/LP ve (b) PLA/PDI/LP karışımlarına ait DSC eğrileri.....	66
Şekil 4.32. 80/20 oranda hazırlanan (a) PLA/LP ve (b) PLA/PDI/LP karışımlarına ait TGA eğrileri.....	67
Şekil 4.33. 80/20 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarına ait temas açısı grafiği.....	69
Şekil 4.34. 80/20 oranda hazırlanan PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarına ait SEM görüntüleri.....	69
Şekil 5.1. Farklı oranlarda hazırlanan a) 10, b) 20, c) 30 ve d) 50 zincir uzunluklarındaki PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarının dikey kuvvet grafikleri.....	71

Şekil 5.2. Farklı oranlarda hazırlanan PLA, PLA/PDI, PLA/LP, PLA/PDI/LP karışımlarına ait Elastik modül grafiği.....	72
Şekil 5.3. Farklı oranlarda hazırlanan (a) PLA, PLA/PDI, PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarına ait kopmada uzama grafiği .....	73
Şekil 5.4. Farklı oranlarda hazırlanan (a) PLA, PLA/PDI, PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarına ait darbe dayanımı grafiği .....	74





## TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1.	PLA ve çeşitli biyopolimerlerin fiziksel özellikleri.....	5
Tablo 1.2.	Biyobozunur polimerlerin bozunma süreleri .....	6
Tablo 1.3.	İzomerlerin PLA'nın Termal Özellikleri Üzerine Etkileri .....	9
Tablo 1.4.	PCL'nin termal ve mekanik özellikleri.....	12
Tablo 3.1.	Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler.....	24
Tablo 3.2.	Alkin fonksiyonlu lineer PCL (LP) sentezi için kullanılan monomer, başlatıcı ve katalizör miktarları.....	26
Tablo 3.3.	PLA/LP karışımlarına ait karışım yüzdeleri ve miktarları.....	27
Tablo 4.1.	Lineer PCL (LP) polimerlerine ait molekül ağırlığı değerleri .....	39
Tablo 4.2.	95/5 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının çekme testi verileri .....	41
Tablo 4.3.	95/5 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının ait DSC analiz verileri .....	45
Tablo 4.4.	95/5 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının ait TGA analiz verileri.....	46
Tablo 4.5.	95/5 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarına ait temas açısı verileri.....	48
Tablo 4.6.	90/10 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının çekme testi verileri .....	53
Tablo 4.7.	90/10 PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarına ait DSC analiz verileri.....	56
Tablo 4.8.	90/10 PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının ait TGA analiz verileri.....	57
Tablo 4.9.	90/10 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarına ait temas açısı verileri.....	59
Tablo 4.10.	80/20 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının çekme testi değerleri.....	62
Tablo 4.11.	80/20 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarına ait DSC analiz verileri .....	66
Tablo 4.12.	80/20 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarına ait TGA analiz verileri.....	67
Tablo 4.13.	80/20 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarına ait temas açısı verileri.....	68

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

P	: Polimer yoğunluğu ( $\text{g.cm}^{-3}$ )
$\Sigma$	: Gerilme dayanımı (MPa)
$\delta$	: Çözünürlük parametresi ( $\text{cal/cm}^3$ ) <sup>1/2</sup>
E	: Gerilme modülü (MPa)
$\sigma^*$	: Özgül gerilme dayanımı ( $\text{Nm.g}^{-1}$ )
$E^*$	: Spesifik gerilme modülü ( $\text{kNm.g}^{-1}$ )
$T_g$	: Camsı geçiş sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_m$	: Erime sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_c$	: Kristalinite sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )
$M_n$	: Sayıca molekül ağırlığı
$M_w/M_n$	: Polidispersite

### Kısaltmalar

AAC	: Alifatik-Aromatik Kopolesterler
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectrometer (Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrometre)
$^1\text{H NMR}$	: $^1\text{H}$ Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
PBS	: Poli (Butilen Süksinat)
PCL	: Polikaprolakton
PDO	: Polidioksanon
PEO	: Poli (Etilen Oksit)
PET	: Poli (Etilen Tereftalat)
PHB	: Poli (Hidroksi Butirat)
PHV	: Poli (Hidroksi Valerat)
PLA	: Poli (Laktik Asit)
PLGA	: Poli (Laktik Glikolik Asit)
PP	: Polipropilen
PS	: Polistren
PU	: Poliüretan
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TEM	: Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TPS	: Thermoplastic Starch (Termoplastik Nişasta)

## FARKLI MOLEKÜL AĞIRLIKLARINA SAHİP LİNEER POLİ(ε-KAPROLAKTON) POLİMERLERİNİN POLİ(LAKTİK ASİT)'İN MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

### ÖZET

Biyomühendislik, ambalajlama ve tarım alanlarındaki geniş uygulama yelpazesinden dolayı son yıllarda biyolojik olarak parçalanabilir polimerlere çok dikkat edilmiştir. En yaygın biyolojik olarak parçalanabilir polimerler, poli (laktik asit) (PLA), poli(ε-kaprolakton) (PCL), poli (bütilen adipat tereftalat) (PBAT) ve polihidroksibutirat (PHB). PLA endüstriyel olarak sık kullanılan önemli bir biyobozunur polimerdir; ancak yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olması nedeniyle oda sıcaklığında kırılmandır ve özellikle saf haldeyken endüstriyel alanda beklenen performansı gösterememektedir. Bu dezavantajı ortadan kaldırmak için düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip diğer esnek biyobozunur polimerlerle harmanlanarak tokluğunun artırılması sağlanmaktadır. PLA'nın tokluğunun geliştirilmesi ve özelliklerinin iyileştirilmesi için sıkça kullanılan biyobozunur polimerlerden biri PCL'dir.

Bu tez çalışmasında ticari PLA ile farklı zincir uzunluklarına sahip lineer PCL (LP) polimerlerinin karışımlarının üretilmesi hedeflendi. 95/5, 90/10 ve 80/20 oranında hazırlanan PLA/LP karışımlarının termal, mekanik ve morfolojik özellikleri incelendi. PLA/LP karışımların PCL polimerinin artan zincir uzunlukları özellikler üzerinde çok etkili olmasa da, artan karışım oranı ile PLA'nın özelliklerinde gelişmeler görüldü. PLA/LP karışımları PLA'nın darbe dayanımında büyük iyileşmeler sağladı. Karışamaz özellikteki polimerlerin uyumluluğunu arttırmak için 1,4-fenilen diizosiyanat ticari uyumlaştırıcı olarak kullanıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Biyobozunur Polimerler, Mekanik Özellikler, Poli(ε-kaprolakton), Poli(laktik asit).

## **EFFECT OF LINEAR POLY( $\epsilon$ -CAPROLACTONE) HAVING DIFFERENT MOLECULAR WEIGHTS ON THE MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF POLY(LACTIC ACID)**

### **ABSTRACT**

Increasing environmental pollution and decreasing underground resources in recent years have increased the interest in biodegradable polymers produced from natural resources. Biodegradable polymers synthesized from renewable sources are considered as alternative materials suitable for use instead of petro-chemical derivative polymers thanks to their environmentally friendly and antiallergenic properties. In recent years, the most widely studied biodegradable polymers suitable for use in packaging and biomedical applications; They are aliphatic polyesters such as poly(lactic acid) (PLA), poly(butylene succinate) (PBS), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) and polyhydroxyalkanoate (PHA). It is the most researched biodegradable polymer on PLA and is widely used in the industrial field. PLA are rigid thermoplastic and aliphatic polymers that are semi-crystalline or amorphous and can be obtained from natural sources. Considering its mechanical properties, it is the most striking aspect that it has similar properties with many synthetic polymers such as poly(propylene) (PP), polyethylene terephthalate (PET). however, its thermal properties limit its commercial use. Due to its high glass transition temperature ( $T_g$ ), it is fragile at room temperature. This disadvantage is eliminated by preparing their blends with a flexible biodegradable polymer with low  $T_g$  value. PCL is one of the biodegradable polymers commonly used to improve the toughness and properties of PLA.

In this work, linear PCL (LP) polymers having various molecular weights were produced. The effects of LP on the toughness and especially mechanical, thermal and morphological behavior of PLA is determined. Although the increasing molecular weights of the PCL polymer of PLA/LP mixtures are not very effective on the properties, improvements have been observed in the properties of PLA with the increasing mixing ratio. PLA/LP blends have provided great improvements in PLA's impact strength. 1,4-phenylene diisocyanate was used as a commercial compatibilizer to increase the compatibility of these two immiscible polymers.

**Keywords:** Biodegradable Polymers, Mechanical Properties, Poly( $\epsilon$ -caprolactone), Poly(lactic acid).

## GİRİŞ

Günümüzde metal ve seramik malzemelerin yerine alternatif olarak kullanılan sentetik polimerler üretimleri için gerekli kaynakların tükenmekte olması, siyasi olayların birçok durumda hammadde erişimini kısıtlaması ve kullanım süreci sonrası oluşturdukları atıklar sebebiyle yerlerini doğal kaynaklardan üretilen biyobozunur polimerlere bırakmaya başladı.

Yenilenebilir kaynaklardan sentezlenen biyobozunur polimerler, çevre dostu ve antialerjenik özelliklere sayesinde petro-kimya türevi polimerlerin yerine kullanıma uygun alternatif malzemeler olarak görülmektedir. Son yıllarda, ambalajlama ve biyomedikal uygulamalarda kullanıma uygun üzerinde en çok çalışma yapılan biyobozunur polimerler; PLA, PHB, PBAT ve PCL gibi alifatik polyesterlerdir.

PLA son dönemde üzerinde en çok araştırma yapılan biyobozunur polimerdir ve endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. PLA yarı kristalin ya da amorf yapıda olan, doğal kaynaklardan elde edilebilen, rijit termoplastik ve alifatik polimerlerdir. Doğada mısır, buğday, patates ve şeker gibi yenilenebilir kaynaklardan sentezlenir. Mekanik özelliklerine bakıldığında poli(propilen) (PP), polietilen tereftalat (PET) gibi pek çok sentetik polimerle benzer özelliklere sahip olması en dikkat çekici yönüdür.

PLA termal yönden incelendiğinde ise 160 °C ile yüksek erime sıcaklığına ve 60 °C'lik yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahiptir. Yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olması sebebiyle endüstriyel uygulamalarda oda sıcaklığında kırılğan formdaki yapısından dolayı istenilen performansı sağlayamaz. PLA'nın endüstriyel kullanımını arttırmak amacıyla daha düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip esnek ve biyobozunur polimerlerle karışımlarının hazırlanması üzerine çalışmalar yapılmış ve yapılmaya devam etmektedir.

PLA gibi biyobozunur yapıya sahip olan PCL, daha düşük termal özellikleri ile karışım hazırlanmasında en alternatif polimerdir. PCL düşük erime noktasına ( $\approx 60$  °C) ve

camsı geçiş sıcaklığına (-60 °C) sahiptir. PLA'dan daha esnek olmanın yanı sıra, PCL'nin hidrolizi de PLA ile karşılaştırıldığında daha yavaştır. Bu durum hazırlanan karışımların kullanım süresinin PLA'ya oranla daha uzun olmasına imkân sağlamaktadır.

Literatürde, PLA ve PCL karışımları farklı oranlarda hazırlandığı zaman, her iki polimerin istenen mekanik özelliklerde geliştirilebileceği bildirilmiştir. Çözünürlük parametrelerinin birbirine yakın olmasına rağmen (PLA için  $10,1 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$  ve PCL için  $9,2 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ ), iki polimer arasındaki belirli etkileşimlerin olmaması nedeniyle iki polimer karışmaz (Coleman ve diğ., 1990). Termodinamik olarak uyumsuzlardır ve zayıf arayüzey yapışması ile faz ayrılması gösterirler. Bu iki biyobozunabilir polimerin fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için, kopolimerizasyon, diğer polimerler ile harmanlama, nano fiberlerin eklenmesi, nano tabakalar, nanopartiküller ile kompozitler oluşturma gibi birçok teknik kullanılmaktadır.

Yapılan bu çalışmada, farklı zincir uzunluklarına sahip lineer PCL polimerleri sentezlenerek bu polimerler ile PLA'nın termal-morfolojik-mekanik özelliklerinin geliştirilmesi üzerinde durulmuştur.

PLA ile PCL polimerlerinin karışımları çift vidalı bir ekstrüderde eriyik karıştırma yapılar hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar enjeksiyon ile kalıplama yöntemi kullanılarak mekanik testlerin gerçekleştirilmesi için şekillendirilmiştir. Aynı zamanda, bu polimer karışımları karışabilirliğin artırılması amacıyla ticari bir uyumlaştırıcı olan 1,4-fenilen diizosiyanat, PDI ile karıştırılmıştır. Elde edilen ara maddelerin ve polimerlerin kimyasal yapıları Fourier transform kızılötesi (FTIR) ve  $^1\text{H}$  nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ( $^1\text{H}$  NMR) teknikleri ile doğrulanmıştır. Termal özelliklerin belirlenmesi için diferansiyel tarama kalorimetrisi deneyleri (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) analizleri gerçekleştirilmiştir. Mekanik özelliklerin tespiti için çekme ve darbe testleri yapılmıştır. Karışımların karışma performansının gözlemlenmesi amacıyla çekme ve darbe testlerinde oluşan kırılma yüzeylerinin SEM görüntüleri incelenmiştir, temas açıları ise temas açısı ölçüm cihazıyla ölçülmüştür.

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Çalışmanın Amacı

Biyobozunur polimerlerin sektörde yer bulmaya başlaması sonucu sahip olduğu yüksek modül, makul mukavemet, iyi ısı sızdırmazlık özellikleri ve doğal kaynaklardan üretilbilir olması PLA üzerine çalışmaların yoğunlaşmasını ve çeşitli uygulamalar için umut verici biyopolimerlerden biri haline gelmesini sağlamıştır.

PLA'nın termal özellikleri sektörde kullanımını en çok kısıtlayan yönüdür. Sahip olduğu yüksek camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklıklarında kırılğan formda olmasına sebep olurken, yüksek erime sıcaklığı malzemenin işlenmesi sırasında çıkan yüksek ısı değerleri sebebiyle işleme maliyetlerini arttırmaktadır. Olumsuz sayılabilecek işleme sıcaklıklarına rağmen sahip olduğu mekanik özellikleri ile birçok petrol türevi polimerin yerine kullanılabilecekken sahip olduğu düşük tokluk ve kırılğan yapısı sebebiyle gelişmeye ihtiyaç duyulmaktadır. PLA'nın mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine yapılan birçok çalışma yapılmaktadır. PLA'nın dayanıklılığını arttırmak için plastikleştirici kullanımı, kopolimerlerin sentezi ve diğer biyobozunur elastomerik polimerlerle karıştırılması gibi birçok farklı yöntem üzerine çalışmalar mevcuttur.

Bu çalışmada PLA'nın termal ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmektedir. Daha düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip biyobozunur polimer olan PCL ile karışımları hazırlanarak işleme ve kullanım sıcaklık değerlerini düzenlemek, kırılğan ve gevrek yapının iyileştirilmesi üzerine incelemeler yapılmıştır. PLA'nın amorf yapısı içerisine yüksek kristalinite değerine sahip PCL polimerinin eklenmesi ile darbe dayanımının ve uzama özelliklerinin artması planlanmıştır. PCL'nin kristal yapısı molekül ağırlığı ile ters orantılı olduğu bilinmektedir. Örnek olarak %40 kristaliniteye sahip PCL'nin molekül ağırlığı 100.000 g/mol iken molekül ağırlığı 5.000 g/mol'e düşürüldüğünde kristal yapı oranı %80'e yükselmektedir. (Özsağiroğlu, 2011). Bu bilgi ışığında PLA/PCL karışımlarında kullanılması planlanana lineer polimerlerin molekül ağırlıklarının 10.000, 20.000, 30.000 ve 50.000 g/mol olması

hedeflenmiştir. PLA ve PCL polimerlerinin çözünürlük parametreleri birbirine yakın değerler olsa da ayrılmış kristaller oluşturma eğilimi göstermeleri ve iki faz arasında zayıf adezyon olması sebebiyle PLA ve PCL karışamayan polimerlerdir (Coleman ve diğ., 1990). PLA/PCL karışımlarının hazırlanabilmesi için uyumlaştırma gerekmektedir. PDI'nın özellikler üzerine etkisini incelemek için ticari PLA ile karışımlarına %1 PDI takviyesi yapılmıştır.

## 1.2. Biyobozunur Polimerler

Biyolojik olarak moleküllerine parçalanan polimerler, biyobozunur polimerler olarak adlandırılır. Biyobozunabilir polimerler canlı hücrelerde veya mikroorganizmaların bulunduğu göl, deniz, nehir toprak gibi ortamlarda, enzimatik ya da enzimatik olmayan yöntemler ile hidrolize uğrarlar. Bozunma süreci polimerler için genellikle ana zincir üzerinde ya da yan gruplarda meydana gelmektedir. Bir polimerin bozunma süreci, fiziksel, kimyasal ve biyolojik birçok mekanizmanın yer aldığı kompleks bir süreçtir (Didem, 2010).

Biyobozunur polimerler doğal ve sentetik polimerler olarak iki türe ayrılır. Doğal biyopolimerler, çeşitli organizmalar içerisinde doğal olarak oluşan makromoleküler bileşiklerdir. Doğal biyopolimerler proteinler (kollajenler, jelatin, gluten) ve polisakkaritler (kitin-kitosan, selüloz, nişasta) olarak iki ana başlık altında sınıflandırılabilir. Sentetik biyobozunur polimerler doğal kaynaklardan elde edilmelerine rağmen büyük ölçekli üretim için kimyasal ve enzimatik polimerizasyonla üretilirler (Balaji ve diğ., 2018).

Birçok biyobozunur polimer laboratuvar koşullarında sentezlenebileceği gibi organizmaların yaşam döngüsünde kendiliğinden oluşabilirler. Biyobozunur polimerler sentez yöntemlerine göre 4 ana bölümde incelenebilir (Didem, 2010).

- Biyokütleden oluşan polimerler (selüloz, nişasta)
- Mikrobiyal sentezle hazırlanan polimerler (Polihidroksialkanoat-PHA)
- Bitkilerden elde edilen monomerlerden ticari kullanım için sentezlenebilen polimerler (PLA)
- Polimer ve monomerin kimyasal yöntemlerle sentezlendiği polimerler



Tablo 1.1. PLA ve çeşitli biyopolimerlerin fiziksel özellikleri (Farah ve diğ., 2016)

	Birim	PLA	PLLA	PDLLA	PGA	PCL	PHB
$\rho$	g/cm <sup>3</sup>	1,21-1,25	1,24-1,30	1,25-1,27	1,5-1,71	1,11-1,146	1,18-1,262
$\sigma$	MPa	21-60	15,5-150	27,6-50	60-99,7	20,7-42	40
<b>E</b>	GPa	0,35-3,5	2,7-4,14	1-3,45	6,0-7,0	0,21-0,44	3,5-4
$\epsilon$	‰	2,5-6	3,0-10,0	2,0-10	1,5-20	300-1000	5,0-8,0
$\sigma^*$	Nm/g	16,8-48	40,0-66,8	22,1-39,4	40-45,1	18,6-36,7	32,0-33,9
<b>E*</b>	kNm/g	0,28-2,8	2,23-3,85	0,8-2,36	5-45,1	0,19-0,38	2,80-2,97
<b>T<sub>g</sub></b>	°C	45-60	55-65	50-60	35-45	(-60)-(-65)	15,0-5,0
<b>T<sub>m</sub></b>	°C	150-162	170-200	am <sup>b</sup>	220-233	58-65	168-182

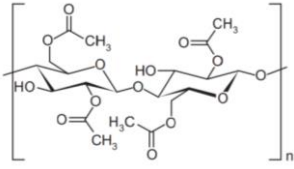
$\rho$  - Polimer yoğunluğu,  $\sigma$  - gerilme dayanımı, E – gerilme modülü,  $\epsilon$  - nihai gerginlik,  $\sigma^*$  - özgül gerilme dayanımı, E \* - spesifik gerilme modülü, T<sub>g</sub> - cam geçiş sıcaklığı ve T<sub>m</sub> - erime sıcaklığı. am -amorfe ve dolayısıyla erime noktası yok.

Biyobozunma birçok basamakta gerçekleşen karmaşık bir süreçtir. Bozunma işleminin ilk aşaması ürünün fiziksel, ısıl veya mekanik olarak bozunmasıdır. Bozunma ilk olarak mekanik sebeplerle parçalanma şeklinde, ultraviyole radyasyonla kimyasal sebeplerle ve kompost koşullarda termal olarak gerçekleşebilir. Diğer aşamada ise polimer biyolojik olarak parçalanır. Biyolojik bozunmada materyal ufak parçalara ayrılır ve küçük mikroorganizmalar tarafından parçalanmaya uygun hale gelir. Mikroorganizma etkisiyle bozunma gerçekleştiğinde polimer karbondioksit, metan, su ve biyolojik ürünlere dönüşerek mineralize olur.

Biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin çoğu, polyester grubuna aittir. Bunun nedeni reaktif kutup yapısına sahip kovalent bağ içeren ester yapısıdır. Bu yapılar hidroliz reaksiyonu ile kolayca parçalanabilir. Biyobozunur polyesterler, alifatik ve aromatik gruplara ayrılabilir, her grubun üyeleri yenilenebilir ve yenilenemeyen kaynaklardan elde edilir (Sin ve diğ., 2013).

Biyolojik olarak parçalanabilen bazı polimerlerin yapıları ve bozunma süreleri Tablo 1.2’de listelenmiştir.

Tablo 1.2. Biyobozunur polimerlerin bozunma süreleri

Polimer	Kimyasal Yapı	Biyobozunabilme Süresi
<b>Poli (<math>\epsilon</math>-Polikaprolakton) (PCL)</b>	$\left[ \text{C} - (\text{CH}_2)_5 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \right]_n$	> 12 ay
<b>Poliglikolik asit (PGA)</b>	$\left[ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \right]_n$	> 3 ay
<b>Polihidroksibutirat (PHB) ve Polihidroksivalerat (PHBV)</b>	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \end{array} \right]_n$ (PHB) $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \end{array} \right]_n$ (PHV)	3-12 ay
<b>Polidioksanon (PDO)</b>	$\left[ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \right]_n$	< 7 ay
<b>Selüloz asetat</b>		< 24 ay

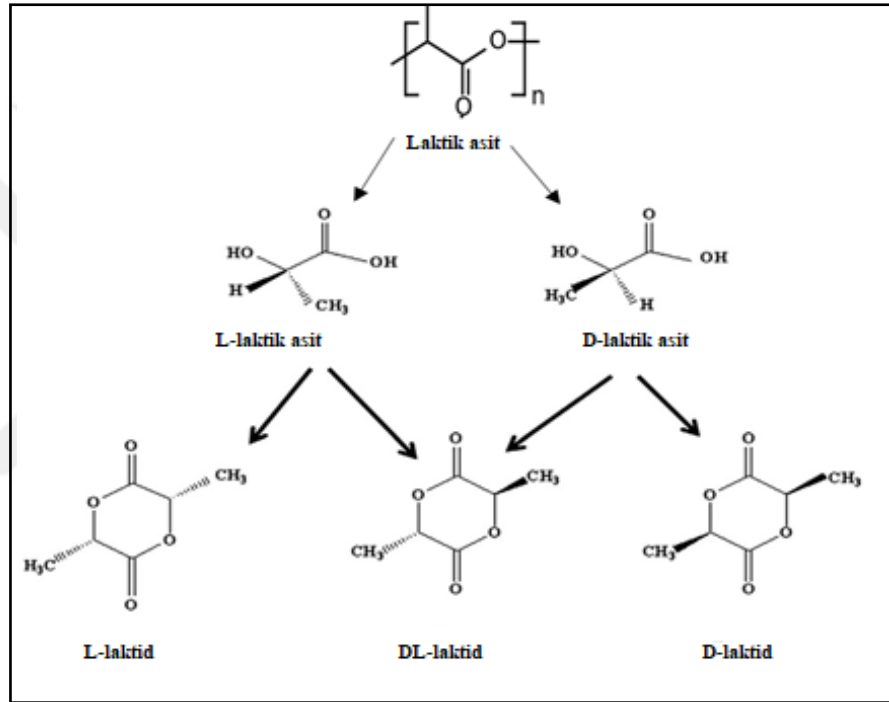
### 1.2.1. Poli(laktik asit) (PLA)

PLA, polipropilen (PP), polietilen tereftalat (PET), polietilen (PE) ve polistiren (PS) gibi geleneksel polimerlere alternatif olarak, yenilenebilir kaynaklardan üretilen ve biyolojik olarak parçalanabilen doğal alifatik polyesterdir.

PLA ilk olarak 1800'lerin başında Pelouze'nin laktik asidi su damıtma yöntemi ile yoğunlaştırması sonucu düşük molekül ağırlıklı PLA'nın sentezlenmesi ile keşfedilmiştir. Neredeyse bir yüzyıl sonra, DuPont bilim adamı Wallace Carothers, laktitin vakum altında ısıtılması sonucu PLA üretildiğini keşfetmiştir. Gerçekleştirilen iki keşifte de yüksek saflıkta PLA sentezlendiğinden dolayı endüstriyel oranda üretim yapılması mümkün olmamıştır.

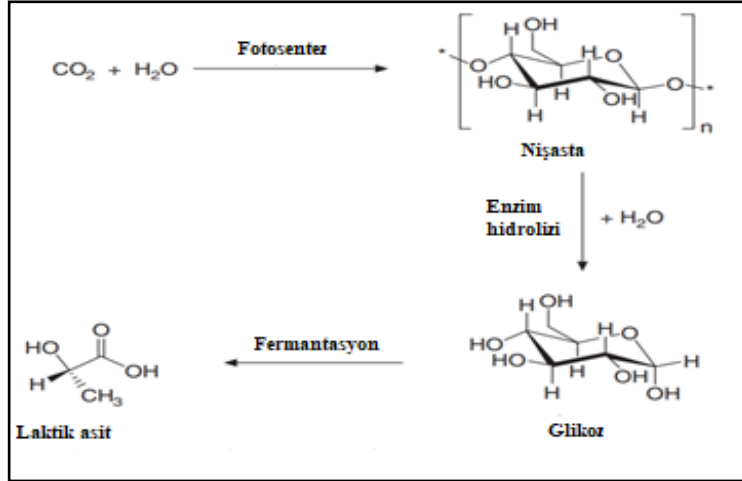
Laktik asit PLA sentezinin yapıtaşıdır. Laktik asit kimyasal olarak 2-hidroksi-propiyonik asit olarak bilinir. Laktik asit molekülü 4 farklı gruptan oluşmaktadır. Bu

gruplar,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{H}$ ,  $-\text{OH}$  ve  $-\text{CH}_3$ , asimetric karbon atomu çevresinde iki farklı pozisyonda bulunabilir. Eger üç boyutlu görünümde karboksil grubu yukarı doğru bulunursa, hidroksil grubu ya sola (L (+) laktik asit) ya sağa dönük (D (-) laktik asit) pozisyonlanır. Birbirinin optik izomer olan iki laktik asitin fiziksel ve kimyasal özellikler açısından önemli farklılıkları yoktur (Şekil 1.1). Doğal olarak oluşan laktik asit L formunda bulunurken, kimyasal olarak sentezlenen laktik asit D formunda olur (Didem, 2010). Fermantasyon türevi laktik asit, %99,5 L-izomer ve %0,5 D-izomerden oluşur.



Şekil 1.1.PLA sentezinde yer alan monomer türleri

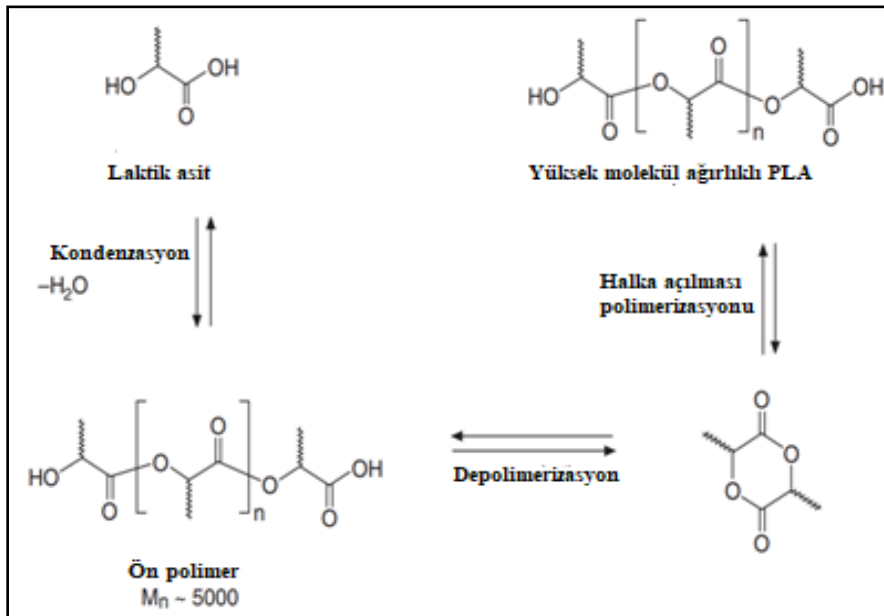
PLA üretiminde kullanılan monomer, yenilenebilir mahsullerden elde edilir. Nişasta bitki maddesi enzimatik hidroliz yolu ile mayalanabilir şeker (örneğin glikoz) dönüştürülür. Bu doğal şekerlerdeki karbon ve diğer elementler daha sonra fermantasyon yoluyla laktik aside dönüştürülür (Şekil 1.2). Laktik asitin vakum altında yoğunlaştırılması sonucu yüksek saflıkta düşük molekül ağırlıklı PLA üretilebilirken laktitin halka açılması polimerizasyonu sonucu yüksek molekül ağırlıklı PLA sentezi gerçekleştirilebilir (Furrington, 2008).



Şekil 1.2. Doğal kaynaklardan laktik asit sentezi

Halen, en ucuz ve en bol bulunan şeker kaynağı mısırdan glikoz üretimidir. Hammadde üretimi için gerekli toprak kütlesi minimumdur. Mısır ucuz bir glikoz kaynağı olduğu için mevcut hammadde arzının öngörülebilir talebi karşılamak için fazlasıyla yeterli olduğu görülüyor.

Laktit monomeri kalay oktoat ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ) katalizörü varlığında halka açılması polimerizasyonu gerçekleştirilir (Jian-Bing ve diğ., 2015). Yüksek molekül ağırlıklı PLA'nın sentezlenmesine yönelik çeşitli sentetik yollar, Şekil 1.3'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.3. PLA sentez şeması

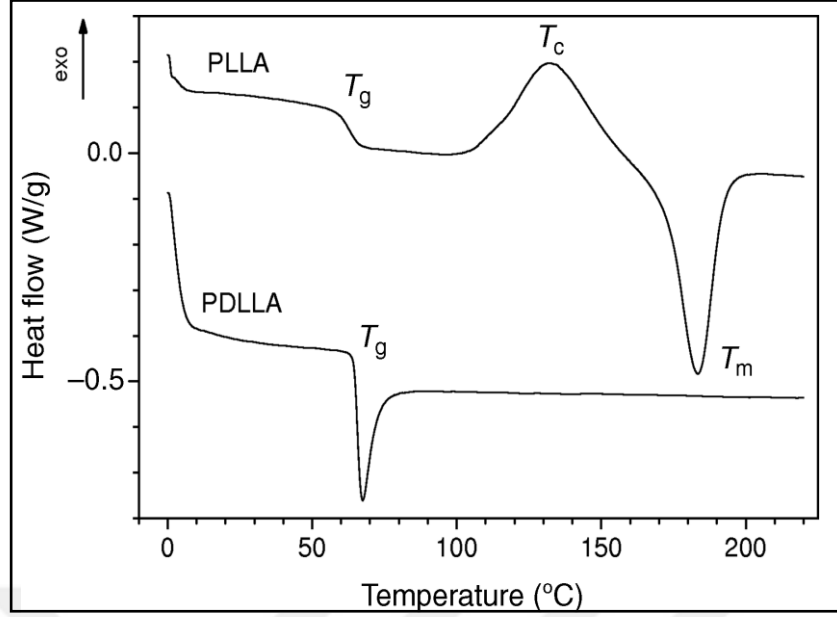
PLA'nın stereo kimyasal bileşimi, erime noktası, kristalleşme hızı, kristalleşme derecesi ve mekanik özellikleri üzerinde önemli etkilere sahiptir. PLLA yarı-kristalin ve PDLA kristalin yapılı polimerler oldukları için belirgin erime sıcaklığına sahiptirler. Farklı izomer tiplerinde  $T_m$  sıcaklığının izomer türünden bağımsız olarak  $M_n$  artışı ile artış göstermektedir. L-laktik ve D-laktik asitin polimerizasyonundan oluşan PDLA kopolimeri amorf yapıda olması sebebiyle erime ve kristalizasyon sıcaklığı yüksek molekül ağırlıklarında bile tespit edilememiştir.

PLA'nın kristallenmesi, kristallik derecesi ve ısı özellikleri polimer moleküler ağırlığına, polimerizasyon koşullarına bağlıdır. Tablo 1.3'te farklı laktid izomerlerinin molekül sayıları ( $M_n$ ), camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), erime sıcaklığı ( $T_m$ ) ve kristallenme sıcaklığı ( $T_c$ ) üzerine etkileri gösterilmiştir.

Tablo 1.3. İzomerlerin PLA'nın Termal Özellikleri Üzerine Etkileri (Sin ve diğ., 2013)

İzomer Tipleri	$M_n * 10^3$	$M_w/M_n$	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)
L	4.7	1.09	45.6	157.8	55.5	98.3	47.8
DL	4.3	1.9	44.7	-	-	-	-
L	7.0	1.09	67.9	159.9	58.8	108.3	48.3
DL	7.3	1.16	44.1	-	-	-	-
D	13.8	1.19	65.7	170.3	67.0	107.6	52.4
L	14.0	1.12	66.8	173.3	61.0	110.3	48.1
D	16.5	1.20	69.1	173.5	64.6	109.0	51.6
L	16.8	1.32	58.6	173.4	61.4	105.0	38.1

$T_g$  polimerler ile ilgili önemli bilgiler vermektedir. Polimerlerin  $T_g$  sıcaklığının altında moleküler hareketleri yok denilecek derece azdır ve camsı, kırılğan özellik sergilerler. Sıcaklık  $T_g$  sıcaklığının üzerine çıkarıldığında ise polimer zincirleri gevşeyerek yumuşak, kauçuksu bir form alır. Bu yapısal değişiklikler polimerin işlenebilirliği ve servis sıcaklığı bilgilerin edinilmesine olanak sağlamaktadır. Polimerlerin sergilediği camsı geçiş sıcaklıklarına bakıldığında izomer tipinden bağımsız olarak  $M_n$  ile ilişkili olarak  $T_g$  sıcaklıklarının artış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 1.4. PLLA ve PDLLA polimerlerinin DSC termogramları (ısıtma hızı 10 °C/dk) (Fambri ve Migliaresi, 2010)

Şekil 1.4'te iki amorf PLA'nın tipik bir diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi ile termal davranışları incelenmiştir. Yapılan taramada kullanılan PLLA ( $M_w=200$  kDa) ve PDLLA ( $M_w=70$  kDa) polimerleri erimeden sonra  $-100$  °C/dk hızla soğutma işleminden sonra analiz edilmiştir. Her iki polimer içinde yaklaşık  $65$  °C'de belirgin bir  $T_g$  piki görülmektedir.

PLLA yaklaşık  $132$ °C ortalama  $100-160$  °C aralığında geniş bir kristalleşme zirve göstermektedir ( $\Delta H_c= 38$  J/g). Ardından  $182$  °C'de erime piki vermektedir ( $\Delta H_m=38$  J/g). Kristalleşme ve erime entalpilerinin eşit değerlerde olmasından anlaşılacağı gibi test önce yapılan hızlı soğutma işleminde tamamen amorf bir PLLA polimeri üretilmiştir.

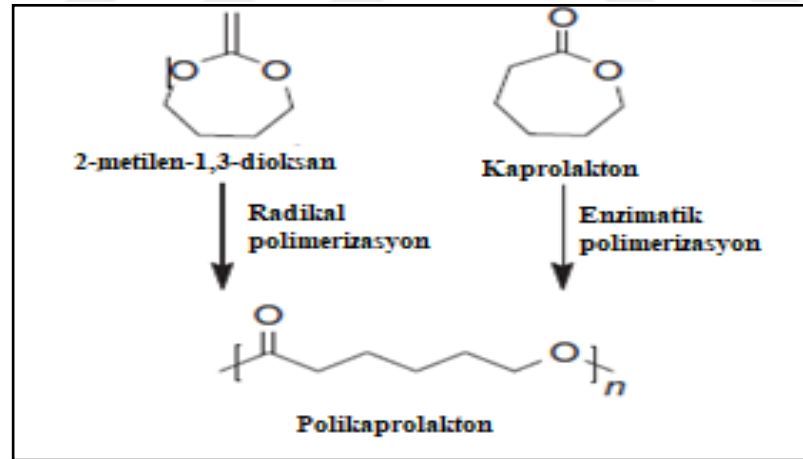
Farklı laktik asit izomerleri ile elde edilen polimerlerin mekanik özellikleri, yumuşak ve elastik plastiklerden sert ve yüksek mukavemetli malzemelere kadar büyük ölçüde değişiklik göstermektedir. Yüksek mekanik istenilen durumlarda yarı-kristalin yapıyla PLA tercih edilir. Yarı-kristalin PLA, yaklaşık 3 GPa çekme modülüne, 50-70 MPa'lık çekme dayanımına, 5 GPa bükülme modülüne, 100 MPa bükülme dayanımına ve yaklaşık %4'lük kopmada uzama değerine sahiptir (Farah ve diğ., 2016).

Perego ve Cella (2010), farklı sitrat esterlerinin PLA'nın mekanik ve termal özellikleri üzerine etkisini araştırdığı çalışmada plastikleştiricilerin %10 konsantrasyonda bile

PLA'nın gerilme mukavemetini önemli ölçüde (yaklaşık %50 oranında) azalttığını saptamıştır. Ağırlıkça %20 ila %30'a kadar plastikleştirici konsantrasyonunda PLA ile iyi karışabildiği görülmüştür. Yüksek konsantrasyonlarda gerilme mukavemetindeki değişim daha büyük olmuştur. Öte yandan, kopmada uzama değerlerinde düşük konsantrasyonlarda önemli bir değişim görülmemiştir. %20 ve daha fazla plastikleştirici konsantrasyonlarında kopmada uzama değeri önemli ölçüde artmıştır.

### 1.2.2. Poli $\epsilon$ -kaprolakton (PCL)

Poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL), 1930'larında Carothers grubu tarafından sentezlenen en eski biyobozunur polimerlerden biriydi. PCL, biyobozunur ve biyo-uyumlu özelliklere sahip, heksanoat tekrar birimlerinden oluşan, %69'a ulaşabilen bir kristallik derecesine sahip yarı kristalin bir alifatik polyesterdir (Labet ve Thielemans, 2009). PCL anyonik, kationik ve koordinasyon katalizörleri varlığında  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka açılması polimerizasyonu veya 2-metilen-1,3-dioksolanın serbest radikal halka açma polimerizasyonu yöntemleri ile sentezlenebilir (Woodruff ve Hutmacher, 2010). Polikaprolakton'un sentez şeması Şekil 1.5'te gösterilmektedir.



Şekil 1.5. Polikaprolakton sentez şeması (Agarwal S., 2015)

PCL kristallenmesi artan moleküler ağırlıkla azalmaya meyillidir. PCL iyi çözünürlüğü, düşük erime noktası ve cam geçiş sıcaklığı ( $T_m = 58-65$ ,  $T_g = -60$  °C), olağanüstü karışım uyumluluğu, ortalama 24 aylık bozunma süresi ile son yıllarda çeşitli uygulama alanlarında büyük ilgi görmüştür (Woodruff ve Hutmacher, 2010). Rapor edilen özellik değerlerinin aralıkları Tablo 1.4'te gösterilmektedir.

Tablo 1.4. PCL'nin termal ve mekanik özellikleri (Labet ve Thielemans, 2009)

Özellikler	
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1,071-1,20
Camsı geçiş sıcaklığı (°C)	(-65)-(-60)
Erime sıcaklığı (°C)	56-65
Bozunma sıcaklığı (°C)	350
Çekme dayanımı (MPa)	4-785
Young modül (GPa)	0,21-0,44
Kopmada uzama (%)	20-1000

PVC, PS, polibibenol, polikarbonatlar ve doğal kauçuk gibi diğer birçok polimerle karıştırılabilir ve mekanik olarak uyumlu olma özelliği göstermektedir. (Balaji ve diğ., 2018). Oda sıcaklığında PCL, kloroform, diklorometan, karbon tetraklorür, benzen, toluen, sikloheksanon ve 2-nitropropan içinde büyük oranda çözünür, aseton, 2-bütanon, etil asetat, dimetilformamid ve asetonitrilde az çözünür; alkollerde, petrol eterinde, dietil eterde ve suda çözünmez.

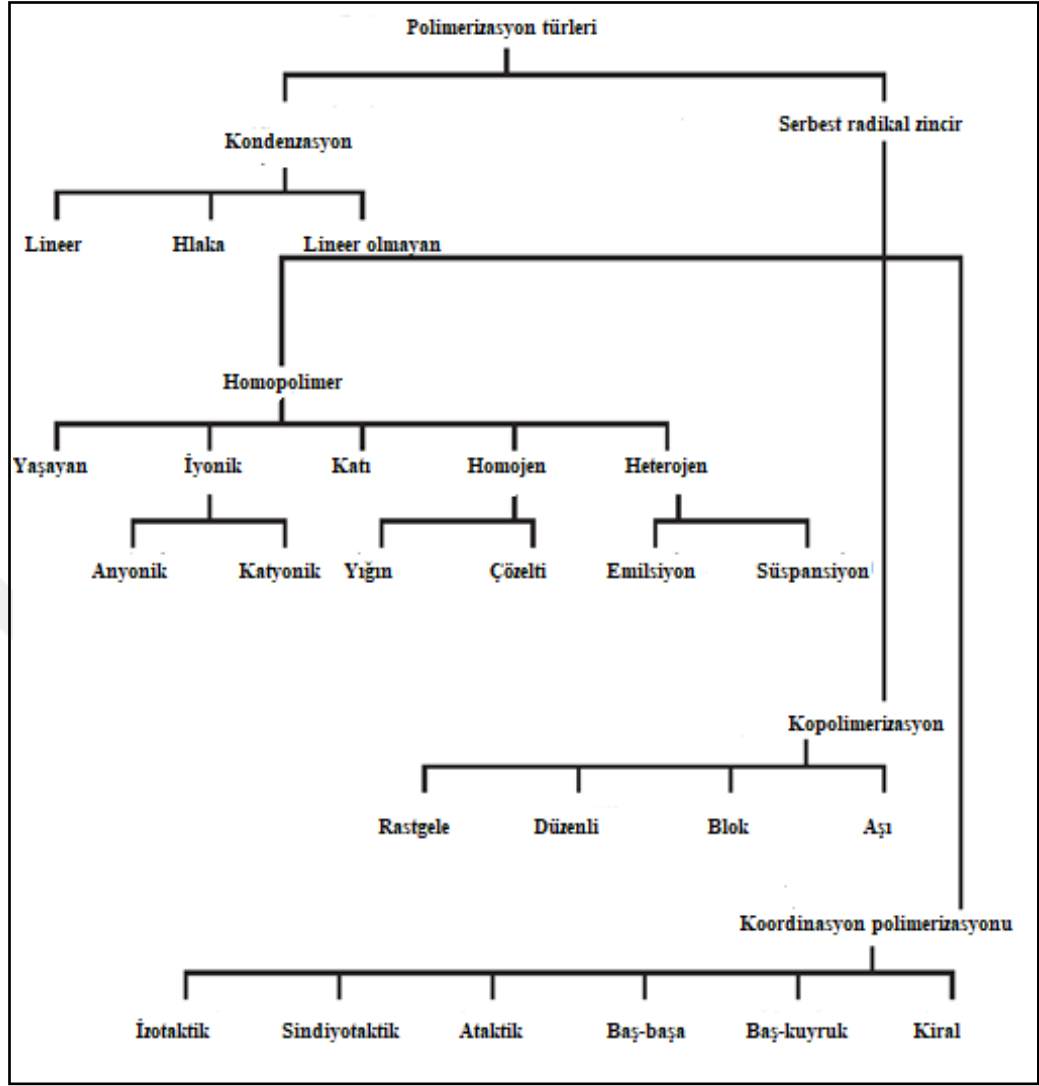
### 1.3. Polimerizasyon ve Polimerizasyon Reaksiyonları

Polimerizasyon, iki veya daha fazla monomerin büyük molekül ağırlıklı bir polimer molekülü oluşturmak üzere birleştirildiği kimyasal bir işlemdir. Polimerizasyon, istenen ürünün özellikleri ve uygulaması ile belirlenir. Aynı monomerlerin tekrar eden uzun zincirlerinden oluşan polimerler, homopolimerler olarak bilinir. Elde edilen polimer zinciri birden fazla monomer türüne sahipse, kopolimer olarak adlandırılır (Bhat ve diğ., 2014).

İki veya daha fazla işlevselliğe sahip her tekrar eden birim, bitişik moleküllerle çok sayıda kimyasal reaksiyon oluşturabilir. Bu, takip edilmesi zor olabilecek çok sayıda reaksiyon yaratır. Anlama kolaylığı için, çeşitli polimerizasyon reaksiyonları, katılma (addition), kondenzasyon (condensation), halka açılması (ring opening) gibi reaksiyon mekanizmalarına dayanan spesifik kategorilere ayrılır (Shrivastava, 2018).

İlerlemenin kütlede oluşan radikallerle kontrollü reaksiyon yoluyla gerçekleştirilmesi katılma polimerizasyonu olarak bilinirken, her monomerin uçlarının, bir amid, bir ester veya benzeri gibi iyi tanımlanmış ürünler oluşturduğu mekanizmalar kondenzasyon polimerizasyonu olarak tanımlanır (Love, 2017).





Şekil 1.6. Polimerizasyon reaksiyon tipleri (Bhat ve diğ., 2014)

### 1.3.1. Kondenzasyon polimerizasyon

Polikondensasyon, küçük moleküllerin bölündüğü organik maddelerin kondenzasyon reaksiyonları sonucu oluşturduğu polimerleri tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Kondenzasyon polimerizasyonunda, monomer molekülleri veya düşük moleküler ağırlıklı polimerler birleşerek yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerin elde edildiği bir sentez yöntemidir. Bu polimerizasyon yönteminde tepkimeye giren iki molekülden daha büyük bir molekül elde edilirken, reaksiyon sonucu  $H_2O$  veya  $HCl$  gibi küçük moleküller açığa çıkmaktadır. Gerçekleşen reaksiyonlar sonucu açığa çıkan yan ürünler ve sentezlenen polimer molekül ağırlığı belirli bir değere geldiğinde reaktif zincir uçları ile reaksiyona girecek monomer ya da düşük molekül ağırlıklı moleküllerin tepkime alanını kısıtlayarak reaksiyonu olumsuz etkiler. Bu durumu

ortadan kaldırmak adına reaksiyon daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilerek zincir hareketliliği sağlanabilir. Ayrıca açığa çıkan yan ürünlerin sistemden uzaklaştırılması daha yüksek molekül ağırlıklarına çıkılmasına olanak sağlayacaktır. Polikondensasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerler arasında polyesterler, naylonlar ve poliüretanlar yer almaktadır (Bhat ve diğ., 2014).

### **1.3.2. Halka açılma polimerizasyonu**

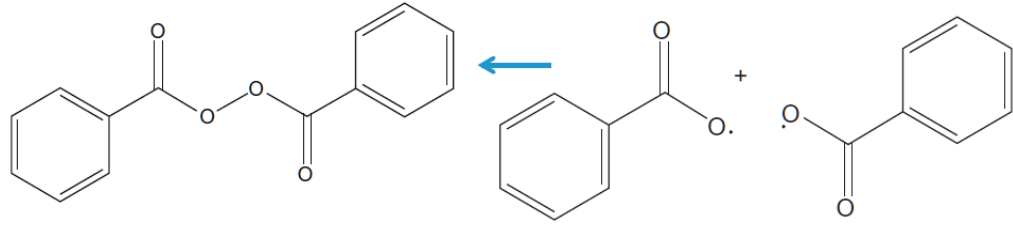
Halka açma polimerizasyonu (ROP), bir polimerizasyon mekanizması olarak, nispeten daha kısa sürede daha yüksek moleküler ağırlığına sahip polimer sentezine imkân verir. Bu sebeple, endüstriyel seri üretim için tercih edilir. ROP reaksiyonunda üretilen polimerler tipik olarak doğrusaldır ve normalde basamaklı büyüme polimerizasyonundan elde edilmesi zor olan dar bir molekül ağırlığı aralığına sahiptir. ROP, kaplamalar, fiberler, elastomerler, yapıştırıcılar ve kompozitler gibi spesifik uygulamaları desteklemek için özel özelliklere sahip kopolimerlerin yapılması için kullanılan bir yöntemdir. Poli(propilen oksit), PCL, polioksimetilen, poli(tetrametilenoksit), ve poli(dimetilsiloksan) bu yöntemle sentezlenen polimere örnek verilebilir.

ROP, halkalı yapıya sahip monomerler kullanır. Halkalı monomerler, bir veya daha fazla atom dizisinin bir halka şeklinde bağlandığı monomerlerdir. Halkalı monomerler reaktif uca sahip olmadığından polimerizasyonun gerçekleşmesi için halkanın açılması gerekir. Halkalı yapının açılması ile iki ucunda radikal bulunan yapılar oluşur ve polimerizasyonun başlaması için ayrıca bir başlatıcıya ihtiyaç duyulmadan monomer yapıları iki uçtan bağlanır. Halka açılması reaksiyonunu hızlandırmak için katalizör kullanılır (Shrivastava, 2018).

### **1.3.3. Katılma polimerizasyonu**

Radikal polimerizasyonu olarak da bilinen katılma polimerizasyonu, her bir ilerleme aşamasının temeli olan sabit bir radikal oluşumundan kaynaklanır. Katılma polimerizasyon, bir dizi poliolefin, polistiren, akrilat ve doymamış alken kimyası içeren diğer vinil polimerlerinin polimerleştirilmesinde etkilidir. Katılma polimerizasyonunda radikaller oluşturmak için ısıya, ışığa, pH değişikliklerine veya diğer kimyasallara maruz bırakılarak parçalanmış bir radikal başlatıcı gerektirir.

Polimerizasyonda kullanılan başlatıcılar benzoil peroksit, kamforkinon ve azo-izo butironitril gibi peroksitleri içerir. Diğer başlatıcılar gibi Benzoil peroksit, molekülün geri kalanından çok daha az enerji ile ayrılan ve güvenilir bir şekilde radikal üretebilen bir O-O bağına sahiptir. O-O peroksit bağlantısı boyunca ısıyla veya kimyasal reaksiyonla parçalanma gerçekleştirilerek iki radikale ayrıştırılabilir (Love, 2017).



Şekil 1.7. Benzoil peroksit radikal oluşum reaksiyonu

Katılma polimerizasyonunda, zincir reaksiyonu yeni bir monomer biriminin eklenmesi ile meydana gelir. Büyüyen zincire tekrar eden bir birimin her eklenmesi, her bir büyüme basamağının sonunda reaktif bölgeyi yeniden oluşturur ve polimerizasyon tekrarlanan eklenme işleminden geçer. Eklenme işlemi zincirin bir ya da 2 ucundan gerçekleşebilir. Zincir büyüdükçe daha uzun bağlantılar eklenir.

Doymamış monomerler (çift veya üçlü bağlara sahip monomerler) genellikle katılma polimerizasyonda kullanılır. Katılma polimerizasyonu sırasında, tüm monomerler tüketilir ve yan ürünler oluşmaz. Bu polimerizasyonla sentezlenen en yaygın örnekler PP, PVC, akrilikler, PS, politetrafloroetilen ve polioksimetilendir (Shrivastava, 2018).

### 1.3.3.1. İyonik katılma (zincir) polimerizasyonu

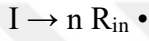
Nötr bir molekülden bir çift iyon oluşturmak için gereken enerji büyüktür ve bu yüzden bu çok dengesiz iyonların polimerizasyon gerçekleşmeden önce düşük sıcaklıkta çözülme ile dengelenmeleri gerekir. İyonik polimerizasyonlar genellikle düşük polariteli solventlerde düşük sıcaklıkta gerçekleştirilir. Bu çözücüler serbest iyonların yanı sıra iyon çiftleri de verebilir. Dolayısıyla, ilerleyen bir iyonik zincir, büyümesi sırasında aktif merkeze yakın bir karşı iyonu sahip olabilir. Büyüyen zincirdeki iyonun karşı iyonu yakınlığı, başlatıcı tipine göre belirlenen iyon tipine ve solventin çözünme gücüne bağlıdır. Bu nedenle, serbest radikal polimerizasyonunun aksine, başlatıcı tipi ve çözücünün doğası, zincir büyümesi sırasında monomer ilavesi üzerinde büyük bir

etkiye sahiptir. Dolayısıyla, ilerleme hızı sabiti, sadece sıcaklığa değil, aynı zamanda, başlatıcının tipine ve çözücünün tipine ve miktarına da bağlıdır. (Hamielec ve diğ., 2000)

### 1.3.3.2. Radikal katılma (zincir) polimerizasyonu

Genel olarak, serbest radikal polimerizasyonu dört tip temel reaksiyondan oluşur.

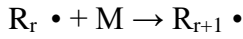
1) Polimerizasyon sırasında sürekli olarak radikal üreten başlatma reaksiyonları. Stokiyometrik katsayısı  $n$ , başlatıcıların termal ayrışması için ikidir. Başlatıcıdan türetilmiş bir serbest radikal  $R_{in} \bullet$ , birincil veya başlatıcı radikal olarak adlandırılır.



2) Bir radikal merkeze monomer ilave edilerek polimer zincirlerinin büyümesinden sorumlu olan yayılma reaksiyonları.



⋮



3) İki radikal merkezi arasındaki net radikal tüketimini veren bimoleküler sonlandırma reaksiyonları. Bunlar,  $P_{r+s}$ 'nin zincir uzunluğu  $r+s$  olan bir polimer molekülü olduğu ve radikal bir merkezi bulunmadığı, orantısızlıktan ve kombinasyondan meydana gelir.



4) Eş zamanlı olarak küçük transfer radikalleri oluştururken, polimer radikallerinin büyümesinin durmasına neden olan küçük moleküllere zincir transferi. Zincir transfer reaksiyonları net bir radikal tüketimi vermez ve transfer radikalleri polimer radikalleri kadar reaktif ise (veya daha fazla reaktif), bu reaksiyonlar, bimoleküler sonlandırma reaksiyonları kimyasal olarak kontrol edildiğinde polimerizasyon hızını veya monomer tüketim hızını etkilememelidir. Küçük moleküllerdeki zincir transfer reaksiyonları, polimer radikallerinin boyutunu azaltır ve bu nedenle bu reaksiyonlar difüzyon kontrollü olduğunda bimoleküler sonlandırma oranlarını arttıracaktır (Hamielec ve diğ., 2000).

## 2. LİTERATÜR TARAMASI

### 2.1. Polimer Karışımları

Polimer karışımları, malzeme özelliklerini geliştirmek ve bununla birlikte malzeme maliyetini uyarlamak için kullanılan uygun yaklaşımlardan biridir. Polimer karışımları, bir polimerin sahip olduğu özelliklerin iyileştirilmesi ve/veya sahip olmadığı özellikleri katmak adına iki ya da daha fazla polimerin fiziksel yollarla harmanlanmasına dayanan yaygın bir yöntemdir (Matta ve diğ., 2014). Polimer karışımlarının oluşumu, termal direnç, mekanik mukavemet ve bariyer özelliklerinin geliştirilmesi ile bağlantılı fonksiyonel özellikleri içeren polimer karakteristiğinin modifikasyonunu sağlamaktadır. Elde edilen karışımlar, genellikle karışımları oluşturan bileşenlerin göstermediği değerli nitelikler sergiler (Malinowski, 2016).

Biyotıp ve paketleme uygulama alanlarına yönelik yeni malzemelere duyulan ilgi, son yıllarda biyobozunur polimer karışımlarına olan ilgiyi artırmıştır. Genel olarak, polimer karışımlarının işlenmesi hem araştırma grupları hem de sanayi şirketleri için ilgi duyulan bir alandır. Çünkü polimer karışımları, homopolimerlerin özelliklerini arttırmanın kolay, düşük maliyetli ve ölçeklenebilir bir yoludur. Ticari olarak en çok kullanılan polimer karışımları faz ayrımı sergilemektedir. Buna rağmen bu karışımlar çok faydalı özelliklere sahiptirler. Sistemin termodinamiğine, işlem şartlarına ve karışımların bileşimine bağlı olarak, faz ayrımı gösterebilirler. Bu durumda küresel damlacık, uzun veya lifli yapı ve birlikte sürekli yapı gibi morfolojik yapılar oluştururlar. Karışımların nihai özellikleri, faz ayrıştırılmış morfolojiden güçlü bir şekilde etkilenir (Navarro-Baena ve diğ., 2016).

Mevcut ortamın ihtiyaçlarına yönelik son yıllarda sentetik polimerlerin yerini alabilecek özellikte biyobozunur polimerler ve karışımları üzerine birçok araştırma çalışması yapılmıştır. Mekanik özellikler yönünden en çok dikkat çekici biyobozunur polimer olan PLA, yüksek kırılma dayanıklılığı ve maliyeti ticarileştirilmesini ve birçok uygulamada kullanımını kısıtlayıcı rol oynamaktadır. Bu nedenle, çeşitli özellikleri iyileştirmek ve üretim maliyetini düşürmek için, diğer biyolojik olarak çözünebilir

polimerlerle PLA karışımları üzerinde çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu alanda yapılan birkaç çalışma örneği aşağıda özetlenmiştir.

Matta ve ark (2014), PLA/Poli(Butilen Süksinat) (PBS) karışımları üzerine olan çalışmaları sonucu, gerilme mukavemeti ve modülün PBS içeriği ile azaldığı, ancak kopma uzaması yüzdesinin tüm karışımlar için neredeyse sabit kaldığını bildirmiştir. Reolojik çalışmalarda, saf PBS ve PLA polimerlerinin Newton davranışı sergilediği ve ağırlıkça %50/50 (PLA/PBS) karışımlarının düşük frekanslarda güçlü kesme zayıflama davranışı gösterdiği, diğer karışım oranlarında karışımların saf polimerlerinkine benzer bir davranış gösterdiği sonucuna varmıştır.

Bhatia ve ark (2007), PLA/Poli (Etilen Oksit) (PEO) ikili sisteminde, ağırlıkça %50 PEO'ya kadar tüm karışımların tekli  $T_g$  değerine sahip olduğunu bildirmiştir. PLA'nın karışımlardaki erime noktaları, ağırlıkça% PEO artarken azalmıştır. Bu da PLA ve PEO'nun amorf fazda uyumlu olduğunu göstermektedir.

Matta ve ark (2014), PLA/Poliüretan (PU)'ın termal, statik ve dinamik mekanik özellikleri araştırılmıştır. PU elastomerin eklenmesinin sadece PLA'nın kristalleşme hızını arttırmakla kalmayıp, aynı zamanda PLA kristallikliğini de azalttığı gözlenmiştir. PLA/PU karışımları, saf PLA ile karşılaştırıldığında, kopmada ve darbe mukavemetinde önemli derecede artmış olduğu görülmüştür.

### **2.1.1. PLA/PCL Karışımları**

PLA'nın diğer polimerler ile karıştırılması, bozunma hızını, geçirgenlik özelliklerini, ilaç salma profillerini, termal ve mekanik özelliklerini iyileştirme olanağı sunar (Matta ve diğ., 2014). PLA'nın diğer alifatik polyesterlerle, özellikle PCL ile karışımları, her iki polimerin biyolojik olarak parçalanabilir ve sinerjik özellikleri sebebiyle uyumlu olmaları nedeniyle birçok araştırma grubunun dikkatini çekmiştir.

PCL/PLA karışımları, geçici implantlar için uygun darbe dayanımı özelliklerine sahiptir. Bununla birlikte, karışımları, karışmayan iki bileşenin makrofaz ayrımı ve fazlar arasındaki zayıf yapışma nedeniyle zayıf mekanik özelliklere sahiptir.

PLA ve PCL tabanlı materyallerle çalışırken mekanik veya termal özellikler dışında incelenecek diğer bir özellikte şekil hafızası etkisidir. Bu özel davranış, malzemenin

belirli dış uyaranların, genellikle sıcaklıkların uygulanmasıyla başlangıç şeklini değiştirme ve dış uyaran tekrar uygulandığında ilk şeklini geri kazanma yeteneğinden oluşur. Genel olarak, şekil hafızası davranışı incelenecek olan karışımlarda bir polimer orijinal şeklini sabitlemekten sorumlu olurken, diğer polimer istenen geçici şeklin modellenmesini sağlar (Navarro-Baena ve diğ., 2016).

Navarro-Baena ve ark. (2016), şekil hafızası özelliklerine sahip PLA ve PCL biyobozunur karışımların tasarımına odaklanmıştır. Yapılan çalışma sonucunda biyolojik olarak parçalanabilen PLA/PCL karışımları işlenmiş ve tamamen karakterize edilmiştir. Morfoloji çalışmaları sonucunda (FE-SEM ve RAMAN spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir) hazırlanan karışımların karışmaz olduğunu ve karışımlardaki PCL miktarına bağlı olarak farklı bir faz ayrımı gösterdiğini görülmüştür. PLA'nın termal bozulması PCL ilavesiyle iyileştirilirken, DSC ölçümleri karışımların karışmazlıklarını doğrulamıştır. Mekanik davranışlarına bakıldığında, PLA/PCL karışımlarının karışım oranlarına bağlı olarak çok çeşitli mekanik özelliklerde malzeme tasarımı yapılabileceği görülmüştür. İşlenmiş karışımların şekil hafızası araştırıldığında sadece ağırlıkça %30 PCL içeren karışımın şekil hafızası davranışı gösterdiği tespit edilmiştir.

Matta ve ark (2014), farklı PLA/PCL karışımları üreterek mekanik ve reolojik özelliklerini araştırmıştır. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan PLA/PCL karışımları bir Hakee Rheomix kullanılarak harmanlanmıştır. Reolojik özellikler Gelişmiş Reometrik Genişletme Sistemi (ARES) tarafından çalışılmıştır. ARES sonuçlarına göre PCL'nin PLA'dan daha yüksek erime elastikiyeti ve viskozitesine sahip olduğunu ve karışımların eriyik elastikiyetinin ve viskozitesinin PCL konsantrasyonu ile arttığını anlaşılmıştır. Biyobozunur olan iki polimerin karışabilirliğini incelemek adına DSC ve SEM görüntüleri incelenmiştir. SEM görüntülerinde PCL'nin PLA matrisinde eşit şekilde dağıldığı tespit edilmiştir. DMA ve DSC sonuçları, karışımın karışmayan iki fazlı bir sistem olduğunu göstermiştir. PCL ilavesinin, PLA'nın kristalleşme hızını hızlandırdığı, ancak nihai kristallik derecesi üzerinde çok az etkisi olduğu bulunmuştur.

Patrício ve Bártolo (2013), PCL/PLA karışımlarının (ağırlıkça %70/30 ve %50/50) morfolojik, termal ve reolojik özelliklerini araştırmak, karışabilirliği gözlemlemek ve

viskoelastik özellikleri değerlendirmek üzerine bir çalışma yapmıştır. Bu çalışma sırasında karışımların hazırlanmasında kullanılan ekstrüzyon işlemi sırasında malzemelerin maruz kaldıkları süre ve sıcaklığın malzemelerin termal stabilitesini etkileyip etkilemediğini değerlendirilmiştir. Reolojik testlerde PCL, PLA ve PLA/PCL karışımlarının doğrusal bir viskoelastik davranışa sahip olduğunu, yani ekstrüzyon prosesinde polimerlerin özelliklerinde önemli değişikliklere sebep olmadığı, polimerlerin iyi termal kararlılığa sahip olduğunu görülmüştür.

Monticelli ve ark. (2014), POSS moleküllerinin PLA/PCL karışımlarının morfolojisi ve özellikleri üzerindeki spesifik etkisini incelemek amacıyla birtakım çalışmalar gerçekleştirmiştir. Fiziksel dağılma yoluyla kolayca bir polimer matrisine dahil edilebilen POSS, silseskioksan molekülünün reaktif yan grupları sayesinde doğrudan polimerizasyon (aşılama) yoluyla polimer zincirlerine bağlanma imkanı sağlar. POSS'un hibrit yapısı sayesinde, malzeme mekanik özelliklerini, termal davranışını ve alev geciktirici özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği bilinmektedir. Farklı POSS tipleri kullanılarak yapı üzerine etkileri araştırılmıştır. Çalışmalarda kullanılan POSS tiplerinden biri spesifik işlevsellik içermeyen (POSS-oib) ve diğeri silseskioksanı her iki polimer matrisi ile uyumlu hale getirebilen hidroksil grupları içeren (POSS-NH<sub>2</sub>)'tır. İki tip POSS yapısı PLA/PCL karışımlarına eriyik harman yöntemi ile katılmıştır. Ayrıca, karışım bileşenlerine silseskioksan yapışmasını arttırmak için, amino-işlevselleştirilmiş bir POSS, bir (PCL-b-PLLA) diblok kopolimerine zincir açılması polimerizasyonu (POSS-PCL-b-PLLA) sayesinde aşılanmıştır.

Ağırlıkça %70/30 oranındaki PLA/PCL karışımına uyumlaştırıcı olarak eklenen POSS'un müthiş etkileri yapılan çalışma ile kanıtlanmıştır. Farklı POSS tipleri kullanılarak, silisli kafese bağlı fonksiyonel grupların doğru seçiminin karışım mikro yapılarını değiştirmeye izin verdiği kanıtlanmıştır. POSS-oib yapısı sistemde PCL alanlarını azaltmaya izin verirken hidroksil grup içeren POSS-NH<sub>2</sub> polimer fazları arasındaki yapışmayı arttırıcı bir etki göstermiştir. Özel olarak üretilen POSS, POSS-PCL-b-PLA kopolimerinin neredeyse homojen bir mikro yapıya yol açan karışım morfolojisini daha da geliştirmeye izin vermiştir. POSS yapılarının varlığıyla arayüzde görülen iyileşme ile eşzamanlı faz morfolojisinin, karışımın mekanik özelliklerini arttırdığı, Young modülünü azaltmadan kırılmadaki uzamayı geliştirdiği bulunmuştur.



### 2.1.2. Polimer Karışımlarında Kullanılan Uyumlaştırıcılar

Kim ve ark (2004), düşük yoğunluklu polietilenin (LDPE), üstün mekanik özellikleri ve ambalaj sektöründeki geniş kullanımı nedeniyle PLA/LDPE karışımlarının, mükemmel biyobozunur paketleme malzemesi olacağı düşünülmüştür. Bu sebeple PLA/LDPE polimer karışımları eriyik karıştırma yöntemi ile hazırlanarak sisteme dahil edilen reaktif uyumlaştırıcının morfoloji ve çekme özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. PLA/LDPE karışımları, reaktif bir bağdaştırıcı olarak glisidil metakrilat (PE-GMA) kullanılarak bağdaştırılmıştır. PE-GMA varlığında yapılan testler sonucu dağılmış fazın alan boyutunun küçüldüğü ve PLA/LDPE karışımlarının gerilme özelliklerinin arttığı görülmüştür. 80/20/5 PLA/LDPE/PE-GMA8 karışımının <sup>1</sup>H-NMR analizinden, PLA'nın PE-GMA8 ile kimyasal bağlantılı kopolimerler reaksiyonu meydana getirdiği doğrulanmıştır.

Wachirahuttapong ve ark. (2016), PLA/PCL (ağırlıkça %0-30 PCL) karışımlarında plastikleştirici olarak Pluronic kullanımını araştırmıştır. Karışımlar eriyik karıştırma metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışmada Pluronic içeriği 2,5, 5 ve 7,5 phr olarak belirlenmiştir. Karışımları morfolojisi, kristalizasyonu ve mekanik özellikleri incelenmiştir. PLA/PCL karışımlarının SEM görüntüleri incelendiğinde, PCL içeriğinin artmasıyla birlikte PLA'da dağılmış olan daha büyük PCL partikülleri görülmüştür. PLA/PCL karışımlarında Pluronic bulunması, T<sub>m</sub>'nin biraz daha düşük sıcaklıklara kaymasına neden olurken, kristalinite değerinde azalmadığı gözlemlenmiştir. PLA/PCL karışımlarında pluronic varlığının karışımların sünekliliğini arttırdığı bulunmuştur. 2,5 phr Pluronic ve ağırlık olarak %10-20 PCL içeriği, karışımlarda gerilme mukavemetini arttırılmıştır.

İzosiyanat grupları, hidroksil ve amino grupları gibi diğer birçok fonksiyonel gruba karşı oldukça reaktiftir. Yüksek reaktivite nedeniyle izosiyanatlar, PLA'nın hidroksil grupları veya amino grupları içeren diğer biyolojik olarak bozunabilir polyesterler, poliamitler ve doğal polimerler ile karışmayan karışımlarını uyumlu hale getirmek için kullanılabilir. Çünkü izosiyanatlar, karışım bileşenlerinin fonksiyonel grupları ile reaksiyonu, karışımların uyumluluğunu arttırarak karışmayan karışımların ara yüzünde blok veya aşırı kopolimerleri oluştururlar (Zeng ve diğ., 2015).

Takayama ve Todo (2006), PLA ve PCL arasındaki uyumluluğu artırmak için PLA/PCL karışımlarında katkı maddesi olarak lizin triizosiyanatı (LTI) kullanmıştır. PLA/PCL/LTI karışımının darbe kırılma özelliklerini ve LTI etkisini değerlendirmek için PLA/PCL karışımıninkilerle karşılaştırmıştır. Hem çatlak başlangıcı hem de kırılma aşamasında dağılan enerjilerin LTI ilavesiyle önemli ölçüde iyileştiği bildirilmiştir. PLA/PCL'nin karışabilirliği ve sünek deformasyonu, PLA ve PCL'nin hidroksil grubu ile LTI'nın izosiyanat grupları arasındaki kimyasal reaksiyonla sonucu oluşan çapraz bağlanmalar sayesinde geliştirilmiştir. PLA/PCL/LTI karışımlarının darbe mukavemetinde önemli oranda iyileşme görülmüştür.

Zeng ve arkadaşları, PLA'nın termal ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi planlanan çalışmada poli(L-laktik asit) (PLLA) ve poli(bütilen süksinat) (PBS) bloklarından oluşan bir multiblok kopolimer, poli(ester üretan) (PEU) sentezlemiştir. Uyumlaştırıcı olarak 2,4-Toluen diizosiyanat (TDI) kullanarak PEU'nun gerilme ve deformasyon geri kazanım özellikleri araştırılmıştır. Yapılan testler sonucu elde edilen sonuçlar PLLA ve PBS'in uyumlu polimerler olduğu, termal ve mekanik özelliklerin geliştirildiği sonucuna varılmıştır.

#### **2.1.2.1. Fenilen Diizosiyanat (PDI)**

İki işlevli aromatik bir izosiyanat olan PDI, oda sıcaklığında beyaz bir katıdır. Termal özelliklerine bakıldığında erime noktası 96 °C ve kaynama noktası 260 °C'dir (Tuna ve Özkoç, 2016).

Tuna ve ark. (2016), yaptıkları çalışmada geri dönüştürülmüş PLA'nın termal bozunmasını düzenlemek için zincir genişletici (Joncryl ADR-4368) ajan ile bir diizosiyanat (1,4-fenilen diizosiyanat) kullanmıştır. Zincir genişletici ajanların PLA'nın modül mukavemet ve eriyik viskozitesinde önemli bir artışa yol açtığını saptamışlardır. Kullanılan diizosiyanat yapısının zincir genişletici ajana oranla daha yüksek ve hızlı zincir uzatma reaktivitesi olduğu bulunmuştur. Zincir genişleticilerin eklenmesi, zincir uç gruplarının yeniden bağlanmasıyla viskozitede artışa yol açtığı görülmüştür. İçsel viskozite ölçümleri, dinamik mekanik analiz, reolojik ve gerilme testi sonuçları, zincir uzatıcıların eklenmesinin bozunmayı telafi ettiğini ve numunelerin moleküler ağırlığını arttırdığını göstermiştir. Her iki zincir genişletici türü için, daha yüksek yüklemenin (ağırlıkça %3) en verimli olduğu bulundu. Joncryl

için en uzun reaksiyon süresinde en yüksek viskozite, modül ve mukavemet değerleri görülürken, PDI için en kısa reaksiyon süresinde benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Numunelerin kırılma morfolojisi, PLA'nın kırılma yapısının, zincir uzamasıyla moleküler ağırlık artışına bağlı olarak sünek yapıya değiştiğini göstermiştir.

Doğan ve ark (2013), çalışmalarında uyumlaştırıcı olarak 1,4-fenilen diizosiyanat (PDI) kullanılarak TPU oranı ve diizosiyanat içeriğinin PLA/TPU karışımlarının uyumluluğu ve performansına etkilerini araştırmıştır. PLA/TPU karışımlarının reaktif olarak uyumlu yapısı hakkında fikir sahibi olmak için, faz morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu aracılığıyla incelenmiştir. Harmanların mekanik, termal ve reolojik tepkileri araştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde PLA'nın kırılma davranışının TPU'ların eklenmesiyle sünek olarak değiştiği görülmüştür. PLA/TPU (ağırlıkça %80/20) karışımlarında TPU parçacık büyüklüğü, ağırlıkça %1 PDI ilavesiyle ortalama olarak 1-2 mm'den 0,4-1 mm'ye düşürülmüştür. PDI içeriğinin ağırlıkça %0,5 olduğu karışımlarında mekanik özelliklerin en optimum değerde olduğu görülmüştür. PDI ilavesi, karışımların gerilme özelliklerini geliştirmiştir. PDI'nın uyumlaştırma eylemi DMA ve reolojik deneylerle izlenmiştir. Uyumlu harmanların G0 ve G00 eğrilerindeki çapraz geçiş, PDI varlığında oluşan dalların gevşemesini göstermiştir. PLA'da TPU'nun dağılık faz boyutu, geliştirilmiş uyumluluk nedeniyle PDI varlığında azalmıştır.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. Malzemeler

Tez çalışması kapsamında kullanılan malzemeler ve genel özellikleri Tablo 3.1.'de listelenmiştir.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

Malzeme	Ticari Adı ve Firma	Genel Özellikleri
<b>Poli(laktik asit) (PLA)</b>	NaturePlast Company	MFI: 10-30g/10 dk (190 °C/2,16kg) M <sub>A</sub> : 71,900 g/mol EN: 150-160 °C d: 1,21-1,43 g/cm <sup>3</sup>
<b>ε-kaprolakton (ε-CL), %99</b>	Acros Organics	M <sub>A</sub> : 114,14 g/mol d: 1,3 g/ml
<b>Kalay (II) 2-etilhekzanoat (Sn(Oct)<sub>2</sub>), %95</b>	Sigma	M <sub>A</sub> : 405,12 g/mol d: 1,251 g/ml
<b>Propargil Alkol, %99</b>	Aldrich	M <sub>A</sub> : 56,06 g/mol d: 0,963 g/ml
<b>1,4-fenilen diizosiyanat (PDI)</b>	Aldrich	M <sub>A</sub> : 160,13 g/mol EN: 96-99 °C
<b>Kalsiyum hidrür (CaH<sub>2</sub>)</b>	Merck	M <sub>A</sub> : 42,094 g/mol EN: 816 °C
<b>Metanol</b>	Sigma Aldrich	M <sub>A</sub> : 32,04 g/mol KN: 64,7 °C
<b>Tetrahidrofuran (THF)</b>	Merck	M <sub>A</sub> : 72,11 g/mol KN: 65-66 °C
<b>Diklorometan (DCM)</b>	Merck	M <sub>A</sub> : 84,93 g/mol KN: 39,6 °C

Monomer ε-CL, kullanılmadan önce CaH<sub>2</sub> üzerinde kurutuldu ve yüksek vakum altında distillendi. PLA, PDI, Sn(Oct)<sub>2</sub>, propargil alkol ve metanol bir daha arıtılmadan satın alınan şekilde kullanıldı.

##### 3.1.1. PCL sentezinde kullanılan malzemeler

Monomer olarak ε-CL, tedarikçiden alınıp kullanım öncesi kurutulmuş buzdolabında saklandı. PCL sentezinde ε-CL ile birlikte katalizör olarak Sn(Oct)<sub>2</sub> ve başlatıcı olarak propargil alkol kullanıldı. Çözelti polimerizasyonunda çözücü olarak toluen kullanıldı.

Polimerizasyon, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için, bir termostatlı yağ banyosunda gerçekleştirildi. Elde edilen katı polimer öncesinde DCM'de çözdürüldü. Polimerin çöktürülmesi için soğuk metanol içerisinde 250 rpm karıştırma hızında çözelti şeffaf olana kadar karıştırıldı.

### **3.1.2. PLA/PCL karışımlarının hazırlanmasında kullanılan malzemeler**

Bu tez çalışması kapsamında farklı zincir uzunluklarına sahip lineer PCL polimerleri sentezlendi. MFI değeri 10-30 g/10 dk (190 °C/2,16 kg) olan PLA NaturePlast firmasından tedarik edildi. Karışımlar hazırlanmadan önce PLA 60 °C'de vakum altında 24 saat kuruldu. PLA/PCL karışımları eriyik karıştırma yöntemi ile harmanlandı. Bu işlem için çift vidalı laboratuvar tipi ekstrüder kullanıldı.

## **3.2. Yöntem**

### **3.2.1. Genel işlemler**

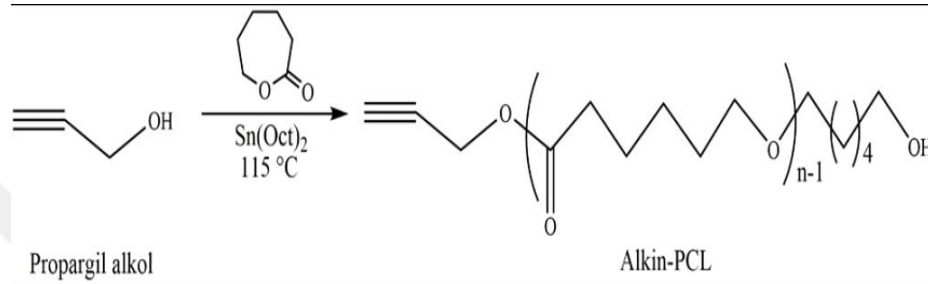
Polimer ve öncü moleküllerin sentezleri için kullanılacak malzemelerin nem ve oksijenden etkilenmesini önleme amacıyla inert ortamda (kuru argon atmosferi) gerçekleştirildi. Kullanılan cam malzemeler aseton ile yıkanarak suyun tamamen uzaklaşması için etüvde kuruldu, soğutularak kullanıldı.

### **3.2.2. Alkin fonksiyonlu lineer PCL polimerlerinin hazırlanması (Alkin PCL, LP)**

Bu çalışmada farklı zincir uzunluklarına sahip lineer PCL (LP) polimerleri (farklı  $\epsilon$ -CL tekrarlanan birimleri, n= 10, 20, 30 ve 50 birim) sentezlenmiştir (Şekil 3.1). LP, katalizör olarak Sn(Oct)<sub>2</sub> ve başlatıcı olarak propargil alkol kullanılarak  $\epsilon$ -CL'nun halka açılması polimerizasyonu ile literatürde belirtilen yöntemle göre elde edildi (Taşdelen, 2011). Polimerizasyon için propargil alkol,  $\epsilon$ -CL ve Sn(Oct)<sub>2</sub> çözeltisi manyetik bir karıştırma balığı ile 50 ml'lik bir Schlenk balonuna dolduruldu. Bir şırınga kullanılarak 0,5 ml kuru toluen çözeltiye eklendi. Reaktif karışım 110 °C'deki termostatlı bir yağ banyosuna daldırılarak inert gaz ortamında 12 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen katı polimer DCM'de çözüldü ve çözelti pipet yardımıyla karışmakta olan metanole damlatılarak polimerin çökmesi sağlandı. Elde edilen LP polimerleri gece boyunca vakum altında kurutuldu. Farklı zincir uzunluklarına göre

LP10, LP20, LP30 ve LP50 olarak kodlanan polimerlerin miktarları Tablo 3.1’de gösterilmektedir.

FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3500-3600 (O-H); 3300 (C≡C-H); 2100 (C≡C); 2941 ve 2866 (C-H); 1721 (C=O).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , ppm): 4,66 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 4,00 (m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ , PCL’de), 3,65 (t, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2,50 (s, 1H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 3,35-2,27 (m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ , PCL’de), 1,67-1,57 (m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ , PCL’de), 1,40-1,38 (m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ , PCL’de).



Şekil 3.1. Propargil alkol başlatıcılığında alkin-PCL (LP) sentezi

Tablo 3.2. Alkin fonksiyonlu lineer PCL (LP) sentezi için kullanılan monomer, başlatıcı ve katalizör miktarları

Polimerler	$\epsilon$ -kaprolakton (ml)	Propargil alkol (ml)	$\text{Sn(Oct)}_2$ (g)	% Verim
LP10	21,53	7,8	0,39	89
LP20	24,08	2,3	0,44	95
LP30	22,84	0,8	0,42	94
LP50	23,32	0,35	0,43	90

### 3.2.3. PLA/PCL polimer karışımların hazırlanması

Çalışmanın bu kısmında farklı zincir uzunluklarında sentezlenmiş olan lineer (LP) polimerlerin ticari PLA ile farklı oranlarda karışımları hazırlandı (PLA/LP). NaturePlast firmasından tedarik edilen PLA karışım hazırlanmadan önce 60 °C’de vakum altında 24 saat kuruldu. Karışımlar 15 ml’lik çift vidalı konik laboratuvar ölçekli ekstrüderde 100 rpm vida hızı ve 170 °C kovan sıcaklığında eriyik karıştırma yöntemi ile harmanlandı. Karıştırma süresi 2 dakikada sabit tutuldu ve karışım süresi bittikten sonra eriyik formdaki PLA/LP karışımları önceden 170 °C’ye ısıtılmış transfer silindiri ile mekanik ve termal testlerde kullanılacak ISO 527 ve ISO 180 standartlarına uygun test çubuklarının basımı için enjeksiyon makinesine (DSM

Xplore 12 ml enjeksiyonlu kalıp makinesi) aktarıldı (Şekil 3.2). 25 °C kalıp sıcaklığında 10 bar enjeksiyon basıncı ile dog-bone ve darbe çubukları basıldı.



Şekil 3.2. Ekstrüder ve enjeksiyon makineleri

PLA/LP karışımları 95/5, 90/10 ve 80/20 olmak üzere farklı karıştırma oranlarında hazırlandı. Karıştırma oran ve miktarlarına Tablo 3.3'te yer verilmiştir. Ayrıca uyumlaştırıcı etkisinin araştırılması amacıyla aynı oranlarda hazırlanan karışımlara ekstrüderde ağırlıkça %1 oranında PDI eklendi.

Tablo 3.3. PLA/LP karışımlarına ait karışım yüzdeleri ve miktarları

		PLA (%)	PLA (g)	PCL (%)	PCL (g)	PDI (%)	PDI (g)
	PLA	100	11	-	-	-	-
	PLA/PDI	99	10,89	-	-	1	0,11
95/5	PLA/LP10	95	10,45	5	0,55	-	
	PLA/PDI/LP10	94,05	10,35	4,95	0,54	1	0,11
	PLA/SL20	95	10,45	5	0,55	-	
	PLA/PDI/LP20	94,05	10,35	4,95	0,54	1	0,11
	PLA/LP30	95	10,45	5	0,55	-	
	PLA/PDI/LP30	94,05	10,35	4,95	0,54	1	0,11
	PLA/LP50	95	10,45	5	0,55	-	
	PLA/PDI/LP50	94,05	10,35	4,95	0,54	1	0,11
90/10	PLA/LP10	90	9,9	10	1,1	-	
	PLA/PDI/LP10	89,1	9,81	9,9	1,08	1	0,11
	PLA/LP20	90	9,9	10	1,1	-	
	PLA/PDI/LP20	89,1	9,81	9,9	1,08	1	0,11
	PLA/LP30	90	9,9	10	1,1	-	
	PLA/PDI/LP30	89,1	9,81	9,9	1,08	1	0,11
	PLA/LP50	90	9,9	10	1,1	-	
	PLA/PDI/LP50	89,1	9,81	9,9	1,08	1	0,11

Tablo 3.3. (Devam) PLA/LP karışımlarına ait karışım yüzdeleri ve miktarları

		PLA (%)	PLA (g)	PCL (%)	PCL (g)	PDI (%)	PDI (g)
80/20	PLA/LP10	80	8,8	20	2,2	-	
	PLA/PDI/LP10	79,2	8,71	19,8	2,18	1	0,11
	PLA/LP20	80	8,8	20	2,2	-	
	PLA/PDI/LP20	79,2	8,71	19,8	2,18	1	0,11
	PLA/LP30	80	8,8	20	2,2	-	
	PLA/PDI/LP30	79,2	8,71	19,8	2,18	1	0,11
	PLA/LP50	80	8,8	20	2,2	-	
	PLA/PDI/LP50	79,2	8,71	19,8	2,18	1	0,11

### 3.2.4. Karakterizasyon

#### 3.2.4.1. Sentezlenen polimerlerin karakterizasyonu

Sentezlenen polimerlerin yapıları nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (<sup>1</sup>H NMR) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı ve polimerlerin ortalama mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve <sup>1</sup>H NMR spektroskopisinden elde edilen verilerle belirlendi. Polimerlerin ısıl kararlılığı termogravimetrik analizi (TGA) ve kristal davranışları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi.

#### 3.2.4.2. PLA/LP karışımlarının karakterizasyonu

Ekstrüderde hazırlanan karışımların mekanik, termal ve morfolojik karakterizasyonu farklı testler ile değerlendirilmiştir.

##### 3.2.4.2.1. Dikey kuvvet ölçümleri

Bu çalışmada mikro-ekstrüder ile harmanlama sırasında kaydedilen dikey kuvvet, eriyik viskozitesinin bir göstergesidir. Ekstrüder kovani, sabit bir eksen etrafında dönen ve diğer ucunda bir yük hücresiyle dengelenen bir kaldıraç üzerinde konumlandırılmıştır. Yük hücresi 10 kN aralığındadır ve polimer eriyiği devirdaim kanalı veya kalıbı boyunca pompalanırken vidaların tabana doğru itme kuvvetlerine karşı gösterdiği dikey kuvvet ölçüldü. Dikey kuvvet ölçümleri, hazırlanan karışımların

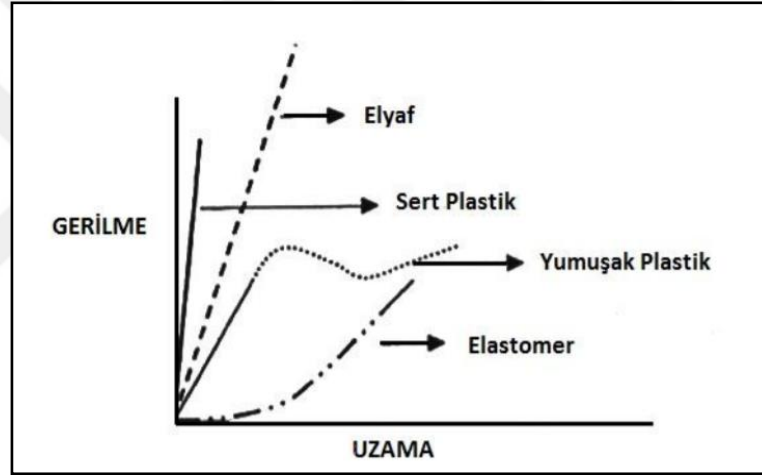


eriyik viskozitesini karşılaştırmak için yapıldı. Veriler, besleme tamamlandıktan sonra her 15 sn'de bir kaydedildi.

### 3.2.4.2.2. Mekanik karakterizasyon

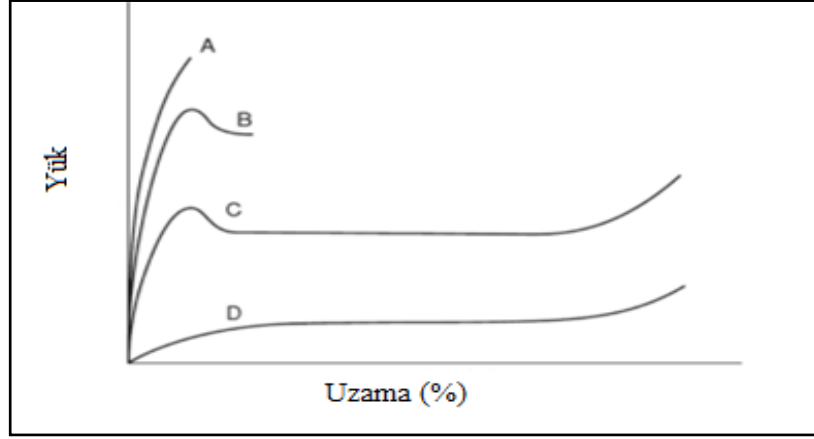
#### 3.2.4.2.2.1. Çekme Testi

Akma dayanımı ve elastik modül, malzemelerin özelliklerinin belirlenmesi açısından en önemli belirleyici faktördür. Çekme testi ile sabit ya da değişken yük altında malzemelerin uzama davranışları ölçülür. Çekme testiyle elde edilen değerler, polimerlerin kullanım sınırlarının belirlenmesinde kullanılır. Şekil 3.3'de farklı polimerler için genel bir gerilme-uzama eğri grafiği örneği gösterilmektedir.



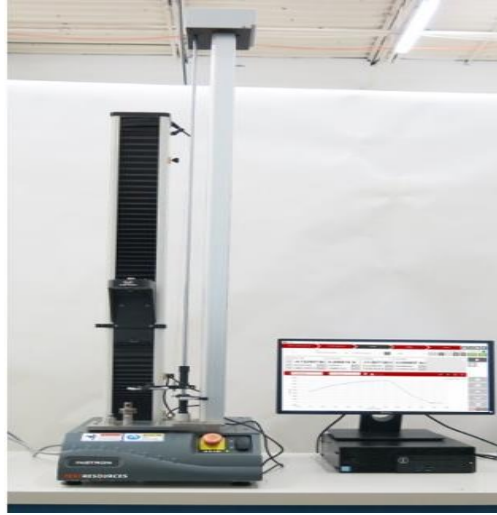
Şekil 3.3. Çeşitli polimerlerin gerilme-uzama eğrileri (Güven, 2014)

Çekme testleri sabit sıcaklık altında zamanla değişen uzama özelliklerini ölçmek için yapıldığı gibi polimerlerin farklı sıcaklıklardaki değişen özelliklerini incelemek içinde yapılabilir. Bir polimerin uzama özellikleri  $T_g$  değerinin altındaki ve üzerindeki sıcaklıklarda farklılık gösterir (Şekil 3.4).  $T_g$  sıcaklığının altında polimerler kırılma yapıya sahip olurlar ve çok düşük uzama ( $\sim 10\%$ ) değerlerinde kırılma görülürken (A eğrisi), yüksek sıcaklık değerlerinde sünek bir yapı olarak kırılma öncesi boyunun  $\%30-1000$  katına kadar uzama gösterebilir (D eğrisi).



Şekil 3.4. Farklı sıcaklıklarda bir polimerin gerilme-uzama grafiği; (A) gevrek kırılma, (B) sünek kırılma, (C) soğuk çekme, (D) kauçuk benzeri davranış (Ward&Sweeney, 2013)

Sentezlenen karışımların mekanik davranışı ISO 527 standardına uygun boyutlara sahip dog-bone çekme çubukları üzerinde Instron (Model 3345) üniversal test cihazı ile gerçekleştirildi (Şekil 3.5.). Test sırasında çekme hızı 25 mm/dk sabit tutuldu. Çekme testi sonucu malzemenin akma dayanımı, kopmada uzama, elastik modülü değerleri elde edildi. Yapılan tüm testler oda sıcaklığında yapıldı ve sonuçlar en az 3 paralel ölçümün ortalaması olarak rapor edildi.



Şekil 3.5. Instron Universal Test cihazı genel görünümü

#### 3.2.4.2.2. Darbe Testi

Darbe testleri daha yüksek gerilme hızlarında malzeme davranışını belirlemek için kullanılır. Plastiklerin darbe yüklerine karşı davranışını karakterize etmek için sarkaç

darbe test cihazları, düşürme üniteleri ve yüksek hızlı test cihazları kullanılmaktadır. Sarkaç darbe test cihazları, isminden de anlaşılacağı gibi yüksekte tutulan potansiyel enerjiye sahip bir kütlenin serbest bırakılarak enerjinin kinetik enerji olarak numune üzerinde darbe oluşturması prensibine dayanır. Numunenin cihaza yatay ya da dikey pozisyonda yerleştirilmesine göre Charpy ve İzod olarak iki sarkaç darbe testi vardır.

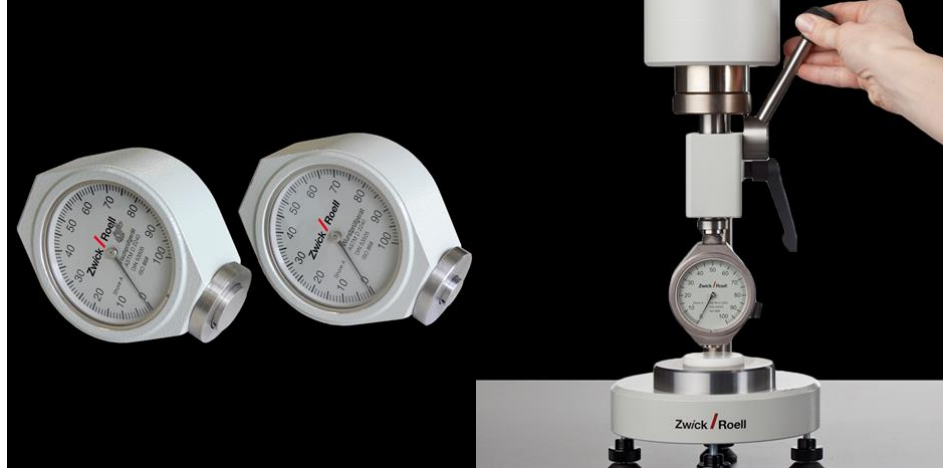


Şekil 3.6. Instron darbe test cihazı genel görünümü

Çentiksiz Izod darbe testleri, Instron darbe test cihazı ile ISO 180 standardına göre yapıldı (Şekil 3.6.). Darbe dayanımı değerinin hesaplanması için test öncesi numunelerin boy-en değerleri ölçüldü. Numune test için dik konumda yerleştirildi. Yapılan tüm testler oda sıcaklığında yapıldı ve sonuçlar en az 3 paralel ölçümün ortalaması olarak rapor edildi.

#### **3.2.4.2.2.3. Sertlik Testi**

PLA/LP karışımlarının sertlik özellikleri Shore D testi ile incelendi. Ölçümler Şekil 3.7.'de yer alan analog cihaz ve test standı kullanılarak gerçekleştirildi. Test standı, cihazın numune yüzeyine hassas bir şekilde dik açılı konumlanmasını sağlayarak ölçülen değerlerde sapma olmasını engellemek amacıyla kullanıldı. Yapılan tüm testler oda sıcaklığında yapıldı ve sonuçlar en az 3 paralel ölçümün ortalaması olarak rapor edildi.



Şekil 3.7 Swick/Roell Shore D sertlik ölçüm cihazı ve Test standı

### 3.2.4.2.3. Termal Analiz (DSC-TGA)

#### 3.2.4.2.3.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

DSC, numune ısıtılırken, soğutulurken veya sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan veya salınan enerji miktarının ölçüldüğü termal analiz testidir. Bu analizde, referans ile numuneden gelen veya uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak grafiğe yansıtılır. Isı transferinin sağlıklı olması adına numune alüminyum kroze içerisinde cihaza yerleştirilir. Karışımların camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), kristalinite sıcaklığı ( $T_c$ ), erime sıcaklığı ( $T_m$ ) ve bu geçişler sırasındaki entalpi değerleri analiz edilir. Entalpi değerleri Eşitlik 3.1’de yer alan formüle yerleştirilerek %kristalinite hesaplamaları yapılmaktadır.

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^* \cdot \phi} \times 100 \quad (3.1)$$

Formüldeki  $\Delta H_m$  değeri numunelerin erime entalpisini (J/g),  $\Delta H_c$  değeri kristallenme entalpisini (J/g) ve  $\Delta H_m^*$  değeri ise %100 PLA’nın standart erime entalpisini (93,1 J/g) göstermektedir (Lim ve diğ., 2008).  $\phi$ , polimerin karışımlardaki kütle fraksiyonunu göstermektedir.



Şekil 3.8. DSC cihaz görünümü ve numune hazne örneği

Karışımların termal özelliklerini incelemek adına DSC (Mettler Toledo DSC-1 Yıldız Modeli Kalorimetre) analizi yapıldı (Şekil 3.8). Analizler, N<sub>2</sub> atmosferi altında (-20) °C ila 250 °C arasında 10 °C/dk tarama hızında gerçekleştirildi.

#### 3.2.4.2.3.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA, ısıtıldığında, soğutulduğunda veya sabit bir sıcaklıkta tutulduğunda bir numunenin ağırlığındaki değişimi ölçen bir tekniktir. Başlıca kullanımı maddelerin bileşimlerini tanımlamak içindir. Uygulama alanları arasında plastikler, elastomerler ve termosetler, mineral bileşikler ve seramikler ile kimyasal ve ilaç endüstrilerindeki çok çeşitli analizler bulunmaktadır.

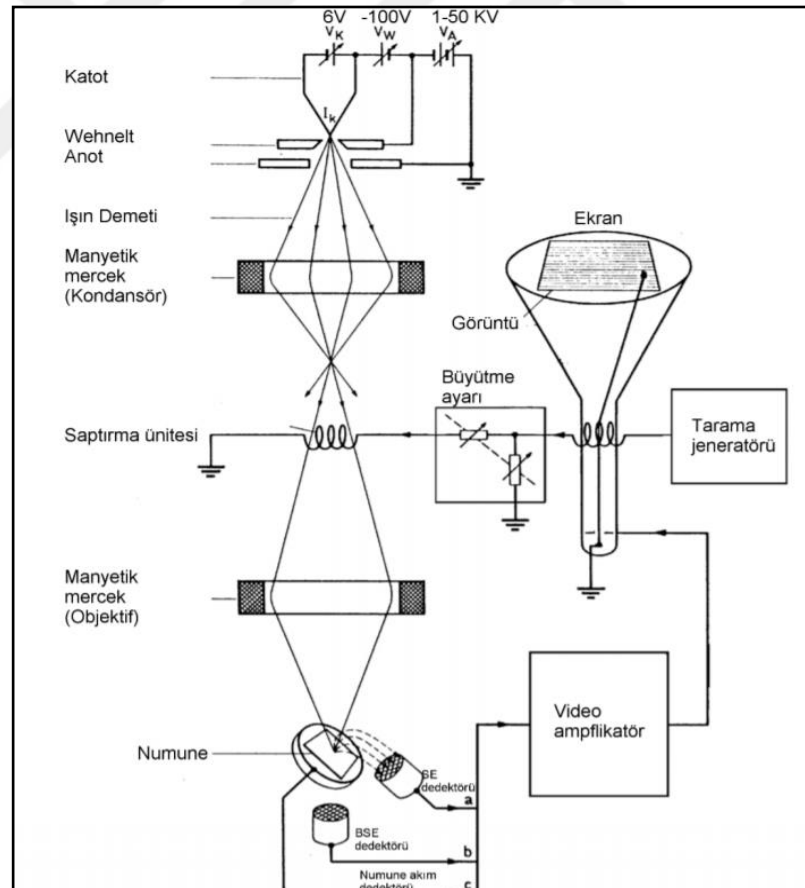


Şekil 3.9. TGA test cihazı

Polimer karışımlarının termal stabilitesini belirlemek için N<sub>2</sub> atmosferi altında bir TA Q50 model TGA cihazı kullanıldı (Şekil 3.9). Numuneler oda sıcaklığından 600 °C'ye 10 °C/dk ısıtma hızında test edildi.

#### 3.2.4.2.4. Morfolojik karakterizasyon (SEM analizleri)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. Saçılan elektronlar malzemedeki atomlar ile etkileşerek numune yüzeyindeki topografi, morfoloji, şekil, boyut ve kompozisyon hakkında bilgiler veren sinyaller üretir. Sinyallerin dedektörlerle analizi sonucu görüntü elde edilir. Şekil 3.10'da SEM cihazının çalışma prensibi görülmektedir. Hazırlanan karışımların çekme testi sonucu kırılma yüzeylerinin morfolojileri FEI marka QUANTA FEG 250 model Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.10. SEM analiz mekanizması

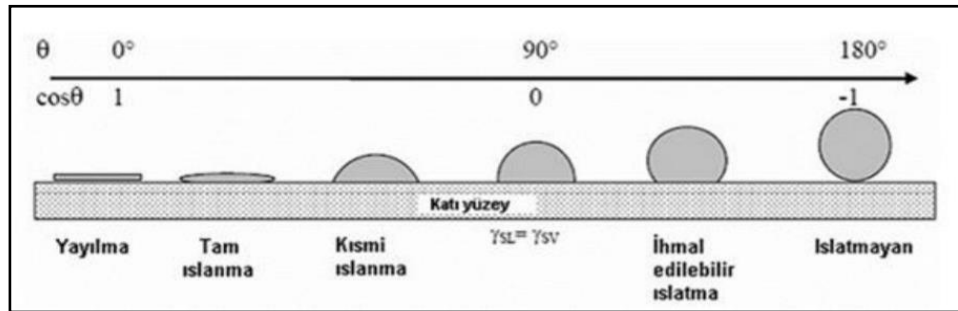
### 3.2.4.2.5. Yüzey Özellikleri (Su Temas Açısı)

Polimerlerin yüzey özellikleri yüzeyin su tutma (hidrofob) veya su emme (hidrofil) özelliklerinin incelenmesi ile belirlenir. Bir sıvı damlasının katı yüzeyi ile yaptığı açıya temas açısı denir. Temas açısı değeri küçüldükçe yüzeyin ıslanabilirliği artar. Yüzey gerilimi ve temas açısı arasındaki bağıntı aşağıda verilmektedir (Ersoy ve diğ., 2007). Temas açısı değeri Eşitlik 3.2’de yer alan denklem ile hesaplanır.

$$\cos \theta_c = \frac{\gamma_{GS} - \gamma_{LS}}{\gamma_{GL}} \quad (3.2)$$

Burada  $\theta$  numuneye ait temas açısı değeridir. Denklemde yer alan  $\gamma_{GS}$  gaz-sıvı arasındaki,  $\gamma_{LS}$  sıvı-katı arasındaki ve  $\gamma_{GL}$  gaz-sıvı arasındaki ara yüzey gerilimlerini ifade etmektedir.

Katı yüzeyler yüksek veya düşük enerjili olarak karakterize edilirler. Su yüzeyde düzgün bir şekilde dağılıyor ve ince film oluşturuyorsa yüzey yüksek enerjilidir. Sıvı katı yüzeyde tamamen yayılıyorsa temas açısı sıfır olur ve yüzey tamamen ıslanır. Bu durumda numune hidrofilik yapıdadır. Düşük enerjili yüzey üzerine su damlacık formunda ayrı ayrı yerleşir. Su damlacıkları ile yüzey arasındaki açı ( $> 90^\circ$ )’tür ve yüzeyin hidrofobik olduğu söylenir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Sıvıların ıslatma yetenekleri ve temas açısı arasındaki ilişki (Özdemir G., 2017)

Sentezlenen polimer karışımlarının su temas açısı değerleri, oda sıcaklığında Attension Theta Lite temas açısı ölçüm cihazı ile ölçülmüştür (Şekil 3.12). Polimer karışımlarının yüzeyine 5  $\mu$ l miktarında deiyonize su damlatılarak 3 farklı noktadan ölçüm alınmıştır. Temas açısı değerleri 3 ölçümün ortalaması olarak rapor edilmiştir.



Şekil 3.12. Attension Theta Lite temas açısı cihazı



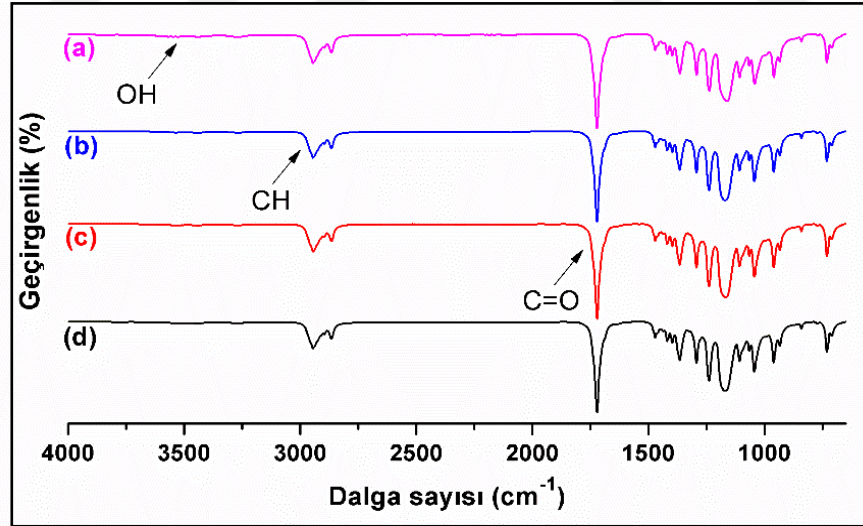


## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Sentezlenen Lineer PCL (LP) Polimerlerine Ait Sonuçlar

#### 4.1.1. Alkin Fonksiyonlu Lineer PCL (LP) Polimerlerinin Sentezi

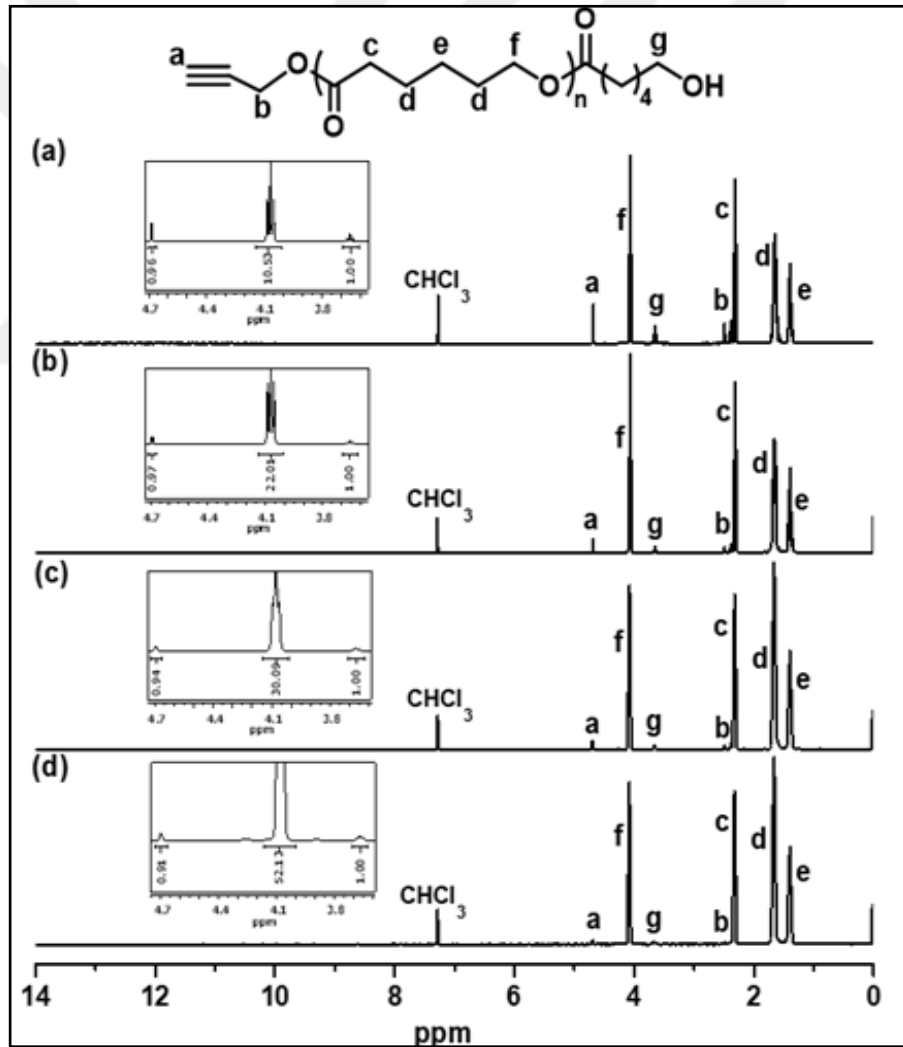
Bölüm 3.2.2.'de ayrıntılı sentezi anlatılan alkin fonksiyonlu LP10, LP20, LP30 ve LP50 polimerlerinin karakterizasyonu FTIR ve  $^1\text{H}$  NMR spektroskopisi ile incelenmiştir. Farklı zincir uzunluklarına sahip LP polimerlerine ait FTIR spektrumu incelendiğinde  $3500\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen pikler O-H gerilme frekansına karşılık gelmektedir (Şekil 4.1). Alkin fonksiyonlu LP polimerlerinin uç gruplarında yer alan karbonlara ait  $\text{C}\equiv\text{C-H}$  ve  $\text{C}\equiv\text{C}$  bağları sırasıyla  $3300$  ve  $2100\text{ cm}^{-1}$ 'de pik vermiştir. Görülen bu piklerin şiddeti artan zincir uzunlukları ile belirginleşen  $2952$  ve  $2868\text{ cm}^{-1}$ 'deki C-H piklerinin yanında küçük kalmıştır.  $1721\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen şiddetli pik C=O gerilme frekansından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.1. Alkin fonksiyonlu LP polimerinin FTIR spektrumu a) LP10, b) LP20, c) LP30 ve d) LP50

Alkin fonksiyonlu LP10, LP20, LP30 ve LP50 polimerlerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu Şekil 4.2'de verilmiştir. Alkin fonksiyonunda yer alan protonlara ( $\text{H}_a$ ,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ) ve ( $\text{H}_b$ ,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ) ait  $4,67$  ve  $2,52\text{ ppm}$ 'de yer alan pikler, LP polimerlerinin artan zincir uzunluğunun etkisi ile grafikteki (a)'dan (d)'ye şiddetini kaybetmiştir. Aynı şekilde

LP polimer zincirlerinin diğer uç kısmında bulunan OH fonksiyonel grubuna bitişik protona ait ( $H_g$ ,  $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ ) 3,65 ppm'deki pikte büyüyen polimer zincirinin piklerinin yanında düşük sinyal vermiştir. LP polimerlerinin tekrar eden ana zinciri üzerindeki protonlar O- ve  $-C=O$  gruplarına olan konumlarına göre  $H_c$  ( $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ ),  $H_d$  ( $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ ),  $H_e$  ( $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ ) ve  $H_f$  ( $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ ) olarak işaretlenmiştir. İşaretlenen protonlara ait pikler sırası ile 3,34-2,28 ppm ( $H_c$ ), 1,65-1,56 ppm ( $H_d$ ), 1,41-1,37 ppm ( $H_e$ ) ve 4,00 ppm'de ( $H_f$ ) görülmüştür. Ana zincir üzerinde yer alan protonlara ait piklerin genişlikleri ve şiddetleri tekrar değerine ( $n$ ) bağlı olarak artmıştır.



Şekil 4.2. Alkin fonksiyonlu a) LP10, b) LP20, c) LP30 ve d) LP50 polimerlerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

Tablo 4.1. Linear PCL (LP) polimerlerine ait molekül ağırlığı değerleri

Malzemeler	[M]/[I]	$M_{n, \text{teorik}}^b$ (g/mol)	$M_{n, \text{NMR}}^c$ (g/mol)	$M_{n, \text{GPC}}^d$ (g/mol)	$M_w/M_n^d$
LP10	10	1100	1600	900	1,19
LP20	20	2100	2600	2100	1,23
LP30	30	3350	3700	3100	1,34
LP50	50	5600	6150	5350	1,28

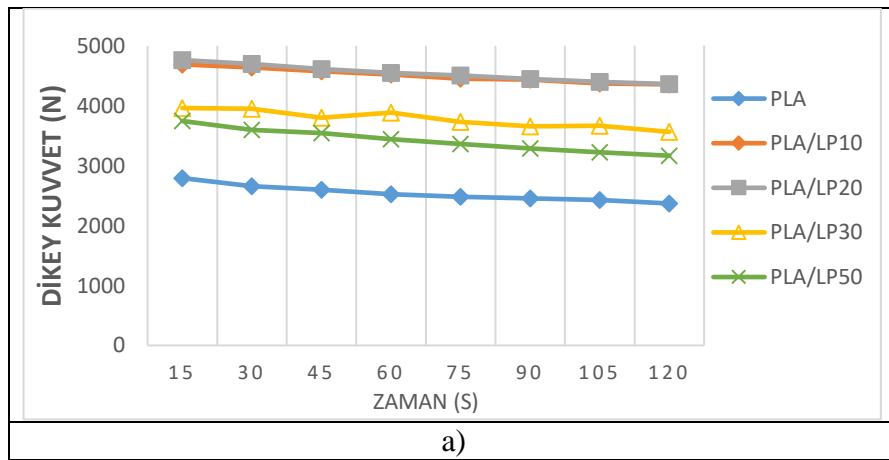
[M]:  $\epsilon$ -kaprolakton, [I]: başlatıcı,  $M_{n, \text{teorik}}^b$ : teorik sayıca ağırlık ortalaması,  $M_{n, \text{NMR}}^c$ : NMR sonucu sayıca ağırlık ortalaması,  $M_{n, \text{GPC}}^d$ : GPC sonucu sayıca ağırlık ortalaması,  $M_w/M_n^d$ : ağırlıkça molekül ağırlığının sayıca molekül ağırlığına oranı.

## 4.2. PLA/LP ve PLA/PDI/LP Karışımlarına Ait Sonuçlar

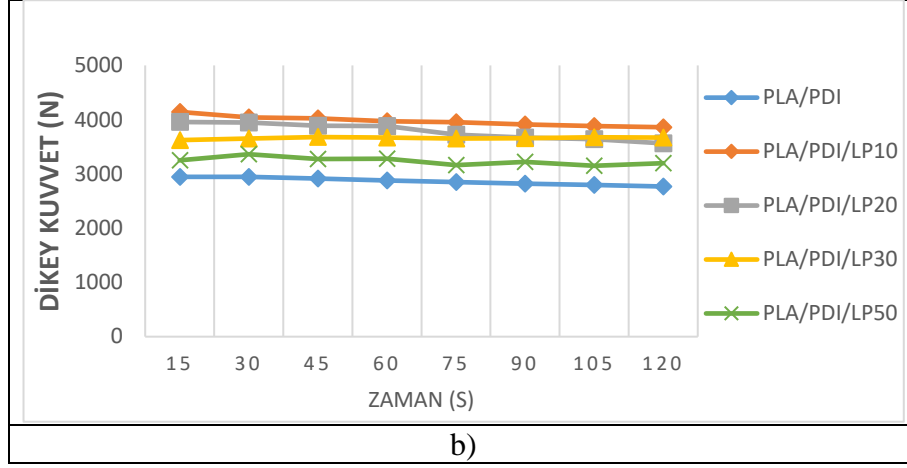
### 4.2.1. 95/5 oranındaki PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarına ait sonuçlar

#### 4.2.1.1. Dikey kuvvet ölçümleri

Ekstrüderde harmanlama işlemi sırasında kaydedilen dikey kuvvet (N) değerleri karışımların eriyik viskozitesini karşılaştırmak için kullanılmaktadır (Kodal ve diğ., 2014; Turan ve diğ., 2011). PLA/LP karışımları laboratuvar tipi bir ekstrüderde toplam 11 g olacak şekilde 95/5 oranında hazırlanmıştır. Dikey ekstrüder içerisinde gerçekleştirilen karıştırma işlemi 2 dakikada sabit tutulurken her 15 sn'de bir dikey kuvvet verileri kaydedilmiştir. Bu verilere dayanarak Şekil 4.3'deki grafikler çizilmiştir.



Şekil 4.3. 95/5 orandaki (a) PLA, PLA/LP (b) PLA/PDI, PLA/PDI/LP karışımlarının dikey kuvvet grafiği

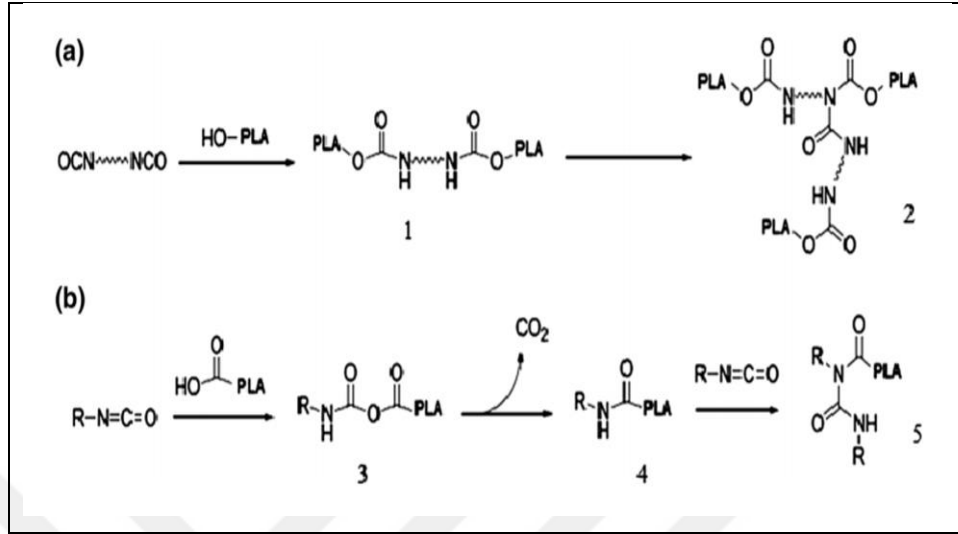


Şekil 4.3. (Devam) 95/5 orandaki (a) PLA, PLA/LP (b) PLA/PDI, PLA/PDI/LP karışımlarının dikey kuvvet grafiği

Saf PLA'nın eriyik viskozitesi 95/5 karışımındaki örneklerden düşük değerdedir. Lineer polimerlerin eklenmesinin elde edilen karışımların dikey kuvvet değerlerini artırıcı etkisi olduğu görülmektedir. PLA/LP10 ve PLA/LP20 karışımları grafikte çakışık eğriler vererek maksimum viskozite değerini göstermiştir. Artan zincir uzunlukları ile bu değer bir miktar azalma gösterse de saf PLA'dan yüksek sonuçlar vermiştir. Şekil 4.3b'de yer alan grafik incelendiğinde PDI eklenmesi ile viskozite değerlerinin bir miktar azalarak saf PLA'ya yaklaştığı görülmüştür. PLA/LP10 PDI'sız karışımlarda olduğu gibi yine maksimum viskozite değerine sahiptir. Diğer karışımlar arasındaki skala daralarak birbirlerine yakın sonuçlar verdiği görülmüştür.

Polimer karışımlarında uyumlaştırıcı ajan olarak kullanılan diizosiyanat yapıları, birçok kondenzasyon polimerizasyonunda yüksek molekül ağırlıklı polimer sentezinde zincir uzatıcı görevi görmüştür. Literatürdeki birçok çalışmada da HDI ve MDI yapıları PLA sentezlerinde zincir uzatıcı olarak kullanılmıştır (Zhong ve ark, 1999). Meng ve ark (2012) ise PLA/kil nanokompozitlerinin eriyik karıştırılmaları sırasında PLA'nın özelliklerinde kayıp olmaması adına zincir uzatıcı kullanmışlardır. Bu çalışmada ise bir diizosiyanat olan PDI, PLA/LP karışımlarının uyumluluklarını artırmak için kullanılmıştır. Aromatik yapılu PDI hidroksil gruplar ile kolayca reaksiyona girebilen reaktif bir yapıya sahiptir (Zeng, 2015). Tuna ve Özkoç (2016) bir çalışmalarında zincir uzatıcı olarak kullanılan diizosiyanatların PLA'nın özellikleri üzerinde etkilerini incelerken Şekil 4.4'te yer alan PLA/PDI karışımlarının zincir uzatma mekanizmalarını özetlemişlerdir. PDI, PLA'nın karboksil ve hidroksil uç gruplarıyla reaksiyona girdiği görülmektedir. PLA/PDI/LP karışımlarında da

gerçekleşen zincir uzatma reaksiyonları sonucu PLA-ko-LP blok kopolimerleri meydana gelir.



Şekil 4.4. PLA ve PDI'nin (a) -OH uç grupları ile (b) -COOH uç grupları ile zincir uzatma mekanizması

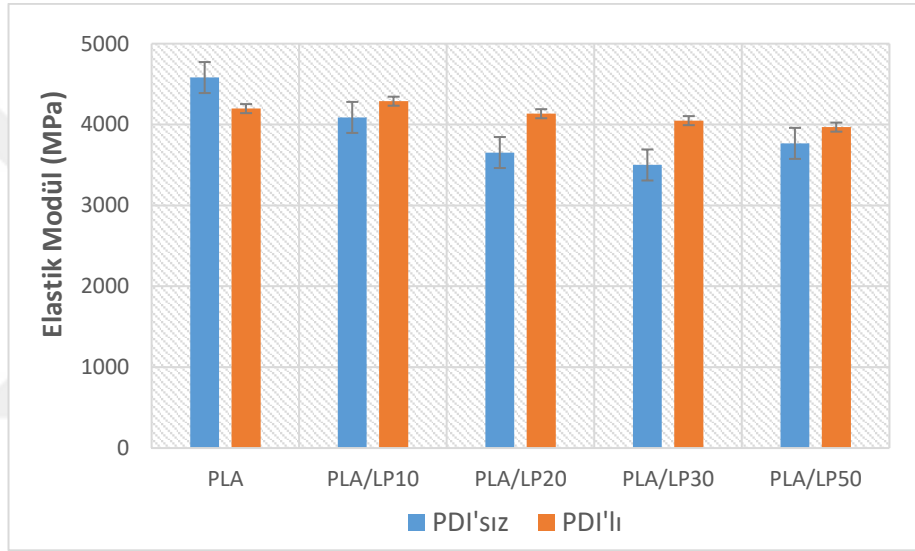
#### 4.2.1.2. Mekanik özellikler

Mekanik özellikler çekme, darbe ve sertlik testleri ile belirlenmiştir. Tablo 4.2'de, çekme testinden elde edilen gerilme-gerinim eğrilerinden çıkarılan elastik modül, kopmada uzama ve akma dayanımı değerleriyle karışımların mekanik özellikleri özetlenmiştir.

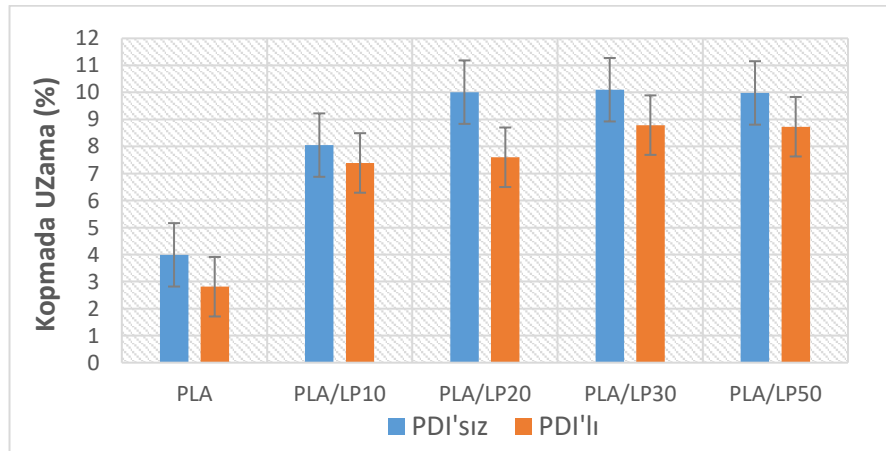
Tablo 4.2. 95/5 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının çekme testi verileri

	Elastik Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Akma Dayanımı (MPa)
<b>PLA</b>	4581	3,99	50,7
<b>PLA/LP10</b>	4088	8,05	66,4
<b>PLA/LP20</b>	3654	10,01	70,9
<b>PLA/LP30</b>	3500	10,10	68,9
<b>PLA/LP50</b>	3767	9,98	69,7
<b>PLA/PDI</b>	4197	2,81	51,7
<b>PLA/PDI/LP10</b>	4289	7,39	70,5
<b>PLA/PDI/LP20</b>	4134	7,60	70,4
<b>PLA/PDI/LP30</b>	4048	8,79	70,3
<b>PLA/PDI/LP50</b>	3968	8,73	68,3

95/5 orandaki PLA/LP karışımlarına ait elastik modül değerlerine Şekil 4.5'te yer verilmiştir. Saf PLA yüksek elastik modülü, düşük kopmada uzama ve akma dayanımı ile “gevrek” bir malzeme olarak tanımlanmaktadır. Grafik incelendiğinde tüm PLA/LP karışımlarının saf PLA'dan düşük değerler verdiği görülmüştür. Karışımlarda zincir uzunluğunun artması ile, elastik modül değerinin düştüğü saptanmıştır. En düşük elastik modül değeri PLA/LP30 karışımında görülmüştür. Karışımlara eklenen PDI, elastik modül değeri üzerinde bir miktar artışa sebep olmuştur. PDI'lı tüm karışımlar birbirine yakın değerler vermiş ve zincir uzunluklarının önemli bir etki göstermediği tespit edilmiştir.



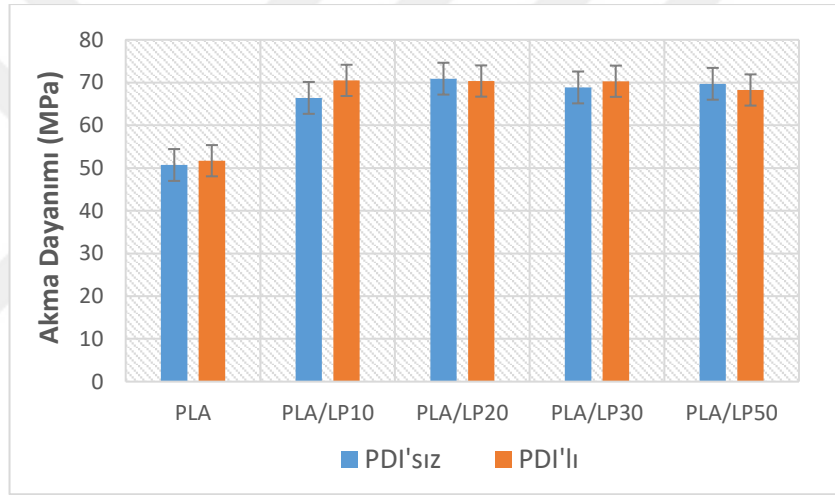
Şekil 4.5. 95/5 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının elastik modül grafiği



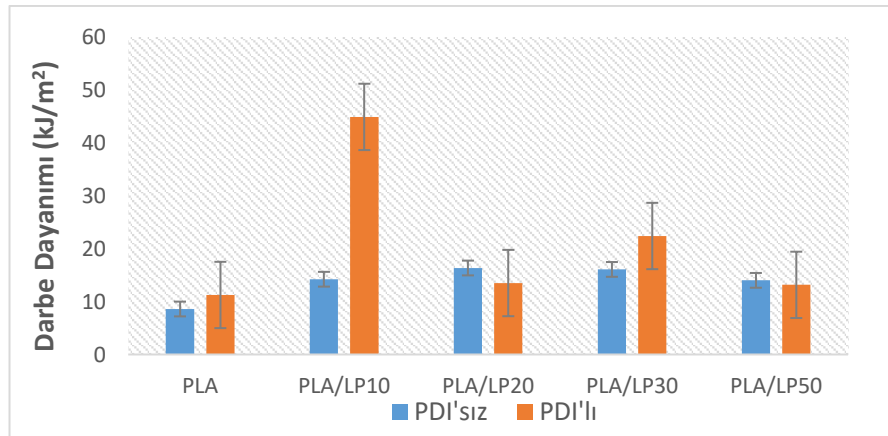
Şekil 4.6. 95/5 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının kopmada uzama grafiği

PLA/LP karışımlarına ait kopmada uzama değerleri Şekil 4.6'da yer alan grafikte gösterilmektedir. Zincir uzunluklarındaki artış kopmada uzama değerini artırıcı etki gösterirken, PDI tüm karışımlar için değer düşmesine sebep olmuştur. Tüm PLA/LP karışımları saf PLA'dan yüksek kopmada uzama göstermiştir. Zincir uzunluğunun artması ile kopmada uzama değerinin artması esnek yapıdaki PCL'den kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.7'de yer alan akma dayanımı değerleri incelendiğinde tüm PLA/LP karışımlarının saf PLA'dan yüksek değerler verdiği görülmektedir. Zincir uzunluklarının ve PDI eklenmesinin akma dayanımı üzerinde büyük bir etkisi olmadığı görülmüştür.



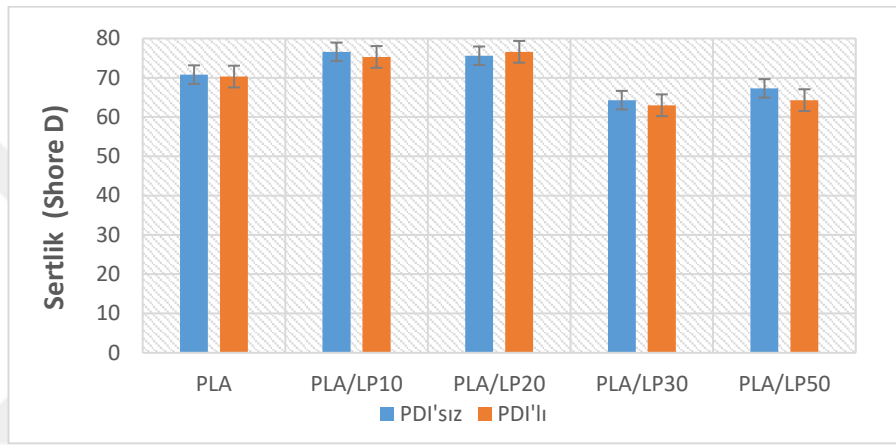
Şekil 4.7. 95/5 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının akma dayanımı grafiği



Şekil 4.8. 95/5 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının darbe dayanımı grafiği

PLA/LP karışımlarına ait darbe testi verilerine Şekil 4.8’de yer verilmiştir. PLA/LP10 diğer karışımlara oranla çok yüksek darbe dayanımı gösterirken, PLA/LP20 ve PLA/LP50 karışımları saf PLA’ya yakın değerler göstermiştir. PLA/LP30’a ait darbe dayanımı değerinin saf PLA’nın yaklaşık 2 katı olduğu görülmüştür.

Şekil 4.9’da yer alan sertlik testi dataları incelendiğinde PLA içerisine eklenen LP10 ve LP20 polimerlerinin sertliği artırıcı etki gösterdiği, LP30 ve LP50 polimerlerinin ise saf PLA’dan daha düşük değerler verdiği görülmektedir. Yapı içerisine eklenen PDI, sertlik değerleri üzerinde önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır.



Şekil 4.9. 95/5 orandaki PDI’sız ve PDI’lı PLA, PLA/LP karışımlarının sertlik grafiği

#### 4.2.1.3. Termal özellikler

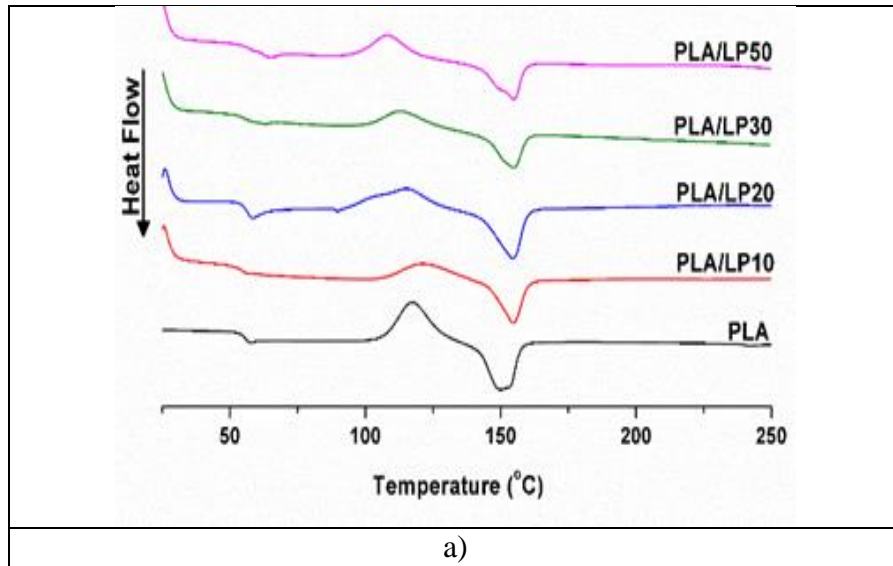
Karışımlara ait DSC analiz verileri Tablo 4.3 ve Şekil 4.10’da raporlanmıştır. Saf PLA, 149,8 °C civarında bir erime sıcaklığı, 55,4 °C civarında bir  $T_g$  ve 117,4 °C’lik bir  $T_c$  ile karakterize edilir (Martin ve diğ., 2001; Cheng ve diğ., 2009). Karışımlar içinde artan zincir uzunlukları,  $T_g$  ve  $T_m$  değerleri üzerinde değişimlere sebep olmuştur. Görüldüğü gibi yapıya eklenen LP,  $T_g$  ve  $T_m$  üzerinde değerleri yükselten bir etki göstermiştir.  $T_g$  değerleri arasında en yüksek sıcaklık PLA/LP50 karışımında görülmüştür. PDI eklenmesi ile karışımların sahip olduğu  $T_g$  ve  $T_m$  değerlerinin birkaç derece düştüğü görülmektedir. Bu durum PDI’nın yapı içerisine nüfuz etmesi ve zincirler arasındaki dolaşıklığı azaltarak serbest hacim üzerinde artırıcı etki göstermesi ile açıklanabilir. Karışımların sahip olduğu kristalinite değerleri incelendiğinde amorf yapıya sahip PLA içerisine eklenen LP’nin, zincirlerin düzenli istiflenmesi üzerinde etki gösterdiği görülmüştür. Artan zincir uzunlukları ise kristalinite üzerinde önemli



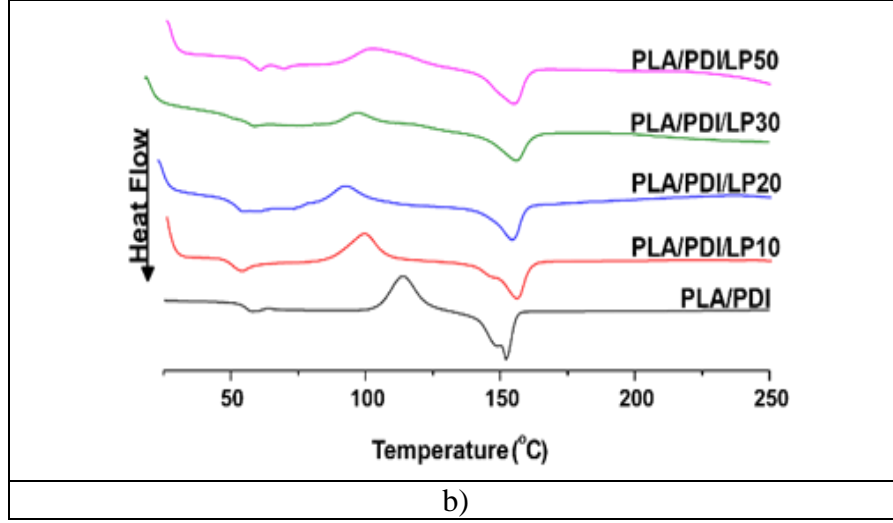
bir değişikliğe sebep olmamıştır. PDI eklenmesi ile saf PLA içerisinde kristalin bölgelerin oluştuğu saptanmıştır. Karışımların sahip olduğu kristalinite değerlerinde ise önemli bir düşüş görülmüştür.

Tablo 4.3. 95/5 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının ait DSC analiz verileri

	$T_g$	$T_c$	$T_m$	$\Delta H_c$	$\Delta H_m$	$X_c$
	(°C)	(°C)	(°C)	(J/g)	(J/g)	(%)
<b>PLA</b>	55,4	117,4	149,8	28,7	28,5	0,2
<b>PLA/LP10</b>	54,2	114,3	154,7	20,9	27,51	7,5
<b>PLA/LP20</b>	56,2	114,9	154,6	20,8	27,3	7,3
<b>PLA/LP30</b>	57,5	112,9	154,9	20,7	27,2	7,3
<b>PLA/LP50</b>	57,9	112,9	154,8	20,7	27,1	7,2
<b>PLA/PDI</b>	54,8	113,7	152,1	31,8	33,5	1,6
<b>PLA/PDI/LP10</b>	53,7	98,4	155,2	18,61	24,88	7,2
<b>PLA/PDI/LP20</b>	53,8	98,2	153,5	18,5	24,6	7,0
<b>PLA/PDI/LP30</b>	55,5	98,6	155,3	18,3	23,2	5,6
<b>PLA/PDI/LP50</b>	57,8	100,9	154,1	17,9	22,1	4,8



Şekil 4.10. 95/5 oranında hazırlanan (a) PLA/LP ve (b) PLA/PDI/LP karışımlarına ait DSC eğrileri

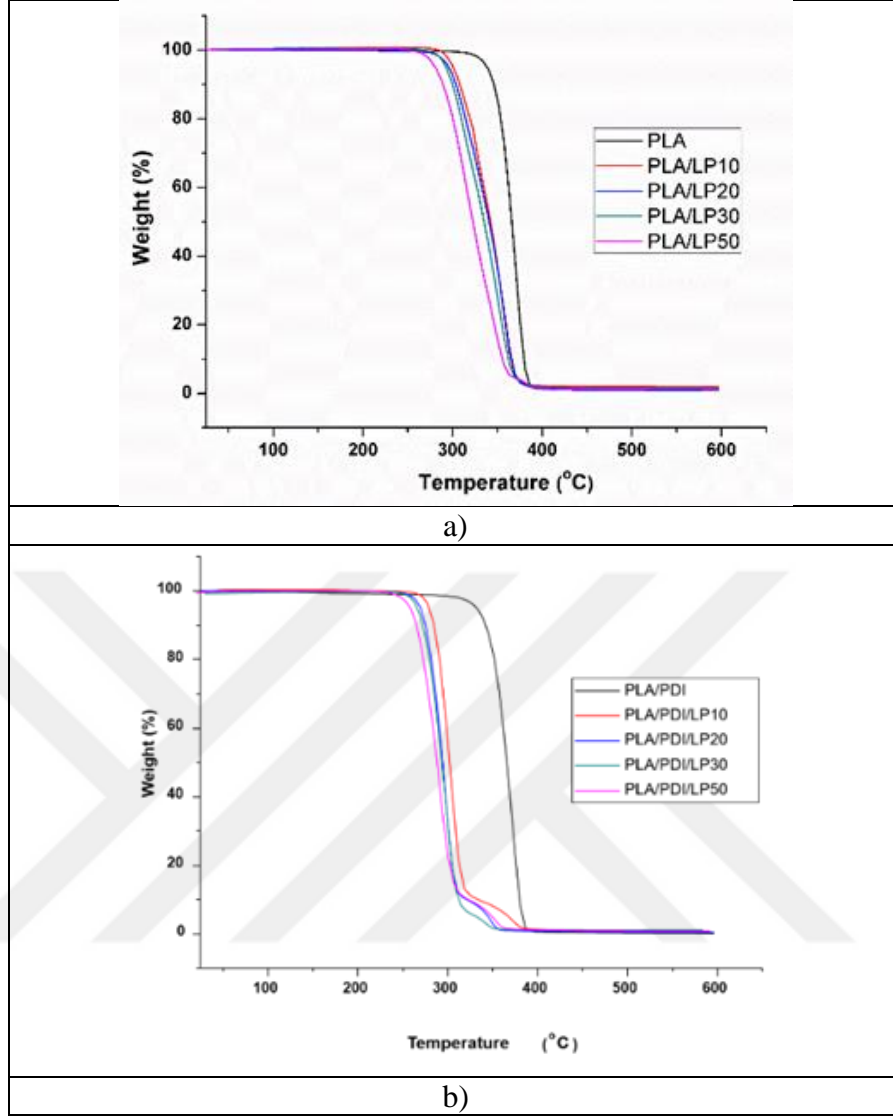


Şekil 4.10. (Devam) 95/5 oranında hazırlanan (a) PLA/LP ve (b) PLA/PDI/LP karışımlarına ait DSC eğrileri

Tablo 4.4 ve Şekil 4.11’de yer alan TGA verileri incelendiğinde yapı içerisindeki LP varlığının bozunmanın başladığı sıcaklık üzerinde önemli bir düşüşe sebep olduğu söylenebilir. Aynı etki tüm bozunmanın gerçekleştiği  $T_{bitiş}$  değeri içinde geçerlidir. LP düşük erime sıcaklığına sahip bir polimer olduğu için PLA’ya oranla daha düşük sıcaklıklarda zincir yapısında bozunmalar gerçekleşmesi beklenen bir durumdur. LP yapısında kaynaklanan bu etki artan zincir uzunlukları ile daha düşük sıcaklıklarda zincir  $T_{başlangıç}$  ve  $T_{bitiş}$  değerlerinin görülmesine sebep olmuştur. Kül miktarları incelendiğinde tüm karışımlar için benzer miktarların kaldığı görülmektedir.

Tablo 4.4 95/5 orandaki PDI’sız ve PDI’lı PLA, PLA/LP karışımlarının ait TGA analiz verileri

	$T_{başlangıç}$ (°C)	$T_5$ (°C)	$T_{10}$ (°C)	$T_{90}$ (°C)	$T_{bitiş}$ (°C)	Kül miktarı (%)
<b>PLA</b>	351,0	350,8	345,8	379,7	381,1	0,9
<b>PLA/LP10</b>	317,5	293,3	340,5	363,9	368,0	1,9
<b>PLA/LP20</b>	315,6	295,3	304,2	365,6	370,5	1,6
<b>PLA/LP30</b>	305,5	293,7	334,8	361,3	366,5	1,5
<b>PLA/LP50</b>	287,6	281,1	322,5	353,5	355,8	1,3
<b>PLA/PDI</b>	350,1	348,6	342,3	386,0	382,5	0,1
<b>PLA/PDI/LP10</b>	292,3	288,6	313,1	332,5	317,5	1,5
<b>PLA/PDI/LP20</b>	289,6	283,2	304,5	332,1	315,7	1,3
<b>PLA/PDI/LP30</b>	288,4	281,6	307,6	328,3	314,4	1,5
<b>PLA/PDI/LP50</b>	278,0	268,3	306,9	328,8	312,1	1,5



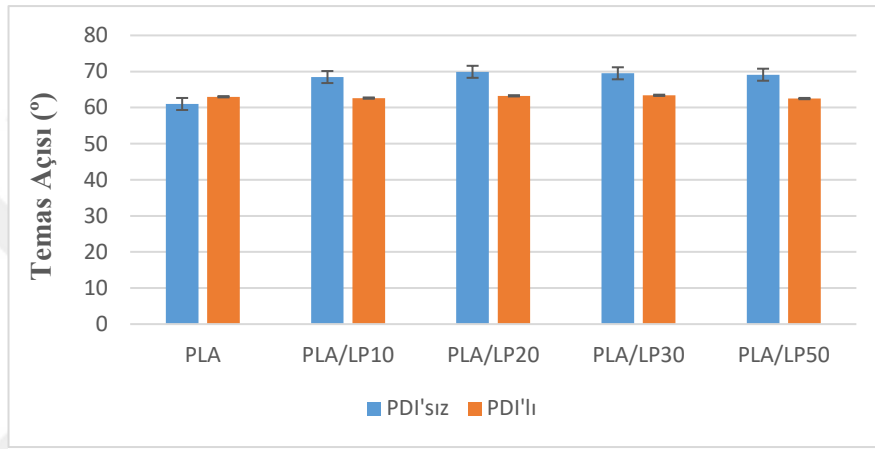
Şekil 4.11. 95/5 oranında hazırlanan (a) PLA/LP ve (b) PLA/PDI/LP karışımlarına ait TGA eğrileri

#### 4.2.1.4. Yüzey özellikleri

Polimer karışımlarının yüzey özelliklerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen temas açısı ölçüm sonuçları Tablo 4.5 ve Şekil 4.12’de rapor edilmiştir. Saf PLA 61° temas açısı değeri ile hidrofilik karakterde bir polimerdir (Turalija ve diğ., 2016). PCL ise yaklaşık 96°’lik bir temas açısı değerine sahip hidrofobik bir yapıdadır (Wang, 2016). Grafik incelendiğinde tüm temas açısı değerlerinin 90° altında olduğu görülmektedir. PLA/LP karışımlarına ait değerler saf PLA’ya oranla daha yüksek açılar vermiş olsa da hidrofilik özelliğini korumuştur. En yüksek temas açısı değerini PLA/LP20 karışımı göstermiştir. Karışımlara eklenen PDI’ın, temas açılarında düşüşe sebep olduğu görülmüştür.

Tablo 4.5. 95/5 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarına ait temas açısı verileri

	PDI'sız	PDI'lı
PLA	61,0	63,0
PLA/LP10	68,5	62,6
PLA/LP20	69,9	63,3
PLA/LP30	69,5	63,4
PLA/LP50	69,1	62,5



Şekil 4.12. 95/5 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarına ait temas açısı grafiği

#### 4.2.1.5. SEM analizi

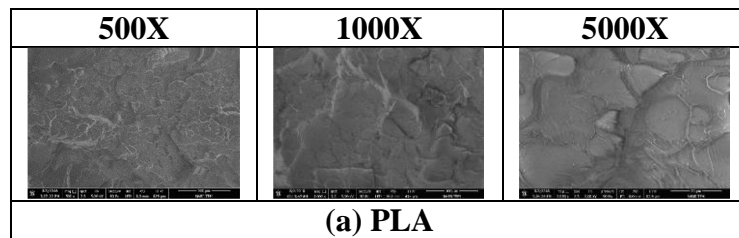
Taramalı elektron mikroskobu (SEM), polimer karışımlarının faz morfolojisinin aydınlatılmasında kullanılan en yaygın yöntemdir. SEM analizi için numune hazırlamak kolaydır ve morfoloji yüksek çözünürlük altında gözlemlenir. Numunelere ait morfolojiler, yüzeye gönderilen yoğun yüksek enerjili elektronların yayılan ikincil elektronlarının toplanması ile elde edilir. Bu ikincil elektron görüntüsü (SEI), numune yüzeyinin topografyası hakkında bilgi verir. SEI-SEM için numune hazırlamanın yaygın ve kolay yolu, karışım içerisindeki düşük  $T_g$  değerine sahip polimerin  $T_g$  değerinin üzerinde numunenin kırılmasıdır. Düşük  $T_g$  değerine sahip bileşenin dağılmış fazı oluşturması durumunda düşük  $T_g$ 'li polimerlere ait parçacıklar kırılmış yüzeylerden birinde bozulmadan kalır. Fazlar arasında yapışma hatası meydana geldiğinde, SEI-SEM<sub>1</sub> höyükler veya delikler gözlemlenir. Diğer bir prosedür, numunenin düşük  $T_g$  bileşenin  $T_g$  değerinin üzerinde kırarak düz bir yüzey

yapmaktır. Elde edilen düz yüzeyde delikler oluşturmak için SEI-SEM<sub>2</sub> numuneleri seçici oksidasyon veya çözücü ile aşınma yapılır.

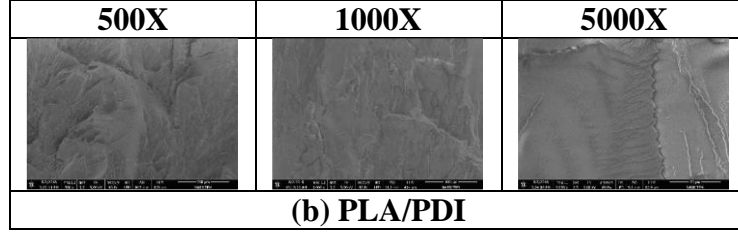
İki bileşen arasında elementlerin atom numaralarında büyük farklılıklar varsa düz bir yüzeyden geri saçılmış elektronların toplanmasıyla elde edilen kompozisyon görüntüleri (CI), aşınma olmadan net bir faz kontrastı verebilir. Atom numaralarındaki fark, bir ağır metal bileşiği kullanılarak fazlardan birinin seçici boyanmasıyla arttırılabilir (Graciela ve diğ., 1992).

Bu çalışmada hazırlanan PLA/LP karışımlarında LP polimerleri PLA matrisi içerisinde dağılmış fazı oluşturur. PLA/LP karışımlarının faz morfolojilerinin ve kırılma özelliklerinin incelenmesi için SEM analizi yapılmıştır. SEM numunelerinde İzod darbe testi sonucu elde edilen kırılmış yüzeyler kullanılmıştır. Analiz sırasında 3 farklı büyütme oranında görseller alınmış ve yorumlanmıştır.

Yüksek molekül ağırlıklarında polimer zincirlerinin dolaşıklık oranı artacağından yapının kırılma özelliklerinde artış beklenir (Brown, 1991). Zincir dolaşıklıklarının azaltılması ile artan serbest hacim, polimer zincir hareketliliğini artırarak polimer yapılarının kırılma özellikleri üzerinde değişime sebep olacaktır. Polimerlerin kırılma davranışlarının bir diğer sebebi de sahip oldukları  $T_g$  değeridir. Bilindiği gibi  $T_g$  sıcaklığının altında polimer zincirlerinde hareket sıfır kabul edilir ve yapı camsı kırılma özellik gösterir. Zincir dolaşıklıkları ve yüksek  $T_g$  değeri saf PLA'nın kırılma özellikleri üzerinde büyük etkiye sahiptir. Şekil 4.13a'da yer alan saf PLA'ya ait SEM görsellerinde görüldüğü gibi yüzeyde büyük çatlaklar ve düz platolar oluşmuştur. Yüzey özelliklerine bakılarak çatlak yayılımının çok hızlı gerçekleştiği söylenebilir (Qin ve diğ., 2014; Doğan, 2014). PDI eklenmesi yüzeyin çok daha pürüzlü ve sünek olmasına sebep olmuştur (Şekil 4.13b)

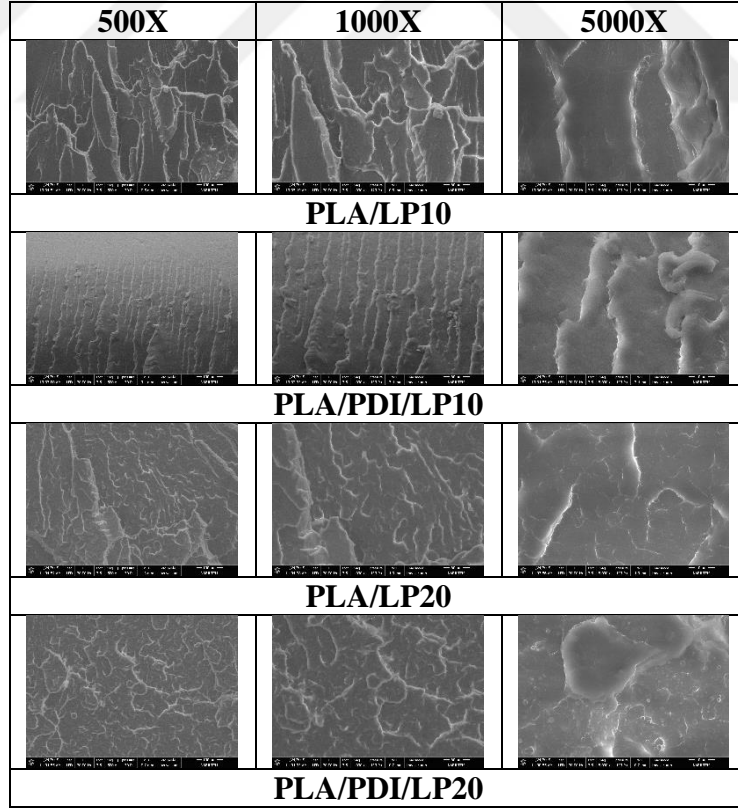


Şekil 4.13. Saf PLA ve PLA/PDI karışımına ait SEM görüntüleri

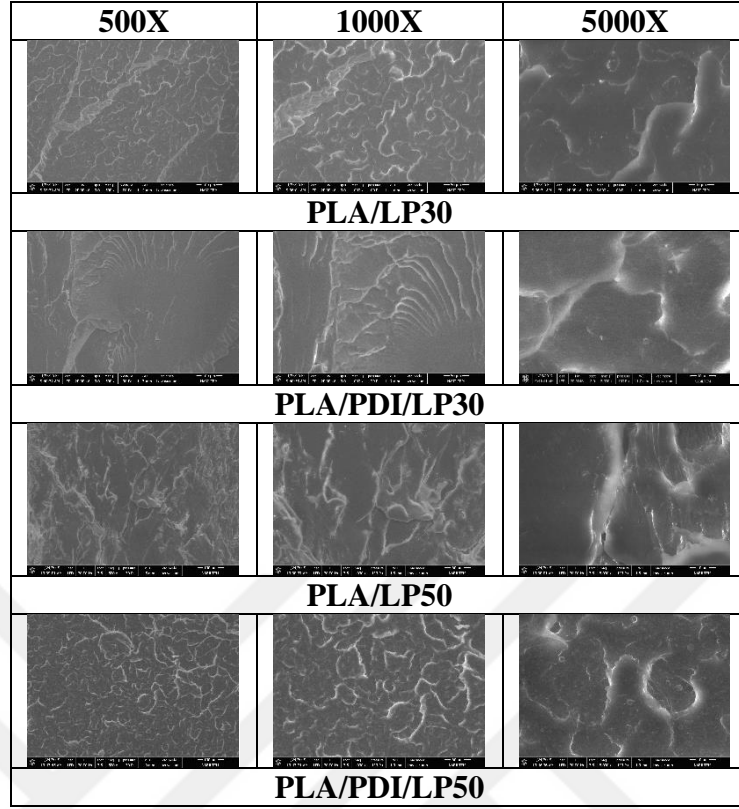


Şekil 4.13. (Devam) Saf PLA ve PLA/PDI karışımına ait SEM görüntüleri

95/5 orandaki PLA/LP karışımlarına ait SEM görselleri Şekil 4.14'te verilmiştir. Görseller incelendiğinde ilk göze çarpan PLA ve LP polimerleri arasındaki faz ayrımıdır. Çözünürlük parametreleri birbirine yakın olsa da bu iki polimerin karışmaz özellikte olduğu literatürde verilmiştir. LP polimerlerin eklenmesi ile kırılma davranışının daha küçük çatlaklar oluşturarak tüm yönlere dağılacak şekilde değiştiği görülmektedir. Yüzeyde oluşan çatlakların LP polimerlerinin molekül ağırlıklarının artması ile dağıldığı görülmektedir. PLA/LP karışımlarına uyumlaştırıcı olarak eklenen PDI'nın PLA ve PCL arasındaki uyumsuzluğun iyileştirdiği görülmektedir.



Şekil 4.14. 95/5 oranda hazırlanan PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarına ait SEM görüntüleri



Şekil 4.14. (Devam) 95/5 oranda hazırlanan PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarına ait SEM görüntüleri

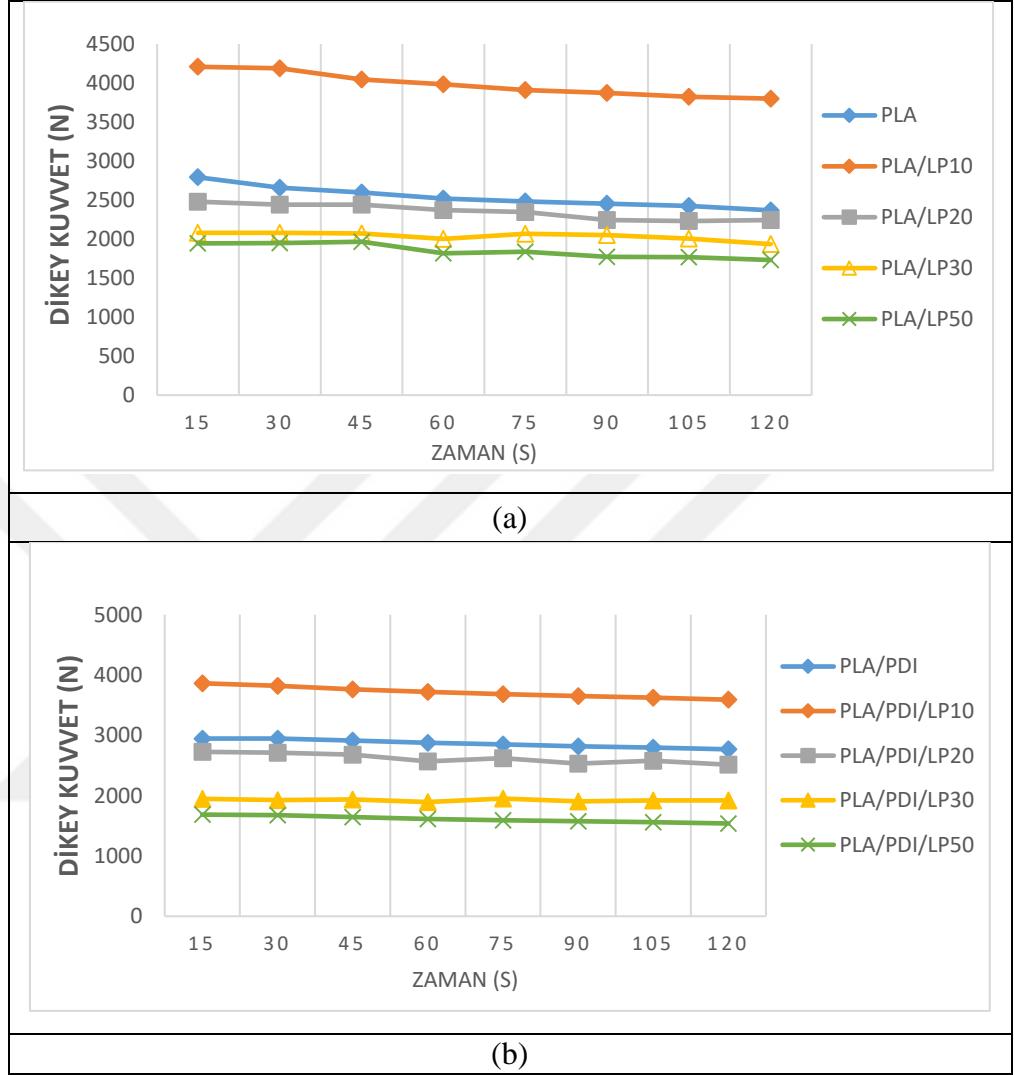
#### 4.2.2. 90/10 oranındaki PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarına ait sonuçlar

##### 4.2.2.1. Dikey kuvvet ölçümleri

PLA/LP karışımları laboratuvar tipi bir ekstrüderde toplam 11 g olacak şekilde hesaplamaları yapılarak 90/10 oranda hazırlanmıştır. Dikey ekstrüder içerisinde gerçekleştirilen karıştırma işlemi 3 dakikada sabit tutulurken her 15 sn'de bir dikey kuvvet verileri kaydedilmiştir. Bu verilere dayanarak Şekil 4.15'teki grafikler çizilmiştir.

PDI'sız karışımlara ait dikey kuvvet verileri Şekil 4.15a'daki grafikte verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde PLA/LP10 karışımında dikey kuvvet verilerinin çok yüksek olduğu göze çarpmaktadır. Karışımların artan zincir uzunlukları, saf PLA'dan daha düşük viskozite değerlerine sahip olmalarına sebep olmuştur. PDI eklenmesi ile viskozite özellikleri sıralamasında önemli bir değişiklik olmamıştır (Şekil 4.15b). En yüksek viskozite değeri PLA/LP10 karışımında görülürken, en düşük değer ise en yüksek zincir uzunluğuna sahip PLA/LP50 karışımında görülmüştür. PDI'lı ve

PDI'sız PLA/LP20, viskozite özellikleri olarak saf PLA'ya en yakın sonuçları veren karışım olmuştur.



Şekil 4.15. 90/10 orandaki (a) PLA, PLA/LP ve (b) PLA/PDI, PLA/PDI/LP karışımlarının dikey kuvvet grafiği

#### 4.2.2.2. Mekanik özellikler

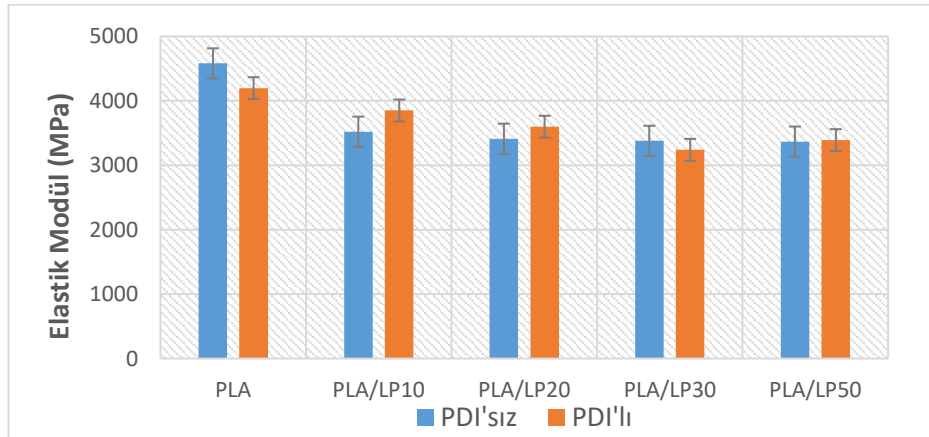
Mekanik özellikler çekme, darbe ve sertlik testleri ile belirlenmiştir. Tablo 4.6'da, çekme testinden elde edilen gerilme-gerinim eğrilerinden çıkarılan elastik modül, kopmada uzama ve akma dayanımı değerleriyle 90/10 oranındaki karışımların mekanik özellikleri özetlenmiştir.



Tablo 4.6. 90/10 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının çekme testi verileri

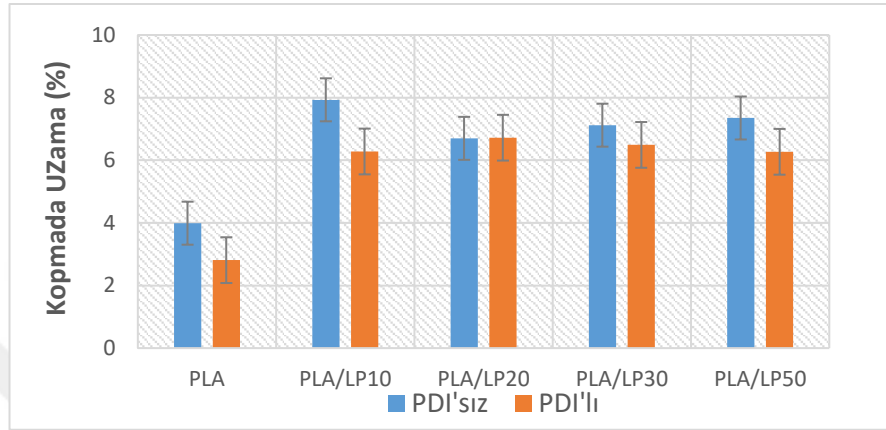
	Elastik Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Akma Dayanımı (MPa)
<b>PLA</b>	4581	3,99	50,7
<b>PLA/LP10</b>	3521	7,93	61,2
<b>PLA/LP20</b>	3412	6,70	64,6
<b>PLA/LP30</b>	3380	7,12	65,85
<b>PLA/LP50</b>	3367	7,35	64,6
<b>PLA/PDI</b>	4197	2,81	51,7
<b>PLA/PDI/LP10</b>	3850	6,28	65,4
<b>PLA/PDI/LP20</b>	3598	6,72	65,5
<b>PLA/PDI/LP30</b>	3239	6,49	64,2
<b>PLA/PDI/LP50</b>	3390	6,27	64,5

PLA/LP karışımlarına ait elastik modül değerleri Şekil 4.16'da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde LP varlığının elastik modül değerleri üzerinde düşüşe sebep olduğu görülmektedir. LP yapılarındaki zincir uzunlukları modül üzerinde önemli bir etki göstermemiştir. PDI'sız karışımlar için elastik modül değerlerinin birbirlerine yakın olduğu söylenebilir. PDI eklenmesi saf PLA'nın elastik modülü üzerinde azaltıcı etki göstermiştir. PDI'lı karışımlarda ise LP için zincir uzunluğu arttıkça elastik modül değerlerinin düştüğü görülmektedir. PDI'lı ve PDI'sız PLA/LP10 karışımları en yüksek elastik modül değerini vermiştir. En düşük elastik modül değeri ise PLA/LP30 ve LP50 karışımlarında görülmüştür.



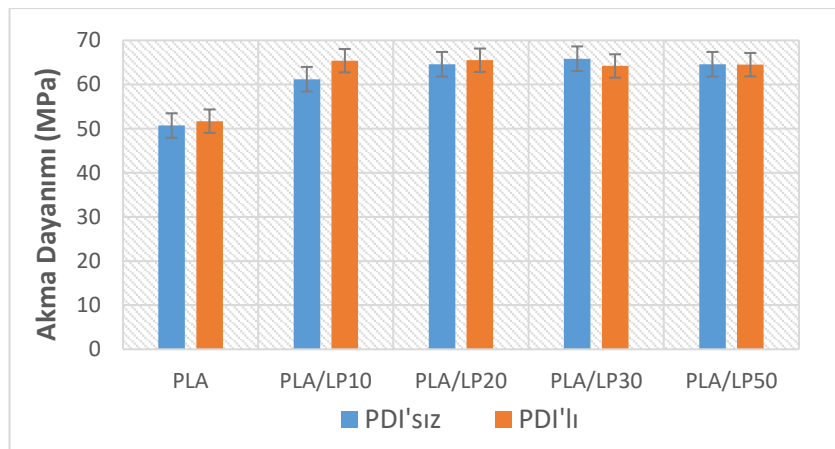
Şekil 4.16. 90/10 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının elastik modül grafiği

Düşük kopmada uzamaya sahip olan PLA polimerinin LP ile yapılan karışımlarında bu değer önemli ölçüde artmıştır (Şekil 4.17). Karışımlar arasında PLA/LP10 en yüksek kopmada uzama değeri vermiştir. PDI eklenmesi, PLA/LP20 karışımı hariç, tüm karışımlarda değer düşmesine sebep olmuştur. PLA/LP20 karışımında PDI eklenmesi kopmada uzama değerinde değişime sebep olmadığı görülmüştür.



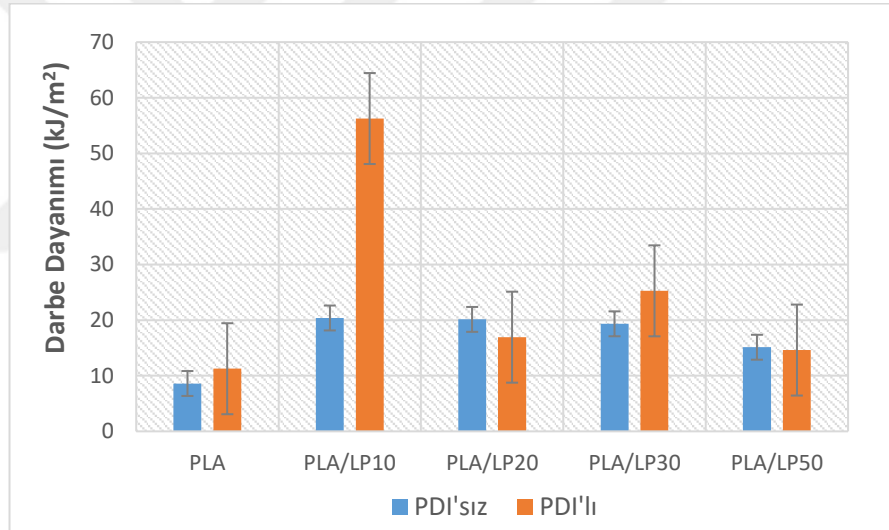
Şekil 4.17. 90/10 orandaki PDI'siz ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının kopmada uzama grafiği

PLA/LP karışımlarına ait akma dayanımı değerlerine Şekil 4.18'de yer verilmiştir. PLA/LP karışımları PLA'nın akma dayanımı özelliği üzerinde artırıcı bir etki göstermiştir. Karışımların saf PLA'dan yüksek değerler verdiği görülmektedir. PDI varlığının akma dayanımı üzerinde önemli bir değişikliğe sebep olmadığı görülmektedir. En yüksek akma dayanımı PLA/LP30'da görülürken, PLA/LP10 bu değer en düşük olduğu karışım olmuştur.



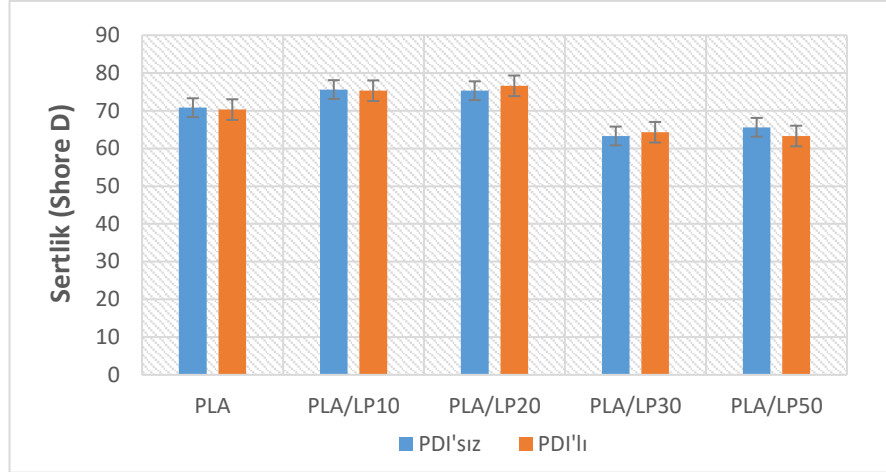
Şekil 4.18. 90/10 orandaki PDI'siz ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının akma dayanımı grafiği

Karışımların darbe dayanımı özellikleri incelendiğinde LP'lerin PLA'nın darbe dayanımı arttırdığı görülmektedir (Şekil 4.19). Zincir uzunlukları darbe dayanımı üzerinde önemli bir etki göstermezken, PDI eklenmesi ile bu durum değişmiştir. PDI eklenmesiyle PLA/LP20 karışımında darbe dayanımı bir miktar azalırken, PLA/LP50 karışımına ait değerlerde değişim görülmemiştir. Diğer karışımlarda ve saf PLA'da ise PDI eklenmesi darbe dayanımı özelliklerini iyileştirici etki göstererek PLA'nın daha tok bir yapı haline gelmesini sağlayıcı etki göstermiştir. PDI'lı ve PDI'sız karışımlar arasında en düşük darbe dayanımı PLA/LP50 karışımlarında görülürken, 95/5 orandaki PDI'lı karışımlarda olduğu gibi PLA/LP10 saf PLA'ya oranla oldukça yüksek bir değer vermiştir. PDI ilave edildiğinde kısa zincirler ile PLA arasında daha iyi uyumlaşma sağladığı için PLA/PDI/LP10 belirgin şekilde darbe dayanımını arttırmıştır.



Şekil 4.19. 90/10 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının darbe dayanımı grafiği

Şekil 4.20'de karışımlara ait sertlik verilerine yer verilmiştir. PLA/LP karışımlarında sertlik değerlerinin zincir uzunluklarından etkilendiği görülmektedir. PLA/LP10 ve PLA/LP20 saf PLA'dan yüksek sertlik değerleri verirken, PLA/LP30 ve PLA/LP50 karışımlarında bu değer düşüş göstermiştir. PDI'nın sertlik üzerinde önemli bir değişime sebep olmadığı görülmektedir.



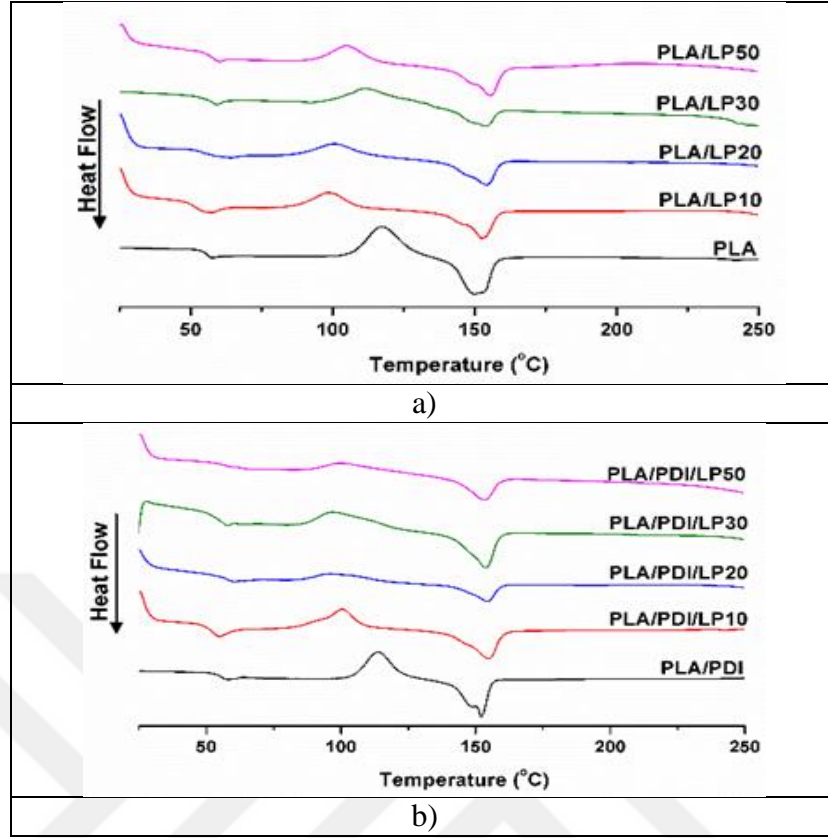
Şekil 4.20. 90/10 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının sertlik grafiği

#### 4.2.2.3. Termal özellikler

PDI'sız ve PDI'lı PLA/LP karışımlarının termal özellikleri DSC ve TGA analizleri yapılarak incelenmiştir. Tablo 4.7 ve Şekil 4.21'de raporlanan DSC analiz sonuçları incelendiğinde polimerlerin kullanım alanlarının belirlenmesinde dikkate alınan  $T_g$  ve  $T_m$  değerlerinin PLA/LP karışımlarında önemli bir değişime uğramadığı görülmektedir. LP varlığının PLA'nın kristalinitesi üzerinde önemli bir artışa sebep olduğu söylenebilir. En yüksek kristalinite PLA/LP10 karışımında görülmüştür.

Tablo 4.7. 90/10 PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarına ait DSC analiz verileri

	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
<b>PLA</b>	55,4	117,4	149,8	28,7	28,5	0,2
<b>PLA/LP10</b>	54,1	98,8	154,3	19,7	25,8	7,3
<b>PLA/LP20</b>	55,7	98,7	154,2	18,7	24,7	7,2
<b>PLA/LP30</b>	56,6	100,7	154,1	18,5	24,3	6,9
<b>PLA/LP50</b>	57,2	101,4	153,9	18,3	24,1	6,9
<b>PLA/PDI</b>	54,8	113,7	152,1	31,8	33,5	2,0
<b>PLA/PDI/LP10</b>	52,4	96,5	154,8	20,4	26,1	6,9
<b>PLA/PDI/LP20</b>	56,1	96,2	154,3	19	24,1	6,1
<b>PLA/PDI/LP30</b>	56,3	97,1	153,7	18,9	23,4	5,4
<b>PLA/PDI/LP50</b>	57,5	100	153,2	18,8	22,5	4,5



Şekil 4.21. 90/10 oranda hazırlanan (a) PLA/LP ve (b) PLA/PDI/LP karışımlarına ait DSC eğrileri

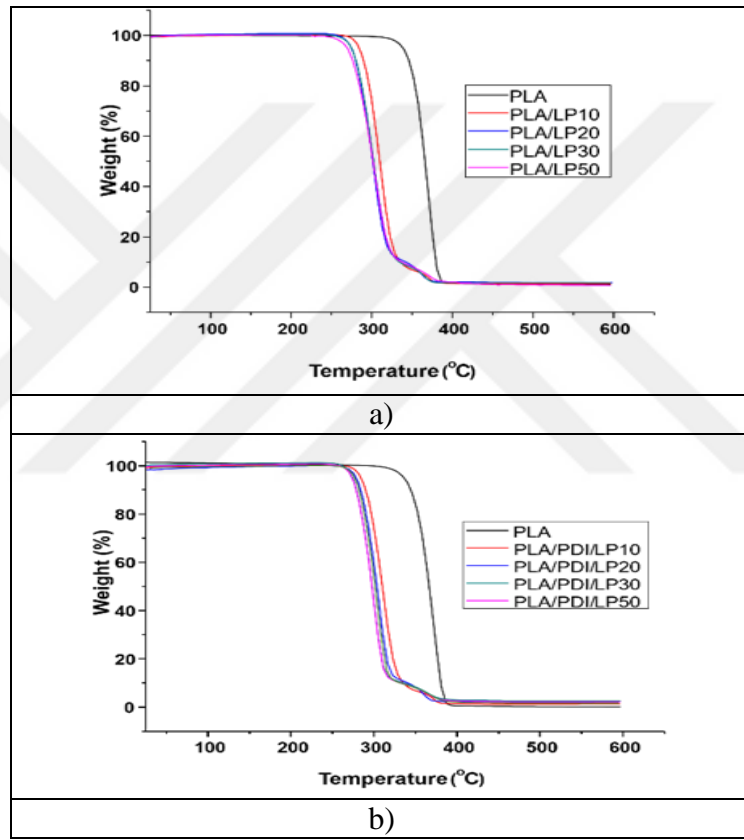
TGA analizi sonucu elde edilen veriler Tablo 4.8 ve Şekil 4.22’de özetlenmiştir. PLA/LP karışımlarında  $T_{başlangıç}$  değerlerinin önemli ölçüde düştüğü görülmektedir. Bu durum yapıdaki PCL polimer zincirlerinin düşük sıcaklıklarda bozunma yaşamasına bağlanabilir.  $T_{bitiş}$  değerlerinin de LP eklenmesi ile önemli ölçüde gerilediği görülmektedir. Karışımlara uyumlaştırıcı amacı ile eklenen PDI’ın bu değerler üzerinde önemli bir değişime sebep olmadığı, PDI’sız ve PDI’lı karışımların yakın  $T_{başlangıç}$  ve  $T_{bitiş}$  değerleri verdiği görülmüştür.

Tablo 4.8. 90/10 PDI’sız ve PDI’lı PLA, PLA/LP karışımlarının ait TGA analiz verileri

	$T_{başlangıç}$ (°C)	$T_5$ (°C)	$T_{10}$ (°C)	$T_{90}$ (°C)	$T_{bitiş}$ (°C)	Kül miktarı (%)
<b>PLA</b>	351,0	350,8	345,8	379,7	381,1	0,9
<b>PLA/LP10</b>	290,7	287,5	312,3	324,8	327,9	2,1
<b>PLA/LP20</b>	281,9	278,3	288,8	340,2	326,2	2,3
<b>PLA/LP30</b>	280,7	275,8	302,1	340,0	322,5	2,5
<b>PLA/LP50</b>	274,1	270,0	276,7	340,7	345,8	2,5

Tablo 4.8. (Devam) 90/10 PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının ait TGA analiz verileri

	T <sub>başlangıç</sub> (°C)	T <sub>5</sub> (°C)	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)	T <sub>bitiş</sub> (°C)	Kül miktarı (%)
<b>PLA/PDI</b>	350,1	348,6	342,3	386,0	382,5	0,1
<b>PLA/PDI/LP10</b>	286,1	279,8	302,1	332,8	316,6	2,5
<b>PLA/PDI/LP20</b>	282,3	275,8	298,6	331,5	314,9	2,6
<b>PLA/PDI/LP30</b>	279,9	273,1	296,3	334,1	313,8	2,7
<b>PLA/PDI/LP50</b>	274,3	263,6	296,6	326,2	311,3	2,7



Şekil 4.22. 90/10 oranda hazırlanan (a) PLA/LP ve (b) PLA/PDI/LP karışımlarına ait TGA eğrileri

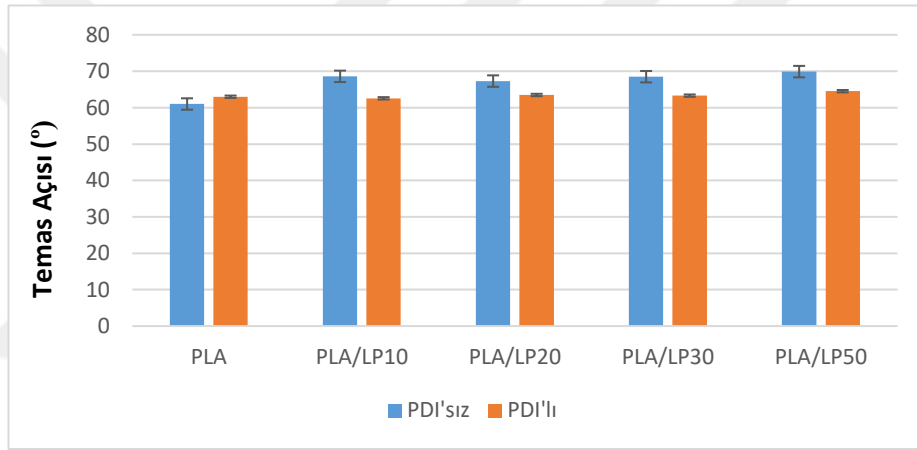
#### 4.2.2.4. Yüzey özellikleri

90/10 orandaki PLA/LP karışımlarına ait temas açısı ölçüm sonuçları Tablo 4.9 ve Şekil 4.23'te özetlenmiştir. Grafik incelendiğinde tüm temas açısı değerlerinin 90° altında olduğu ve PLA/LP karışımlarının hidrofilik özellik gösterdiği görülmektedir. PLA/LP karışımlarına ait değerler saf PLA'ya oranla daha yüksek açılar vermiştir. En yüksek temas açısı değerini PLA/LP50 karışımı göstermiştir. PDI'nın eklenmesi ile

PLA ve PLA/LP karışımlarına ait temas açıları değerlerinin birbirine yaklaştığı söylenebilir.

Tablo 4.9. 90/10 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarına ait temas açısı verileri

	PDI'sız	PDI'lı
PLA	61,0	63,0
PLA/LP10	68,6	62,6
PLA/LP20	67,3	63,5
PLA/LP30	68,5	63,3
PLA/LP50	69,9	64,5

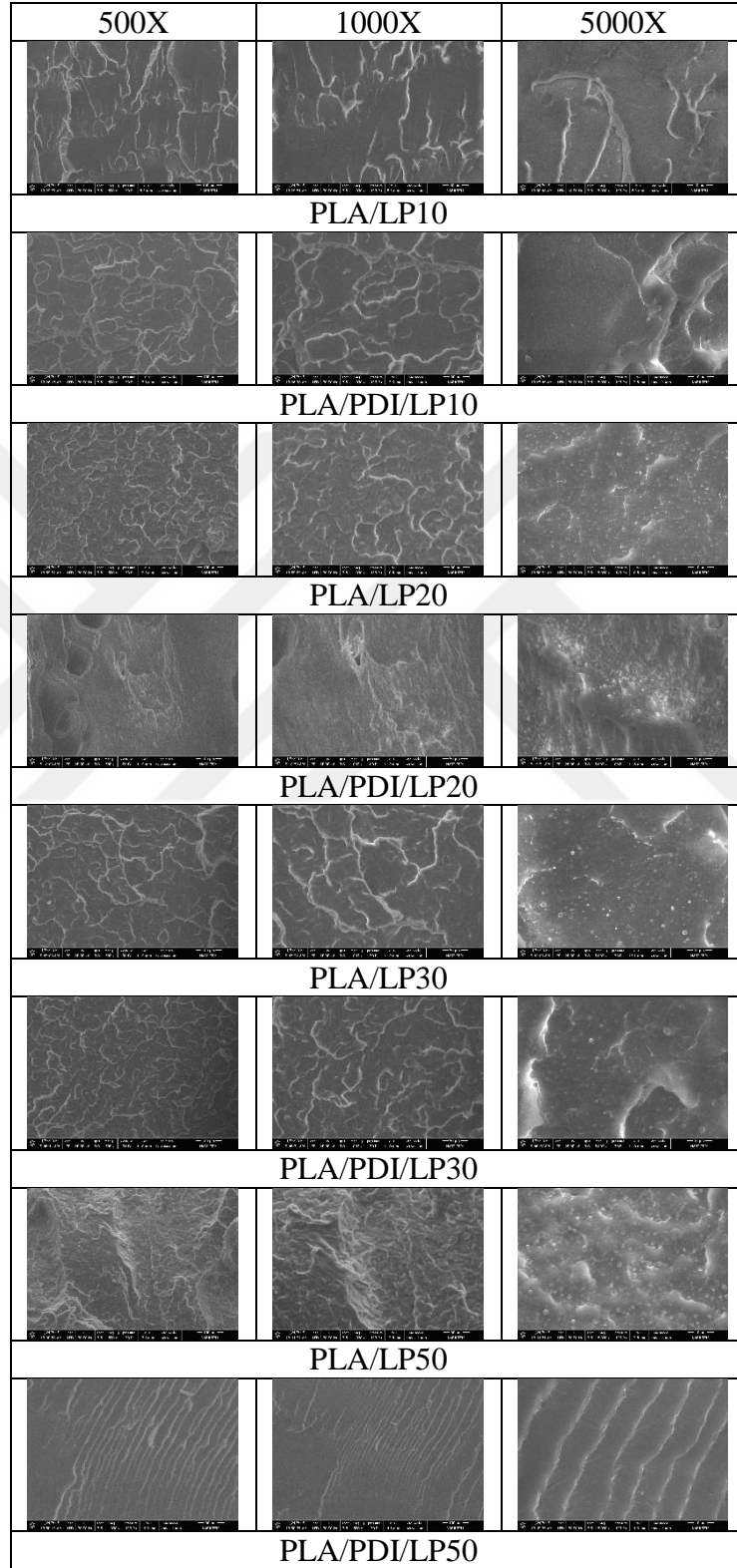


Şekil 4.23. 90/10 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarına ait temas açısı grafiği

#### 4.2.2.5. SEM analizi

Polimer karışımlarında daha iyi performans elde etmek için, dağılmış faz partikül boyutunun ince ve homojen bir dağılımına sahip olması önemlidir. Bu, iyi bir arayüzey yapışması ve azaltılmış bir yüzey gerilimi varlığında elde edilebilir (Doğan ve diğ., 2014). 90/10 orandaki PLA/LP karışımlarına ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntülerine Şekil 4.24'te yer verilmiştir. PLA ve LP polimeri arasındaki karışmazlık durumunun devam ettiği, buna bağlı olarak 95/5 orandaki karışımlarda olduğu gibi faz ayrımı olduğu görülmektedir. Polimer karışımlarında meydana gelen faz ayrımı, malzemeye etki eden enerjinin homojen ve düzenli aktarımını engelleyerek düzensiz çatlak oluşumuna sebep olmaktadır. PDI eklenmesinin arayüzey etkileşimlerini geliştirdiği ve polimer zincir etkileşimlerini arttırarak yüzey pürüzlüğünü bir miktar

azalttığı görülmektedir. LP polimerinin artan zincir uzunluğu ile yüzeyde oluşan çatlakların daha düzenli ve uzun yarıklara dönüştüğü görülmüştür.



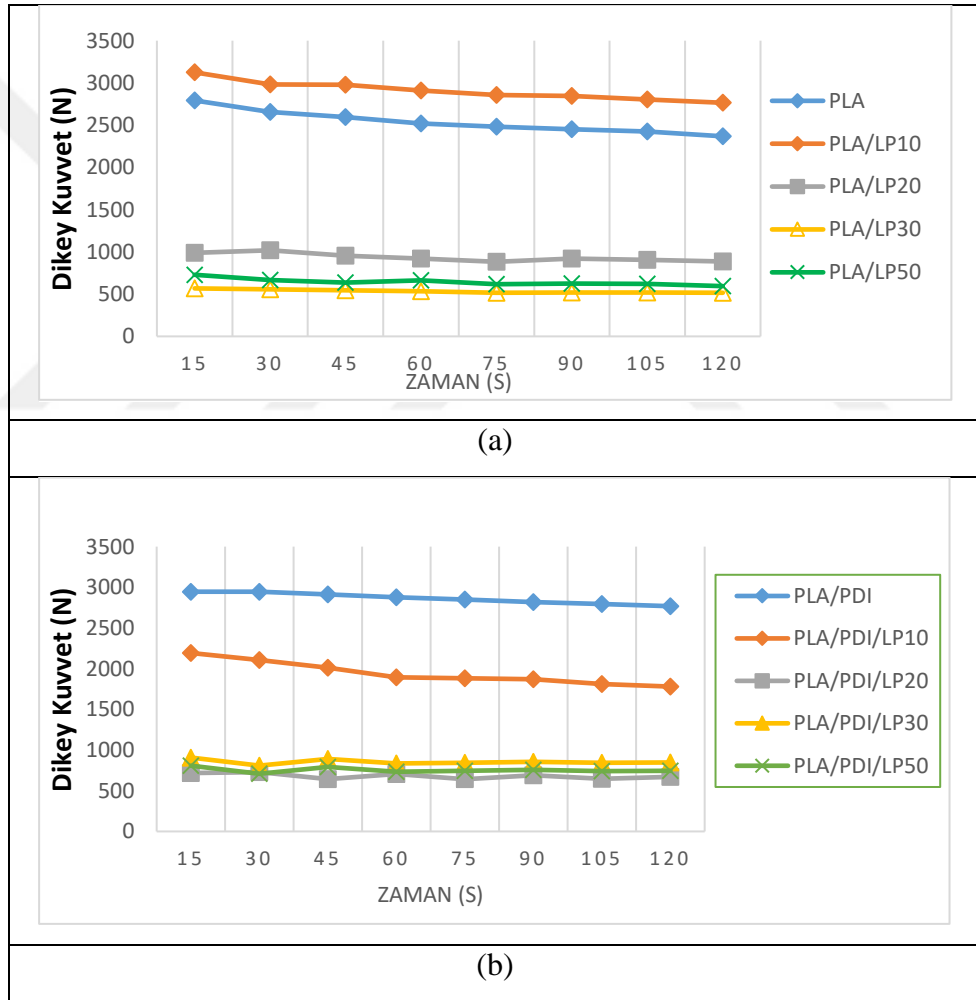
Şekil 4.24. 90/10 oranda hazırlanan PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarına ait SEM görüntüleri



### 4.2.3. 80/20 oranındaki PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarına ait sonuçlar

#### 4.2.3.1. Dikey kuvvet ölçümleri

80/20 orandaki PLA, PLA/LP karışımlarına ait dikey kuvvet verileri Şekil 4.25'te rapor edilmiştir. Grafik incelendiğinde genel olarak PLA/LP karışımlarının, PLA/LP10 hariç, saf PLA'ya oranla çok daha düşük viskozitelere sahip olduğu söylenebilir. Zincir uzunluğunun artması ile viskozite ters orantılı bir eğilim izlemiştir. PLA/LP30 karışımı en düşük viskozite değerini gösterirken, diğer karışım oranlarında olduğu gibi PLA/LP10 en yüksek viskozite değerini vermiştir.



Şekil 4.25. 80/20 orandaki (a) PLA, PLA/LP ve (b) PLA/PDI, PLA/PDI/LP karışımlarının dikey kuvvet grafiği

PDI eklenmesi ile PLA'nın viskozite değerinde artış gözlenirken, PLA/LP10 karışımına ait değerde düşüş meydana gelmiştir (Şekil 4.25b). PLA/LP10 hariç tüm

karışımlar yaklaşık aynı değerlerde birbirlerine yakın grafik eğrileri vermiştir. PDI'sız karışımlarda olduğu gibi PLA/PDI/LP10 en yüksek viskozite değerini göstermiştir.

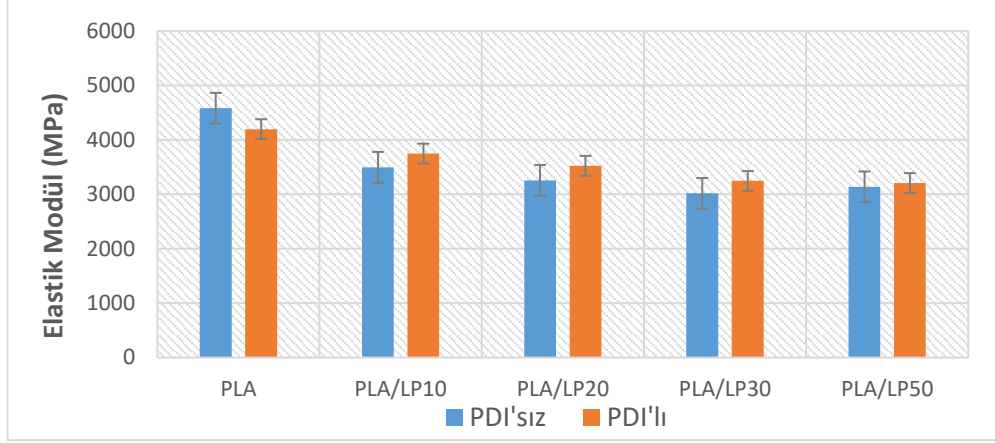
#### 4.2.3.2. Mekanik özellikler

Mekanik özellikler çekme, darbe ve sertlik testleri ile belirlenmiştir. Tablo 4.10'da yer alan datalar kullanılarak hazırlanan grafik serisi ile PLA/LP karışımlarının çekme testinden elde edilen gerilme-gerinim eğrilerinden çıkarılan elastik modül, kopmada uzama ve akma dayanımı değerleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.10. 80/20 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının çekme testi değerleri

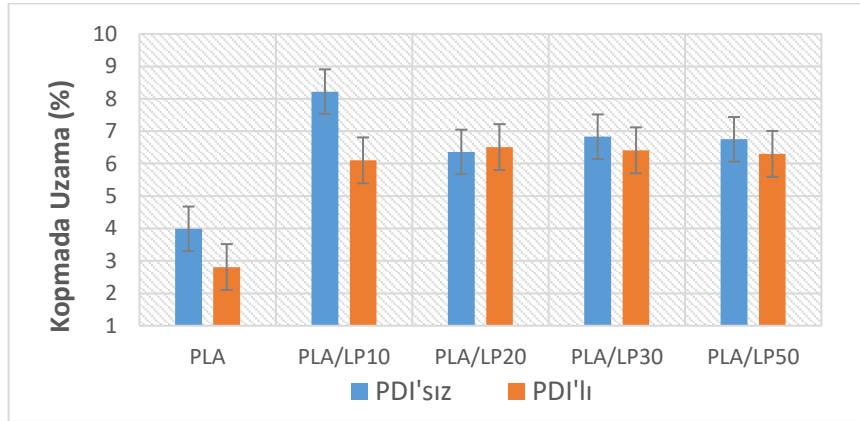
	Elastik Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Akma Dayanımı (MPa)
<b>PLA</b>	4581	3,99	50,7
<b>PLA/LP10</b>	3496	8,22	46,8
<b>PLA/LP20</b>	3256	6,36	47,4
<b>PLA/LP30</b>	3016	6,83	50,2
<b>PLA/LP50</b>	3137	6,75	53,4
<b>PLA/PDI</b>	4197	2,81	51,7
<b>PLA/PDI/LP10</b>	3748	6,10	49,2
<b>PLA/PDI/LP20</b>	3523	6,51	50,1
<b>PLA/PDI/LP30</b>	3245	6,41	50,9
<b>PLA/PDI/LP50</b>	3207	6,30	54,7

Şekil 4.26'da görüldüğü gibi LP'in eklenmesi ile PLA'nın elastik modül değerinde düşüş meydana gelmiştir. Zincir uzunlukları ile elastik modül değerleri arasında ters orantı olduğu söylenebilir. En yüksek elastik modül en kısa zincir uzunluğuna sahip PLA/LP10 karışımında gözlenmiştir. PDI eklenmesi ile saf PLA'nın elastik modül değerinde düşüş görülürken, PLA/LP karışımları için bu durum elastik modülün artması ile sonuçlanmıştır. En yüksek elastik modül PDI'sız karışımlarda olduğu gibi PLA/LP10'da görülmüştür. En uzun zincir uzunluğuna sahip PLA/PDI/LP50 karışımı en düşük elastik modülün görüldüğü karışım olmuştur.



Şekil 4.26. 80/20 orandaki PDI'siz ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının elastik modül grafiği

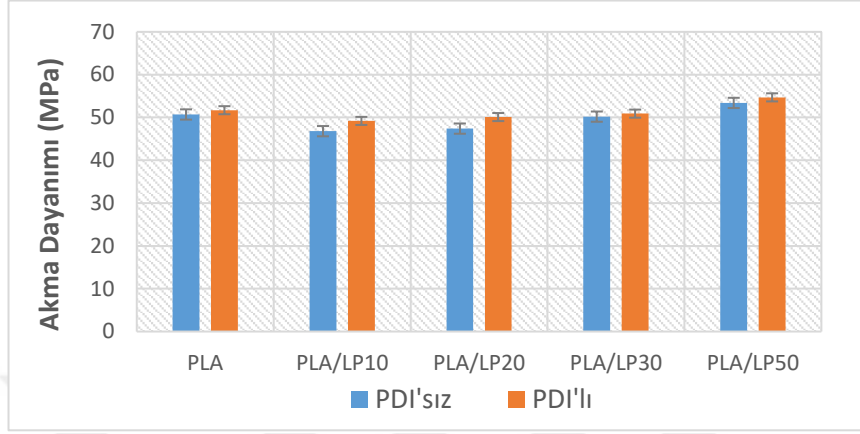
PLA çok düşük kopmada uzama değerine sahip bir polimerdir ve bu da endüstriyel kullanım alanlarının önemli ölçüde kısıtlanmasına sebep olmaktadır. LP polimerlerinin ticari PLA'ya ilave edilmesi ile bu özelliğinde iyileşmeler elde edilmiştir (Şekil 4.27). PLA/LP karışımlarının saf PLA'dan yüksek uzamalar gösterdikleri görülmektedir. PDI eklenmesi ile kopmada uzama özelliği negatif etkilenmiştir. PLA/PDI/LP20 karışımı PDI'siz karışımına göre ufak bir artış gösterse de, PLA/PDI dahil diğer tüm PLA/PDI/LP karışımlarında uzama miktarında azalma görülmüştür.



Şekil 4.27. 80/20 orandaki PDI'siz ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının kopmada uzama grafiği

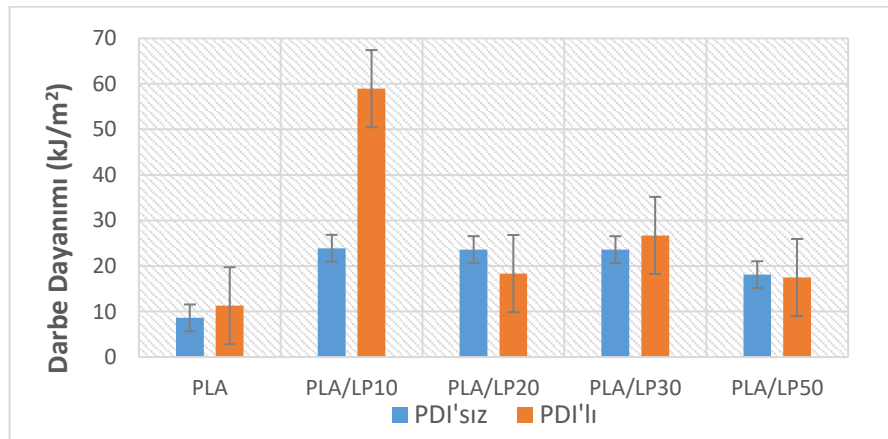
80/20 orandaki PLA/LP karışımlarına ait akma dayanımı verilerine Şekil 4.28'de yer verilmiştir. PLA/LP10 ve PLA/LP20 karışımları saf PLA'dan düşük akma dayanımına sahipken, PLA/LP30 karışımının akma dayanımı değeri saf PLA'ya en yakın sonucu vermiştir. En yüksek zincir uzunluğuna sahip PLA/LP50, maksimum akma

dayanımının görüldüğü karışım olmuştur. PDI eklenmesi ile PLA ve PLA/LP karışımlarına ait akma dayanımı değerleri bir miktar artsa da, ciddi bir değişim görülmemiştir.



Şekil 4.28. 80/20 orandaki PDI'siz ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının akma dayanımı grafiği

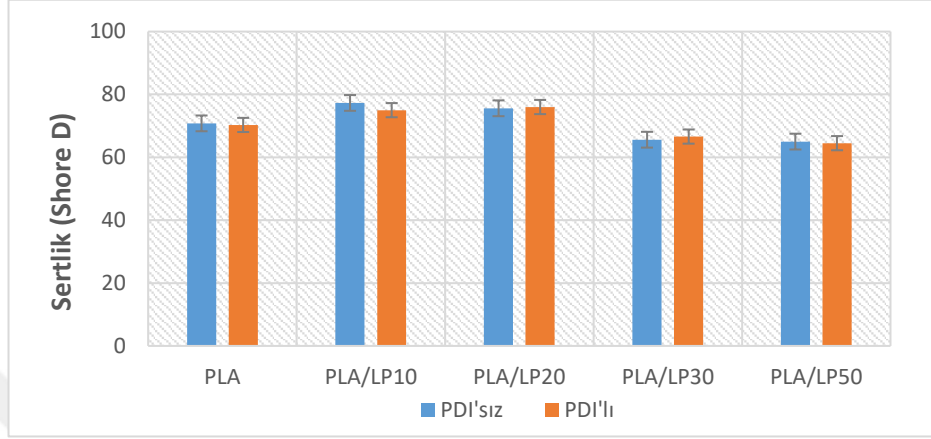
PLA'nın LP ile hazırlanan karışımlarına ait çentiksiz darbe testi sonucu elde edilen veriler Şekil 4.29'da özetlenmiştir. PLA'nın darbe dayanımı özelliğinin PLA/LP karışımları ile iyileştiği görülmektedir. Tüm karışımların PLA'dan yüksek ve yakın değerler verdiği saptanmıştır. PLA/LP karışımları PLA'nın ortalama 2 katı darbe dayanımı vermiştir. PDI eklenmesi ile PLA'nın darbe dayanımında bir miktar artış görülürken, en yüksek artış PLA/PDI/LP10 karışımında görülmüştür.



Şekil 4.29. 80/20 orandaki PDI'siz ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının darbe dayanımı grafiği

Ortalama sertlik değerine sahip PLA'nın 80/20 oranda LP ile hazırlanan karışımlarında sertlik özelliği zincir uzunluğunun artması ile azalma göstermiştir

(Şekil 4.30). PLA/LP10 ve PLA/LP20 karışımları saf PLA'dan yüksek sertlik değeri gösterirken, PLA/LP30 ve PLA/LP50 karışımları saf PLA'dan düşük sertlik değeri vermiştir. PDI eklenmesi saf PLA ve PLA/LP karışımları için sertlik değeri üzerinde önemli bir etki göstermemiştir.



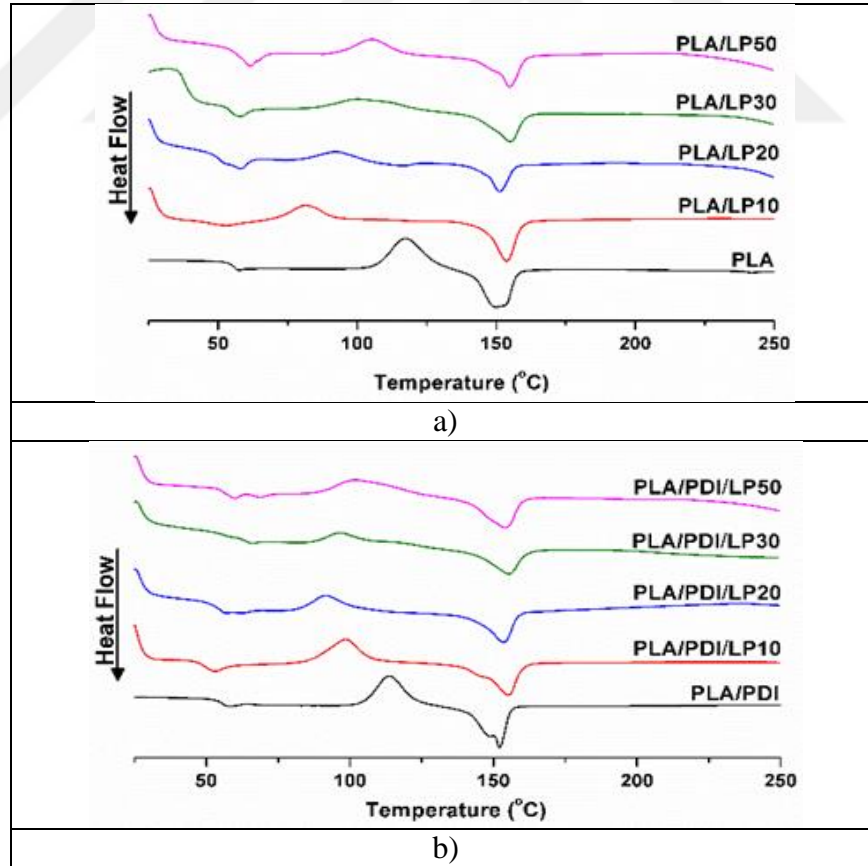
Şekil 4.30. 80/20 orandaki PDI'siz ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarının sertlik grafiği

#### 4.2.3.3. Termal özellikler

PLA ve PLA/LP karışımlarının DSC analiz verileri Tablo 4.11 ve Şekil 4.31'de özetlenmiştir.  $T_g$  değerleri incelendiğinde PLA/LP karışımlarının PCL varlığından kaynaklı olarak saf PLA'dan düşük değerler verdiği görülmüştür. Fakat karışımların sahip olduğu  $T_g$  değeri hala 50 °C üzerindedir. Bu durum PLA/LP karışımlarının da oda sıcaklığında kırılğan camı özellik göstermesine sebep olmaktadır. PDI eklenmesi ile PLA'nın  $T_g$  değeri 1 °C azalırken, PLA/LP karışımlarında  $T_g$  değerlerinde ortalama 1°C artış görülmüştür. Kristallenme sıcaklıkları ( $T_c$ ) karşılaştırıldığında PLA/LP karışımlarında bu değerde ciddi bir düşüş olduğu görülmektedir. Yarı kristalin yapıya sahip PCL polimeriyle hazırlanan karışımların PLA'ya oranla daha düşük sıcaklıklarda kristallenmeler meydana geldiği görülmüştür. Bu durum  $X_c$  değeri ile doğrulanmıştır. PDI eklenmesi  $T_g$  değerinde olduğu gibi PLA'nın değerinde düşüşe, PLA/LP karışımlarına ait değerlerde artışa sebep olmuştur. Karışımların  $T_m$  değerleri tabloda görüldüğü gibi zincir uzunluklarının artması ile artış göstermiştir. PDI varlığı ile saf PLA'nın  $T_m$  değerinde 2 °C'lik artış görülürken, PLA/PDI/LP karışımlarına ait  $T_m$  değerlerinde ortalama 1 °C'lik düşüş meydana gelmiştir.

Tablo 4.11. 80/20 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarına ait DSC analiz verileri

	$T_g$	$T_c$	$T_m$	$\Delta H_c$	$\Delta H_m$	$X_c$
	(°C)	(°C)	(°C)	(J/g)	(J/g)	(%)
<b>PLA</b>	55,4	117,4	149,8	28,7	28,5	0,2
<b>PLA/LP10</b>	51,4	91,7	153,9	18,4	23,8	7,3
<b>PLA/LP20</b>	51,8	92,1	154,2	16,5	20,9	5,9
<b>PLA/LP30</b>	52,2	93,1	154,5	16,3	19,8	4,7
<b>PLA/LP50</b>	52,5	94,7	154,6	16,2	18,7	3,4
<b>PLA/PDI</b>	54,8	113,7	152,1	31,8	33,5	2,0
<b>PLA/PDI/LP10</b>	51,8	93,8	153,5	17,9	22,5	6,2
<b>PLA/PDI/LP20</b>	53,3	94,1	153,4	17,8	22,1	5,8
<b>PLA/PDI/LP30</b>	53,5	94,6	153,4	17,2	20,3	4,2
<b>PLA/PDI/LP50</b>	54,5	95,6	152,8	16,9	19,9	4,1

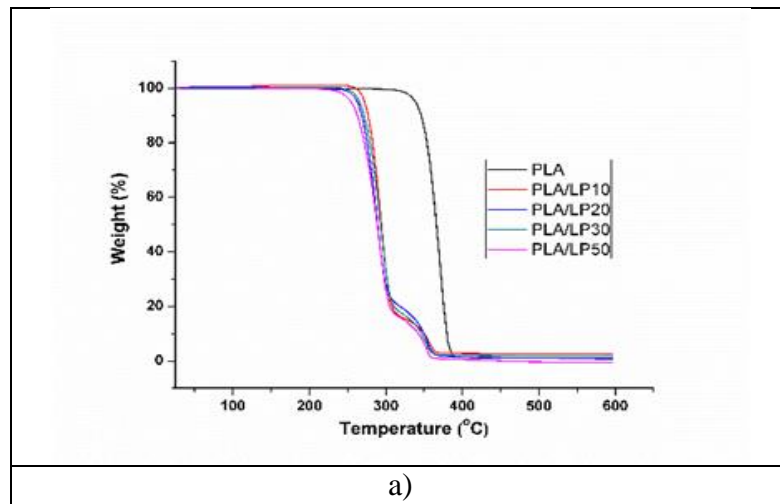


Şekil 4.31. 80/20 oranda hazırlanan (a) PLA/LP ve (b) PLA/PDI/LP karışımlarına ait DSC eğrileri

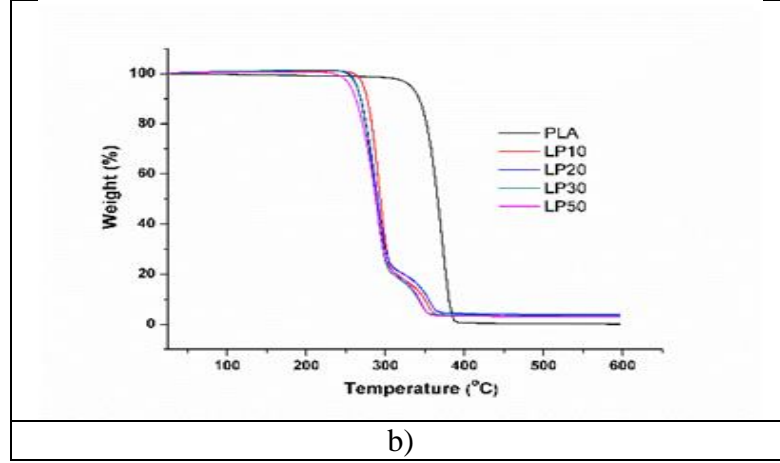
PLA ve PLA/LP karışımlarına ait TGA analiz verileri incelendiğinde  $T_{\text{başlangıç}}$  değerindeki ciddi düşüş olduğu görülmektedir (Tablo 4.12 ve Şekil 4.32). Zincir uzunluğunun artması ile  $T_{\text{başlangıç}}$  değerindeki düşüş artmıştır. Bu durum düşük erime sıcaklığına sahip PCL polimerinin varlığına bağlanabilir. PLA/LP karışımları ile saf PLA'nın  $T_{\text{başlangıç}}$  değerleri arasında ortalama 70 °C'lik fark olduğu görülmüştür. Aynı durum  $T_{\text{bitiş}}$  değerinde de görülmektedir. PDI eklenmesi  $T_{\text{başlangıç}}$  ve  $T_{\text{bitiş}}$  değerlerinde önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır.

Tablo 4.12. 80/20 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarına ait TGA analiz verileri

	$T_{\text{başlangıç}}$ (°C)	$T_5$ (°C)	$T_{10}$ (°C)	$T_{90}$ (°C)	$T_{\text{bitiş}}$ (°C)	Kül miktarı (%)
<b>PLA</b>	351,0	350,8	345,8	379,7	381,1	0,9
<b>PLA/LP10</b>	277,5	276,3	293,3	350,6	309,4	2,6
<b>PLA/LP20</b>	276,1	266,3	269,4	348,7	309,6	2,7
<b>PLA/LP30</b>	274,5	264,1	293,3	245,8	310,8	2,8
<b>PLA/LP50</b>	267,2	252,5	262,3	340,8	309,7	2,9
<b>PLA/PDI</b>	350,1	348,6	342,3	386,0	382,5	0,1
<b>PLA/PDI/LP10</b>	277,5	272,1	293,3	346,1	308,3	3,0
<b>PLA/PDI/LP20</b>	268,3	264,2	268,2	349,7	308,9	3,0
<b>PLA/PDI/LP30</b>	267,8	264,1	287,5	340,0	305,6	3,1
<b>PLA/PDI/LP50</b>	265,2	256,3	287,5	342,3	308,3	2,9



Şekil 4.32. 80/20 oranda hazırlanan (a) PLA/LP ve (b) PLA/PDI/LP karışımlarına ait TGA eğrileri



Şekil 4.32. (Devam) 80/20 oranda hazırlanan (a) PLA/LP ve (b) PLA/PDI/LP karışımlarına ait TGA eğrileri

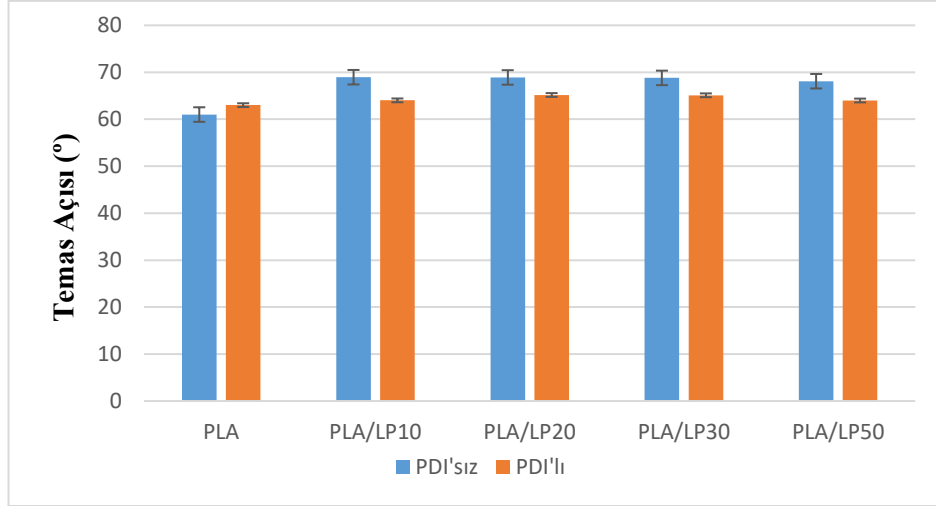
#### 4.2.3.4. Yüzey özellikleri

80/20 orandaki PLA/LP karışımlarına ait temas açısı ölçüm sonuçları Tablo 4.13 ve Şekil 4.33'te raporlanmıştır. Grafik incelendiğinde tüm temas açısı değerlerinin  $90^\circ$  altında olduğu görülmüştür. PLA/LP karışımları da PLA gibi hidrofilik özellik göstermiştir. PLA/LP karışımlarının saf PLA'ya oranla ortalama  $8^\circ$  daha yüksek açılar verdiği görülmektedir. En yüksek temas açısı değerini PLA/LP10 karışımında görülürken, PLA/LP20 ve PLA/LP30'da çok yakın değerler vermiştir. PDI'nın eklenmesi ile PLA'nın temas açısı  $2^\circ$  artarken, PLA/LP karışımlarına ait değerlerde düşüş meydana gelmiştir. Bu etki ile PLA ve PLA/LP karışımlarına ait temas açıları değerlerinin birbirine yaklaştığı söylenebilir.

Tablo 4.13. 80/20 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarına ait temas açısı verileri

	PDI'sız	PDI'lı
PLA	61,0	63,0
PLA/LP10	69,0	64,0
PLA/LP20	68,9	65,2
PLA/LP30	68,8	65,1
PLA/LP50	68,1	64,0

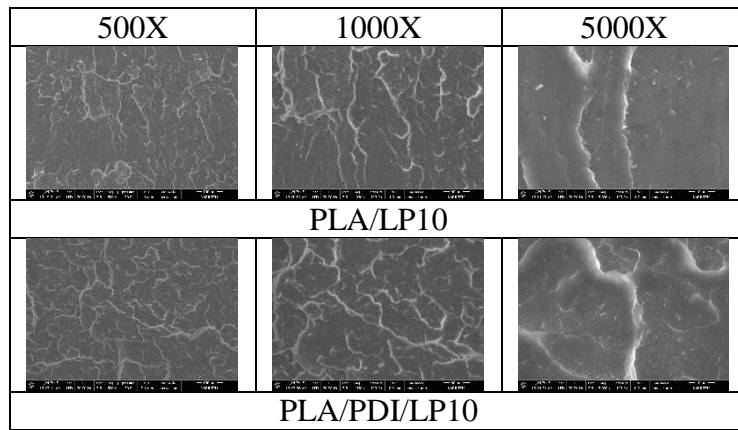




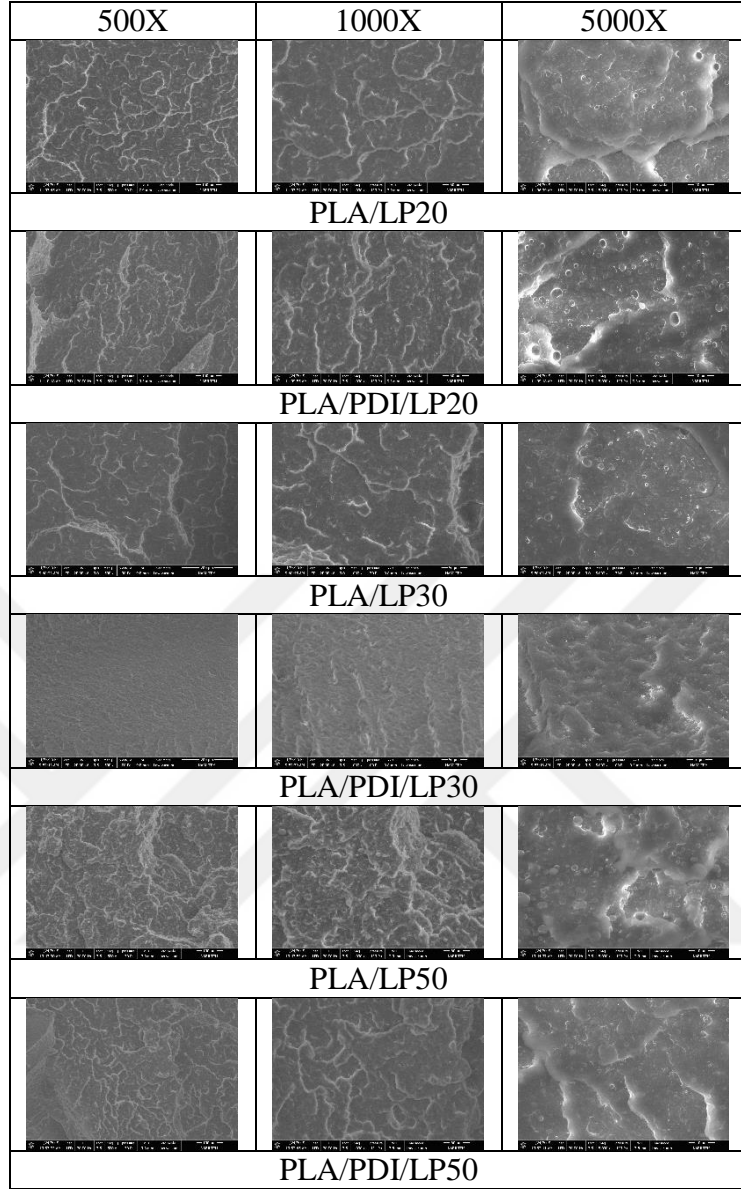
Şekil 4.33. 80/20 orandaki PDI'sız ve PDI'lı PLA, PLA/LP karışımlarına ait temas açısı grafiği

#### 4.2.3.5. SEM analizi

80/20 orandaki PLA/LP karışımlarına ait SEM görüntüleri Şekil 4.34'te verilmiştir. Matris yüzeyindeki derin ve uzun çatlaklar artan LP molekül ağırlığı ile küçülme gösterse de varlıklarını sürdürdüğü görülmektedir. PLA/LP karışımlarına PDI eklenmesi ile uyumluluğun artması amaçlanmıştır. PLA/PDI/LP görselleri incelendiğinde yüzeydeki çöküntülerin bir nebze küçüldüğü ve LP partiküllerinin matris içerisinde daha homojen bir dağılım sergilediği görülmüştür. Bu sonuçlar PDI'nın PLA/LP uyumluluğunu arttırdığını doğrulamaktadır.



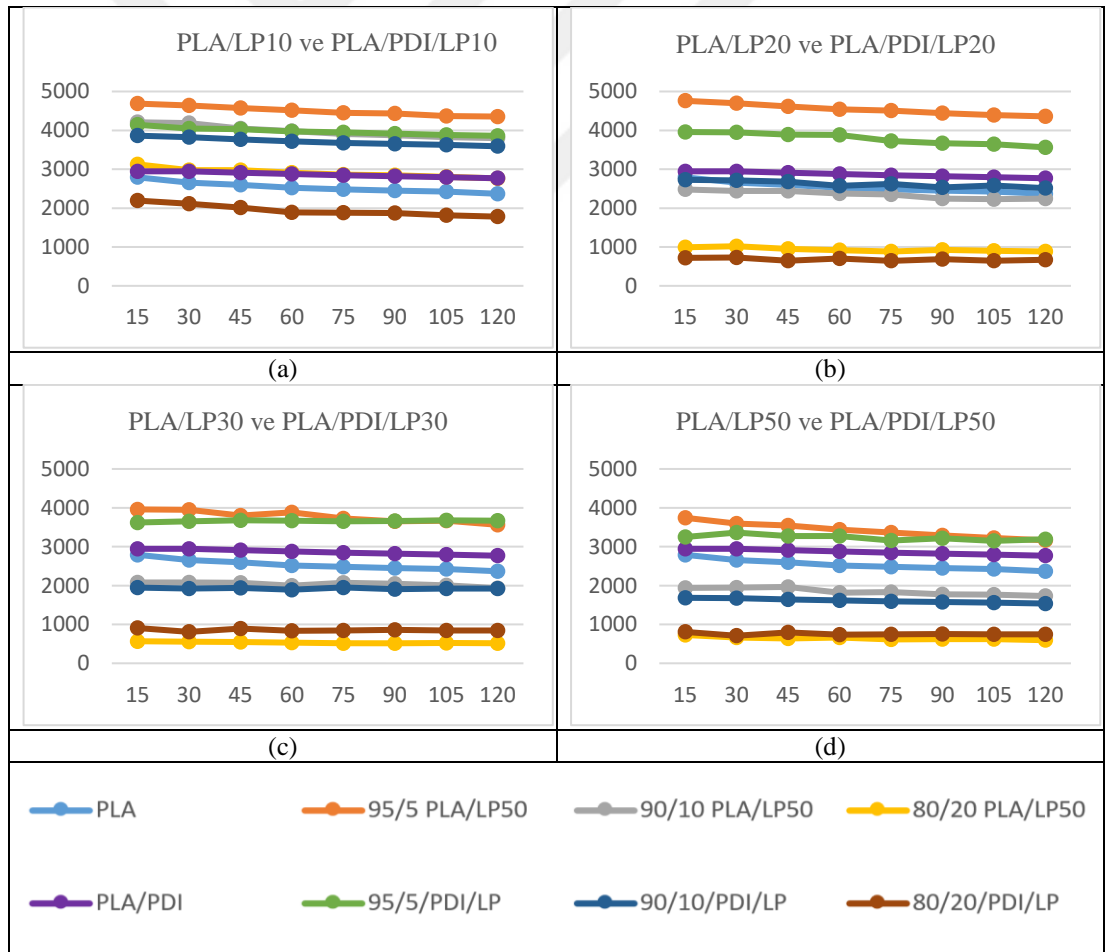
Şekil 4.34 80/20 oranda hazırlanan PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarına ait SEM görüntüleri



Şekil 4.34. (Devam) 80/20 oranda hazırlanan PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarına ait SEM görüntüleri

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

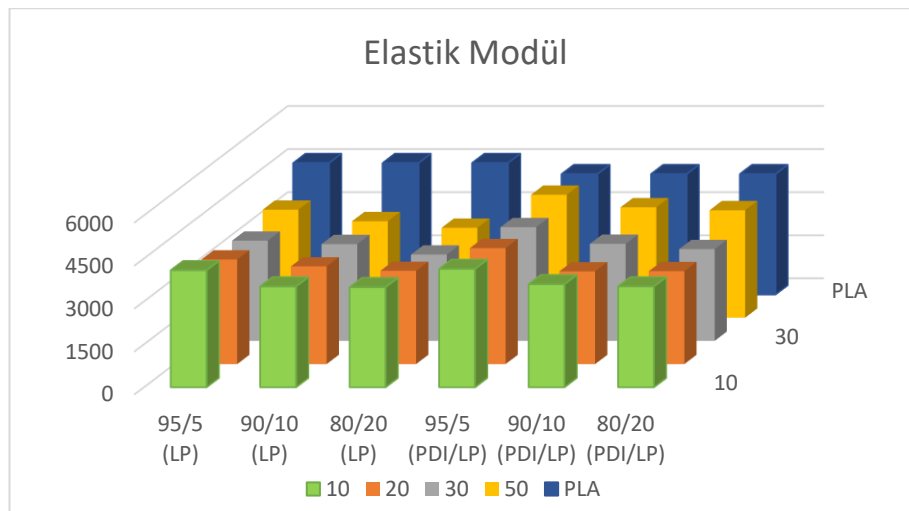
PLA/LP karışımlarına ait test sonuçları Bulgular ve Tartışmalar bölümünde raporlanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde karışımlarda kullanılan ikinci bileşen PCL polimerlerinin karışım içerisindeki oranlarının PLA'nın mekanik ve termal özellikleri üzerine etkilerinin farklı olduğu görülmüştür. Farklı zincir uzunluklarına sahip LP polimerlerinin PLA ile 95/5, 90/10 ve 80/20 oranlarında hazırlanan karışımlarının dikey kuvvet verileri Şekil 5.1'de listelenmiştir. Aynı zincir uzunluğuna sahip LP polimerlerinin karışım oranlarındaki değişimlerin PLA'nın özellikleri üzerindeki etkileri kendi içlerinde yorumlanmıştır.



Şekil 5.1 Farklı oranlarda hazırlanan a) 10, b) 20, c) 30 ve d) 50 zincir uzunluklarındaki PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarının dikey kuvvet grafikleri

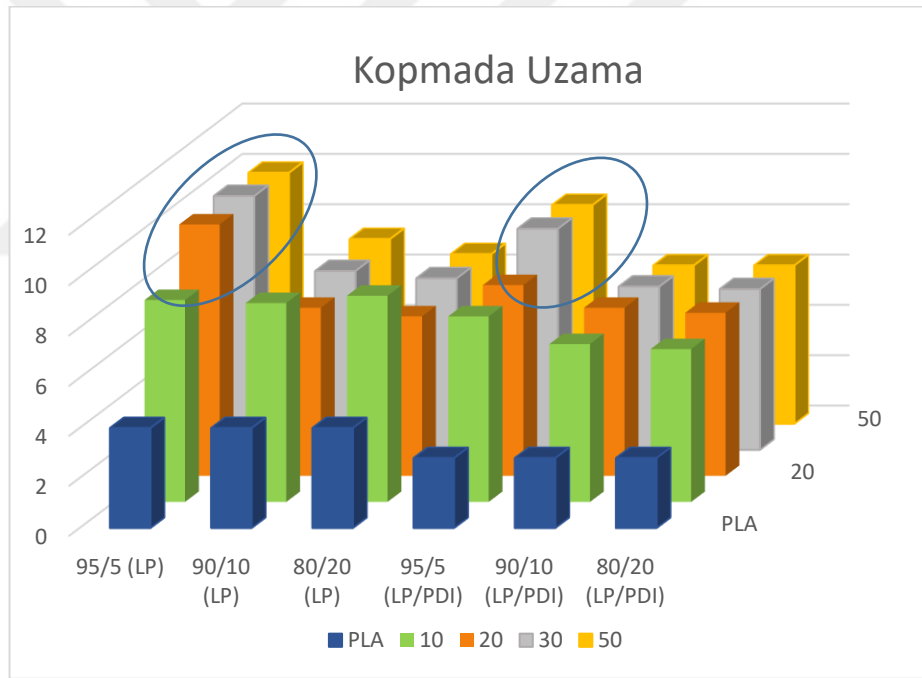
Genel olarak Şekil 5.1'deki grafikler incelendiğinde LP polimerlerinin karışım oranı 95/5'ten 80/20'ye doğru arttıkça eriyik viskozitelerinin düşüş gösterdiği görülmektedir. 80/20 PLA/LP10 dışındaki tüm 80/20 PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarının en düşük viskozite değerini verdiği görülürken, en yüksek viskozite değeri 95/5 PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarında görülmüştür. Bu sonuçlar tüm zincir uzunlukları için geçerlidir. Tüm bu sonuçlar ışığında LP polimerlerinin PLA'nın viskozitesi üzerinde zincir uzunluğuna kıyasla karışım oranının etkili olduğu sonucu çıkmaktadır.

LP polimerlerinin 95/5, 90/10 ve 80/20 oranlarındaki karışımlarının PLA'nın elastik modül değeri üzerindeki etkileri Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde LP polimer ilavesinin PLA'nın elastik modülünde düşüşe sebep olduğu görülmektedir. LP polimerlerinin zincir uzunluklarının PLA'nın elastik modülü karışım oranı arttıkça değerlerde az da olsa azalma elde edildiği görülmektedir. Karışım oranlarının elastik modül değeri üzerinde önemli parametreler olduğu görülmüştür. Elastik modül değerinde en büyük iyileşme 80/20 karışım oranındaki PLA/LP karışımlarında görülürken, bu karışım oranı için zincir uzunluklarının elastik modül üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. PDI eklenmesi ile PLA/LP karışımlarının elastik modül değerlerinde düşüş görülmüştür (Şekil 5.2). PLA/PDI/LP karışımları elastik modül değerlerinin karışım oranı ve zincir uzunlukları ile önemli bir değişime uğramadığı belirlenmiştir.



Şekil 5.2 Farklı oranlarda hazırlanan PLA, PLA/PDI, PLA/LP, PLA/PDI/LP karışımlarına ait Elastik modül grafiği

Mekanik özelliklerdeki iyileşmenin en belirgin olduğu durum kopmada uzama (%) değerlerindedir. LP polimerlerinin farklı oranlarındaki karışımlarının PLA'nın kopmada uzama değeri üzerindeki etkileri Şekil 5.3'te raporlanmıştır. PLA/LP ve karışımlarının PLA'nın kopmada uzama değeri üzerinde iyileşmelere sebep olduğu görülmüştür. PLA/LP karışımlarında LP polimerlerinin zincir uzunluklarının kopmada uzama değeri üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. LP polimerlerinin karışım içerisindeki oranlarına bakıldığında 95/5 oranda en yüksek kopmada uzama değerlerinin olduğu görülmüştür. PDI ilavesi ile PLA/LP karışımlarının uzama değerlerinde düşüş saptanmıştır. Tüm zincir uzunlukları için en yüksek kopmada uzama değerleri 95/5 karışım oranında görülmüştür. Özellikle PLA/PDI/SP30 ve SP50 karışımları PLA'nın kopmada uzama değerinde önemli değişime sebep olarak maksimum uzama göstermiştir.

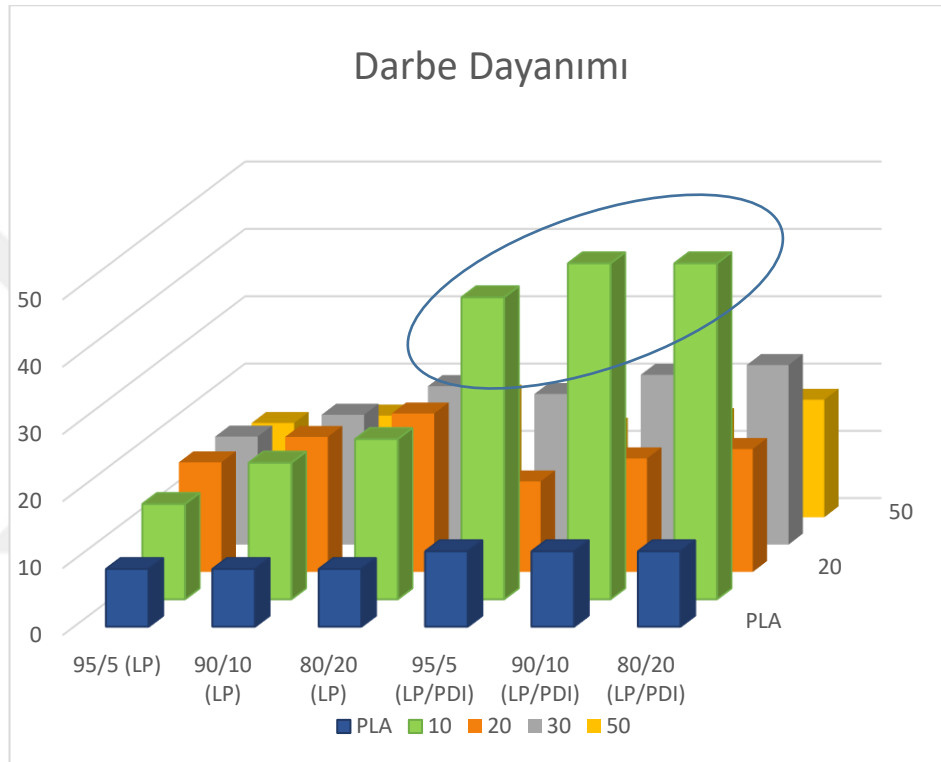


Şekil 5.3 Farklı oranlarda hazırlanan (a) PLA, PLA/PDI, PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarına ait kopmada uzama grafiği

Şekil 5.4'te PLA/LP karışımlarına ait darbe dayanımı grafiği verilmiştir. PLA/LP karışımlarına ait darbe dayanımı verileri incelendiğinde karışım oranının zincir uzunluğundan daha etkili değişimlere sebep olduğu görülmüştür. Karışım içerisindeki LP oranı arttıkça darbe dayanımında artış görülmüş ve en yüksek dayanımını 80/20 PLA/LP karışımları sergilemiştir. LP10, LP20 ve LP30 polimerleri PLA'nın darbe

dayanımından yüksek ve yakın değerler sergilerken, en yüksek zincir uzunluğuna sahip LP50 en düşük darbe dayanımını göstermiştir.

Tüm PLA/PDI/LP karışımları PLA/PDI'dan yüksek darbe dayanımı sergilemiştir. PLA/PDI/LP10 karışımı tüm karışım oranlarında maksimum darbe dayanımı değerlerini göstermiştir. PLA/LP karışımlarında LP oranındaki artış darbe dayanımının artmasına neden olmuştur.



Şekil 5.4 Farklı oranlarda hazırlanan (a) PLA, PLA/PDI, PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarına ait darbe dayanımı grafiği

PLA/LP karışımlarının PLA'nın özelliklerinde iyileşmeye sebep olduğu tespit edilmiştir. PLA/LP karışımları için PCL polimerlerinin zincir uzunluklarından çok karışım oranının PLA'nın özellikleri üzerinde etkili olduğu görülmüştür.

LP polimerlerinin zincir uzunluklarının ve oranların artması ile;  $T_g$ ,  $T_m$ ,  $T_{başlangıç}$  ve  $T_{bitiş}$  değerlerinde düşüş görüldü. Mekanik testlerde LP polimerlerinin zincir uzunluklarından çok karışım oranlarının etkili olduğu görüldü. 95/5 orandaki PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarında en yüksek uzama değerlerini verdi. 80/20 orandaki PLA/LP ve PLA/PDI/LP karışımlarında elastik modül ve akma dayanımı değerlerinde

en büyük düşüş görüldü. PLA/PDI/LP10 tüm oranlarda en yüksek darbe dayanımı verilerini sergiledi.

Çalışmanın devamında PDI'dan farklı uyumlaştırma ajanların ile karışım özelliklerine etkisi incelenebilir ve farklı POSS yapıları ile yıldız polimerler sentezlenebilir.



## KAYNAKLAR

Akarsu U., Biyobozunur Polimer Nanokompozit Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2011, 912.1.092

Agarwal, S., Functional (Bio)degradable Polyesters by Radical Ring-Opening Polymerization, Editör: Stoyko Fakirov, *Biodegradable Polyesters*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 25-34, 2015.

Balaji, A. B., Pakalapati, H., Khalid, M., Walvekar, R., & Siddiqui, H., Natural And Synthetic Biocompatible and Biodegradable Polymers. *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites*, Editor: Navinchandra Shimpi, 1nd ed., 3-32, 2018.

Bhat G., Kandagor V., Synthetic Polymer Fibers and Their Processing Requirements, *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers*, Editör: Dong Zhang, 3-30, 2014.

Bhatia A., Gupta R. K., Bhattacharya S.N., Choi H. J., Compatibility of Biodegradable Poly (lactic acid) (PLA) and Poly (butylene succinate), *Korea-Australia Rheology Journal*, 125-131, 2007

Brown, H. R., A Molecular Interpretation of The Toughness of Glassy Polymers, *Macromolecules*, **24** (10), 2752–2756, 1991.

Clarival A. M. And Halleux J., Classification of Biodegradable Polymers, *Biodegradable Polymers for Industrial Applications*, Editör: Ray Smith, Belgium, 3-30, 2005.

Cheng, S., Lau, K., Liu, T., Zhao, Y., Lam, P.-M., & Yin, Y., Mechanical and Thermal Properties of Chicken Feather Fiber/PLA Green Composites, *Composites Part B: Engineering*, **40**(7), 650–654, 2009.

Coleman M.M., Serman C.J., Bhagwagar D.E., Painter P.C., A Practical Guide to Polymer Miscibility, *Polymer*, **31**(7), 1187–1203, 1990.

Dinigüzel Ö., Türkiye’den PHB Üreticisi Halofilik Bakterilerin İzolasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.

Dogan, S. K., Biyomalzeme Olarak Kullanılabilecek Poli(laktik asit)/Poliüretan Polimer Karışımları, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014.

Ersoy A., Kuntman A., Surface Properties of Polyesters Blended With Borax Mineral, *Journal Of Electrical & Electronics Engineering*, **7**, 387- 39, 2007.



Fambri L., Migliaresi C., In: Auras R., Lim L.-T., Selke S.E.M., Crystallization and Thermal Properties, Editör: R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, and H. Tsuji., *Poly(lactic acid):Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 113-124, 2010.

Farah S., Anderson D.G., Langer R., Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A Comprehensive Review, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **107**, 367–392, 2016.

Farrington D. W., Lunt J., Davies S., Blackburn R. S., Poly(lactic acid) Fibers (PLA), *Polyesters and Polyamides*, Editör: Deopura B. L., Alagirusamy R. , Woodhead Publishing, 140-170, 2008.

Graciela G., Tsuneo C., Takashi I., Phase morphology of polymer blends" scanning electron microscope observation by backscattering from a microtomed and stained surface, *Polymer*, **33**(4), 886-888, 1992.

Hamielec A. E., Tobita H., Polymerization Processes, 1. Fundamentals, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **29**, 129-168, 2011.

Hayrabolulu H., İyonlaştırıcı Radyasyonla Ksantan Sakızı Esaslı Süper Emici Polimerlerin Hazırlanması, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2017.

Hazar Yoruç A., Uğraşkan V., Yeşil Polimerler ve Uygulamaları, *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering*, **17**, 318-337, 2017.

Henriksen, K., & Karsdal, M. A., Type I Collagen. Biochemistry of Collagens, *Laminins and Elastin Structure, Function and Biomarkers*, Editör: Karsdal M. A., Denmark, 1-11, 2016.

Kim, Y. F., Choi, C. N., Kim, Y. D., Lee, K. Y., & Lee, M. S., Compatibilization of Immiscible Poly(L-Lactide) And Low Density Polyethylene Blends, *Fibers and Polymers*, **5**(4), 270–274, 2004.

Kodal M., Şirin H., Özkoç G., Effects of Reactive and Nonreactive POSS Types on the Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Plasticized Poly(lactic acid), *Polymer Engineering and Science*, 264-275, 2013.

Labet M., Thielemans W., Synthesis of Polycaprolactone: a review, *Chemical Society Reviews*, **38**, 3484-3504, 2009.

Lim L.T., Auras R., Rubino M., Processing Technologies for Poly(Lactic Acid), *Progress In Polymer Science*, 2008, **33**(8), 820-852.

Love B., Polymeric Biomaterials, *Biomaterials A Systems Approach to Engineering Concepts*, Academic Press 205-239, 2017

Malinowski R., Mechanical Properties of PLA/PCL Blends Crosslinked by Electron Beam and TAIC Additive, *Chemical Physics Letters*, 2016.

Martin O., Averous L., Poly(lactic acid): Plasticization and Properties of Biodegradable Multiphase System, *Polymer*, **42**(14), 6237-6247, 2001.

Mathuriya A.S., Yakhmi J.V., Polyhydroxyalkanoates: Biodegradable Plastics and Their Applications, Editör Martínez ve ark., E-Malzeme El Kitabı, Springer International Publishing, 2017.

Matta A.K., Rao R. U., Suman K.N.S., Rambabu V., Preparation and Characterization of Biodegradable PLA/PCL Polymeric Blends, *Procedia Materials Science*, 2014.

Meng Q., Heuzey M.-C., & Carreau P. J., Control of Thermal Degradation of Poly(lactide)/Clay Nanocomposites During Melt Processing by Chain Extension Reaction, *Polymer Degradation and Stability*, **97**(10), 2010–2020, 2012.

Navarro-Baena I., Sessini V., Dominici F., Torre L., Kenny J. M., Peponi L., Design of Biodegradable Blends Based on PLA and PCL: From Morphological, Thermal And Mechanical Studies to Shape Memory Behavior, *Polymer Degradation and Stability*, 2016.

Omay D., Yemekhane Atıklarından Poli (L-Laktik Asit)'in Enzimatik Polimerizasyonu ve Sentezlenen Polimerin Karakterizasyonu ve Biyobozundurulması, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.

Özdemir, G., 2017. Sıvıların İslatma Yetenekleri ve Temas Açısı. <http://inovatifkimyadergisi.com/sivilarin-islalma-yetenekleri-ve-temas-acisi> (Ziyaret tarihi: 16 Ekim 2020).

Özsağıroğlu E., Enzimatik Polimerizasyon ile Sentezlenen Polikaprolaktona Reaksiyon Koşullarının Etkisinin ve Polikaprolaktunun Biyobozunurluğunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011.

Patrício T., Bártolo P., Thermal Stability of PCL/PLA Blends Produced by Physical Blending Process, *Procedia Engineering*, **59**, 292 – 297, 2013.

Perego G., Cella G. D., In: Auras R., Lim L.-T., Selke S.E.M., Tsuji H. (Eds.), Poly(lactic acid):Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications. *John Wiley & Sons*, Hoboken, New Jersey, 2010.

Qin Y., Liu S., Zhang Y., Yuan M., Li H., Yuan M., Effect of Poly( $\epsilon$ -Caprolactone-co-L-Lactide) on Thermal and Functional Properties of Poly(L-Lactide), *Int J Biol Macromol*, **70**, 327-33, 2014.

Reis R.L., Correlo V. And Boesel L., Material properties of biodegradable polymers, *Biodegradable polymers for Industrial applications*, Editör Ray Smith, Belgium, 2005.

Shrivastava A., Polymerization, *Introduction to Plastics Engineering*, 1st Edition, William Andrew, New York, 1-16, 2018.

- Simoes C. L., Viana J. C., Cunha A.M, Mechanical Properties of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) and Poly(lactic acid) Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, **112**, 345-352, 2009.
- Sin L. T., Rahmat A. R., Rahman W. A., Polylactic Acid, *Pol Handbook Series*, 2013.
- Şirin H., Silikon Elastomer/Sürekli Elyaf Kompozitlerinde Arayüzey Yapışmasının ve Matris Özelliklerinin Fonksiyonel Nanoparçacıklar İle Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2016.
- Takayama, T., Todo, M.: Improvement of Impact Fracture Properties of PLA/PCL Polymer Blend Due to LTI Addition, *J. Mater. Science*, 41, 4989–4992, 2006.
- Tuna B., Geri Dönüştürülmüş PLA'nın Özelliklerinin Reaktif Harmanlama ile Zincir Uzaticılar Kullanılarak Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2013.
- Tuna B., & Özkoç G., Effects of Diisocyanate and Polymeric Epoxidized Chain Extenders on the Properties of Recycled Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*, **25**(4), 983–993, 2016.
- Turalija, M., Bischof, S., Budimir, A., & Gaan, S., Antimicrobial PLA Films From Environment Friendly Additives. *Composites Part B: Engineering*, 102, 94–99, 2016.
- Yılmaz M., Süperkritik Akışkan Ortamında Kopolimerizasyon, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2009.
- Xiao L., Wang B. Yang G., Gauthier M., Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications, *Biomedical Science, Engineering and Technology*, Book, 247-282, 2012.
- Wachirahuttapong S., Thongpin C., Sombatsompop N., Effect of PCL and Compatibility Contents On The Morphology, Crystallization And Mechanical Properties of PLA/PCL Blends, *Energy Procedia*, **89**, 198 – 206, 2016.
- Wang D. K., Varanasi S., Strounina E., Hill D. J. T., Symons A. L., Whittaker A. K., & Rasoul F. Synthesis and Characterization of a POSS-PEG Macromonomer and POSS-PEG-PLA Hydrogels for Periodontal Applications, *Biomacromolecules*, **15**(2), 666–679, 2014.
- Wang W., Enhancing the Hydrophilicity and Cell Attachment of 3D Printed PCL/Graphene Scaffolds for Bone Tissue Engineering, *Materials*, **9**(12), 992, 2016.
- Woodruff M.A., Hutmacher D.W., The return of a forgotten polymer Polycaprolactone in the 21st century, *Progress in Polymer Science*, 1217–1256, 2010.
- Zhang C., Biodegradable Polyesters: Synthesis, Properties, Applications, *Biodegradable Polyesters*, Editör Stoyko Fakirov, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 2015.

Zhang M., June S.M., Long T.E, Kong J., Principles of Step-Growth Polymerization (Polycondensation and Polyaddition), *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, **5**, 7-47, 2012.

Zeng J.B., Li K.A., Du A.K., Compatibilization Strategies in Poly(Lactic Acid)-Based Blends, *Royal Society of Chemistry*, **5**, 32546–32565, 2015.



## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

**Daldal D. E.**, Dandan Doğancı M., Doğancı E., Özkoç G., POSS-PCL Yıldız Polimerleri Kullanılarak PLA'nın Termal ve Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi, *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi (Fen Bilimleri)*, 2018 Bildiriler Kitabı, Kocaeli, 29.01.2018, s37.



## ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini Yalova'da tamamladı. 2012 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Polimer Mühendisliği Bölümü'nden 2017 yılında Polimer Mühendisi olarak mezun oldu. 2018-2021 yılları arasında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı.

