

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POLİ(LAKTİK ASİT)/POLİKARBONAT KARIŞIMINA
KATALİZÖRLER İLAVESİNİN ETKİSİ**

ESRA ZENGİN

KOCAELİ 2021

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POLİ (LAKTİK ASİT)/POLİKARBONAT KARIŞIMINA
KATALİZÖRLER İLAVESİNİN ETKİSİ**

ESRA ZENGİN

Doç.Dr. Meltem YILDIZ

Danışman, Kocaeli Üniv.

.....

Doç.Dr. Ayşe AYTAÇ

Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

.....

Dr. Öğr. Üyesi İkrime ORKAN UÇAR

Jüri Üyesi, Düzce Üniv.

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 25.06.2021

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmada, poli(laktik asit) (PLA)/polikarbonat (PC) karışımına seryum dioksit (CeO_2) ve titanyum dioksit (TiO_2) katalizörlerinin ilavesinin etkileri incelendi. Çalışmadaki amaç, kullanılan katalizörlerin polimer karışımının uyumluluğunu arttırarak, mekanik, ısıl ve morfolojik özelliklerini hangi ölçüde iyileştirdiğini gözlemlemektir.

Öncelikle, ders ve çalışma süreci boyunca bilgi ve desteğini benden esirgemeyen tez danışmanım sayın Doç. Dr. Meltem YILDIZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma sürecimde paylaştığı bilgi ve deneyimlerinden dolayı sayın Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kocaeli üniversitesi bünyesine kabul olmamda payı olan, her konuda fikirlerini paylaşan, boş zamanlarda sohbet eden ve desteğini esirgemeyen sayın Prof. Dr. Osman BOZDAĞ hocama teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmam boyunca her aşamada yardımcı olan, desteğini ve bilgisini ve sohbetini esirgemeyen arkadaşlarım Bedriye UÇPINAR, Sema SAMATYA, Selda AYDOĞDU ve dostluğunu her zaman hissettiğim Ayşenur ÖĞRETMEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, benim bugünlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi desteklerini ve sevgilerini hiç esirgemeyen, aldığım her kararda arkamda duran ve durmaya devam eden varlıklarına şükrettiğim, canım annem Emine ZENGİN ve canım babam Cihan ZENGİN'e, kardeşlik duygularını en zirvede yaşatan, her zaman beni koruyup kollayan canım abim Ahmet ZENGİN'e, bana ablalıktan çok annelik duygusu yaşatan, her zaman yanımda olan canım kardeşim Esin ZENGİN'e, her zaman dost ve sırdaş olan arkadaştan çok kardeş olan canım yengem Arzu ZENGİN'e, kahkahalarının bile tüm moralimi yerine gelmesini sağlayan güzeller güzeli yeğenlerim İkra ve Eylül ZENGİN'e teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Haziran-2021

Esra ZENGİN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
TABLolar DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
GİRİŞ	1
1.GENEL BİLGİLER	3
1.1. Poli(laktik asit)	3
1.2. Polikarbonat (PC)	7
1.3. Takviye Edilen Katalizörler	10
1.3.1. Seryumdioksit (CeO ₂)	10
1.3.2. Titanyum dioksit (TiO ₂)	11
1.4. Polimer Kompozitlerin Üretim Yöntemleri	16
1.4.1. Ekstrüzyon	16
1.4.2. Enjeksiyon	19
1.4.3. Basınçlı kalıplama	20
1.4.4. Çözültiden dökme yöntemi	20
1.5. Karakterizasyon Yöntemleri	21
1.5.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)	21
1.5.2. Termo-gravimetrik analiz (TGA)	22
1.5.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	23
1.5.4. Çekme testi	23
1.5.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	25
1.5.6. Reolojik analiz	26
1.6. Literatür Araştırması	27
2. MALZEMELER VE YÖNTEM	31
2.1. Malzemeler	31
2.2. Yöntem	31
2.2.1. Örneklerin hazırlanması	31
2.3. Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	34
2.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	34
2.3.2. Termogravimetrik analiz (TGA)	35
2.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)	36
2.3.4. Çekme testi	37
2.3.5. Reoloji analizi	38
2.3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	38
3.BULGULAR VE TARTIŞMA	40
3.1. Çözültiden Dökme Yöntemi ile PLA/PC Karışımının Karakterizasyonu	40
3.1.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	40
3.1.2. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	41
3.1.3. Çekme Testi	44
3.1.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	46

3.1.5. SEM	48
3.1.6. Reoloji analizi	50
3.2. Ekstrüzyon Yöntemi ile Üretilen PLA/PC Karışımının Karakterizasyonu	54
3.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	54
3.2.2. Termal Gravimetrik Analiz (TGA).....	55
3.2.3. Çekme Testi	58
3.2.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	59
3.2.5. SEM	61
3.2.6. Reoloji analizi	63
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	66
KAYNAKLAR	68
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER	75
ÖZGEÇMİŞ	76



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Laktik asit enantiyomerlerinin kimyasal gösterimi.....	3
Şekil 1.2.	PLA'nın sentez yöntemleri.....	4
Şekil 1.3.	PLA'nın bozunması.....	5
Şekil 1.4.	PK ve HAP yoluyla PLA üretim şeması.....	6
Şekil 1.5.	PLA'nın polikondenzasyon polimerizasyonu.....	6
Şekil 1.6.	Laktit birimlerinin halka açılması polimerizasyonu.....	7
Şekil 1.7.	PC ve diğer polimerlerin darbe dayanımı değerleri.....	8
Şekil 1.8.	PC'nin iki türünün kimyasal yapısı.....	9
Şekil 1.9.	TiO ₂ Bileşiğinin Kristal Faz Yapıları (a) Rutil, (b) Anataz ve (c) Brukit.....	12
Şekil 1.10.	Hidrotermal Otoklav Sisteminin Şeması.....	14
Şekil 1.11.	Sol-Jel Yöntemi ile Nano-TiO ₂ Taneciklerinin Sentez Yöntemi.....	14
Şekil 1.12.	Kimyasal Buhar Biriktirme Metodu Sistem Şeması.....	16
Şekil 1.13.	Tek vidalı ekstrüder şematik görünümü.....	17
Şekil 1.14.	Farklı tasarımlardaki ekstrüder vidaları.....	18
Şekil 1.15.	Aynı ve zıt yönlü dönen çift vidalı Ekstrüder vidalarının şematik gösterimi.....	18
Şekil 1.16.	Enjeksiyon ile kalıplama cihazı.....	19
Şekil 1.17.	Basınçlı kalıplama sisteminin şematik görünümü.....	20
Şekil 1.18.	CNT- PC nanokompozitler için uygulanan sentez şeması.....	21
Şekil 1.19.	DSC termogramlarının ısı geçişleri.....	22
Şekil 1.20.	TGA şematik gösterimi.....	23
Şekil 1.21.	Çekme testi cihazının basitçe gösterimi.....	24
Şekil 1.22.	Termoplastik polimerin genel gerilim-gerinim eğrisi.....	25
Şekil 1.23.	(a)Paralel iki plakanın arasına yerleştirilmiş örneğin tipik bir reometre (b) Elastik katı, viskoz sıvı ya da viskoelastik malzemeler için gerilime karşı gerilme eğrilerinin şematik gösterimi.....	26
Şekil 2.1.	(a)Polimerlerin çözelti hali, (b) Cam petrideki çözelti, (c) Film halindeki polimer.....	32
Şekil 2.2.	Laboratuvar ölçeğindeki ekstrüder cihazı.....	33
Şekil 2.3.	Enjeksiyon ile kalıplama cihazı.....	34
Şekil 2.4.	Enjeksiyon ile kalıplama yöntemiyle üretilmiş örnekler.....	34
Şekil 2.5.	Örnek analizinde kullanılan FTIR cihazı.....	35
Şekil 2.6.	Örnek analizi için kullanılan TGA cihazı.....	35
Şekil 2.7.	Örnek analizi için kullanılan DSC cihazı.....	36
Şekil 2.8.	Çekme testi cihazı.....	37
Şekil 2.9.	Reometre cihazı.....	38
Şekil 2.10.	SEM görüntüleme cihazı.....	39
Şekil 3.1.	Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen PLA, PC ve PLA/PC karışımlarının TGA termogramları.....	43
Şekil 3.2.	Çözeltiden yöntemiyle üretilen PLA/ PC karışımlarına TiO ₂ katalizörü ilave edilmiş kompozitlerin TGA termogramları.....	43
Şekil 3.3.	Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen PLA/PC karışımlarına CeO ₂ katalizörü ilave edilmiş kompozitlerin TGA termogramları.....	44
Şekil 3.4.	Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilmiş PLA/PC karışımlarına CeO ₂ ilave edilmiş kompozitlerin Çekme dayanım değerleri.....	45

Şekil 3.5.	Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen PLA/PC karışımlarına TiO ₂ katalizörü ilave edilmiş kompozitlerin kopmada uzama değerleri	46
Şekil 3.6.	Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen PLA, PC, PLA /PC'nin FTIR spektrumları.....	47
Şekil 3.7.	Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen PLA/PC ye TiO ₂ ilaveli ürünlerin FTIR spektrumları.....	47
Şekil 3.8.	Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen PLA/PC'ye CeO ₂ ilaveli ürünlerin FTIR spektrumları.....	48
Şekil 3.9.	Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen 50PLA/50PC ve kompozitlerinin SEM görüntüleri (x500(200µm) büyütme oranı) a)50PLA/50, b)PLA/PC/%1CeO ₂ , c)PLA/PC/%3CeO ₂ d)PLA/PC/%1TiO ₂ , e) PLA/PC/%3TiO ₂	49
Şekil 3.10.	ÇDY yöntemiyle üretilen 50PLA/50PC ve kompozitlerinin SEM görüntüleri (x1500(50µm) büyütme oranı) a)50PLA/50, b)PLA/PC/%1CeO ₂ , c)PLA/PC/%3CeO ₂ d)PLA/PC/%1TiO ₂ , e)PLA/PC/%3TiO ₂	50
Şekil 3.11.	Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen TiO ₂ ilaveli karışımların depo modülü.....	51
Şekil 3.12.	Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen TiO ₂ ilaveli karışımların kayıp modülü.....	51
Şekil 3.13.	Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen TiO ₂ ilaveli karışımların kompleks viskozite değeri	52
Şekil 3.14.	Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen CeO ₂ ilaveli karışımların depo modülü değeri.....	53
Şekil 3.15.	Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen CeO ₂ ilaveli karışımların kayıp modülü değeri.....	53
Şekil 3.16.	Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen CeO ₂ ilaveli karışımların kompleks viskozite değeri	54
Şekil 3.17.	Ekstrüzyon yöntemiyle üretilmiş PLA/PC karışımlarına TiO ₂ katalizörü ilave edilmiş kompozitlerin TGA termogramları	57
Şekil 3.18.	Ekstrüzyon yöntemiyle üretilmiş PLA/PC karışımlarına CeO ₂ katalizörü ilave edilmiş kompozitlerin TGA termogramları	57
Şekil 3.19.	PLA/PC karışımlarına CeO ₂ ve TiO ₂ katalizörü ilave edilmiş kompozitlerin çekme dayanım değerleri	59
Şekil 3.20.	PLA/PC karışımlarına CeO ₂ ve TiO ₂ katalizörü ilave edilmiş kompozitlerin kopmada uzama değerleri	59
Şekil 3.21.	PLA/PC ye TiO ₂ ilaveli ürünlerin FTIR spektrumları.....	60
Şekil 3.22.	PLA/PC ye CeO ₂ ilaveli ürünlerin FTIR spektrumları.....	61
Şekil 3.23.	Ekstrüzyon yöntemi ile elde edilen 50PLA/50PC ve kompozitlerinin SEM görüntüleri (x500(200µm) büyütme oranı) a)50PLA/50, b)PLA/PC/%1CeO ₂ , c)PLA/PC/%3CeO ₂ , d)PLA/PC/%1TiO ₂ , e)PLA/PC/%3TiO ₂	62
Şekil 3.24.	Ekstrüzyon yöntemi ile elde edilen 50PLA/50PC ve kompozitlerinin SEM görüntüleri (x1500(50µm) büyütme oranı) a)50PLA/50, b)PLA/PC/%1CeO ₂ , c)PLA/PC/%31CeO ₂ , d)PLA/PC/%1TiO ₂ , e)PLA/PC/%3TiO ₂	63
Şekil 3.25.	Ekstrüzyon yöntemiyle üretilen CeO ₂ ilaveli karışımların depo modülü değeri.....	64
Şekil 3.26.	Ekstrüzyon yöntemiyle üretilen CeO ₂ ilaveli karışımların kayıp modülü değeri.....	64
Şekil 3.27.	Ekstrüzyon yöntemiyle üretilen CeO ₂ ilaveli karışımların kayıp modülü değeri.....	65

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. PC'nin özellikleri	8
Tablo 2.1. Çözültiden dökme yöntemi ile üretilen örneklerin bileşimleri	32
Tablo 2.2. Ekstrüder yöntemi ile üretilen örneklerin bileşimleri	33
Tablo 3.1. PLA/ PC karışımlarına farklı oranlardaki CeO ₂ ve TiO ₂ katalizörleri ile çözültiden dökme yöntemiyle üretilmiş harmanlarının DSC sonuçları	41
Tablo 3.2. PLA/PC karışımlarına farklı oranlardaki CeO ₂ ve TiO ₂ katalizörleriyle çözültiden dökme yöntemiyle üretilmiş harmanlarının TGA sonuçları	42
Tablo 3.3. Çözültiden dökme yöntemi ile elde edilen kompozitlerin çekme testi sonucu	45
Tablo 3.4. PLA/PC karışımlarına farklı oranlardaki CeO ₂ ve TiO ₂ katalizörleriyle ekstrüzyon yöntemiyle üretilmiş harmanlarının DSC sonuçları	55
Tablo 3.5. PLA/PC karışımlarına farklı oranlardaki CeO ₂ ve TiO ₂ katalizörleriyle ekstrüzyon yöntemiyle üretilmiş harmanlarının TGA sonuçları	56
Tablo 3.6. Ekstrüzyon yöntemi ile elde edilen kompozitlerin çekme testi sonucu	58

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

λ	:Termal İletkenlik, (W/mK)
ΔH	:Entalpi Değişimi, (cal)
μm	:Mikrometre
σ_{AC}	:Alternatif Akımdaki Elektriksel İletkenlik, (S/m)
E'	:Depolama Modülü, (Pa)
E''	:Kayıp Modülü, (Pa)
E^*	:Karmaşık Modül, (Pa)
f	:Frekans, (Hz)
$T_{\%5}$:Malzemenin %5'nin Bozunma Sıcaklığı, (°C)
$T_{\%50}$:Malzemenin %50'sinin Bozunma Sıcaklığı, (°C)
T_c	:Kristallenme Sıcaklığı, (°C)
T_g	:Camsı Geçiş Sıcaklığı, (°C)
T_m	:Erime Sıcaklığı, (°C)

Kısaltmalar

CeO_2	:Seryum Dioksit
CF	:Carbon Fiber (Karbon Elyaf)
CNT	:Carbon Nanotube (Karbon Nanotüp)
ÇDY	:Çözeltiden Dökme Yöntemi
DSC	:Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
GF	:Glass Fiber (Cam Elyaf)
GPa	:Giga Paskal
Hz	:Hertz
KE	:Karbon Elyaf
MA	:Maleik Anhidrit
MPa	:Megapaskal
MWCNT	:Multiwalled Carbon Nanotube (Çok Duvarlı Karbon Nanotüp)
PC	:Polikarbonat
PLA	:Poli(laktik asit)
Rpm	:Round Per Minute (Dakikadaki Devir Sayısı)
SEM	:Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
Sm-Acac	:Samaryum Asetil Asetonat
TGA	:Termogravimetrik Analiz
TiO_2	:Titanyum Dioksit

POLİ(LAKTİK ASİT)/POLİKARBONAT KARIŞIMINA KATALİZÖRLER İLAVESİNİN ETKİSİ

ÖZET

PLA/PC karışımı dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları, otomobil parçaları gibi birçok yerde kullanılmaktadır. Ancak bu karışımda bileşenler uyumlu olmadığı için oluşturulan PLA/PC karışımının mekanik özellikleri, beklenenden daha düşük olmaktadır. Düşük mekanik özelliklerini iyileştirmek için sentetik elyaf, cam elyaf, karbon nanotüp gibi birçok farklı katkının kullanıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur. Bu çalışmada ise PLA/PC karışımına Serya (CeO_2) ve titanyum dioksit (TiO_2) katalizörleri ilave edilerek hem çözeltiden dökme yöntemi hem de eriyikten karıştırma yöntemiyle karışımlar elde edilmiş, karışımların ısıl ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Çözeltiden dökme yönteminde, PLA ve PC polimerleri karışımına %0,25-0,5-1-3 oranlarına CeO_2 ve TiO_2 katalizörleri eklenerek %6'lık çözelti hazırlanmış ve oda sıcaklığında kurutma gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen filmler karakterizasyon testleri için istenilen ölçekte hazırlanmıştır. Eriyikten karıştırma yönteminde ise kompozitler laboratuvar ölçekli mini ekstrüderde eriyik haline getirilmiş ve enjeksiyon kalıplama cihazı ile kalıplanmıştır. Üretilen örneklerin ısıl, mekanik, reolojik ve morfolojik özelliklerin belirlenmesi için karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Yapılan testlerin sonucunda, katalizör ilavesinin karışımın mekanik özelliklerini iyileştirdiği gözlenmiştir. Katalizörlerin özellikleri, yükleme miktarları ve matrisin içindeki dağılımı gibi parametreler, ısıl ve mekanik özelliklerde farklı sonuçların elde edilmesini sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Poli(laktik asit)(PLA), Polikarbonat(PC), Serya(CeO_2), Titanyum Dioksit(TiO_2).

COMPATIBILITY OF POLY (LACTIC ACID) / POLYCARBONATE BLEND BY USING DIFFERENT CATALYSTS

ABSTRACT

PLA/PC blends are used in many places such as laptops, mobile phones, auto parts. However, this blend of components is not compatible. The mechanical properties of the PLA/PC blend are lower than expected. Many different studies such as addition of synthetic fiber, glass fiber, carbon nanotube to the blend is available in the literature to improve their low mechanical properties. In this study, by adding Cerium dioxide (CeO_2) and titanium dioxide (TiO_2) catalysts to PLA/PC blends were obtained by both the solution casting method and the melt mixing method. The thermal and mechanical properties of the mixtures were investigated. In the solution casting method, 0,25-0,5-1-3 % CeO_2 and TiO_2 catalysts were added to the blend of PLA and PC polymers, and it was prepared as a 6% solution and dried at room temperature. Then the obtained films were prepared at the desired scale for the characterization experiments. In the melt mixing method, the composites were melted in a laboratory scale mini extruder and molded with an injection molding device. Characterization studies were carried out to determine thermal, mechanical, rheological, and morphological properties. As a result of the tests, it was observed that the addition of catalyst improved the mechanical properties of the blend. Parameters such as the properties of the catalysts, loading amounts and distribution catalyst in the matrix provided different results in thermal and mechanical properties.

Keywords: Poly (lactic acid) (PLA), Polycarbonate (PC), Cerium dioxide (CeO_2), Titanium dioxide (TiO_2).

GİRİŞ

Yıllardır gelişen teknoloji ile hafif, dayanıklı, ucuz ve kolay işlenebilen yeni malzemeler elde etme çabası gün geçtikçe artmıştır. Dünya nüfusunun artmasıyla birlikte, kullanımları yaygınlaşan bu yeni malzemelerin çevreye ve insan sağlığına etkileri önem kazanmaktadır. II. Dünya Savaşından sonra, sentetik malzemelerin kullanımı hızla gelişmiş ve bu gelişim malzemelerin etkilerinin daha dikkatli incelenmesini gerekli kılmıştır. Bu malzemelerden biri olan polimerler, günlük hayatımızın hemen her yerinde kullandığımız plastikler, lastikler, kaplama malzemeleri, yapıştırıcılar gibi malzemelerin üretiminde kullanılan hammaddelerdir [1]. Plastik kullanımının bu kadar yaygın olmasının temel sebepleri; maliyetinin ucuz olması, metal malzemelere göre kolay işlenebilme sürecinin olması, hafif olması, taşıma ve depolanmasının kolay olmasıdır. Plastiklerin üretimi için en yaygın olarak kullanılan hammadde petroldür. Ancak petrol kaynaklı plastiklerin doğaya verdiği zarar sebebiyle son zamanlarda yenilenebilir ve biyobazlı kaynakların kullanımı hızlı bir şekilde yaygınlaşmıştır. Ayrıca petrol kaynaklarının azalması ve hammadde fiyatlarının artması bilim insanlarını bu konuda çalışmaya teşvik etmiştir. Malzemelerin performansı yüksek ve doğaya zarar vermeyecek polimerlerden üretimine ağırlık verilmiştir. Bu çalışmalardan bazıları mısır şurubundan etanol elde edilmesi ve soya fasulyesinden poliöl üretilmesi olarak gösterilebilir [2].

Biyobozunur bir malzeme olan Poli(laktik asit) (PLA); mısır, şeker kamışı ve buğday gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen bir polimerdir. Alifatik polyester sınıfına giren termoplastik bir malzemedir. PLA ve petrol kaynaklı polimerlerin, dayanım, sertlik ve gaz geçirgenlik özelliklerinin karşılaştırılabilir olduğu gözlenmektedir. Ancak avantajlarının yanı sıra, düşük ısı kararlılık ve düşük tokluk gibi dezavantajları da mevcuttur. PLA, biyobozunur özelliğe sahip olmasından dolayı tarım ürünlerinde, yapı malzemelerinde, ambalaj ürünlerinde, otomobil parçalarında, tıbbi ürünlerde, elektrik ve havacılık endüstrisinde sıkça kullanılmaktadır [3-5]. Literatürde, PLA'nın

elektriksel, ısı iletkenliği ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için, polimer içerisine katkı maddeleri katıldığında iyileşmeler gözlenmiştir [7-13].

Polikarbonat (PC), yüksek ısı kararlılık ve mükemmel tokluk değerine sahip olmasından dolayı en çok tercih edilen mühendislik plastiklerinden biridir. Sert olmasına rağmen darbelere karşı kırılğan değildir, sünek bir davranış sergilemektedir. Enjeksiyon, ekstrüzyon, eriyikten harmanlama ve şişirme ile kalıplama gibi birçok yöntem ile kalıplanabilmektedir [6]. PC'nin mekanik, ısı ve elektriksel özelliklerini geliştirmek amacıyla birkaç çalışmada çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve grafen kullanılmış ve kompozitler elde edilmiştir. Elde edilen kompozitlerin özelliklerinde iyileşmeler olduğu gözlenmiştir [1,2]. PC'nin bozunması uzun zaman gerektirir ve bu da çevre sorunlarına sebep olmaktadır. PC gibi iyi mekanik özellikleri olan polimerlerin eksiklerini en aza indirmek amacıyla polimer karışımları hazırlanmaktadır. Biyobozunur özelliklere sahip PLA ile mükemmel mekanik özelliklere sahip PC'nin karışımlarının hazırlanması çevre sorunlarını az da olsa çözmektedir. PLA/PC karışımları, otomotiv parçaları, bilgisayar ve cep telefonları gibi teknolojik alanlarda kullanılmaktadır[3–5].

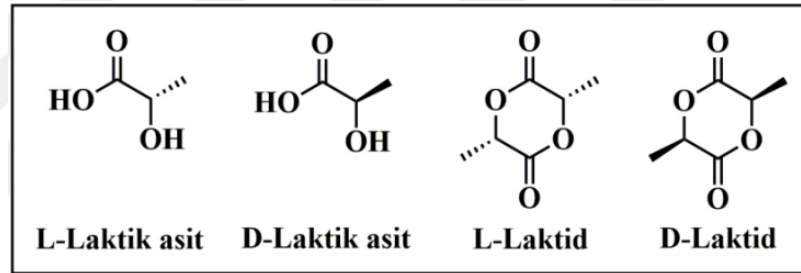
PLA'nın iyi özellikleri ile PC'nin yüksek tokluk gibi mekanik özellikleri, PLA/PC karışımında birleştirilebilir. Fakat bu karışımdaki bileşenler, uyumlu olmadığı için oluşturulan PLA/PC karışımının mekanik özellikleri, beklenenden daha düşük olmaktadır. Düşük olan mekanik özelliklerin geliştirilmesi için sentetik elyaf, cam elyaf, karbon nanotüp eklenmesi gibi çok farklı yöntemler kullanılmaktadır [5–8].

Bu çalışmada PLA/PC karışımlarına belirli oranlarda CeO₂ ve TiO₂ ekleyerek, katalizörlerin PLA/PC karışıma etkisi incelenmiştir.

1.GENEL BİLGİLER

1.1. Poli(laktik asit)

Laktik asit, biyolojik ve kimyasal olarak sentezlenebilen kiral bir moleküldür ve L- ve D-laktik asit olmak üzere iki enantiyomere sahiptir (Şekil 1.1). Halkalı dimer L- ve D-laktid genel olarak PLA üretiminde ara basamakta oluşur. Laktidin halka açılması polimerizasyonu (ring opening polymerization (ROP)), L- ve D-laktik asit içeren makromoleküler zincirlerin oluşumuna yol açmaktadır. ROP yöntemi, diğer yöntemlere kıyasla yüksek molekül ağırlıklı polimer üretimi için daha avantajlıdır. L- ve D-laktik asit birimlerinin miktarı ve sırasının belirlenmesi ile istenilen özelliklerde PLA'nın sentezlenmesi sağlanmaktadır [9].

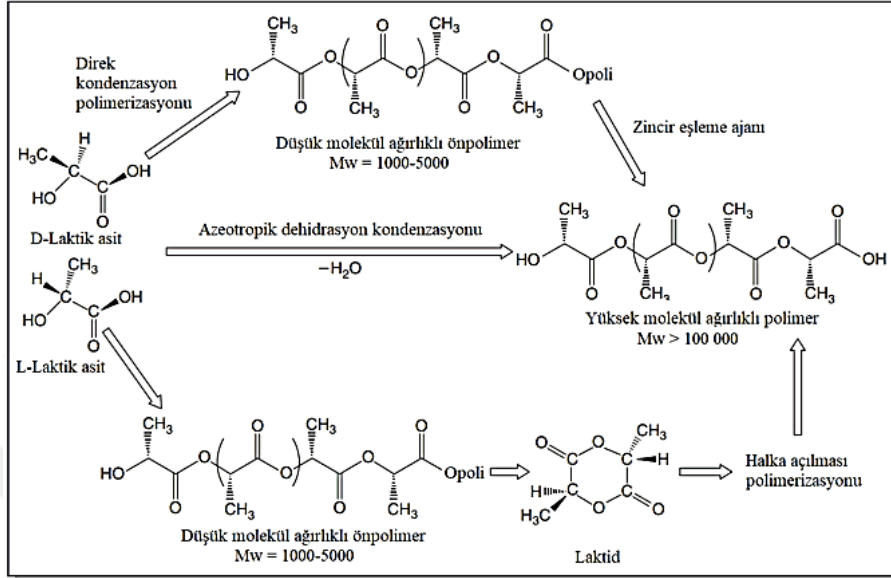


Şekil 1. 1.Laktik asit enantiyomerlerinin kimyasal gösterimi

Biyomedikal uygulamalarda PLA özelliklerindeki biyobozunur polimerlere son zamanlarda olan ilgi oldukça artmıştır. PLA, sentetik olan diğer poliesterlerle karşılaştırıldığında, biyoyumluluk, biyobozunurluk ve ayarlanabilir fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri sebebiyle ön plana çıkmıştır. PLA'nın bozunma ürünlerinin toksik olmaması ve metabolik olarak vücuttan uzaklaştırılabilmesi en önemli üstünlüklerindedir [3,4].

PLA sentezi, laktik asit üretimi ile başlayan, polimerizasyon ile biten çok aşamalı bir süreçtir. Şekil 1.2'de farklı yöntemlerle PLA sentezi gösterilmiştir. Laktik asidin Kondenzasyon polimerizasyonu ile kırılğan ve kullanışsız düşük molekül ağırlığına sahip poli(laktik asit) elde edilir. Laktik asidin azeotropik dehidrasyon kondenzasyonu yöntemiyle herhangi bir zincir uzatıcı ya da özel destekleyici malzeme kullanılmadan

yüksek molekül ağırlıklı PLA sentezlenir. Yüksek molekül ağırlığına sahip PLA sentezi diğer ve ana yöntem olan Cargill (Amerika) firması tarafından patenti alınmış olan halka açılma polimerizasyonudur [10].

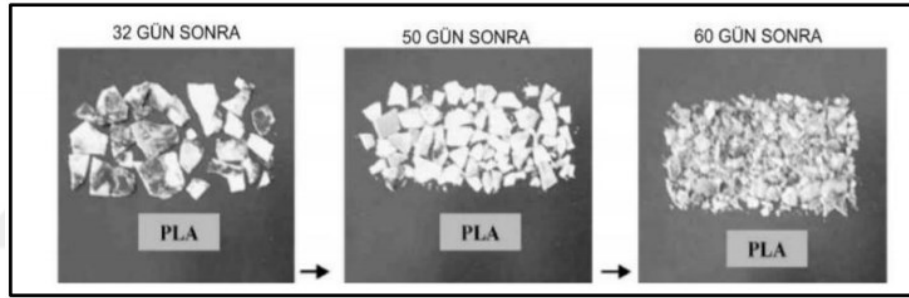


Şekil 1. 2. PLA'nın sentez yöntemleri

Yüksek mekanik dayanımlı biyo-bazlı polimer olan PLA, petrol bazlı mühendislik plastiklerinin uygulamalarındaki yerini almıştır ve en fazla üretilen yeşil plastik olarak kabul edilmiştir. Ancak, düşük darbe dayanımı ve ısıl bozulma sıcaklığı, bu alandaki uygulamasını engellemektedir. PLA'nın özelliklerinin iyileştirilmesi ile ilgili literatürde çok sayıda araştırma vardır. Ancak, ısıl bozulma sıcaklığını iyileştirme konusu genel olarak farklı liflerin eklenmesiyle yapılan çalışmalar (kenaf lifi, muz lifi, selüloz lifi, cam lifi ve nano katmanlı silikat gibi) bulunmaktadır. Bu çalışmalarda, PLA'nın ısıl bozulma sıcaklığının iyileştirilmesinde önemli etkiler elde edildiği gözlenmiştir. Bu katkı maddeleri kullanılarak yüksek darbe dayanımına sahip PLA bazlı bir malzeme hazırlamak mümkün değildir. Bu sebeple, yüksek ısı dayanımı ve mekanik özelliklere sahip PC ile karışımının hazırlanması, endüstride PLA'nın hem mekanik özelliklerinin hem de ısıl direncinin geliştirilmesinde en önemli yöntemlerden biri olarak düşünülmüştür [5].

PLA diğer paketleme malzemeleri ile kıyaslandığında, polistiren gibi şeffaf ve parlaktır, poli(etilen tereftalat)(PET) gibi gaz geçirgenliğine sahiptir. Kokusuz ve uçucu değildir. Bu özellikleri PLA'nın gıda sanayi ürünlerinde kullanılması için

üstünlük sağlamaktadır. Gıda sanayi ve paketleme uygulamalarında kullanılması için Gıda ve İlaç Yönetimi (Food and Drug Administration)(FDA) tarafından onaylanmıştır. PLA'yı ilk olarak ambalaj sektöründe Danone firması kullanmıştır. Raf ömrü kısa olan taze gıdalarda tek kullanımlık ambalaj olarak, buğulanma yapmaması sebebiyle salam ve peynir ambalajlarında PLA'nın kullanıldığı paketlemelerde raf ömrünün uzadığı bilgileri verilmiştir. Bu bilgiler doğrultusunda taze ürünler pazarında kullanımı son on yılda artmıştır. Ambalaj uygulamalarında; kaplar, bardaklar, dondurma ve salata tabakları, tatlılar için ambalajlar, laminasyon filmleri, blister ambalajlar ve su şişeleri de yer almaktadır. Ancak daha büyük bir pazara sahip olabilmesi için PLA'nın bariyer ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi, aynı zamanda ısı direncine de etki eden çalışmaların yapılmasına gerek duyulmaktadır[10]. PLA'nın bozunması Şekil 1.3'de verilmiştir[11].



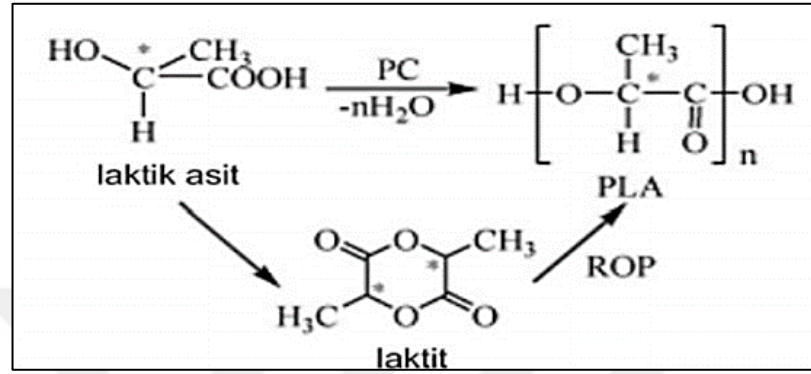
Şekil 1. 3.PLA'nın bozunması

PLA ayrıca tıp ve eczacılık alanlarında da geleceği olan önemli bir polimerdir. Medikal sektörü, sürekli teknolojiyi takip eden, gelişmesi gereken, insan sağlığı açısından en yeni cihazları ve malzemeleri kullanmayı hedefleyen bir uygulama alanıdır. Polimerik malzeme sektörü bu özellikleri sağlayabileceği için medikal sektöründe merak uyandırmaktadır. PLA'nın biyobozunur özelliğinden dolayı medikal uygulamalarda kullanımı insan sağlığı için ne boyutlarda etki edeceğine göre şekillenmektedir[8].

PLA, ticari olarak laktik asitin dimerizasyonu ile elde edilen laktit monomerlerinin halka açılma polimerizasyonu (HAP) ile veya laktik asidin polikondenzasyonu (PK) ile diğer taraftan halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerle polilaktit sentezlenebilmektedir ve Şekil 1.4'te gösterilmektedir. PK ve HAP yolu ile PLA üretim şeması Şekil 1.4'de gösterilmiştir [11]. Polimerleştirme yöntemleri ile laktik

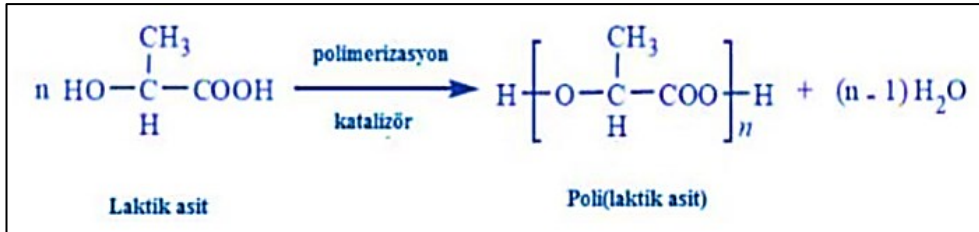
asitten kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerler “poli(laktik asit)” PLA olarak adlandırılır[12,13].

PLA'nın elde edilmesinde, doğrudan polikondenzasyon ve halka açılma polimerizasyonu kabul edilen iki yöntemdir.



Şekil 1. 4.PK ve HAP yoluyla PLA üretim şeması

Doğrudan polikondenzasyon yönteminde, laktik asidin monomer yapısındaki -OH ve -COOH gruplarından dolayı, tepkime kendiliğinden kondenzasyon aracılığıyla gerçekleşmektedir. Bu yöntem genelde çok düşük maliyetlidir. Fakat yüksek molekül ağırlıklı polimer sentezi zordur. Şekil 1.5’de PLA’nın plikondenzasyon polimerizasyonu gösterilmektedir [14,15]. PLA’nın doğrudan polikondenzasyon tepkimesi Şekil 1.5’te verilmektedir.

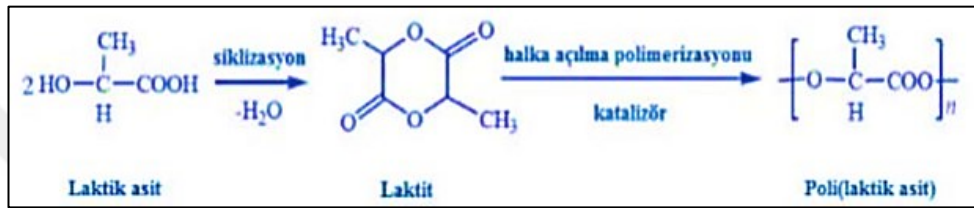


Şekil 1. 5. PLA'nın polikondenzasyon tepkimesi

PLA uygulama alanına göre değişik özelliklere sahiptir ve halka açılma polimerizasyonu ile de elde edilebilmektedir. Halka açılma polimerizasyonu ilk olarak 1932’de Carothers tarafından gerçekleştirilmiştir ve başlarda yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilememiştir. Daha sonra yöntemlerin geliştirilmesiyle yüksek molekül ağırlıklarına çıkılmıştır [15,16]. Düşük molekül ağırlığındaki PLLA’nın dekompozisyonu yoluyla elde edilen L-laktitin, halka açılma polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı PLA elde edilebilir. Halka açılma polimerizasyonu laktik

asitin polikondensasyonunu izleyen dimer, laktit (3,6-dimetil-1,4-dioksan-2,5-dion), oluşumunu sağlayan depolimerizasyonla devam etmekte ve halka açılma aşamasının başladığı görülmektedir [11,17].

Halka açılma polimerizasyonda ilk önce oligomerik PLA elde edilir, daha sonra depolimerizasyon ile laktit yapısı oluşmaktadır. Elde edilen laktit, yüksek mol kütlesine ulaşmak için halka açılma mekanizmasına göre tekrar polimerize edilmektedir. Böylece bu yöntemde yüksek mol kütlesine sahip polimer üretilebilir [18] Laktik birimlerinin halka açılması polimerizasyonu Şekil 1.6`da verilmektedir.



Şekil 1. 6. Laktit birimlerinin halka açılması polimerizasyonu

PLA, enjeksiyon ile kalıplama, ekstrüzyon, termoformlama, basınçla kalıplama gibi birçok konvansiyonel teknikle işlenebilir [14,15,19].

1.2. Polikarbonat (PC)

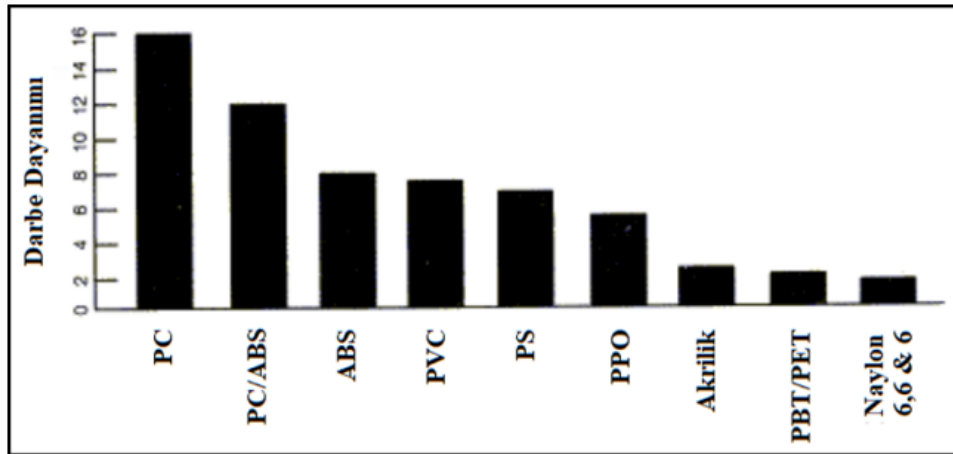
Polikarbonat (PC), yüksek performanslı, şeffaf ve amorf bir mühendislik termoplastik polimeridir. PC'nin birçok farklı özelliğe sahip üstün bir polimer olduğu bilinmektedir. PC yüksek şeffaflık özellikleri, yüksek ısı kapasitesi ve gelişmiş tokluğunun yanında mükemmel mekanik ve optik özelliklere sahip bir polimerdir. Son yıllarda göze çarpan, darbelere karşı üstün dayanıklılığı ve çarpma direnci gibi özellikleri nedeniyle PC çoğunlukla, spor, askeri ve kişisel koruma gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanılmıştır [20,21]. Ticari olarak PC, yüksek camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahiptir [17, 22] .

PC ve diğer yaygın olarak kullanılan polimerlerin darbe dayanımı değerleri Şekil 1.7`de verilmektedir. PC, yaygın olarak kullanılan polimerlerle karşılaştırıldığında darbe dayanımının yüksek olduğu dikkat çekmektedir. PC'nin çok dayanıklı bir malzeme olmasından dolayı, kurşun geçirmez cam yapımında kullanımı uygundur [23].

PC'nin özellikleri, poli(metil metakrilat) ile benzerdir ancak, güçlü yapısı nedeni ile oldukça pahalıdır. PC'nin fiziksel, kimyasal, mekanik, ısı ve elektrik özellikleri Tablo 1.1'de listelenmiştir [21,23–25].

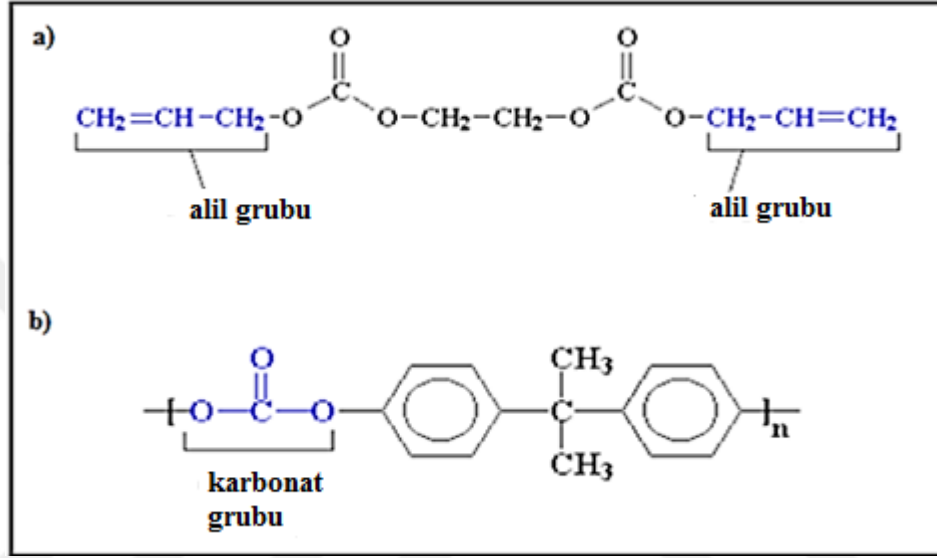
Tablo 1. 1.PC'nin özellikleri

POLİKARBONAT	
Fiziksel Özellikler	
Yoğunluk (ρ) kg/m ³	1200-1220
Refraktif indeks(n)	1,584-6
Yanıcılık	V0-V2
Limit Oksijen İndeksi %	25-27
Su emme (ASTM)%	0,16-0,35
Radyasyon ve ultraviyole direnci	zayıf
Mekanik Özellikler	
Young modülü (E) Gpa	2-2,4
Çekme dayanımı Mpa	55-75
Basınç dayanımı Mpa	80
Uzama (%)	80-150
Sertlik-Rockwell	M70
İzot darbe dayanımı J/m	600-850
Sürtünme katsayısı (μ)	0,31
Isıl Özellikler	
Erime sıcaklığı (T _m)°C	267
Cam geçiş sıcaklığı (T _g) °C	150
Isı sapma sıcaklığı-1kN(Vicat B) °C	145
Isı sapma sıcaklığı-1,8 MPa °C	128-138
Düşük çalışma sıcaklığı °C	135
Üst çalışma sıcaklığı °C	115-130
Özgül ısı kapasitesi © kJ/kg.K	1,2-1,3



Şekil 1. 7.PC ve diğer polimerlerin darbe dayanımı değerleri

PC'nin alifatik veya aromatik dihidroksi ile karbonik asitin doğrusal poliesteri olduğu bilinmektedir. İki farklı PC türü, genelde poli(alifatik karbonat) ve poli(aromatik karbonat) kimyasal süreçlerle sentezlenebilmektedir. Bu iki farklı PC'nin kimyasal yapısı Şekil 1.8(a) ve (b) 'de gösterilmiştir. Poli(alifatik karbonat) karbondioksitin epoksitlerle tepkimesiyle elde edilir. Ekonomik yönden incelendiğinde aromatik PC, alifatik PC den daha önemlidir [21,24].



Şekil 1. 8.PC'nin iki türünün kimyasal yapısı

PC üzerindeki yapılan çalışmaların amacı genel olarak PC'nin üretimi geliştirmeyi amaçlamaktır. PC ticari olarak 1970'li ve 1980'li yıllarda ana ürün olmuştur. PC ile yapılan çalışmalarda, genel olarak elektriksel özellikler, alev geciktiricilik, kimyasal kararlılık, optik karakteristik, işlenebilirlik, mekanik özellikler ve reoloji geliştirmek üzerine çalışmalara yoğunlaşmıştır. PC'nin, son on yılda yeni monomerler ile camı geçiş sıcaklığı daha yüksek oluşmuştur [26].

PC, ısı dirençliliği, tokluk, dayanıklılık, şeffaflık, boyutsal kararlılık ve kolay işlenebilirlik gibi birçok özelliğe sahip olması nedeniyle başka polimerlerle karışımı elde edilebilir. Bu özellikleri sayesinde birçok mühendislik alanında kullanılabilmesi mümkündür. Buzdolapları, otomobil farları, CD, ışıklandırma, gözlük ve uçak camları kullanım alanlarından birkaçıdır. Bu alanlar, PC'nin şeffaf oluşundan dolayı uygulanabildiği bölümlerdir. Bunun yanında, opak PC, otomotiv, güvenlik, spor ve iletişim alanlarında iyi darbe dayanımından dolayı kullanılmaktadır. Aynı zamanda PC dizüstü bilgisayarlarda, telefonlarda ve darbe dayanımı yüksek ve hafiflik

özelliklerinin bir arada kullanılması gereken iletişimi sağlayan araçlarda kullanılabilir [27].

1.3. Takviye Edilen Katalizörler

1.3.1. Seryumdioksit (CeO_2)

Seryum; 1803 yılında keşfedilmiştir. Atom ağırlığı 140,116, numarası 58 ve simgesi “Ce” olan lantanit grubunun ikinci elementidir. Nadir bulunan toprak element olarak kabul edilmiştir ancak doğada nadir bulunmaz. Lantanitler serisinde nadir toprak elementlerinden en yaygın bulunanıdır [28]. Nadir toprak oksidi olarak en ilgi çekici olan seryum dioksit (CeO_2), özellikle nanoparçacık veya yığın halde heterojen katalizlerde aktif bileşen şeklinde kullanılması sebebiyle geniş araştırmalar için konu olmuştur [29]. Seryum oksitlerin, boya endüstrisi için cila ve UV engelleyici ajan, seramik ve camlarda katkı maddesi, otomotiv endüstrisi için katalizör, yakıt hücresi malzemeleri, olarak geniş kullanım alanları mevcuttur [30–32].

CeO_2 nano-partiküllerinin önemli özelliklerinden biri kimyasal kararlılığı olmasıdır. Sulu ortamlarda az miktarda çözünürlüğünün olduğu düşünülmektedir [30–32]. CeO_2 'nin genel olarak çok kararlı florit kristal yapısının olduğu kabul edilir. Bu yapı çözünürlüğün az olmasının nedenidir [33]. CeO_2 nanopartiküllerinin yüksek özgül yüzey alanı vardır ve Ce^{3+}/Ce^{4+} oksidasyonu arasında geçiş yapar [30–35]. Bu durum, ortam içinde var olan oksijenin pH'ına ve kısmi basıncına bağlıdır [36]. Ce^{3+} oksitlerin, Ce^{4+} oksitlerin tersine çözünebilir olduğu gözlemlenmiştir [37,38].

Seryum dioksit; Ce^{3+} ve Ce^{4+} iyonları arasında geçiş özelliği kolay, enerjiyi depolama kapasitesi yüksek, yapısal özelliği, oksidasyon reaksiyonlarında sergilediği yüksek aktivite ve seçiciliği sebebiyle tercih edilmektedir [39]. Seryum dioksitin sahip olduğu özellikleri, kristallinite, partikül boyutu ve morfolojisi ayarlanıp daha da geliştirilebilir. CeO_2 katalitik amaçlarla yüksek verimlilik ve etkin aktiviteyi sağlamak için istendiği boyut ve morfolojide üretimi, modern malzeme sentezi araştırmaları için hala en büyük zorluklardan biridir [29].

CeO_2 sentezinde kullanılan teknikler; mikrodalga, solvotermal, hidrotermal, elektrikle biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme, çökeltme, misel, kalıp

destekli sentez yöntemi şeklinde sıralanabilir[40]. Bunların yanı sıra, sol-jel ve yanma yöntemleri de mevcuttur [41,42]. Bu yöntemlerin çoğunda uzun süreli sentez zamanı gerekmektedir. Örneğin kalıp destekli sentez yöntemine bakıldığında yaşlandırma süresi 24 ile 72 saat arasında değişmektedir. Geleneksel olan sol-jel yöntemi ise viskoz jel eldesi için de birkaç saat gerekebilmektedir. Bu sebeple, sentez sürelerini kısaltma amacıyla başka çalışmalara ihtiyaç vardır [43,44].

CeO₂ elde edilmesi kolay ve ucuz olduğu için ve sahip olduğu özelliklerinden dolayı PLA ve PC arasında uyumlaştırmayı artıracığı düşünüldüğü için bu tez çalışmasında katalizör olarak tercih edilmiştir.

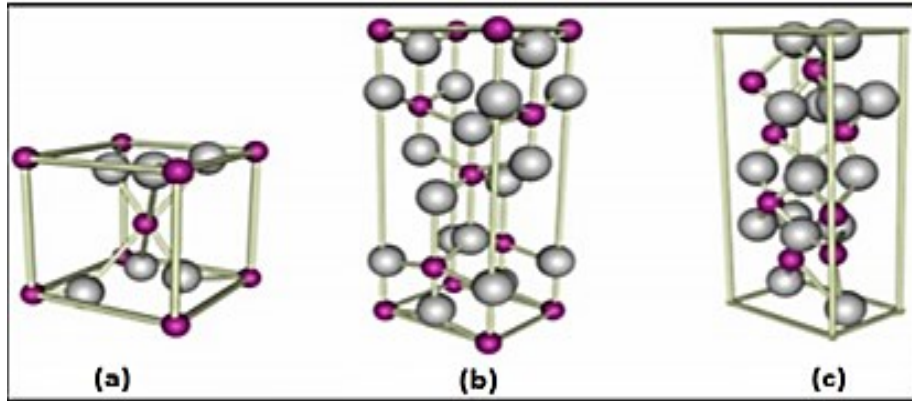
Seryum dioksitin (CeO₂) sol-jel yöntemi ile üretildiği çalışmalar literatürde mevcuttur. Parwai ve arkadaşları yaptığı çalışmada CeO₂'i nişasta ile sol-jel yöntemiyle destek malzemesi olarak sentezlemiştir. CeO₂'lerin boyutları ve morfolojisi, kenetleme maddesi şeklinde işlev gören nişasta ile kontrol edilmiştir [40]. CeO₂'nin sol-jel ile birleşmiş mekanik kimyasal karışımı yoluyla sentezlendiği bir makaleyi Zhou ve arkadaşları yayımlamıştır (2017). Çalışmalarında sentez sonrasında, kullanılan kalsinasyon sıcaklığının partikül boyutuna etkili olduğunu söylemişlerdir. He ve arkadaşları çalışmalarında, CeO₂' in kenetleme maddesi olan sitrik asitle, basit mikrodalga desteğiyle sol-jel kullanılarak elde edildiğini göstermiştir [44]. Sitrik asit bulunan hidrotermal yöntem ile, nanopartikül düzeyinde CeO₂ eldesini, Masui ve arkadaşları gerçekleştirmiştir [45]. Son olarak, mikrodalga desteği olan sentezlerde son zamanlarda ilgi çekici olmaktadır. Bu yöntem basit, hızlı ve düşük enerji ihtiyacı gibi avantajlar sağlamaktadır. Sonuçta, CeO₂ hazırlamak için mikrodalga desteği olan solvotermal ve hidrotermal yöntemler başarı ile geliştirilmiştir [45,47–49].

1.3.2. Titanyum dioksit (TiO₂)

Titanyum dioksit (TiO₂), E171 kodu ile bilinmektedir ve gıdalarda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Renklendirici amacıyla kullanıldığından, titanyum beyazı olarak da isimlendirilir. Görünür ışığında aktif olması, boya ve kaplama yüzeylerine beyazlık sağlaması, parlaklık ve oposite özellikleri sebebiyle geniş bir kullanım alanı vardır. Fotokatalitik bozunma için fotokatalizör arasında TiO₂'nin yaygın olarak kullanım alanı vardır. TiO₂ önemli inorganik bir bileşik olduğundan foto elektrokimyasal araştırmaları 1960'lı yılların sonuna kadar gelmektedir. Prof.

Fujishima (1972), çalışmasında TiO_2 kristalini elektrot olarak kullanmış, TiO_2 elektrodunu UV ışığına karşı bıraktığında elektrod yüzeyinden gaz çıkışının meydana geldiğini gözlemiş, çıkan oksijen gazı ile TiO_2 'nin fotokatalizör şeklinde kullanılabilirliği ortaya çıkmıştır. TiO_2 yüzeyi ışına maruz kaldığında su hidrolizi meydana gelmektedir. Bu olay 'Honda-Fujishima' etkisi şeklinde bilinmektedir. Bu buluş, hava ve sudaki organik kirleticileri uzaklaştırma ve organik bileşiklerin kısmi oksidasyonu için, TiO_2 'in uygulama alanlarının araştırılmasına yöneltmiştir. TiO_2 , fotokatalizörler arasında çevre dostu olması sebebiyle zararlı olan kimyasalların ortamdaki uzaklaştırılması için geniş bir uygulama alanı olması sebebiyle ilgi çekmektedir [49,50].

TiO_2 , rutil, amorf, anataz ve brukit olarak dört kristal şekilde doğada bulunmaktadır. Amorf olan TiO_2 XRD'de pik vermez ve fotokatalizör özellikte göstermez. Anataz ve rutil fazlarının çoğunlukla fotokatalitik etki alanı olduğu için fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Fotokatalitik etkiyi en çok Anataz fazındaki TiO_2 göstermektedir [51,52]. Anataz faz, yüksek sıcaklıklarda rutil faza dönüşebilen, düşük sıcaklıkta ise kararlı halde olan bir fazdır [52]. Ancak rutil faz yüksek sıcaklıkta kararlıdır. Rutil fazdan anataz faza dönüşmek için yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Bu sıcaklık 700-1000°C arasında, kristalin boyutu ve yabancı maddelerin içeriğine bağlı şekilde değişmektedir. TiO_2 bileşiğinin kristal faz yapıları şekil 1.9'da gösterilmektedir [53].



Şekil 1. 9. TiO_2 Bileşiğinin Kristal Faz Yapıları (a) Rutil, (b) Anataz ve (c) Brukit

İçme suları için TiO_2 'nin arıtma amacıyla kullanılmasını araştırmak amacıyla çalışılmış, fakat şehirlerin şebeke suyunu arıtımında henüz yaygın şekilde kullanılamamaktadır. Su bulunan ortamlardaki TiO_2 ile organik olan kirleticilerin

fotokatalitik bozunmasının, degradasyon ve adsorpsiyon olarak iki aşamada olduğu düşünülmektedir. Adsorpsiyonda ışığa ihtiyaç yoktur ancak degradasyonda ise ortamda bulunan TiO_2 'in ışık yardımıyla uyarılması durumunda oluşmaktadır.

Bunun yanında zeytin karasuyunun TiO_2 ile ileri arıtım prosesi ve anaerobik prosesin birlikte kullanılması ile kabul edilebilir sonuçlar alınmıştır [54,55].

TiO_2 elde edilmesi kolay ve ucuz olduğu için ve sahip olduğu özelliklerinden dolayı PLA ve PC arasında uyumlaştırmayı artıracığı düşünüldüğü için bu tez çalışmasında katalizör olarak tercih edilmiştir.

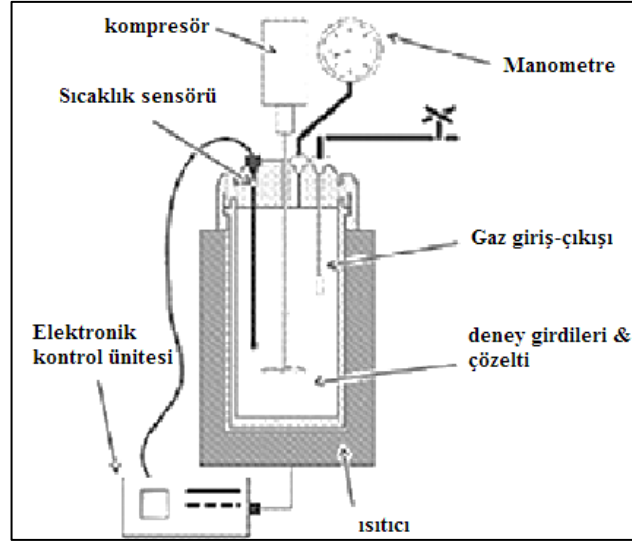
Nano yapıya sahip TiO_2 'in (NY- TiO_2) sentez yöntemleri; sonokimyasal, hidrotermal, solvotermal, sol-jel, fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, mikrodalga ve elektrokimyasal yöntem şeklinde sıralanabilir [56]. Nano TiO_2 geniş kullanım alanına sahip olması sebebiyle nano malzemeler arasında önemli bir yerdedir.

Üretim yöntemleri içinde yaygın olan ve iyi sonuçlar veren sentez metodları; sol-jel ve hidrotermal yöntemdir. Bu yöntemlerle üretilen ürünlerin, parçacık boyutunu morfolojisi ve kristalleşmesini kontrol edebilme şeklinde avantajları vardır.

Hidrotermal yöntem kristal yapıdaki inorganik nanomalzemelerin eldesi için en kolay, ekonomik ve verimli bir yöntemdir. Sistem, yüksek sıcaklıkta otoklav ve yüksek basınç dayanımına sahip, sızdırmazlık sağlayan paslanmaz çelikten ve PTFE olan kaplar içinde gerçekleştirilir. En önemli avantajlarından biri basınç ve sıcaklığın kontrolünün sağlanmasıdır. Bu yöntemde, su ya da sulu çözeltiler sentez sırasında çözücü olarak kullanılmaktadır.

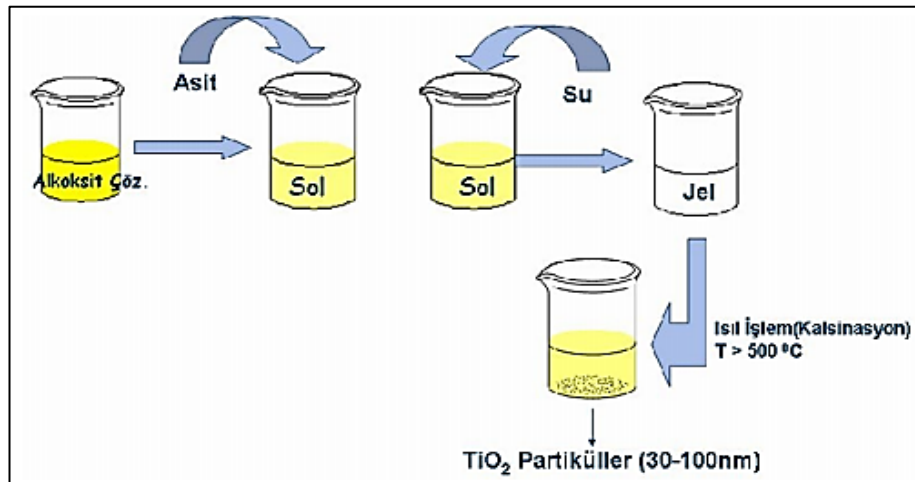
Otoklav sistemi uygulanarak suyun kaynama noktası üzerinde sıcaklıklara çıkmak için doygun buhar basıncına ulaşılmalıdır. Otoklav, sıcaklık, iç basınç ve otoklav içindeki çözeltilerin miktarını büyük oranda belirlemektedir [56].

Hidrotermal yöntem, 150-250°C sıcaklık arasında istenilen homojenlik, şekil, boyut ve kristallik derecesi yüksek TiO_2 partiküllerini hazırlamada kullanılan önemli bir tekniktir. Şekil 1. 10'da hidrotermal otoklav sisteminin şeması gösterilmiştir.



Şekil 1. 10. Hidrotermal Otoklav Sisteminin Şeması

Sol-jel yöntemi, solüsyon içinde başlangıç maddesi ve bu solüsyonun içinde sol ve jel yapılarının oluşmasından dolayı bu şekilde isimlendirilmiştir. Oda sıcaklıklarında katalizör olan ortamda, başlangıç malzemesi için metal alkoksitler kullanılarak, hidroliz-kondenzasyon tepkimeleri oluşmaktadır. Sol kısmını oluşturan malzemeler, moleküller arasında elektriksel itme kuvvet etkisi ve Van Der Wals, yerçekimi ortamına göre büyük olması sebebiyle maddeler dibe çökmez. Molekül, eğer bu çözeltide genişleyerek büyük boyutlara gelirse meydana gelen madde jel olur. Bu yöntemin en önemli özelliği sıvı durumdan katı duruma geçişinin olmasıdır. Şekil 1.11’de Sol-Jel yönteminin şeması gösterilmiştir [54,57].



Şekil 1. 11. Sol-Jel Yöntemi ile Nano-TiO₂ Taneciklerinin Sentez Yöntemi

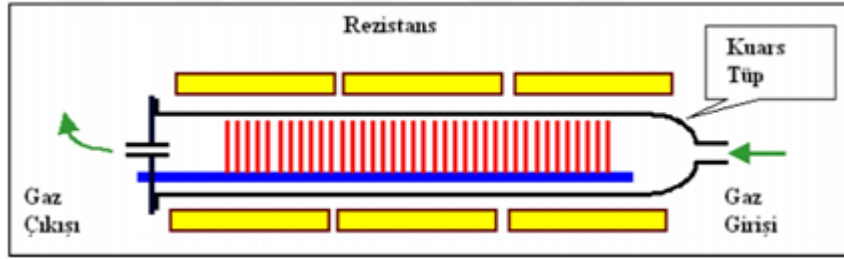
Sol-jel metoduyla elde edilen ürünler, gıda, otomotiv sanayi, cam, beyaz eşya, inşaat sektörü, elektronik sanayi ve telekomünikasyon, gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Metallerin ve tarihi eserlerin korozyon olayından korunması, porselen ve polimer malzemelerinin kimyasal malzeme ve neme karşı direncinde artma, gaz geçirgenliğinde azalma, buzlanma ve buğulanma olaylarına karşı plastik ve cam malzemelerin kaplanması vardır [57].

Sol-jel yönteminin avantajları; moleküler seviyelerinde homojenlik sağlanması, düşük sıcaklıklarda kullanılması, organik çözücüler kullanılması, laboratuvar ölçekli cam malzemeler ile yapılabilmesi, kimyasal kısmının kontrol altına alınabilmesi, başlangıç maddeleri yerine daha homojen madde sentezi, elde edilen nano tozların mikron altında sentezlenebilmesi sayılabilir. Bunlara ek olarak, çözelti içerisinde gerçekleştirildiği için, homojenlik, saflık, partiküllerin büyüklüklerinin ve sitokiyometrisinin kontrolü sağlanmaktadır. Sürecin kolay olması ve kompozisyon kontrol açısından öteki hazırlama yöntemlerine göre oldukça avantajı vardır. Sol-jel yöntemiyle nano boyutta TiO_2 kolloidleri, ortam içindeki titanyum alkoksitlerinin kondenzasyonu hidrolizi ile sentezlenmektedir [54,57].

Buhar depolama metodu, kaplama tekniği için yüksek kaliteli kaplama üretmeye uygulanan bir yöntemdir. Yöntem sentez yönüyle fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme şeklinde iki alanda incelenir. Fiziksel metotta, kaplama malzemesi buhar haline fiziksel olarak geçerken, kimyasal metotta ise kaplama malzemesi kimyasal tepkimeler ile buhar evresine geçmesi halinde istenilen yüzeye film şeklinde kaplama işlemi yapılır.

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde, alanda mevcut olan kaplanacak malzemenin yüzeyine, gaz buharlarının taşınması reaksiyonuyla meydana gelen nano durumdaki maddelerin ısıtılmış olan katı yüzeyinde vakum altında birikerek kaplanması olarak gerçekleştirilir. Son zamanlarda buhar biriktirme yöntemleri çeşitli nano malzemelerin üretilmesi için kullanılıp çok çeşitli olan yüzeylerin elektriksel, mekanik, optik aşınma, termal ve korozyona karşı dayanımları için gerçekleştirilen yüzeyleri kaplama işlemlerinde kullanılır. Bu teknik esasen, basıncı ayarlanmış ortamlarda buhar fazından kimyasal kaplama malzemesi üretmeyi amaçlamaktadır. Metodun avantajı malzemelerin homojen olarak kaplanıyor olmasıdır. Dezavantajları ise, işlemde

çıkılan yüksek sıcaklık (1000°C), önemli ölçüde boyutlarda değişiklik ve ürünlerde kristal açıdan geometrik bozulmalar olmasıdır [56,58]. Şekil 1.12’de kimyasal buhar biriktirme metodunun şeması gösterilmektedir [54].



Şekil 1. 12. Kimyasal Buhar Biriktirme Metodu Sistem Şeması

Fiziksel buhar biriktirme metodu, çok eski bir yöntem olmasına karşın sanayi alanında son zamanlarda kullanımı artmaya başlanmıştır. Bu yöntemle ürünlerin kaplanması için sıçratma ve buharlaştırma olarak iki teknik kullanılmaktadır. Bu yöntem; basınç altında sıvı ya da katı malzemelerin sıçratılması ya da buharlaştırılması ile malzemenin atomlarının yüzey üzerinden kopartılması ve kaplanacak alt malzemeye iyonik ya da atomsal durumda birikerek kaplama yapılmasına göre çalışılmaktadır. Yöntemin kullanılma alanlarına, tıbbi malzemeler, mikro-elektronik, dekoratif amacıyla, korozyonlara karşı direnç olmasını gerektiren işlemler, yarı iletken teknolojileri ve oksitlenme önleyici olarak sayılabilir [54].

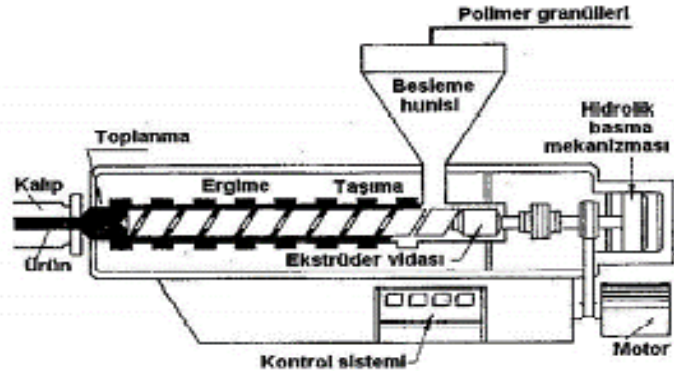
1.4. Polimer Kompozitlerin Üretim Yöntemleri

1.4.1. Ekstrüzyon

Sentetik temelli polimerlerin geliştirilmesi ve üretilmesi ayrıca bu polimerlerin işlenmesi amacıyla 1940-1950 yıllarında ayrı bir sektör oluşmuştur. Polimerlerin eldesi ve işlenmesi, birbirleri ile ilişkili olduğundan polimerin işleme endüstrisi de hızlı bir şekilde gelişmiştir. Polimer işleme sanayisi, kimyasal işlemlere maruz bırakılarak meydana çıkarılabilen polimere mekanik ve ısıl işlemler uygulanarak son ürün oluşturabilen endüstri koludur. Bu sanayinin gelişiminde ekstrüzyon uygulamasının büyük etkisi bulunmaktadır. Silindir bir kovan içerisinde dönen vidalar ekstrüzyon aşamasının en önemli özelliğidir. Polimerler çoğunlukla bu yöntem kullanılarak işlenir ve son ürün halini alır [59].

Ekstrüder, malzemeleri sıkıştırıp dışarıya doğru ileten makine olarak düşünülebilir. Katı formdaki polimerleri vidalı ekstrüder, aralıksız olarak eriyik hale getirmektedir. Daha sonrasında ise yüksek viskoziteye sahip eriyik malzemeyi pompa yardımıyla ve basınç altında çıkış bölgesine gönderir.

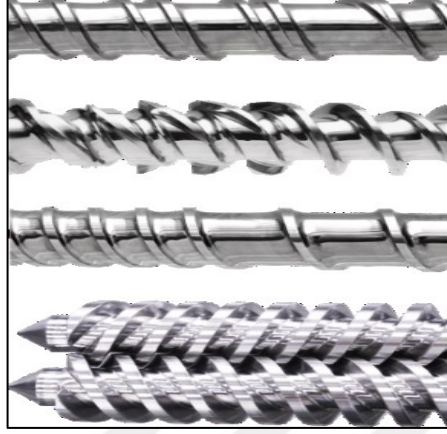
Ekstrüzyon cihazı, Şekil 1.13’de gösterilmektedir. Toz parçacık ya da granül halinde reçineler, besleme hunisi yardımıyla sürekli bir şekilde ısıtma silindirine gönderilerek beslenmektedir. Sonrasında silindir içindeki sonsuz vida yardımıyla ileriye doğru gönderilir. Silindirin kenarlarından alınan sıcaklık ve kaymanın meydana getirdiği iç sürtünmeden dolayı ısınır, yumuşamaya başlar ve son olarak da malzeme erir. Silindirin ucuna geldiğinde depolanır. Malzeme yüzey alanını tayin edecek olan kalıptan basım yapılır. Bu şekilde plastiğe istenilen şekli kalıbın boşluk şekli ayarlanarak verilmiş olur [60].



Şekil 1. 13. Tek vidalı ekstrüder şematik görünümü

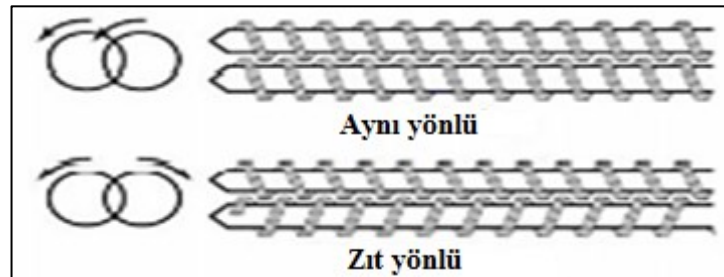
Plastik ekstrüzyonu işlemi ise katı haldeki polimerleri eritmek için genelde plastikleştirici ekstrüzyon şeklinde bilinmektedir [61]. İşlenecek katı haldeki polimerler granül ya da toz halinde üretilebilmektedir. Antioksidan, plastikleştirici gibi yardımcı olarak kullanılan maddeler polimerlerin verimli olarak işlenmesinde yardım sağlar ve granüllerin besleme haznesi içinden ekstrüdere beslenebilirler. Ekstrüder performansı vidanın tasarım şekline bağlı olduğu gibi bunun yanında ortam sıcaklığına ve çalışma şartlarının çeşitli olmasına da bağlıdır. Vidadaki temel geometrik değişkenler: vidanın geometri ve sayısı, vida ile kovanın radyal mesafesi, kanal derinliği ve ekstrüder boyunca derinlikteki farklılıklar şeklinde sayılabilir. Kovan ve vidayı oluşturan malzeme çeliktir [61]. Vida, ekstrüderdeki en önemli parçadır. Çünkü

taşıma, ısıtma, karıştırma ve eritme işlemleri vida aracılığıyla gerçekleştirilmektedir. Farklı tasarımlardaki ekstrüder vidaları Şekil 1.14’da gösterilmiştir [62].



Şekil 1. 14. Farklı tasarımlardaki ekstrüder vidaları

Vidalı ekstrüder eğer tek bir vidadan oluşmuş ise “tek vidalı ekstrüder” olarak adlandırılır. Bu ekstrüderlerin daha uzun basınç ve eritme bölgeleri vardır. Bir ya da daha çok vidadan yapılan ekstrüderlere ise “çok vidalı ekstrüder” denir. Bu ekstrüderler iki basınç bölgesi ve eritme şeklinde tasarlanırlar. Çok vidalı Ekstrüder içinde en çok tercih edileni “çift vidalı ekstrüder”dir. Çift vidalı ekstrüder dönme yönü ve vidaların iç içe geçmesine göre sınıflandırılmaktadırlar [62]. İki vida eğer aynı yöne doğru dönüyor ise, “aynı yönde dönen çift vidalı ekstrüder” (corotating) denir. Bu ekstrüderlerde yüksek vida hızında çalışılabilmektedir. Vidalar eğer zıt yönlerde dönüyorlar ise bunlara “ters yönde dönen çift vidalı ekstrüder” (counter rotating) denir. Şekil 1.15’te aynı ve zıt yönlü dönen vidaların şematik şekli gösterilmektedir.



Şekil 1. 15. Aynı ve zıt yönlü dönen çift vidalı Ekstrüder vidalarının şematik gösterimi

Ekstrüder işlemi yapılırken, vidanın hızı, kovan sıcaklığı ve çıkıştaki basınç değişkenleri kontrol edilmesi gereken en önemli parametrelerdir.

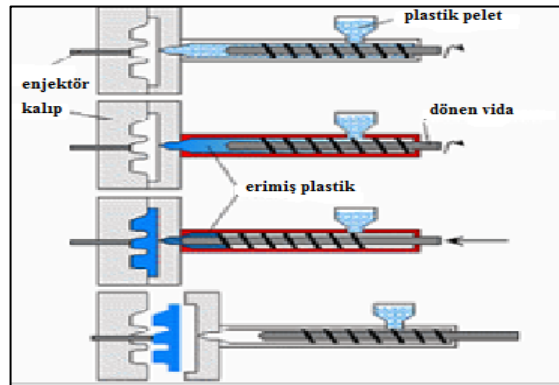
Vidanın hızı ekstrüder hacmi ve üretim kapasitesine bağlıdır[61]. Ekstrüzyon işleminde ana değişkenler vidanın hızı ve kovan sıcaklığıdır. Temel olan parametrelerse vida çapı (D) ve uzunluğu (L)'dur. Bunların birbirlerine oranı (L/D) ise ekstrüder karakteristiğini belirlemektedir. L/D ekstrüder çıkışını, polimerlere ısı transferinde uygun silindir yüzeylerini ve polimerlerin çıkış zamanı çıkarmaktadır [60].

1.4.2. Enjeksiyon

Bazı termoset ve termoplastik malzemeleri pellet ya da toz halinden farklı ürünlere çevirmek amacıyla kullanılan işleme teknikleri arasında enjeksiyon ile kalıplama vardır. Enjeksiyon yönteminde basitçe ilk önce pellet veya toz malzemelerin erime işlemi olana kadar ısıtma yapılır. Eriyik hale gelen ürün, malzemenin şeklinin istenildiği kalıba basınçla enjekte yapılır. Kalıba alınan malzeme katı hale geçmesi için beklenir. Ürün katı hali aldıktan sonra kalıp açılarak ürün kalıptan ayrılır. Enjeksiyon ile kalıplama cihazının önemli üç fonksiyonu vardır. Bunlar;

1. Plastiği eritip basınçla beraber akmasının sağlanması,
2. Eriyik durumda olan ürünün kalıba enjektisi,
3. Eriyik malzemenin kalıpta katılaşması için beklenip, katı hale gelen malzemeyi kalıptan almak [63,64].

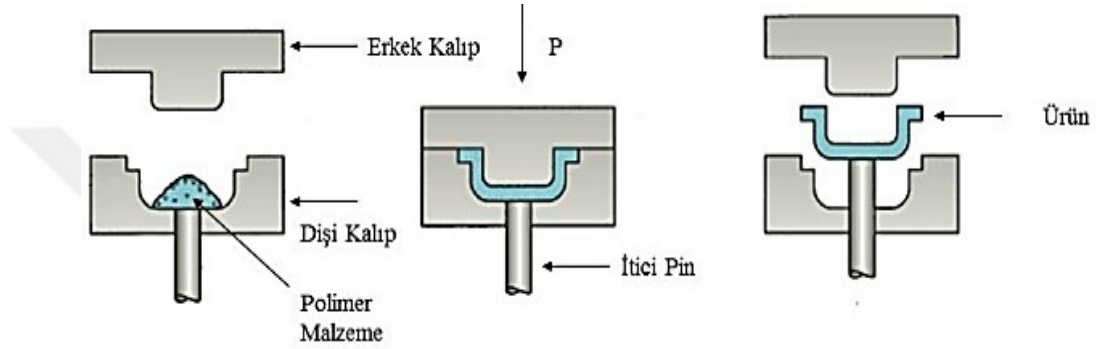
Bu işlemler, yüksek kaliteli ve maliyeti uygun ürün elde edilebilecek şekilde ayarlanan sistemlerde otomatik bir şekilde yürütülmelidir. Şekil 1.16'de enjeksiyon ile kalıplama cihazının bileşenleri gösterilmektedir.



Şekil 1. 16. Enjeksiyon ile kalıplama cihazı

1.4.3. Basınçlı kalıplama

Basınçlı kalıplama yöntemi, ısıtma veya soğutma işlemi uygulanabilen, istenilen şekildeki boşluklara sahip olan kalıpların arasına polimerin reçine, toz ya da tablet şeklinde konularak basınç yardımı ile şekillendirme işleminin uygulandığı sistemdir. Basınç ve sıcaklık uygulaması polimerlerin cinsi, malzeme kalınlığı, ürün şekli gibi parametrelere göre değişebilmektedir. Basınçlı kalıplama sisteminin şematik görünümü Şekil 1.17'de gösterilmektedir.

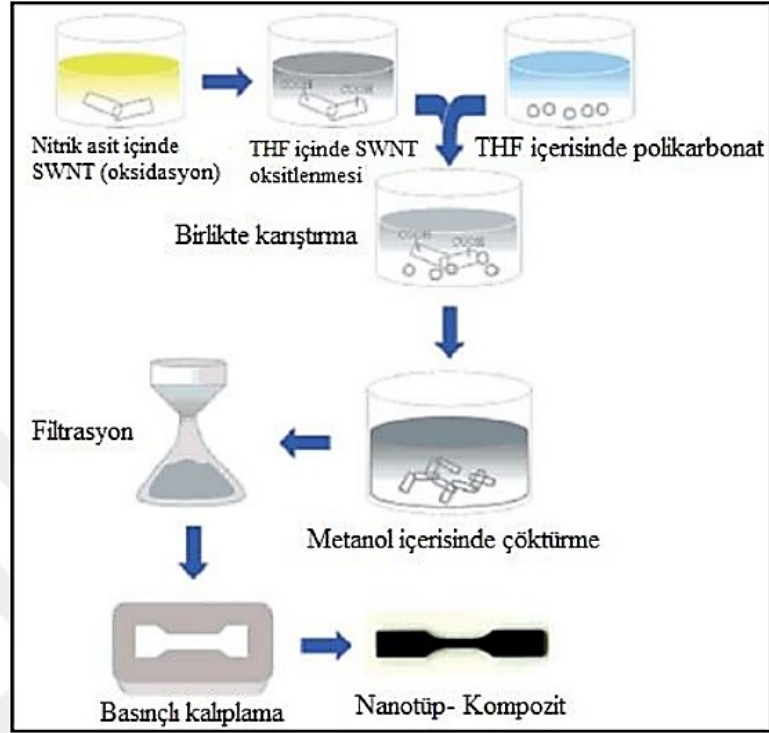


Şekil 1. 17. Basınçlı kalıplama sisteminin şematik görünümü

1.4.4. Çözülden dökme yöntemi

Çözülden dökme yöntemi hem termoset malzemelerde, hem de termoplastik malzemelerde kullanılabilen bir yöntemdir. Bu yöntemde, viskozitenin kolay kontrol altında tutulabilmesi diğer yöntemlere göre üstünlük sağlamaktadır. Bu sayede nanotüp gibi malzemelerin matris içerisinde dağılım bölgeleri genişlemektedir. Ancak yöntemde, çözücü ihtiyacının fazla olmasından dolayı endüstri üretimi ve çevre sağlığı bakımından dezavantaj sunmaktadır. Suhr ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada, polikarbonat matrisi içeren nanokompozitlerin sentezlenmesi için Şekil 1.18'de gösterilen çözülden dökme yöntemini uygulamışlardır [65]. Nanotüplerin yüzey kısımlarına, ilk olarak nitrik asit ile oksitleme işlemi uygulanmıştır. Bu işlemin sebebi, nanotüplerin yan duvarlarında bulunan asidik gruplar ile PC zincirlerinde bulunan karbonat gruplarının etkileşime girmesidir. Nanokompozitlerin eldesi için, oksitlenen nanotüpler, tetrahidrofuran (THF) içinde dağıtılmış ve THF ile çözülmüş, PC çözeltisi içine eklenmişlerdir. Süspansiyon, metanol içinde çöktürülerek, çöken nanokompozitleri süzerek geri kazanma işlemi uygulanmıştır.

Taramalı elektron mikroskopuyla, Nanokompozit kırılma yüzeylerinin, PC matrisi içinde düzgün şekilde dağılım gösterdiği gözlenmiştir.



Şekil 1. 18. CNT- PC nanokompozitler için uygulanan sentez şeması

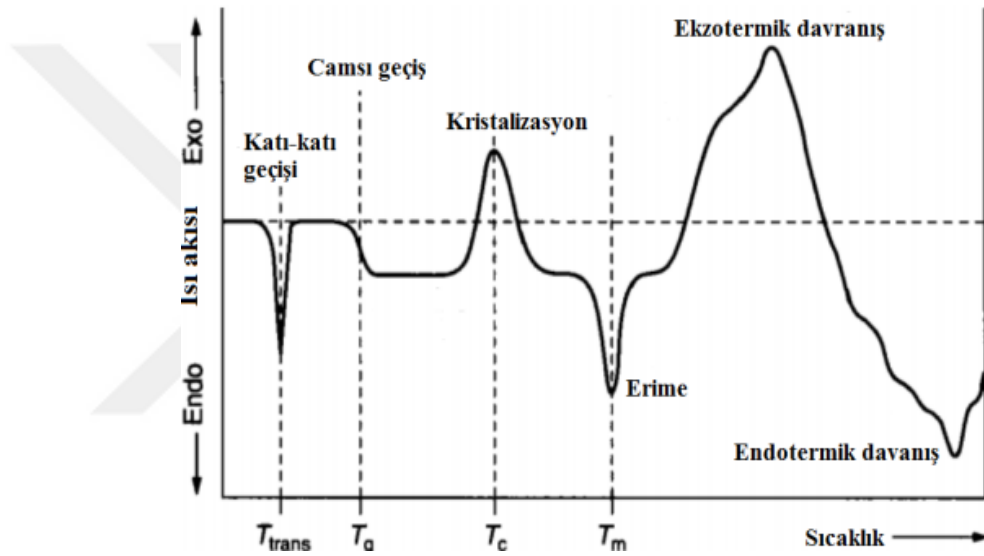
1.5. Karakterizasyon Yöntemleri

Polimerlerin karakterizasyonunda birçok yöntem kullanılmaktadır. Mekanik, ısı ve morfolojik özellikler olarak sayılabilecek birçok özelliğin tayininde, değişik karakterizasyon yöntemleri seçilmektedir. Bu bölümde; çalışma esnasında kullanılan karakterizasyon yöntemleri açıklanmaktadır. Isıl özelliklerin belirlenmesi için, termogravimetrik analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetri; reolojik analiz; mekanik özelliklerin belirlenmesinde, çekme testi; morfolojik özellikleri için SEM testi ve kimyasal yapı analizi için, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) uygulanmıştır. Bu testlerle ilgili genel bilgiler aşağıda verilmiştir.

1.5.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), örnek ve referans numunelerine gönderilen ısı akışı arasında çıkan farkı, kontrollü bir sıcaklık artışıyla uygulayarak, sıcaklığın bir fonksiyonu şeklinde kaydeden bir ısıl karakterizasyon yöntemidir [66].

Numuneyle referansın sıcaklık farklarının sıfır olması, analiz için önemli noktadır. Alüminyumdan yapılmış ağız kapalı küçük numune kaplarına en çok 10 mg ağırlığına kadar konulan numunelerin analizleri gerçekleştirilmektedir. DSC ile malzemelerin ısı geçişlerindeki entalpi değişimi (ΔH), erime sıcaklığı (T_m), camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristallenme sıcaklığı (T_c), ısıl bozunma sıcaklığı ve çapraz bağlanma sıcaklığı değerleri ölçülebilir. DSC cihazında; programlanma yapılabilen bir fırın, ısıl çifte sahip numune ve referans örnekleri koymak için iki hazne, kayıt edici ve gaz denetleyicisi vardır. Şekil 1.19'de DSC termogramlarındaki ısı geçişlerinin grafiği gösterilmektedir [67].



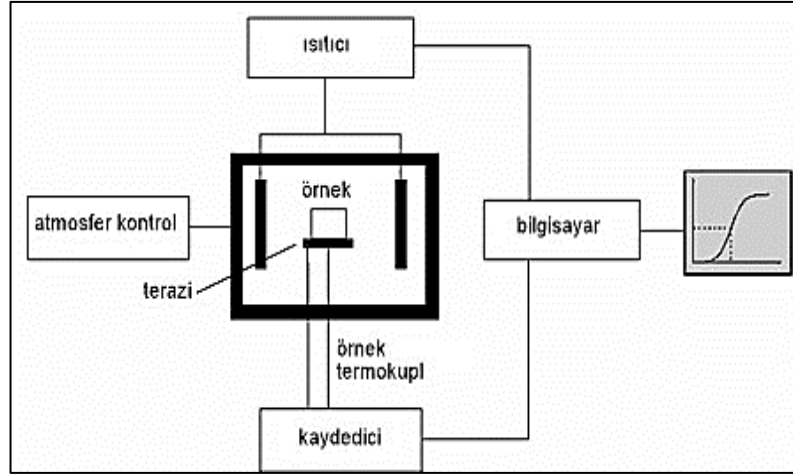
Şekil 1. 19. DSC termogramlarının ısı geçişleri

1.5.2. Termo-gravimetrik analiz (TGA)

Termal-gravimetrik analiz (TGA), belirlenen ısıtma hızıyla, hava ya da azot gazı altında 5-10 mg ağırlıklarındaki numunenin, cihaz içinde bulunan hassas terazi ile tartımının alınarak, kütlede meydana gelen değişimin incelenmesidir.

Kütle ya da kütle yüzdesindeki değişimin, zamana, sıcaklığa ve atmosfere karşı verdiği grafiğe, ısıl bozunma eğrisi ya da termogram denir.

TGA analizi sonucunda, malzemenin içinde bulunan farklı kimyasal maddelerin ayrışmasından kaynaklanan birkaç aşamalı bozunmalar görülebilmektedir [68]. Şekil 1.20'de TGA cihazının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1. 20. TGA şematik gösterimi

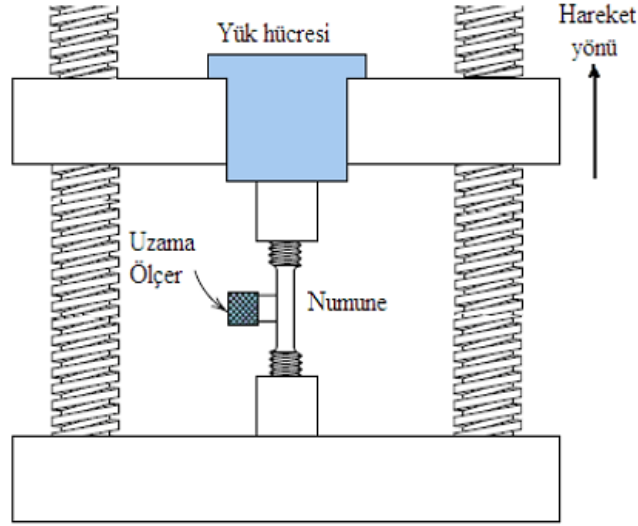
1.5.3. Fourier dönüümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Malzemelerdeki kimyasal ve moleküler yapının haritasını çıkartmak amacıyla elektromanyetik radyasyonun polimerler tarafından emilimini baz alan bazı teknikler vardır. Bunları; nükleer manyetik rezonans (NMR), kızılötesi ve Raman spektroskopisi şeklinde sıralanabilir. Emilim, enerjinin elektromanyetik radyasyonu yardımıyla bir maddeye geçişini içeren nicel bir yaklaşımdır [66]. Kızılötesi spektroskopisi (IR), malzemelerin karakterizasyonu için sıklıkla tercih edilen yöntemlerden biridir. Titreşim hareketleri sebebiyle meydana gelen frekanslara karşılık olan adsorpsiyon pikleri maddeyi bir araya getiren atomların arasındaki bağları ve malzemenin parmak izi olan bölgeyi verir. Elektromanyetik ışınım malzeme tarafından soğurulur. Soğurulmanın büyüklüğü molekül içindeki atomların büyüklüğüne, şekline ve düzenlenmesine bağlıdır. Bu yöntem kullanılarak, malzeme için kantitatif ve kalitatif analizler gerçekleştirilir, böylelikle yapılarının aydınlatılmasında yardımcı olunmaktadır. Hassas, güvenilir ve ucuz bir yöntemdir [69].

1.5.4. Çekme testi

Çekme testi, sabit gerilimde polimerlerin gösterdiği gerinim değişimlerinin kaydedildiği mekanik bir testtir. Statik yük uygulayarak malzemelerin sergilediği deformasyon davranışları ile sınıflandırma ve malzeme mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla çekme testi sıkça kullanılmaktadır. Universal test cihazında alt ve üst çeneye örnek yerleştirilerek, ekstensometre (uzama ölçer) yardımıyla malzemedeki

uzama ve bu uzamaya karşı malzemenin göstermiş olduğu direncin kuvvet cinsinden ölçülmesi prensibiyle çekme testi yapılmaktadır. Şekil 1.21`de basitçe çekme testi cihazı gösterilmiştir.



Şekil 1. 21.Çekme testi cihazının basitçe gösterimi

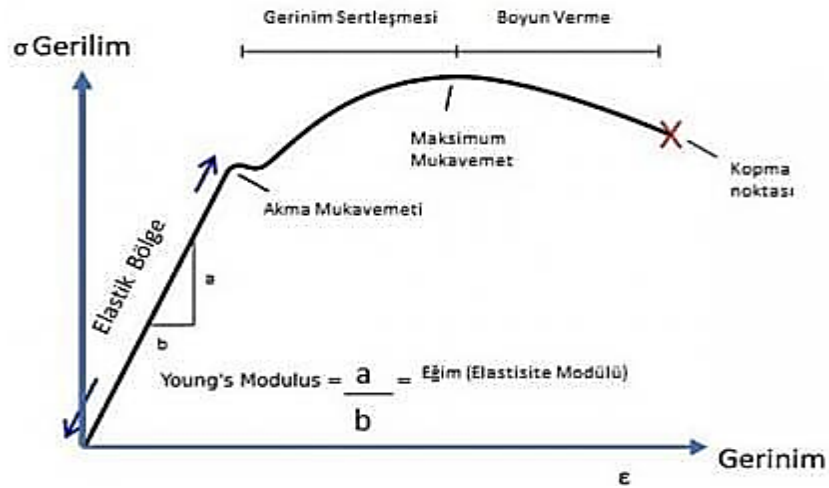
Test sonucunda, uygulanan kuvvet sonucu meydana gelen deformasyon ile malzemedeki gerilim-gerinim (stress-strain) verileri grafik şeklinde aktarılır. Uygulanan kuvvetin, uygulanan yüzey alanına bölünmesiyle gerilim verileri elde edilmektedir.

Test sonucundaki gerilim-gerinim eğrisinin altında kalan kısım “tokluk” olarak tanımlanır. Tokluk değeri malzemeleri kırmada gerekli olan enerjiyi bildirmektedir.

Genelde malzemeler düşük gerilimlerde elastik özelliklerini korumakta, bu durumda ulaşılan deformasyon değerleri kalıcı olmamaktadır. Malzemeye uygulanan yük kaldırıldığı zaman, malzeme ilk boyutuna geri dönmektedir.

Grafiğin lineer çizgisinden sapmaya başladığı nokta “orantısal limit” şeklinde adlandırılır. Orantısal limit noktasından sonra oluşan deformasyonlar malzemenin viskoz özellikleri sebebiyle kalıcı olmaktadır.

Şekil 1.22`de termoplastikler için örnek bir gerilim-gerinim eğrisi gösterilmektedir. Grafikteki “akma noktası”na gelindiği zaman malzemedeki oryantasyon sebebiyle boyun oluşmaktadır.



Şekil 1. 22. Termoplastik polimerin genel gerilim-gerinim eğrisi

1.5.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), örneklerin üç boyutlu yapısını görüntülenmesi ve incelenmesinde kullanılan elektron mikroskobudur. SEM örnek yüzeyinde bulunan çok küçük gözeneklerin bile ayrıntılı olarak görüntülenmesini sağlamaktadır [70]. SEM’de görüntü oluşmasının temeli; elektron demetinin incelenen örnek yüzeyiyle yapmış olduğu fiziksel etkileşimler sonucunda meydana gelen sinyallerin toplanarak incelenmesi ilkesine dayanmaktadır. İlki, gelen elektron demetinde bulunan elektronların malzemede bulunan atomlar ile yapmış oldukları elastik olmayan çarpışma sonucunda meydana gelen ikincil elektronlardır. Bu elektronlar, örnek yüzeyinden yaklaşık olarak 10 nm’lik derinliğinde ortaya çıkmakta ve tipik enerjileri ise en fazla 50 eV seyretmektedir. İkincil elektronlar ise foto-çoğaltıcı tüpler yardımıyla toplanıp, örneğin tarama sinyalinin konumu ile ilişkilendirilip yüzey görüntüsü elde edilmiş olur [71].

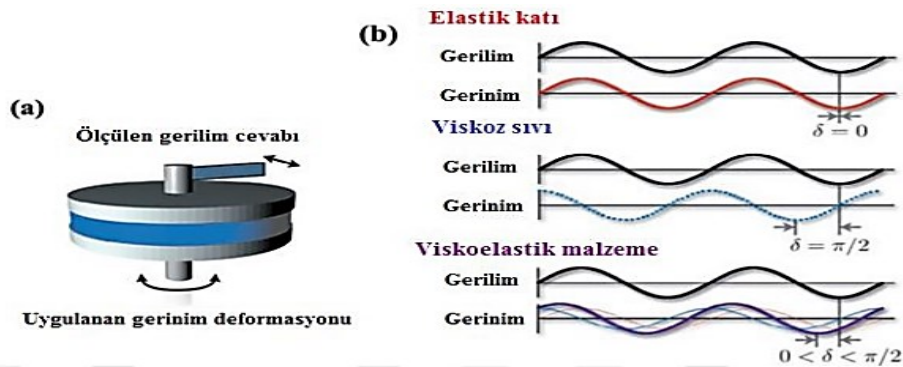
Yüksek voltaj yardımıyla hızlandırılmış elektronlar, numunenin üzerine odaklanırlar. Elektron demeti, numune yüzeyine taratılırken, elektronlarla numune atomları arasında farklı girişimler oluşur. Bu girişimler sonucunda ortaya çıkan etkiler, algılayıcılarda toplanıp sinyal güçlendirici içinden geçirilir. En son da ekrana aktarılarak SEM görüntüsü elde edilir. SEM için büyütme aralığı 10 ile 50.000 arasında değişebilir. Bunun yanı sıra, numunedeki belirli bölgelerin element bileşimlerinin nitel veya yarı nicel analizleri de yapılabilmektedir [17, 70].

1.5.6. Reolojik analiz

Reoloji, stres altında bulunan malzemelerin deforme olmasının sebeplerini araştıran bilim dalıdır. Üretim sırasında ya da eriyik halde kullanılan maddeler için akış özelliklerinin incelenmesi ve maddelerin karıştırılmasında da büyük önem taşımaktadır [72].

Birbirlerine paralel olarak konumlandırılmış iki düz plakalı reometre cihazının tipik görüntüsü Şekil 1.23(a)'da gösterilmiştir. Dinamik reoloji ölçümlerinde, malzemelere belirlenen frekans aralıklarında sürekli artıp azalan gerinim uygulanmaktadır. En yüksek gerilim değeriyle gerilme ve gerinim aralarındaki faz farkı ölçülmektedir. Bu şekilde malzemenin viskoz, elastik ya da viskoelastik olarak farklı üç davranışı incelenebilmektedir. Şekil 1.23(b)'de plakalı reometre ve grafiği şematik olarak gösterilmektedir.

İdeal olan elastik malzemelerde, oluşan gerilmeler gerinimle doğru orantılıdır. Gerilme ve gerinim sinyalleri ise aynı fazda olurlar. İdeal elastik olan malzemelerin davranışı Hooke Kanunuyla temsil edilmektedir. İdeal viskoz olan malzemelerdeyse, gerinim ile gerilme hızları doğru orantılıdır. Gerinim ile gerilme arasında 90° lik faz farkı vardır. İdeal viskoz malzemelerin davranışları, Newton Kanunuyla temsil edilmektedir. Viskoelastik malzemelerde gerinim ve gerilme arasındaki faz farkı viskoz (90°) ve elastik (0°) davranışları arasında değer almaktadır [73].



Şekil 1. 23.(a) Paralel iki plakanın arasına yerleştirilmiş örneğin tipik bir reometre (b) Elastik katı, viskoz sıvı ya da viskoelastik malzemeler için gerilme karşı gerilme eğrilerinin şematik gösterimi

Reoloji analizleri ile malzemelerin depolama modülü (E'), kayıp modülü (E'') ve kompleks modül (E^*) değerleri bulunabilmektedir. Depolama veya depo modülü

(elastik gerilmelerin gerinim karşı oranı) malzemelerin aldıkları enerjiyi elastik olarak depolama yapabildiğini göstermektedir. Kayıp modülü (viskoz gerilmeye karşı gerinim oranı) malzemelerin aldıkları enerjiyi kullanmasını temsil etmektedir. Kompleks modül, bir malzemedeki deformasyonun toplam dayanıklılığa karşı gösterdiği direnci temsil etmektedir [73], [74]

1.6. Literatür Araştırması

Çoban ve arkadaşları (2017), çalışmalarında amaç olarak, alev geciktirici eklenmesi ile elde edilen plastikleştirilmiş polilaktik asit (PLA) kompozitlerinin özelliklerine karbonik ajan ve nanokil yükleme seviyesinin etkilerini araştırmıştır. Kompozitlerde karbonik ajan olarak pentaeritritol (PER) kullanmıştır. Sinerjistik ajan olarak PER ve nanokil'den oluşan plastikleşmiş PLA kompozitlerin alev geciktirici özelliklerini değerlendirilmiştir. Nanokil yükleme seviyeleri bu numunelerin ağırlıkça % 1-5'i arasında değişirken, PER yükleme seviyelerinin ağırlıkça % 2'ye sabitlendiğini gözlemiştir. Bunun yanı sıra, ağırlıkça %3 kil yüklemesiyle artan PER yükleme seviyesinin etkilerini de incelemiştir. Sonuçlarda, artmış PER seviyesinin PLA bazlı nanokompozitlerin LOI değerlerini önemli ölçüde değiştirmedeğini gözlenmiştir. Ek olarak, ağırlıkça %1 nanokil için örnekde en yüksek LOI değeri 32 olarak gözlenmiştir. PLA / PEG / TPP'ye PER eklenmesi, kopmada uzamayı artırırken, nanokil'in eklenmesinin nanokompozitler için bu değeri azalttığı gözlenmiştir [75].

Hazer ve arkadaşları çalışmalarında (2019), cam lifi (GF) ile güçlendirilmiş poli (laktik asit) /polikarbonat (PLA/PC) kompozitlerinin yanıcılık özelliklerini arttırmayı amaçlamıştır. Amonyum polifosfat (APP) ve trifenil fosfat (TPP), cam elyaf (GF) eklenmiş kompozitlerin alev geciktiricilik özelliklerini arttırmak için içeriğinde organik fosfor olan alev geciktirici şeklinde kullanılmıştır. APP, TPP ve APP - TPP karışımını içeren kompozitler, enjeksiyon ile kalıplama ve ekstrüzyon yöntemlerini kullanılarak hazırlanmıştır. DSC analizi sonucunda TPP içeren PLA/PC kompozitleri için Tg değeri minimum olarak gözlemlenmiştir. GF ilaveli PLA/PC kompozitlerde ise en yüksek gerilme mukavemeti gözlemlenmiştir. LOI testinde, GF içeren kompozit en düşük oksijen konsantrasyonu ile yakılmıştır ve bu kompozitde yanma süresi en uzun olmuştur. En kısa yanma süresi karışıma alev geciktirici sistemin kullanıldığı kompozit malzemede elde edilmiştir. GF takviyeli PLA /PC kompozitin alev

geciktirici özellikleri, karışım içinde alev geciktirici kullanarak geliştirilmiştir. Konik kalorimetre sonuçlarında, tutuşma süresi (TTI) ve birlikte kütle kaybı oranı analizi yapıldığında, APP dahil olan kompozit en iyi değeri göstermiştir [76].

Nadjad ve arkadaşları (2018) çalışmalarında, PLA/PC harmanının performansını arttırmak, PLA ve PC arasındaki değişim reaksiyonlarını katalize etmek için karışıma Samaryum asetilasetonat (Sm-Acac) eklemiştir. Sm-Acac bir plastikleştirici görevi görmüş ve PLA fazının camsı geçişini, kristalleşmesini ve erime sıcaklıklarını önemli ölçüde azaltmaya katkıda bulunmuştur. Sm-Acac'ın, transesterifikasyon reaksiyonlarını katalize etmedeki etkinliğini kanıtlamıştır. TG analizi, hem katalize edilmiş hem de katalize edilmemiş harmanlarda ara bir termal stabilite sunan bir kopolimer yapısının varlığını kanıtlamıştır [77].

Liu ve arkadaşları (2013) çalışmalarında, katalizörlerin PLA ve PC arasındaki akış alanı altındaki transesterifikasyon mekanizması üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Katalizör olmadan, kopolimerlerin çoğunun düşük PC içeriğine, yüksek moleküler ağırlığa sahip olduğunu fark etmişlerdir ve bunu da transesterifikasyon reaksiyonunun büyük olasılıkla karıştırma işlemi sırasında PLA ve PC zincirleri arasında sadece bir kez meydana geldiği ve sadece az miktarda çoklu reaksiyonların meydana geldiği anlamına gelmektedir diye yorumlamışlardır. İki polyester arasındaki transesterifikasyon reaksiyonunu daha fazla teşvik etmek için üç katalizör (çinko borat, titanyum pigment ve tetra butil titanat) kullanılmıştır. Katalizörlerin, kopolimerlerde azalan molekül ağırlığına eşlik eden ve PC içeriğini artıran daha fazla reaksiyona neden olduğunu ortaya koymuşlardır. Ayrıca, katalizörlerin, özellikle de tetra butil titanatın, sadece kopolimerlerin zincir bileşimlerini değil aynı zamanda reaksiyona katılan polimerlerin miktarını da etkilediği bulunmuştur [78].

Karslı ve arkadaşlarının çalışmasında (2014), alkali işlem görmüş keten lifiyle güçlendirilen PLA/PC kompozitlerinin özelliklerini araştırmışlardır. Çekme dayanımı sonuçlarında, mekanik performansın en yüksek %2 sodyum hidroksit (NaOH) ile uygulanmış keten lifi ilave edilmiş PLA/PC kompozitlerinde gözlemlenmiştir. DMA analizinde gerilme test sonuçlarını desteklediği görülmüştür. Tepe büyüklüğü en düşük ve en iyi sonucu fiber-matris yapışması için %2 NaOH ile işlem görmüş keten lifi ilaveli kompozitlerde gözlemlenmiştir. DSC sonuçları, cam geçişi ve erime sıcaklığı

değerlerinde hafif değişikliklerin olduğunu göstermişlerdir. Bunun yanında, PLA kristallliği, keten lifi ilavesinden etkilenmiştir. Kristalinite değeri maksimum %2 NaOH ile işlem görmüş keten lifi ilaveli kompozitlerde gözlemlenmiştir. SEM analizi sonucunda %2 NaOH ile işlenen keten liflerinin, diğer keten liflerine göre PLA/PC matrisiyle daha iyi bir ara yüzey bağı oluşturduğunu göstermiştir [79].

Urtekin'in yaptığı çalışmada (2019), saf MWCNT, MWCNT-COOH, MWCNT-OH ve yüzeyi PC ile foksiyonelleştirilmiş PC-g-MWCNT olmak üzere 4 farklı özellikteki nano katkı %0,5-1-3-5 oranlarında 70PC/30PLA matrisi içine eklenerek, nanokompozitler üretilmiş ve özelliklerini incelemiştir. Çalışmalara fonksiyonelleştirme işlemi ile başlanmıştır. Nanokompozitler laboratuvar ölçekli mini ekstrüderde eriyik haline getirilip, enjeksiyon kalıplama cihazı ile kalıplanmıştır. İletkenlik testleri sonucunda nano katkıların saf matrisin ısı ve elektriksel iletkenliğine olumlu etkileri olduğunu gözlenmiştir. Karbon nanotüpün cinsi, yükleme oranı ve matris içinde dağılımı gibi parametrelerin ısı ve mekanik özelliklerde farklı sonuçların elde edilmesine olanak sağladığını raporlamıştır [24].

Nadjad ve arkadaşları (2019) yaptıkları çalışmalarında, PLA ve PC arasındaki ilişkiyi ve bunların harmana dağılmalarını artırmak için, bir organofilik montmorillonit (MMT) eklenmişler ve katalize edilmiş transesterifikasyon yoluyla reaktif bağdaştırılmasını araştırmışlardır. İki polimer arasındaki dönüşümler, ayrıştırma ek aşamaları, PC ve PLA fazlarının katalize edilmiş harman ve nanokompozit içerisindeki Tg varyasyonları ile iyi bir şekilde kanıtlanmaktadır. Ayrıca, PLA kristalizasyon davranışının, iki polimer arasındaki değişimler nedeniyle PLA zincirlerine yerleştirilen MMT ve PC birimlerinin varlığı nedeniyle büyük ölçüde inhibe edildiği sonucuna varılmıştır. Bu, zincirlerin hareketlilik kısıtlamalarına neden olmuş ve kristallere girmelerini engellediği görülmüştür [80].

Hazer ve arkadaşları çalışmalarında (2018), karbon lifi (CF) ile güçlendirilmiş PLA/PC kompozitlerin özellikleri incelemiştir. İki farklı PLA/PC (90/10 ve 50/50) karışımı bileşimini matris olarak kullanmışlardır. Kompozitlerin karakterizasyonu, diferansiyel tarama kalorimetrisi, termal gravimetrik analiz, çekme testi, dinamik mekanik analiz, sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI), taramalı elektron mikroskobu ve ısı salım hızı (HRR) ile yapılmıştır. 90PLA/10PC ve 50PLA/50PC harmanlarının çekme

dayanımı değerleri, CF ilavesiyle geliştirilmiş, en yüksek çekme dayanımı değeri, 50PLA/50PC/30CF kompozitinde 114.6 MPa olarak gözlemişlerdir. CF takviyeli PLA/PC kompozitlerin depolama modülü değerleri, artan CF yükü ile arttırılmıştır. En yüksek LOI değeri 50PLA/50PC/30CF kompozit için elde edilmiştir. Artan CF yükü olan tüm kompozitler için HRR (pHRR) zirvesinde ve toplam ısı salma değerinde önemli bir azalma olduğunu gözlemlemişlerdir. CF takviyeli 50PLA/50PC kompozitin, 90PLA / 10PC kompozitten daha iyi mekanik ve termal özelliklere sahip olduğu sonucuna varmışlardır[17].

Phuong ve arkadaşları çalışmalarında (2014), Tetrabutylamonyum tetrafenilborat (TBATPB) ve triasetin (TA) ekstrüzyon sırasında PLA ve polikarbonat bisfenol A (PC) karışımlarını eritmek, malzemelerin mekanik özelliklerini ve ısıl direncini arttırmak için reaktif bir uyumlaştırma yakalama amacıyla eklenmiştir. Çekme testi, termogravimetrik analiz, diferansiyel taramalı kalorimetre, taramalı elektron mikroskobu, uyumlaştırıcı ve uyumsuz karışımlar için NMR analiz sonuçları, kısa ekstrüzyon süresi boyunca TBATPB ve TA etkisine bağlı kopolimerlerin uyum içinde olduğunu göstermiştir. Hem TA hem de TBATPB'nin eklenmesi, dinamik mekanik termal analiz ile elde edildiği gibi PLA ile PC arasında yer alan bir cam geçiş sıcaklığına (T_g) sahip PLA/PC kopolimerinin oluşturulmasıyla daha iyi uyumluluk sağlamıştır. PLA/PC uyumlu harmanların mekanik davranışı, morfolojisi ve termal özellikleri, bu biyo-bazlı harmanların kullanımını genişletme niyetiyle bileşimin bir fonksiyonu olarak araştırılmış. Deneysel sonuçlara dayanarak ekstrüzyon sırasında meydana gelen reaksiyonlar için genel bir şema önerilmiştir [81].

Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2019), ZnO ve TiO₂ ile hibridize edilmiş PLA'nın termal özellikleri ve ayrışması TGA vasıtasıyla inert nitrojende incelemişlerdir. Sonuçlarda, PLA hibritlerinin saf PLA'ya kıyasla termal olarak dengesizleştiğini, ZnO'lu hibritin TiO₂'li hibritden daha güçlü etki gösterdiğini gözlemiştir. Katalitik etkiler içinde ZnO'nun TiO₂'den daha önemli olduğunu bulmuşlardır. İzokorvensiyonel aktivasyon enerjisi, üstel faktör ve D3 modeli kullanılarak, farklı ısıtma hızlarında sıcaklığa bağlı kütle dönüşüm eğrilerini başarılı şekilde yeniden oluşturmuşlar ve PLA, ZnO, TiO₂ hibritlerin piroliz ayrışmasının tanımı için çok tatmin edici hesaplama performanslarına yol açtığını raporlamışlardır [82].

2. MALZEMELER VE YÖNTEM

Bu bölümde tez çalışmasında kullanılan malzemeler ve karakterizasyonu testleri ile ilgili bilgiler verilmektedir. Çalışmada PLA, PC ve uyumlaştırma amacıyla CeO₂ ve TiO₂ kullanılmıştır.

2.1. Malzemeler

Poli(laktik asit) PLA 2003D kodu ile NatureWorks firmasından temin edilmiştir. PLA'nın Tg değeri 50-55°C, Tm değeri 150-155°C ve MFI değeri 10-30g/10 dk. (190°C, 2.16kg) şeklindedir.

Polikarbonat, PC-110 Wonderlite koduyla Kempro firmasından alınmıştır. Kullanılan PC'nin özellikleri ise, yoğunluğu 1.2 g/cm³, MFI 12g/10 dk. (300 °C, 1,2 kg) şeklindedir.

Seryumdioksit (CeO₂), seryum (III) nitrat alınarak 650°C sıcaklıkta 4 saat boyunca kalsinasyon fırınında kalsine işlemiyle elde edilmiştir.

Titanyum dioksit (TiO₂), anataz kristal yapısındaki toz halde alınmış, molekül ağırlığı 79,866 g/mol, yoğunluğu; 3,78 g/cm³, erime noktası; 1843°C, kaynama noktası; 2972°C, kırılma indisi 4,488, enerji boşluğu 3,2 eV, pH; 3-7,5 (%5 dispersiyonunun), kristal yapısı ise tetragonal özelliklerini göstermektedir.

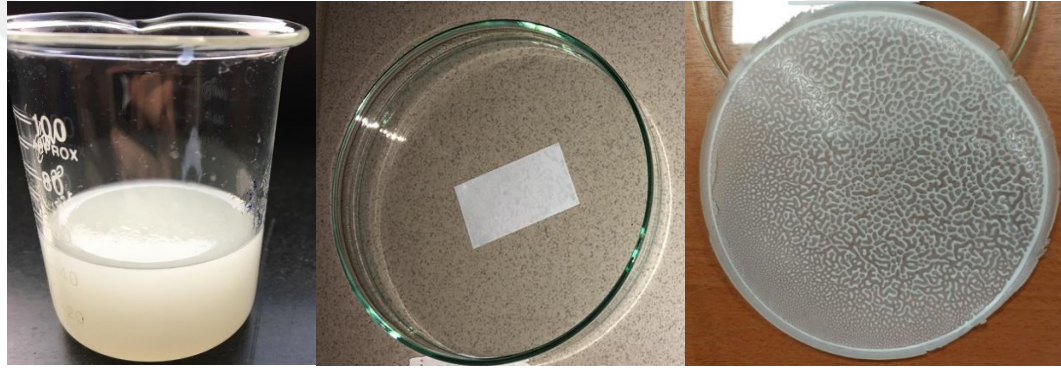
2.2. Yöntem

2.2.1. Örneklerin hazırlanması

Çalışmada kullanılan PLA/PC karışımları çözeltilerden dökme ve ekstrüzyonla eriyikten karıştırma yöntemleri kullanılarak iki farklı yöntem ile üretilmiştir.

Çözeltilerden dökme yönteminde, PLA ve PC ayrı olarak %6'lık kloroform (CF) çözeltisi içerisinde karıştırıcı yardımıyla, ilk önce oda sıcaklığında 2 saat çözünme işlemi

gerçekleşmiştir. Daha sonra kademeli olarak 45-60-90°C sıcaklıklarına çıkararak ve sonra tekrar aynı oranlarda oda sıcaklığına geri döndürülmüş böylelikle çözünme işlemi homojen olarak sağlanmıştır. Şekil 2.1(a)'da polimerlerin çözelti hali gösterilmiştir. CF içinde çözünen polimerler cam petri kaplarına dökülerek oda sıcaklığında kurutmaya bırakılmıştır. (Şekil 2.1(b)) 1-2 gün sonra kuruyan çözelti film halini almıştır (Şekil 2.1(c)). Daha sonra, Hazer tarafından yapılan çalışmanın sonuçlarına göre PLA ve PC'nin %50 oranlarında kullanılmasına karar verilmiştir [17]. 50PLA/50PC karışımına ayrı ayrı %0.25, %0.5, %1 ve %3 oranlarında CeO₂ ve TiO₂ ilave edilerek kloroform içinde çözerek film şeklinde elde edilmiştir. Tablo 2.1'de hazırlanan karışımların bileşim oranları verilmiştir.



Şekil 2. 1. (a)Polimerlerin çözelti hali,(b)Cam petrideki çözelti,(c) Film halindeki polimer

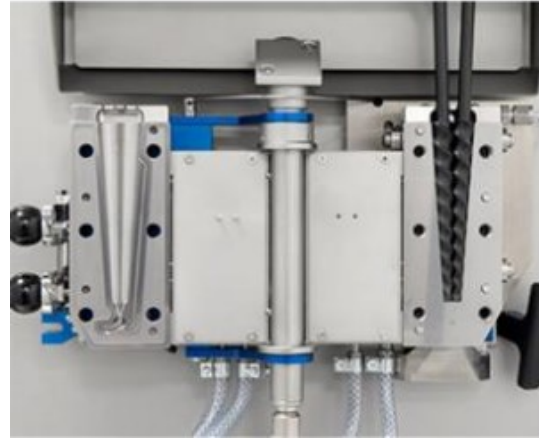
Tablo 2. 1. Çözeltiden dökme yöntemi ile üretilen örneklerin bileşimleri

ÖRNEKLER	PLA (%wt)	PC (%wt)	CeO ₂ (%wt)	TiO ₂ (%wt)
PLA/PC	50	50	–	–
PLA/PC/ 0.25CeO ₂	50	50	0.25	–
PLA/PC/ 0.5 CeO ₂	50	50	0.5	–
PLA/PC/ 1 CeO ₂	50	50	1	–
PLA/PC/ 3 CeO ₂	50	50	3	–
PLA/PC/ 0.25TiO ₂	50	50	–	0.25
PLA/PC/ 0.5TiO ₂	50	50	–	0.5
PLA/PC/ 1TiO ₂	50	50	–	1
PLA/PC/ 3 TiO ₂	50	50	–	3

Ekstrüzyon yönteminde, ilk önce PLA 24 saat boyunca 80°C etüvde kurutulmuştur. Daha sonra örnekler, laboratuvar ölçeğine sahip eş zamanlı dönen, “DSM Explorer” markalı Şekil 2.2’te gösterilen çift vidalı ekstrüder yardımıyla eriyik haline getirildi. Proses koşulları; eriyik sıcaklığı 260 °C, vida dönme hızı 100 rpm ve alıkonma süresi 3 dakika şeklinde belirlenmiştir. Hazırlanan kompozitlerin bileşim oranları Tablo 2.2’de gösterilmiştir.

Tablo 2. 2. Ekstrüder yöntemi ile üretilen örneklerin bileşimleri

ÖRNEKLER	PLA (%wt)	PC (%wt)	CeO ₂ (%wt)	TiO ₂ (%wt)
PLA/PC	50	50	–	–
PLA/PC/ 0.5 CeO ₂	50	50	0.5	–
PLA/PC/ 1 CeO ₂	50	50	1	–
PLA/PC/ 3 CeO ₂	50	50	3	–
PLA/PC/ 0.5TiO ₂	50	50	–	0.5
PLA/PC/ 1TiO ₂	50	50	–	1
PLA/PC/ 3 TiO ₂	50	50	–	3



Şekil 2. 2. Laboratuvar ölçeğindeki ekstrüder cihazı

Eriyen polimer karışımlar, enjeksiyon kalıplama cihazı yardımıyla 260 °C tabanca sıcaklığı ve 10 bar basınçta 45 °C kalıp sıcaklığında kalıplandı. “DSM Explorer” enjeksiyon kalıplama makinesi Şekil 2.3’te gösterilmiştir. Enjeksiyon ile kalıplama yöntemiyle üretilen örnekler Şekil 2.4’te gösterilmektedir.



Şekil 2. 3. Enjeksiyon ile kalıplama cihazı



Şekil 2. 4. Enjeksiyon ile kalıplama yöntemiyle üretilmiş örnekler

2.3. Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

Kompozitlerin özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla bazı karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Yapısal analizi gerçekleştirmek için FTIR kullanıldı. Sonra üretilen kompozitlerin ısı özellikleri için; diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termogravimetrik analiz (TGA), reoloji analizi, mekanik özelliklerinin belirlenmesinde çekme testi, morfolojik özelliklerinin belirlenmesi içinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri gerçekleştirildi.

2.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Hem çözülden dökme yöntemi ile hem de ekstrüzyon ile üretilen örneklerin yapılarını incelemek için FTIR cihazı kullanıldı. Analizde kullanılan Perkin Elmer Spectrum 100 model FTIR cihazı Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Film haline getirilmiş malzemelerden elmas kristali ile görüntü alındı. FTIR spektrumları, tarama işlemleri $650-4000\text{ cm}^{-1}$ frekans aralıklarında yapılarak elde edilmiştir.



Şekil 2.5. Örnek analizinde kullanılan FTIR cihazı

2.3.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Şekil 2.6'da gösterilen Mettler Toledo marka TGA cihazında, kompozitlerin bozunmaya başlama ve bitiş sıcaklıkları, maksimum bozunma sıcaklıkları ve % kalıntı miktarları hakkında bilgi alabilmek için analizler gerçekleştirildi. Hem çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlanan hem de ekstrüzyon yöntemiyle hazırlanan örneklerin analizinde, örneklere 25 °C'den 800 °C'ye artan sıcaklık uygulaması şeklinde yapıldı.

Sıcaklığın artışı dakikada 10 °C olacak şekilde ayarlandı. Numune ağırlıkları 5-10 mg aralıklarında ayarlandı. Analizler azot gazı ortamında gerçekleştirildi. 800 °C'ye ulaşıldıktan sonra kalan kül miktarı da belirlendi.

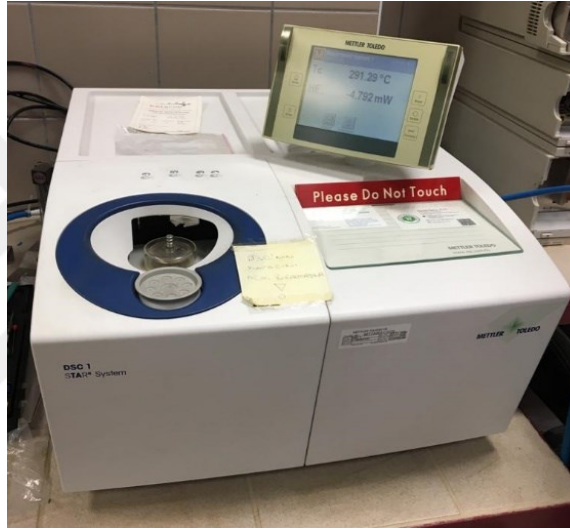


Şekil 2. 6. Örnek analizi için kullanılan TGA cihazı

2.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Isıl analiz için kullanılan bir diğer cihaz da diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizidir. Analiz için Şekil 2.7’de gösterilen Mettler Toledo DSC 1 cihazı kullanılmıştır. Çözeltiden dökme yöntemi ile üretilen malzemelerde analiz 25 °C’den 200 °C’ye, 10 °C/dk ısıtma hızıyla, azot gazı altında gerçekleştirilmiştir.

Ekstrüder yöntemiyle üretilen malzemelerde ise 25-200 °C sıcaklık aralıklarında ısıtma ve soğutma hızı dakikada 10 °C olacak şekilde iki basamaklı ısıtma kullanılarak azot gazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.7. Örnek analizi için kullanılan DSC cihazı

Analizlerin sonunda DSC termogramları elde edilmiştir. Camlı geçiş sıcaklıkları (T_g), erime sıcaklıklarını (T_m) ve entalpi (ΔH) değerlerinin sonuçlarına ulaşıldı. DSC cihazından alınan termogramlardan belirlenen değerlerden yüzde kristanilite (%X_c) değeri hesaplandı. Denklem (2.1.)’de yüzde kristanilite değerlerini hesaplamak amacıyla kullanılan eşitlik gösterilmiştir.

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{(1 - w_{PLA}) \times \Delta H_m^0} \quad (2.1)$$

Denklemden görülen X_c; yüzde kristanilite değeri, ΔH_m; erime entalpisi, ΔH_c; kristallenme entalpisi, (W_{PLA}); matristeki referans alınan PLA polimerinin kompozit içindeki ağırlıkça yüzdesi, (ΔH_m⁰) referans alınmış polimerin bir kristalinin füzyon

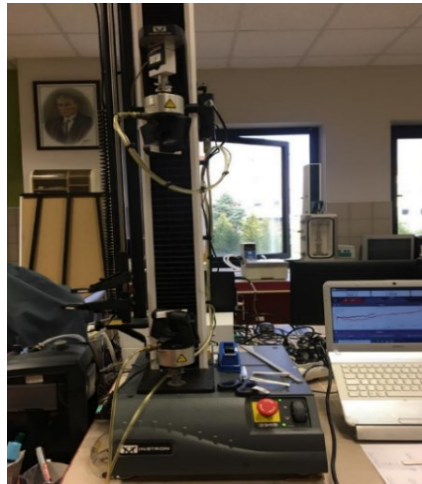
entalpi değerini göstermektedir. Bu tez çalışmasında PLA referans alınmış % kristanilite değerleri hesaplanmıştır. Bu sebeple ΔH°_m değeri PLA için 93,7 J/g olarak alınmıştır [79].

2.3.4. Çekme testi

Mekanik zelliklerin tayininde kullanılan test çekme testidir. Kompozitler Şekil 2.7’de gösterilen Instron marka (2712-020) Evrensel ekme Testi cihazı kullanılarak test edildi.

Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen rnekler (Şekil 2.1(a)), numunelerin boyutları 2 cm eninde ve 8 cm boyunda (1’er cm üst ve alt kısmında bant sarılarak), kalınlıkları ortalama olarak 0.10 mm (rnlerin kuruma Şekline göre değişiklik göstermiştir) olacak Şekilde ayarlanmışlardır. Her bir bileşenden test için 5’er numune hazırlanmış ve sonuçlarının ortalama değerleri alınmıştır. Çekme testi ile ürünlerin çekme dayanımı, yüzde kopmada uzama değerleri elde edilir. Ölçümler ASTM D882 standartlarına göre 10 mm/dk çekme hızında gerçekleştirilmiştir.

Ekstrüder yöntemiyle üretilen rnekler (Şekil 2.4), numunelerin boyutları yaklaşık olarak 4 mm genişliğinde, 30 mm uzunluğunda ve 2,05 mm kalınlığına sahiplerdi. Her bir bileşen için ayrı ayrı 5 numune test edilmiştir ve elde edilen değerlerin ortalamaları alınmıştır. Çekme cihazı ile malzemelerin, çekme dayanımları, %kopma uzamaları ve modül değeri elde edilmiştir. Ölçümler ISO 527 5 A standartlarında, 5 mm/dk çekme hızıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. 8. Çekme testi cihazı

2.3.5. Reoloji analizi

Çözeltiden dökme yöntemi ile üretilen ürünlerin reolojik özellikleri Şekil 2.8’de gösterilen Antoon Paar MCR reometre cihazı ile, polimerlerin erime ve genelde ekstrüdere işleme sıcaklığı aralığı olan 210°C’de, %1 sabit strain değerinde ve 0.1-600 rad/s. aralığında gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda depo modülü (G'), kayıp modülü (G'') ve kompleks viskozite değerlerinin artan frekansa bağlı değişimi elde edilmiştir.



Şekil 2. 9. Reometre cihazı

2.3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Örneklerin SEM analizi ODTÜ merkez laboratuvarında, Şekil 2.9’da gösterilen QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı yardımıyla hizmet alımı yapılarak gerçekleştirildi. SEM cihazı yüksek çözünürlüğe sahip olup, 1,2 nm çözünürlüktedir. Analizde 3 farklı büyütme oranında görüntüleme yapılmış ve SEM mikrografları elde edilmiştir. Görüntüleme, ekstrüder yöntemiyle elde edilen örneklerde çekme testi sonucu kopan numunelerin kırılma yüzeyleri üzerinden yapıldı.

Çözeltiden dökme yöntemiyle hazırlanan ürünlerde görüntüleme filmlerin düzgün yüzeylerinden numune kesilerek yapılmıştır.



Şekil 2. 10. SEM görüntüleme cihazı



3.BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Çözeltiden Dökme Yöntemi ile PLA/PC Karışımının Karakterizasyonu

Tez çalışmasında kullanılan çözeltiden dökme yöntemi (ÇDY) ile hazırlanan örnekler Tablo 2.1’de gösterildiği gibi farklı oranlarda CeO₂ ve TiO₂ (%0.25, 0.5, 1 ve 3) katalizörleri ile PLA/PC (50/50) matrisi içine harmanlanarak hazırlanmıştır.

3.1.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

PLA/PC içerisinde farklı oranlardaki CeO₂ ve TiO₂ katalizörlerinin ısıl özellikler üzerine etkisini belirlemek için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı kullanılmıştır. Tablo 3.1’de DSC cihazından alınan sonuçlar verilmiştir. Tablodaki %X_c değerleri Denklik 2.1’de gösterilen formüle göre hesaplanmıştır.

Elde edilen bulgulara bakıldığında PLA/PC karışımlarına katalizör eklenmesiyle karışımdaki T_g değerlerinde genel olarak artış gözlenmiştir. Tüm ürünler içerisinde, en yüksek T_g değerini %1 CeO₂ ilave edilmiş karışım göstermiştir ve 59.55 °C T_g değeri ile yaklaşık 6 derece yükseltmiştir. T_m değeri yaklaşık 1°C değişmiştir. En düşük değeri ise %0.5 TiO₂ ilave edilmiş karışım göstermiştir. CeO₂ ilaveli filmlerin T_g değerleri genel olarak artış gösterirken, TiO₂ ilave edilmiş karışımlarda T_g değerinde düşüş meydana gelmiştir. TiO₂ katalizörlü karışımlarda en yüksek T_g değerini %1 TiO₂ ilave edilmiş karışımda gözlenmiştir.

CeO₂ ilavesi, yüzde kristalinite değerlerini %0.25 ve %0.5 yükleme seviyesinde artırırken, TiO₂’in bu yükleme seviyelerinde yüzde kristalinite değeri azaldı. Ayrıca TiO₂ katalizörünün ağırlıkça %1 yükleme seviyesinde maksimum yüzde kristalinite değerinin gözlemlendiği görülmektedir.

T_m sonuçlarına bakıldığında katalizör ilave edilmesi, PLA’nın T_m değerlerini çok fazla etkilemediği gözlemlenmiştir. Tablodaki % kristalinite değerlerine bakıldığında, karışımdaki katalizör miktarlarının artmasıyla kristalinite değerlerinde yükselme gözlenmiştir. Bu sonuçlara bakılarak katalizör ilavesi ara yüzey etkileşimi

sebebiyle yüzeye bağlanmaların daha fazla olduğunu ve çekirdeklenme merkezleri oluşturduğunu düşündürmektedir. Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışma baz alınarak, bu merkezlerdeki çekirdeklenmenin kristaliniteyi artırdığını düşündürmektedir [83,84]. Chen ve arkadaşlarının (2011) çalışmasına göre ise, matris içerisinde başka bir polimer ve maddenin varlığının PLA'nın kristallenmesine yol açtığı sonucuna ulaşılmaktadır [85].

Tablo 3. 1. PLA/PC karışımlarına farklı oranlardaki CeO₂ ve TiO₂ katalizörleriyle çözeltilen dökme yöntemiyle üretilmiş harmanlarının DSC sonuçları

Örnek	T_g	T_m	ΔH_m (J/g)	%Xc
PLA	61,2	152,45	11,05	11,79
PC	150,7	--	--	--
PLA/PC	52,16	149,83	7,44	15,88
%0.25 CeO ₂	55,81	151,59	8,31	17,78
%0.5 CeO ₂	54,80	150,89	9,18	19,69
%1 CeO ₂	59,55	150,52	5,7	12,29
%3 CeO ₂	57,42	151,73	5,47	12,04
%0.25 TiO ₂	51,86	150,36	6,36	13,61
%0.5 TiO ₂	50,92	150,43	6,6	14,16
%1 TiO ₂	54,27	150,59	10,41	22,44
%3 TiO ₂	51,97	149,61	5,11	11,24

3.1.2. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

PLA/PC karışımı içerisine 2 farklı katalizör CeO₂ ve TiO₂ ilave edilerek ısıl kararlılık özelliklerindeki değişimler TGA cihazı kullanılarak incelenmiştir. Tablo 3.2'de elde edilen TGA sonuçları verilmiştir. Analiz sonucu kompozitlerdeki başlangıç bozunma sıcaklıkları (onset), bitiş bozunma sıcaklıkları (endset), %5 ve %50 kütle kaybı sıcaklıkları, 2 farklı katalizör ilavesi ve artan yüzde oranları ile kalan kalıntı miktarları belirlenmiştir. Kalıntı miktarı, PC için yüksek sıcaklıklarda bozunma esnasında meydana çıkardığı karbon elementinden kaynaklanmaktadır [86]. Karışımın kalıntı miktarı katalizör ilavesiyle genel olarak azalmıştır.

Polimerlerin saf hallerinde tek basamaklı bozunma gerçekleşirken karışım halinde 2 basamaklı bozunma olduğu gözlenmiştir.

Örneklerin %5 miktarının bozunduğu sıcaklıklara (T_{%5}) bakıldığında CeO₂ katalizörü ilavesiyle artış meydana geldiği görülmüştür. TiO₂ ilavesiyle bu değerde düşüş

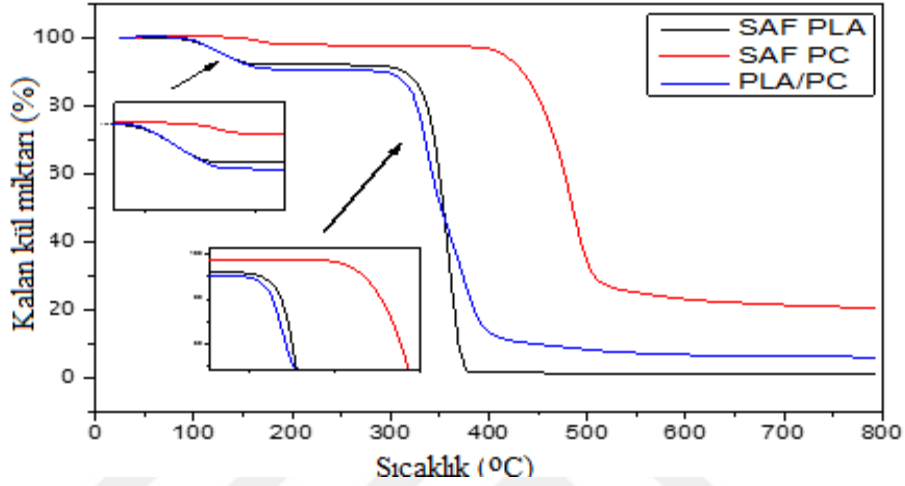
meydana geldiği görülmüştür. PLA/PC karışımının %5 bozunma sıcaklığı 132.4 °C iken, %0.25 ve %5 CeO₂ ilavesiyle 149.9°C ve 149.36 °C ile T_{%5} değeri yükselirken, %1 ve %3 CeO₂ ilavesiyle bu değer düşerek 137.49 °C ve 135.23°C olarak gözlenmiştir. %0.25 TiO₂ ilave eklenerek 119.4 °C olarak en düşük %5 bozunma sıcaklığı kaydedilmiştir. %0.5-1-3 oranlarında TiO₂ ilavesiyle T_{%5} değerleri sırasıyla 129,58°C, 136,93°C ve 129,01°C olarak kaydedilmiştir. Bozunma sıcaklığında gözlenen bu düşüşü Wang ve arkadaşları (2014) çalışmalarında %3'den sonraki yükleme oranlarında matris içinde topaklanmaya sebep olabileceğini söylemişlerdir [84].

Örneklerin T_{%50} bozunma sıcaklıklarına bakıldığında CeO₂ ve TiO₂ katalizörü ilave edilmesi ile karışımın sıcaklığına kıyasla artış meydana gelmiştir. Karışımın %50 bozunma sıcaklığı 351.17°C iken %0.25, %0.5, %1 ve %3 CeO₂ eklenmiş karışımda değerler sırasıyla 360.21°C, 368.13°C, 366.43°C ve 365.3°C olarak kaydedilmiştir. %0.25, %0.5, %3 TiO₂ eklenmesiyle T_{%50} değeri 356.82°C olarak gözlenirken %1 TiO₂ eklenmesiyle bu değer 374.91 olmuştur.

Tablo 3. 2. PLA/PC karışımlarına farklı oranlardaki CeO₂ ve TiO₂ katalizörleriyle çözültiden dökme yöntemiyle üretilmiş harmanlarının TGA sonuçları

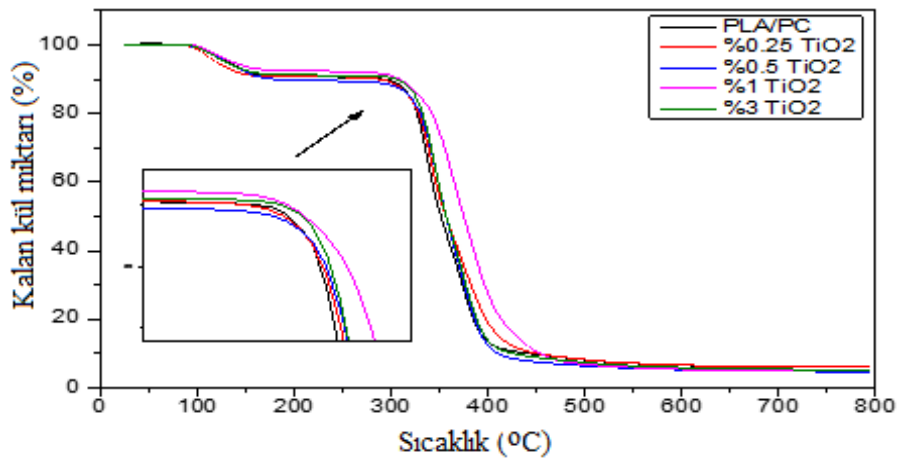
ÖRNEK	Onset (°C)	Endset (°C)	T _{d5} (°C)	T _{d50} (°C)	T _{max-1} (°C)	T _{max-2} (°C)	Kalıntı 800 °C (%)
SAF PLA	101,44	149,86	131,27	353,99	360,21	-	0,88
SAF PC	155,98	179,22	415,04	485,14	485,14	-	20,60
PLA/PC	107,97	157,12	132,40	351,17	338,17	372,65	6,02
%0.25CeO ₂	92,96	146,69	149,93	360,21	340,99	376,60	4,9
%0.5 CeO ₂	108,93	152,77	149,36	368,13	357,95	377,17	5,9
%1 CeO ₂	95,67	159,69	137,49	366,43	338,73	376,60	6
%3 CeO ₂	100,05	153,20	135,23	365,30	326,29	376,04	7,9
%0.25TiO ₂	95,56	141,33	119,40	356,82	342,12	373,21	6,15
%0.5 TiO ₂	93,42	163,07	129,58	356,82	348,91	372,08	4,8
%1 TiO ₂	102,61	168,85	136,93	374,91	363,60	384,52	5,1
%3 TiO ₂	98,90	149,37	129,01	356,82	345,51	375,47	5,6

PLA, PC ve PLA/PC karışımlarının TGA termogramları şekil 3.1'de verilmiştir. Grafiğe bakıldığında yaklaşık olarak 100-110°C arasında meydana gelen eğrinin malzeme içinde kalan kloroformun uzaklaşmasından kaynaklı bir eğri olduğunu söyleyebiliriz. PLA/PC karışımlarının saf olanlara göre daha önce bozunmaya başladığı görülmektedir.



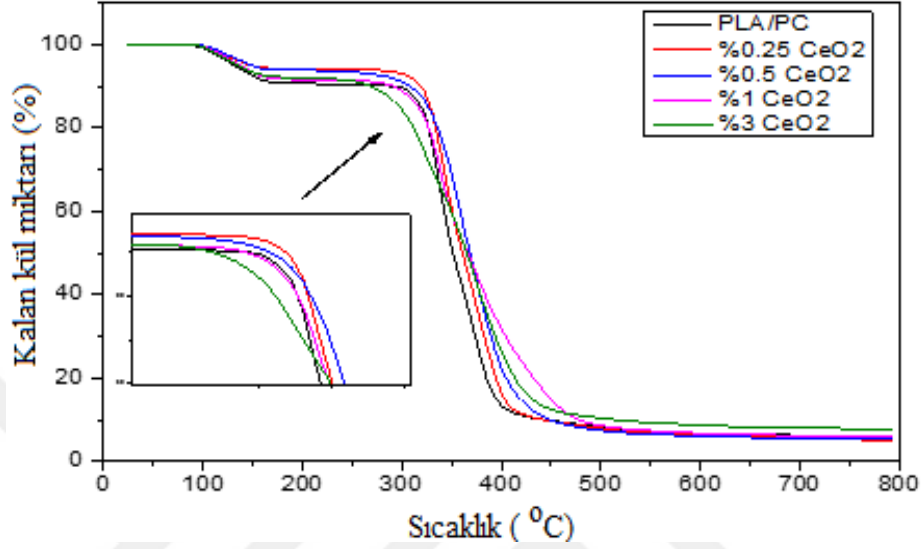
Şekil 3. 1. Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen PLA, PC ve PLA/PC karışımlarının TGA termogramları

Şekil 3.2'de TiO₂ ilave edilmiş PLA/PC kompozitlerinin TGA termogramları gösterilmektedir. Şekilde görülen ilk eğri malzeme içindeki kloroformun uzaklaşmasından kaynaklı olduğu söylenebilir. Karışıma eklenen TiO₂, karışımın bozunma sıcaklıklarını yükselttiğini göstermiştir. Kalıntı miktarı en çok %0.25 TiO₂ ilave edilmiş karışımda görülmektedir.



Şekil 3. 2. Çözeltiden yöntemiyle üretilen PLA/PC karışımlarına TiO₂ katalizörü ilave edilmiş kompozitlerin TGA termogramları

Şekil 3.3'te CeO₂ ilave edilmiş PLA/PC karışımının TGA termogramları gösterilmiştir. Şekildeki ilk eğri malzeme içindeki kloroformun uzaklaşmasından meydana gelmiştir. CeO₂ ilavesi şekilde de görüldüğü gibi, genel olarak bozunma sıcaklığını yükseltirken %3 ilaveli karışımda düşürmüştür.



Şekil 3. 3. Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen PLA/PC karışımlarına CeO₂ katalizörü ilave edilmiş kompozitlerin TGA termogramları

3.1.3. Çekme Testi

Çekme testi ile malzemelerdeki kopmada uzama ve çekme dayanımı değerleri elde edilmiştir. Tablo 3.3 ve Şekil 3.4- 3.5'te elde edilen sonuçlar gösterilmiştir. Tablo 3.3'e bakıldığında saf malzemelerin çekme dayanımları karşılaştırıldığında; PC yaklaşık olarak 15 MPa olarak bir çekme dayanımı sergilerken, PLA daha yüksek bir dayanım göstererek 25 MPa değerinde sonuç vermiştir.

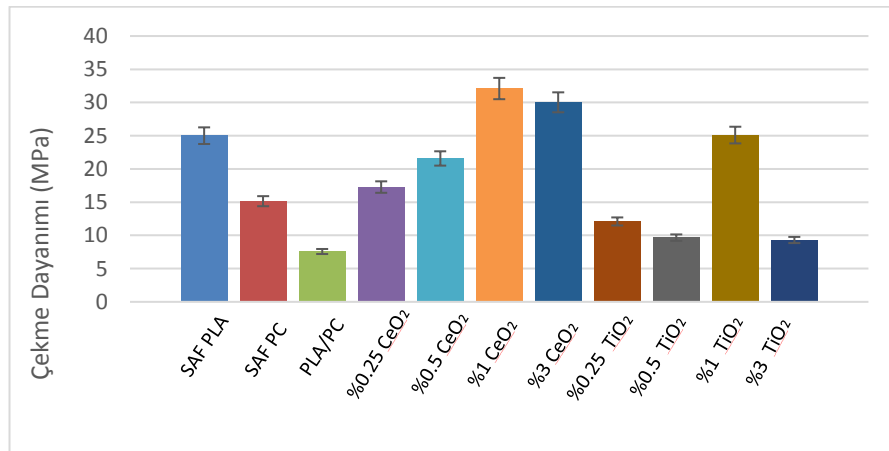
PLA/PC harman filminde ise 8 Mpa çekme dayanımı gösterdiği görülmüştür. Harmanda kullanılan ağırlıkça %1 CeO₂ katalizöründe çekme dayanımı yaklaşık 4 kat artırarak 32 MPa olarak elde edildiği görülmüştür. Karışımdaki CeO₂ yükleme seviyesinin %1'e yükselmesiyle gerilme mukavemeti değeri artmıştır.

Ağırlıkça %3 CeO₂ ilavesi filmin gerilme mukavemeti değerini düşürmüştür. Ancak bu mukavemet değeri saf PLA/PC harman filminden daha yüksek olduğu Tablo 3.3 ve Şekil 3.4'ten gözükmemektedir.

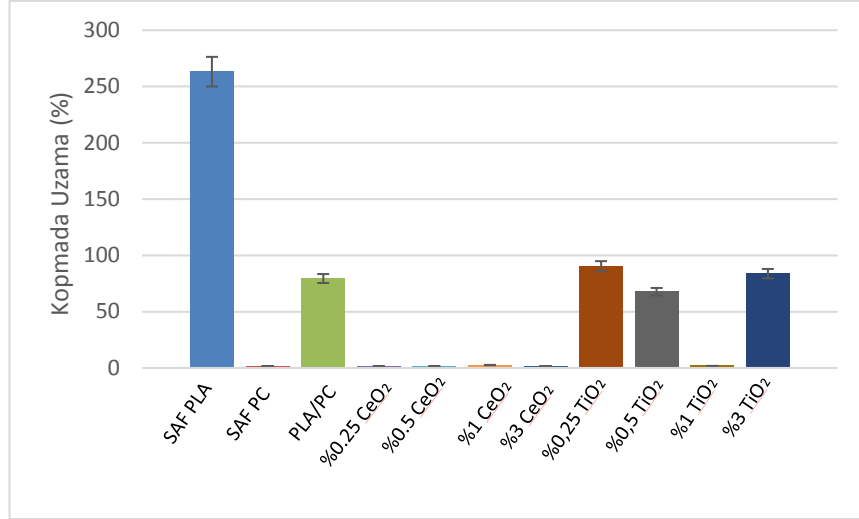
Tablo 3. 3. Çözeltiden dökme yöntemi ile elde edilen kompozitlerin çekme testi sonucu

	Kopmada Uzama (%)	Çekme Dayanımı (Mpa)
SAF PLA	263,19	25,00
SAF PC	1,61	15,15
PLA/PC	79,43	7,58
%0.25 CeO ₂	1,37	17,27
%0.5 CeO ₂	1,31	21,58
%1 CeO ₂	2,57	32,10
%3 CeO ₂	1,63	30,03
%0.25 TiO ₂	90,35	12,10
%0.5 TiO ₂	67,67	9,67
%1 TiO ₂	1,79	25,10
%3 TiO ₂	83,75	9,31

0.25 TiO₂ ilavesiyle, kopmada uzama değeri PLA/PC harmanının filmine kıyasla biraz arttığı Şekil 3.5'te gözlenmiştir. CeO₂, eklenen numunelerin kopmada uzama değerlerini önemli ölçüde düşürmüştür. TiO₂ ilavesi, genellikle filmlerin çekme dayanımı ve kopmada uzama değerlerini biraz iyileştirdiği gözlenmiştir. En yüksek kopmada uzama değeri, PLA / PC karışımında ağırlıkça % 0.25 TiO₂ kullanılarak %90.35 olarak elde edilmiştir. Artan yüzde miktarlarında çekme dayanımlarında artışlar meydana gelmiştir. Wang ve arkadaşları (2017) çalışmalarında polimer matrisi içinde başka maddelerin bazı yerlerde topaklanma yaparak dağılımın kötüleşmesine sebep olduğunu söylemişlerdir. Wang ve arkadaşlarının çalışmalarında yola çıkarak, katalizör polimer içinde topaklanmaya sebep olarak dağılamamış ve dayanımda düşüşlere sebep olmuştur diye bir düşünce ortaya çıkmaktadır [86], [87].



Şekil 3. 4. Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilmiş PLA/PC karışımlarına CeO₂ ve TiO₂ ilave edilmiş kompozitlerin Çekme dayanım değerleri



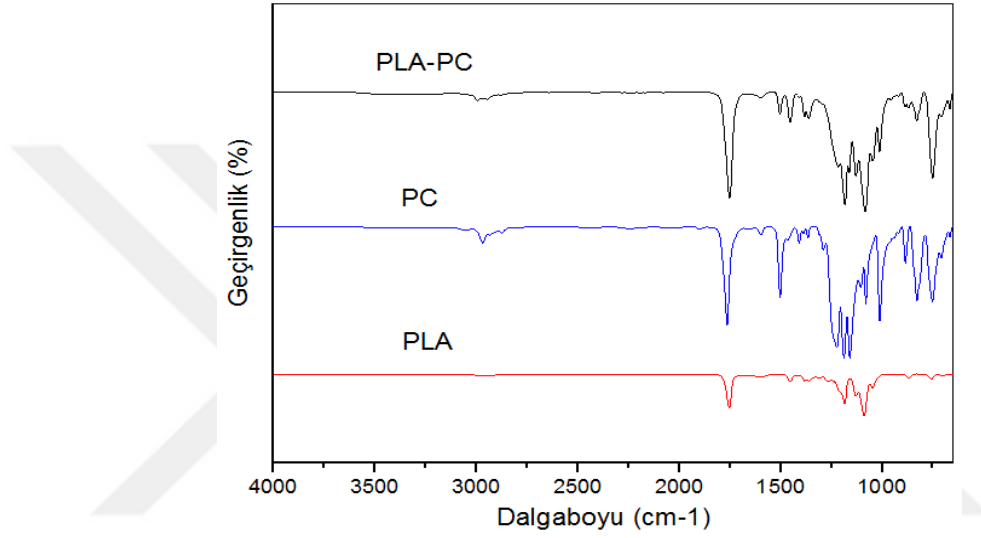
Şekil 3. 5. Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen PLA/PC karışımlarına CeO₂ ve TiO₂ katalizörü ilave edilmiş kompozitlerin kopmada uzama değerleri

Rostami ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada (2016), polimer kompozitlerin mukavemetleri, parçacıklar ve polimer matrisleri arasında ara yüzey etkileşimleriyle belirlenmektedir şeklinde bildirmişlerdir. Ara yüzey yapışması, polimer malzemeden parçacıklara yüksek derecelerde yük transferlerine yol açmakta, bu da mekanik özelliklerinde artmaya sebep olmaktadır. Malzemelerin kopmada uzama değerlerindeki düşüş üst üste gelen katkı maddelerin yaptığı topaklanma ve bu malzemelerin kaymasından sebep oluşan boşluklardan meydana gelmiştir [88].

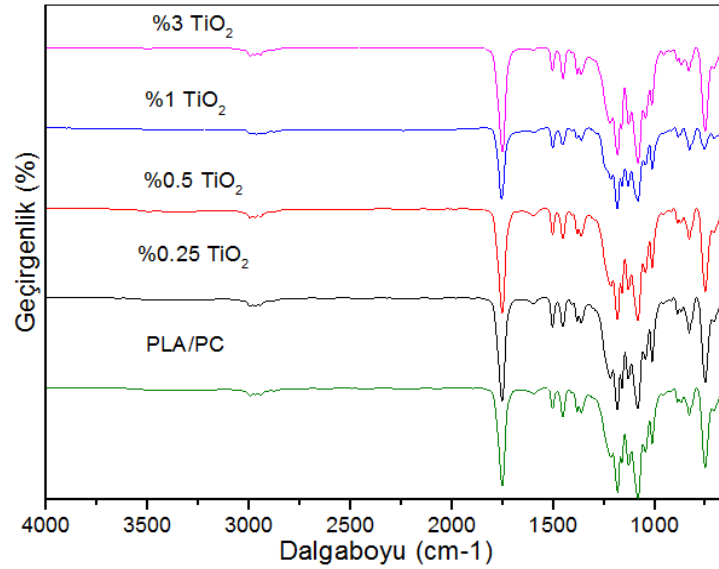
3.1.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR analizinin sonuçları Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de gösterilmektedir. PLA'nın sahip olduğu karakteristik zirveleri aşağıdaki gibidir: 2996 cm⁻¹ asimetrik CH₃ gerilmesine karşılık gelir. 2946 cm⁻¹ simetrik CH₃ gerilmesine karşılık gelir. 1748 cm⁻¹ C=O gerilmesini gösterir. 1382 cm⁻¹ CH₃'ün simetrik bükülmesini gösterir. 1381-1358 cm⁻¹ simetrik bükülme (CH₃) verir. 1452 cm⁻¹ CH₃'ün asimetrik bükülmesini gösterir. 1180 cm⁻¹ asimetrik C–O–C asimetrik sallanan CH₃, 1128 cm⁻¹ simetrik sallanan CH₃, gerilmesini gösterir. 1080 simetrik germe C – O – C, 1041 cm⁻¹ C – CH₃'ü germe piklerini gösterir. 868 cm⁻¹ görülen pik C – COO'yu uzatır ve ayrıca PLA fazının amorf bölgesine atfedilir. 954 cm⁻¹ (sallanan CH₃ + germe C – C) ve 753 cm⁻¹ kristal fazından dolayı PLA'da C=O'nun bükülmesini gösterir [89].

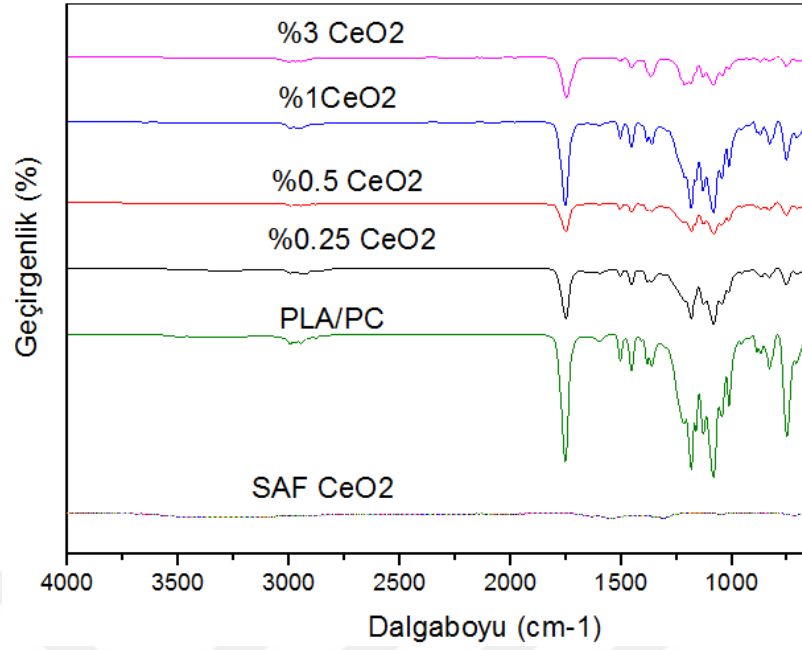
PLA'nın karakteristik zirvesi, 1755 cm^{-1} C = O bağlanmasında, 2995 cm^{-1} ve 2947 cm^{-1} C-H bağlanmasında gözlemlendi. 1761 cm^{-1} tepe değeri PC'nin karbonil gruplarına aittir. TiO_2 ilavesinin piklerde herhangi bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür. Ancak hazırlanan filmde CeO_2 kullanımı FTIR spektrumlarını önemli ölçüde değiştirdiği gözlemlenmiştir. C=O'nun 1753 cm^{-1} bükülmesinin yoğunluğu, CeO_2 kullanıldığında elde edilen spektrumlarda azaldığı gözlemlendi. TiO_2 ilaveli PLA/PC filmlerinde pik şiddetlerindeki geçirgenliğin değişmediği gözlemlendi.



Şekil 3. 6. Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen PLA, PC, PLA/PC'nin FTIR spektrumları



Şekil 3.7. Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen PLA/PC ye TiO_2 ilaveli ürünlerin FTIR spektrumları



Şekil 3.8.Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen PLA/PC'ye CeO₂ ilaveli ürünlerin FTIR spektrumları

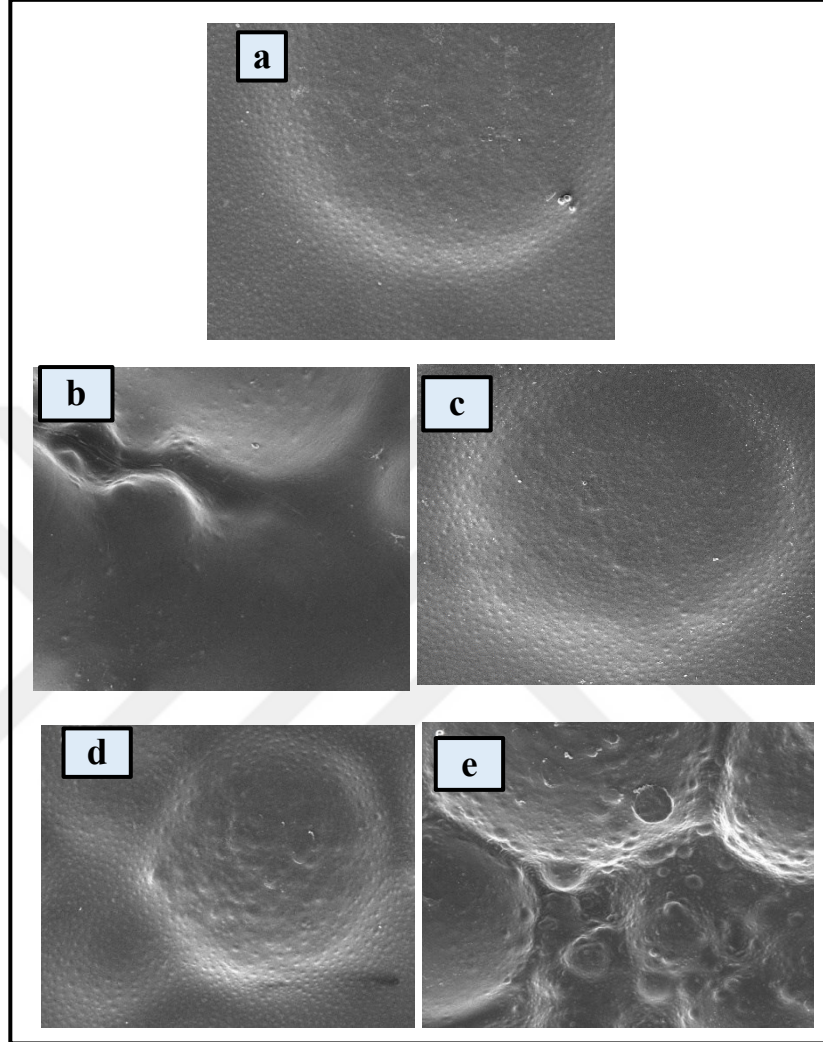
3.1.5. SEM

SEM görüntüleri çözeltiden dökme yöntemiyle oluşturulan filmlerin yüzey görüntüleri alınarak elde edilmiştir. PLA/PC, %1-%3 TiO₂ ve CeO₂ ilave edilmiş ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 3.9-Şelik 3.10'da gösterilmiştir.

50PLA/50PC kontrol numunesi ve %1 CeO₂ ve %1 TiO₂ katalizör ilaveli numunelerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.9a, Şekil 3.9b ve Şekil 3.9d'de verilmiştir. Şekil 3.9a incelendiğinde 50PLA/50PC matris yüzeyinde küresel damlacıklar ve dalgalı bir film meydana geldiği görülmektedir. %1 CeO₂ ilaveli kompozitlerin yüzeylerindeki damlacık formlarının kaybolduğu, dalgalanmanın belirginleştiği, %1 TiO₂ ilaveli kompozitlerde ise, yüzeydeki damlacıkların kaybolmadığı, dalgalanmanın daha belirgin olduğu görülmektedir.

Şekil 3.9c incelendiğinde %3 CeO₂ katalizörü ilavesi polimer matrisinde bir değişiklik oluşturmazken, Şekil 3.9e'de %3 TiO₂ katalizörünün ilavesi yüzeydeki küresel damlacık ve dalgalanma yapısını değiştirdiği görülmektedir. Bu küresel damlacık formları %1-3 CeO₂ ve %1 TiO₂ ilaveli kompozitlerdeki çekme dayanımlarının düşük olmasını açıklamaktadır. Karışımındaki küresel dalgalanmalar Wang ve arkadaşlarına (2012) göre, PLA'nın PC içerisinde ada-açık deniz morfolojisi gösterdiğini

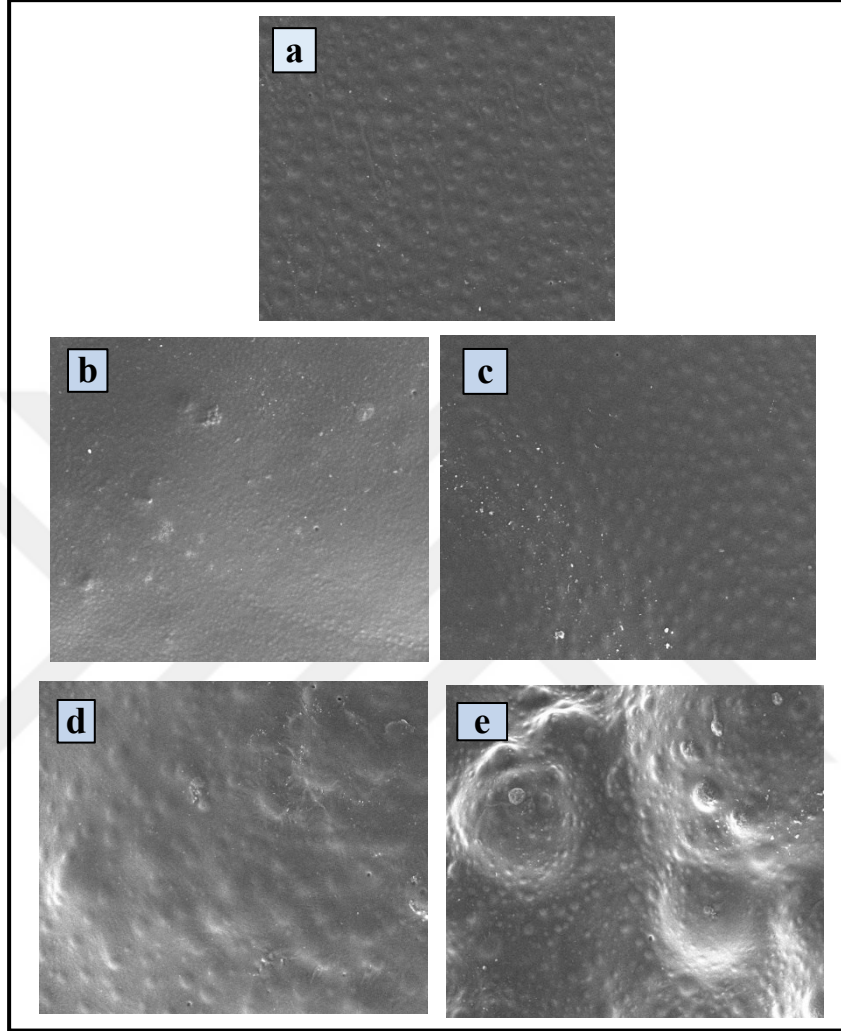
söylemektedirler [90]. Ayrıca morfolojiye bakarak PLA/PC'nin tamamiyle karışmayan polimerler olduğu gözükmemektedir [91].



Şekil 3. 9. Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen 50PLA/50PC ve kompozitlerinin SEM görüntüleri (x500 (200 µm) büyütme oranı) a)50PLA/50PC, b)PLA/PC/%1CeO₂, c)PLA/PC/%3CeO₂ d)PLA/PC/%1TiO₂, e) PLA/PC/%3TiO₂

Şekil 3.10'da PLA/PC, %1-3 CeO₂ ve %1-3 TiO₂ ilave edilmiş kompozitlerin farklı bir büyütmede SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 3.10a'da PLA/PC karışımının yüzeyi üzerindeki küresel damlacıklar belirgin olarak görülmektedir. Şekil 3.10b ve Şekil 3.10c'de sırasıyla %1CeO₂ ve %3 CeO₂ katalizörü ilave edilmiş karışımlara bakıldığında, %1 CeO₂ ilave edilmiş kompozitin yüzeyinde topaklanma oluştuğu, %3 CeO₂ ilave edilmiş kompozitin yüzeyinde küresel damlacıkların oluştuğu görülmektedir. Şekil 3.10d'de %1 TiO₂ ilave edilmiş kompozitin film yüzeyinde

küresel damlacıklar daha belirgin ve bazı noktalarda küçük topaklanmalar meydana geldiği görülmüştür. %3 TiO₂ ilavesi (Şekil 3.10(e)) ile topaklanma, küresel damlacıkların ve dalga formlarının belirgin halde olduğu görülmektedir.

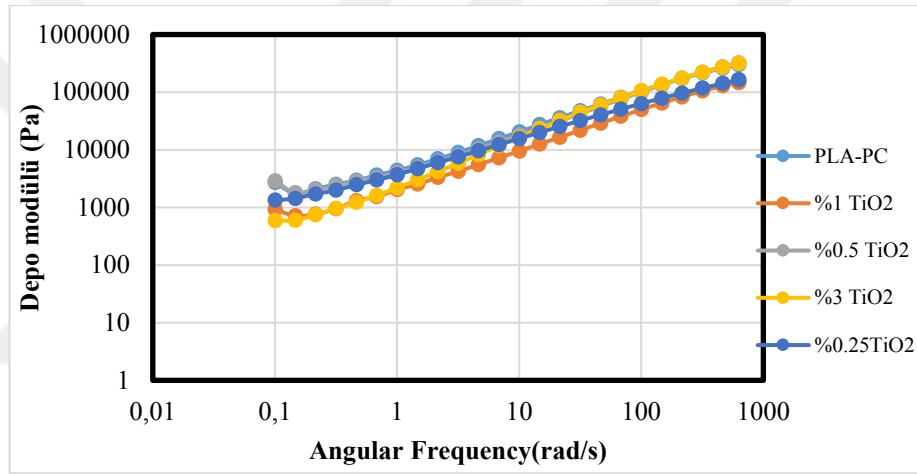


Şekil 3. 10. ÇDY yöntemiyle üretilen 50PLA/50PC ve kompozitlerinin SEM görüntüleri (x1500 (50 µm) büyütme oranı) a)50PLA/50, b)PLA/PC/%1CeO₂, c)PLA/PC/%3CeO₂ d)PLA/PC/%1TiO₂, e)PLA/PC/%3TiO₂

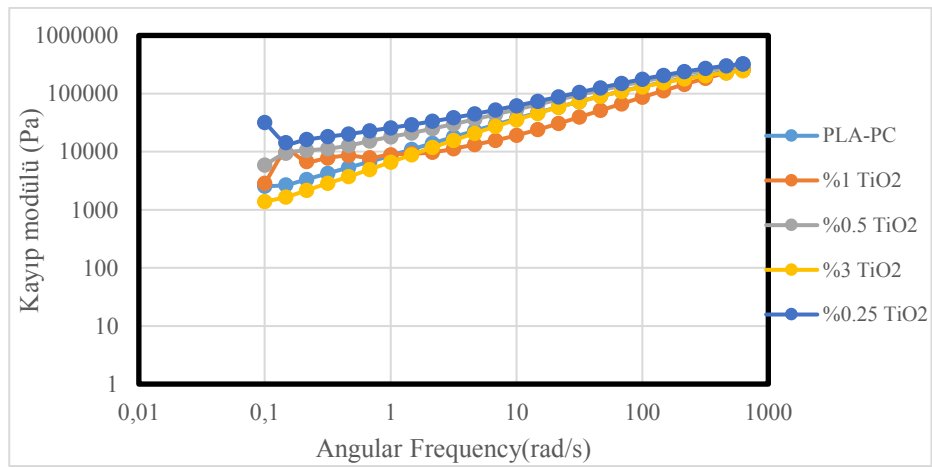
3.1.6. Reoloji analizi

Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen örneklerin akışkanlık özelliklerine bakmak amacıyla reoloji analizi yapıldı. Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13’de sırasıyla TiO₂ ilave edilmiş karışımların depo modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite değerlerinin grafiği verilmiştir.

Şekil 3.11 ve Şekil 3.12 incelendiğinde %0.25 TiO₂ ilaveli karışımlar kıyaslandığında kayıp modülü (G'') değerinin 324 Mpa, depolama modülü (G') değerinin 164 Mpa olduğu görülmektedir. Kayıp modülü, depolama modülü değerinden yukarıda olduğu zaman malzeme eriyik formda olduğunu söyleyebilir. Bu sonuca göre malzeme viskoelastik sıvı formundadır ve akabilir hale geçebilir [92]. Yüksek frekanslarda G' ve G'' birbiriyle kesişme eğilimi gösterebilir. Bu durumda elastik etkiler devreye girer ve bu da malzemede işleme zorluğuna sebep olur. Şöyle ki ekstrüder gibi cihazlardan çıkarken malzeme düz değil de kırılma eğilimi göstererek akar. Şekil 3.11 ve Şekil 3.12 incelendiğinde G' ve G'' yüksek frekanslarda değerleri birbirine yaklaştığı için bu etkilerin oluşması beklenir.

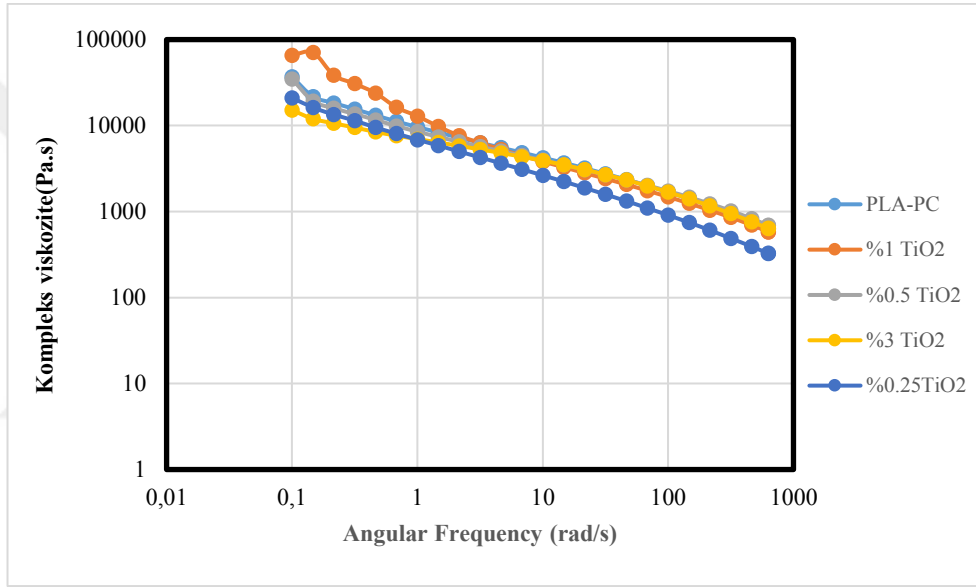


Şekil 3. 11. Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen TiO₂ ilaveli karışımların depo modülü



Şekil 3. 12. Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen TiO₂ ilaveli karışımların kayıp modülü

Şekil3.13'e bakıldığında polimerlerin kompleks viskozite değeri lineer olarak değiştiği gözlenmiştir. Genellikle polimerlerde dolgu maddesi veya bozunma yokken, viskozite değerinin önce sabit gidip ve daha sonra düşmesi beklenmektedir. TiO₂ katalizörü ilavesiyle kompleks viskozite değerlerindeki lineerlikte hafif sapmaların yanı sıra değerinin de karışımının viskozite değerine kıyasla düştüğü gözlenmiştir. Kompleks viskozite değerindeki en çok düşüş %0.25 TiO₂ katalizörü ilave edilmiş karışımda 327 Mpa olarak görülmüştür. Genel olarak yüksek frekanslarda katalizör ilavesi kompleks viskozite değerinde değişime sebep olmadığı gözlenmiştir. Bu da dolgu maddelerinin polimerlerin viskozite değerini etkilemediğini göstermektedir.

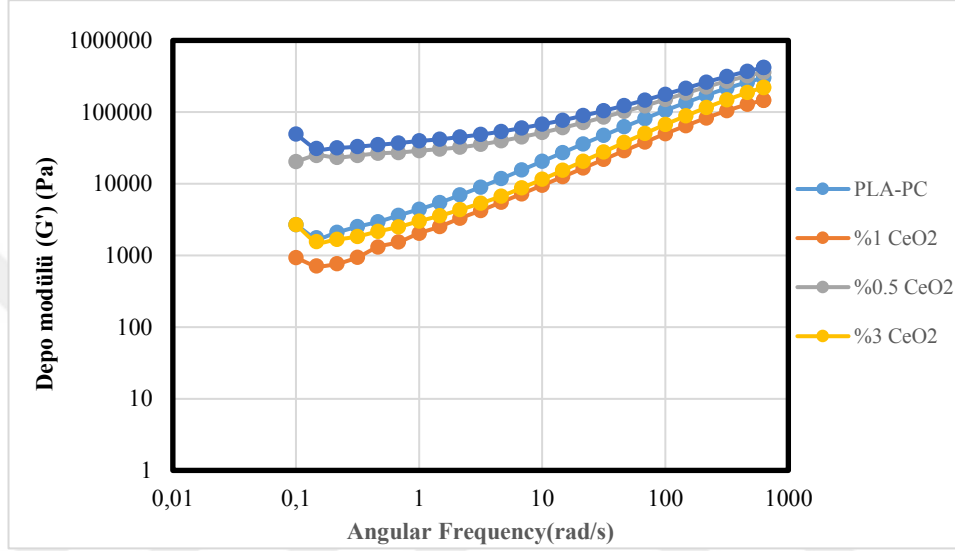


Şekil 3. 13.Çözültiden dökme yöntemiyle üretilen TiO₂ ilaveli karışımların kompleks viskozite değeri

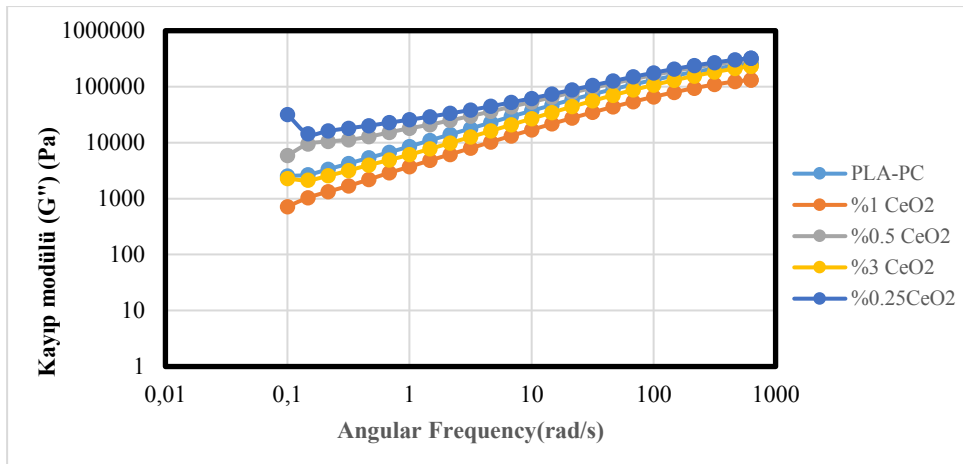
İçerisinde dolgu maddesi olan polimerlerde ise dolgu miktarı arttıkça değer artması beklenir. Polimer-partikül etkileşimi bitip, partikül-partikül etkileşimi olduğu noktada çok fazla değişim görmemeye başlanır. Yüksek frekanslarda (yüksek işleme hızı) moleküller arasındaki etkileşim azaldığı için, grafiğin son bölümünde azalma meydana geldiği görülmüştür. Partikül miktarının polimerler arası etkileşimi değiştirmedığı sonucuna varılabilir.

Şekil 3.14, Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'da sırasıyla CeO₂ ilave edilmiş karışımların depo modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite değerlerinin grafiği verilmiştir. Şekil3.14 ve Şekil 3.15'e bakıldığında, %0.25 CeO₂ ilaveli karışımların değerleri karşılaştırıldığında, kayıp modülü (G'') değerinin 324 Mpa depolama modülü (G')

değerinin 417 Mpa olduğu gözlenmiştir. Depo modülünün, kayıp modülünden fazla olduğu görülmektedir. Kayıp modülü, depolama modülü değerinden aşağıda olduğu zaman malzeme viskoz formda olduğunu söyleyebiliriz. Şekil 3.14 ve Şekil 3.15 incelendiğinde G' ve G'' yüksek frekanslarda değerleri birbirine yaklaştığı için elastik etkiler devreye girmesi ve malzemenin akma eğiliminde zorlukların yaşanması gibi etkilerin oluşması beklenebilir.



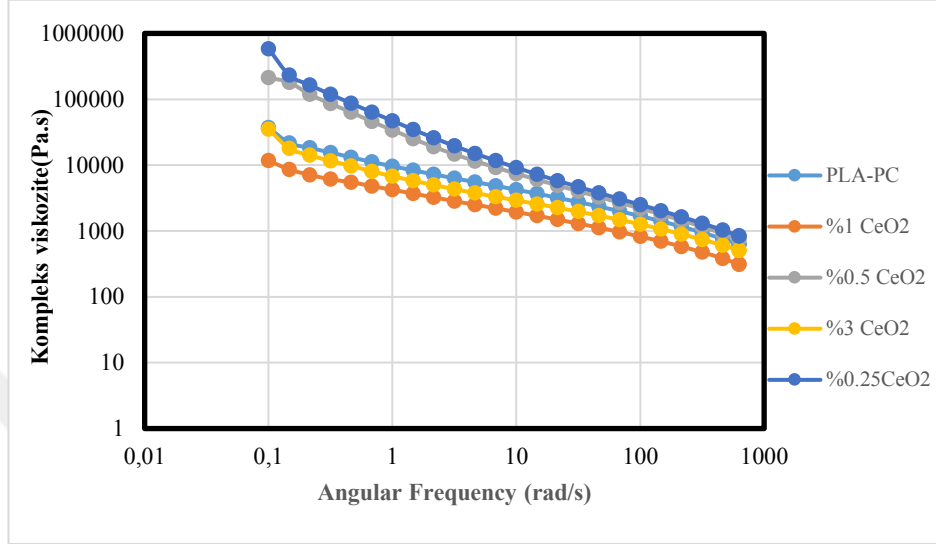
Şekil 3. 14. Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen CeO₂ ilaveli karışımların depo modülü değeri



Şekil 3. 15. Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen CeO₂ ilaveli karışımların kayıp modülü değeri

%0.25 ve %0.5 CeO₂ ilaveli karışımların kompleks viskozite değeri (Şekil 3.16), PLA/PC'nin değerine kıyasla yükseldiği ancak artan yüzde miktarlarıyla kompleks viskozite değerinde düşüş meydana geldiği görülmüştür. Kompleks viskozite

değerindeki en çok düşüş %1 CeO₂ katalizörü ilave edilmiş karışımda 312 Mpa olarak görülmüştür. Genel olarak yüksek frekanslarda katalizör ilavesi kompleks viskozite değerinde değişime sebep olmadığı gözlenmiştir. Bu da dolgu maddelerinin polimerlerin viskozite değerini yüksek frekanslarda etkilemediğini göstermektedir.



Şekil 3. 16. Çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen CeO₂ ilaveli karışımların kompleks viskozite değeri

3.2. Ekstrüzyon Yöntemi ile Üretilen PLA/PC Karışımının Karakterizasyonu

Tez çalışmasında, eriyikten karıştırma yöntemiyle ekstruder kullanılarak hazırlanan örnekler Tablo 2.2'de gösterildiği gibi farklı oranlarda CeO₂ ve TiO₂ (% 0.5, 1 ve 3) katalizörlerinin PLA/PC (50/50) matrisi içinde harmanlanması ile üretilmiştir.

3.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

PLA/PC içerisinde farklı oranlardaki CeO₂ ve TiO₂ katalizörlerinin kullanılması ile hazırlanan örneklerin ısıl karakterizasyonu için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı kullanılmıştır. Tablo 3.4'te DSC cihazından alınan sonuçlar verilmiştir. Tablodaki %X_c değerleri Denklik 2.1'de gösterilen formüle göre hesaplanmıştır.

Elde edilen bulgulara bakıldığında PLA/PC karışımlarına katalizör eklenmesiyle karışımdaki T_g değerlerinde genel olarak artış gözlenmiştir. Tüm örnekler içerisinde, en yüksek T_g değerini %1-3 TiO₂ ilave edilmiş karışım göstermiştir ve yaklaşık 2 derece T_g değerini yükselterek 61°C olmuştur. T_m değeri yaklaşık 1°C değişmiştir. En düşük değeri ise %3 CeO₂ ilave edilmiş karışım göstermiştir. CeO₂ ilaveli filmlerin T_g

değerleri artan katalizör miktarıyla düşüş gösterirken, TiO₂ ilave edilmiş karışımlarda T_g değerinde artış meydana gelmiştir.

CeO₂ ilavesi, yüzde kristalinite değerlerini %3 yükleme seviyesinde artırırken, TiO₂ katalizörünün bu yükleme seviyesinde azaldığı görülmektedir. Ayrıca CeO₂ katalizörünün ağırlıkça %3 ilavesinde maksimum yüzde kristalinite değerinin gözlemlendiği görülmektedir.

T_m sonuçlarına bakıldığında katalizör ilave edilmesi, PLA/PC karışımının T_m değerlerini çok fazla etkilemediği ancak %3 CeO₂ ilavesiyle bu değer yaklaşık 4°C düşürdüğü gözlemlenmiştir.

Tablodaki % kristalinite değerlerine bakıldığında, karışımdaki CeO₂ katalizörünün miktarlarının artmasıyla, ayrıca %3 TiO₂ ilavesinde kristalinite değerlerinde düşme gözlemlenmiştir.

Tablo 3. 4. PLA/PC karışımlarına farklı oranlardaki CeO₂ ve TiO₂ katalizörleriyle ekstrüzyon yöntemiyle üretilmiş harmanlarının DSC sonuçları

Örnek	T _g	T _m	ΔH_m (J/g)	%X _c
PLA	60,7	151,7	21,2	22,63
PC	150,7	--	--	--
PLA/PC	59,19	150,77	6,08	12,98
%0.5 CeO ₂	60,32	150,77	5,72	12,27
%1 CeO ₂	58,84	149,94	5,09	10,97
%3 CeO ₂	57,68	147,22	8,17	17,98
%0.5 TiO ₂	60,21	150,76	6,77	14,52
%1 TiO ₂	61,23	151,63	6,88	14,83
%3 TiO ₂	61,13	151,69	4,25	9,35

3.2.2. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

PLA/PC karışımı içerisine 2 farklı katalizör CeO₂ ve TiO₂ ilave edilerek ısıl kararlılık özelliklerindeki değişimler TGA cihazı kullanılarak incelenmiştir. Tablo3.5'te elde edilen TGA sonuçları verilmiştir. Analiz sonucu kompozitlerdeki başlangıç bozunma sıcaklıkları (onset), bitiş bozunma sıcaklıkları (endset), %5 ve %50 kütle kaybı sıcaklıkları ve 2 farklı katalizör ilave edilmesiyle yüzde oranlarının artmasıyla kalan kalıntı miktarları belirlenmiştir. Kalıntı miktarı, PC için yüksek sıcaklıklarda bozunma esnasında meydana gelen karbon elementi sebebiyle oluşmaktadır[86]. Karışımın

kalıntı miktarı katalizör ilavesiyle genel olarak değişmemiştir. Karışımın bozunmaya başladığı değer 336.7°C iken katalizör ilavesiyle bu değer düşüğü gözlenmiştir.

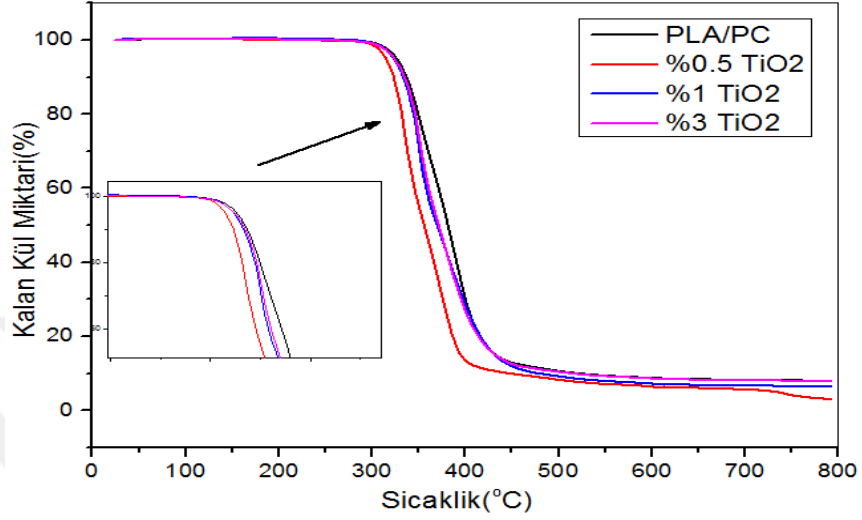
Örneklerin %5 miktarının bozunduğu sıcaklıklara ($T_{%5}$) bakıldığında katalizör ilavesiyle azalma meydana geldiği görülmüştür. TiO_2 ilavesiyle bu değer düşüş meydana geldiği ancak katalizör miktarının artışıyla artma meydana geldiği görülmüştür. PLA/PC karışımının %5 bozunma sıcaklığı yaklaşık 326.9 °C iken, %0.5, %1 ve %3 CeO_2 ilavesiyle 299 °C 293°C ve 266°C olarak yükleme miktarıyla düşüş meydana geldiği gözlenmiştir.

%0.5 TiO_2 ilave edilerek 315 °C %1-3 oranlarında TiO_2 ilavesiyle $T_{%5}$ değerleri yaklaşık olarak sırasıyla 323°C ve 324°C olarak kaydedilmiştir. Bozunma sıcaklığında gözlenen bu düşüşü Wang ve arkadaşları çalışmalarında matris içinde topaklanmaya sebep olabileceğini söylemişlerdir [84]. Örneklerin $T_{%50}$ bozunma sıcaklıklarına bakıldığında CeO_2 ve TiO_2 katalizörü ilave edilmesi ile karışımın sıcaklığına kıyasla azalma meydana gelmiştir. Karışımın %50 bozunma sıcaklığı 381°C iken %0.5, %1 ve %3 CeO_2 eklenmiş karışımda değerler sırasıyla 352°C, 372°C, ve 372°C olarak kaydedilmiştir. %0.5, %1 TiO_2 ve %3 TiO_2 eklenmesiyle $T_{%50}$ değeri yaklaşık olarak sırasıyla 356°C, 370°C ve 371°C olarak gözlenmiştir.

Tablo 3. 5. PLA/PC karışımlarına farklı oranlardaki CeO_2 ve TiO_2 katalizörleriyle ekstrüzyon yöntemiyle üretilmiş harmanlarının TGA sonuçları

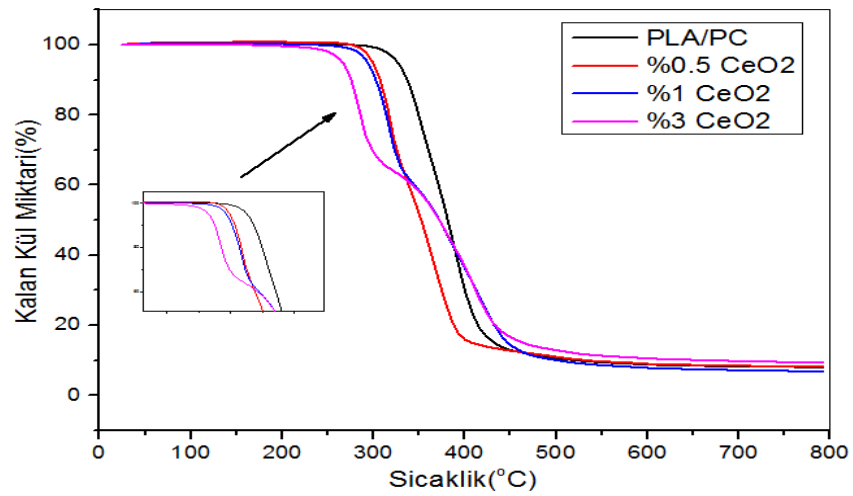
ÖRNEK	Onset (°C)	Endset (°C)	T_{d5} (°C)	T_{d50} (°C)	T_{max} (°C)		Kalıntı 800 °C (%)
PLA/PC	336,70	415,03	326,86	381,13	355,12	389,02	8,0
%0.5 CeO_2	301,58	363,58	299,16	352,30	318,38	365,30	7,9
%1 CeO_2	297,05	372,29	293,51	372,08	316,68	380,56	8,0
%3 CeO_2	270,11	337,59	266,37	372,08	283,90	376,04	8,1
%0.5 TiO_2	321,02	370,79	314,99	355,69	336,47	372,08	5,5
%1 TiO_2	337,80	377,69	323,47	369,82	350,60	379,43	6,0
%3 TiO_2	335,25	387,20	324,03	371,52	352,30	378,30	6,0

PLA/PC ve TiO₂ ilaveli karışımlarının TGA termogramları şekil 3.17’de verilmiştir. Karışıma eklenen TiO₂ miktarları karışımın bozunma sıcaklıklarının düştüğü ve tek aşamalı bozunma gerçekleştiği görülmektedir. Kalıntı miktarı ise en az % 0.5 TiO₂ ilave edilmiş karışımda görülmektedir.



Şekil 3. 17. Ekstrüzyon yöntemiyle üretilmiş PLA/PC karışımlarına TiO₂ katalizörü ilave edilmiş kompozitlerin TGA termogramları

Şekil 3.18’de CeO₂ ilave edilmiş PLA/PC kompozitlerinin TGA termogramları gösterilmektedir. Karışıma eklenen CeO₂, karışımın bozunma sıcaklıklarını düşüğünü göstermiştir. %3 CeO₂ ilaveli karışımın eğrisinin diğer eğrilerden ayrıldığı ve diğer malzemelere göre en çok kalıntı miktarı verdiği görülmektedir.



Şekil 3. 18. Ekstrüzyon yöntemiyle üretilmiş PLA/PC karışımlarına CeO₂ katalizörü ilave edilmiş kompozitlerin TGA termogramları

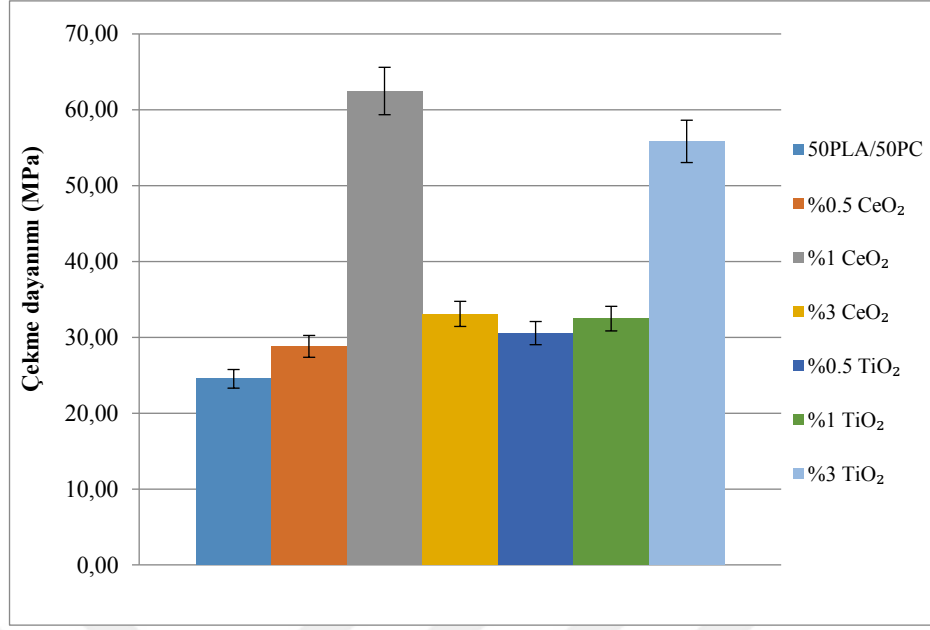
3.2.3. Çekme Testi

Çekme testi ile malzemelerdeki kopmada uzama ve çekme dayanımı değerleri elde edilmiştir. Tablo 3.6 ve Şekil 3.19- 3.20’de elde edilen sonuçlar gösterilmiştir. Tablo 3.6’ e bakıldığında PLA/PC karışımının çekme dayanımları 24.53 MPa iken CeO₂ ve TiO₂ katalizörlerinin ilavesiyle çekme dayanımı değerleri karışıma kıyasla artma göstermiştir. PLA/PC harman filminde kullanılan CeO₂ katalizöründe ağırlıkça yüzde miktarları arttığında artış meydana gelmiş, %3 CeO₂ ilavesiyle çekme dayanım değerinde düşme gözlenmiştir. En yüksek çekme dayanımını 62 MPa ile %1 CeO₂ ilave edilmiş karışım göstermiştir (Şekil 3.19).

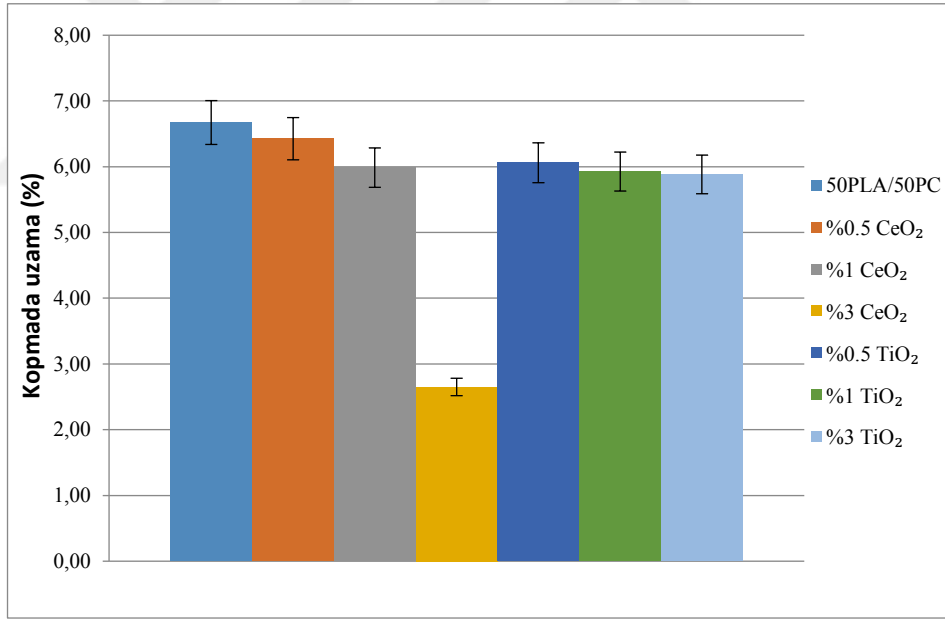
Tablo 3. 6. Ekstrüzyon yöntemi ile elde edilen kompozitlerin çekme testi sonucu

Örnekler	Çekme Dayanımı (Mpa)	Kopmada Uzama (%)
PLA/PC	24,53	6,67
%0.5 CeO ₂	28,81	6,43
%1 CeO ₂	62,48	6,42
%3 CeO ₂	33,09	2,65
%0.5 TiO ₂	30,56	6,06
%1 TiO ₂	32,46	5,93
%3 TiO ₂	55,84	5,88

Kopmada uzama değerlerinde, katalizör ilavesi ile değişim olmadığı ancak %3 CeO₂ ilavesiyle yaklaşık 3 kat azalttığı Şekil 3.20’de gözlenmektedir. Wang ve arkadaşları (2017) çalışmalarında, polimer matrisi içinde başka maddelerin bazı yerlerde topaklanma yaparak dağılımın kötüleşmesine sebep olduğunu söylemişlerdir. Wang ve arkadaşlarının çalışmalarında yola çıkarak, katalizörün artan miktarlarında polimer içinde topaklanmaya sebep olarak dağılamamış ve kopmada uzamada düşüslere sebep olmuştur diye bir düşünce ortaya çıkmaktadır [86, 87]. Artan yükleme oranlarında TiO₂’nun çekme dayanımlarında genel olarak artışlar meydana gelirken, kopmada uzama değerlerinde anlamlı bir değişim gözlenmiştir.



Şekil 3. 19. PLA/PC karışımlarına CeO₂ ve TiO₂ katalizörü ilave edilmiş kompozitlerin çekme dayanım değerleri



Şekil 3. 20. PLA/PC karışımlarına CeO₂ ve TiO₂ katalizörü ilave edilmiş kompozitlerin kopmada uzama değerleri

3.2.4. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

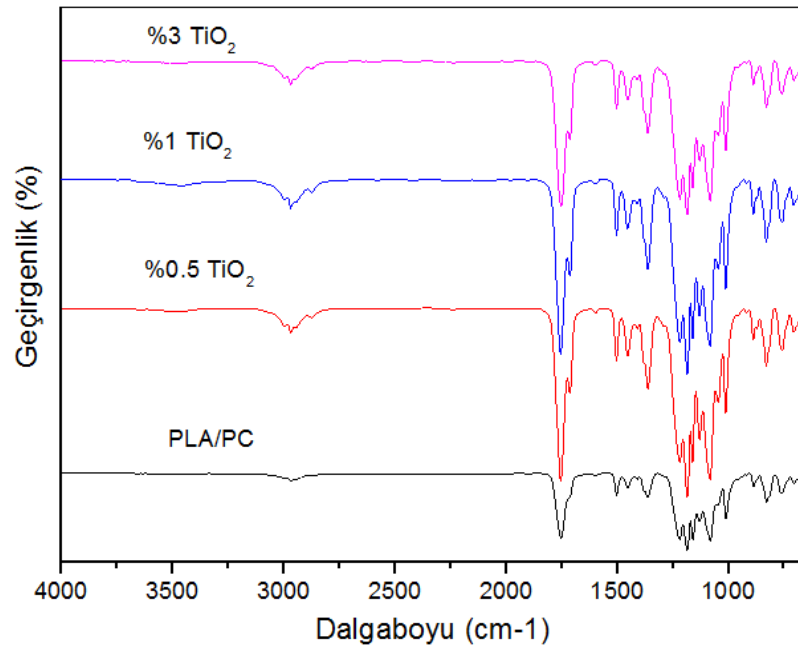
FTIR analizinin sonuçları Şekil 3.21 ve Şekil 3.22’de gösterilmektedir. PLA'nın karakteristik zirveleri aşağıdaki gibidir: 2996 cm⁻¹ asimetrik CH₃ gerilmesine karşılık gelir. 2946 cm⁻¹ simetrik CH₃ gerilmesine karşılık gelir. 1748 cm⁻¹ C=O gerilmesini gösterir. 1382 cm⁻¹ CH₃'ün simetrik bükülmesini gösterir. 1381-1358 cm⁻¹ simetrik

bükülme (CH_3) verir. 1452 cm^{-1} CH_3 'ün asimetrik bükülmesini gösterir. 1180 cm^{-1} asimetrik C-O-C asimetrik sallanan CH_3 , 1128 cm^{-1} simetrik sallanan CH_3 , gerilmesini gösterir. 1080 simetrik germe C-O-C , 1041 cm^{-1} C-CH_3 'ü germe piklerini gösterir. 868 cm^{-1} görülen pik C-COO 'yu uzatır ve ayrıca PLA fazının amorf bölgesine atfedilir. 954 cm^{-1} (sallanan CH_3 + germe C-C) ve 753 cm^{-1} kristal fazından dolayı PLA'da C=O 'nun bükülmesini gösterir [89],[93].

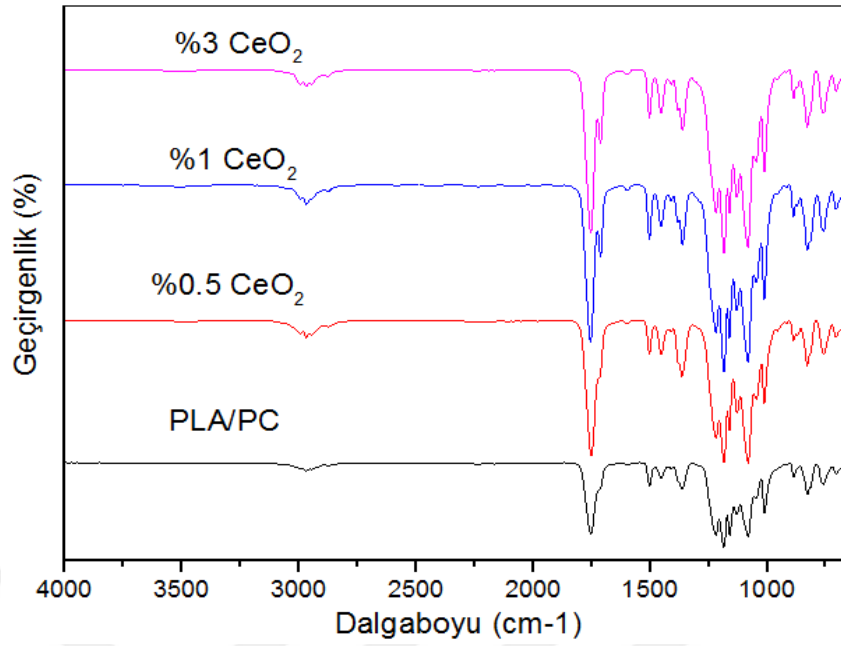
PLA'nın karakteristik zirvesi, 1755 cm^{-1} C=O bağlanmasında, 2995 cm^{-1} ve 2947 cm^{-1} C-H bağlanmasında gözlemlendi. 1761 cm^{-1} tepe değeri PC'nin karbonil gruplarına aittir. C=O 'nun 753 cm^{-1} bükülmesinin yoğunluğu, CeO_2 kullanılarak spektrumda artırmıştır.

TiO_2 ve CeO_2 ilavesi karışım matrisine kıyasla 1550 cm^{-1} dalga boylarında yeni gerilmeler meydana getirdiği gözlenmektedir.

Katalizör ilaveleri, karışımın dalga boylarında, önemli ölçüde geçirgenliğini artırdığı gözlenmektedir. Bu davranış, PLA/PC karışımına, TiO_2 ve CeO_2 katalizörlerinin ilavesinin matris polimerleri arasında etkileşimin meydana geldiğini gösterebilir.



Şekil 3. 21. PLA/PC ye TiO_2 ilaveli ürünlerin FTIR spektrumları



Şekil 3. 22. PLA/PC ye CeO₂ ilaveli ürünlerin FTIR spektrumları

3.2.5. SEM

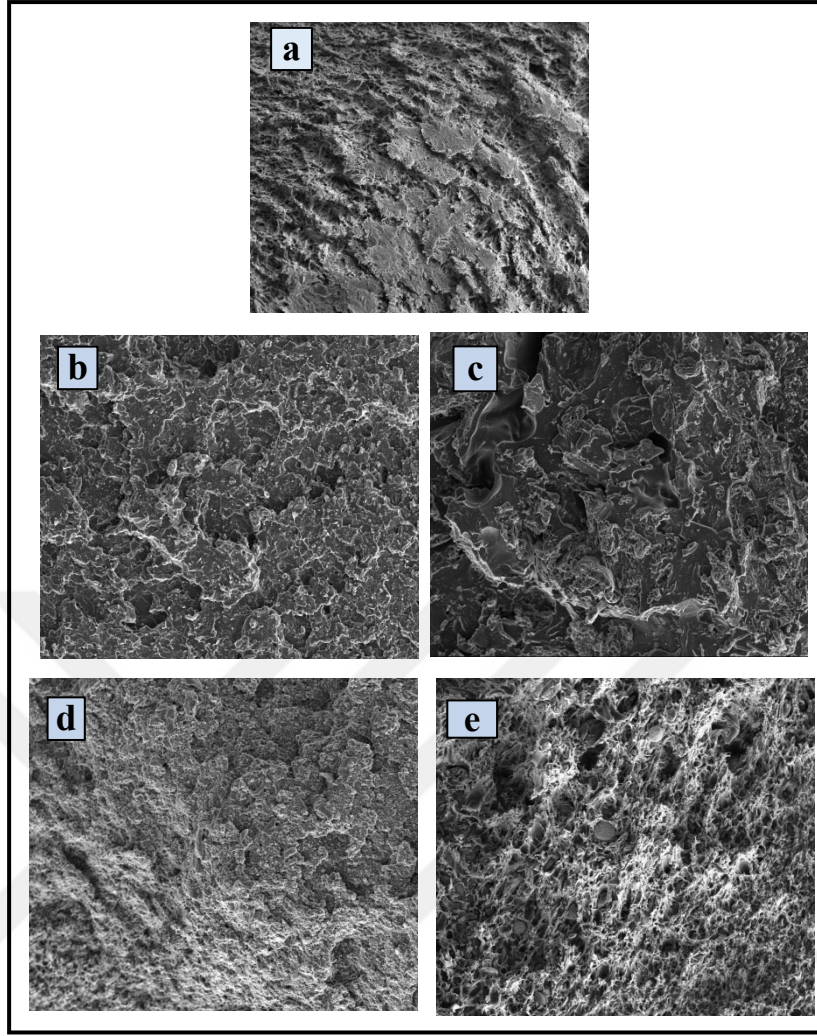
SEM görüntüleri eriyikten karıştırma yöntemiyle oluşturulan kompozitlerin çekme testi sonucu oluşan kırılma yüzey görüntüleri alınarak elde edilmiştir.

PLA/PC, %1-%3 TiO₂ ve CeO₂ ilave edilmiş ürünlerin SEM görüntüleri aşağıda gösterilmiştir.

50PLA/50PC kontrol numunesi, %1 CeO₂ ve %1 TiO₂ katalizör ilaveli numunelerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.23(a), Şekil 3.23(b) ve Şekil 3.23(d)'de verilmiştir.

Şekil 3.23(a) incelendiğinde malzemede tabakalaşmaların olduğu görülmektedir. %1 CeO₂ ilaveli (Şekil 3.23(b)) kompozitlerde tabakalaşmanın azaldığı ancak yine de homojen görünüm elde edilmediği, %1 TiO₂ ilaveli kompozitlerde ise, homojenliğin biraz daha olduğu görülmektedir.

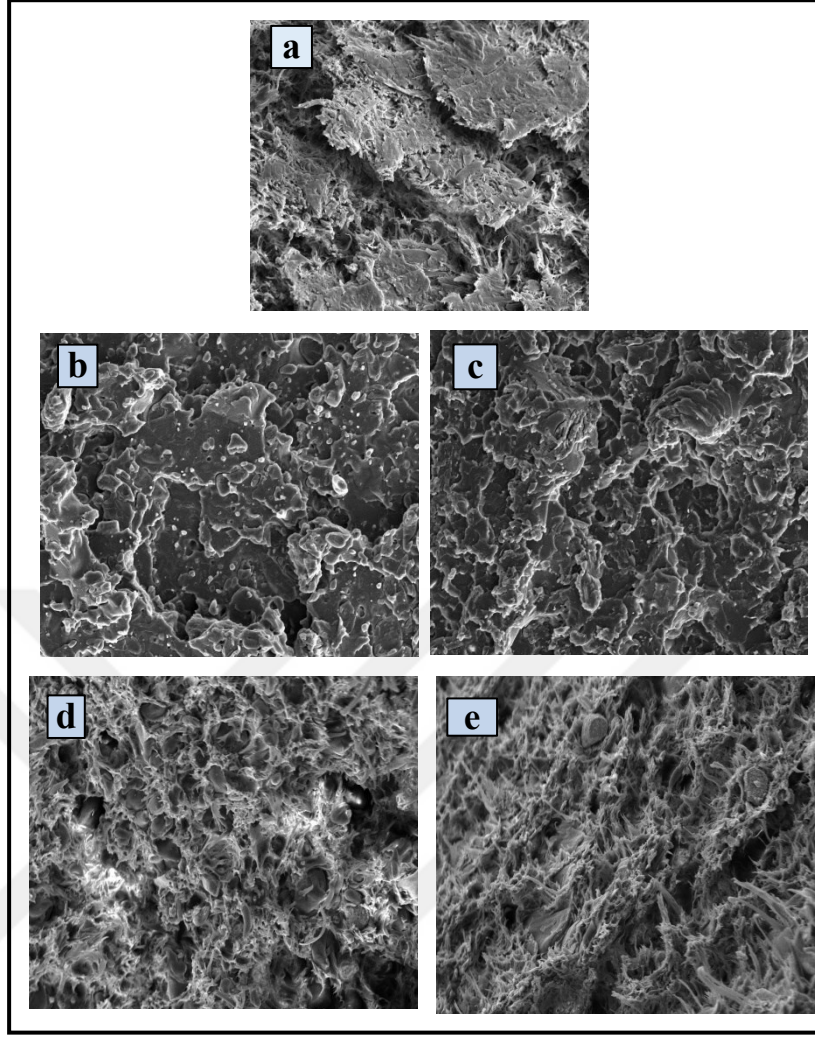
Şekil 3.23(c) incelendiğinde %3 CeO₂ katalizörü ilavesi polimer matriste topaklanmaya sebep olurken, Şekil 3.23(e)'de %3 TiO₂ katalizörünün tabakalaşmanın azaldığını göstermektedir. %3 CeO₂ ilaveli kompozitlerdeki topaklanmalar çekme dayanımlarının düşük olmasını açıklamaktadır (Wang ve ark.,2012).



Şekil 3. 23. Ekstrüzyon yöntemi ile elde edilen 50PLA/50PC ve kompozitlerinin SEM görüntüleri (x500 (200 μ m) büyütme oranı) a)50PLA/50, b)PLA/PC/%1CeO₂, c)PLA/PC/%3CeO₂, d)PLA/PC/%1TiO₂, e)PLA/PC/%3TiO₂

Şekil 3.24'te PLA/PC, %1-3 CeO₂ ve %1-3 TiO₂ ilave edilmiş kompozitlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 3.24(a)'da PLA/PC karışımında tabakalaşma belirgin olarak görülmektedir. Şekil 3.24(b) ve Şekil 3.24(c)'de sırasıyla %1 CeO₂ ve %3 CeO₂ katalizörü ilave edilmiş karışımlara bakıldığında, %1 CeO₂ ilave edilmiş kompozitin topaklanma ve adacıklar görülmüş, %3 CeO₂ ilave edilmiş kompozitde topaklanmalar belirgin hale gelmiştir.

Şekil 3.24(d)'de %1 TiO₂ ilave edilmiş kompozitde tabakalaşmanın azalıp lifli bir görüntü meydana geldiği görülmüştür. %3 TiO₂ ilavesi (Şekil 3.24(e)) ile oluşan lifli hal daha da belirgin hale geldiği görülmektedir.



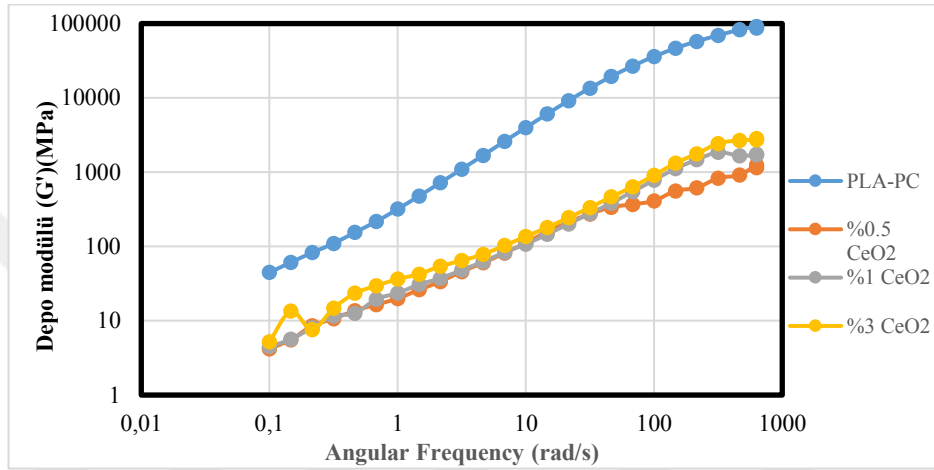
Şekil 3. 24. Ekstrüzyon yöntemi ile elde edilen 50PLA/50PC ve kompozitlerinin SEM görüntüleri (x1500 (50 µm) büyütme oranı) a)50PLA/50, b)PLA/PC/%1CeO₂, c)PLA/PC/%31CeO₂, d)PLA/PC/%1TiO₂, e)PLA/PC/%3TiO₂

3.2.6. Reoloji analizi

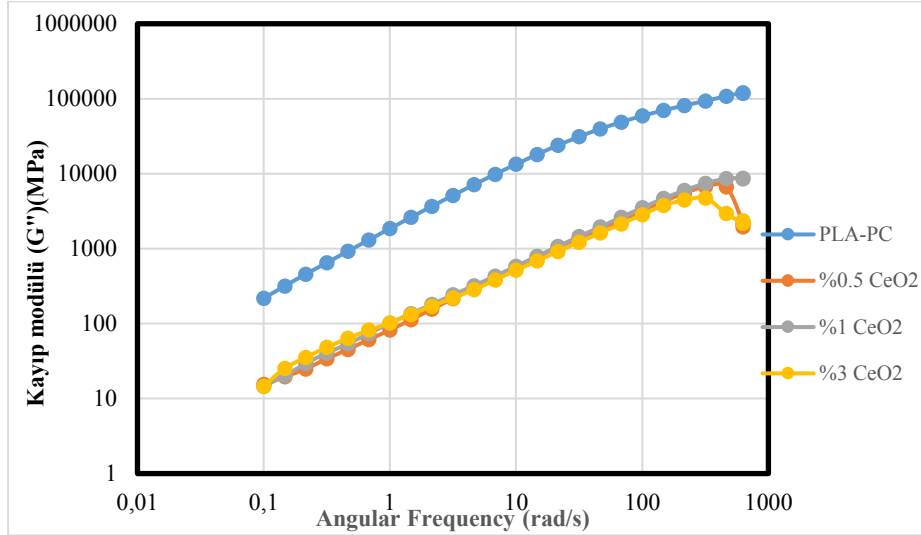
Ekstrüzyon yöntemiyle üretilen örneklerin akışkanlık özelliklerini incelemek amacıyla reoloji analizi yapıldı. Şekil 3.25, Şekil 3.26 ve Şekil 3.27’de sırasıyla TiO₂ ilave edilmiş karışımların depo modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite değerlerinin grafiği verilmiştir.

Şekil 3.25 ve Şekil 3.26 incelendiğinde PLA/PC karışımının en yüksek frekansta kayıp modülü (G'') değerinin 120000 Mpa, depolama modülü (G') değerinin 86959 Mpa olduğu görülmektedir. Kayıp modülü, depolama modülü değerinden yukarıda olduğu zaman malzeme eriyik formda olduğunu söyleyebiliriz. Ancak%3 CeO₂ katalizörü ilaveli kompozitler kıyaslandığında, depo modülü değeri 2728 Mpa, kayıp modülü

değerleri ise 2178 Mpa olduğu ve depo modülünün kayıp modülünden yukarıda olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre malzemenin akabilirliği zorlaşmaktadır denilebilir. Yüksek frekanslarda G' ve G'' birbiriyle kesişme eğilimi gösterdiği zaman elastik etkiler devreye girer ve bu da malzemede işleme zorluğuna sebep olur. Şekil 3.25 ve Şekil 3.26 incelendiğinde G' ve G'' yüksek frekanslarda CeO_2 ilave edilmiş kompozitlerin depo modülü değerleri, saf PLA/PC karışıma göre 10 kat azaldığı gözlenmiştir.



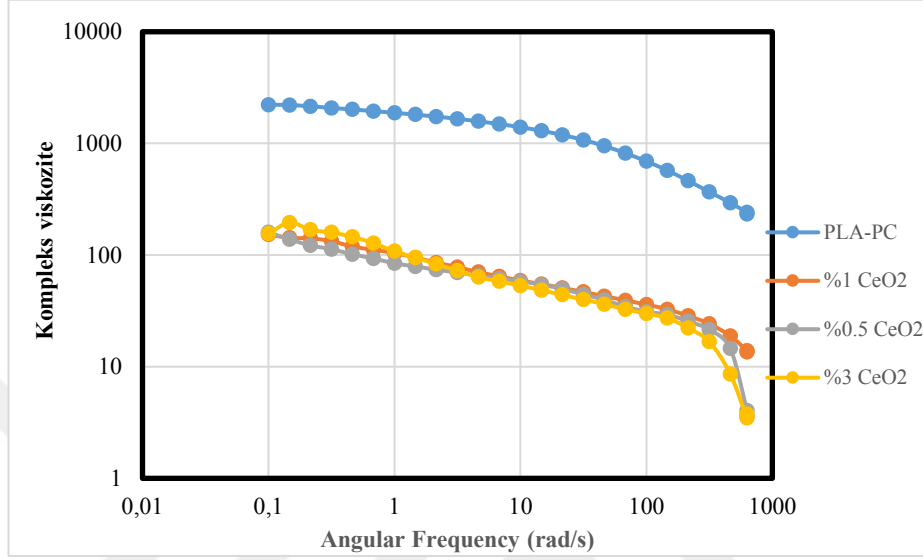
Şekil 3. 25. Ekstrüzyon yöntemiyle üretilen CeO_2 ilaveli karışımların depo modülü değeri



Şekil 3. 26. Ekstrüzyon yöntemiyle üretilen CeO_2 ilaveli karışımların kayıp modülü değeri

CeO_2 ilaveli karışımların kompleks viskozite değeri (Şekil 3.27), PLA/PC'nin değerine kıyasla düştüğü görülmüştür.

Kompleks viskozite değerindeki en çok dūşūş %3 CeO₂ katalizörü ilave edilmiş karışımında 3.46 Mpa olarak görülmüştür. Genel olarak yüksek frekanslarda katalizör ilavesi kompleks viskozite değerinde 10 kattan fazla azalma olduğu gözlenmiştir. Bu da dolgu maddelerinin polimerlerin viskozite değerini etkilediğini göstermektedir.



Şekil 3. 27. Ekstrüzyon yöntemiyle üretilen CeO₂ ilaveli karışımların kayıp modülü değeri

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada PLA/PC karışımı içerisine farklı özelliklerde CeO₂ ve TiO₂ katalizörleri ilave edilerek özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Bunun için katalizör ilave edilmiş örnekler eriyikten karıştırma ve çözeltiden dökme yöntemleri ile hazırlanmıştır.

Çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlanan filmlerde CeO₂ kullanımı ile elde edilen FTIR spektrumlarının önemli ölçüde değiştirdiği gözlenmiştir. C=O'nun 753 cm⁻¹ bükülmesinin yoğunluğu, CeO₂ kullanıldığında azalmıştır. TiO₂ ilaveli PLA/PC filmlerinde pik şiddetlerindeki geçirgenliğin değişmediği görülmüştür. Ekstruder kullanımı ile üretilen örneklerde ise, TiO₂ ve CeO₂ ilavesi karışım matrisine kıyasla 1550 cm⁻¹ dalga boylarında yeni gerilmeler meydana getirdiği gözlenmektedir.

TGA analizi sonucunda, çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen filmlerin T_{5%} bozunmalar incelendiğinde, katalizörlerin kompozit içerisinde uyumlaşmayı artırdığı ve bozunmayı geciktirdiği gözlenmiştir. Ekstrüzyon ile üretilen örnekler incelendiğinde ise %5 bozunma sıcaklıkları CeO₂ ilavesiyle düşerken, TiO₂ ilavesiyle yükselmiştir. Kalıntı miktarlarında ise her iki üretim yönteminde de azalma görülmüştür.

Çözeltiden dökme yöntemiyle hazırlanan örneklerin çekme sonuçları göz önünde alındığında, en yüksek çekme dayanımı ve kopmada uzama sonucu sırasıyla %1 CeO₂ ve %0.25 TiO₂ ilaveli örneklerde 32 Mpa ve %90 olarak elde edilmiştir. Ekstrüzyon yöntemiyle üretilen örneklerde ise en yüksek çekme dayanımı ve kopmada uzama sonucu sırasıyla %1 CeO₂ ve %0.5 TiO₂ ilaveli kompozitlerde 62 Mpa ve % 6 olarak gözlenmiştir. Buna göre %1 CeO₂ ilavesi karışımların çekme dayanımlarını artırdığı, uzama değerlerini ise TiO₂ ilaveli örneklerin artırdığı sonucuna varılmaktadır.

DSC sonuçları incelendiğinde çözeltiden dökme yöntemiyle üretilen örneklerin T_g değerlerinde, katalizör ilavesiyle artma gözlenmiştir. Karışımın T_g değeri 52 °C iken,

en yüksek Tg değerini %1 CeO₂ ilave edilmiş karışım 7°C artırmıştır. Ekstrüzyon yönteminde üretilen örneklerde karışımın Tg değeri 59°C iken, %1-3 TiO₂ ilaveli karışımlar yaklaşık 2 °C artırmıştır ve en yüksek Tg değerini bu karışımlar vermiştir. Sonuçlara göre çöztelden dökme yönteminde CeO₂ ilaveli karışımlar daha iyi sonuç verirken ekstrüzyon yönteminde TiO₂ ilaveli karışımlar iyi sonuçlar vermiştir.

Yapılan reolojik analizde çöztelden dökme ile hazırlanan filmlerin kompleks viskozite değerleri PLA/PC karışıma göre artan frekans değerleri ile çok fazla değişmezken, eriyikten karıştırmada anlamlı bir değişim gözlenmiştir. CeO₂ ilaveli karışımların kompleks viskozite değeri PLA/PC'nin değerine kıyasla düşmüş ve en fazla düşüş %3 CeO₂ katalizörü ilave edilmiş karışımda 3.46 Mpa olarak görülmüştür.

Tüm sonuçlar bir arada değerlendirildiğinde, katalizör ilavesi hem çöztelden dökme hem de ekstrüzyon yönteminde iyileşmeler göstermiştir. Düşük konsantrasyonlarda katalizör ilaveli matrislerin en iyi mekanik test sonuçlarını sergilediğini söylemek mümkündür. Sonraki çalışmalarda, bu sonuçlar baz alınarak farklı katalizörlerin etkisinin PLA/PC karışımı üzerindeki etkilerinin incelenmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Pérez J. M. Vilas J.L., Laza J.M., Arnaiz S., et al. Effect of reprocessing and accelerated ageing on thermal and mechanical polycarbonate properties, *Journal of Materials Processing Technology*, 2010, **210**(5), 727–733.
- [2] legrand D.G., Bendler J.T., *Handbook of Polycarbonate Science and Technology*, 1st ed., Markel Dekker, Basel, 2000.
- [3] Yu Y., Zou J., ve Cheng C., Synthesis and biomedical applications of functional poly(α -hydroxyl acid), *Polym. Chemistry.*, 2014,**5**(20), 5854–5872.
- [4] Du N.,Guo W., Yu Q.,Guan S., Poly(d,l-lactic acid)-: Block -poly(N -(2-hydroxypropyl)methacrylamide) nanoparticles for overcoming accelerated blood clearance and achieving efficient anti-tumor therapy, *Polymer Chemistry*, 2016, **7**(36), 5719–5729.
- [5] Lin L., Deng C., Wang Y. Z., Improving the impact property and heat-resistance of PLA/PC blends through coupling molecular chains at the interface, *Polymer Advanced Technology*, 2015, **26**(10), 1247–1258.
- [6] Li M., Ma C. M., Lin M., Chang F. C., Chemical reactions occurring during the preparation of polycarbonate-epoxy blends, *Polymer*, 1997, **38**(19),4903–4913.
- [7] Tormala P., Rokkane P., J., Ultra-high-strength absorbable self-reinforced polyglycolide (SR-PGA) composite rods for internal fixation of bone fractures: In vitro and in vivo study, *Journal Biomedical Materials Research*, 1991, **25**(1), 1–22.
- [8] Gupta B., Revagade N., Hilborn J., Poly(lactic acid) fiber: An overview, *Progress in Polymer Science.*, 2007, **32**(4), 455–482.
- [9] Mittal V., Optimization of Polymer Nanocomposite Properties, 2009, 1-21.
- [10] Avérous L., Polylactic acid: Synthesis, properties and applications, Editörler: Gandini A., Belgacem M.N., *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, 1st ed. Elsevier, Oxford 2008, 433–450.
- [11] E. Tektemur, Poli(laktik asit) üretimine işletme parametrelerinin etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2011, 299643.
- [12] Al-Mulla E. A., Ibrahim,N. A., Poly(Lactic Acid) as a Biopolymer-Based Nano-Composite, *Products and Applications of Biopolymers*, 2012, 27-40.
- [13] Karagöz F., Kopolimerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2014, 355644.

- [14] Doğan Ő., Biyomalzeme Olarak Kullanılabilecek Poli(Laktik Asit)/Poliüretan Polimer Karışımları, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2014, 360869.
- [15] Yemişçi F., Plastikleştirilmiş Poli(Laktik Asit)'İn Alev Dayanımının Fosfor Bazlı Katkı Maddeleri İle Geliştirilmesi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2016, 436190.
- [16] Omay D., Güvenilir Y., Enzimatik polimerizasyon yöntemi ile polilaktik asit sentezi ve biyobozundurulması, *İTÜ Dergisi/D Mühendislik*, 2011, **10**, 81–90.
- [17] Hazer S., Karbon Elyaf Takviyeli Poli(Laktik Asit)/Polikarbonat Kompozitlerin Isıl, Yanma Ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2018, 522089.
- [18] Matsumura S., Stability and Utility of Pyridyl Disulfide Functionality in RAFT and Conventional Radical Polymerizations, *Journal Polymer Sciences*, 2008, **46**, 7207–7224.
- [19] Garlotta, A., A Literature Review of Poly (Lactic Acid), *Journal of Polymers and the Environment*, 2001, **9**(2), 63–84.
- [20] Patman A., High Strain Rate Properties of a Near Equi-Atomic NiTi Shape Memory Alloy, Doctoral Thesis, Loughborough University, Physics İnstitute, Loughborough, 2009.
- [21] Al-Lafi W.F., Performance Of Polycarbonate Nanocomposites At High Strain Rates, Doctoral Thesis, Loughborough University, Loughborough, 2012.
- [22] Scheers J., Timothy E. L., *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, John Wiley & Sons, New York, 2003, (Ziyaret tarihi:04.04.2021).
- [23] Rogers T., Everything You Need To Know About Polycarbonate (PC), 2015. <https://www.creativemechanisms.com/blog/everything-you-need-to-know-about-polycarbonate-pc> (Ziyaret Tarihi: 04.04.2021).
- [24] Urtekin G., Farklı Fonksiyonel Gruplara Sahip Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Katkıların Polikarbonat/Poli(Laktik Asit) Karışımı Üzerine Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2019, 577264.
- [25] Brunelle D. J., Korn M.R., *Advances in Polycarbonate*, 1 st ed., American Chemical Society Symposium Series, Washington, 2005.
- [26] Legrand D.G., Bendler J.T., *Handbook of Polycarbonate Science and Technology*, 1st ed., Marcel Dekker, Basel, 2000.
- [27] Mesut Ő., Akgök Y.Z., Arslan M.h., Dünyada ve Türkiyede Nadir Toprak Elementleri (NTE), Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü(MTA), Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, Ankara, 2017.

- [28] Deori K., Kalita C., Deka S., Oxidation Of Benzyl Alcohol, Para-Chlorobenzyl, 2015, 6909–6920, doi: 10.1039.
- [29] Owens R. W., Stanek C.R., Tan A.H.H., Atomistic Simulation of CeO₂ Surface Hydroxylation : Implications For Glass Polishing, 2008, 4157–4162.
- [30] Reed K., Environmental Science Nano Exploring the properties and applications of nanoceria : is there still plenty of room at the, 2014,**58**, 390–405.
- [31] Hajjari M., Tabatabaei M., RSC Advances Experimental investigation of the effect of cerium oxide nanoparticles as a combustion-improving additive on biodiesel oxidative stability : mechanism, 2014, 14352–14356.
- [32] Baalousha M., Le Coustumer P., Jones I., Lead J. R., Characterisation of structural and surface speciation of representative commercially available cerium oxide nanoparticles, 2010, 1–7.
- [33] Marchiol, L. Mattiello A., Poš F., Changes in Physiological and Agronomical Parameters of Barley (*Hordeum vulgare*) Exposed to Cerium and Titanium Dioxide Nanoparticles, **DOI**: 10.3390.
- [34] Dekkers S., The effect of zirconium doping of cerium dioxide nanoparticles on pulmonary and cardiovascular toxicity and biodistribution in mice after inhalation, 2017, 5390.
- [35] Trovarelli A., Boaro M., Rocchini E., De Leitenburg C., Dolcetti G., Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts, 2001, 324, 584–591.
- [36] Beaudoux X., Hydrometallurgy Catalytic dissolution of ceria – lanthanide mixed oxides provides environmentally friendly partitioning of lanthanides and platinum, *Hydrometallurgy*, 2015, **151**, 107–115.
- [37] Dahle J. T., Livi K., Arai Y., Chemosphere Effects of pH and phosphate on CeO₂ nanoparticle dissolution, 2015, **119**, 1365–1371.
- [38] More R. K., Lavande N. R., More P. M., Ba doped on CeO_{2-δ} supported MnO_x catalyst for selective oxidation of alcohol to aldehyde, 2018, **116**, 52–56.
- [39] Parwaiz S., Khan M. M., Pradhan D., CeO₂-based nanocomposites: An advanced alternative to TiO₂ and ZnO in sunscreens, 2019, **9**(3), 185–202.
- [40] Mokkelbost T., Kaus I., Grande T., Einarsrud M., Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CeO₂ -Based Powders, 2004, **20**, 5489–5494.
- [41] Yang J., Lukashuk L., Li H., Schubert U., High Surface Area Ceria for CO Oxidation Prepared from Cerium t -Butoxide by Combined Sol – Gel and Solvothermal Processing, 2014, 403–412.

- [42] Ulu S., Metal Nanopartikül Formunda Aktif Merkeze Sahip Monodispers-Gözenekli Oksidasyon Katalizörlerinin Sentezi Ve Benzil Alkol Oksidasyonunda Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2019, 593846.
- [43] He D., Microwave-assisted rapid synthesis of CeO₂ nanoparticles and its desulfurization processes for CH₃ SH catalytic decomposition, *Chemical Engineering Journal*, 2016, **289**, 161–169.
- [44] Zhou C., Zhu D., Wang D., Synthesis and Characterization of Cerium Dioxide Nanoparticles Obtained by a Novel Soft Mechanochemical Method Combined with Sol-Gel Method, *Nano*, 2017, **12**(2).
- [45] Masui T., Hirai H., Hamada R., Synthesis and characterization of cerium oxide nanoparticles coated with turbostratic boron nitride, *Journal of Materials Chemistry*, 2003, **13**(3), 622–627.
- [46] Dos Santos M. L., Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method, 2008, **62**, 4509–4511.
- [47] Riccardi C. S., Lima R. C., Santos M. L., Bueno P. R., Varela J. A., Longo, E. Preparation of CeO₂ by a simple microwave – hydrothermal method, *Solid State Ionics*, 2009, **180**(2–3), 288–291.
- [48] Zawadzki M., Preparation and characterization of ceria nanoparticles by microwave-assisted solvothermal process, 2008, **454**, 347–351.
- [49] Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T., Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, 1995. (Ziyaret Tarihi: 25.04.2021).
- [50] Daghbir R., Drogui P., Robert D., Modified TiO₂ for Environmental Photocatalytic Applications: A Review, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, **52**(10), 3581–3599.
- [51] Ye Q., Liu P. Y., Tang Z. F., Zhai L., Hydrophilic properties of nano-TiO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering, *Vacuum*, 2007, **81**(5), 627–631.
- [52] Augustynski J., The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂, *Electrochim. Acta*, 1993, **38**(1), 43–46.
- [53] Chen X., Mao S. S., Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications, *Chemical Reviews*, 2007, **107**(7), 2891–2959.
- [54] Bektaş A., Nano Titanyum Dioksit Sentezi Ve Çeşitli Nano İyonlarla Doplama Yapılarak Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, 2020, 525546.

- [55] Nogueira V., Biological treatment with fungi of olive mill wastewater pre-treated by photocatalytic oxidation with nanomaterials, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, **115**, 234–242.
- [56] Chen X., Mao S. S., Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications, *Chemical Reviews*, 2007, **107**(7), 2891–2959.
- [57] Sayılkan F., Nano-TiO₂ Fotokatalizör Sentezi Ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Malatya, 2007, 200449.
- [58] Byun D., Jin, Y. Kim B., Kee Lee J., Park D., Photocatalytic TiO₂ deposition by chemical vapor deposition, *Journal of the Korean Physical Society*, 2000, **73**(2), 199–206.
- [59] Soysal M. Ü., Geri Dönüşüm İşleminin Tekstil Atığı Takviyeli Polimer Matrisli Karma Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010, 291888.
- [60] Akkurt P. D. S., *Plastik Malzeme Bilimi Teknolojisi ve Kalıp Tasarımı*. İstanbul: Birsen Yayınevi, 2007.
- [61] Demiryürek O., Sentetik Lif Üretiminde Kullanılan Ekstrüderler ve Ekstrüderpompa Sisteminin Tasarım Esasları, 2007, **22**(1), 59-74.
- [62] Engineering M., Rauwendaal C., *Plastics, Rubber and Composites New screw design for cooling extruders*, 2013, doi: 10.1179/174328904X24899.
- [63] Vegt A. K., *From polymers to plastics*, 4th ed., Delft University Press, Delft, 2002.
- [64] Ebewele R.O., *Polymer Science and Technology*, 1st ed., CRC Press LLC, Florida, 2000.
- [65] Suhr J., Zhang W., Ajayan P. M., Koratkar N. A., Temperature-Activated Interfacial Friction Damping in Carbon Nanotube Polymer Composites, *Nano Letters*, 2006, **6**(2), 219-223.
- [66] Marković G., Marinovic-Cincovic M., Springer Series on Polymer and Composite Materials Rubber Nano Blends Preparation, Characterization and Applications. (Ziyaret Tarihi: 01.05.2021).
- [67] Amarachi A., Differential Scanning Calorimetry: A Review Short, *International Journal of Applied Biology Pharmaceutical. Technology*, **1**(2), 2020.
- [68] N. P. Cheremisinoff, *Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis*. New Jersey: Noyes Publications, 1996.
- [69] Büyüksirt T., Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Gıda Analizlerinde Kullanımı, *Gıda*, 2014, **39**(4), 235–241.

- [70] Callister W.D., William Jr., *Materials Science and Engineering*, 7th ed., John Wiley&Sons Inc., 2007.
- [71] Campbell D., Pethrick R.A., White J.R. *Polymer Characterization: Physical Techniques*, 2nd ed., Taylor&Florida, Florida, 2000.
- [72] Çelebi Nevin, Çelebi N., Reoloji, Editörler: Acartürk F., Ağabeyoğlu İ., Çelebi N., Değim T., Değim Z., Doğanay T., Takka S., Tırnaksız F., *Modern farmasötik teknoloji*, 1.baskı, TEB Eczacılık Akademisi Yayını, Türkiye, 2009, 391–405,
- [73] Dealy J. M., *Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing: Theory and Applications*, 2nd ed., Chapman&Hall, London 1995.
- [74] Biçer E., Çapraz Bağlanmış Polietilen/Poss Kompozitlerinin Fiziksel Özellikleri Ve Şekil Hafıza Davranışı, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2017, 466633.
- [75] Çoban M., Aytaç A., Investigation of the different nanoparticules effects on the improved flame retardancy properties and plasticized of poly (lactic acid), *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 2017, **32**(4), 1109–1119.
- [76] Hazer S., Coban M., Aytac A., Effects of ammonium polyphosphate and triphenyl phosphate on the flame retardancy, thermal, and mechanical properties of glass fiber–reinforced PLA/PC composites, *Fire Mater.*, 2019, **43**(3), 277–282.
- [77] Nadjad C., Guessoum M., Fois M., Haddaoui N., Contribution of Catalytic Transesterification Reactions to the Compatibilization of Poly(lactic acid)/Polycarbonate Blends: Thermal, Morphological and Viscoelastic Characterization, *Journal of Polymer Environment*, 2018, **26** (1), 342–354.
- [78] Liu C., Lin S., Zhou C., Yu W., Influence of catalyst on transesterification between poly(lactic acid) and polycarbonate under flow field, *Polymer*, 2013, **54**(1), 310–319.
- [79] Karsli N. G., Aytac A., Properties of alkali treated short flax fiber reinforced poly(lactic acid)/polycarbonate composites, *Fibers Polymer*, 2014, **15**(12), 2607–2612.
- [80] Nadjat C., Melia G., Nacerddine H., Reactive Compatibilization of Poly(lactic acid) and Polycarbonate Blends Through Catalytic Transesterification Reactions, *International. Journal of. Computational and Experimental Science Engineering*, 2019, **5**(2), 65–68.
- [81] Phuong V. T., Coltelli M. B., Cinelli P., Cifelli M., Verstichel S., Lazzeri A., Compatibilization and property enhancement of poly(lactic acid)/polycarbonate blends through triacetin-mediated interchange reactions in the melt, *Polymer*, 2014, **55**(7), 4498–4513.

- [82] Wang X., Catalytic effect of nanosized ZnO and TiO₂ on thermal degradation of poly(lactic acid) and isoconversional kinetic analysis, *Thermochim*, 2019, **672**, 14–24.
- [83] Barrau S., Crystallization behavior of carbon nanotube-poly(lactide) nanocomposites, *Macromolecules*, 2011, **44**(16), 6496–6502.
- [84] Wang L., Qiu J., Sakai E., Wei X., The relationship between microstructure and mechanical properties of carbon nanotubes/poly(lactic acid) nanocomposites prepared by twin-screw extrusion, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, **89**, 18–25.
- [85] Chen Y., Zeng G., Jiang P., Li X. G., Huang Y. G., Preparation and property research of PC/PLA composites modified by ABS blending, *Applied Mechanics and Materials*, 2011, **66–68**, 1902–1907.
- [86] Wang L., Qiu J., Sakai E., Thermal behavior and mechanical properties of nanocomposites of polycarbonate reinforced with multiwalled carbon nanotubes, *Polymer Composite*, 2017, **38**, E303–E313.
- [87] Raja M., Ryu S. H., Shanmugharaj A. M., Thermal, mechanical and electroactive shape memory properties of polyurethane (PU)/poly (lactic acid) (PLA)/CNT nanocomposites, *European Polymer Journal*, 2013, **49**(11), 3492–3500.
- [88] Rostami A., Nazockdast H., Karimi M., Graphene induced microstructural changes of PLA/MWCNT biodegradable nanocomposites: Rheological, morphological, thermal and electrical properties, *Royal Society of Chemistry Adv.*, 2016, **6**(55), 49747–49759.
- [89] Monika, Pal A. K., Bhasney S. M., Bhagabati P., Katiyar V., Effect of Dicumyl Peroxide on a Poly(lactic acid) (PLA)/Poly(butylene succinate) (PBS)/Functionalized Chitosan-Based Nanobiocomposite for Packaging: A Reactive Extrusion Study, *ACS Omega*, 2018, **3**(10), 13298–13312.
- [90] Wang Y., S Chiao. M., Hung T. F., Yang S. Y., Improvement in toughness and heat resistance of poly(lactic acid)/polycarbonate blend through twin-screw blending: Influence of compatibilizer type, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **125**(S2), E402–E412.
- [91] Bao D., Liao X., He T., Yang Q., Li G., Preparation of nanocellular foams from polycarbonate/poly(lactic acid) blend by using supercritical carbon dioxide, *Journal of Polymer Research*, 2013, **20**(11), 1–10.
- [92] Özcan. M., Polimer-Talaş Kompozitlerin Hazırlanması Ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010, 283124.
- [93] Kong Y., Yao Z., Zhou J., Yao R., Preparation and characterization of poly(lactic acid)/polycaprolactone foamed composites, *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2015, **31**(3), 94–99.

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

- [1] **Zengin E.**, Yıldız M., Aytaç A., Poli(Laktik Asit)/Polikarbonat Karışımına Katalizörler İlavesinin Etkisi, *5. Uluslar Arası Mühendislik ve Teknoloji Yönetimi Kongresi*, İstanbul, Türkiye, 24-25 Nisan 2021.



ÖZGEÇMİŞ

Esra ZENGİN, İlk, orta ve Lise eğitimini öğretimini Gebze’de tamamladı. 2010 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2017 yılında mezun oldu. 2018 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde başlamış olduğu yüksek lisans eğitimine halen devam etmektedir.

