

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HETEROKOLLU YILDIZ PLA-PCL/PLA KOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI VE DİİZOSİYANAT
UYUMLAŞTIRICILARININ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

DERYA CANER

KOCAELİ 2020

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HETEROKOLLU YILDIZ PLA-PCL/PLA
KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE DİİZOSİYANAT
UYUMLAŞTIRICILARININ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

DERYA CANER

Doç.Dr. Erdiñ DOĞANCI

Danışman, Kocaeli Üniversitesi

.....

Prof.Dr. Güralp ÖZKOÇ

Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

.....

Dr.Öğr.Üyesi İkrime ORKAN UÇAR

Jüri Üyesi, Düzce Üniversitesi

.....

Tezin Savunulduğı Tarih: 27.04.2020

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmada, farklı zincir uzunluklarında lineer PLA ve PCL halka açılma polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir. POSS merkezli heterokollu yıldız şekilli PLA-PCL polimerlerinin sentezi klik kimyası yöntemiyle gerçekleştirilmiştir ve PLA'nın özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca farklı diizosiyanatların kullanılmasıyla polimer karışımlarına uyumlaştırıcı etkisi incelenmiştir. Çalışmalarım sırasında her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi birikimi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, değerli hocam Doç. Dr. Erdiç DOĞANCI'ya sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalar sırasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen içtenliği ve anlayışıyla bana moral veren değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Merve DANDAN DOĞANCI'ya teşekkür ederim. Çalışmamıza bulundukları destek ve yardımlarından dolayı değerli hocam Prof. Dr. Güralp ÖZKOÇ'a ve polimer laboratuvarındaki tüm arkadaşlara teşekkür ederim. Ayrıca laboratuvar çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan, desteğini esirgemeyen canım arkadaşım Bahar VURAL'a teşekkür ederim.

Bu çalışmaya 117M271 No'lu Proje kapsamında finansal desteği için TÜBİTAK'ın Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyonuna teşekkür ederim. Çalışmamı BAP 2019/087 numaralı yüksek lisans tez projesi ile destekleyen Kocaeli Üniversitesi'ne teşekkür ederim. Eğitim hayatım boyunca maddi manevi yanımda olan, beni yüreklendiren canım annem Emine YILDIRIM, babam Fuat YILDIRIM, kardeşlerim Binnur YILDIRIM ve M. Mustafa YILDIRIM'a teşekkür ederim. Desteğini her zaman hissettiğim ve beni sürekli motive eden sevgili eşim Anıl CANER'e teşekkür ederim.

Nisan-2020

Derya CANER

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	4
1.1. Biyobozunur Polimerler	4
1.1.1. Poli(laktik asit) (PLA).....	4
1.1.2. Poli (ε-kaprolakton) (PCL).....	7
1.2. Polihedral Oligomerik Silseskuioksan (POSS).....	8
1.3. Diizosiyanat Uyumlaştırıcılar	10
1.4. Halka Açılma Polimerizasyonu.....	12
1.5. Klik (Click) Kimyası	14
1.6. Yıldız Polimerler	16
2. LİTERATÜR TARAMASI	18
2.1. PLA/PCL/POSS Polimer Karışımları.....	18
2.2. PLA/PCL Polimer Karışımlarında Kullanılan Uyumlaştırıcılar	20
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	23
3.1. Malzemeler	23
3.2. Yöntem.....	24
3.2.1. Genel işlemler	24
3.2.1.1. Kuru propargil alkol ve toluen hazırlanması.....	24
3.2.1.2. Kuru ε-kaprolakton monomeri hazırlanması	24
3.2.2. POSS Merkezli Yıldız PLA-PCL (SPLA) Sentezi	25
3.2.2.1. Klor fonksiyonlu POSS sentezi (POSS-(Cl) ₈).....	25
3.2.2.2. Azid fonksiyonlu POSS sentezi (POSS-(N ₃) ₈).....	26
3.2.2.3. Alkin fonksiyonlu lineer PLA (LPLA) polimerlerinin sentezi	27
3.2.2.4 Alkin fonksiyonlu lineer PCL (LPCL) polimerlerinin hazırlanması	28
3.2.2.5. POSS merkezli yıldız şekilli PLA-PCL (SPLA) polimerlerinin klik kimyası ile hazırlanması ((PLA) ₄ -POSS-(PCL) ₄).....	29
3.2.3. Harmanlama ve Enjeksiyon Kalıplama ile PLA/ ((PLA) ₄ -POSS-(PCL) ₄) Polimer Karışımların Hazırlanması	31
3.2.4. Karakterizasyon.....	32
3.2.4.1. Elde edilen polimerlerin karakterizasyonu	32
3.2.4.2. PLA/((PLA) ₄ -POSS-(PCL) ₄) polimer karışımlarının karakterizasyonu	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	37

4.1. Hazırlanan Polimerlerin ve POSS Başlatıcının Karakterizasyonu	37
4.1.1. POSS başlatıcının karakterizasyonu	37
4.1.2. Alkin fonksiyonlu lineer PLA (LPLA) polimerlerinin sentezi.....	39
4.1.3. Alkin fonksiyonlu lineer PCL (LPCL) polimerlerin sentezi	41
4.1.4. POSS merkezli yıldız şekilli PLA-PCL polimerlerinin (SPLA) sentezi.....	42
4.2. PLA/SPLA Karışımlarının Sonuçları	46
4.2.1. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait sonuçlar	46
4.2.1.1. Dikey kuvvet ölçümleri.....	46
4.2.1.2. Mekanik özellikler	49
4.2.1.3. Termal analiz sonuçları (DSC-TGA).....	53
4.2.1.4. Temas açısı ölçümleri	56
4.2.1.5. SEM analizi	57
4.2.1.6. Farklı diizosiyanatlarla hazırlanan 95/5'lik karışımlara ait sonuçlar	61
4.2.2. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait sonuçlar	70
4.2.2.1. Dikey kuvvet ölçümleri.....	70
4.2.2.2. Mekanik özellikler	72
4.2.2.3. Termal sonuçlar	76
4.2.2.4. Temas açısı ölçümleri	79
4.2.2.5. SEM analizi	80
4.2.2.6. Farklı diizosiyanatlarla hazırlanan 90/10'luk karışımlara ait sonuçlar	82
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	91
KAYNAKLAR.....	93
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	100
ÖZGEÇMİŞ.....	101

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. PLA'nın kimyasal yapısı	5
Şekil 1.2. Laktik asitin izomerleri.....	5
Şekil 1.3. PLA'nın sentez yöntemlerinin şematik gösterimi.....	6
Şekil 1.4. PCL'nin kimyasal yapısı	7
Şekil 1.5. PCL'nin halka açılma polimerizasyonu şematik gösterimi	7
Şekil 1.6. POSS molekülünün kimyasal yapısı	8
Şekil 1.7. Farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS moleküllerinin polimerlerle birleştirilmesi.....	9
Şekil 1.8. 4,4'-metilen difenil diizosiyanat	10
Şekil 1.9. a) Toluen 2,4-diizosiyanat b) Toluen 2,6-diizosiyanatın kimyasal yapısı	11
Şekil 1.10. İzoforon diizosiyanatın (IPDI) kimyasal yapısı	11
Şekil 1.11. Hekzametilen diizosiyanatın (HDI) kimyasal yapısı	11
Şekil 1.12. Katalizör varlığında gerçekleşen halka açılma polimerizasyonu.....	12
Şekil 1.13. Monomer ile katalizör etkileşmesi sonucunda gerçekleşen halka açılma polimerizasyonu	13
Şekil 1.14. Trioksanın katyonik mekanizma ile polimerizasyonu.....	13
Şekil 1.15. Klik kimyası tepkimeleri	14
Şekil 1.16. Huisgen'in siklokatalizma mekanizması	15
Şekil 1.17. Diels-Alder reaksiyon mekanizması	16
Şekil 3.1. POSS-(Cl) ₈ 'in oluşum reaksiyonu	26
Şekil 3.2. POSS-(N ₃) ₈ 'in oluşum reaksiyonu	27
Şekil 3.3. Propargil alkol başlatıcılığında alkin-PLA (LPLA) sentezi	28
Şekil 3.4. Alkin PCL'nin sentezi	29
Şekil 3.5. (PLA) ₄ -(POSS)-(PCL) ₄ 'ün CuAAC klik kimyası ile sentezi	31
Şekil 3.6. Ekstrüder ve enjeksiyon cihazı	31
Şekil 4.1. POSS-(Cl) ₈ ve POSS-(N ₃) ₈ FTIR spektrumu	37
Şekil 4.2. a) POSS-(Cl) ₈ 'un ¹ H NMR spektrumu b) POSS-(N ₃) ₈ 'in ¹ H NMR spektrumu	38
Şekil 4.3. Alkin fonksiyonlu LPLA'ların FTIR spektrumu a) LPLA10, b) LPLA20, c) LPLA30 ve d) LPLA50	39
Şekil 4.4. Alkin fonksiyonlu a) LPLA10, b) LPLA20, c) LPLA30 ve d) LPLA50 polimerlerine ait ¹ H NMR spektrumu	40
Şekil 4.5. Alkin fonksiyonlu LP polimerinin FTIR spektrumu a) LPCL10, b) LPCL20, c) LPCL30 ve d) LPCL50	41
Şekil 4.6. Alkin fonksiyonlu a) LPCL10, b) LPCL20, c) LPCL30 ve d) LPCL50 polimerlerinin ¹ H NMR spektrumu.....	42
Şekil 4.7. FTIR spektrumu a) SPLA10, b) SPLA20, c) SPLA30 ve d) SPLA50.....	43

Şekil 4.8. POSS merkezli yıldız şekilli a) SPLA10, b) SPLA20, c) SPLA30 ve d) SPLA50 polimerlerine ait ¹ H NMR spektrumu	44
Şekil 4.9. SPLA'lara ait GPC kromatogramları a) SPLA50, b) SPLA30, c) SPLA20 ve d) SPLA10	45
Şekil 4.10. 95/5 oranında hazırlanan PLA ve a) PLA/SPLA b) PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait zamana bağlı dikey kuvvet (N) değişimleri	47
Şekil 4.11. PLA ve PDI'nin zincir uzatma reaksiyon mekanizması a) -OH uç grupları ile b) -COOH uç grupları ile	48
Şekil 4.12. 95/5 oranında hazırlanan PLA, PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait elastik modülü (MPa) grafiği	50
Şekil 4.13. 95/5 oranında hazırlanan PLA, PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait kopmada uzama (%) grafiği	51
Şekil 4.14. 95/5 oranında hazırlanan PLA, PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait akma dayanımı (MPa) grafiği	51
Şekil 4.15. 95/5 oranında hazırlanan PLA, PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait darbe dayanımı (kJ/m ²) grafiği	52
Şekil 4.16. 95/5 oranında hazırlanan PLA, PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait sertlik grafiği	52
Şekil 4.17. 95/5 oranında hazırlanan a) PLA/SPLA ve b) PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait DSC eğrileri	54
Şekil 4.18. 95/5 oranında hazırlanan a) PLA/SPLA ve b) PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait TGA eğrileri	55
Şekil 4.19. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA, PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait temas açısı (°) grafiği	57
Şekil 4.20. Saf PLA ve PLA/PDI'a ait farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri	58
Şekil 4.21. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri	59
Şekil 4.22. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait dikey kuvvet (N) değişimleri	62
Şekil 4.23. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait elastik modül grafiği (MPa)	63
Şekil 4.24. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait kopmada uzama (%) grafiği	63
Şekil 4.25. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait akma dayanımı (MPa) grafiği	64
Şekil 4.26. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait darbe dayanımı (kJ/m ²) grafiği	65
Şekil 4.27. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait sertlik grafiği	65
Şekil 4.28. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait DSC eğrileri	66
Şekil 4.29. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait TGA eğrileri	67

Şekil 4.30. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait SEM görüntüleri.....	68
Şekil 4.31. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait temas açısı (°) grafiği.....	70
Şekil 4.32. 90/10 oranında hazırlanan a) PLA/SPLA, b) PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait zamana bağlı dikey kuvvet (N) değişimleri	71
Şekil 4.33. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait elastik modül (MPa) grafiği	73
Şekil 4.34. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait kopmada uzama (%) grafiği.....	74
Şekil 4.35. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait akma dayanımı (MPa) grafiği	74
Şekil 4.36. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait darbe dayanımı (kJ/m ²) grafiği.....	75
Şekil 4.37. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA, PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait sertlik grafiği	75
Şekil 4.38. 90/10 oranında hazırlanan a) PLA/SPLA b) PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait DSC eğrileri	77
Şekil 4.39. 90/10 oranında hazırlanan a) PLA/SPLA b) PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait TGA eğrileri.....	78
Şekil 4.40. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait temas açısı (°) grafiği.....	80
Şekil 4.41. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	81
Şekil 4.42. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait dikey kuvvet (N) değişimi	83
Şekil 4.43. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait elastik modül (MPa) grafiği	84
Şekil 4.44. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait kopmada uzama (%) grafiği.....	84
Şekil 4.45. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait akma dayanımı (MPa) grafiği	85
Şekil 4.46. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait darbe dayanımı (kJ/m ²) grafiği.....	86
Şekil 4.47. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait sertlik grafiği	86
Şekil 4.48. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait DSC eğrileri	87
Şekil 4.49. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait TGA eğrileri.....	88
Şekil 4.50. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait SEM görüntüleri.....	89
Şekil 4.51. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait temas açısı (°) grafiği.....	90

TABLolar DİZİNİ

Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler	23
Tablo 3.2. Alkin fonksiyonlu lineer PLA (LPLA) sentezi için kullanılan monomer, başlatıcı ve katalizör miktarları	28
Tablo 3.3. Alkin fonksiyonlu lineer PCL (LPCL) sentezi için kullanılan monomer, başlatıcı ve katalizör miktarları	29
Tablo 3.4. Klik kimyası yöntemiyle sentezlenen yıldız polimerlerin hazırlanmasında kullanılan malzemelerin miktarları	30
Tablo 3.5. 95/5 ve 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA karışımlarının oranları	32
Tablo 3.6. Polimerler ve uyumlaştırıcıların kullanım oranları	33
Tablo 4.1. POSS merkezli yıldız PCL-PLA polimerlerin karakterizasyon verileri	45
Tablo 4.2. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarının mekanik özellikleri	49
Tablo 4.3. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarının DSC sonuçları	53
Tablo 4.4. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarının TGA sonuçları	55
Tablo 4.5. PLA, PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarının temas açısı (°) ölçüm sonuçları	57
Tablo 4.6. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait yüzeylerin atomik bileşimi	61
Tablo 4.7. 95/5 oranında farklı türdeki diizosiyanatlarla hazırlanan karışımların mekanik özellikleri	62
Tablo 4.8. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait DSC sonuçları	66
Tablo 4.9. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait TGA sonuçları	67
Tablo 4.10. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait temas açısı ölçüm sonuçları	70
Tablo 4.11. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarının mekanik özellikleri	72
Tablo 4.12. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarının DSC sonuçları	76
Tablo 4.13. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarının TGA sonuçları	78
Tablo 4.14. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait temas açısı ölçüm sonuçları	79
Tablo 4.15. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait yüzeylerin atomik bileşimi	82

Tablo 4.16. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarının mekanik özellikleri.....	83
Tablo 4.17. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait DSC sonuçları	87
Tablo 4.18. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait TGA sonuçları.....	88
Tablo 4.19. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait temas açısı ölçüm (°) sonuçları	90



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

T_g	: Camısı geçiş sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
T_c	: Kristalizasyon sıcaklığı
ΔH_m	: Erime entalpisi
ΔH_c	: Kristallenme entalpisi
Φ	: Kütle fraksiyonu
X_c	: Kristalinite
R	: Serbest radikal
I	: Başlatıcı molekül

Kısaltmalar

ASTM	: American Society for Testing Materials (Amerika Test Materyalleri Topluluğu)
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Difransiyel Taramalı Kalorimetre)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
GPC	: Gel Permeation Chromatography (Jel Geçirgenlik Kromatografisi)
HDI	: Hekzametildiizosiyanat
IPDI	: İzoforondiizosiyanat
LPCL	: Lineer poli(ϵ -kaprolakton)
LPLA	: Lineer poli(laktik asit)
MDI	: Metilendifenildiizosiyanat
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PCL	: Poli(ϵ -kaprolakton)
PDI	: 1,4-phenylene diisocyanate (1,4-fenilen diizosiyanat)
PLA	: Poli(laktik asit)
POSS	: Polihedral Oligomerik Silseskuioksan
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TDI	: Toluen diizosiyanat
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz

HETEROKOLLU YILDIZ PLA-PCL/PLA KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE DİİZOSİYANAT UYUMLAŞTIRICILARININ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Poli(laktik asit) (PLA), alifatik poliester ailesinin bir parçası olup, α -hidroksi asitlerden meydana gelmektedir. Biyolojik olarak parçalanabilen, biyouyumlu bir malzeme olup, yüksek dayanımlı, yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilen, yüksek modüle sahip termoplastik bir polimerdir. PLA yüksek çekme dayanımı ve rijitliğe sahiptir. Ayrıca 50-60 °C aralığında olan camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altında da kırılmandır. PLA'nın kırılma özelliği en büyük ve önemli dezavantajıdır. PLA'nın kırılmadaki gerginliğini artırmak ve yüksek uzamasını sağlamak için biyobozunur, düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip ($T_g \approx -50$ °C) ve esnek polimerlerden biri olan poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) ile harmanlanmasıyla daha tok hale getirilmektedir. Ayrıca polihedral oligomerik silseskuoksan (POSS) molekülü de PLA polimerin termal ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesine katkı sağlamaktadır.

Bu çalışmada, farklı zincir uzunluklarında POSS merkezli heterokollu yıldız şekilli PLA-PCL ((PLA)₄-POSS-(PCL)₄) polimerlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir ve PLA'nın özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Laboratuvar ortamında hazırlanan alkin fonksiyonlu lineer PLA ve lineer PCL polimerlerinin istenilen zincir uzunluklarında POSS merkez ile klik reaksiyonları gerçekleştirildi ve ticari PLA ile 95/5 ve 90/10'luk karışımlarının ekstrüderde harmanlanmasıyla elde edilen kompozitlerin mekanik, morfolojik, termal analizleri incelendi. Karışımların uyumluluklarını artırmak amacıyla ticari farklı diizosiyanatlar (PDI, MDI, TDI ve IPDI gibi) ilave edilerek PLA ve yıldız polimer ile olan karışımlarına etkisi araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Diizosiyanat, Heterokollu Yıldız Polimerler, PCL, PLA, POSS.

PREPARATION OF HETERO-ARMED STAR PLA-PCL/PLA COMPOSITES AND INVESTIGATION OF THE EFFECT OF DIISOCYANATE COMPATIBILIZER

ABSTRACT

Poly(lactic acid) (PLA) is a part of the aliphatic polyester family and consists of α -hydroxy acids. It is a biodegradable, biocompatible material and a high modulus thermoplastic polymer that can be obtained from renewable resources. PLA has high tensile strength and rigidity. It is also fragile below the glass transition temperature (T_g) in the range of 50-60 °C. The fragile feature of PLA is its biggest and important disadvantage. It is made tougher by blending with poly(ϵ -caprolactone) (PCL) having the biodegradable and low glass transition temperature ($T_g \sim 50$ °C) which is one of the flexible polymers in order to increase the strain in the fracture and to ensure high elongation of the PLA. In addition, the polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) molecule also contributes to the improvement of the thermal and mechanical properties of the PLA polymer.

In this study, synthesis of POSS-centered heteroarmed star-shaped PLA-PCL ((PLA)₄-POSS-(PCL)₄) polymers with different chain lengths has been synthesized and it is aimed to improve the properties of PLA. Alkyne functionalized linear PLA and PCL polymers, that were prepared in the laboratory conditions at desired chain lengths, were performed click reactions with POSS. And then mechanical, morphological and thermal analysis of composites were investigated by blending commercial PLA in extruder at mixing rates of 95/5 and 90/10. In order to increase the compatibility of the mixtures, different diisocyanates (such as commercial PDI, MDI, TDI and IPDI) were added and its effect on mixtures with PLA and star polymers was investigated.

Keywords: Diisocyanate, Heteroarmed Star Polymers, PCL, PLA, POSS.

GİRİŞ

Poli(laktik asit) (PLA) mısır, buğday, patates ve nişasta gibi yenilenebilir kaynakların fermantasyonundan elde edilen endüstriyel alanlarda da kullanılabilen biyobozunur bir polimerdir [1, 2]. Ancak PLA'nın kırılkan olması sebebiyle endüstride kullanımı pek mümkün olmamaktadır. PLA, 60 °C civarında camsı geçiş sıcaklığına (T_g) ve 150-160 °C sıcaklığında erime noktasına (T_m) sahiptir [3]. PLA oda sıcaklığında kırılkan bir polimerdir ve bu kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. PLA'nın bu dezavantajını ortadan kaldırmak için, daha düşük T_g 'ye sahip daha esnek ve yine biyolojik olarak parçalanabilen bir polimerle karıştırılabilir [4]. Poli(ϵ -kaprolakton) (PCL), düşük camsı geçiş sıcaklığına ($T_g \approx -60$ °C) ve düşük erime noktasına ($T_m \approx 60$ °C) sahip biyobozunur bir sentetik polimerdir [5]. PLA'ya kıyasla daha esnek olması ile birlikte, PLA'ya göre daha az ester birimi bulundurması nedeniyle hidrolizi daha yavaştır [6, 7]. PLA ve PCL polimerlerinin farklı oranlarda karıştırılmasıyla, her iki polimerin mekanik özelliklerinde iyileşmelerin olduğu literatürde yapılan çalışmalarda çokça yer almaktadır [8, 9]. Örneğin, Lopez-Rodriguez ve arkadaşları, farklı oranlarda PCL ile poli(L-laktik asit) (PLLA) ve poli(D-laktik asit) (PDLA) polimerlerini karıştırarak mekanik özellikler, morfoloji ve kristalleşme özelliklerine etkisini çalışmışlardır [8]. Biyobozunur polimerler biyomedikalden ambalaj sektörüne kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Navarro-Baena ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada biyolojik olarak parçalanabilen PLA/PCL karışımlarının şekil hafızalarını incelemişler ve karakterize etmişlerdir. PLA/PCL karışımlarının şekil hafızaları araştırılmış, yalnızca %30 PCL içeren karışımın şekil hafızası davranışı gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca PLA'nın termal bozulmasının PCL ilavesiyle iyileştiğini gözlemlenmiştir. Sonuç olarak bu çalışma ile düşük maliyetle ve kolay ölçeklendirilebilen işlemlerle biyolojik olarak parçalanabilen karışımların elde edildiği belirtilmiştir [9]. PLA ve PCL gibi biyobozunur birçok polimer farklı yöntemlerle uyumlu karışımlar haline getirilebilirler. Nanolif uygulamaları, kopolimerizasyon yöntemleri, farklı polimerlerle ekstrüzyon işlemi ile karışım haline getirme, nanopartiküllerle kompozit oluşturma gibi teknikler kullanılmaktadır.

Son yıllarda popüler olan nanoyapılı organik/inorganik hibrit bir malzeme olan polihedral oligomerik silseskuioksan (POSS), karışamaz polimerleri uyumlaştırmak için kullanılan önemli bir malzemedir [10-12]. POSS zincirleri nano boyutlu takviye elyafı gibi davranarak polimerlerin ısı direncinde ve mekanik özelliklerinin güçlenmesinde olağanüstü kazanç sağlamaktadır. Örneğin, Gardella ve arkadaşları, PLA/PCL karışamaz polimerlerinde uyumlaştırıcı olarak maleik asit aşılansız PLA ile çalışmışlardır. Bu karışıma ağırlık olarak %70 PLA harmanlayarak morfolojide, mekanik ve termal davranışta iyileşme gözlemlemişlerdir. Ayrıca POSS nanopartiküllerini ilave ederek PLA/PCL polimerlerinin karışabilirliğini artırdığını bildirdiler [13]. Kashif ve arkadaşları biyobozunur şekil hafızalı PCL ve POSS'un ilaç salınım sistemlerinde oluşturduğu etkileri araştırmışlardır. Bu çalışmada trisilanolfenil polihedral oligomerik silseskuioksan (TspPOSS) kullanılmıştır. TsPOSS nanokristallerinin, nano bileşikler için ilacın sürekli salınımına neden olduğunu ortaya çıkarmışlardır. Ayrıca POSS'un PCL matrisinin hidrolitik bozunma hızını da artırdığını belirlemişlerdir [14]. Monticelli ve arkadaşları, PCL/PLA karışamaz polimerlerinin farklı tiplerde POSS ilavesiyle uyumluluğunu araştırmışlardır. POSS'un bu polimerlerin uyumluluğunu artırmada çok etkili olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca elastik modülünü azaltmadan kopmada uzamasını ve mekanik özelliklerinin iyileştirdiğini gözlemlemişlerdir [15].

POSS nanoparçacıkları polimer karışımlarına uyumlaştırıcı olarak katılmanın yanında üzerindeki R grupları sayesinde birçok lineer kopolimeri ya da makromolekülleri kendisine bağlayabilir [16, 17]. Bu önemli özelliği nedeniyle yıldız polimer eldesine uygun moleküllerdir ve nanoboyutta hibrid polimerlerin sentezi için polimerleşebilen bir monomer ya da başlatıcı olarak kullanılabilirler [18]. Yıldız şekilli polimerler dallanmış polimerler arasında merkezi çekirdekten yayılan çok sayıda kol zincirinin üç boyutlu yapılarını oluşturur. POSS nanomolekülleri bu şekilde oluşturduğu yıldız şekilli polimerler sayesinde benzersiz özelliklere sahip olurlar [18].

Bu çalışmada, farklı zincir uzunluklarına sahip heterokollu yıldız şekilli POSS merkezli ((PLA)₄-POSS-(PCL)₄) polimerleri sentezlenmiş ve farklı oranlarda karışımları hazırlanarak ticari PLA'nın mekanik ve termal özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. POSS, literatürde PLA ve PCL polimer karışımlarında mekanik özellikleri geliştirmek için kullanılmaktadır, bizim çalışmamızda ise buradan

yola çıkarak yıldız polimere merkez olarak seçilmiştir. Aynı zamanda bu polimer karışımlarına %1 oranında uyumlaştırıcı 1,4-fenilen diizosiyanat (PDI), toluen diizosiyanat (TDI) metilen difenil diizosiyanat (MDI) ve izoforon diizosiyanat (IPDI) ilave edilerek karşılaştırma yapılmıştır. Elde edilen polimerlerin kimyasal yapıları Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR) ve ¹H Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopik teknikler ile doğrulanmıştır. Isıl davranışları ve faz geçişleri, Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) kullanılarak detaylı olarak incelenmiştir.



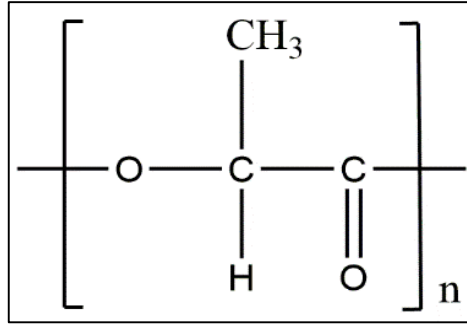
1. GENEL BİLGİLER

1.1. Biyobozunur Polimerler

Biyobozunurluk, organik kimyasalların çeşitli mikroorganizmalar yardımıyla daha küçük bileşiklere ayrıştığı doğal bir proses olarak tanımlanmaktadır. Bu proseste mikroorganizmalar organik bileşikleri küçük molekül ağırlıklı oligomerlere dönüştürerek daha kısa bir sürede toprağa karışmasını sağlamaktadır. Biyobozunur plastikler için tanımlanan bazı standartlar vardır. Örneğin; ISO 472:1988 standardına göre, belirli çevresel koşullar altında bırakıldığında fiziksel özelliklerindeki değişimi standart test metoduna göre gözlenebilen plastikler biyobozunurdur. ASTM D20.96 standardına göre de bozunabilen plastikler doğada kimyasal, fiziksel ve biyolojik kuvvetlerin etkisi altında zincir bölünmesinin gerçekleştiği plastikler olarak tanımlanır [19]. Biyobozunur plastiklerin zincir yapılarındaki bu değişim doğal olarak bulunan mikroorganizmalar tarafından gerçekleşmektedir. Genel tanım olarak biyobozunurluk, uygun sıcaklık, nem ve oksijen ortamında mantarların, bakterilerin ve enzimlerin organik kimyasalları besin olarak kullanıp yok ettiği bir prosesir. Biyobozunur polimerler hemen her alanda ihtiyaç duyduğumuz tarım, ilaç, tekstil, tıp ve ambalaj sektörü gibi alanlarda kullanılmaktadır.

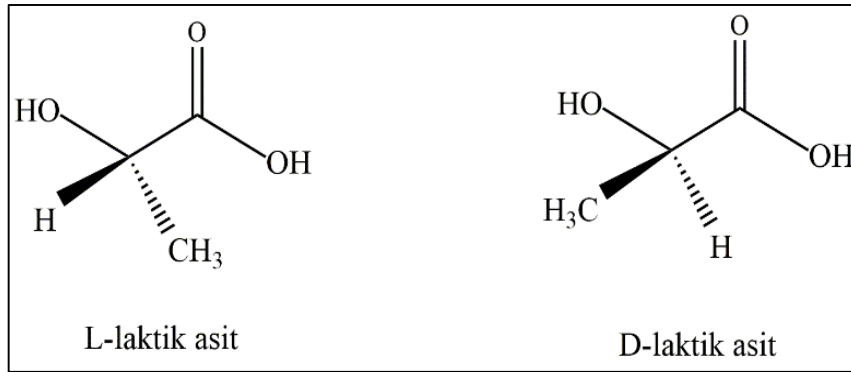
1.1.1. Poli(laktik asit) (PLA)

PLA, α -hidroksi asitlerden meydana gelen alifatik termoplastik bir polimerdir (Şekil 1.1). Tamamen biyobozunur olmasından dolayı diğer polimerlere göre daha popüler bir hale gelmiştir. En önemli özelliği yenilenebilir mısır, nişasta, buğday ve şeker kamışı gibi bitkisel kaynaklardan elde edilen biyobozunur termoplastik bir polimer olmasıdır. Ayrıca kolay işlenebilir, enerji tasarruflu ve yüksek mukavemete sahiptir [20, 21].



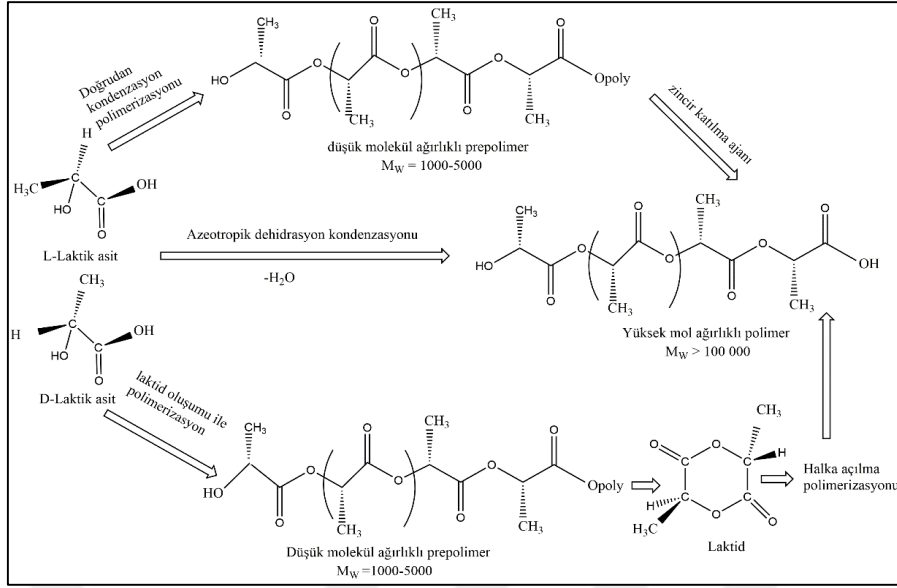
Şekil 1.1. PLA'nın kimyasal yapısı

Laktik asit, ilk defa 1780 yılında Scheele tarafından keşfedilmiştir ve ayrıca sütte bulunduğu için de laktik asit süt asidi olarak da bilinmektedir. *Lactobacillus* adı verilen bakteriler tarafından şekerdeki glikoz laktik aside dönüştürülür. Bu dönüşüm sonucunda meydana gelen bozunma ürünleri su, karbondioksit ve inorganik maddeler toksik değildir. Laktik asidin optik iki formu mevcuttur. Bunlar D ve L-laktik asittir (Şekil 1.2). En yaygın olanı L-laktik asittir ve fermantasyonun %99,5'ini oluşturmaktadır. Mezo yapının ya da düşük izomerik yapının kullanımından elde edilen polimerler, yüksek saflıkta üretilen D ya da L-izomerinden daha düşük özelliklere sahiptir [22].



Şekil 1.2. Laktik asitin izomerleri

PLA elde etmek için üç farklı yöntem kullanılır (Şekil 1.3). Birinci yöntem ile doğrudan kondenzasyon polimerizasyonu ile düşük moleküler ağırlıklı polimerler elde edilmektedir. İkinci olarak azeotropik yöntem ile yüksek moleküler ağırlıklı polimerler elde edilir. Üçüncü yöntem ise, halka açılma polimerizasyonudur ve yüksek moleküler ağırlıklı polimerler elde edilebilmektedir [22].



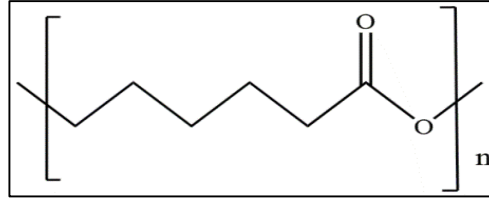
Şekil 1.3. PLA'nın sentez yöntemlerinin şematik gösterimi

PLA 55 °C camısı geçiş sıcaklığına ve yaklaşık 175 °C erime sıcaklığına sahiptir. 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda PLA, zincir kırılması reaksiyonları, moleküler ağırlık kaybına neden olan açılma gibi termal bozunmalara uğrar [2]. PLA, 6 ay ile 2 yıl arasında değişen yarı ömüre sahiptir ve izomer yapısına, ortamın büyüklüğüne ve sıcaklığa bağlıdır. Ayrıca benzen, kloroform gibi yaygın çözücülerde çözünürler [2, 20].

PLA, petrokimyasal polimerlerin yerini alabilecek en kuvvetli adaylardan biridir, fakat kırılğan ve düşük tokluğa sahip oluşu uygulama alanını kısıtlamaktadır [22, 23]. Biyoyumumlu özelliğinden dolayı biyomedikal alanda gelişim gösteren PLA, çevreye olan duyarlılığın artmasıyla genel tüketici ürünlerinde ve farklı endüstrilerde de geliştirilmeye başlanmıştır [2]. Bununla beraber araştırmacılar PLA'nın olumsuz olan yönlerini, farklı polimerlerle harmanlama, çapraz bağlanma veya stereokompleks gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemlerle iyileştirmeye çalışmaktadırlar [24]. PLA, biyoyumumluluğu sebebiyle doku mühendisliğinde, cerrahi dikişlerde, dermatoloji ve kozmetik ürünlerinde, plastik uygulamalarında, paketlenme endüstrisinde, tek kullanımlık ürünlerde, kontrollü ilaç salınım sistemlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca PLA, otomotiv endüstrisinde zemin kaplamalarında, yedek lastik koruyucularında da kullanılmaktadır [20, 25].

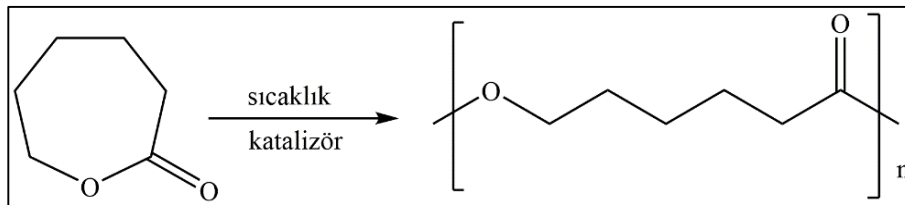
1.1.2. Poli(ϵ -kaprolakton) (PCL)

PCL alifatik ailesinden olup, yarı kristalli, esnek ve yavaş bozunur petrol kaynaklı poliesterdir. PCL'nin kimyasal yapısı Şekil 1.4'te verilmiştir. Biyolojik olarak parçalanabilen PCL düşük camsı geçiş sıcaklığı ve erime sıcaklığına sahiptir ($T_g \approx -50$ °C, $T_m = 60$ °C) [21, 26].



Şekil 1.4. PCL'nin kimyasal yapısı

PCL, ϵ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenir (Şekil 1.5). Kaprolakton yedi üyeli halkaya sahip olan bir lakton olup, adını kaproik asitten almaktadır. Katalizör halkaya etki ederek polimerizasyonu gerçekleştirir [27]. Yarı kristalin yapıda ve hidrofobik özellikte olan bu polimer kolay işlenebilir, mekanik özellikler bakımından iyi, ayarlanabilen por büyüklüğüne sahiptir [4]. İlk olarak Wallace Carothers'in çalışma grubu tarafından 1930'lu yıllarda sentezlenmiş, mikroorganizmalar tarafından parçalanabilen sentetik bir polimerdir.



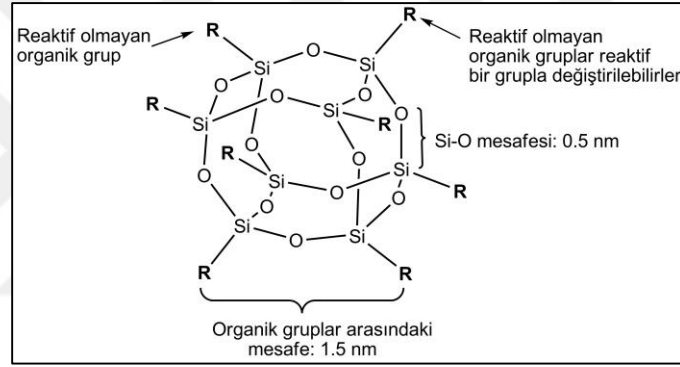
Şekil 1.5. PCL'nin halka açılma polimerizasyonu şematik gösterimi

PCL, son yıllarda özellikle biyomedikal alandaki başarılı kullanımıyla dikkat çekmektedir. Diş implantları, doku mühendislik alanında, dikişler, üç boyutlu iskeletler, kontrollü ilaç salınım sistemleri, nanoparçacıklar bu başarılı alanlardan bazılarıdır [28]. PCL'yi ilgi çekici yapan başlıca özellikleri; ilk olarak biyobozunur olması, iyi işlenebilir özellikte olması, düşük maliyetli oluşu, birçok polimerle uyumlu olması ve yüksek ısıya dayanımı olarak özetlenebilmektedir. Kloroform, diklorometan, benzen, toluen, karbon tetraklorür gibi çözücülerde oda sıcaklığında

çözünbilmektedir. Etil asetat ve asetonunda az çözünür, dietil eter ve petrol eterinde çözünmez [29].

1.2. Polihedral Oligomerik Silseskuioksan (POSS)

Polihedral oligomerik silseskuioksan (POSS), nanoyapılı kübik şekilli organik-inorganik hibrit bir malzemedir (Şekil 1.6). Kokusuz, uçucu olmayan ve çevre dostu bir malzemedir. Silika (SiO_2) ve silikon (R_2SiO) arasında kafes yapılı bir maddedir. $\text{RSiO}_{1.5}$ ampirik formülüne sahip çok yüzlü nanoyapılardır. R grubu hidrojen atomu veya organik fonksiyonel grup; alkil, epoksit, alkilen, aril, arilen grup olabilir [17]. POSS rastgele yapılı, merdiven yapılı, kafes veya kısmi kafes yapılarında olabilmektedir [30].

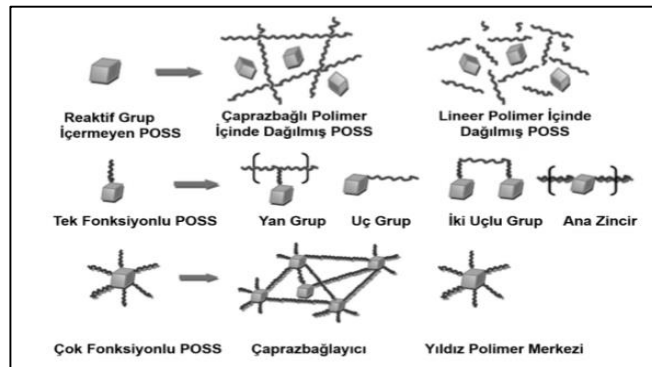


Şekil 1.6. POSS molekülünün kimyasal yapısı

POSS molekülü fiziksel olarak büyüktür ve zincirleri nano boyutlu takviye elyafı gibi davranarak polimerlerin ısı direncinde ve mekanik özelliklerinin güçlenmesinde olağanüstü kazanç sağlamaktadır. POSS hem katı hem de sıvı halde bulunan monomerler için kullanılır ve hemen hemen her çözücüde çözünür. Bu sebeple POSS hammaddeleri her polimer tiplerine ilave edilebilir. POSS, yüksek ısı gerektiren işlemlerde rahatlıkla kullanılabilir. Zincir hareketini kontrol edebilme özelliğinden dolayı, termoset ve termoplastik polimerlerde yüksek sıcaklıklarda kullanılmasına olanak sağlar. 100-200 °C camsı geçiş sıcaklıklarında hatta daha yüksek olan ayrışma sıcaklıklarında bile kullanılabilir. Yangına dayanıklı plastiklerle harmanlandığında, POSS içerikli polimerler yanmayı geciktirici olarak davranır ve ısı oluşumunda büyük azalmalar gösterir [17]. Yapılan araştırmalar sonucunda POSS'un polimere yüksek mukavemet sağladığı, sertliği ve modülü arttırdığı, yanmayı geciktirdiği ve viskoziteyi azalttığı tespit edilmiştir [30]. POSS parçacıklarını polimer matrisine bağlamak için

genellikle kimyasal çapraz bağlanma ve fiziksel karışım yöntemleri kullanılmaktadır. Kimyasal çapraz bağlanmada, POSS molekülleriyle polimer birbirlerine kovalent olarak bağlanırlar. Diğer yöntemde ise, POSS nanoparçacıkları polimer matris arasında eriyik formda karıştırılarak harmanlanır [30].

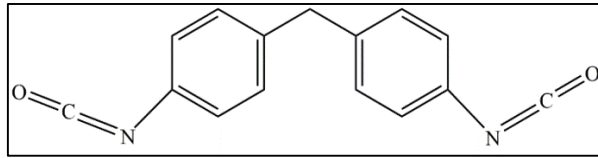
POSS nanopartiküllerinin uyumlaştırıcı olarak polimer karışımlarına dahil edilmesinin yanı sıra, üzerindeki R gruplarının işlevselleştirilmesiyle, yıldız polimerlerin hazırlanması için oldukça uygun moleküllerdir [18]. POSS molekülleri tek veya çok fonksiyonlu organik gruplar içerebilmektedir. Reaktif olmayan gruplar POSS molekülünün çözünürlüğünü artırırken, reaktif uç gruplar monomer, başlatıcı ve zincir transfer ajanı gibi değişik amaçlar için kullanılmaktadır. Farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS moleküllerinin polimerlerle birleşimi Şekil 1.7’de gösterilmektedir. Tek fonksiyon grup içeren POSS molekülleri polimer zincirlerine yan grup, uç grup ya da ana zincirde bulunup zincirleri birbirine bağlayabilir. Çok fonksiyon grup içeren POSS molekülleri çapraz bağlayıcı özellikte olup diğer polimer zincirleriyle bağlantı oluşturabilir. Aynı zamanda yıldız polimere merkez olarak da görev alabilirler. Teng ve arkadaşları, doku mühendisliğinde biyomateryal olarak kullanılabilmesi için çok gözenekli POSS/PCL/PU filmler sentezlemişlerdir. PCL/PU merkezine POSS eklenmesi, hücre yapışması için hidrofilikliğini geliştirmiş ve hücre substrat afinitesini güçlendirmiştir. Bu şekilde hazırlanan yıldız şekilli POSS/PCL/PU filmi yüksek gözenekliliği ve biyoyumluluğu ile benzersiz özelliklere sahip olmuştur [31].



Şekil 1.7. Farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS moleküllerinin polimerlerle birleştirilmesi

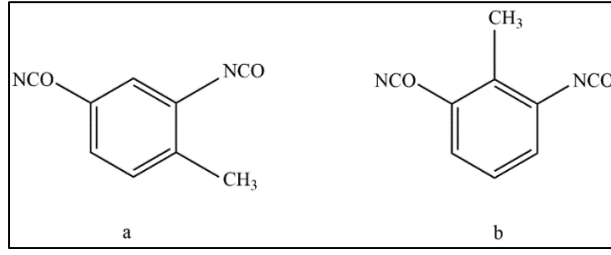
1.3. Diizosiyanat Uyumlaştırıcılar

İzosiyanatlar, iki veya daha fazla -NCO grubu içeren oldukça reaktif, düşük moleküler ağırlıklı bileşiklerdir. Aromatik, sikloalifatik ve alifatik olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Bunlar içerisinde aromatik gruplular diğer gruplulara göre daha aktif ve ticari olarak daha kolay bulunabildiği için en önemli grubu oluşturmaktadır. Bir izosiyanat grubu içeren organik bileşikler, izosiyanatlar olarak adlandırılır. İki izosiyanat grubu içeren izosiyanatlar, diizosiyanatlar olarak bilinir. Ayrıca, diizosiyanatlar dimerler veya trimerler oluşturmak için kendileriyle reaksiyona girerler. Önemli ticari diizosiyanatlar arasında toluen diizosiyanat (TDI), metilen difenil diizosiyanat (MDI), heksametilen diizosiyanat (HDI), 1,4-fenilen diizosiyanat (PDI), naftalin diizosiyanat (NDI) ve izoforon diizosiyanat (IPDI) sayılabilir. MDI, aromatik bir diizosiyanattır. Halkalarının etrafındaki izosiyanat gruplarının yerlerine göre üç farklı izomere sahiptir. Bunlar, 2,2'-metilen difenil diizosiyanat, 2,4'-metilen difenil diizosiyanat ve Şekil 1.8'de gösterilen en yaygın olarak bilinen 4,4'-metilen difenil diizosiyanattır [32]. MDI, yüksek çekme dayanımı, tokluk, ısıl direnç gerektiğinde kullanılır. Oda sıcaklığında katı formdadır. Erime noktası 40 °C, kaynama noktası 314 °C olup 250,25 g/mol molar kütleye sahiptir. MDI, ticari ve endüstriyel birçok alanda kullanılmaktadır. Çimento, cam elyafı ahşap ürünlerinde ve endüstriyel olarak yüksek dayanımlı yapıştırıcı olarak da kullanılmaktadır. TDI'dan daha hızlı reaksiyona girer [33].



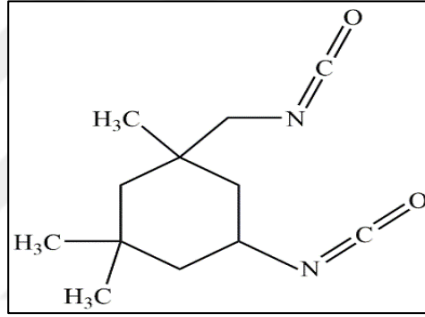
Şekil 1.8. 4,4'-metilen difenil diizosiyanat

TDI, Şekil 1.9'da görülen toluen 2,4 ve 2,6 diizosiyanat izomerlerinin karışımı ya da sadece 2,4 izomerinin saf hali şeklinde olabilir. TDI, renksiz, uçucu ve düşük viskoziteye sahip bir diizosiyanat çeşididir, oda sıcaklığında sıvıdır ve erime noktası 21,8 °C'dir [33]. TDI, yapıştırıcı üretiminde, poliüretan elastomerlerde ve köpüklerde kullanılır. Toksik ve oldukça zararlı bir kimyasal malzemedir.



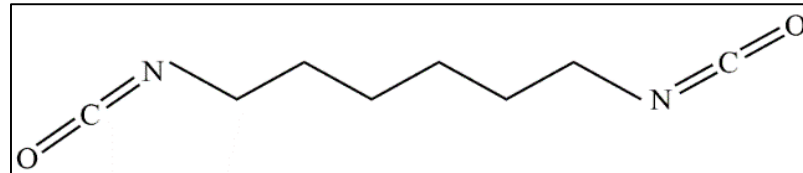
Şekil 1.9. a) Toluen 2,4-diizosiyanat b) Toluen 2,6-diizosiyanatın kimyasal yapısı

IPDI, doğal ortamda oluşmayan soluk sarı renkli, suda çözünmeyen sentetik bir organik kimyasaldır (Şekil 1.10). Oda sıcaklığında sıvı haldedir ve alkol, monoetil eter, aseton, karbon tetraklorür, benzen, klorobenzen ve zeytinyağı ile karışır. Kaynama noktası 158 °C'dir [33].



Şekil 1.10. İzoforon diizosiyanatın (IPDI) kimyasal yapısı

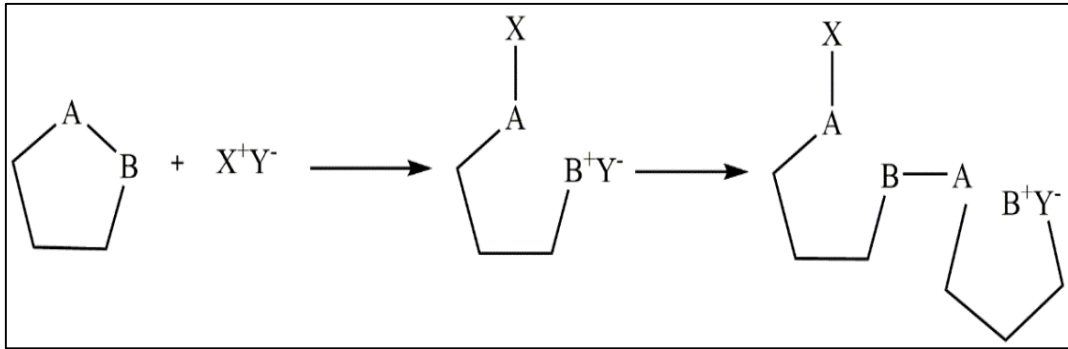
HDI, yanıcı, oda sıcaklığında güçlü bir kokuya sahip sarı renkli bir sıvı olup alifatik diizosiyanat sınıfındandır (Şekil 1.11). Genellikle monomer formunda kullanılmaz ve yüksek moleküler ağırlıklı bileşiklere endüstriyel olarak işlenir. Otomobil ve uçak boyalarının sertleştirilmesinde, diş malzemelerinde, kontakt lenslerde, plastiklerde, sentetik kauçuk, yapıştırıcılar ve tutkalların hazırlanmasında kullanılmaktadır [33].



Şekil 1.11. Hekzametilen diizosiyanatın (HDI) kimyasal yapısı

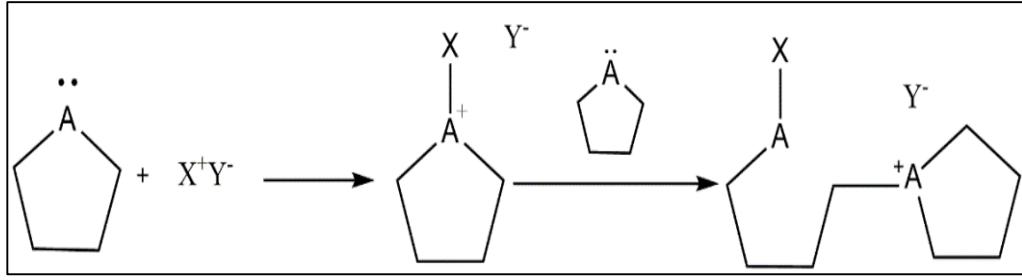
1.4. Halka Açılma Polimerizasyonu

Halka açılma polimerizasyonunda heterohalkalı bileşikler fonksiyonel grup gibi davranarak halkanın açılmasını sağlayıp polimerleşirler. Doymamış halkalı eterler, halkalı esterler (laktonlar), halkalı amitler (laktamlar) halka açılma polimerizasyon yöntemiyle polimerleşirler. Halka açılma polimerizasyonunda monomerler birer birer polimer zincirine katılırlar. Tepkime aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında gözlenmektedir. Birçok yönüyle halka açılma polimerizasyonu katılma polimerizasyonuna benzemektedir. Fakat halka açılma polimerizasyonunu katılma polimerizasyonundan farklı kılan özellikleri de vardır. Katılma polimerizasyonunda çift bağ bulunuyorken, halka açılma polimerizasyonunda bu bağın bulunma zorunluluğu yoktur. Katılma polimerizasyonunda daha ilk andan itibaren yüksek mol kütleli polimer elde edilirken, bazı halka açılma polimerizasyonlarında son aşamada elde edilir. Katılma polimerizasyonunda denge tepkimesi görülmezken, bazı halka açılma polimerizasyonlarında basamaklı polimerizasyon gibi denge tepkimeleri üzerinden yürür. Halka açılma polimerizasyonu için iki mekanizma türü ele alınmıştır. Bunlardan ilki için, polimerizasyonda katalizör direkt olarak halkaya etki ederek halkayı açar (Şekil 1.12). Daha sonra oluşan iyonik grup, başka bir monomerle reaksiyona girerek polimerizasyonu ilerletir.



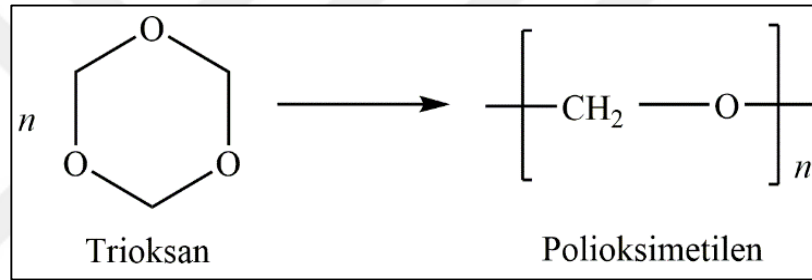
Şekil 1.12. Katalizör varlığında gerçekleşen halka açılma polimerizasyonu

Önerilen ikinci mekanizmada, ilk olarak halkanın açılmadığı ve monomer ile katalizör etkileşmesi sonucunda başlatıcı olarak görev yapacak olan bir ara ürünün oluştuğu varsayılır (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. Monomer ile katalizör etkileşmesi sonucunda gerçekleşen halka açılma polimerizasyonu

Halka açılma polimerizasyonuna halkalı eterler, laktonlar, halkalı anhidritler, laktamlar ve etilenimin örnek olarak verilebilir. Halkalı eter grubundan olan trioksan katyonik mekanizma ile polioksimetilen veya poliformaldehit formunda polimerleşir (Şekil 1.14).



Şekil 1.14. Trioksanın katyonik mekanizma ile polimerizasyonu

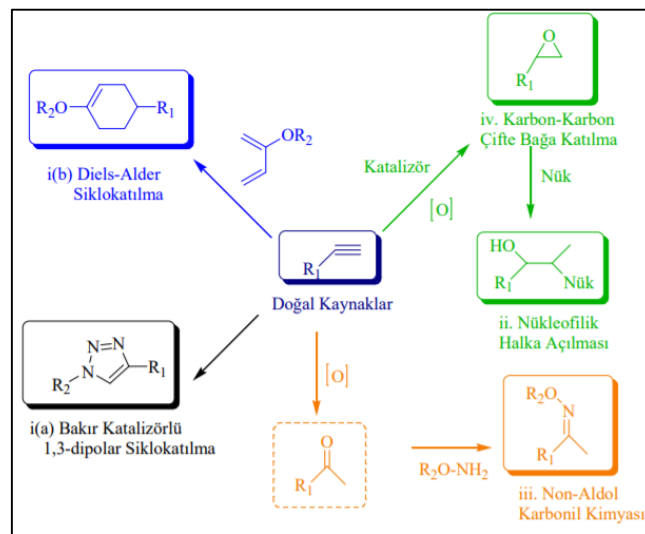
Halkalı eterler grubuna ait olan tetrahidrofuran, katalizör ilavesi ile katyonik mekanizma üzerinden polimerleşir. 30 °C'de 6 saat boyunca polimerleşme devam ettirildiğinde 300.000 g/mol kadar mol kütleinde politetrahidrofuran elde edilir. Halka açılma polimerizasyonları anyonik, katyonik ya da hem anyonik hem de katyonik mekanizmalar üzerinden polimerleşebilmektedirler. Polimerizasyon katalizörsüz olarak da ilerleyebilmektedir. Katalizörsüz polimerizasyonda, başlatıcı kullanıma ihtiyaç duyulmaz. İki halkalı monomer arasında elektrofilik ve nükleofilik gruplar birbirleri ile etkileşerek polimerizasyonu başlatabilir ve kopolimer elde edilir. Okzazolin ve propiyolakton oda sıcaklığında katalizörsüz halka açılması ile kopolimerleşmesine örnek olarak verilebilir. Halka açılma polimerizasyonu genel olarak iyonik mekanizma üzerinden ilerlese de radikalik mekanizma ile de polimerleşen halkalı monomerler vardır. Önceden sadece gergin halkalara sahip bisiklobütan ve vinisiklopropan türevi monomerlerin radikalik halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştiği bilinmekteydi. Fakat son zamanlarda gergin

halkası bulunmayan halkalı bileşiklerin de radikalik halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştiği belirlenmiştir. Bu türe örnek olarak 1,3-dioksapenler verilebilir [34].

1.5. Klık (Click) Kimyası

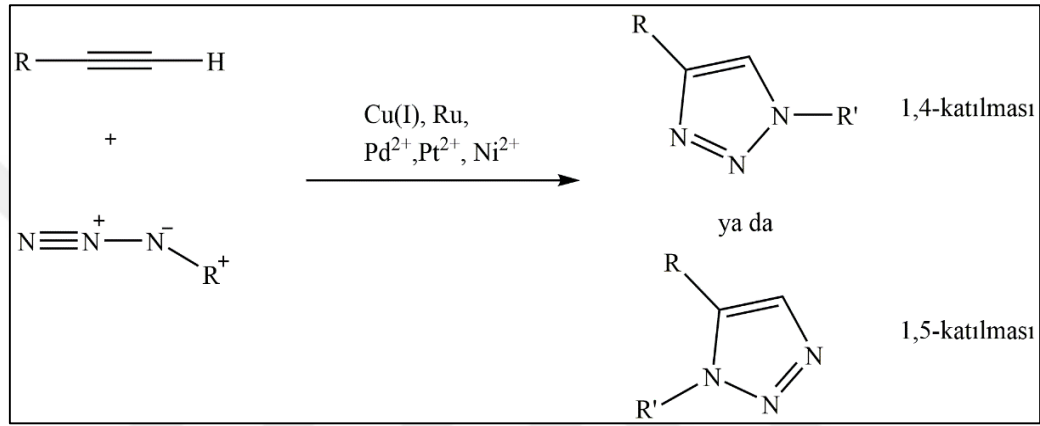
Klık kimyası, gerçekleştirmesi basit, yüksek verimi olan, minimum ya da hiç saflaştırma gerektirmeyen ve çok yönlü olan güçlü bir bağlantı reaksiyonları grubunu kapsar. Dr. Barry Sharpless ve arkadaşları 2000’li yılların başında klık kimyasını “modüler, geniş kapsamlı, çok yüksek verimler veren, yalnızca kromatografik olmayan yöntemlerle çıkarılabilen ve stereospesifik olabilen zararsız yan ürünler üreten bir reaksiyon grubu” olarak tanımladı. Bu yöntem ekonomik açıdan ve zaman açısından büyük avantaj sağladığı için kısa süre içerisinde büyük ilgi görmüştür. Bugüne kadar, dört ana klık reaksiyonu sınıflandırması yapılmıştır ve Şekil 1.15’de gösterilmektedir [35, 36].

- i. Halka açılmaları (a) 1,3-dipolar siklokatılma (Huisgen tepkimesi) ve (b) Diels-Alder siklokatılma
- ii. Nükleofilik halka açılmaları (aziridinler, epoksitler, siklik sülfatlar ve aziridinyum iyonları)
- iii. Aldol tipi olmayan tepkimeler (eterler, amitler, hidrazonlar)
- iv. Karbon-karbon çoklu bağına katılma tepkimeleri (Michael katılma, oksidatif katılma) [35].



Şekil 1.15. Klık kimyası tepkimeleri

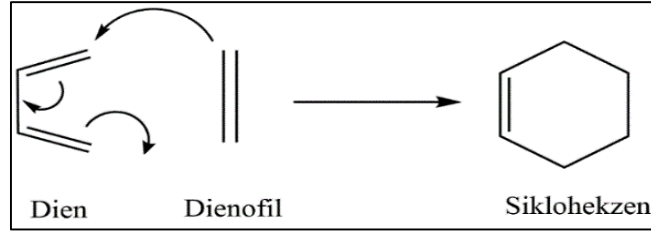
Polimer kimyasında en fazla bakır katalizörlü 1,3-dipolar siklokatılması, tiyol-en klik tepkimeleri ve Diels-Alder siklokatılma tepkimeleri kullanılmaktadır. Dört ana sınıflandırma arasında halka katılmaları, özellikle 1,2,3-triazol oluşturmak üzere azidlerin ve terminal alkinlerin Cu(I) katalizli Huisgen 1,3-dipolar siklokatılmaları en yaygın kullanılanlardır (Şekil 1.16). Bu gruplar, yüksek verimde ve 25-70 °C gibi uygun reaksiyon sıcaklıklarında çalışırlar ve genellikle 1,4- ve 1,5-triazol izomerlerini verirler.



Şekil 1.16. Huisgen'in siklokatılma mekanizması

Huisgen reaksiyon prosesi için Pt, Ni, Pd, Ru ve Cu(I) gibi çeşitli metal katalizörleri kullanılmıştır. Bu metal katalizörler içerisinde en çok tercih edileni Cu(I)'dir. Cu(I) metali kendiliğinden aktif olamayan fonksiyonel gruplarla etkileşerek onları aktif hale getirir. Azid ve alkin fonksiyonelliklerinin sentez kolaylığı, kinetik kararlılıkları, çok çeşitli fonksiyonel gruplarla birleşmesi gibi uyumlu özellikleri bu yöntemi çekici kılar. Fakat klik kimyası sadece siklo katılmalarla sınırlı olmayıp, radikalik katılma, Michael katılması, Diels-Alder katılması gibi diğer reaksiyonlarla genişletilebilir.

Diels-Alder reaksiyonu, Otto Diels ve Kurt Aldel tarafından ortaya çıkan bir [4+2] siklokatılmasıdır. Bu başarıları 1950'de onlara bir de Nobel ödülü kazandırmıştır [37]. Diels-Alder reaksiyonu molekül içi ya da moleküller arası reaksiyon ile dien ve dienofil arasındadır (Şekil 1.17). Dien elektron veren $-OR$, $-NR_2$ gibi fonksiyonel gruplarla, dienofil elektron çekici $-CN$, $-CO$, $-COOR$, NO_2 vb. fonksiyonel gruplarla reaksiyonu gerçekleştirir. Diels-Alder reaksiyonlarında iki pi (π) bağı harcanarak iki yeni sigma (σ) bağı oluşur.



Şekil 1.17. Diels-Alder reaksiyon mekanizması

Tiyolen klik kimyası, akrilat, metakrilat, alil gibi fonksiyonlu moleküller arasında gerçekleşir. Ağır metallerin kullanımı gerekmeksizin hem fotokimyasal yöntemlerle hem de termal yollarla üretilebilen radikallerle başlatılabilir. Bu özelliklere sahip olmasından dolayı son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir. Klik kimyası reaksiyonları, DNA, protein gibi biyoyapılı moleküllerin polimerlerle birleştirilmesinde, blok kopolimer, makromoleküler, kompozit, yıldız polimer, dendrimer gibi kompleks yapıların elde edilmesinde kullanılmaktadır.

1.6. Yıldız Polimerler

Yıldız polimerler, bir merkez çekirdeğe bağlı birkaç lineer polimer zincirinden meydana gelen doğrusal olmayan makromoleküllerdir. Yıldız polimerler, benzer bileşimde ve moleküler ağırlıktaki bir doğrusal polimerden daha düşük viskoziteye ve erime noktasına sahiptir. Bu benzersiz özellikleri sayesinde yıldız polimerler için ilaç dağıtımı, kozmetikler, kaplamalar, membranlar, litografi, viskozite değiştiricileri, kataliz, ayırma ortamı, ince filmler ve diğer birçok gelişmiş materyal dahil olmak üzere birçok alanda kullanıma sahiptir [38].

Yıldız polimerleri sentezlemeye yönelik ilk girişimi 1948'de Flory ve Schaeffer gerçekleştirmiştir. ϵ -kaprolaktamın sikloheksanotetrapropiyonik ya da disikloheksanooktakarboksilik asit varlığında polimerize edilmesiyle tetra ve oktazın yıldız şeklindeki poliamidleri elde etmişlerdir. On dört yıl sonra Morton ve arkadaşları, canlı polistirilityum ile tetraklorosilani nötralize ederek dört kollu polistirenleri (PS) anyonik polimerizasyon yoluyla sentezlediler. Ürettikleri malzemeler üç dört kollu PS karışımları olmasına rağmen çalışmalarının sonucunda 128 kollu yıldız polimerlerinin hazırlanmasına yol açtılar. 1963 yılında Orofino ve Wenger ilk üç kollu yıldız PS'yi hazırlamak için bağlayıcı madde olarak tri(klorometil)benzen kullandı. Fakat yıldız polimerlerin işlevselliğini

klorometilbenzen türevleriyle uzatmak oldukça zordur. Bağlayıcı maddeler olarak kullanılan diğer bileşikler, örneğin, fosfonitrilik klorürün siklik trimeri, 2,4,6-tri (alliloksi) triazin, 1,1,4,4-tetrafenil-1,4-bis (dialiloksitriazin) bütan, kalay tetraklorür ve fosfor triklorür aynı dezavantajlara sahiptir [39].

Yıldız polimerler çekirdek adı verilen tek bir merkeze sahip dallanmış yapılı makromoleküllerin bağlı olduğu polimerlerdir. Yıldız polimerler aynı kollardan veya farklı yapılı kollardan oluşabilmektedir. Farklı kol yapılarına sahip heterokollu yıldız polimerler oldukça farklı özellikler göstermektedirler. Bunun nedeni sahip oldukları farklı tür kolların katı halde veya çözücü içerisinde meydana getirdikleri eşsiz faz ayrımı davranışlarıdır.

Malzemenin fiziksel özelliğini, işlenebilirliğini ve karakterini etkileyen en önemli yapısal etken polimerdeki dallanmış yapılardır. Yüksek segment yoğunluklarına sahip olan dallanmış polimerler lineer polimerlerle kıyaslandıklarında çok daha sıkı bir yapıdadırlar. Bu da elde edilen malzemenin mekanik, viskoelastik ve kristalin özelliklerine etki eden bir faktördür [40]. Yıldız şekilli polimerleri doğrusal polimerlerden farklılaştıran temel özelliği, daha düşük hidrodinamik hacime ve dönem yarıçapına sahip kompakt yapılara sahip olmasındandır.

2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1. PLA/PCL/POSS Polimer Karışımları

Şirin ve arkadaşları, literatürde reaktif olan ve olmayan POSS tipinin ve yükleme seviyesinin PLA kompozitlerinin mekanik, morfolojik ve termal özellikleri üzerine etkilerini araştırmışlardır. Mekanik test sonuçları, PLA/POSS kompozitlerinin elastik modülünün ve akma mukavemetinin saf PLA'ya göre daha düşük olduğunu göstermiştir. POSS parçacıklarının PLA'ya ilave edilmesiyle darbe dayanımını iyileştirdiğini ve morfolojik analiz ile POSS'un PLA matrisinde homojen dağıldığını gözlemlemişlerdir [41]. Turan ve arkadaşları PLA/PEG/POSS (aminopropil-POSS) ve PLA/POSS kompozitlerinin mekanik, morfolojik ve termal özelliklerini araştırdılar. Morfolojik sonuçlara göre POSS parçacıklarının PLA ve plastikleştirilmiş PLA matrisinde iyi dağıldığı gözlemlendi. İlave edilen %1 ve %3 oranındaki POSS'un mekanik özellikleri geliştirdiği, fakat daha fazla ilave edilen POSS'un (%10) mekanik özellikleri olumsuz etkilediği tespit edilmiştir. Ayrıca termal özelliklerinden de POSS parçacıklarının PLA için çekirdekleştirici bir ajan olarak işlev gördüğü ortaya çıkarılmıştır [12]. Yılmaz ve arkadaşları, PLA matrisinde oktavnilizobütıl esaslı oligomerik silseskuioksan (O-POSS) ilavesinin O-POSS/PLA kompozitlerinin kırılma davranışları üzerindeki etkilerini araştırmak için kırılma yöntemini kullanmışlardır. Sonuçlara göre PLA matrisine POSS ilavesi kırılma davranışını esnek bir şekilde etkilemiştir. Burada POSS bir plastikleştirici görevini görmüş ve maksimum yükten sonra emilen enerjiyi arttırmıştır. Bu sayede malzemenin değerlerinin, modül ve gerilme mukavemeti kaybı olmadan, saf PLA'dan neredeyse %10 daha büyük olduğunu tespit etmişlerdir [42]. Kashif ve arkadaşları biyobozunur şekil hafızalı poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) ve POSS'un ilaç salınım sistemlerinde oluşturduğu etkileri araştırmışlardır. Bu çalışmada trisilanolfenil polihedral oligomerik silseskuioksan (TspPOSS), PCL kullanılmıştır. Biyobozunur şekil hafızalı PCL/TspPOSS teofilin (%10) yüklenen nanokompozit filmler, çözelti karışımı ve sonrasında çözücü döküm yöntemiyle hazırlanmıştır. TspPOSS'un, nano bileşikler için ilacın sürekli salınımına neden olduğu bulunmuştur [14].

Monticelli ve arkadaşları, PCL ve PLA karışamaz polimerlerinin farklı tiplerde POSS ilavesi ile uyumlaşmasını araştırmışlardır. SEM görüntüleri POSS moleküllerinin, karışım morfolojisini farklı derecelerde değiştirebildiklerini göstermiştir. Özel olarak, sentezlenen POSS-PCL-*b*-PLLA nano hibridin, PLA/PCL karışımlarının uyumluluğunu iyileştirmede çok etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca elastik modülünü azaltmadan, kopmada uzamasını ve mekanik özelliklerini iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Isıl özellikler de karışım içine dağılmış POSS moleküllerin varlığından olumlu yönde etkilenmiştir [15].

Shin ve Han, elektron ışını radyasyon yöntemini kullanarak karışamaz PLA ve PCL polimerlerini bir uyumlaştırıcı ajan ilavesiyle uyumlu hale getirmeyi hedeflediler. PLA ve PCL fazları arasındaki arayüzde bir monomerik uyumlaştırıcı maddesi olarak glisidil metakrilat (GMA) kullanmayı tercih ettiler. PLA/PCL/GMA karışımının sonuçlarını incelemek için morfolojik, reolojik ve mekanik özellikleri analiz edilmiştir. GMA'nın arayüzde iyi konumlandığını ve iyi bir monomerik uyumlaştırıcı olarak davranış gösterdiğini gözlemlenmiştir. Dağınık PCL alanlarının partikül büyüklüğünün azaldığını, GMA ilavesinin arayüzey yapışmasını önemli ölçüde iyileştirdiği sonucunu gözlemlediler. Elastik modülü ve kopmada uzama maksimum düzeyde elde edilmiştir. Elektron ışını radyasyon yöntemi bu çalışma için başarılı olmuştur [43]. Chavalitpanya ve Phattanarudee, PLA/PCL karışımlarında yeni bir tip uyumlaştırıcı olarak poli(etilen glikol) (PEG) ve poli(propilen glikol) (PPG) blok kopolimerinin kullanımının sonuçlarını gözlemlenmiştir. Karışımlar ekstrüderde 80/20 oranında karıştırılarak morfolojik, mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir. SEM sonucuna göre, PCL fazının PLA matrisinde daha iyi dağıldığını ve daha karışabilir olduğunu ortaya koymuştur. Karışımlardaki PEG-PPG konsantrasyonundaki artış, kopma sırasında gerinimde önemli bir artış sağlamıştır. Ancak uyumlaştırıcının varlığı, kristallenme sıcaklığını ve karışımların arttırılmış kristallik derecesini azaltmıştır [44]. Oshani ve arkadaşları, POSS nanopartiküllerinin hidrofilik nişastanın hidrofobik PLA ve PCL ile uyumluluğunu artırma yeteneğini araştırmışlardır. Morfolojik analiz sonucu, düşük POSS içeriğinin uyumluluğunu arttırdığını gözlemlediler. PLA'nın kristalliliğinin düşük miktarda POSS ilavesiyle arttığını DSC analizi ile belirlediler. Sonuç olarak POSS gelişmiş termal özelliklere sahip PLA/Nişasta/PCL karışımı için iyi bir uyumlaştırıcı görevi görmüştür [45].

Wang ve arkadaşları, PLA ve PCL polimerlerine trifenil fosfitin etkisini incelemişlerdir. Trifenil fosfit/PLA/PCL karışımı ve PLA/PCL karışımı katalizör kullanılmadan karışım haline getirilip, karşılaştırma yapılmıştır. Karışım numuneleri, fiziksel özellikler biyobozunma için karakterize edildi. Mekanik özellik ölçümleri, PLA/PCL harmanlarının uzamasının, özellikle reaktif olarak uyumlulaştırılmış harmanlar için saf PLA ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde iyileştğini ve belirli kompozisyonlar için bir sinerjinin gözlemlendiğini gösterdi. Bozunma çalışmaları, reaktif olarak uyumlulaştırılmış karışımların enzimatik bozunma hızının saf PLA ve PCL'den çok daha yüksek olduğunu, fiziksel karışımların bozunma hızının ise saf PLA ve PCL arasında olduğunu gösterdi [46].

2.2. PLA/PCL Polimer Karışımlarında Kullanılan Uyumlaştırıcılar

Son yıllarda biyolojik olarak parçalanabilen polimerler çeşitli biyomedikal alanlarda kullanılmaktadır. Biyobozunma sonrası toksik herhangi bir etki oluşturmeyen PLA, lineer ve alifatik bir termoplastiktir [47]. PLA patates, şeker pancarı, buğday gibi yenilenebilir doğal kaynaklardan oluşmaktadır [48]. PLA yüksek mekanik dayanıma sahip olmasına rağmen, kırılkan yapıda oluşu ve düşük darbe dayanımı uygulama açısından dezavantaj oluşturmaktadır [11, 48, 49]. Bu kısımda PLA polimer karışımlarında kullanılan uyumlaştırıcılar incelenecektir. PLA'nın termal bozunmasını önlemek amacıyla zincir uzatıcılar kullanılarak daha uzun ve dallanmış bir yapı oluşturulur. Yüksek termal dayanıma ve fonksiyonel gruplara sahip olan zincir uzatıcılar kolay temin edilebilirdir [50]. İncelemeler sonucunda en fazla kullanılan zincir uzatıcıların dianhidritler, diizosiyanat bileşikler, epoksiler, polikarboimidler ve PMDA (piromellitik anhidrit) olduğu gözlemlenmiştir [51, 52]. Cohn ve Hotovely-Salomon, esnek biyolojik olarak parçalanabilen bir PEO/PLA kopolimer sentezi gerçekleştirmiştir. Elde edilen PLA-PEO-PLA polimerine hekzametilen diizosiyanat (HDI) ilave edilerek polimer zinciri uzatılmış ve böylelikle mekanik özellikleri iyileştirilmiştir [53]. Zeng ve arkadaşları, PLA'nın mekanik özelliklerini ve termal kararlılığını iyileştirmek için zincir uzatıcı 2,4-toluen diizosiyanat (TDI) kullanarak poli(L-laktik asit) (PLLA) ve poli(bütlen süksinat) (PBS) multiblok kopolimerini sentezlediler. Elde edilen sonuçlara göre L-laktik asidin PBS ile uyumlu olduğu, termal ve mekanik özelliklerinin önemli ölçüde geliştiğini belirlemişlerdir. Hazırlamış oldukları poli(ester üretan) (PEU) multiblok kopolimerinin petrol bazlı

termoplastiklere alternatif olabileceğini öne sürmüşlerdir [11]. Sikorska ve arkadaşları da, bütandiol ve izoforon diizosiyanat (IPDI) zincir uzatıcıları ile polilaktid ve poli((1,4-bütülen teraftalat)-ko-(1,4-bütülen adipat)) (BTA) segmentleri içeren biyobozunur poli(ester üretan) sentezlediler. Sentezlenen poli(ester üretan)'lar karakterize edildi ve tek T_g değeri göstererek tez faz morfolojisine sahip olduğu belirlenmiştir. Çalışmada sentezlenen poli(ester üretan)'nın tamamen biyobozunur olduğu da belirtilmiştir [54]. Klinik kullanımda biyolojik olarak bozunabilen polimerlerin çoğu, uygun olmayan yüksek elastikiyet modülünden dolayı sınırlı uzayabilirlik ve çeşitli biyomedikal uygulamalar için de düşük uzama sergileyen sert malzemelerden oluşmaktadır [55]. Chen ve arkadaşları PLA'nın biyomedikal alanda kullanılabilmesi için fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesini hedeflediler. PLA'nın esnekliğini ve mukavemetini artırmak için metakriloyloksietil izosiyanat (MOI) kullandılar. Elde edilen sonuçlara göre kopma anındaki uzamanın ve darbe dayanımının saf PLA'ya kıyasla 20 kat arttığını belirlediler. Bu sayede modifiye edilmiş PLA'nın biyomedikal malzeme olarak daha büyük bir uygulamaya sahip olacağını öne sürdüler [55]. Takayama ve arkadaşları, lizin triizosiyanat (LTI)'ın PLA/PCL polimer karışımına olan etkisini araştırdılar. PLA/PCL polimer karışımının eğilme mukavemeti ve modülü, PLA fazının kristalleşmesi nedeniyle artış göstermiştir. Tam olarak karışmayan PLA/PCL polimerine uyumlaştırıcı görevi gören LTI ilave edildi. LTI ilavesinden kaynaklanan faz dönüşümü PCL fazının boyutunu küçülterek daha yüksek kırılma enerjisi sağlamıştır. Sonuç olarak LTI mikro yapıyı güçlendirerek kırılma enerjisinin etkin bir şekilde iyileşmesine katkıda bulunmuştur [56]. Carmona ve arkadaşları, termoplastik nişasta (TPS), poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) ve poli(laktik asit) (PLA) karışımlarına bağdaştırıcı ajanların etkisini incelediler. TPS/PLA/PCL karışımları hem sünek PCL hem de sert PLA arasındaki tamamlayıcı mekanik özelliklere dayanarak tek aşamalı ekstrüzyonla hazırlandı. Daha sonra bağdaştırıcı ajan olarak sitrik asit, maleik anhidrit ve metilen difenil diizosiyanat (MDI) ilave edildi. Elde edilen sonuçlara göre ajanların üçlü TPS/PLA/PCL karışımının termal kararlılıklarını etkilemediği fakat PLA ve PCL polimerlerinin kristalizasyonuna etki ettiği belirlenmiştir [57]. Doğan ve arkadaşları, PLA ve termoplastik poliüretan (TPU) karışımlarında 1,4-fenilen diizosiyanat (PDI)'ın uyumlaştırıcı etkisini incelediler. Çalışmalar sonucunda PLA'nın kırılma davranışının TPU'ların ilave edilmesiyle sünek hale geldiğini gözlemlediler. Ayrıca

PDI ilavesinin karışımların gerilme özelliklerini geliştirdiğini belirlediler [58]. Tuna ve Özkoç, PDI ve Joncryl'ın geri dönüştürülmüş PLA özellikleri üzerindeki etkilerini araştırdı. PDI ve Joncryl'ın PLA'nın moleküler ağırlığını arttırdığını gözlemlediler. Dinamik mekanik analiz, reoloji ve çekme testleri, zincir uzatıcıların modül, mukavemet ve eriyik viskozitesinde önemli bir artış gösterdi. PDI'ın Joncryl'den daha yüksek ve hızlı zincir uzatma reaktivitesine sahip olduğunu gözlemlediler. Ayrıca DSC sonuçlarına göre, dallanmış ve genişletilmiş zincir yapısından dolayı kristalleşme sıcaklığında da artış gözlemlediler [59]. Karagöz ve Özkoç, PDI bazlı uyumlaştırıcının sitrik asit modifiyeli termoplastik nişasta/poli(laktik asit) (TPS/PLA) karışımlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerindeki etkilerini araştırdılar. FTIR spektroskopi sonuçları sitrik asitin nişasta ve PDI ile etkileşime girdiğini ayrıca hidroksil gruplarıyla hem nişasta hem de PLA ile etkileşime girdiğini gösterdi. PDI ve sitrik asitin kullanımı TPS/PLA karışımlarının mekanik, morfolojik ve termal özelliklerini geliştirdiğini göstermiştir [60]. Kılıç ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, PLA/PBAT (poli(bütlen adipat-ko-terafalat) karışımlarını epoksi-POSS kullanarak bağdaştırdı. Çalışmada üç farklı epoksi-POSS (-mono, -tri, -multi) kafes tipi kullanıldı. SEM ve TEM sonuçları, epoksi-POSS tiplerinin PLA/PBAT arayüzünde yer aldığını göstermiştir. PLA/PBAT'ın mekanik özellikleri epoksi-POSS tiplerinin varlığında iyileşme göstermiştir. Darbe dayanımı ve çekme testi değerlerindeki uzama 0,5 oranında ilave edilen monoepoksi-POSS kullanımıyla maksimuma iyileşme göstermiştir [61]. Mya ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada hekzametilen diizosiyanat (HMDI)'ın yıldız şekilli polimerler üzerindeki şekil hafızası davranışını incelediler. Farklı oranlarda ϵ -kaprolakton içeren bir dizi yıldız POSS-poli(ϵ -kaprolakton) (SPOSS-PCL) hazırlandı. Daha sonra hekzametilen diizosiyanat (HMDI) ile çapraz bağlanarak şekil hafızası davranışları incelendi. PCL kol uzunluklarının artmasının erime sıcaklığını ve SPOSS/PCL'lerde de eriyik kristallenme sıcaklığını arttırdığını gözlemlemişlerdir. HMDI ilavesiyle polimerin şekil hafızası davranışının geliştiği belirlenmiştir [62].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan malzemeler ve genel özellikleri Tablo 3.1’de listelenmiştir.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

Malzeme	Ticari Adı ve Firma	Genel Özellikleri
DL-laktid, %99	Sigma Aldrich	M _A : 144,13 g/mol EN: 122-126 °C
Kalay Oktoat, %95	Sigma	M _A : 405,12 g/mol d: 1,251 g/ml
ε-kaprolakton (ε-CL), %99	Acros Organics	M _A : 114,14 g/mol d: 1,3 g/ml
Propargil Alkol, %99	Aldrich	M _A : 56,06 g/mol d: 0,963 g/ml
Poli(laktik asit) (PLA)	NaturePlast Company	M _A : 71,900 g/mol EN: 150-160 °C d: 1,21-1,43 g/cm ³
1,4-fenilen diizosiyanat (PDI)	Aldrich	M _A : 160,13 g/mol EN: 96-99 °C
Toluen diizosiyanat (TDI)	Aldrich	M _A : 174,2 g/mol KN: 251 °C
Metilen difenil diizosiyanat (MDI)	Sigma Aldrich	KN: > 300 °C
İzoforon diizosiyanat (IPDI)	Sigma Aldrich	KN: > 300 °C
Bakır (II) sülfat pentahidrat (CuSO ₄ .5H ₂ O)	Sigma	M _A : 249,68 g/mol EN: 110 °C
Sodyum askorbat (C ₆ H ₇ O ₆ Na)	Sigma-Aldrich	M _A : 198,11 g/mol EN: 220 °C
Sodyum sülfat (Na ₂ SO ₄)	Sigma-Aldrich	M _A : 142,04 g/mol EN: 884 °C
Sodyum metali (Na)	Aldrich	M _A : 22,99 g/mol EN: 97,79 °C
Benzofenon	Merck	M _A : 182,217 g/mol EN: 48,5 °C
Kalsiyum hidrür (CaH ₂)	Merck	M _A : 42,094 g/mol EN: 816 °C
3-kloropropiltrimetoksisilan	Sigma Aldrich	M _A : 198,72 g/mol KN: 195-196 °C
Sodyum azid (NaN ₃)	Merck	M _A : 65,01 g/mol EN: 275 °C

Tablo 3.1. (Devam) Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

Malzeme	Ticari Adı ve Firma	Genel Özellikleri
Hekzan	Sigma	M _A : 86,18 g/mol KN: 68 °C
Metanol	Sigma Aldrich	M _A : 32,04 g/mol KN: 64,7 °C
Hidroklorik asit (HCl)	Merck	M _A : 36,46 g/mol d: 1,18g/cm ³
Diklorometan (DCM)	Merck	M _A : 84,93 g/mol KN: 39,6 °C
Tetrahidrofuran (THF)	Honeywell	M _A : 72,11 g/mol KN: 66 °C
Dimetil formamid (DMF)	Merck	M _A : 73,09 g/mol KN: 153 °C
Toluen	Sigma	M _A : 92,14 g/mol KN: 110,6 °C

3.2. Yöntem

3.2.1. Genel işlemler

Reaksiyonlar, kullanılan kimyasal malzemelerin nemden ve oksijenden etkilenmesini engellemek amacıyla inert ortamda (kuru argon atmosferi) yapıldı. Kullanılan cam malzemeler iyice temizlenerek etüvde kurutuldu, soğutularak kullanıldı.

3.2.1.1. Kuru propargil alkol ve toluen hazırlanması

PLA sentezinde kullanılmak üzere toluen ve propargil alkol kurutulması işlemi yapıldı. Propargil alkol ve toluen aynı prosedürde kurutuldu. İki de argon atmosferinde geri soğutucu varlığında, sodyum metali ve benzofenon ile beraber çözelti rengi koyu mavi olana kadar ısıtıldı. Reaksiyonlarda kullanılmadan önce argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

3.2.1.2. Kuru ϵ -kaprolakton monomeri hazırlanması

ϵ -kaprolakton monomeri Aldrich firmasından satın alındı. Ticari olarak satın alınan monomer CaH₂'de bir gün kurutulduktan sonra yüksek vakumda distile edildi. Daha sonra ürün buzdolabında saklandı.

3.2.1.3. DL-laktid monomerinin saflaştırılması

Bu çalışmada lineer PLA zincir uzunlukları LPLA10, LPLA20, LPLA30 ve LPLA50 olacak şekilde sentezlendi. Lineer PLA sentezi saflaştırma, reaksiyon kurulumu ve çöktürme olmak üzere üç adımdan oluşmaktadır. Saflaştırma işleminde, temiz bir erlene DL-laktid monomeri (20 g) konuldu. Önceden ısıtıcıda bekletilen sıcak toluen çözebileceği kadar miktarda yavaş bir şekilde monomere ilave edildi. 5-10 dk karıştırıcıda monomer ve toluen çözeltisi karıştırıldı. Tamamen çözüldükten sonra kendiliğinden soğuması için ısıtıcı üzerinden alındı ve soğuk odada bir gün bekletildi. Kristallenen monomer yeniden aynı şekilde saflaştırıldı. Bu işlem üç kez tekrarlandı. Son kez süzgeç kağıdına süzülen monomer vakum etüvünde 30-40 °C’de iki gün kurumaya bırakıldı. Kurutulan DL-laktid monomeri lineer PLA sentezinde kullanıldı.

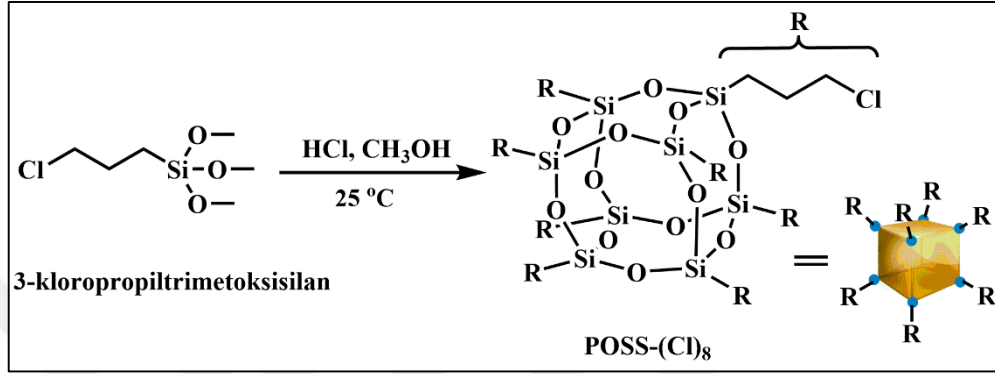
3.2.2. POSS Merkezli Yıldız PLA-PCL (SPLA) Sentezi

Bu kısımda yıldız polimer sentezi için gerekli olan POSS merkez ve lineer polimerler (lineer PCL ve PLA) sentezlendi. POSS merkez için klor fonksiyonlu POSS (POSS-(Cl)₈) ve buradan da azidleme ile azit fonksiyonlu POSS (POSS-(N₃)₈) molekülü elde edildi. Halka açılma polimerizasyonu yardımıyla propargil alkol başlatıcılığında alkin fonksiyonlu PLA ve PCL polimerleri sentezlendi. Daha sonra bakır katalizörlü alkin-azit (CuAAC) klik kimyası tekniği kullanılarak azid fonksiyonlu POSS merkez ile alkin fonksiyonlu PLA ve PCL polimerlerden heterokollu yıldız polimerler elde edildi.

3.2.2.1. Klor fonksiyonlu POSS sentezi (POSS-(Cl)₈)

POSS-(Cl)₈ molekülü literatürdeki metotlardan faydalananarak küçük değişikliklerle sentezlendi [63, 64]. 3-kloropropiltrimetoksisilan (20,0 g, 0,10 mol), metanol (450 mL) ve HCl (25 mL % 35 H₂O içinde), tek boyunlu, yuvarlak tabanlı bir balona konuldu ve 5 hafta boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. POSS-(Cl)₈, emme filtrasyonundan sonra beyaz bir toz olarak elde edilmiş ve sırasıyla birkaç kez deiyonize su ve etanol ile yıkanmıştır. Nihai ürün, sabit bir ağırlığa kadar, 4 saat boyunca 50 °C’de indirgenmiş basınç altında kurutuldu. Elde edilen POSS-(Cl)₈’un yapısı (Şekil 3.1) ¹H NMR ve FT-IR tekniği ile tayin edildi.

Verim: 5,90 g (%29,5). FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2945, 2896 ve 2872 (CH); 1080 (Si-O-Si); 690 (C-Cl). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 0,79 (t, 16H, $-\text{SiCH}_2-$); 1,87 (q, 16H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 3,54 (t, 16H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 9,36 ($-\text{SiCH}_2-$); 26,27 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 47,04 ($-\text{CH}_2\text{Cl}$). $^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 67,35 ($-\text{SiCH}_2-$).

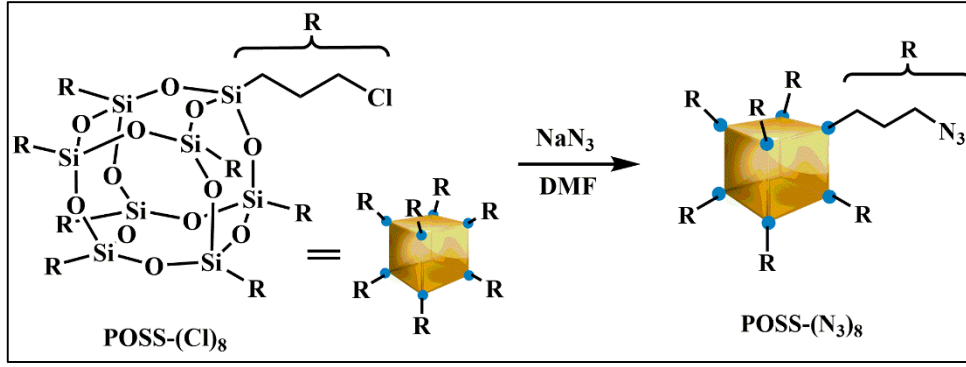


Şekil 3.1. POSS-(Cl)₈'in oluşum reaksiyonu

3.2.2.2. Azid fonksiyonlu POSS sentezi (POSS-(N₃)₈)

POSS-(N₃)₈, literatürde bildirilen yöntemle göre sentezlenmiştir [63, 64]. POSS-(Cl)₈ (3,5 g, 3,38 mmol) ve sodyum azid (14,04 g, 216,02 mmol), susuz DMF (40 mL) içerisinde inert argon atmosferi altında çözündürüldü ve 120 °C'de termostatlı bir yağ banyosuna daldırıldı. 72 saat karıştırıldıktan sonra, çözücüler azaltılmış basınçta çıkarıldı. Reaksiyon karışımı THF ile seyreltildi ve içerisindeki sodyum tuzundan arındırmak için bazik alümina kolonundan geçirildi. Kolondan geçen malzeme küçük bir balonda toplandı. Daha sonra balon döner buharlaştırıcıya takıldı ve ortamdaki fazla çözücü, THF yüksek vakum altında uçurularak renksiz viskoz bir sıvı halinde POSS-(N₃)₈ elde edildi (Şekil 3.2). Balon oda sıcaklığında 1 gece boyunca vakumlu etüvde kurutuldu.

Verim: 2.98 g (% 81). FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2934 ve 2866 (CH); 2098 (N₃); 1096 ve 1014 (Si-O-Si). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 0.69 (t, 16H, $-\text{SiCH}_2-$); 1.64 (m, 16H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 3.26 (t, 16H, $-\text{CH}_2\text{N}_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 9.54 ($-\text{SiCH}_2-$); 31.39 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 53.38 ($-\text{CH}_2\text{N}_3$). $^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): -69.07 ($-\text{SiCH}_2-$).



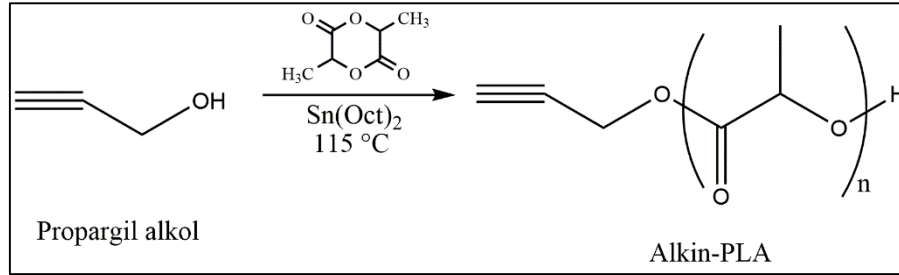
Şekil 3.2. POSS-(N₃)₈'in oluşum reaksiyonu

3.2.2.3. Alkin fonksiyonlu lineer PLA (LPLA) polimerlerinin sentezi

Lineer PLA (LPLA) sentezi argon atmosferi altında şilenk tüpünde 115 °C'de gerçekleştirildi (Şekil 3.3). Şilenk tüpü ısıtıcı yardımıyla iyice ısıtılarak tamamen nemden uzaklaştırılması sağlandı. Daha sonra önceden üç kez saflaştırılarak elde edilen DL-laktid monomeri zincir uzunluğuna göre hesaplanan miktarlarda hassas terazide tartıldı ve cam huni yardımıyla reaksiyon tüpüne ilave edildi. Tüpün ucu kauçuk tıpa ile kapatılarak etrafı parafilm ile sarıldı. DL-laktid monomeri için yağ banyosunun sıcaklığı 130 °C'ye ayarlandı. Monomer reaksiyon tüpü yağ banyosundan çıkarılıp şırınga yardımıyla propargil alkol (kuru) ilave edildi. Birkaç dakika boyunca reaksiyon ortamına argon ve vakum ilavesi yapıldı. Daha sonra yine şırınga ile Sn(Oct)₂ (katalizör) ilave edildi ve ortama argon uygulandı. Sn(Oct)₂ 1/10 oranında toluen ile seyreltilerek kullanıldı. Son olarak reaksiyona kuru toluen ilave edildi. Tekrardan ortama vakum ve argon uygulaması yapıldı. Yağ banyosunun sıcaklığı 115 °C'ye ayarlandı ve reaksiyon tüpü yağ banyosuna daldırılıp bir gün boyunca karıştırıldı. Bir gün sonra reaksiyon sonlandırıldı, beyaz renkli viskoz bir polimer elde edildi. Viskozlaşan polimer az miktarda DCM ile çözülüp behere alındı. Pastör pipet yardımıyla polimer soğuk hegzanda çöktürüldü. Çözelti şeffaf olana kadar yaklaşık 5-6 saat karıştırıldı ve dekante edildi. Beherde kalan polimer vakum etüvünde 30-40 °C'de iki gün kurutuldu. Polimerler zincir uzunluklarına göre LPLA10, LPLA20, LPLA30 ve LPLA50 olarak sentezlendi (Tablo 3.2). Sentezlenen alkin PLA'nın yapısı ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi ile ortalama molekül ağırlığı GPC ile belirlendi.

FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3500-3600 (O-H); 2994 ve 2944 (C-H); 1743-1746 (C=O); 3300 (C≡C-H); 2100 (C≡C). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 5.04-5.28 (t, 1H, -

$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCO}-$), 4.71 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 4.33 (t, 1H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$), 2.35 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 1.64-1.42 (d, 1H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCO}-$), 1.43 (d, 3H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$).



Şekil 3.3. Propargil alkol başlatıcılığında alkin-PLA (LPLA) sentezi

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

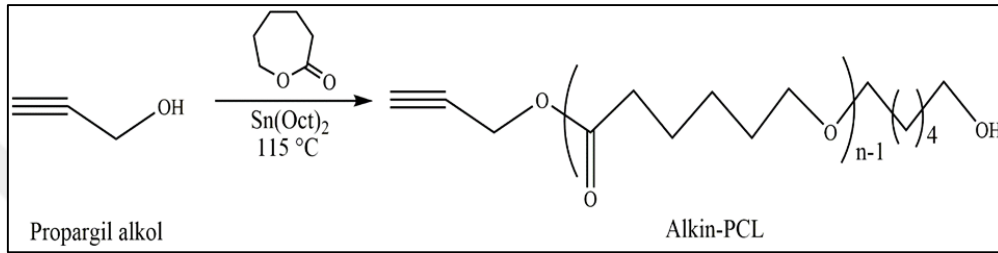
Polimerler	DL-laktid (g)	Propargil alkol (ml)	Sn(Oct) ₂ (ml)	% verim
LPLA10	17,7	0,72	4,2	89
LPLA20	17,1	0,34	4,0	88
LPLA30	18,2	0,24	4,2	91
LPLA50	11,4	0,09	2,6	89

3.2.2.4 Alkin fonksiyonlu lineer PCL (LPCL) polimerlerinin hazırlanması

Önceden temizlenmiş ve nemden uzaklaştırılmış 100 ml’lik yuvarlak dipli balona pipet yardımıyla $\epsilon\text{-Cl}$ ilave edildi. Daha sonra sırasıyla $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ve propargil alkol ilave edildi. Balon 115 °C’ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırıldı ve ucuna argon atmosferi doldurulmuş lastik balon takılarak adaptör ve parafilm ile iyice sarılarak havayla teması engellendi. Reaksiyon 12 saat boyunca argon ortamında yağ banyosunda karıştırıldı. 12 saat sonra ısıtıcı kapatılarak reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan polimer beyaz renkli ve viskoz bir formdadır. Reaksiyon balonuna DCM yeterince çözebilecek şekilde ilave edildi. Pastör pipetle alınan polimer damla halinde damlatılarak yaklaşık 300 ml soğuk metanolde 250 rpm karıştırma hızında çözelti tamamen şeffaf olana kadar karıştırıldı. Azalan metanole ilave yapılarak yaklaşık 5-6 saat karıştırma işlemine devam edildi. Daha sonra çözelti soğuk odada 1 gün bekletildi. Çöken polimer daha sonra vakumda süzülerek süzgeç kağıdına alındı. Vakum etüvünde iki gün boyunca oda sıcaklığında kurutuldu. Beyaz renkli toz katı formunda polimer elde edildi. Lineer PCL zincir uzunluklarına göre LPCL10, LPCL20, LPCL30

ve LPCL50 olarak sentezlenip Tablo 3.3’de miktarlar gösterilmektedir. Alkin PCL’nin sentezi Şekil 3.4’de gösterilmektedir.

FT-IR (cm^{-1}): 3500-3600 (O-H); 3300 ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$); 2100 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 2941 ve 2866 (C-H); 1721 (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 4.66 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 4.00 (m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, PCL’de), 3.65 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.50 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.35–2.27 (m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ PCL’de), 1.67–1.57 (m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ PCL’de), 1.40–1.38 (m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ PCL’de).



Şekil 3.4. Alkin PCL’nin sentezi

Tablo 3.3. Alkin fonksiyonlu linear PCL (LPCL) sentezi için kullanılan monomer, başlatıcı ve katalizör miktarları

Polimerler	ϵ -kaprolakton (ml)	Propargil alkol (ml)	$\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (g)	% verim
LPCL10	24,16	4,7	0,44	91
LPCL20	24,08	2,3	0,44	89
LPCL30	25,13	1,2	0,46	90
LPCL50	24,00	0,84	0,44	94

3.2.2.5. POSS merkezli yıldız şekilli PLA-PCL (SPLA) polimerlerinin klik kimyası ile hazırlanması ((PLA)₄-POSS-(PCL)₄)

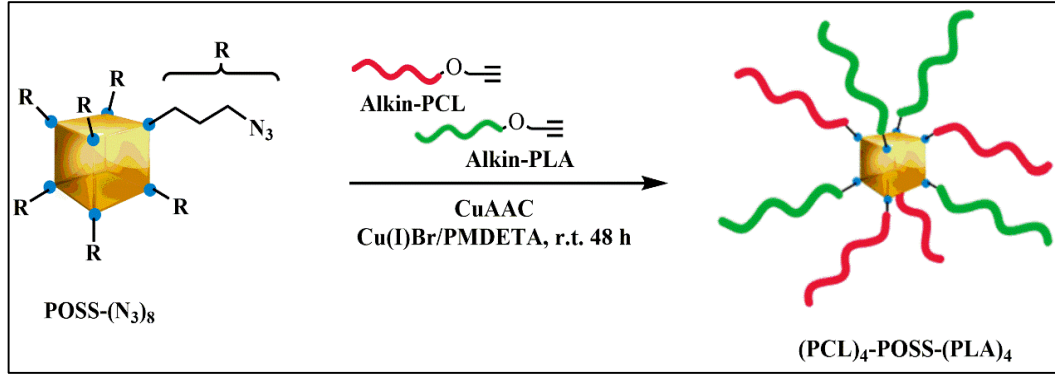
Alkin fonksiyonlu linear PCL ve linear PLA sentezlendikten sonra POSS’a bakır katalizörü varlığında azid alkin siklo katılma (CuAAC) klik kimyası ile bağlandı (Şekil 3.5). Zincir uzunluklarına göre belirlenen miktarlarda (Tablo 3.4) alkin fonksiyonlu linear PLA, alkin fonksiyonlu linear PCL, azid fonksiyonlu POSS, 100 ml’lik yuvarlak dipli tek boyunlu bir behere sırasıyla ilave edildi. Üzerine çözücü olarak 20 ml DMF ilave edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı yağ banyosuna daldırılarak 115°C ’de karıştırıldı. 5-10 dakika boyunca argon atmosferinde tutuldu. Daha sonra balona $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ilave edildi ve 5 dakika argon atmosferinde karıştırıldı. Son olarak sodyum askorbat ilavesi yapıp yeniden argon atmosferinde iki gün boyunca oda

sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü, 60 °C’de vakum destilasyonu ile uzaklaştırıldı. Viskozlaşan polimere DCM yaklaşık 10 ml kadar ilave edildi ve ayırma hunisine aktarıldı. 100 ml saf su ilavesi yapılarak üç defa ekstrakte edildi. Faz ayrımı oluştuktan sonra alt fazdaki organik kısmı bir behere alındı ve üzerine Na₂SO₄ tuzu ilave edilip 10-15 dakika karıştırıcıda karıştırılarak karışımdaki fazla suyun uzaklaştırılması sağlandı. Karışım süzgeç kağıdından süzildükten sonra tekrar döner buharlaştırıcıya takılıp ortamdaki fazla miktarda bulunan DCM uçuruldu. Daha sonra polimer soğuk metanolde çöktürüldü. Metanol varlığında çöken polimer vakum altında G4 filtre ile süzülerek ayrıldı ve vakum etüvünde oda sıcaklığında iki gün boyunca kurutuldu.

FT-IR (cm⁻¹): 3490 (O-H); 2945 ve 2861 (C-H); 1722 (C=O).¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 7.78 (s, 8H, -C₂H_N₃- triazol halkasında), 5.33-5.03 ((t, 20H, -CH(CH₃)OCO-, PLA’da) ve (s, triazol-CH₂-O-)), 4.44-4.28 ((t, -CH₂-triazol, POSS’ta) ve (t, 1H, -CH(CH₃)OH, PLA’da)), 4.05 (m, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O)-, PCL’de), 3.65 (m, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂OH, PCL’de), 2.32 (m, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O)-, PCL’de), 1.67 ((m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O), PCL’de) ve (q, -CH₂CH₂CH₂-, POSS’ta)), 1.55 ((d, -CH(CH₃)OCO-, PLA’da) ve (d, -CH(CH₃)OH, PLA’da); 1.38 (m, O(C=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O(C=O), PCL’de), 0.87 (t, -SiCH₃-, POSS’ta).

Tablo 3.4. Klik kimyası yöntemiyle sentezlenen yıldız polimerlerin hazırlanmasında kullanılan malzemelerin miktarları

Polimerler	POSS-N ₃ (g)	LPCL (g)	LPLA (g)	Sodyum askorbat (g)	CuSO ₄ .5H ₂ O (g)	% verim
SPLA10	1,289	7,149	7,009	0,694	0,875	91
SPLA20	1,000	8,881	10,512	0,539	0,679	92
SPLA30	0,4798	5,652	8,000	0,258	0,326	95
SPLA50	0,2508	4,818	7,000	0,135	0,170	90



Şekil 3.5. (PLA)₄-(POSS)-(PCL)₄'ün CuAAC klik kimyası ile sentezi

3.2.3. Harmanlama ve Enjeksiyon Kalıplama ile PLA/ ((PLA)₄-POSS-(PCL)₄) Polimer Karışımların Hazırlanması

Sentezlenen POSS merkezli yıldız PLA-PCL ((PLA)₄-POSS-(PCL)₄) polimerlerinin ticari PLA ile karışımları (PLA/SPLA) DSM Xplore marka 15 ml'lik çift vidalı konik laboratuvar ölçekli bir ekstrüderde, 2 dakika alıkonma süresi ve 170 °C sıcaklıkta, 100 rpm dönme hızında hazırlandı (Şekil 3.6). Harmanlama işleminden önce ticari PLA 1 gün boyunca 65 °C sıcaklıkta vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 3.6. Ekstrüder ve enjeksiyon cihazı

Ekstrüdere beslenip eriyik hale gelen karışımlar doğrudan enjeksiyon kalıplama makinesine (DSM Xplore 12 cc Injection Molding) aktarıldı. Eriyik haldeki karışım 25 °C'deki kalıba beslenerek dog-bone ve darbe çubukları elde edilmiştir. Çekme testi örnekleri ISO 527 standardına göre, darbe testi örnekleri ise ISO 180 standardına göre hazırlanmıştır. Enjeksiyon kalıplama cihazının eriyik sıcaklığı ve kalıp sıcaklığı

sırasıyla 180 °C ve 25 °C’dir. Enjeksiyon basıncı ise 10 bardır. Tez çalışması kapsamında hazırlanan karışımların bileşimleri ve oranları Tablo 3.5 ile verilmektedir.

Tablo 3.5. 95/5 ve 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA karışımlarının oranları

Karışımlar		PLA (Ağırlıkça %)	SPLA (Ağırlıkça %)	PDI (Ağırlıkça%)
Saf PLA		100	-	-
PLA/PDI		99	-	1
95/5	PLA/SPLA10	95	5	-
	PLA/SPLA20	95	5	-
	PLA/SPLA30	95	5	-
	PLA/SPLA50	95	5	-
	PLA/PDI/SPLA10	94,05	4,95	1
	PLA/PDI/SPLA20	94,05	4,95	1
	PLA/PDI/SPLA30	94,05	4,95	1
	PLA/PDI/SPLA50	94,05	4,95	1
90/10	PLA/SPLA10	90	10	-
	PLA/SPLA20	90	10	-
	PLA/SPLA30	90	10	-
	PLA/SPLA50	90	10	-
	PLA/PDI/ SPLA10	89,1	9,9	1
	PLA/PDI/ SPLA20	89,1	9,9	1
	PLA/PDI/ SPLA30	89,1	9,9	1
	PLA/PDI/ SPLA50	89,1	9,9	1
SPLA=((PLA) ₄ -POSS-(PCL) ₄)				

Diğer diizosiyanatlar, MDI, TDI ve IPDI 95/5 ve 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30 karışımlarına %1 oranında ilave edilerek kullanıldı. Kaynama sıcaklıkları göz önüne alınarak MDI 170 °C, TDI ve IPDI 155 °C’de kullanıldı.

3.2.4. Karakterizasyon

3.2.4.1. Elde edilen polimerlerin karakterizasyonu

Sentezlenen lineer PLA ve PCL polimerleri ile POSS merkezli PLA-PCL polimerlerinin yapıları ¹H NMR ve FT-IR tekniği ile belirlendi. Ortalama molekül ağırlıklarının belirlenmesi için jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) tekniği kullanıldı.

3.2.4.2. PLA/((PLA)₄-POSS-(PCL)₄) polimer karışımlarının karakterizasyonu

POSS merkezli PCL-PLA polimerlerinin saf PLA ile 95/5 ve 90/10 oranında PDI'lı ve PDI'sız karışımları ekstrüderde hazırlanıp harmanlama sırasında dikey kuvvet ölçümleri ve sonrasında mekanik testleri yapılmıştır. DSC ve TGA testleri ile ısı kararlılıkları ve bozunma sıcaklıkları incelenmiştir. Ayrıca 95/5 ve 90/10 oranında ticari PLA ile karışımları hazırlanan SPLA30 polimerine toluen diizosiyanat (TDI), metilen difenil diizosiyanat (MDI) ve izoforon diizosiyanat (IPDI) ilave edilerek farklı uyumlaştırıcıların polimerin mekanik özelliklerinde etkileri araştırılmıştır. Tablo 3.6'da tez çalışması kapsamında sentezlenen polimerler ve kullanılan uyumlaştırıcılar görülmektedir.

Tablo 3.6. Polimerler ve uyumlaştırıcıların kullanım oranları

Polimerler	Uyumlaştırıcılar	Karışım Oranları
SPLA10	%1 PDI	95/5 90/10
SPLA20	%1 PDI	
SPLA30	%1 PDI	
	%1 TDI	
	%1 MDI	
	%1 IPDI	
SPLA50	%1 PDI	

Zincir uzunluklarına göre (LPLA10, LPLA20, LPLA30, LPLA50) klik kimyası kullanılarak sentezlenen polimerler 95/5 ve 90/10 oranında ticari PLA ile karıştırılarak ekstrüderde kalıp haline getirilmiştir. Kullanılan mikro-ekstrüder ile harmanlama sırasında torkta ve düşey kuvvette meydana gelen değişimler zamana karşı kaydedilerek eriyik viskozitesinin harmanlama süresince değişimi izlenebilmektedir. Polimerik bir malzeme için, sabit sıcaklık altında ve vida hızında ölçülen kuvvet polimerin viskozitesi ile orantılıdır [12, 65]. Dolayısıyla dikey kuvvetin karıştırma süresince ölçülmesi sabit sıcaklık ve vida hızında polimerin eriyik viskozitesindeki değişimle bağlantılıdır. Bu amaçla karışımlar hazırlanırken karıştırma süresi boyunca dakikada bir olmak üzere 2 dakika boyunca dikey kuvvet kaydedilmiştir.

Malzemelerin değişken yükler altındaki davranışlarını ve kopmadaki uzamanın belirlenmesinde çekme testi ölçme tekniği kullanılmıştır. Çalışma kapsamında Instron marka 3345 model çekme cihazı kullanılmıştır. Polimer numuneleri ISO 527 5A standardına göre hazırlanmış, 25 mm/dk çekme hızı ile test edilmiştir. Çekme testinin asıl amacı malzemenin gerilme altındaki elastik davranışının incelenmesidir. Ekstrüderde karışım haline getirilen kalınlıkları ve incelikleri ölçülen dog-bone çubuklarının her iki ucu test cihazının alt ve üst çeneleri arasına dikey olarak yerleştirilir ve sıkıştırılır. Çenelerden biri sabit olup diğer çene hareketlidir ve numuneyi çeker. Numune boyundaki uzama ve numunenin gösterdiği dirence karşılık gelen yük değeri cihaz tarafından kaydedilir. Çekme dayanımı testi ile malzemenin akma dayanımı, kopmadan uzama, elastik modülü gibi değeri belirlenebilir.

Polimer malzemelerin ani bir yük etkisindeki değişimi darbe dayanımı testi ile belirlenebilmektedir. Darbe dayanımı testinde izod ve charpy testi denilen iki çeşit sarkaçlı darbe testi vardır. İki darbe testide birbirine çok benzerdir. Sadece numunelerin boyutları ve cihaza yerleştirilme biçimlerinde farklılıklar vardır. Charpy darbe testinde numune cihaza yatay olarak yerleştirilir ve numunenin absorbe ettiği enerji hesaplanır. İzod darbe testinde ise numune cihaza dikey bir şekilde yerleştirilir. Bu teknikte, sarkaçta biriken kinetik enerjinin ani bir düşüşle numuneye çarparak onun darbe dayanımını ölçer. Polimer numuneleri Instron marka Ceast 9050 model sarkaç tipi cihazla, izod darbe yöntemine göre test edildi. Ekstrüderde eriyik hale getirilen polimer numunesi 25 °C'deki kalıba beslenerek darbe çubukları elde edildi. Darbe çubuklarının ilk olarak kalınlık ve incelik değeri kumpas yardımıyla ölçölüp cihaza girilmiştir. Daha sonra darbe çubukları tam orta noktalarından cihaza dikey olarak yerleştirilir ve sıkıştırılır. Sarkaç tarafından ani bir şekilde numune kırılır. Bu sayede numunenin darbe dayanımı ölçölür.

Karışımların Rockwell sertlik testleri “Brooks Model MAT 10/250” marka sertlik test cihazında oda koşullarında ASTM D2240 (Shore D) standardına uygun olarak yapılmıştır. Numunelere 12,7 mm çapında delici top ile 10 kg ön yük ve 60 kg ana yük uygulanmıştır. Her numune için birbirine uzak noktalardan en az üç ölçüm alınmış ve bu ölçümlerin ortalaması hesaplanarak Shore D skalasında raporlanmıştır.

Polimerlerin ısı kararlılıkları ve bozunma sıcaklıkları termogravimetrik analiz (TGA) ile incelendi. Isısal bozunma sırasında ortaya çıkan uçucu ürünler sebebiyle oluşan kütle kayıpları termogravimetri tekniğiyle izlenir. Termogravimetri ile polimerin kaç basamaklı ısısal bozunma tepkimesi verdiği ile başlangıç ve bitiş sıcaklıkları hakkında bilgiler edinilir. Termogravimetrik analizde, numunenin sıcaklık etkisiyle beraber uğradığı ağırlık kaybını ölçen bir hassas terazi kullanılır. Çalışma kapsamında polimerlerin analizleri Mettler Toledo TA Q50 (TGAI Star System) model cihazda yapıldı. Numuneler azot gazı altında 10 °C/dk ısıtma hızında ve 20 ml/dk süpürme hızı ile 25 °C'den 600 °C'ye kadar ısıtılarak analiz edilmiştir.

Isısal bozunma tepkimeleri sırasında meydana gelen ısı değişimleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile izlenir. Elde edilen karışımların camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), kristalizasyon sıcaklıkları (T_c) ve erime sıcaklıkları (T_m) Mettler Toledo DSC-1 Star System cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Numune konulan bölümde referans ve ölçümü yapılacak örnek yeri bulunmaktadır. Polimerler için 40 mm'lik alüminyum malzemelerden yapılmış penler kullanılmaktadır. Alüminyum malzeme çok yüksek sıcaklıklara karşı oldukça dayanıklıdır. Tüm karışımların analizleri 25 °C'den 600 °C'ye kadar ısıtılarak ve çift tur yapılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerin sonucunda numunelerin T_g , T_c , T_m değerleri ve bu geçişler esnasındaki entalpi değerleri (ΔH_m) tespit edilmiştir. Numunelerin % kristalinite değerleri (% X_c) Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

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

Burada ΔH_m değeri örneklerin erime entalpisini (J/g), ΔH_c değeri kristallenme entalpisini (J/g) ve ΔH_m^* değeri ise %100 PLA'nın standart erime entalpisini (93 J/g) göstermektedir [66, 67]. ϕ ise polimerin kompozitteki kütle fraksiyonunu göstermektedir. Değerler denklemde yerine konularak karışımların % kristalinite değerleri hesaplanmıştır.

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ile yapıdaki bağların durumu, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, bağlanma yerleri, yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı hakkında bilgi edinilebilir. Çalışma kapsamında ATR ünitesine sahip Perkin Elmer

Spectrum 100 marka FT-IR cihazı kullanılmıştır. Numuneler 4000-650 cm^{-1} arasında taranarak elde edilen spektrumlar ile karşılaştırılmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), numunelerin yüzeylerini elektron demetiyle tarayarak görüntü elde eden bir karakterizasyon yöntemidir. Elektronlar yüzeydeki atomlarla etkileşerek numunenin yüzeyi hakkında bilgi içeren sinyaller meydana getirir. Bu sinyalleri detektörlere toplayarak ekrana aktarır. SEM ile topografi, morfoloji, şekil, boyut ve bileşim yapıları gibi analizler yapılabilmektedir. Hazırlanan karışımların çekme testi sonucu kırılma yüzeylerinin morfolojileri FEI marka QUANTA FEG 250 model Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ile gerçekleştirilmiştir.

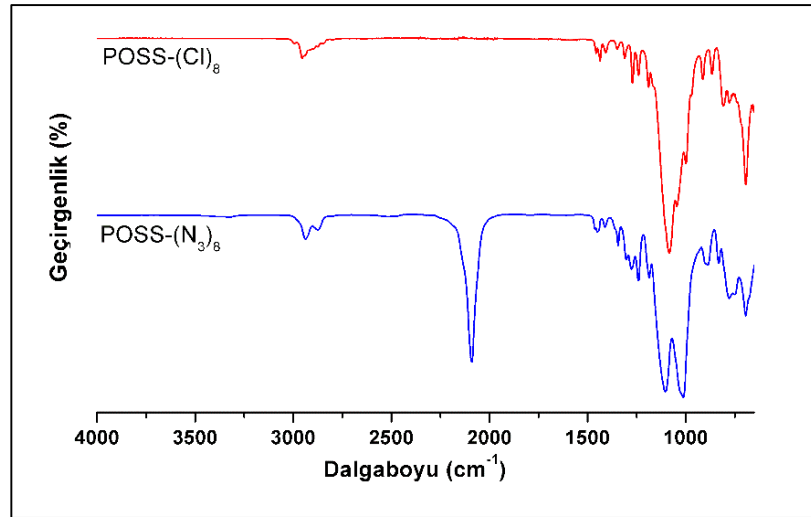
Sentezlenen polimer karışımlarının su temas açısı değerleri, oda sıcaklığında Attension Teta Lite cihazı ile ölçülmüştür. Polimer karışımlarının yüzeyine 10 μl miktarında su damlacığı damlatılarak her biri için 3 farklı noktadan ölçüm alınıp ortalamaları rapor edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Hazırlanan Polimerlerin ve POSS Başlatıcının Karakterizasyonu

4.1.1. POSS başlatıcının karakterizasyonu

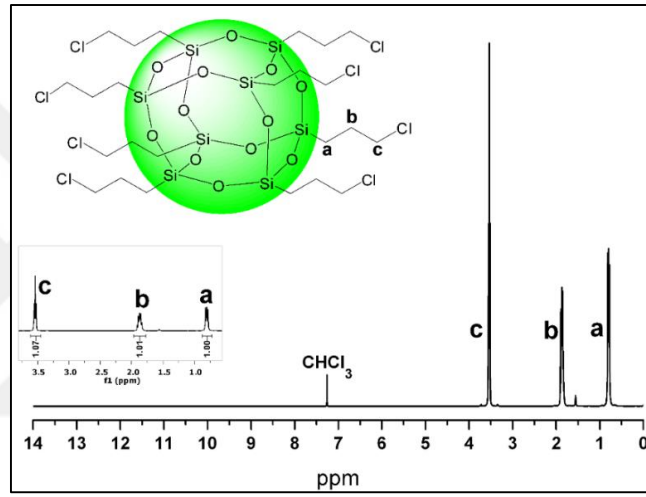
Sentezlediğimiz POSS-(Cl)₈ ve POSS-(N₃)₈'in FT-IR spektrumu Şekil 4.1'de görülmektedir. İlk olarak POSS-(Cl)₈'in görüldüğü spektrumu incelersek, 2945 cm⁻¹, 2896 cm⁻¹ ve 2872 cm⁻¹'de gözlenen pikler propil zincirinin metoksi (O-CH₃) ve metilen grubunun (CH₂), C-H gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 1080 cm⁻¹'de gözlenen pik Si-O-Si gerilme titreşimine aittir. POSS-(N₃)₈'in görüldüğü spektrumda, 2934 cm⁻¹ ve 2866 cm⁻¹'de gözlenen pikler C-H frekansına aittir. 1096 cm⁻¹ ve 1014 cm⁻¹'deki pikler Si-O-Si gerilme titreşimini göstermektedir. POSS-(Cl)₈'un klorür fonksiyonelliğinin NaN₃ ile reaksiyonundan sonra 2098 cm⁻¹'de gözlenen pik azid grubunun varlığını göstermektedir. Bu pik klor grubu fonksiyonel birimlerinin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile başarılı bir şekilde sentezlendiğinin göstergesidir.



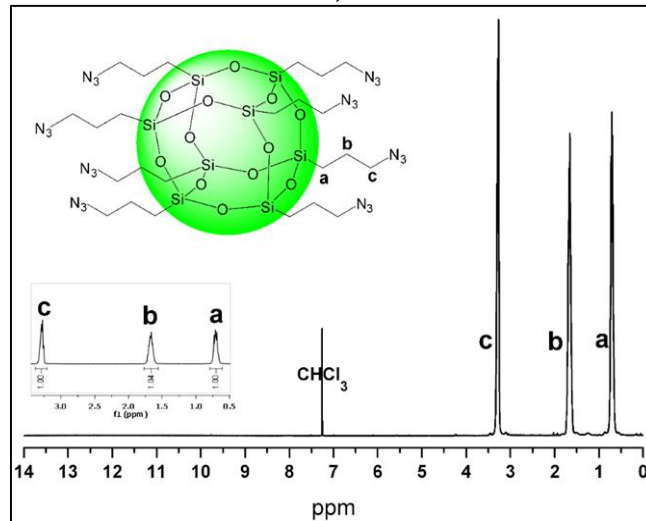
Şekil 4.1. POSS-(Cl)₈ ve POSS-(N₃)₈ FTIR spektrumu

Şekil 4.2'de oda sıcaklığında CDCl₃'te alınan POSS-(Cl)₈'un ve POSS-(N₃)₈'in ¹H NMR spektrumu görülmektedir. Şekil 4.2a incelendiğinde, silisyuma bitişik konumda görülen H_a protonu δ= 0.79 ppm'de (-SiCH₂) üçlü pik halinde görülmektedir. δ= 1.87

ppm'de ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) gözlenen sinyaller H_b protonuna aittir. Ayrıca klor bağlı bulunan metilen (H_c) protonunun üçlü pik verdiği ve $\delta=3.54$ ppm'de ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) olduğu görülmektedir. Şekil 4.2b incelendiğinde ise, $\delta=0.69$ ppm'de ($-\text{SiCH}_2$) görülen sinyal H_a protonuna aittir. $\delta=1.64$ ppm'de ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) H_b protonuna ait sinyali görülmektedir. $\delta=3.26$ ppm'de ($-\text{CH}_2\text{N}_3$) görülen sinyalin azide komşu protona ait olduğu görülmektedir. Her iki grafik karşılaştırıldığında POSS-(Cl)₈'a ait proton piklerinin POSS-(N₃)₈'e ait grafikte, yüksek alana doğru sağa kaydığı görülmektedir. Bu da klor gruplarının başarılı bir şekilde azid gruplarına dönüştürüldüğünü göstermiştir.



a)

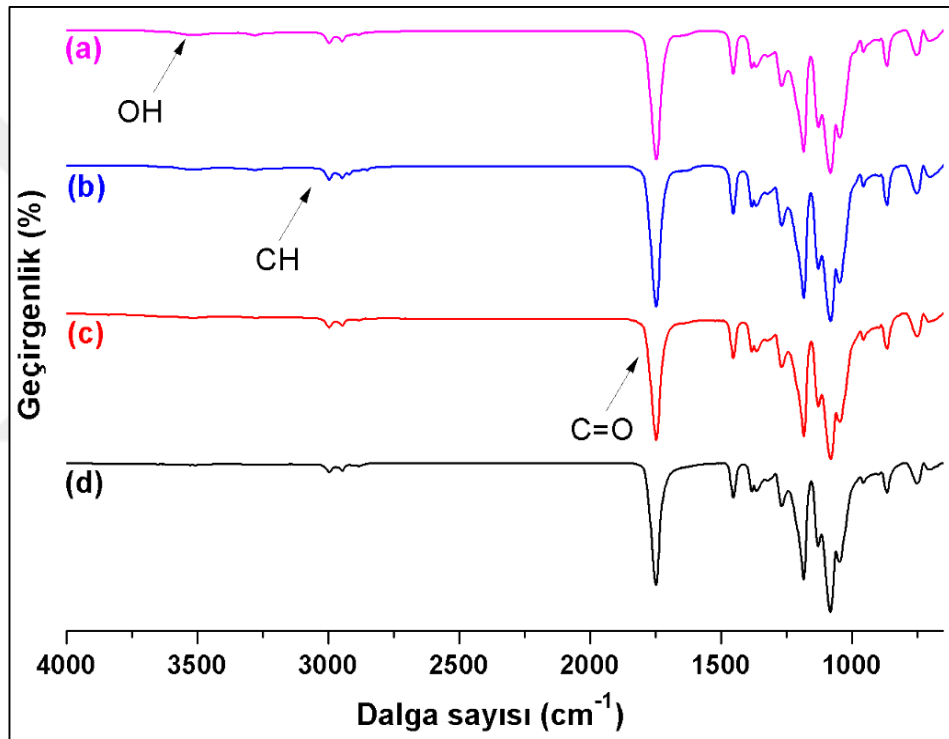


b)

Şekil 4.2. a) POSS-(Cl)₈'un ¹H NMR spektrumu b) POSS-(N₃)₈'in ¹H NMR spektrumu

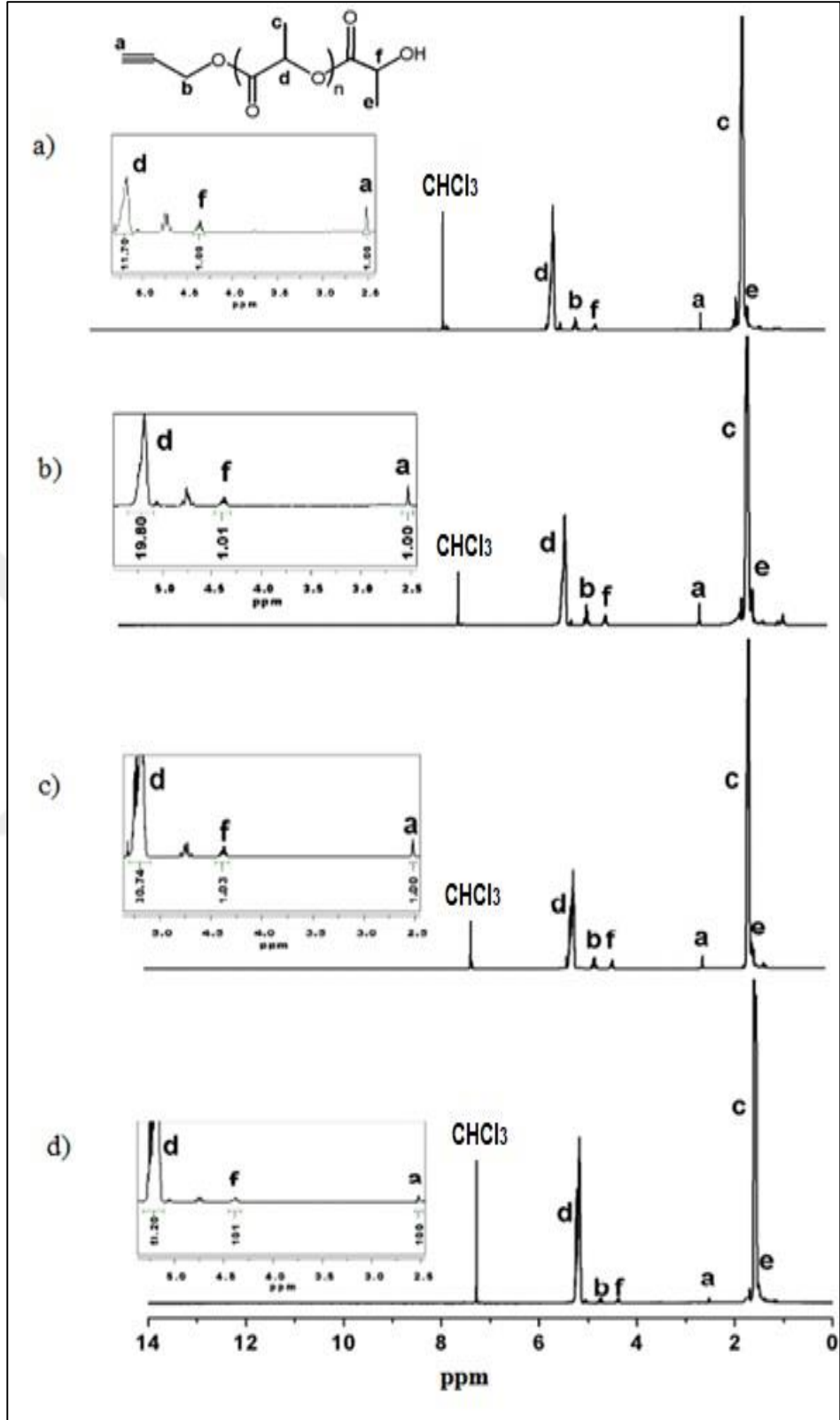
4.1.2. Alkin fonksiyonlu lineer PLA (LPLA) polimerlerinin sentezi

Sentezlediğimiz alkin fonksiyonlu LPLA10, LPLA20, LPLA30 ve LPLA50 polimerlerinin FT-IR spektrumu Şekil 4.3'te verilmiştir. 2994 cm^{-1} 'de görülen pik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1743-1746 cm^{-1} aralığında görülen pik C=O gerilme frekansına karşılık gelmektedir. Alkin PCL grafiğinde de görüldüğü gibi 3500-3600 cm^{-1} civarında O-H pikleri ve 3300 cm^{-1} ile 2100 cm^{-1} 'de sırasıyla $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ve $\text{C}\equiv\text{C}$ gerilme frekansları görülmektedir. Zincir uzunlukları arttıkça bu pikin görünürlüğü azalmıştır.



Şekil 4.3. Alkin fonksiyonlu LPLA'ların FTIR spektrumu a) LPLA10, b) LPLA20, c) LPLA30 ve d) LPLA50

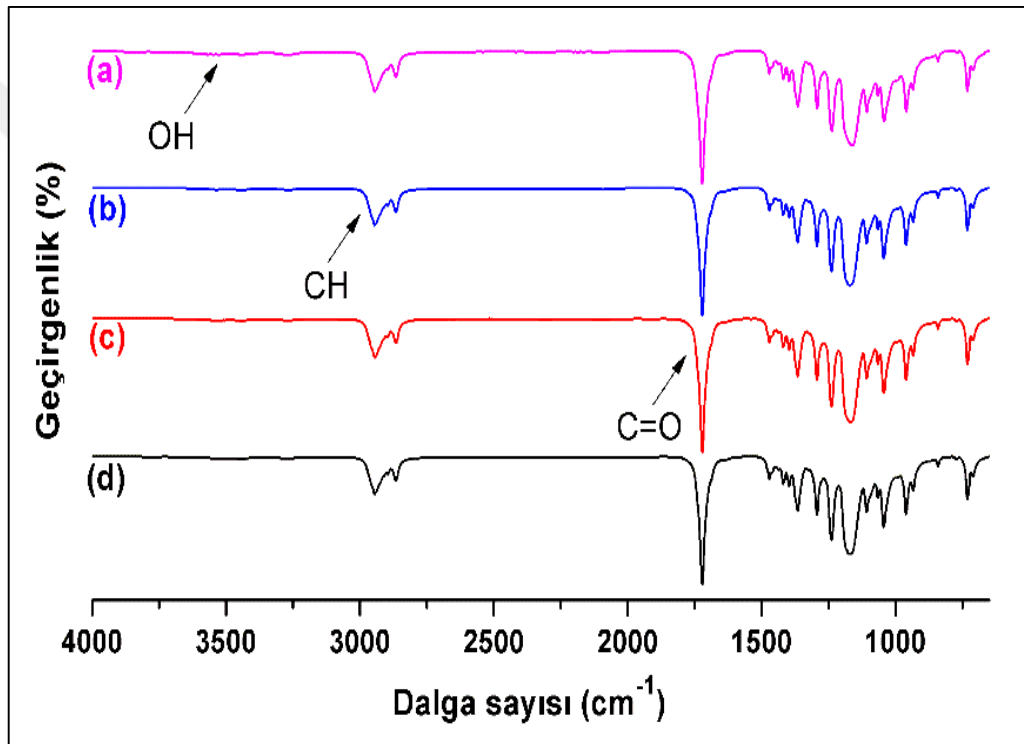
Alkin fonksiyonlu LPLA10, LPLA20, LPLA30 ve LPLA50 polimerlerinin ^1H NMR spektrumu Şekil 4.4'de verilmiştir. 1,64 ppm ve 5,28 ppm'de belirgin iki sinyal tepe noktası sırasıyla PLA ana zincir üzerindeki tekrarlanan protonlara aittir (sırasıyla H_c ve H_d). 1,43 ve 4,33 ppm'de görülen sırasıyla H_e ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$) ve H_f ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$) pikleri PLA polimer zincirinin sonunda bulunan OH fonksiyonel grubuna bitişik protonlarına aittir. 2,35 ppm'de görülen pik (H_a) alkin fonksiyonel grubu üzerindeki metin grubuna ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-$) ve 4,33 ppm'de görülen pikin (H_b) metilen grubuna ($\text{HC}\equiv\text{CH}_2\text{C}-$) ait olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4. Alkin fonksiyonlu a) LPLA10, b) LPLA20, c) LPLA30 ve d) LPLA50 polimerlerine ait ^1H NMR spektrumu

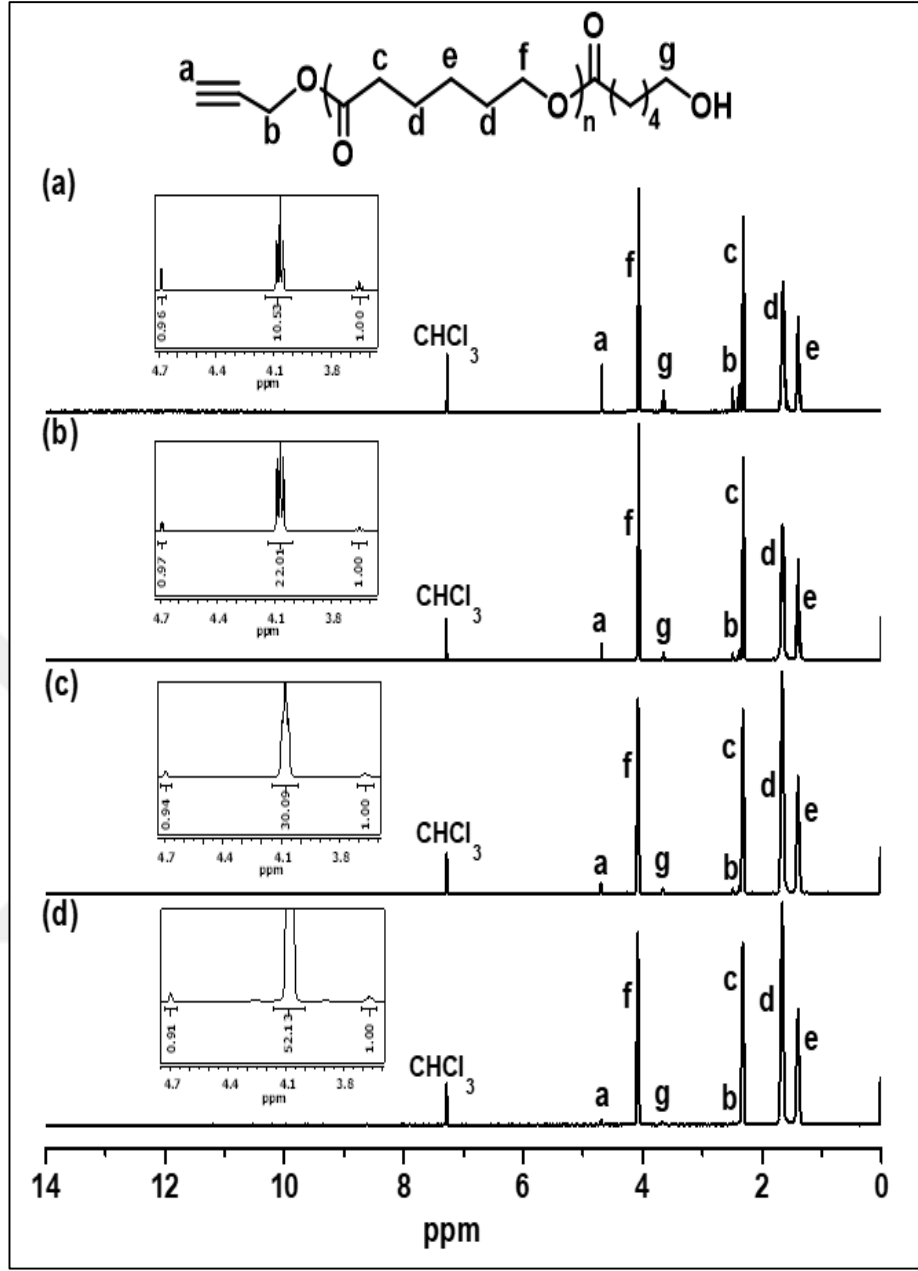
4.1.3. Alkin fonksiyonlu lineer PCL (LPCL) polimerlerin sentezi

Sentezlediğimiz lineer PCL (LPCL) polimerlerinin karakteristik pikleri FT-IR spektrumu ile Şekil 4.5'te verilmektedir. 2941 cm^{-1} ve 2866 cm^{-1} 'deki pikler C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. LPCL10, LPCL20, LPCL30 ve LPCL50 polimerlerine ait 1721 cm^{-1} 'de gözlenen pikin C=O gerilme frekansına karşılık geldiği görülmektedir. $3500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ civarında O-H pikleri ve 3300 cm^{-1} ile 2100 cm^{-1} 'de sırasıyla C=C-H ve C≡C gerilme frekansları görülmektedir. Zincir uzunlukları arttıkça bu pikin görünürlüğü azalmıştır.



Şekil 4.5. Alkin fonksiyonlu LP polimerinin FTIR spektrumu a) LPCL10, b) LPCL20, c) LPCL30 ve d) LPCL50

Alkin fonksiyonlu LPCL10, LPCL20, LPCL30 ve LPCL50 polimerlerinin CDCl₃'te alınan ¹H NMR spektrumları Şekil 4.6'da verilmiştir. $\delta=3.65\text{ ppm}$ 'de gözlenen çoklu pik (H_g) lineer polimerin uç gruplarındaki metilen (CH₂OH) protonlarına aittir ve PCL polimerin tekrarlanan birimlerine ait metilen protonlarının pikleri (H_c, H_d, H_e, H_f) spektrumda açık olarak görülmektedir. 4.66 ppm 'de görülen pik (H_a) alkin fonksiyonel grubu üzerindeki metin grubuna (H-C≡C-) ve 2.50 ppm 'de görülen pikin (H_b) metilen grubuna (HC≡CH₂C-) ait olduğu görülmektedir.

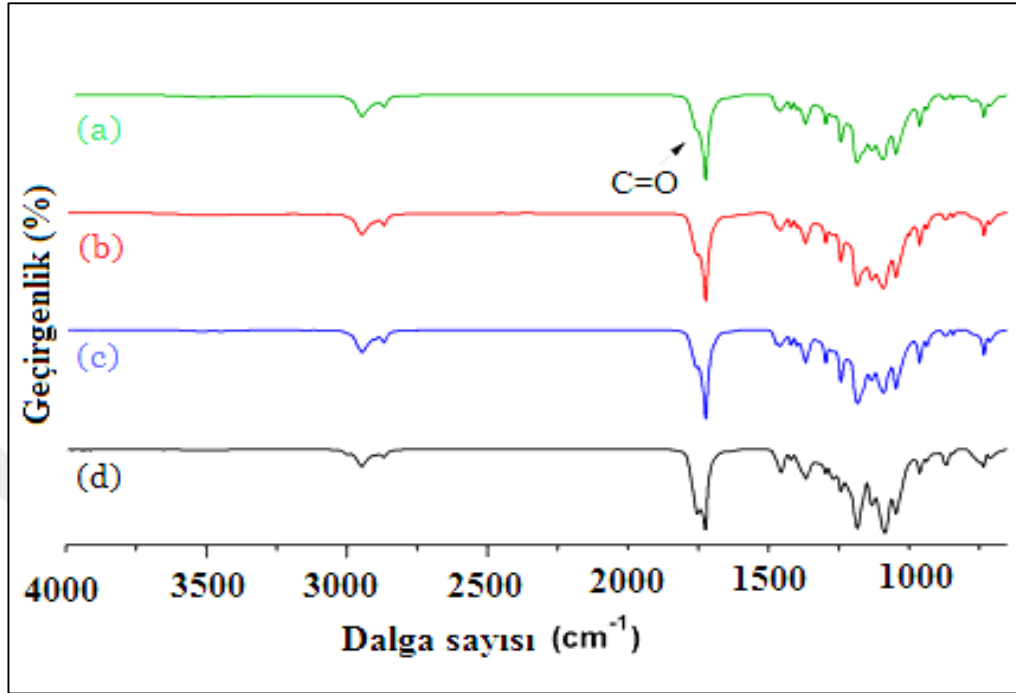


Şekil 4.6. Alkin fonksiyonlu a) LPCL10, b) LPCL20, c) LPCL30 ve d) LPCL50 polimerlerinin ^1H NMR spektrumu

4.1.4. POSS merkezli yıldız şekilli PLA-PCL polimerlerinin (SPLA) sentezi

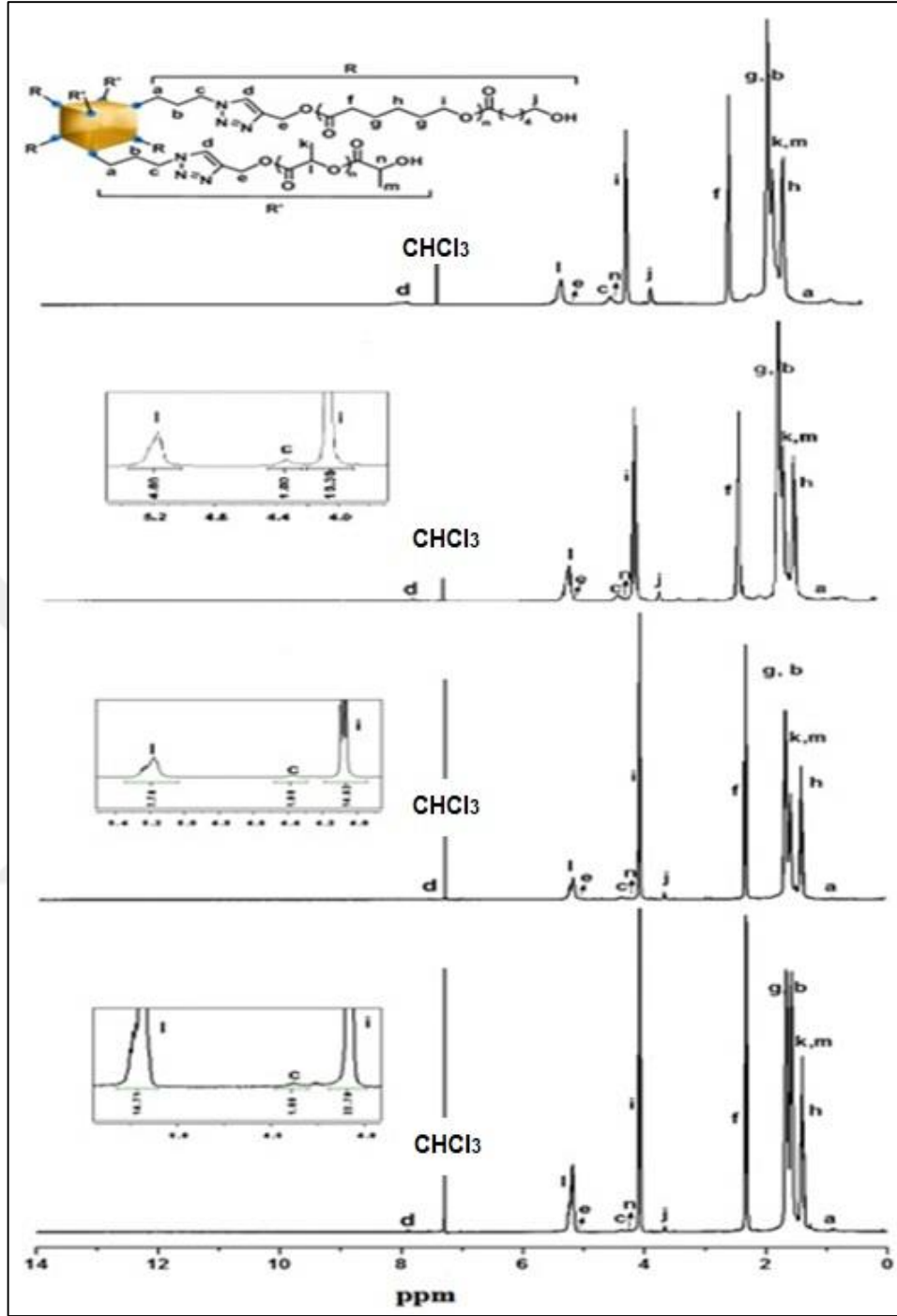
Sentezlediğimiz POSS merkezli yıldız şekilli SPLA polimerlerinin FT-IR spektrumu Şekil 4.7’de verilmiştir. Yıldız polimerlerinin O-H gerilme titreşimleri 3490 cm^{-1} ppm’de gerçekleşmiştir. 2945 cm^{-1} ve 2861 cm^{-1} ’de görülen pikler C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. C=O gerilme frekansına ait olan pik 1722 cm^{-1} ’de görülmektedir. 2098 cm^{-1} ’de azidür grubuna ait pikin yıldız polimerlere ait spektrumunda kaybolması alkin fonksiyonlu polimerlerin, azid fonksiyonlu POSS

merkezli Klık kimyası reaksiyonu ile başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.7. FTIR spektrumu a) SPLA10, b) SPLA20, c) SPLA30 ve d) SPLA50

POSS merkezli yıldız şekilli PLA-PCL polimerlerine (SPLA10, SPLA20, SPLA30 ve SPLA50) ait ^1H NMR spektrumları Şekil 4.8’de verilmiştir. ^1H NMR sonuçları incelendiğinde $\delta = 7,78$ ppm’de triazol halkasına (H_d) ait yeni bir pik gözlenmiştir. 0,87, 1,67 ve 4,44 ppm’de görülen sırasıyla H_a ($-\text{SiCH}_2$), H_b ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) ve H_c ($-\text{CH}_2$ -triazol) POSS üzerinde bulunan piklere aittir. Ayrıca spektrumda PCL tekrar birimlerinde metilen protonları H_f ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$), H_g ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$), H_h ($\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$) ve H_i ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})-$) sırasıyla 2,32, 1,67, 1,38 ve 4,05 ppm’de gözlemlendi. 3,65 ppm’de görülen H_j ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) piki PCL sonunda bulunan OH fonksiyonel grubuna bitişik protonlarına aittir. 5,03 ppm’de H_e (-triazol- CH_2 -O-) triazol halkasına bağlı protonlara aittir. 5,33 ve 1,55 ppm’de görülen pikler sırasıyla H_l ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCO}-$) ve H_k ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCO}-$) PLA ana zincir üzerindeki tekrarlanan protonlara aittir. 4,28 ve 1,55 ppm’de görülen H_n ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$), H_m ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$) pikleri ise PLA polimer zincirinin sonunda bulunan OH fonksiyonel grubuna bitişik protonlarına aittir.



Şekil 4.8. POSS merkezli yıldız şekilli a) SPLA10, b) SPLA20, c) SPLA30 ve d) SPLA50 polimerlerine ait ^1H NMR spektrumu

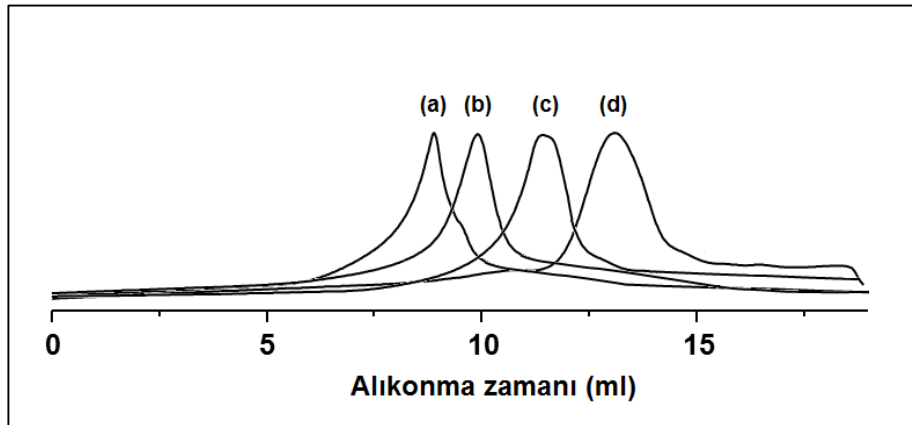
Sentezlenen bütün polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlendi. $(\text{PLA})_4\text{-POSS-(PCL)}_4$ heterokollu yıldız polimerinin oluşumunu açıklamak için örnek olarak Şekil 4.9’da verildi. Ayrıca sentezlenen tüm polimerlerin GPC kromatogramları da incelenerek Tablo 4.1’de özetlendi. Elde edilen kromatogramlar incelendiğinde sentezlenen polimerlerin

simetrik ve unimodal akış pikleri verdikleri görülmektedir. Genel itibariyle polimerlerin $M_{n,GPC}$ değerlerinin $M_{n,NMR}$ değerlerine yakın olduğu görüldü. SPLA10 ve SPLA20 polimerlerinde görülen $M_{n,GPC}$ ve $M_{n,NMR}$ değerlerindeki sapmalar polimerler arasındaki morfoloji farklılıklarına ve daha küçük hidrodinamik hacme sahip olmalarına bağlandı [68].

Tablo 4.1. POSS merkezli yıldız PCL-PLA polimerlerin karakterizasyon verileri

Polimerler	$[M]/[I]^a$	$M_{n,theo}^b$ (g/mol)	$M_{n,NMR}^c$ (g/mol)	$M_{n,GPC}^d$ (g/mol)	M_w/M_n^d	f_{teo}^e	f_{NMR}^f
LPLA10	10	1500	1580	1600	1,28	-	-
LPCL10	10	1100	1600	900	1,19	-	-
SPLA10	-	11870	13740	14750	1,42	2,19	2,25
LPLA20	20	2940	2940	2000	1,36	-	-
LPCL20	20	2100	2600	2100	1,23	-	-
SPLA20	-	22200	21300	24300	1,46	2,06	2,13
LPLA30	30	4380	4630	3500	1,33	-	-
LPCL30	30	3350	3700	3100	1,34	-	-
SPLA30	-	32530	32640	33900	1,46	1,88	1,87
LPLA50	50	7260	7720	6930	1,30	-	-
LPCL50	50	5600	6150	5350	1,28	-	-
SPLA50	-	53190	53230	51700	1,43	1,83	1,55

^aM = monomer, I = başlatıcı; ^b $M_{n,theo} = m_{monomer} \times [M]_0/[I]_0 \times \text{dönüşüm}$; ^c $M_{n,NMR}$, farklı protonların sinyallerinin integral oranını karşılaştırarak ¹H NMR analizi ile belirlendi; ^d M_n , GPC ve M_w/M_n polistiren standartlarıyla GPC analizi ile belirlenmiştir; ^e $f_{teorik} = \text{teorik PCL kol sayısı} \times \text{tekrarlanan HI birim sayısı} \times 2HI \text{ deki proton sayısı} / \text{teorik PLA kol sayısı} \times \text{tekrarlanan HI birim sayısı} \times 1HI \text{ deki proton sayısı}$; ^f $f_{deneysel} = \frac{1H(Hi)}{1H(HI)}$



Şekil 4.9. SPLA'lara ait GPC kromatogramları a) SPLA50, b) SPLA30, c) SPLA20 ve d) SPLA10

4.2. PLA/SPLA Karışımlarının Sonuçları

Sentezlenen SPLA polimerleri ekstrüderde 95/5 ve 90/10 oranında ticari PLA ile harmanlanarak elde edilen karışımların (PLA/SPLA) termal, morfolojik ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

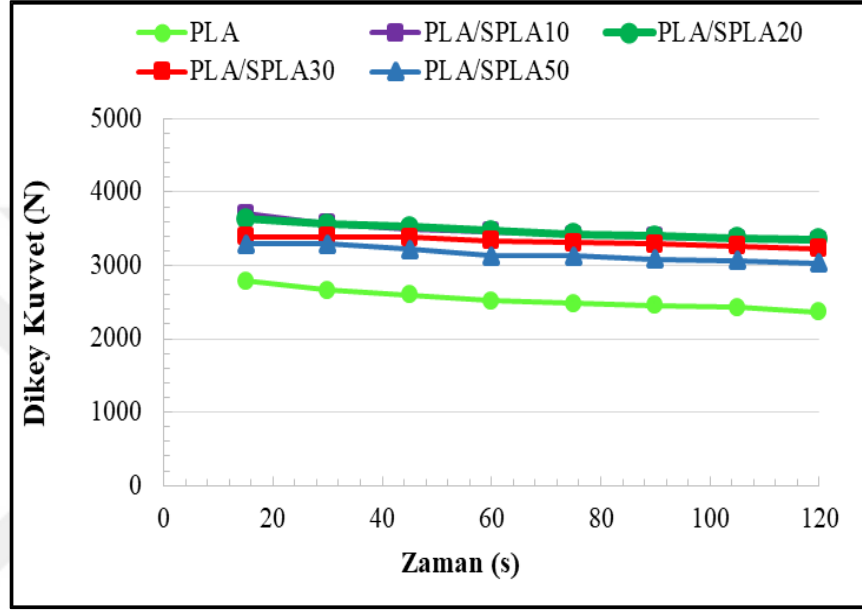
4.2.1. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait sonuçlar

4.2.1.1. Dikey kuvvet ölçümleri

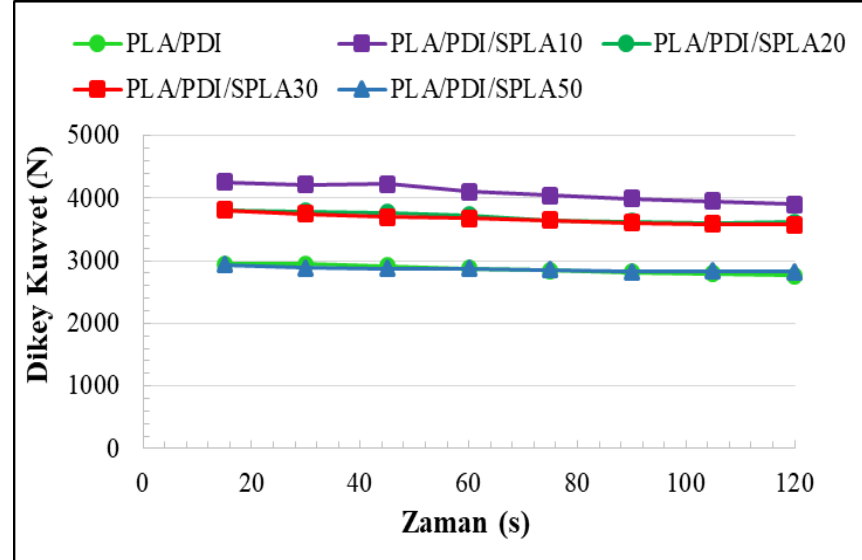
Sentezlenen polimerlerin 95/5 oranında saf PLA ve hesaplanan miktarlarda PDI ilavesiyle ekstrüder cihazında karışımları hazırlanmıştır. Ekstrüzyon işlemi sırasında vida hızı ve kovan sıcaklığı sabitlenerek ölçülen dikey kuvvet (N) değerleri karışımların eriyik viskozitesini karşılaştırmak için kullanılmaktadır [12, 24, 65]. Saf PLA ile 95/5 oranında hazırlanmış PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA polimer karışımlarının harmanlanması sırasında zamana karşı kaydedilen dikey kuvvet (N) değerlerindeki değişim Şekil 4.10'da verilmiştir. Buna göre saf PLA'nın eriyik viskozitesi en düşük değerdedir. SPLA'lar ile harmanlandıktan sonra eriyik viskozite değerlerinde artış gözlenmiştir. PLA'nın SPLA10 ve SPLA20 ile harmanlanmasındaki eriyik viskoziteleri en yüksek değerdedir. Yıldız polimerdeki kol uzunluğu arttıkça eriyik viskozitesi değerlerinin azaldığı görülmektedir. Tüm karışımlarda, karıştırma zamanının artması ile viskozitede bir azalma eğilimi gözlenmektedir. Bu davranış eriyik harmanlama sırasında moleküllerin oryantasyonuna bağlı olarak stresin azalması ile ilişkilendirilebilir [69].

Yıldız polimerlere uyumlaştırıcı olarak PDI ilave edildiğinde elde edilen dikey kuvvet (N) değerleri Şekil 4.10b'de gösterilmiştir. PDI ilavesinden sonra eriyik viskozite değerlerinin arttığı görülmektedir. PDI ilavesi ile eriyik viskozitede elde edilen bu artış, PDI'nın zincir uzatıcı olarak moleküler ağırlık artışına bağlanabilir. Benzer etki Doğan ve arkadaşlarının yaptığı PLA/TPU (termoplastik poliüretan) karışımlarına PDI ilave edildiğinde de gözlenmiştir [58]. Kol uzunluğu arttıkça PDI uyumlaştırıcının etkisiyle eriyik viskozitelerinde azalmalar görüldü. Eriyik viskozitesindeki maksimum azalma SPLA50 polimerlerinin eklenmesiyle görülmüştür. Bunun sebebinin zincir uzunluklarının artmasıyla moleküller arasındaki zincirlerin birbirlerine dolaşmış halde

bulunmasından dolayı PDI'nın polimer zincir uçlarına bağlanamamasındandır. Diizosiyanatlar, dianhidritler, oksazolinler ve karboksilik asit gibi zincir uzatıcılar genellikle kimyasal modifikasyon işlemleri için kullanılırlar [70]. Bizim çalışmamızda PDI uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Genel olarak ifade etmek gerekirse, PDI'nın polimerlerin viskozite değerlerini artırdığını ve iyi bir uyumlaştırıcı ajanı olarak etki ettiği görülmüştür.



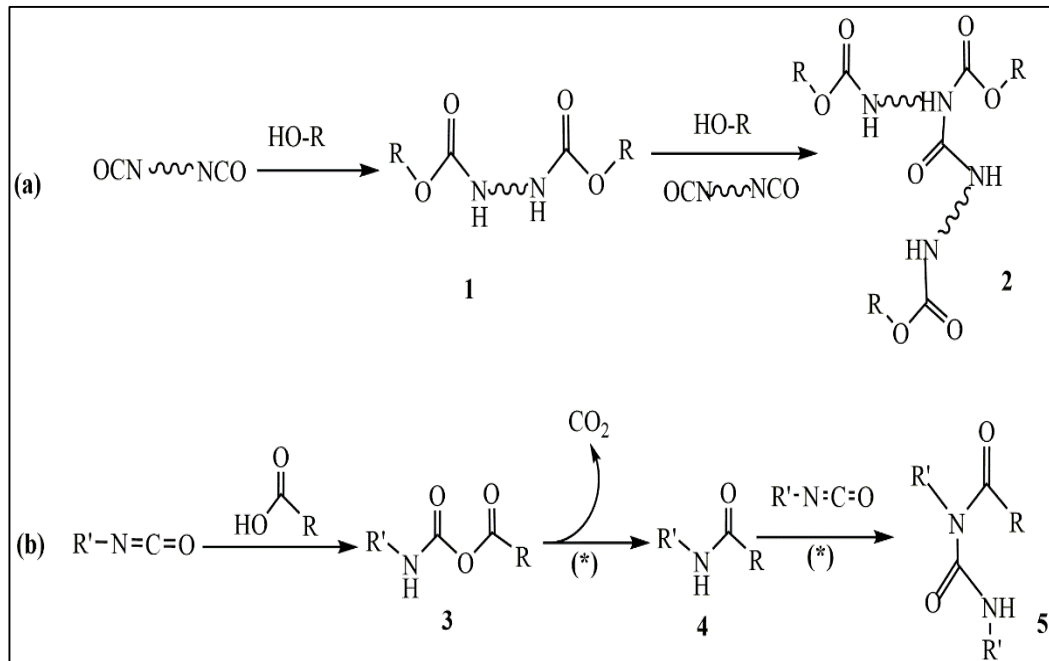
a)



b)

Şekil 4.10. 95/5 oranında hazırlanan PLA ve a) PLA/SPLA b) PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait zamana bağlı dikey kuvvet (N) değişimleri

PDI, aromatik bir yapıya sahip olan iki fonksiyonlu bir diizosiyanattır ve poliesterlerin uç kısımları ile yani asit ve hidroksil grupları ile reaksiyona girerek polimer yapısına bağlanır. PDI ve PLA'nın zincir uzatma reaksiyon mekanizması Şekil 4.11'de verilmiştir [58, 59, 71]. PDI bir aromatik diizosiyanat olduğu için hidroksil gruplarıyla alifatik gruplara göre daha kolay reaksiyona girer ve daha reaktiftir [72]. Bu sayede PDI Şekil 4.11 (a,1)'de verildiği gibi hem daha hızlı reaksiyon hem de daha kararlı yapı formunda hidroksil uç grupları ile reaksiyona girer. Bu zincir uzatma reaksiyonları sonucunda PLA-ko-SPLA blok kopolimerleri meydana gelir [58, 73]. Karboksil uç grupları ile meydana gelen ikinci reaksiyon çapraz dallı veya kararsız yapılar (allofanat ve biüretler) oluşturduğundan daha az tercih edilir (Şekil 4.11 (a,2)) [58, 59, 74]. PLA'nın karboksil uç gruplarıyla verdiği reaksiyon (Şekil 4.11 (b,3)) karbondioksit kaybıyla amidlere ayrılan kararsız, dallı ve ya çapraz bağlı yapılar oluşur [58, 59]. PLA'nın çapraz bağlı yahut dallanma yerine zincir yapılı olmayı tercih ettiği bilinmektedir [75]. Literatürde çok fonksiyonlu zincir uzatıcıların lineer yapıya yöneldiği belirtilmiştir. Bizim çalışmamızda da PDI zincir uzatıcı olarak doğrusal yapıya sebep olur. Yani PDI ilavesi ile olan karışımların eriyik viskozitelerindeki iyileşme, PDI'nın zincir uzatıcı özelliğinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.11. PLA ve PDI'nın zincir uzatma reaksiyon mekanizması a) -OH uç grupları ile b) -COOH uç grupları ile

4.2.1.2. Mekanik özellikler

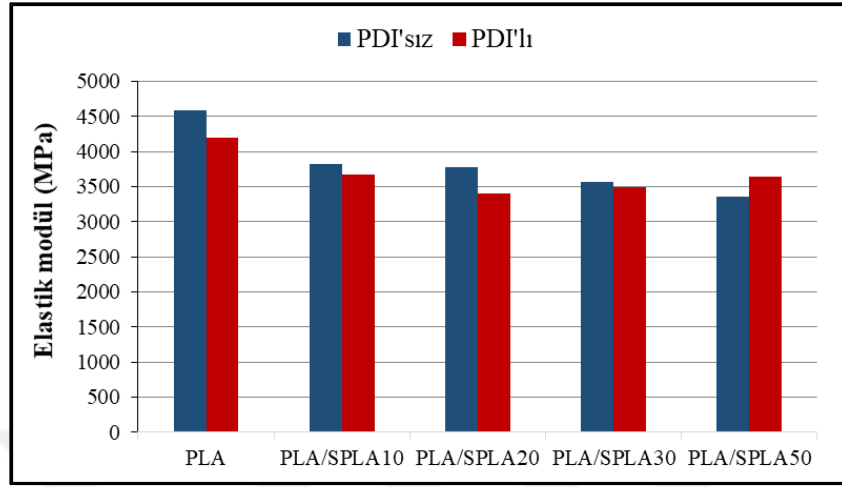
95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait elastik modülü (MPa), kopmadaki % uzama ve kopma dayanımı (MPa) değerleri Tablo 4.2’de gösterilmektedir.

Tablo 4.2. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarının mekanik özellikleri

Karışımlar	Elastik Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Akma Dayanımı (MPa)
PLA	4581	3,99	50,7
PLA/SPLA10	3818	10,1	72,7
PLA/SPLA20	3785	11,2	71,8
PLA/SPLA30	3561	11,3	71,4
PLA/SPLA50	3352	12,5	67,3
PLA/PDI	4197	2,81	51,7
PLA/PDI/SPLA10	3676	10,2	67,9
PLA/PDI/SPLA20	3404	20,0	67,4
PLA/PDI/SPLA30	3491	10,5	67,5
PLA/PDI/SPLA50	3472	11,0	65,7

PLA kopmada düşük deformasyona uğrayan, kırılğan ve pek (stiffness) bir polimerdir. Oldukça kırılğan yapıda bir malzeme olduğu için genelde plastikleştiriciler eklenerek kullanılır. Plastikleştiriciler bir plastiğin işlenebilirliğini, esnekliğini ve gerilebilirliğini iyileştirmek için eklenen malzemelerdir ve genellikle de PLA’nın kırılğan özelliğini iyileştirmek için kullanılırlar. Bu çalışmada SPLA yıldız polimerleri plastikleştirici gibi davranarak PLA’nın mekanik özelliklerinde iyileşmeler sağlamaktadır. Literatürde PLA’nın sert ve kırılğan bir davranış sergilediği, PCL’nin ise sünek bir davranış gösterdiği, PLA/PCL karışımlarının da orta hassasiyette ve süneklikte olduğu belirtilmiştir [76, 77]. PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarının elastik modüllerini incelediğimizde (Şekil 4.12), saf PLA’nın en yüksek elastik modülü değerine sahip olduğu görülmektedir. PLA’nın SPLA ile olan karışımlarında bu değerde gözle görülür bir azalma mevcuttur. En düşük elastik modül değeri PLA/SPLA50 karışımında görüldü. SPLA ilavesi ile elde edilen karışımlarda daha tok yapı elde edilmiştir. Yıldız polimer zincir uzunluğunun artmasının önemli değişiklik yapmadığı görülmektedir. Saf PLA’nın PDI ile olan karışımının da elastik modül değerinde azalma görülmüştür. Yine bu karışıma ilave edilen SPLA polimerlerinin de

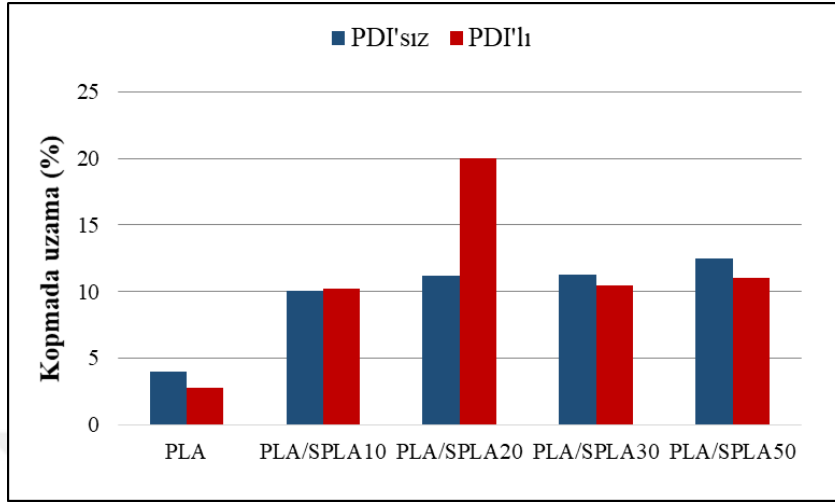
durumu değiştirmediği yani elastik modül değerini daha da dūřurdęđę gęrőlmőřtőř. En yőksık elastikiyet PLA/PDI/SPLA10 karışımında açıkça gęrőlmektedir.



şekil 4.12. 95/5 oranında hazırlanan PLA, PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait elastik modőlő (MPa) grafiği

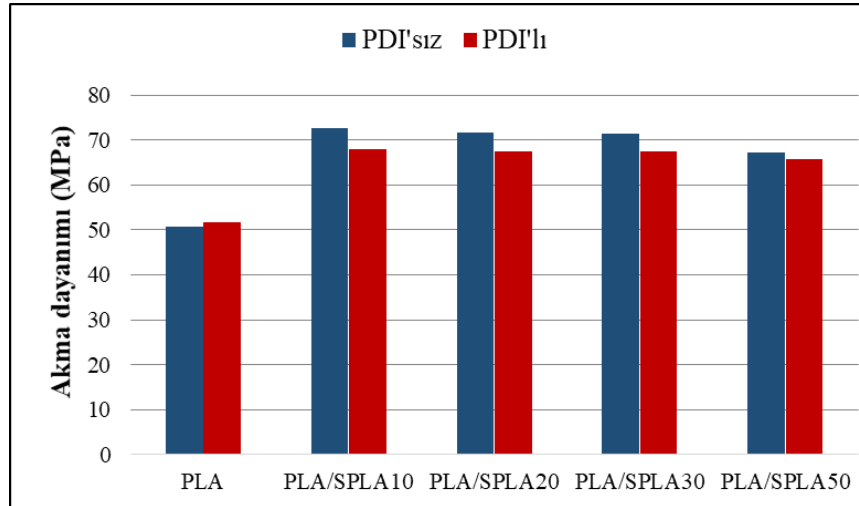
Mekanik özelliklerdeki en belirgin iyileşme kopmada uzama değerlerinde gęrőlmektedir. PLA bilindiği őzere sert ve kırılđan yapılı bir malzemedir ve saf PLA'nın kopma dayanımı değerinden anlaşılmaktadır. şekil 4.13'te saf PLA'nın kopmada uzama değerinin SPLA yıldız polimerleri ile olan karışımlarına oranla dőřőđk olduğu gęrőlmektedir. PLA'ya SPLA polimerlerinin ilavesi kopmada uzama değerlerini arttırmaktadır. Bunun artmasındaki sebep PCL'nin PLA'ya gęre daha sőnek yapıda olmasındandır. Yıldız polimerde zincir uzunluğunun artması önemli bir değişikliğe sebep olmamakla birlikte artan zincir uzunluklarına gęre bu değerin az oranda artttığı gęrőldő. PDI ilavesi ise özellikle zincir uzunluğu artttıka SPLA20'ye kadar artış gęsterse de SPLA30 ve SPLA50 için PDI ilave edilmemiş karışımlardaki ile aynı sonucu vermiştir. Burada PDI varlığında PLA ile SPLA20 polimerleri arasında maksimum etkileşim olduğu ve PDI'nın iki polimer arasındaki uyumlaştırıcı etkisinin maksimum olduğu gęrőlmektedir. Kol uzunluğunun artması ile serbest haldeki zincir sonlarının sayısı zincir dolaşmalarına bağlı olarak azalmaktadır. Zincir uzatıcının reaktif grupları daha az zincir sonu ile etkileşebileceğinden uyumlaştırıcı olarak etkinliğini gęsteremeyecek ya da daha az gęstermek durumunda kalacaktır. PLA matrisi içinde daha önce bahsedildiği őzere bir nevi uyumlaştırıcı olarak gęrev yapan PLA-ko-SPLA kopolimerlerinin oluşumu daha az olacaktır. Mekanik özellikler için SPLA20 polimeri molekőler kol uzunluğunun doyma seviyesidir ve bu zincir

uzunluğunda maksimum değer verirken sonraki kol uzunluklarında yıldız polimer ilavesi ile aynı değerde kopmada uzama vermektedir.



Şekil 4.13. 95/5 oranında hazırlanan PLA, PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait kopmada uzama (%) grafiği

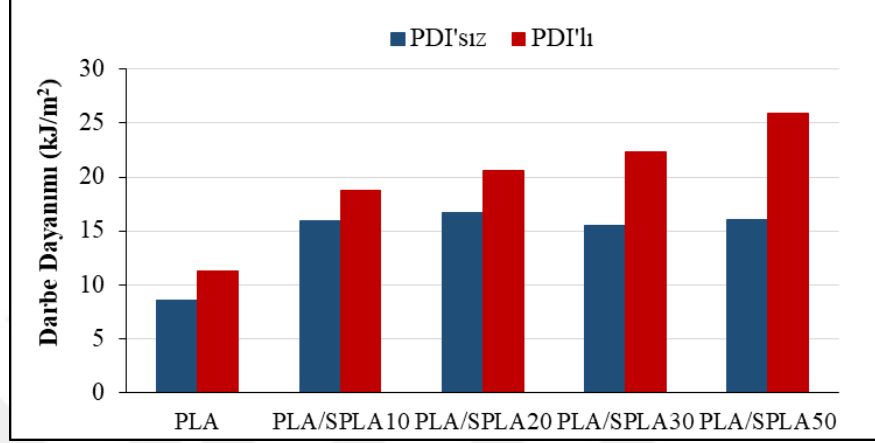
Şekil 4.14'de PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarının akma dayanımı grafiği görülmektedir. Saf PLA'nın akma dayanımı SPLA polimerlerinin eklenmesiyle artış göstermiştir. PLA'ya PDI'nın ilave edilmesiyle bir miktar azalma görülmüştür.



Şekil 4.14. 95/5 oranında hazırlanan PLA, PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait akma dayanımı (MPa) grafiği

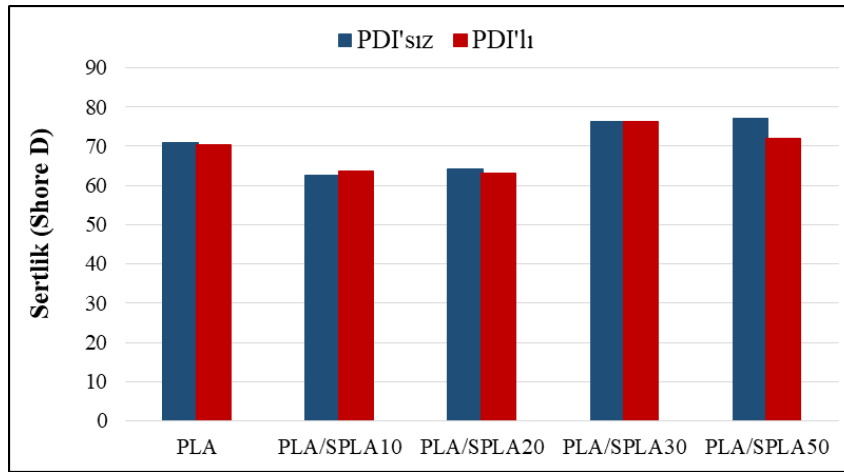
Şekil 4.15'te görülen PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait darbe dayanımı sonuçlarına göre, saf PLA'nın darbe dayanımının en düşük değerde olduğu görülmüştür. SPLA ile olan karışımlarında darbe dayanımı değerlerinin artış gösterdiği görülmektedir. PDI eklenmesiyle darbe dayanımları belirgin bir şekilde

artış göstermiştir. Zincir uzunlukları arttıkça polimerin tokluğu ve dayanımı artmış ve PLA/PDI/SPLA50 karışımında maksimum seviyeye ulaşmıştır. Genel olarak PDI, PLA ve PCL'nin uyumluluğunu artırmış, PLA'nın kırılgenliğini azaltmış daha tok bir yapı haline getirmiştir.



Şekil 4.15. 95/5 oranında hazırlanan PLA, PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait darbe dayanımı (kJ/m²) grafiği

PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarının Shore D sertlik ölçüm değeri ortalamları alınarak rapor edilmiştir ve Şekil 4.16 ile verilmiştir. SPLA yıldız polimerlerinin ilavesi sertliği bir miktar düşürse de SPLA30 ve SPLA50 polimerlerinde PLA ile çok yakın sertlik değeri görülmektedir. Zincir uzunluğu değişiminin sertlik değeri nderini değıştirmediği görülmüştür. PDI ilavesinin de sertlik değeri üzerinde önemli bir etkisi gözlenmemiştir.



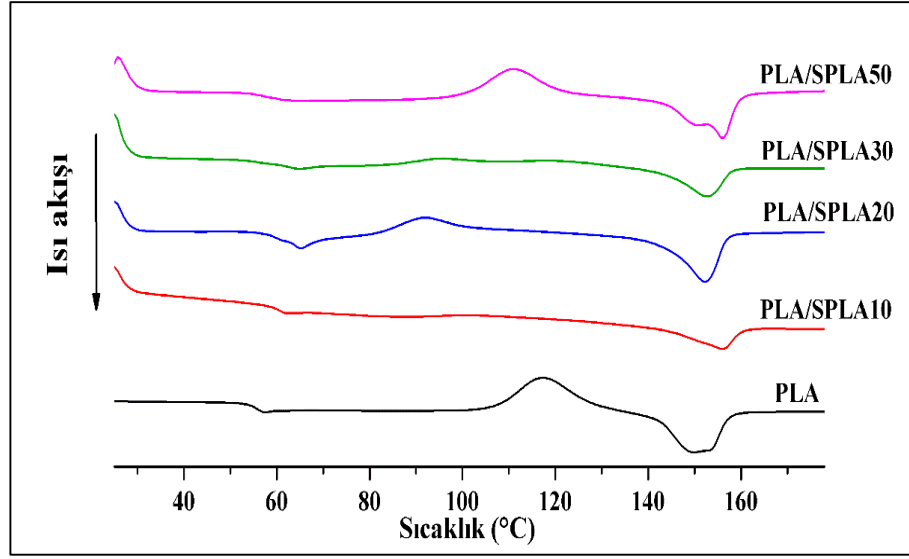
Şekil 4.16. 95/5 oranında hazırlanan PLA, PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait sertlik grafiği

4.2.1.3. Termal analiz sonuçları (DSC-TGA)

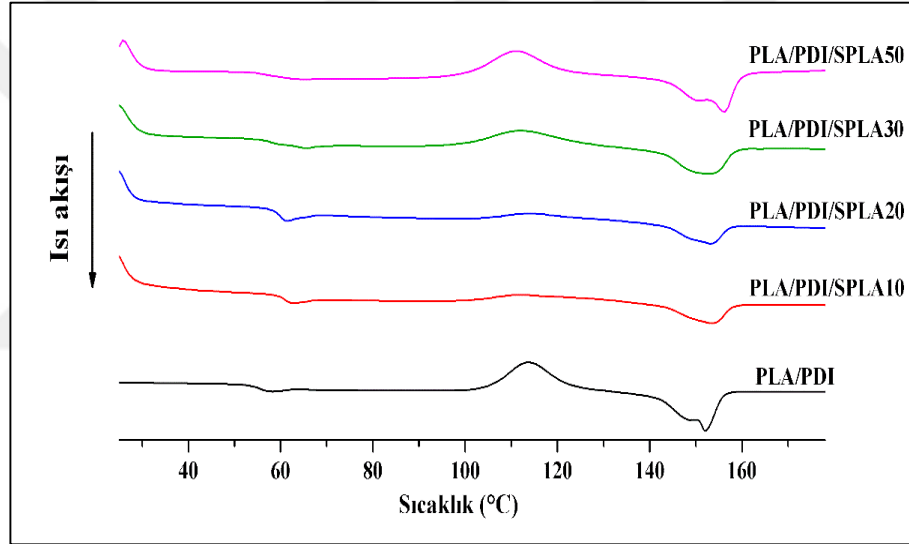
95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarının diferansiyel taramalı kalorimetreden (DSC) alınan erime sıcaklığı (T_m), soğuk kristallenme sıcaklığı (T_c) ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Tablo 4.3 ve Şekil 4.17’de verilmektedir. Saf PLA, 149,8 °C civarında bir erime sıcaklığı, 55 °C civarında bir T_g ve 117,4 °C’lik bir T_c ile karakterize edilir [78]. Tablo 4.3’ten de görüldüğü üzere PLA’nın T_g değeri SPLA karışımlarının etkisiyle artış gösterdi. PDI’nın ilave edilmesi saf PLA ve PLA/SPLA karışımlarının T_g ’sini etkilememiştir. Soğuk kristallenme davranışı SPLA10, SPLA20 ve SPLA30’da bir miktar azalmıştır fakat PDI ilavesiyle tekrar artış gerçekleşmiştir. SPLA polimerlerinin zincir uzunluklarının artmasıyla erime sıcaklıklarında artma görülmektedir.

Tablo 4.3. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarının DSC sonuçları

Karışımlar	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PLA	55,4	117,4	149,8	28,7	28,5	0,2
PLA/SPLA10	60,3	106,1	155,5	21,5	28,5	7,9
PLA/SPLA20	58,8	98,1	153,8	19,7	26,5	7,7
PLA/SPLA30	58,6	95,8	152,2	19,7	26,4	7,6
PLA/SPLA50	58,6	95,6	154,7	19,4	26,1	7,6
PLA/PDI	54,8	113,7	152,1	31,8	33,5	1,6
PLA/PDI/SPLA10	60,0	112,5	153,1	21,0	26,4	6,2
PLA/PDI/SPLA20	59,5	112,4	153,1	20,4	25,4	5,7
PLA/PDI/SPLA30	60,2	112,0	152,6	20,1	24,4	4,9
PLA/PDI/SPLA50	59,5	111,0	152,7	19,9	24,2	4,9



a)



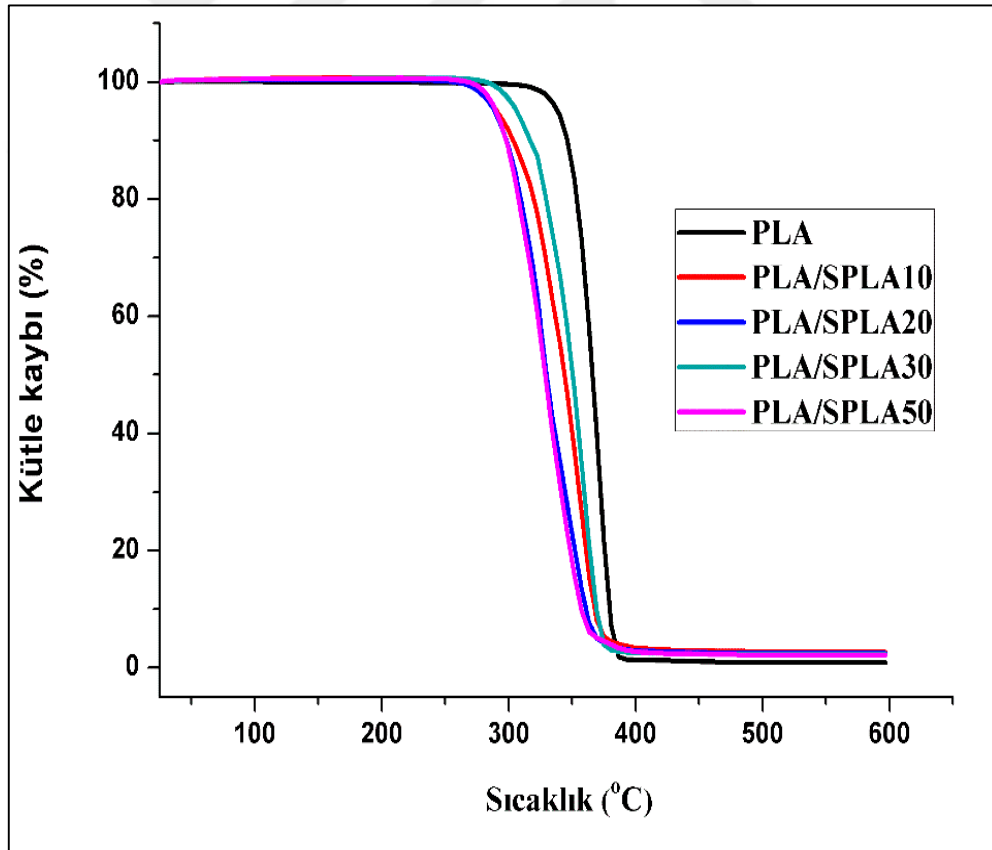
b)

Şekil 4.17. 95/5 oranında hazırlanan a) PLA/SPLA ve b) PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait DSC eğrileri

95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait TGA termogramları Tablo 4.4 ve Şekil 4.18’de verilmiştir. PLA’nın SPLA ile olan karışımlarında bozunma sıcaklıkları zincir uzunlukları arttıkça azalma göstermiştir. Bu durum camsı geçiş sıcaklığı ve erime sıcaklığı düşük PCL kollarının etkisinden kaynaklanmaktadır. Zincir uzunluğunun çok büyük bir etkisi olmamakla birlikte genelleme yapılacak olursa PLA’ya göre çok az bir düşüş elde edildiği görülmektedir. Aynı şekilde bozulma bitiş sıcaklıklarında da saf PLA’ya oranla düşüşler gözlenmektedir. Bozunma sonrasında elde edilen kül miktarları ise yıldız polimerin ilavesiyle saf PLA’ya göre daha fazladır.

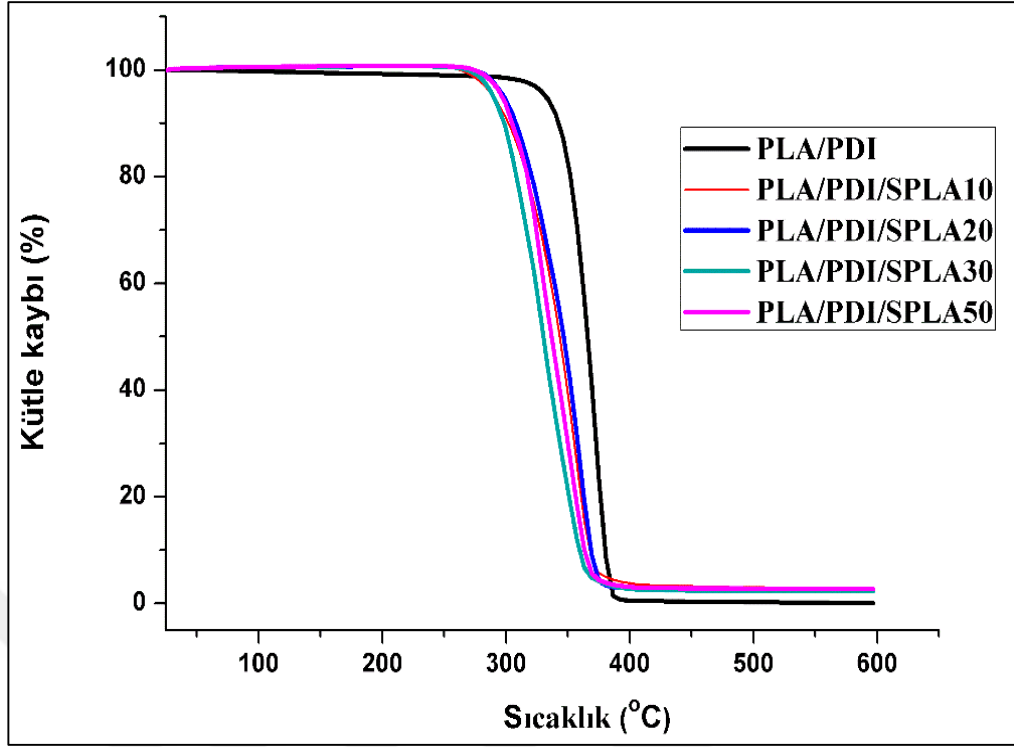
Tablo 4.4. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarının TGA sonuçları

Karışımlar	T _{başlangıç} (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	T _{bitiş} (°C)	Kül miktarı (%)
PLA	350,8	350,8	345,8	366,0	379,7	381,1	0,9
PLA/SPLA10	318,2	290,4	302,0	342,0	367,8	369,5	2,4
PLA/SPLA20	306,8	287,0	299,3	326,5	360,3	349,9	2,4
PLA/SPLA30	329,5	290,5	298,8	328,0	359,1	371,2	2,3
PLA/SPLA50	299,6	291,3	298,5	328,3	357,5	329,3	2,1
PLA/PDI	350,1	348,6	342,3	365,9	386,0	382,5	0,1
PLA/PDI/SPLA10	316,8	286,3	301,0	342,5	367,0	369,6	2,4
PLA/PDI/SPLA20	323,3	287,2	298,3	332,5	363,1	371,3	2,4
PLA/PDI/SPLA30	299,4	289,5	299,8	330,0	361,2	358,7	2,2
PLA/PDI/SPLA50	307,5	291,3	302,2	327,9	358,5	361,0	2,0



a)

Şekil 4.18. 95/5 oranında hazırlanan a) PLA/SPLA ve b) PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait TGA eğrileri



b)

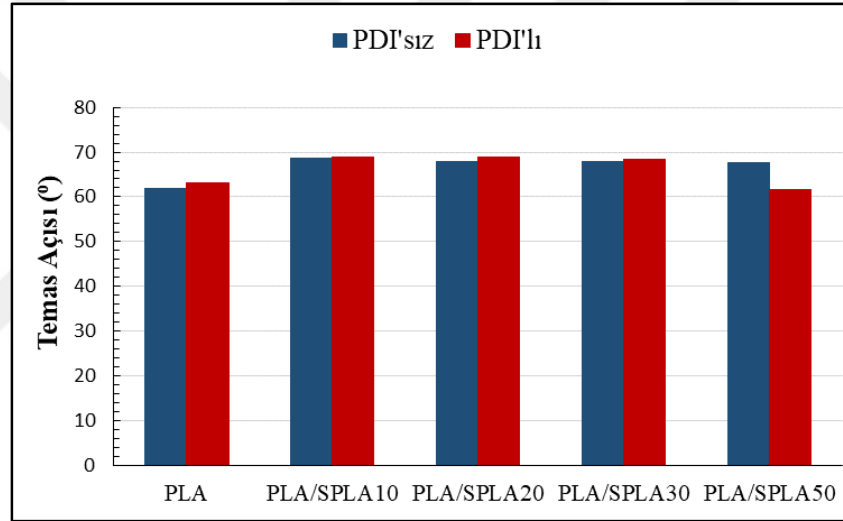
Şekil 4.18. (Devam) 95/5 oranında hazırlanan a) PLA/SPLA ve b) PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait TGA eğrileri

4.2.1.4. Temas açısı ölçümleri

95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait yüzeylerin temas açıları Attension Theta Lite Optical Tensiometer temas açısı ölçüm cihazı ile tespit edilmiş ve sonuçları Tablo 4.5’de ve Şekil 4.19’da özetlenmiştir. Temas açısı 90° ’den küçük yüzeyler hidrofilik, 90° ’den büyük temas açısına sahip yüzeyler hidrofobik yüzeyler olarak bilinmektedir. Saf PLA düşük hidrofilikliğe sahip çok sayıda ester bağına sahip olup yaklaşık 62° temas açısı ile hidrofilik karakterde bir polimerdir [61, 79, 80]. PCL ise 96° civarı bir temas açısı ile hidrofobik bir yapıya sahiptir [81]. SPLA ile karışımlarında temas açısı bir miktar artmış fakat yine de hidrofilik yapısı devam etmiştir. PLA’nın PDI ile olan karışımında da yakın temas açısı değerleri görülmüştür. En yüksek temas açısı değeri PLA/PDI/SPLA10’da görülmüştür.

Tablo 4.5. PLA, PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarının temas açısı (°) ölçüm sonuçları

Karışımlar	Temas açısı (°)
PLA	61,8
PLA/SPLA10	68,7
PLA/SPLA20	68,0
PLA/SPLA30	67,9
PLA/SPLA50	67,7
PLA/PDI	63,0
PLA/PDI/SPLA10	69,0
PLA/PDI/SPLA20	68,9
PLA/PDI/SPLA30	68,5
PLA/PDI/SPLA50	61,6

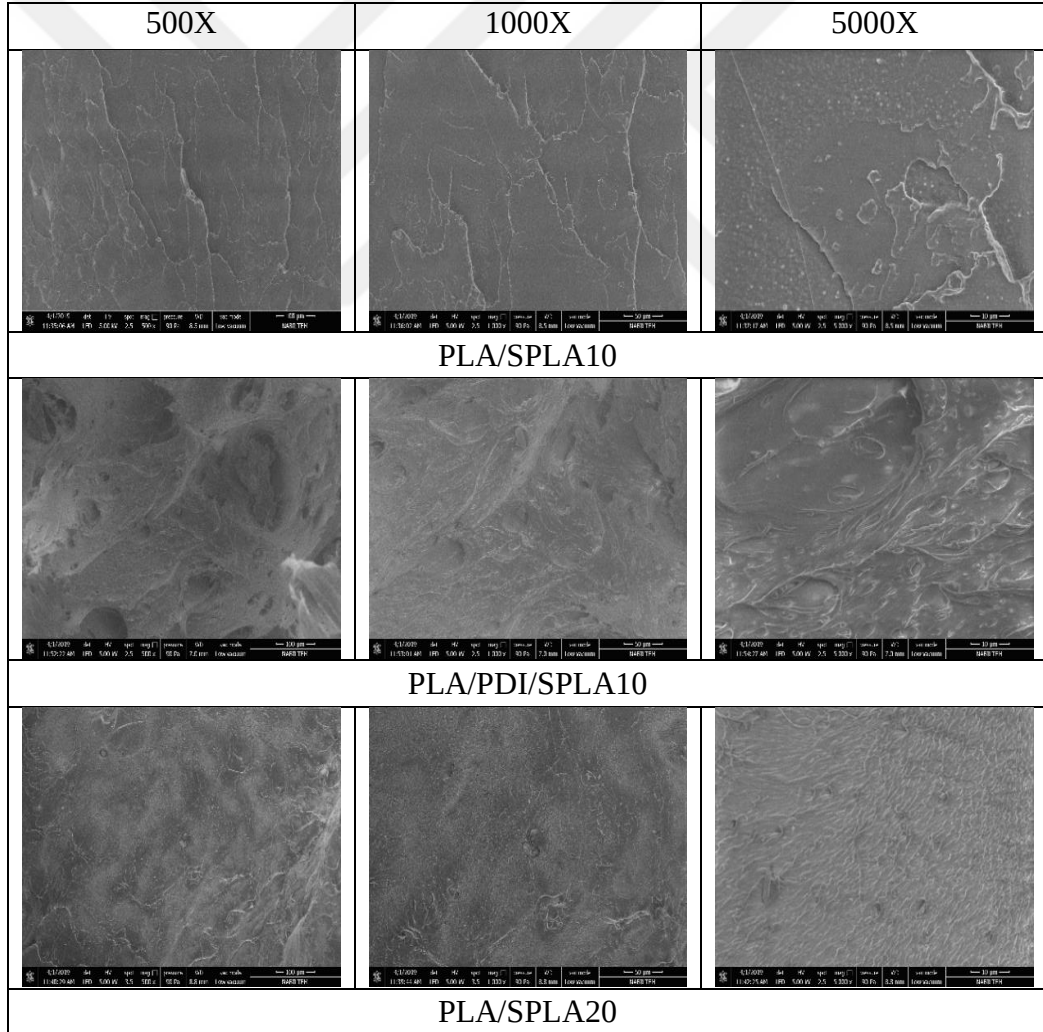


Şekil 4.19. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA, PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait temas açısı (°) grafiği

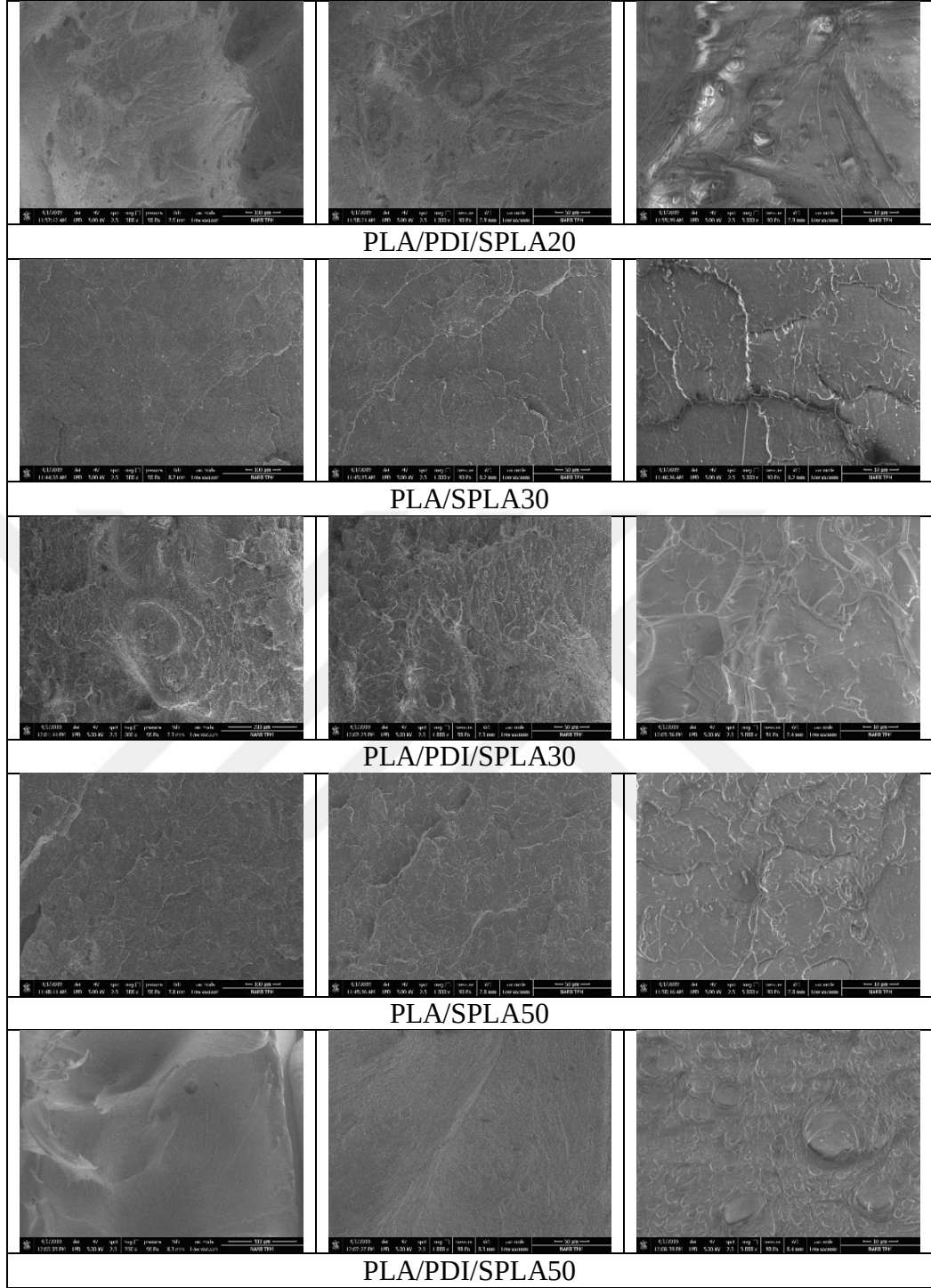
4.2.1.5. SEM analizi

Çok fazlı polimer kompozitlerin mekanik özellikleri büyük ölçüde faz morfolojilerine bağlı olduğundan ve faz morfolojisi kompozitlerin performansını etkilediğinden, ikili karışımların faz yapılarını tanımlamak için SEM kullanılmaktadır [82, 83]. İyi bir arayüzey yapışması ve azaltılmış yüzey gerilimi olduğunda genellikle iyi ve homojen dağılmış partiküller elde edilir. İki polimer fazı arasındaki uyumluluk sadece arayüzey yapışmasını değil aynı zamanda dağılmış fazların boyut ve dispersiyonunu da etkilemektedir. Böylelikle karışımların dayanımları ve tokluğu da doğrudan etkilenir. Matriks ve dağılmış faz arasındaki adhezyon arttırıldığında bunun sonucu olarak darbe

düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip ikinci bir polimerik yapı ilave edildiğinde bu düşük T_g 'li kısımlar üzerine gelen darbe enerjisini (çatlağı) sönümleyerek ya durdururlar (pinning effect) ya da enerjisini azaltarak (shear yielding vb. lokal plastik deformasyonlar ile ısıya dönüştürerek) yönünü değiştirirler. Neticede çatlak yolu uzayacağından örneği kırmak için daha fazla enerjiye gerek duyulacaktır. Böylelikle örneğin tokluğu (veya darbe dayanımı da) gelişebilir. Saf PLA'ya PDI varlığında SPLA yıldız polimerleri ilave edildiğinde PLA/SPLA yapılarına benzer biçimde zincir uzunluğu arttıkça yüzeyin daha dolanbaçlı (tortuous) bir hal aldığı görülebilmektedir. Bu morfolojik değişim, gerek PDI varlığında SPLA-PLA uyumluluğunun artmasına gerekse de SPLA yapısındaki PCL zincirlerinin uzunluğu arttıkça sönümleme kabiliyetlerinin gelişmesine bağlanabilir.



Şekil 4.21. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri



Şekil 4.21. (Devam) 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

Tablo 4.6’da görülen EDX sonuçlarına göre saf PLA’da silisyum atomları görülmemiştir. POSS molekülünün yapısında Si atomu bulunmasından dolayı, POSS merkezli SPLA polimerlerinin PLA ile karıştırılması sonucunda PLA içerisinde Si atomları bulunmaktadır. Yıldız polimerin zincir uzunluğunun artması yapıda zincirler

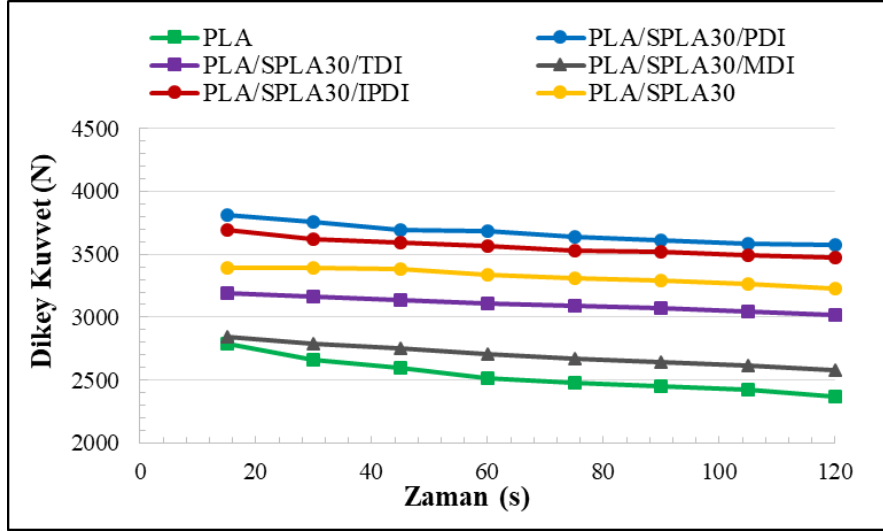
arası dolaşmalara sebep olup Si atomunun varlığını baskılayacağından miktarı azalmaktadır. Bununla birlikte PDI ilavesinin silisyum atomlarını azalttığı görülmüştür.

Tablo 4.6. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait yüzeylerin atomik bileşimi

Karışımlar	C	O	Si	Toplam
PLA	52,07	47,93	0,00	100
PLA/SPLA10	52,91	46,97	0,12	100
PLA/SPLA20	52,74	47,18	0,09	100
PLA/SPLA30	52,79	47,15	0,06	100
PLA/SPLA50	53,16	46,78	0,06	100
PLA/PDI/SPLA10	51,09	48,80	0,11	100
PLA/PDI/SPLA20	52,75	47,16	0,09	100
PLA/PDI/SPLA30	50,53	49,41	0,06	100
PLA/PDI/SPLA50	52,19	47,75	0,06	100

4.2.1.6. Farklı diizosiyanatlarla hazırlanan 95/5'lik karışımlara ait sonuçlar

95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30 karışımlarına farklı türdeki PDI, TDI, MDI ve IPDI diizosiyanatları ilave edilerek termal ve mekanik özelliklere etkisi incelendi. İlk olarak PLA/SPLA30 polimerlerine %1 oranında ilave edilen diizosiyanatlarla karışımlarının ekstrüzyonda eriyik viskoziteleri belirlendi. Saf PLA ile 95/5 oranında hazırlanmış PLA/SPLA30 ve PLA/SPLA30/PDI, PLA/SPLA30/TDI, PLA/SPLA30/IPDI ve PLA/SPLA30/MDI polimer karışımlarının harmanlanması sırasında zamana karşı kaydedilen dikey kuvvet (N) değerlerindeki değişim Şekil 4.22'de verilmiştir. Saf PLA'nın eriyik viskozitesinin en düşük değerde olduğu görüldü. PLA'nın SPLA30 ile olan karışımında eriyik viskozitenin artış gösterdiği görülmüştür. PLA/SPLA30 karışımına ilave edilen diizosiyanatların tümünün eriyik viskozitelerini literatüre uyumlu olarak artırdığı görülmüştür [71]. PLA/SPLA30 karışımına ilave edilen diizosiyanatlardan PDI'nın eriyik viskozitesini en fazla artırdığı görülmüştür.



Şekil 4.22. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait dikey kuvvet (N) değişimleri

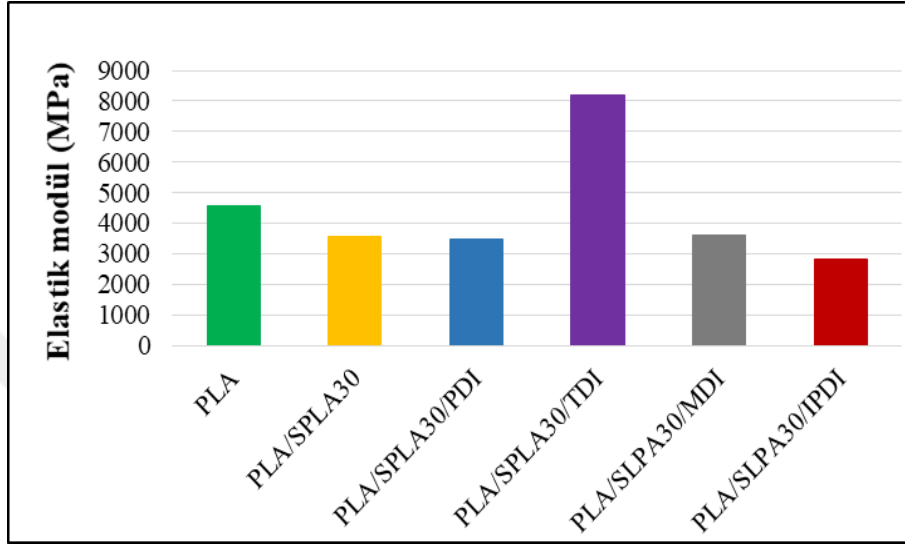
95/5 oranında sentezlenen PLA/SPLA30 polimerine farklı türdeki diizosiyanatlar %1 oranında ilave edilerek mekanik özelliklerine etkisi incelendi ve sonuçlar Tablo 4.7’de verildi.

Tablo 4.7. 95/5 oranında farklı türdeki diizosiyanatlarla hazırlanan karışımların mekanik özellikleri

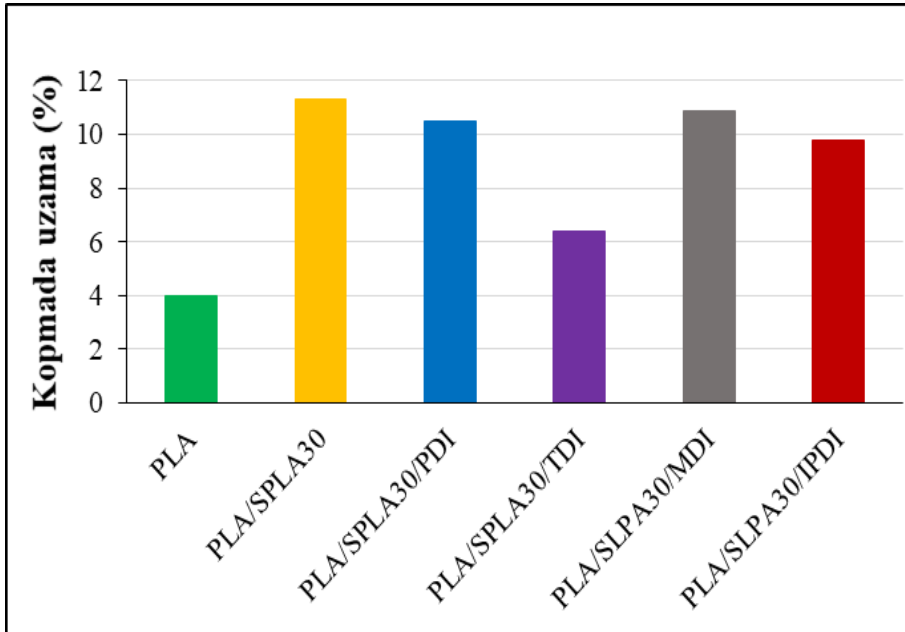
Karışımlar	Elastik Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Akma Dayanımı (MPa)
PLA	4581	3,99	50,7
PLA/SPLA30	3561	11,3	71,4
PLA/SPLA30/PDI	3491	10,5	67,5
PLA/SPLA30/TDI	8175	6,4	43,8
PLA/SPLA30/MDI	3592	10,9	56,2
PLA/SPLA30/IPDI	2823	9,8	56,5

Polimerlerde mekanik özellikleri geliştirmek ve zincir uzatmak için diizosiyanatlar kullanılmaktadır. Şekil 4.23’te PLA/SPLA30 karışımına ilave edilen TDI’nın elastik modülünde artış gösterdiği görülmüştür. Benzer etki Fan ve arkadaşlarının PLA/nano çinko oksit/ bakır klorofil asit (PLA/ZnO/CCA) antibakteriyel nanokompozitlere, TDI ilavesinin mekanik özelliklere yaptığı etkide gözlemlendi [86]. Aynı şekilde Zeng ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, PLA/PBS karışımlarına TDI ilave edilerek PLA’nın mekanik özelliklerini ve termal kararlılığını arttırdıkları gözlemlendi [11]. Bizim

çalışmamızda da, TDI'n PLA matrisine eklenmesiyle moleküler ağırlığın arttığı ve elastik modülünde belirgin bir artışa yol açtığı gözlenmiştir. Yani elastisite yükseldikçe atomlararası bağ kuvveti artar. Genel olarak bakıldığında MDI, IPDI ve PDI'n düşük elastik modül değeri gösterdiği görüldü. Bu diizosiyanatlar malzemeye süneklik kazandırmaktadır.

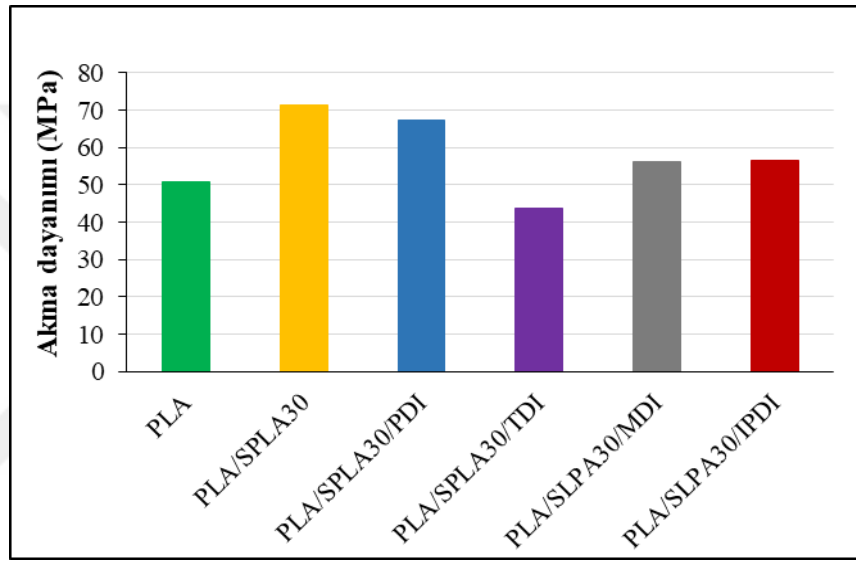


Şekil 4.23. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait elastik modül grafiği (MPa)



Şekil 4.24. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait kopmada uzama (%) grafiği

Mekanik özelliklerdeki en belirgin iyileşme kopmada uzama değerlerinde görülmektedir. Şekil 4.24'te saf PLA'nın kopmada uzama değerinin, SPLA yıldız polimeri ve SPLA ile diizosiyanatlı karışımlarına oranla düşük olduğu görülmektedir. PLA'ya SPLA30 polimerinin ilavesiyle kopmada uzama değerleri en yüksek değere ulaşmıştır. PLA/SPLA30 karışımlarına ilave edilen TDI, PDI, MDI ve IPDI'nın saf PLA'ya göre artış gösterdiği fakat PLA/SPLA30 karışımı kadar yüksek değere ulaşmadığı görülmektedir. MDI'nın PLA/SPLA30 karışımında diğer diizosiyanatlara göre maksimum kopmada uzama değeri verdiği görüldü.

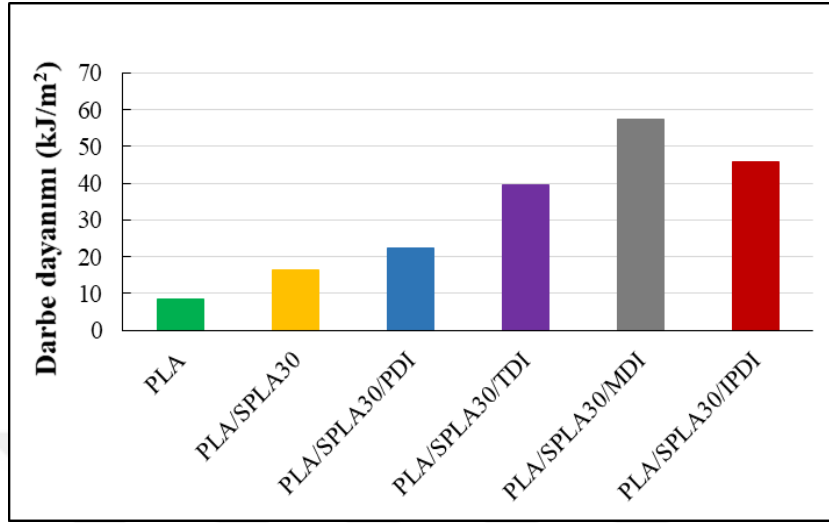


Şekil 4.25. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait akma dayanımı (MPa) grafiği

Şekil 4.25'te PLA/SPLA30 karışımlarına ilave edilen TDI, PDI, IPDI ve MDI'nın akma dayanımı grafiği görülmektedir. Saf PLA'nın akma dayanımı SPLA30 polimerinin eklenmesiyle artış göstermiştir. Daha sonra ilave edilen diizosiyanat karışımları incelendiğinde PDI eklenen karışımın akma dayanımını diğerlerine nispeten artırdığı görülmüştür. PLA/SPLA30/TDI karışımının en az çekme davranışı gösterdiği ve saf PLA'dan daha düşük değerlerde akma dayanımına sahip olduğu görülmektedir.

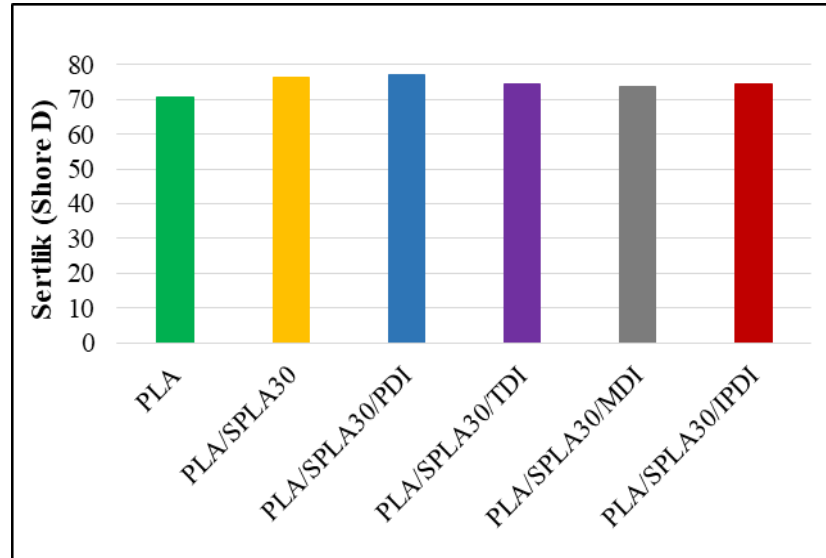
PLA/SPLA30 karışımlarına ilave edilen diizosiyanatların darbe dayanımına etkileri de Şekil 4.26'da verilmiştir. Saf PLA'nın kırılkan ve sert yapısı nedeniyle darbe direncinin en düşük değerde olduğu görülmektedir. PLA'ya SPLA30 yıldız polimer ilavesi ile darbe direnci bir miktar artsa da, karışımlara diizosiyanat ilave edildiğinde çok daha belirgin artışlar elde edilmiştir. PLA/SPLA30 karışımlarına eklenen

diizosiyanatların, PLA'nın kırılkan yapısını iyileştirdiği görülmektedir. En olumlu etki MDI ile olan PLA/SPLA30/MDI karışımında görülmüştür.



Şekil 4.26. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait darbe dayanımı (kJ/m²) grafiği

Farklı üç noktadan alınan Shore D sertlik ölçüm değerlerinin ortalaması Şekil 4.27'de verilmiştir. Saf PLA'ya göre bir miktar artış olsa da diizosiyanat ilavesinin sertlik değerlerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir.



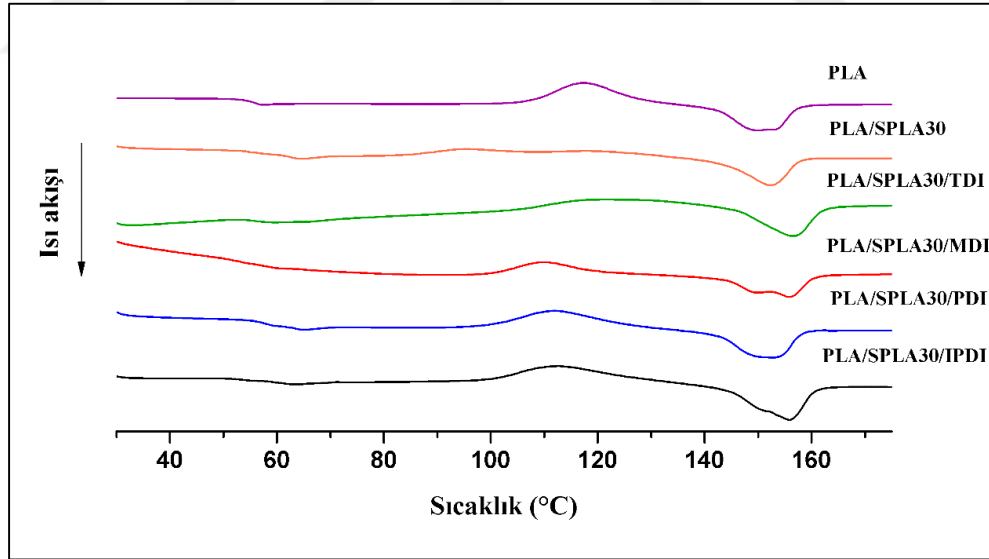
Şekil 4.27. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait sertlik grafiği

95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30, PLA/SPLA30/PDI, PLA/SPLA30/TDI, PLA/SPLA30/IPDI ve PLA/SPLA30/MDI karışımlarının diferansiyel taramalı

kalorimetreden (DSC) alınan erime sıcaklığı (T_m), soğuk kristallenme sıcaklığı (T_c) ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Tablo 4.8’de ve Şekil 4.28’de DSC diyagramında görülmektedir. Tablo 4.8’den de görüldüğü üzere saf PLA’nın T_g değeri ilave edilen diizosiyanatların etkisiyle artış gösterdi. Benzer etki erime sıcaklıklarında da görüldü. Saf PLA’nın erime sıcaklığı 149,8 °C’den TDI ilavesi ile 156,6 °C’ye artmıştır.

Tablo 4.8. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait DSC sonuçları

Karışımlar	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PLA	55,4	117,4	149,8	28,7	28,5	0,2
PLA/SPLA30	61,2	95,8	152,2	30,4	26,5	4,3
PLA/SPLA30/TDI	58,4	120,6	156,6	12,1	19,2	7,6
PLA/SPLA30/MDI	58,1	109,6	155,9	13,8	25,2	12,3
PLA/SPLA30/PDI	59,8	112,0	152,6	35,1	27,0	8,7
PLA/SPLA30/IPDI	59,3	112,5	155,9	18,4	24,8	6,9



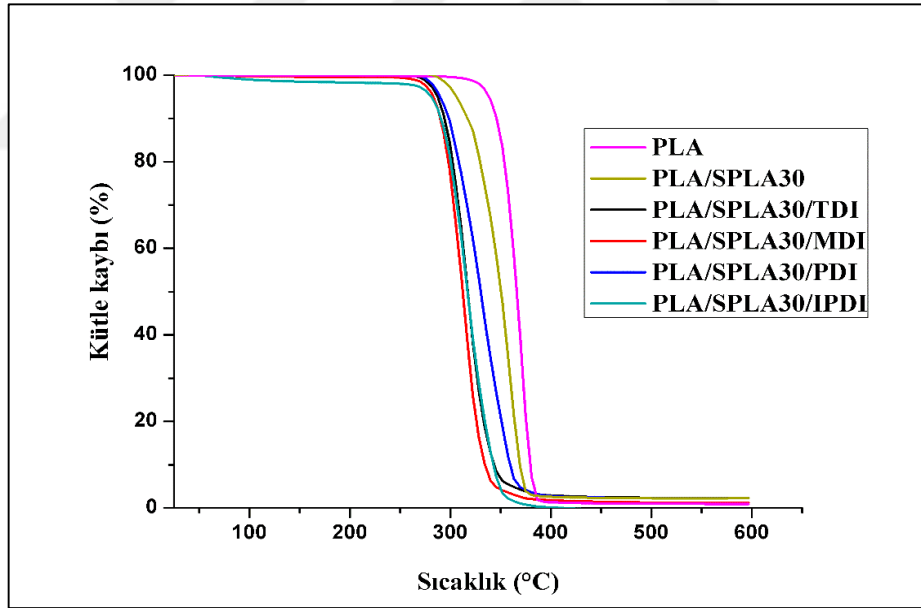
Şekil 4.28. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait DSC eğrileri

95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30, PLA/SPLA30/TDI, PLA/SPLA30/PDI, PLA/SPLA30/MDI ve PLA/SPLA30/IPDI karışımlarına ait TGA termogramları Tablo 4.9 ve Şekil 4.29’da verilmiştir. PLA’nın SPLA30 ve diğer diizosiyanatlarla olan karışımlarında bozunma sıcaklıkları azalma göstermiştir. Aynı şekilde bozulma

bitiş sıcaklıklarında da saf PLA'ya oranla düşüşler gözlenmektedir. Bozulma sonrası elde edilen kül miktarları ise ilave edilen diizosiyanatların etkisiyle PLA/SPLA30'a göre daha az miktarlardadır.

Tablo 4.9. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait TGA sonuçları

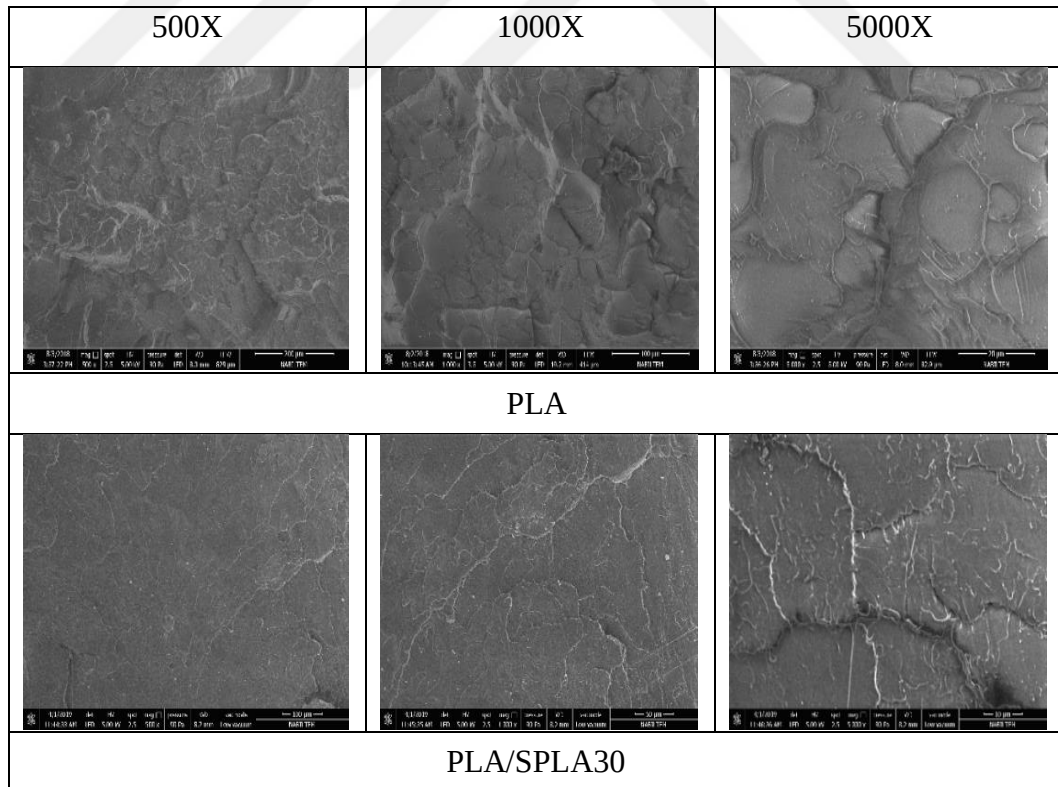
Karışımlar	T _{başlangıç} (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	T _{bitiş} (°C)	Kül miktarı (%)
PLA	351,0	338,4	345,8	366,0	379,7	381,1	0,9
PLA/SPLA30	329,5	306	316,7	349,8	369,2	371,2	2,8
PLA/SPLA30/TDI	288,1	284,5	293,3	315,0	342,9	357,6	2,4
PLA/SPLA30/MDI	283,7	281,7	290,4	312,3	334,2	342,6	1,2
PLA/SPLA30/PDI	299,4	289,5	299,8	330	361,2	358,7	2,2
PLA/SPLA30/IPDI	284,6	280,9	290,4	316,0	342,9	355,3	0,1



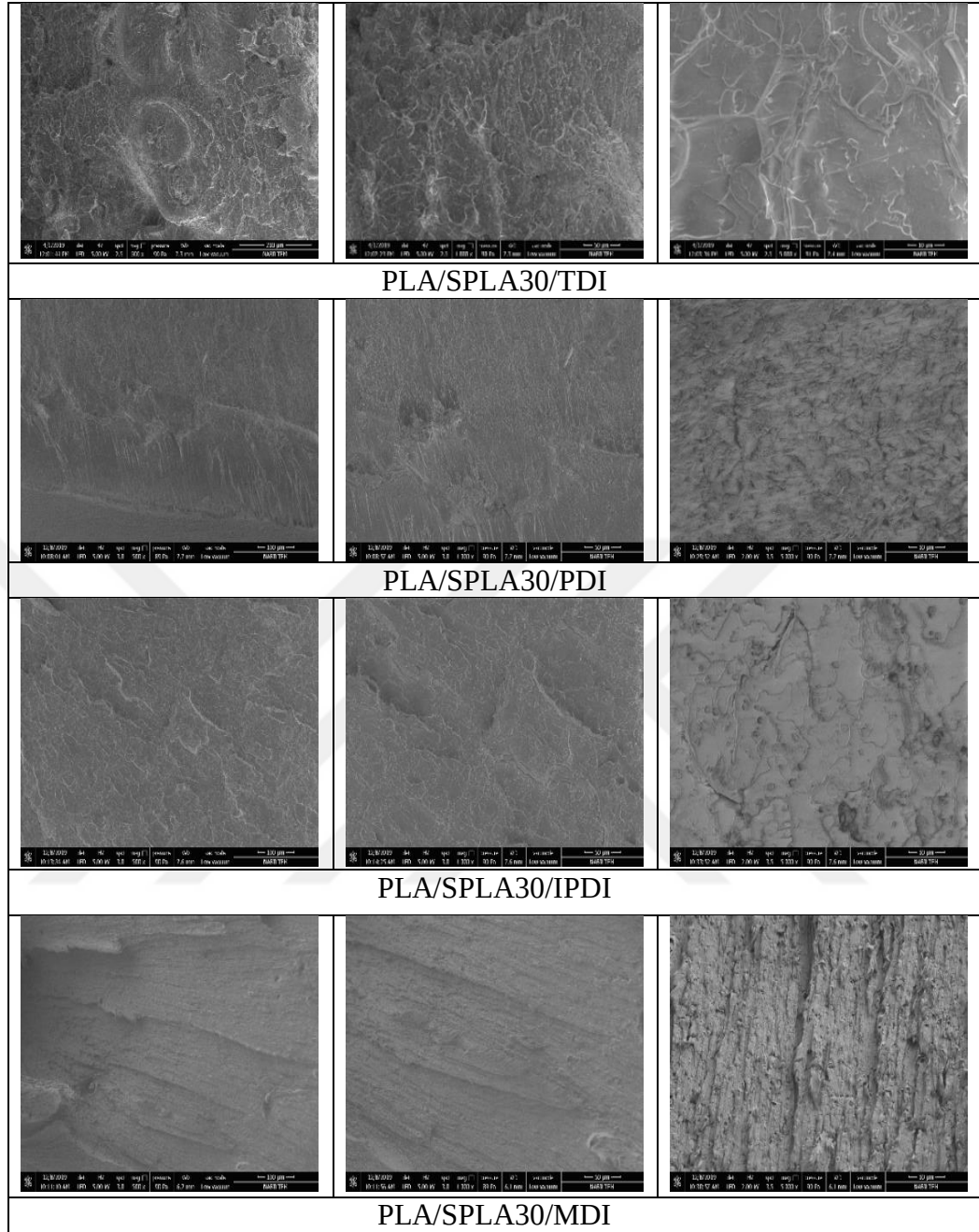
Şekil 4.29. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait TGA eğrileri

Şekil 4.30'da PLA/SPLA30, PLA/SPLA30/PDI, PLA/SPLA30/TDI, PLA/SPLA30/IPDI, PLA/SPLA30/MDI ve saf PLA'nın İzod darbe testi ile kırılmış yüzeylerinden elde edilen farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri verilmiştir. Daha önce bahsedildiği gibi saf PLA'nın yüzeyindeki derin çatlaklar kırılğan yüzey morfolojisine sahip olduğunu göstermektedir. PLA/SPLA30

karışımında yüzeyin katmanlı bir yapıya dönüştüğü saf PLA'da görünen derin çatlakların kaybolduğu görülmektedir. Diğer görüntüler incelendiğinde %1 oranında ilave edilen PDI, TDI, MDI ve IPDI'nın polimer karışımlarıyla iyi bir arayüzey yapışması sağladığı ve yüzeyde homojen dağılım gösterdiği görülmektedir. PLA/SPLA30/PDI karışımında homojen bir yüzey dağılımı görülmektedir. Yüzeydeki ince çatlak görüntüsü PLA'nın zayıf kırılkan yapısının bir sonucudur. PLA/SPLA30/TDI'nın yüzey morfolojisi incelendiğinde PLA'nın karakteristik kırılkan yapısını temsil eden çatlakların tamamen kaybolduğu, kötü arayüzey yapışmasına sebep olan katmanların yok olduğu ve polimer yapısını daha tok bir hale getirdiği görüldü. Benzer etki Fan ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada gözlemlendi [86]. PLA/SPLA30/IPDI ve PLA/SPLA30/MDI'da da durum özellikleri TDI ve PDI ile benzerlik göstermektedir. Yüzeydeki büyük boşlukların azaldığı görülmektedir. Bu da bu diizosiyanatların PLA/SPLA30 karışımına uyumlu olduğunu ve iyi bir arayüzey yapışması sağladığını gösterir. Benzer etki Wang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada gözlemlendi [73].



Şekil 4.30. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait SEM görüntüleri

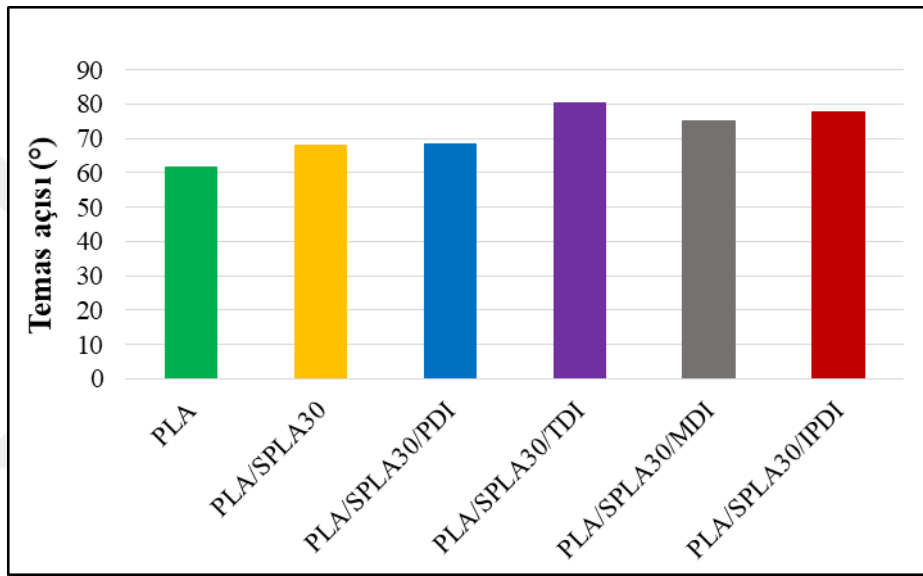


Şekil 4.30. (Devam) 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait SEM görüntüleri

95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30, PLA/SPLA30/PDI, PLA/SPLA30/TDI, PLA/SPLA30/IPDI ve PLA/SPLA30/MDI karışımlarına ait yüzeylerin temas açıları Tablo 4.10'da ve Şekil 4.31'de özetlenmiştir. PLA'ya kıyasla daha hidrofobik yapıya sahip SPLA30 ilavesi ile temas açısı $61,8^\circ$ 'den $67,9^\circ$ 'ye artarken, TDI ilave edildiğinde en yüksek 80° temas açısı gözlenmiştir. Bu sonuç PLA'nın hidroksil uç gruplarıyla TDI'nın izosiyanat gruplarının neredeyse tamamen reaksiyona girdiğini gösterir [87].

Tablo 4.10. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait temas açısı ölçüm sonuçları

Karışımlar	Temas açısı (°)
PLA	61,8
PLA/SPLA30	67,9
PLA/SPLA30/PDI	68,5
PLA/SPLA30/TDI	80,4
PLA/SPLA30/IPDI	77,9
PLA/SPLA30/MDI	75,0



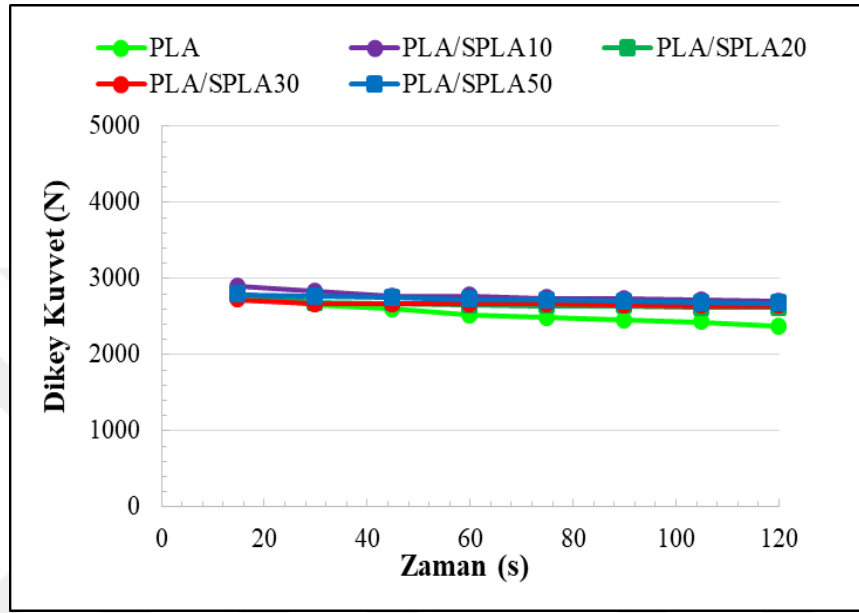
Şekil 4.31. 95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait temas açısı (°) grafiği

4.2.2. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait sonuçlar

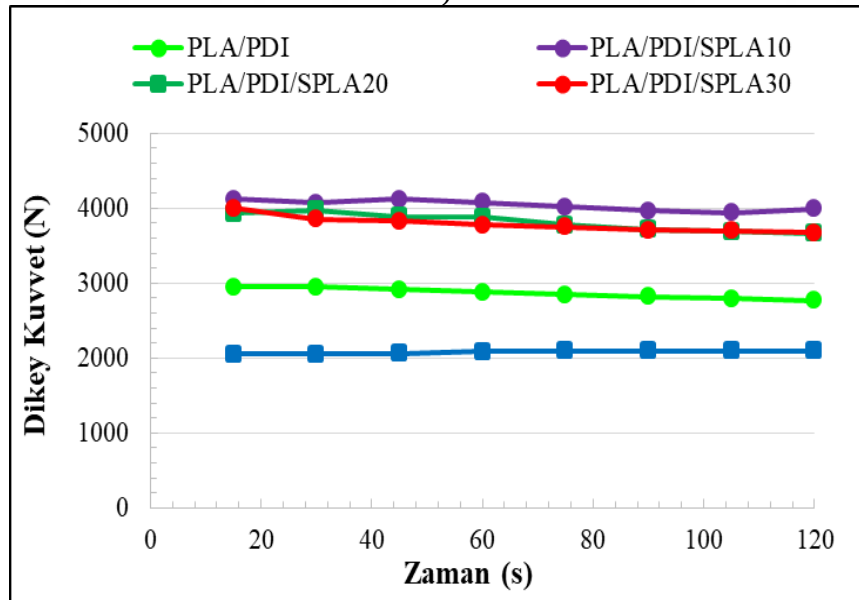
4.2.2.1. Dikey kuvvet ölçümleri

Sentezlenen polimerlerin 90/10 oranında saf PLA ve %1 PDI ilavesiyle ekstrüder cihazında karışımları hazırlanmıştır. Saf PLA ile 90/10 oranında hazırlanmış PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA polimer karışımlarının harmanlanması sırasında zamana karşı kaydedilen dikey kuvvet (N) değerlerindeki değişim Şekil 4.32’de verilmiştir. Tüm karışımların eriyik viskozitelerinin birbirine ve PLA’ya yakın olduğu görülmektedir (Şekil 4.32.a). Bu karışımlara PDI ilave edildiğinde, PLA/PDI/SPLA karışımlarının eriyik viskozite değerlerinin arttığı görülmektedir (Şekil 4.32.b).

SPLA10, SPLA20 ve SPLA30 karışımlarının PDI ilavesi ile eriyik viskozitelerindeki artış, PDI'nin iyi bir uyumlaştırma ajanı olduğunu kanıtlar niteliktedir. PLA/PDI/SPLA50 karışımında PDI'nin eriyik viskozitesini azalttığı görüldü. Burada zincir uzunluğu artan polimerlerin zincirler arasındaki dolaşmalardan dolayı PDI'nin zincir uçlarına bağlanamamasından kaynaklanmaktadır.



a)



b)

Şekil 4.32. 90/10 oranında hazırlanan a) PLA/SPLA, b) PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait zamana bağlı dikey kuvvet (N) değişimleri

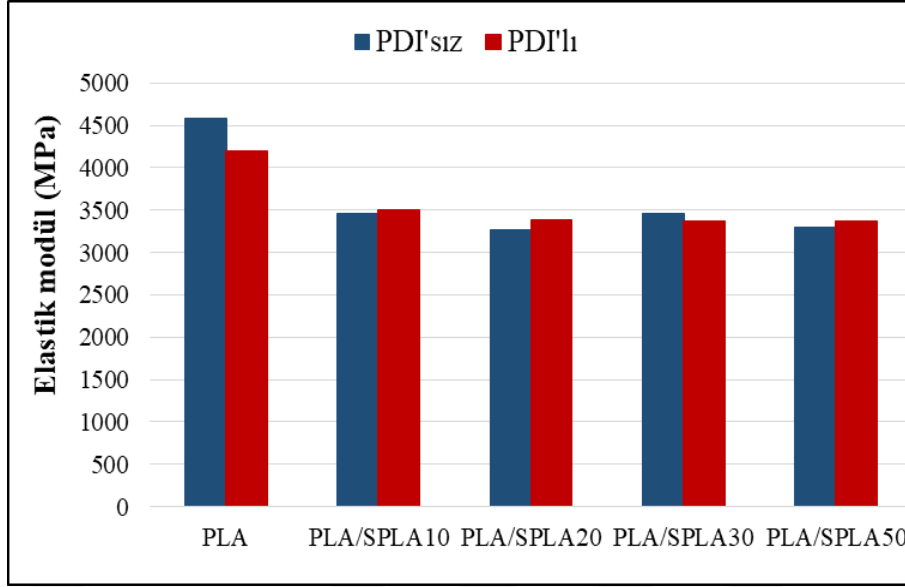
4.2.2.2. Mekanik özellikler

90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait elastik modülü (MPa), kopmadaki % uzama ve kopma dayanımı (MPa) değerleri Tablo 4.11’de gösterilmektedir.

Tablo 4.11. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarının mekanik özellikleri

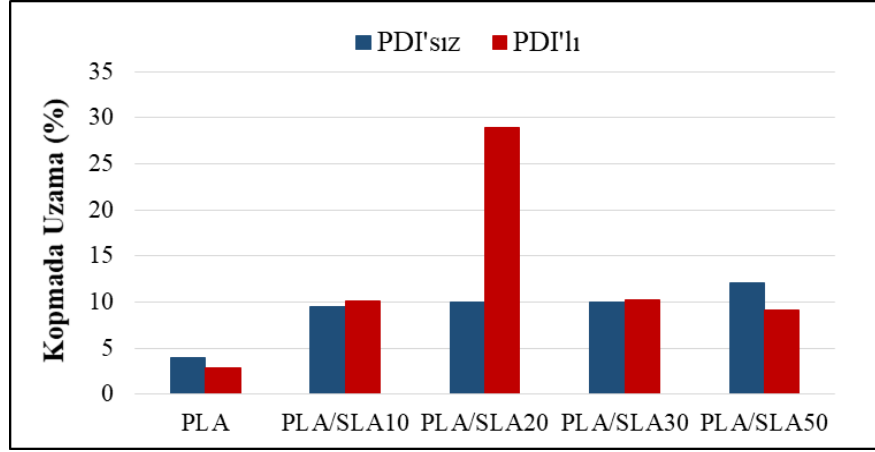
Karışımlar	Elastik Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Akma Dayanımı (MPa)
PLA	4581	3,99	50,7
PLA/SPLA10	3452	9,5	70,4
PLA/SPLA20	3263	10,0	69,4
PLA/SPLA30	3466	10,0	67,3
PLA/SPLA50	3299	12,1	66,7
PLA/PDI	4197	2,8	51,7
PLA/PDI/SPLA10	3499	10,1	67,3
PLA/PDI/SPLA20	3391	29,0	66,3
PLA/PDI/SPLA30	3376	10,2	65,6
PLA/PDI/SPLA50	3365	9,2	65,4

90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarının elastik modülü incelediğinde (Şekil 4.33), saf PLA’nın en yüksek elastik modülü değerine sahip olduğu görülmektedir. PLA’nın SPLA ile olan karışımlarında bu değerde gözle görülür bir azalma mevcuttur. Yıldız polimerde zincir uzunluğunun artmasının önemli bir değişiklik yapmadığı, en düşük elastik modül değerinin PLA/SPLA20 karışımında olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde PLA’ya SPLA polimerlerinin eklenmesiyle elde edilen karışımlarında daha tok bir yapı elde edilmiştir. Saf PLA’nın PDI ile olan karışımından sonra elastik modül değerinde bir miktar azalma görülmüştür. PLA/SPLA karışımlarına ilave edilen PDI’nın ilavesi ile elastik modül değerlerinde önemli bir değişikliğe sebep olmadığı görülmektedir.



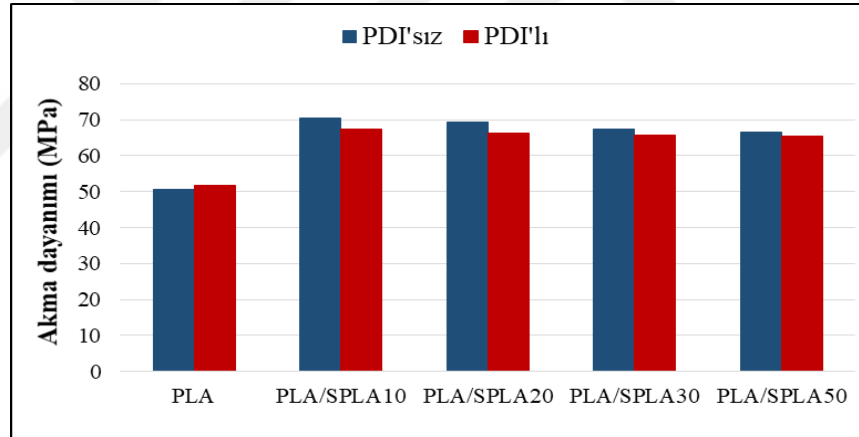
Şekil 4.33. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait elastik modül (MPa) grafiği

PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait % kopmada uzama değerleri Şekil 4.34'de verilmiştir. Saf PLA'nın sert ve kırılkan yapıya sahip olmasından dolayı grafikte de görüldüğü üzere en düşük değerdedir. Saf PLA'ya ilave edilen SPLA yıldız polimerleri ile olan karışımlarında zincir uzunluklarının artmasıyla birlikte kopmada uzama değerlerinde artış görülmektedir. PCL'nin PLA'ya göre daha sünek yapıda olmasından dolayı, SPLA polimerlerinin ilavesiyle kopmada uzama değerleri artmıştır. En yüksek artışın PLA/SPLA50 karışımında olduğu görüldü. PLA/SPLA50 karışımına eklenen PDI'nın kopmada uzama değerini bir miktar düşürdüğü gözlenmiştir. PDI varlığında PLA ile SPLA20 polimerleri arasında maksimum etkileşim olduğu ve PDI'nın iki polimer arasındaki uyumlaştırıcı etkisinin maksimum olduğu görülmektedir. Kol uzunluğunun artması ile serbest haldeki zincir sonlarının sayısı zincir dolaşmalarına bağlı olarak azalmaktadır. Zincir uzatıcının reaktif grupları daha az zincir sonu ile etkileşebileceğinde uyumlaştırıcı olarak etkinliğini gösteremeyecek ya da daha az göstermek durumunda kalacaktır. PLA matrisi içinde daha önce Bölüm 4.2.1.1'de bahsedildiği üzere bir nevi uyumlaştırıcı olarak görev yapan PLA-ko-SPLA kopolimerlerinin oluşumu daha az olacaktır. Mekanik özellikler için SPLA20 moleküler kol uzunluğunun doyma seviyesidir ve bu zincir uzunluğunda maksimum değer verirken sonraki kol uzunluklarında yıldız polimer ilavesi ile aynı değerde kopmada uzama verdiği tespit edilmiştir.



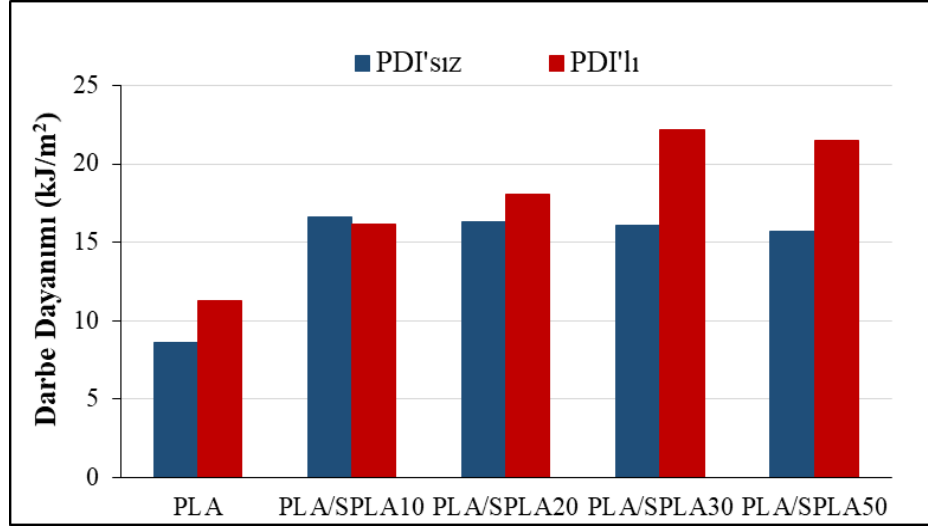
Şekil 4.34. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait kopmada uzama (%) grafiği

Şekil 4.35’de, PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarının akma dayanımı grafiği görülmektedir. Saf PLA’nın akma dayanımı SPLA polimerlerinin eklenmesiyle artış göstermiştir. PLA/SPLA karışımlarına PDI ilavesiyle bir miktar azalma görülmüştür.



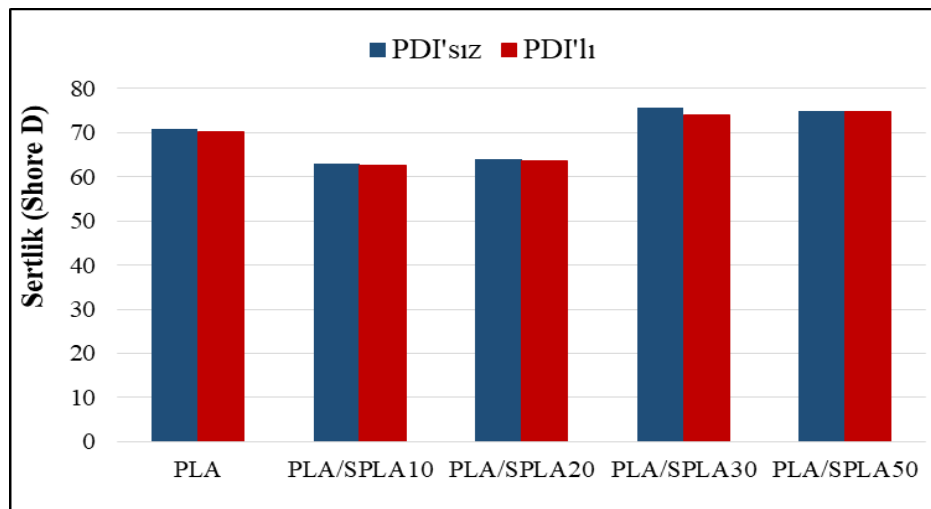
Şekil 4.35. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait akma dayanımı (MPa) grafiği

PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait darbe dayanımı sonuçları Şekil 4.36’da verilmiştir. Saf PLA’nın darbe dayanımının en düşük değerde olduğu görülmektedir. SPLA ile olan karışımlarında darbe dayanımı değerlerinin artış gösterdiği görüldü. PDI ilavesi ile darbe dayanımları belirgin bir şekilde artış göstermiştir. Zincir uzunlukları arttıkça polimerin tokluğu ve dayanımı artmış, SPLA30 ve SPLA50 karışımlarında en yüksek seviyeye ulaşmıştır. PDI, PLA ve PCL’nin uyumluluğunu arttırmış, PLA’nın kırılganlığını azaltmış daha tok yapıli hale getirmiştir.



Şekil 4.36. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait darbe dayanımı (kJ/m^2) grafiği

PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarının sertlik ölçüm değerleri ortalamaları alınarak rapor edilmiştir ve Şekil 4.37'de verilmiştir. Saf PLA'nın sertlik değeri ile SPLA ile olan karışımlarındaki sertlik değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. PDI'nın ilave edilen yıldız polimerlerin sertliklerinde önemli bir değişiklik meydana getirmediği görülmektedir. SPLA10 polimerlerine ilave edilen PDI'nın sertliklerinin diğer polimerle kıyaslandığında düşük olduğu görülmüştür. Zincir uzunluğu değişiminin de sertlik değerleri üzerinde önemli bir etkisi görülmemektedir.



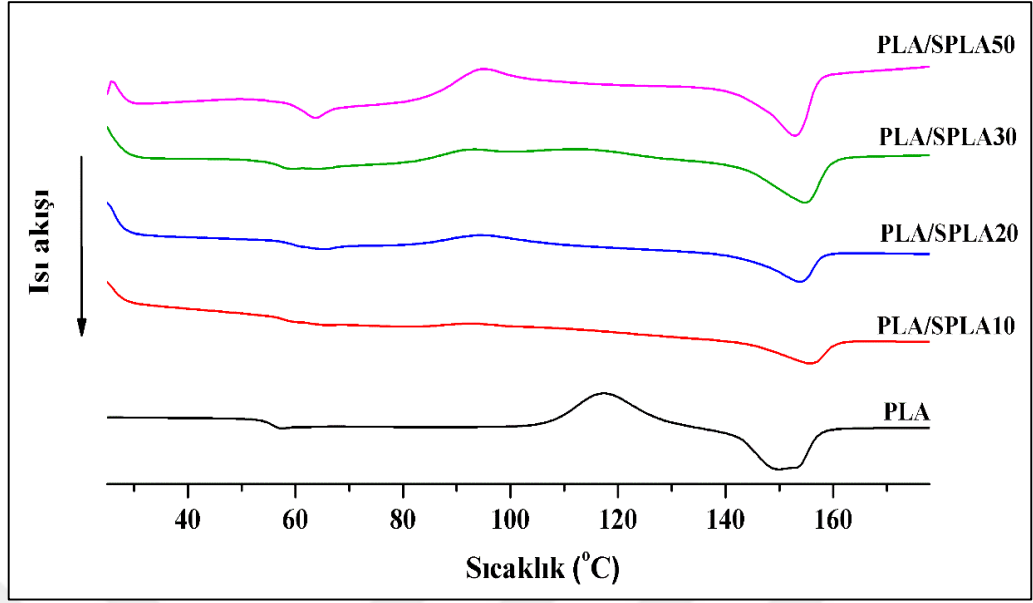
Şekil 4.37. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA, PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait sertlik grafiği

4.2.2.3. Termal sonuçlar

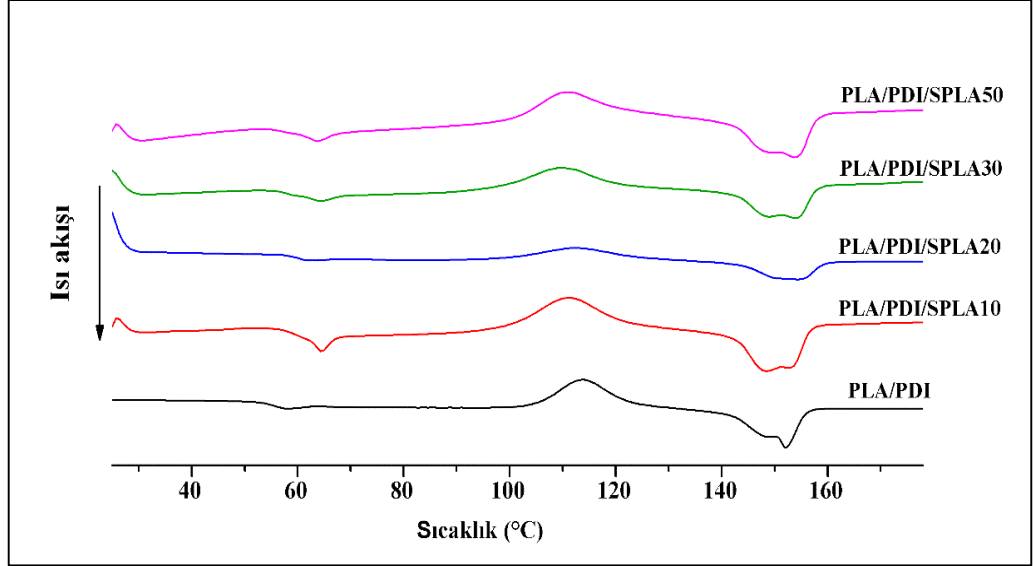
90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarının DSC'den alınan erime sıcaklığı (T_m), soğuk kristallenme sıcaklığı (T_c) ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Tablo 4.12 ve Şekil 4.38'de verilmektedir. Saf PLA, 149,8 °C civarında bir erime sıcaklığı, 55 °C civarında bir T_g ve 117,4 °C'lik bir T_c ile karakterize edilir. Tablo 4.12'den de görüldüğü üzere PLA'nın T_g değeri SPLA karışımlarının etkisiyle artış gösterdi. PDI'nın ilave edilmesi saf PLA ve PLA/SPLA karışımlarının T_g 'sinde önemli bir değişiklik göstermemiştir. Soğuk kristallenme davranışı SPLA10, SPLA20, SPLA30 ve SPLA50'de bir miktar azalmış, PDI ilavesiyle önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. PDI'nın saf PLA ile olan karışımından sonra erime sıcaklığının arttığı, fakat SPLA karışımlarına ilave edilen PDI'nın erime sıcaklıklarında değişiklik yapmadığı görüldü.

Tablo 4.12. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarının DSC sonuçları

Karışımlar	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PLA	55,4	117,4	149,8	28,7	28,5	0,2
PLA/SPLA10	60,1	114,4	155,3	23,8	27,7	4,6
PLA/SPLA20	59,7	113,9	154,5	23,7	27,5	4,5
PLA/SPLA30	57,3	112,7	154,6	23,1	26,5	4,0
PLA/SPLA50	57,9	111,5	153,9	22,1	25,3	3,8
PLA/PDI	54,8	113,7	152,1	31,8	33,5	2,0
PLA/PDI/SPLA10	62,4	111,2	154,5	24,2	27,8	4,3
PLA/PDI/SPLA20	61,9	112,5	154,2	23,1	26,3	3,9
PLA/PDI/SPLA30	61,9	111,6	154,2	23,1	26,1	3,6
PLA/PDI/SPLA50	61,7	111,2	154,2	22,5	25,1	3,1



a)



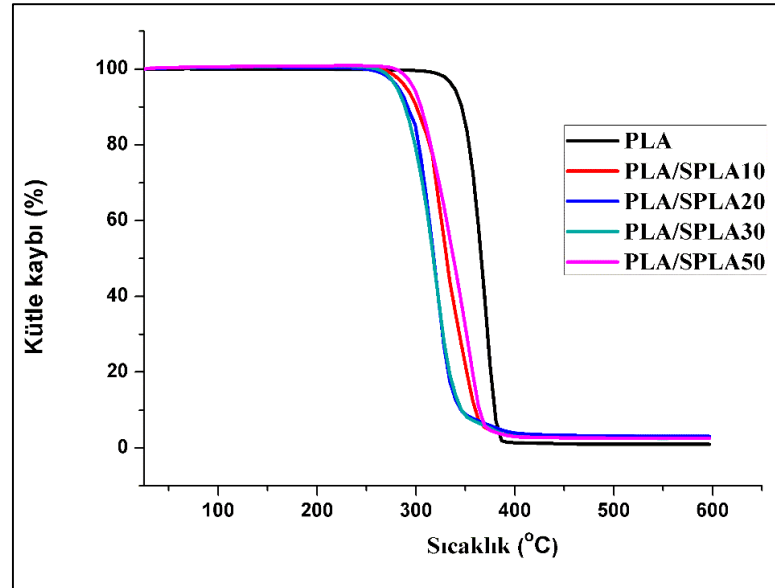
b)

Şekil 4.38. 90/10 oranında hazırlanan a) PLA/SPLA b) PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait DSC eğrileri

90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait TGA termogramları Tablo 4.13 ve Şekil 4.39’da verilmiştir. Genel olarak PLA’nın SPLA ile olan karışımlarında bozunma sıcaklıkları zincir uzunlukları arttıkça azalma göstermiştir. PDI’nın ilavesi ile PLA/PDI karışımının bozunma sıcaklığı saf PLA’ya yakın değerde görüldü. Bu durum PCL’nin düşük camsı geçiş ve erime sıcaklığından kaynaklanmaktadır. Bozulma bitiş sıcaklıklarında da saf PLA’nın yüksek bozulma bitiş sıcaklığı SPLA’ların eklenmesiyle azalmıştır. PDI ilavesinin bozulma bitiş sıcaklıklarında önemli bir değişiklik yapmadığı görüldü.

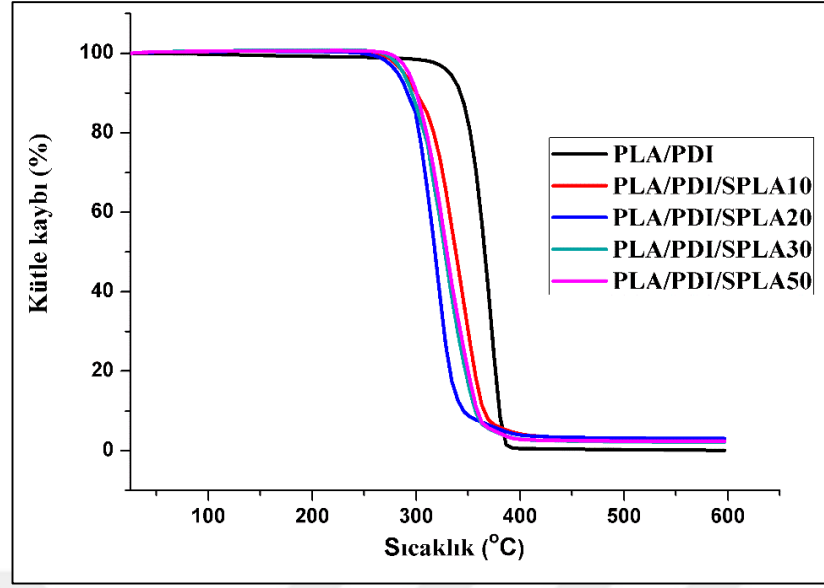
Tablo 4.13. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarının TGA sonuçları

Karışımlar	T _{başlangıç} (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	T _{bitiş} (°C)	Kül miktarı (%)
PLA	351,0	338,4	345,8	366,0	379,7	381,1	0,9
PLA/SPLA10	306,9	290,3	299,1	331,1	360,3	350,0	2,5
PLA/SPLA20	302,7	283,6	293,5	320,0	351,3	338,3	2,5
PLA/SPLA30	294,6	282,8	293,1	318,2	351,1	339,2	2,5
PLA/SPLA50	308,2	281,5	292,6	318,0	350,3	367,8	2,1
PLA/PDI	350,1	332,1	342,3	365,9	386,0	382,5	0,1
PLA/PDI/SPLA10	308,3	287,7	299,0	338,0	365,2	365,5	2,8
PLA/PDI/SPLA20	298,6	285,1	296,7	331,1	361,8	335,7	2,6
PLA/PDI/SPLA30	299,9	287,5	295,1	327,8	357,0	349,4	2,1
PLA/PDI/SPLA50	302,1	293,5	300,1	329,8	358,5	353,0	2,2



a)

Şekil 4.39. 90/10 oranında hazırlanan a) PLA/SPLA b) PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait TGA eğrileri



b)

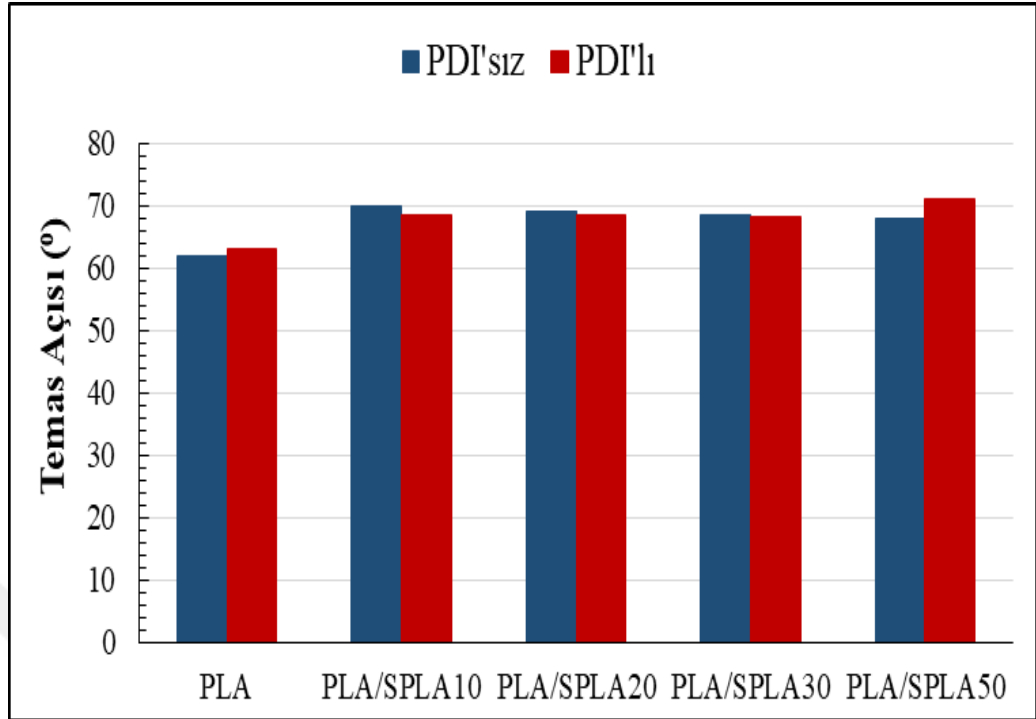
Şekil 4.39. (Devam) 90/10 oranında hazırlanan a) PLA/SPLA b) PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait TGA eğrileri

4.2.2.4. Temas açısı ölçümleri

90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait yüzeylerin temas açısı sonuçları Tablo 4.14 ve Şekil 4.40'da verilmiştir. Saf PLA'nın düşük temas açısı değerinin SPLA karışımlarıyla bir miktar arttığı fakat yine de hidrofilik yapısının devam ettiği görülmektedir. PLA'nın PDI ile olan karışımında ve PLA/PDI/SPLA karışımlarında da yakın temas açısı değerlerinde olduğu görülmektedir. En yüksek temas açısı değeri PLA/SPLA10 karışımında görüldü.

Tablo 4.14. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait temas açısı ölçüm sonuçları

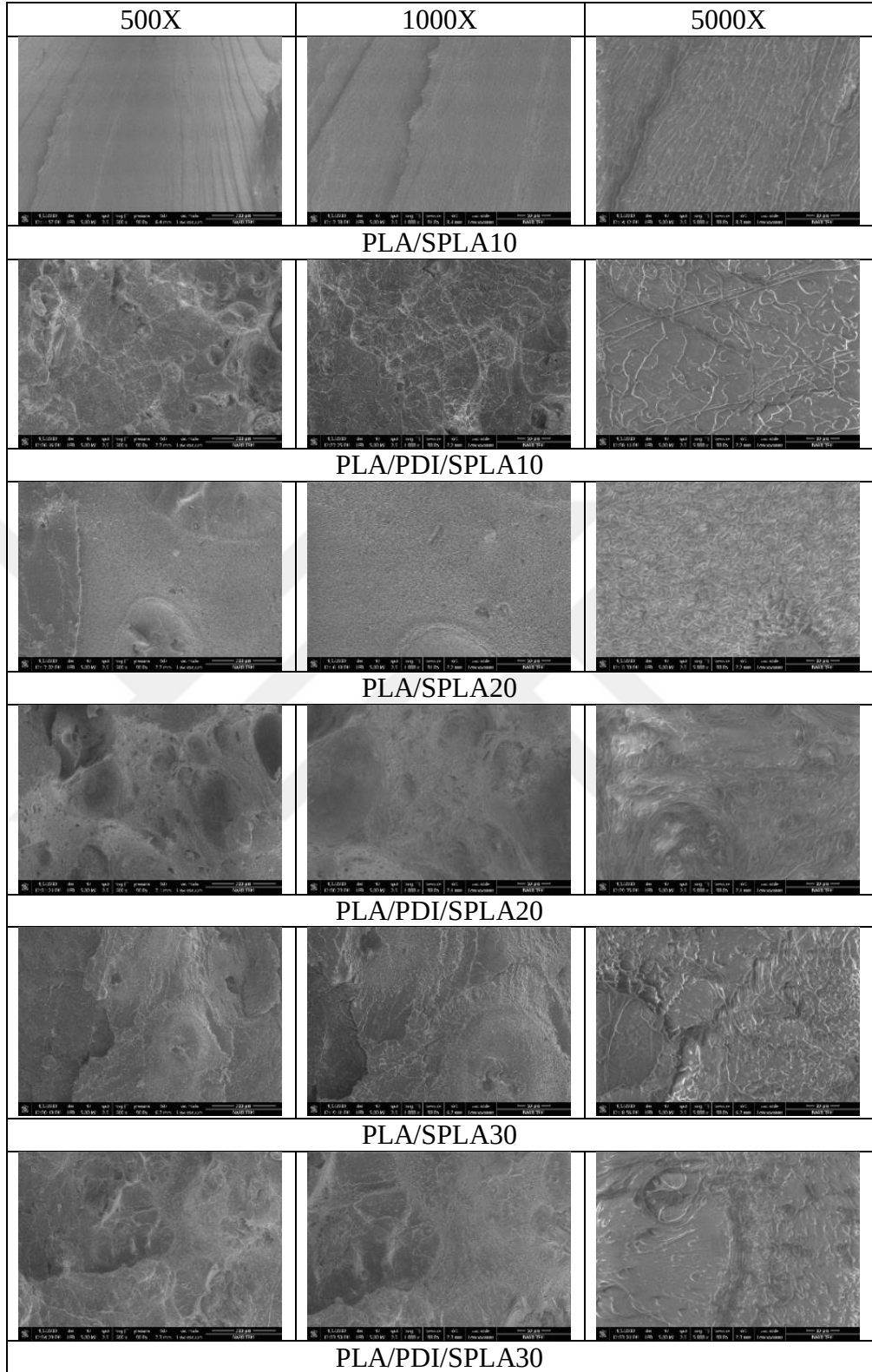
Karışımlar	Temas açısı (°)
PLA	61,8
PLA/SPLA10	70,0
PLA/SPLA20	69,0
PLA/SPLA30	68,4
PLA/SPLA50	67,9
PLA/PDI	63,0
PLA/PDI/SPLA10	68,5
PLA/PDI/SPLA20	68,5
PLA/PDI/SPLA30	68,3
PLA/PDI/SPLA50	67,1



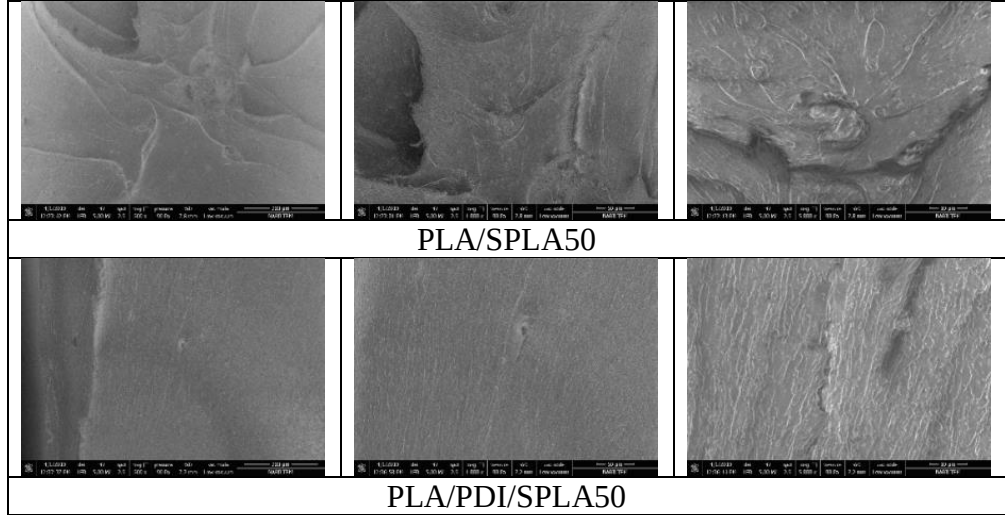
Şekil 4.40. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait temas açısı (°) grafiği

4.2.2.5. SEM analizi

PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA 90/10 oranındaki karışımlarının morfolojik karakterini değerlendirmek için SEM ve EDX görüntüleri Şekil 4.41 ve Tablo 4.15’de verilmiştir. PLA/SPLA10 karışımında görülen ince çizgiler PLA’nın kırılkan yapısını göstermektedir. PLA/PDI/SPLA10 karışımında PDI’nın eklenmesiyle yapıdaki sık çizgilerin belirginleşip bir miktar azaldığı, böylelikle bir miktar kırılkan yapının toklaştığı söylenebilir. PDI’nın en iyi uyumu PLA/SPLA20 karışımında sağladığı görülmektedir. Yüzey morfolojisinin daha pürüzsüz olduğu ve arayüzey yapışmasının iyi olduğu görülmektedir. Zincir uzunluğunun artması ile düşük T_g ’li ve dolayısıyla sönümleme kabiliyeti yüksek olan PCL polimerinin etkisi ile yüzeyde görülen derin çatlakların yerini daha yüzeysel ve çok yöne doğru saçılmış çatlaklara bıraktığı, yüzeyde nispi plastik deformasyonların (özellikle SPLA50’de) olduğu görülebilmektedir.



Şekil 4.41. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri



Şekil 4.41. (Devam) 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri

Tablo 4.15’de görülen EDX sonuçlarına göre saf PLA’da silisyum atomları görülmemiştir. SPLA yıldız polimerlerinin PLA ile karıştırılması sonucunda görülen silisyum atomlarının varlığı POSS molekülünün yapısında bulunan silisyum atomlarından kaynaklanmaktadır. Zincir uzunluğunun artmasıyla PLA/SPLA karışımlarında silisyum atomlarının varlığı azalmıştır.

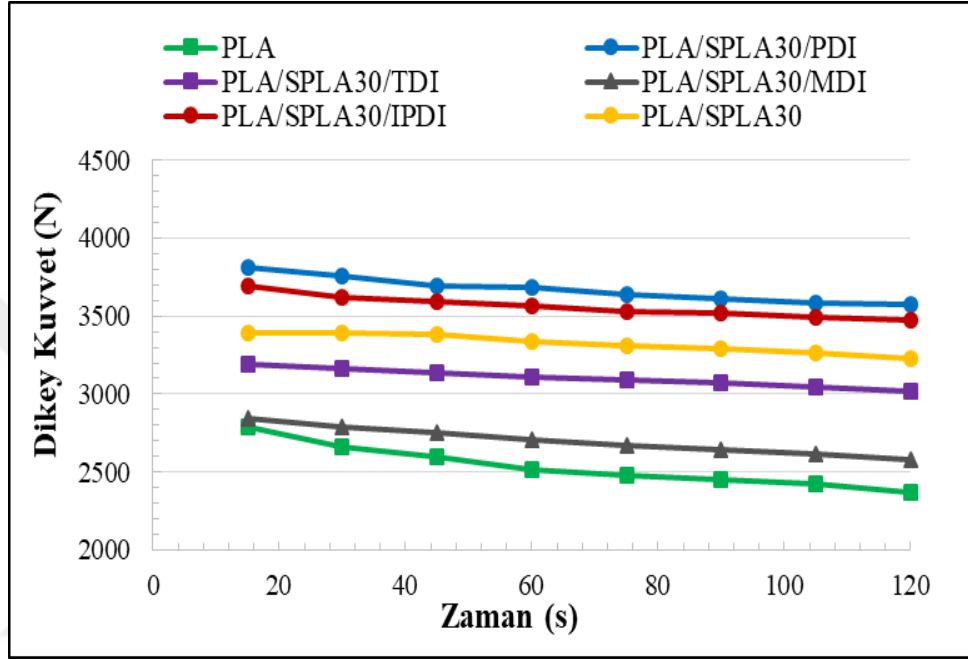
Tablo 4.15. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA ve PLA/PDI/SPLA karışımlarına ait yüzeylerin atomik bileşimi

Karışımlar	C	O	Si	Toplam
PLA	52,07	47,93	0,00	100
PLA/SPLA10	52,65	47,20	0,15	100
PLA/SPLA20	52,77	47,11	0,12	100
PLA/SPLA30	53,59	46,33	0,08	100
PLA/SPLA50	59,35	50,60	0,05	100
PLA/PDI/SPLA10	52,04	47,82	0,14	100
PLA/PDI/SPLA20	52,73	47,15	0,12	100
PLA/PDI/SPLA30	53,08	46,83	0,09	100
PLA/PDI/SPLA50	54,34	45,57	0,10	100

4.2.2.6. Farklı diizosiyanatlarla hazırlanan 90/10’luk karışımlara ait sonuçlar

Saf PLA ile 90/10 oranında hazırlanmış PLA/SPLA30 karışımlarına %1 oranında eklenen PLA/SPLA30/PDI, PLA/SPLA30/TDI, PLA/SPLA30/IPDI ve PLA/SPLA30/MDI polimer karışımlarının harmanlanması sırasında zamana karşı kaydedilen dikey kuvvet (N) değerlerindeki değişim Şekil 4.42’de verilmiştir. Saf

PLA'nın eriyik viskozite değerinin düşük değerde olduğu, SPLA30 ile olan karışımında eriyik viskozitenin artış gösterdiği görülmektedir. PLA/SPLA30 karışımına ilave edilen PDI, TDI ve IPDI'n eriyik viskozitelerini saf PLA'ya göre arttırdığı görülmektedir. PDI ve TDI ilavesinin eriyik viskozite değerlerini en yüksek değerlere ulaştırmıştır.



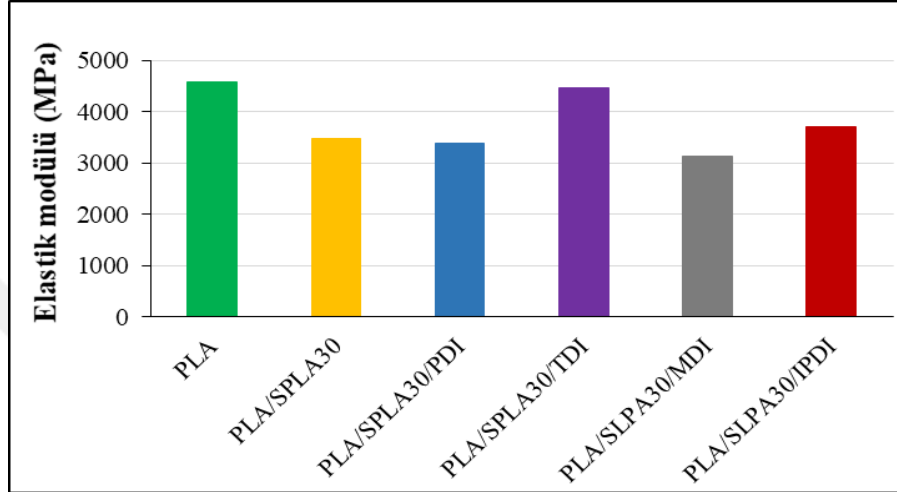
Şekil 4.42. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait dikey kuvvet (N) değişimi

90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30 karışımlarına farklı türdeki PDI, TDI, MDI ve IPDI diizosiyanatları %1 oranında ilave edilerek mekanik özelliklere etkisi Tablo 4.16'da incelendi.

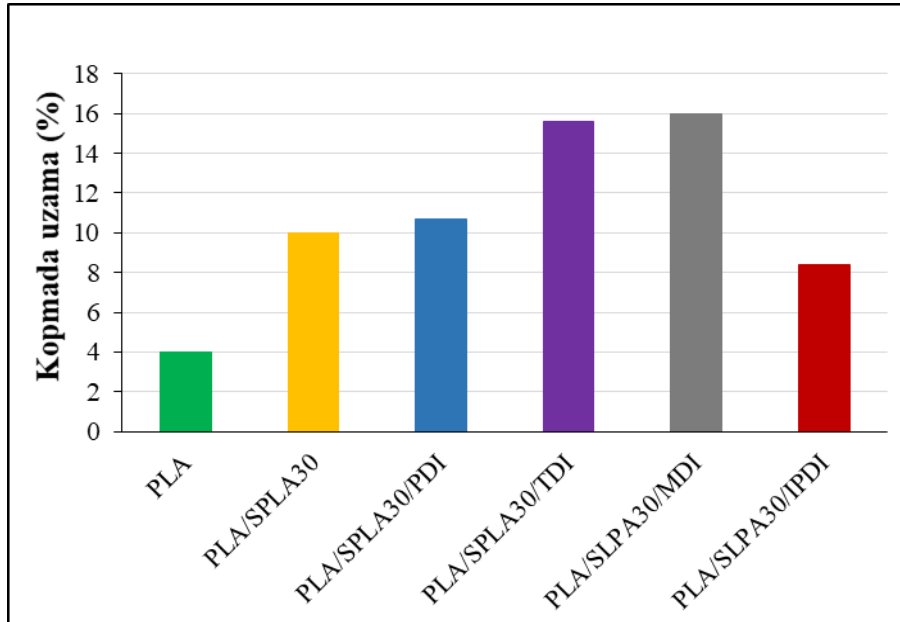
Tablo 4.16. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarının mekanik özellikleri

Karışımlar	Elastik Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Akma Dayanımı (MPa)
PLA	4581	3,99	50,7
PLA/SPLA30	3466	10,0	67,3
PLA/SPLA30/PDI	4095	10,7	64,7
PLA/SPLA30/TDI	4463	15,6	51,46
PLA/SPLA30/MDI	3125	16,0	50,3
PLA/SPLA30/IPDI	3704	8,4	52,42

Şekil 4.43’de verilen elastik modül değerlerine göre, saf PLA’nın elastik modül değerinin en yüksek olduğu görülmektedir. SPLA30 ile olan karışımından sonra elastik modüldeki azalma malzemenin özellikle yıldız yapıdaki PCI kollarının etkisiyle süneklik kazandığını göstermektedir. PDI ve MDI ilavesi PLA/SPLA30 karışımının elastik modülüne yakın değer verirken, IPDI’da elastik modülü artmış ve TDI katıldığında neredeyse saf PLA’nın elastik modülüne yakın bir değer elde edilmiştir.

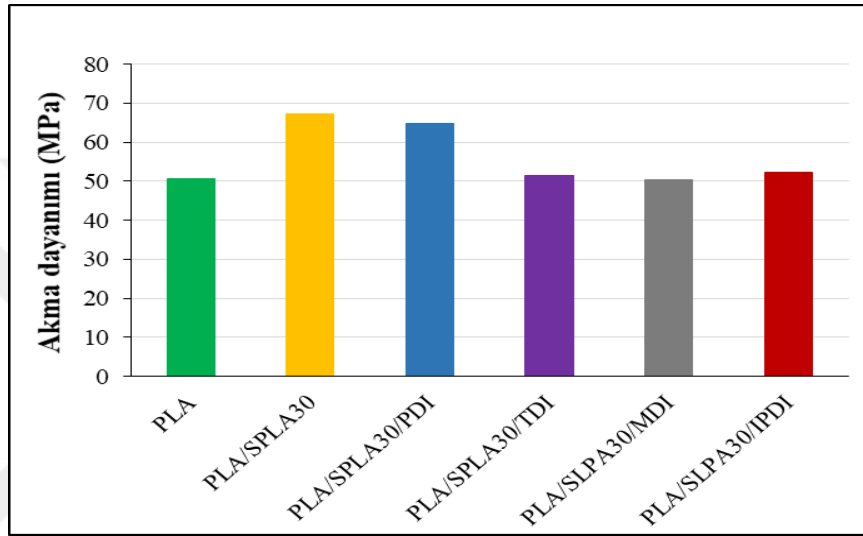


Şekil 4.43. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait elastik modül (MPa) grafiği



Şekil 4.44. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait kopmada uzama (%) grafiği

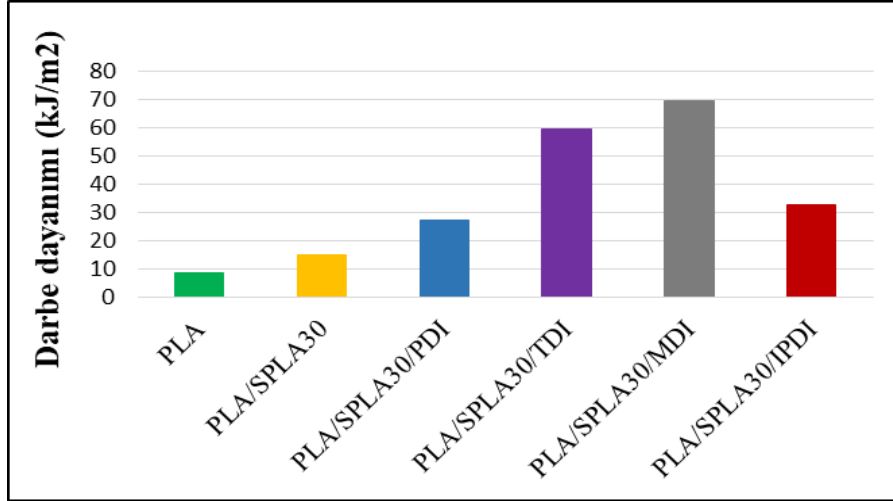
90/10 oranında hazırlanan karışımların kopmada uzama değerleri Şekil 4.44’de verilmiştir. Saf PLA’nın kopmada uzama değeri diğer karışımlara göre en düşük değerdedir. PLA’ya SPLA30 yıldız polimerinin ilavesiyle kopmada uzama değeri artmıştır. PLA/SPLA30 karışımına eklenen PDI kopmada uzama değerinde önemli bir değişiklik yapmamıştır. IPDI ilave edildiğinde kopmada uzama değeri daha düşük bir değerde ama yine de saf PLA’ya kıyasla artmış durumdadır. En yüksek kopmada uzama değeri PLA/SPLA30 karışımına TDI ve MDI ilave edildiğinde elde edilmiştir.



Şekil 4.45. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait akma dayanımı (MPa) grafiği

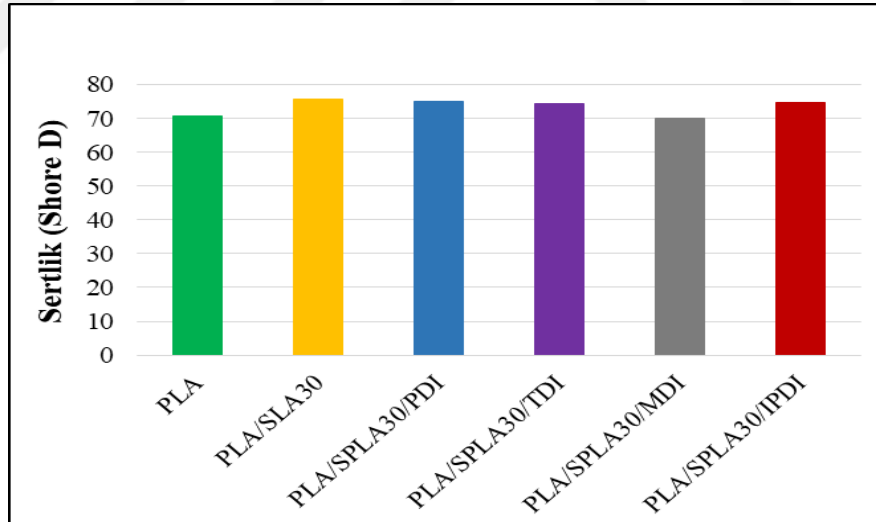
Şekil 4.45’de PLA/SPLA30 karışımlarına ilave edilen TDI, PDI, IPDI ve MDI’nın akma dayanımı değerleri verilmiştir. Saf PLA’nın akma dayanımı SPLA30 polimerinin eklenmesiyle artış göstermiştir. PLA/SPLA30/TDI, PLA/SPLA30/MDI ve PLA/SPLA30/IPDI karışımlarının en az çekme davranışı gösterdiği ve saf PLA’ya yakın değerlerde akma dayanımına sahip olduğu görülmektedir. PLA/PCL karışımlarına en iyi uyum sağlayan PDI, PLA/SPLA30 karışımına yakın değer vererek diizosiyanatlar arasında en iyi sonucu göstermiştir.

PLA/SPLA30 karışımlarına ilave edilen diizosiyanatların darbe dayanımına etkileri de Şekil 4.46’da verilmiştir. Saf PLA’nın darbe dayanımı kırılkan yapıları olmasından dolayı çok düşük değerlerde görülmektedir. PLA’nın SPLA30 ile olan karışımında darbe dayanımının bir miktar arttığı görülmektedir. PLA/SPLA30 karışımına ilave edilen diizosiyanatların tümünün darbe dayanımlarına olumlu etkisi görülmektedir. Darbe dayanımına en iyi etkiyi yapan diizosiyanatların TDI ve MDI olduğu görüldü.



Şekil 4.46. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait darbe dayanımı (kJ/m²) grafiği

Şekil 4.47’de farklı üç noktadan alınan Shore D sertlik ölçüm değerlerinin ortalaması şekildeki grafikte verilmiştir. PLA’nın SPLA30 ile olan karışımları sertlik değerini bir miktar arttırmıştır. PLA/SPLA30 karışımlarına ilave edilen diizosiyanatların karışımların sertlik değerine önemli bir etkisi görülmemektedir.



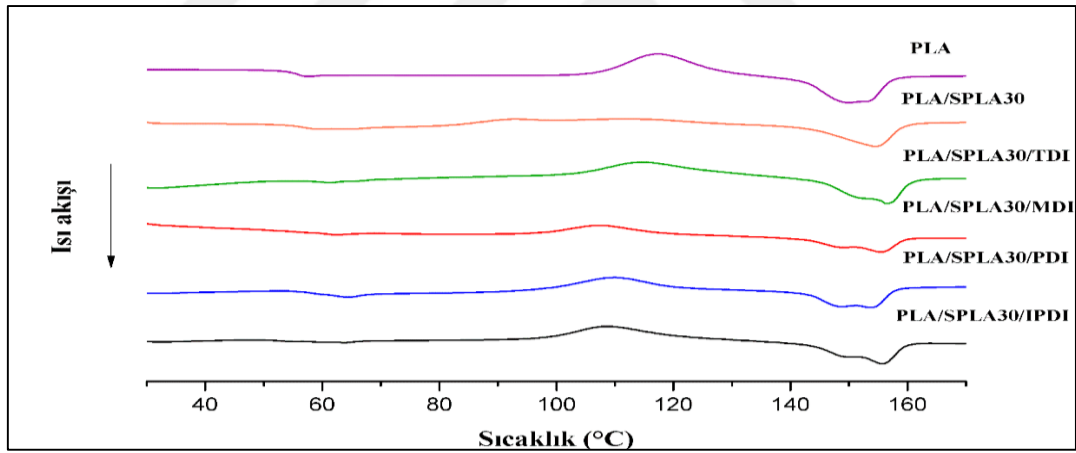
Şekil 4.47. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait sertlik grafiği

90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30, PLA/SPLA30/PDI, PLA/SPLA30/TDI, PLA/SPLA30/IPDI ve PLA/SPLA30/MDI karışımlarının diferansiyel taramalı kalorimetreden (DSC) alınan erime sıcaklığı (T_m), soğuk kristallenme sıcaklığı (T_c) ve camı geçiş sıcaklıkları (T_g) Tablo 4.17’de ve Şekil 4.48’de DSC diyagramında görülmektedir. Tablo 4.17’den de görüldüğü üzere saf PLA’nın T_g değeri ilave

edilen diizosiyanatların etkisiyle az da olsa artış göstermiştir. Erime davranışları incelendiğinde, PLA'ya SPLA30 yıldız polimerinin ilave edilmesiyle artma meydana gelmiş ve ardından diizosiyanatların da ilavesiyle bu sıcaklıklar artış göstermiştir. Kristallenme davranışları incelendiğinde ise saf PLA'ya göre, MDI, PDI, TDI ve IPDI diizosiyanat ilavesinin olumlu etkisi görülmektedir.

Tablo 4.17. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait DSC sonuçları

Karışımlar	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH _c (J/g)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
PLA	55,4	117,4	149,8	28,7	28,5	0,2
PLA/SPLA30	57,3	112,7	154,6	50,7	26,5	4,0
PLA/SPLA30/TDI	59,7	114,6	156,5	24,0	28,5	4,8
PLA/SPLA30/MDI	60,4	107,6	155,5	19,6	23,6	4,3
PLA/SPLA30/PDI	60,4	109,6	153,6	35,9	28,8	7,6
PLA/SPLA30/IPDI	56,3	108,8	155,7	25,5	27,9	2,6

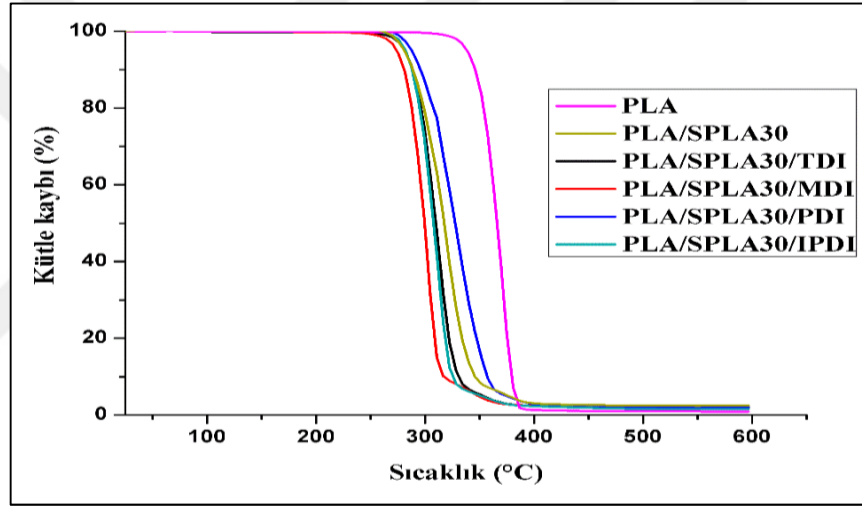


Şekil 4.48. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait DSC eğrileri

90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30, PLA/SPLA30/TDI, PLA/SPLA30/PDI, PLA/SPLA30/MDI ve PLA/SPLA30/IPDI karışımlarına ait TGA termogramları Tablo 4.18 ve Şekil 4.49'da verilmiştir. PLA'nın SPLA30 ve diğer diizosiyanatlarla olan karışımlarında bozunma sıcaklıkları azalma göstermiştir. Aynı şekilde bozulma bitiş sıcaklıklarında da saf PLA'ya oranla düşüşler gözlenmektedir. Bozulma sonrası elde edilen kül miktarları ise ilave edilen diizosiyanatların etkisiyle PLA/SPLA30'a göre daha az miktarlardadır.

Tablo 4.18. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait TGA sonuçları

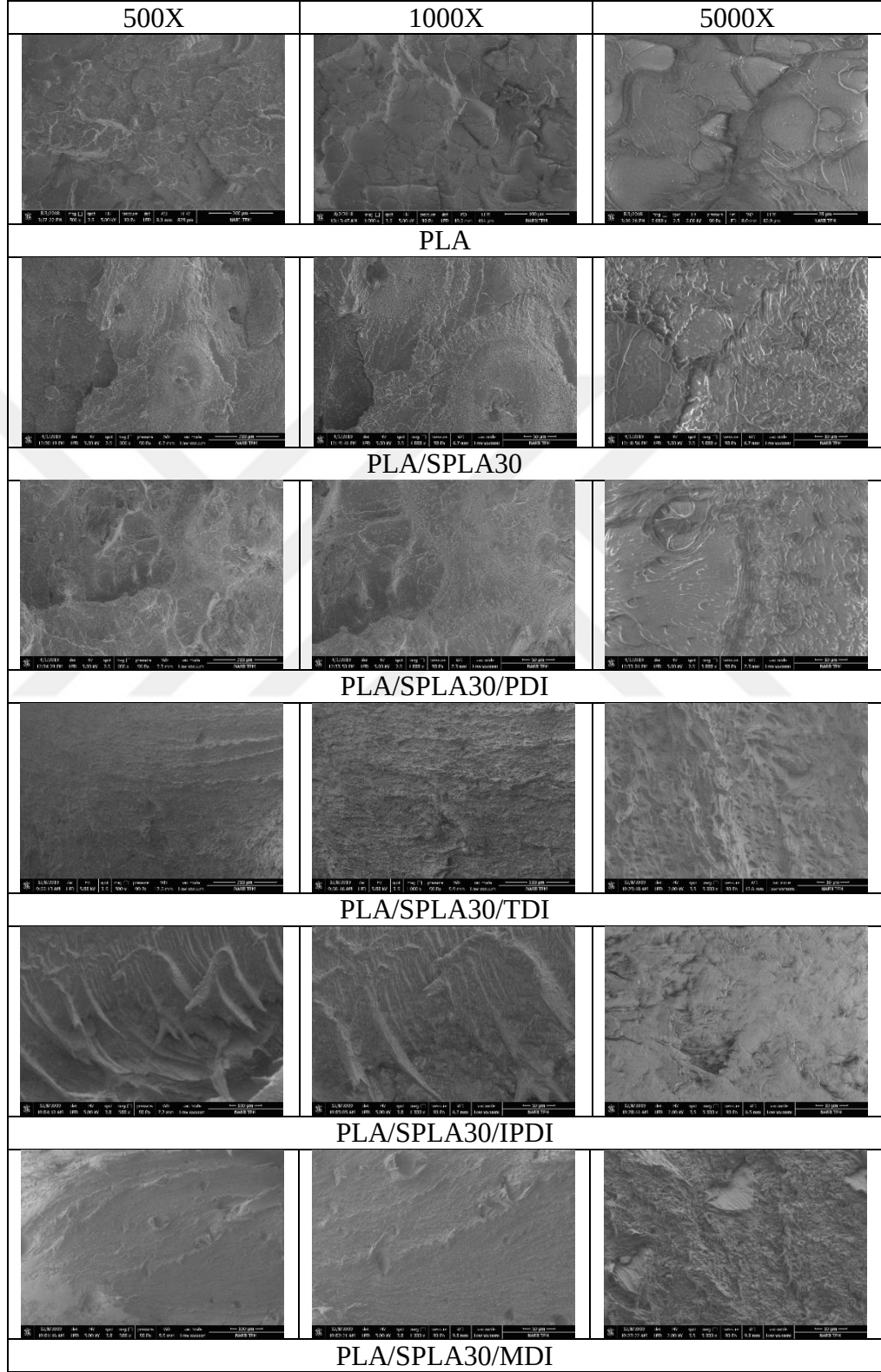
Karışımlar	T _{başlangıç} (°C)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	T _{bitiş} (°C)	Kül miktarı (%)
PLA	351,0	338,4	345,8	366,0	379,7	381,1	0,9
PLA/SPLA30	294,6	282,8	293,1	318,2	351,1	339,2	2,5
PLA/SPLA30/TDI	288,1	281,7	286,5	309,7	330,5	341,2	1,9
PLA/SPLA30/MDI	282,4	272,9	280,2	299,5	316,7	324,0	1,7
PLA/SPLA30/PDI	299,9	287,5	295,1	327,8	357,0	349,4	2,1
PLA/SPLA30/IPDI	289,4	281,7	287,5	307,9	325,4	333,3	1,6



Şekil 4.49. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait TGA eğrileri

Şekil 4.50’de 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30, PLA/SPLA30/PDI, PLA/SPLA30/TDI, PLA/SPLA30/IPDI, PLA/SPLA30/MDI ve saf PLA’nın İzod darbe testi ile kırılmış yüzeylerinden elde edilen farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri sunulmuştur. Saf PLA’nın yüzeyindeki derin çatlaklar daha öncede bahsedildiği gibi kırılma yüzey morfolojisine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. PLA’nın SPLA30 ile olan karışımında görüldüğü gibi ince çatlakların yoğun oluşu kırılma yapının yüzey morfolojisinin devam ettiğini göstermektedir. PLA/SPLA30/PDI karışımında PDI’nın görünümünde ince çatlakların yer yer azaldığı görülmüştür. Bu durumda PDI’nın malzemede iyileşme gösterdiği söylenebilir. PLA/SPLA30/TDI, PLA/SPLA30/MDI ve PLA/SPLA30/IPDI karışımları

incelendiğinde, yüzeylerinin düzgünleştiği ve faz ayrımının gözlenmediği görülmektedir.

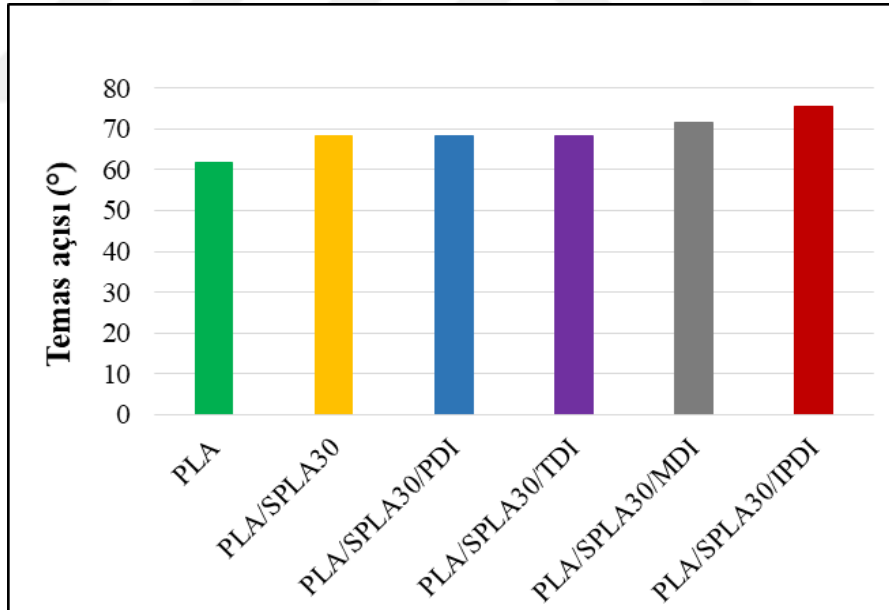


Şekil 4.50. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait SEM görüntüleri

90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait yüzeylerin temas açıları Tablo 4.19’da ve Şekil 4.51’de verilmektedir. Saf PLA’nın düşük temas açısı değeri diizosiyanatların eklenmesiyle bir miktar artış göstermektedir. Diğerlerine kıyasla en yüksek temas açısı 75,4° ile IPDI ilave edilmiş karışımlarda elde edilmiştir.

Tablo 4.19. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait temas açısı ölçüm (°) sonuçları

Karışımlar	Temas açısı (°)
PLA	61,8
PLA/SPLA30	68,4
PLA/SPLA30/PDI	68,3
PLA/SPLA30/TDI	68,4
PLA/SPLA30/IPDI	75,4
PLA/SPLA30/MDI	71,7



Şekil 4.51. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ait temas açısı (°) grafiği

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışmasında, farklı zincir uzunluklarında (n=10, 20, 30 ve 50) POSS merkezli heterokollu yıldız şekilli PLA-PCL ((PLA)₄-POSS-(PCL)₄), SPLA) polimerlerinin sentezi klik kimyası yöntemiyle gerçekleştirilmiştir ve PLA'nın özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Alkin fonksiyonlu lineer PLA (LPLA) ve PCL (LPCL) polimerleri halka açılma polimerizasyonu ile sentezlendi. Elde edilen polimerlerin yapıları ¹H NMR ve FT-IR spektroskopisi ile ortalama molekül ağırlıkları GPC yöntemiyle elde edilen bilgiler ile doğrulandı. 95/5 ve 90/10 oranında ticari PLA ile karışım haline getirilen yıldız polimerlerin mekanik, termal ve morfolojik özellikleri incelendi. Ayrıca SPLA30 yıldız polimerleriyle 95/5 ve 90/10 oranında ticari PLA ile hazırlanan karışımlara farklı diizosiyanatların eklenerek polimer karışımlarına uyumlaştırıcı etkisi incelenmiştir. Kullanılan diizosiyanatlar MDI, TDI, PDI ve IPDI PLA/SPLA30 karışımlarına %1 oranında ilave edildi. Bu aşamada kaynama sıcaklıkları göz önüne alınarak MDI 170 °C'de TDI ve IPDI 155 °C'de kullanıldı. Diizosiyanatlarla çalışılırken sıcaklığın PLA'da çok iyi bir şekilde kontrol edilmesi gerekir. Laboratuvar şartlarında çalışma sıcaklığı düşürüldüğünde, ekstrüderin gücü de sıcaklığı düşürmeye yettiğinden polimer rahatlıkla işlenebilir. Fakat büyük ölçekli bir yerde çalışıldığında, kaynama noktası düşük bir diizosiyanatı prosese eklemek oldukça sıkıntı oluşturabilir. Çünkü buharlaşacağından ya basınç altında verilmeli ya da bir taşıyıcı yardımıyla kullanılmalıdır. Fakat diizosiyanatlar reaktif olduğundan bu yöntemler de oldukça risklidir. O yüzden bu diizosiyanatlar belirtilen sıcaklıklarda kullanılmalıdır. Bu sıcaklıkların üzerine çıkıldığında kaynama noktası sebebiyle prosesi zor olacaktır. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Saf PLA'nın kırılgan yapısını güçlendirmek ve daha tok hale getirmek için yapılan yıldız polimer çalışmasında başarılı sonuçlar elde edildi. İlk kez PLA'nın sertliğini artırmak için farklı moleküler ağırlıklara sahip POSS çekirdek yıldız polimerleri kullanıldı. SPLA yıldız polimerlerinin saf PLA'ya ilave edilmesiyle mekanik, termal ve morfolojik özelliklerinde iyileşmeler gözlemlendi. PLA/SPLA karışımlarına PDI uyumlaştırıcısının ilavesi mekanik özelliklerindeki kopmada uzama değerlerinde ve

darbe dayanımlarının iyileşmesinde katkı sağladı. 95/5 ve 90/10 oranında saf PLA ile hazırlanan yıldız polimer karışımlarının mekanik ve termal sonuçları yakın etkiler gösterdi. Ayrıca farklı diizosiyanatların etkisinin de karışımları nasıl etkileyeceğini görmek amacıyla kullanılan TDI, MDI ve IPDI diizosiyanatları da PLA/SPLA karışımlarını olumlu olarak etkilemiştir.

95/5 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ilave edilen MDI, özellikle kopmada uzamada ve darbe dayanımı değerlerinde iyileşmeler sağladı. 90/10 oranında hazırlanan PLA/SPLA30/diizosiyanat karışımlarına ilave edilen TDI ve MDI, kopmada uzama değerlerinde iyileşmeler sağlarken, darbe dayanım değerlerinde MDI'nın önemli katkısı öne çıkmaktadır. Her iki oran göz önünde bulundurulduğunda morfolojik özellikler bakımından diizosiyanatlar arasında özellikle TDI'nın PLA/SPLA30 karışımlarında iyi bir arayüzey yapışması sağladığı, homojen dağıldığı ve daha pürüzsüz bir yüzey elde edildiği görüldü.

İki fonksiyonlu aromatik yapıya sahip olan diizosiyanatlar lineer, dallanmış ve ya çapraz bağlı polimer yapılarına poliestерlerin uç kısımları ile yani asit ve hidroksil grupları ile reaksiyona girerek bağlanır. Aromatik gruplu diizosiyanatlar alifatik gruplulara göre hidroksil grupları ile daha kolay reaksiyona girerler ve daha reaktiftirler. Bu reaksiyonlar sonucunda PLA-ko-SPLA blok kopolimerleri meydana gelir. Karboksil uç grupları ile meydana gelen reaksiyonlarda çapraz dallı veya kararsız yapılar (allofanat ve biüretler) oluşacağından daha az tercih edilir. PLA'nın karboksil uç gruplarıyla verdiği reaksiyon karbondioksit kaybıyla amidlere ayrışan kararsız, dallı ve ya çapraz bağlı yapılar oluşturur. PLA'nın çapraz bağlı dallanma yerine zincir yapılı olmayı tercih ettiği bilinmektedir. Bizim çalışmamızda da diizosiyanatlar zincir uzatıcı olarak doğrusal yapıya sebep olur.

Çalışmanın devamında farklı kol sayılarında POSS merkezli yıldız polimerler sentezlenebilir ve farklı uyumlaştırıcı ajanların ilavesiyle zayıf özellikler iyileştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Drumright R.E., Gruber P.R., Henton D.E., Polylactic Acid Technology, *Advanced Materials*, 2000, **12**(23), 1841-1846.
- [2] Garlotta D., A Literature Review of Poly(lactic acid), *Journal of Polymers and The Environment*, 2001, **9**(2), 63-84.
- [3] Ahmed J., Varshney S.K., Polylactides—Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: A Review, *International Journal of Food Properties*, 2011, **14**(1), 37-58.
- [4] Woodruff M.A., Hutmacher D.W., The Return of a Forgotten Polymer—Polycaprolactone in the 21st Century, *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**(10), 1217-1256.
- [5] Patrício T., Domingos M., Gloria A., Bártolo P., Characterisation of PCL and PCL/PLA Scaffolds for Tissue Engineering, *Procedia CIRP*, 2013, **5**, 110-114.
- [6] Patrício T., Domingos M., Gloria A., D'Amora U., Coelho F., Bártolo P., Fabrication and Characterisation of PCL and PCL/PLA Scaffolds for Tissue Engineering, *Rapid Prototyping Journal*, 2014, **20**(2), 145-156.
- [7] Puppi D., Chiellini F., Piras A.M., Chiellini E., Polymeric Materials for Bone and Cartilage Repair, *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**(4), 403-440.
- [8] López-Rodríguez N., Lopez-Arraiza A., Meaurio E., Sarausa J.R., Crystallization, Morphology, and Mechanical Behavior of Polylactide/Poly(ϵ -caprolactone) Blends, *Polymer Engineering & Science*, 2006, **46**(9), 1299-1308.
- [9] Navarro-Baena I., Sessini V., Dominici F., Torre L., Design of Biodegradable Blends Based on PLA and PCL: From Morphological, Thermal and Mechanical Studies to Shape Memory Behavior, Polymer Degradation and Stability, 2016, **132**, 97-108.
- [10] Sankaran K.K., Krishnan U.M., Sethuraman S., Axially Aligned 3D Nanofibrous Grafts of PLA–PCL for Small Diameter Cardiovascular Applications, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 2014, **25**(16), 1791-1812.
- [11] Zeng J.B., Li Y.D., Zhu Q.Y., Yang K.K., Wang X.L., Wang Y.Z., A Novel Biodegradable Multiblock Poly(ester urethane) Containing Poly(L-lactic acid) and Poly (butylene succinate) Blocks, *Polymer*, 2009, **50**(5), 1178-1186.

- [12] Turan D., Şirin H., Özkoç G., Effects of POSS Particles on the Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of PLA and Plasticised PLA, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **121**(2), 1067-1075.
- [13] Gardella L., Calabrese M., and Monticelli O., PLA Maleation: An Easy and Effective Method to Modify The Properties of PLA/PCL Immiscible Blends, *Colloid and Polymer Science*, 2014, **292**(9), 2391-2398.
- [14] Kashif M., Yun B.M., Lee K.S., Chang Y.W., Biodegradable Shape-memory Poly(ϵ -caprolactone)/Polyhedral Oligomeric Silsequioxane Nanocomposites: Sustained Drug Release and Hydrolytic Degradation, *Materials Letters*, 2016, **166**, 125-128.
- [15] Monticelli O., Calabrese M., Gardella L., Fina A., Gioffredi E., Silsesquioxane :Novel Compatibilizing Agents for Tuning The Microstructure and Properties of PLA/PCL Immiscible Blends, *European Polymer Journal*, 2014, **58**, 69-78.
- [16] Kuo S.W., Chang F.C., POSS Related Polymer Nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 2011, **36**(12), 1649-1696.
- [17] Li G., Wang L., Ni H., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane(POSS) Polymers and Copolymers: A Review, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 2001, **11**(3), 123-154.
- [18] Wang W., Fei M., Jie X., Wang P., Cao H., Synthesis and Characterization of Star-shaped Block Copolymers With Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Core Via ATRP, *Polymer Bulletin*, 2010, **65**(9), 863-872.
- [19] Chandra R., Rustgi R., Biodegradable Polymers, *Progress in Polymer Science*, 1998, **23**(7), 1273-1335.
- [20] Xiao L., Wang B., Yang G., Gauthier M., Poly(lactic acid)-Based Biomaterials :Synthesis, Modification and Applications, *Biomedical Science, Engineering and Technology*, 2012, **11**, 247-282.
- [21] Yu L., Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources, 2009, *John Wiley & Sons*, DOI:10.1002/9780470391501.
- [22] Michalski A., Brzezinski M., Lapienis G., Biela T., Star-Shaped and Branched Polylactides: Synthesis, Characterization, and Properties, *Progress in Polymer Science*, 2019, **89**, 159-212.
- [23] Gümüşderelioğlu M., Biyoplastikler, *Bilim ve Teknik Dergisi*, 2012, 76-79.
- [24] Kodal M., Wis A.A., Ozkoc G., The Mechanical, Thermal and Morphological Properties of γ -Irradiated PLA/ TAIC and PLA/ OvPOSS, *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, **153**, 214-225.
- [25] İbrahim Ü., Koçak E.D., Poli(laktik asit)’in Kullanım Alanları ve Nano lif Üretimdeki Uygulamaları, *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2012, **11**(22), 79-88.

- [26] Wachirahuttapong S., Thongpin C., Sombatsompop N., Effect of PCL and Compatibility Contents on the Morphology, Crystallization and Mechanical Properties of PLA/PCL Blends, *Energy Procedia*, 2016, **89**, 198-206.
- [27] Fasiku V.O., Owonubi S.J., Mukwevho E., Aderibigbe B., Polyhydroxyesters as Scaffolds for Tissue Engineering, *Biosynthesis, Chemical Structures and Applications*, 2018, **167**, 185-197.
- [28] Akbari Ghavimi S.A., Ebrahimzadeh M., Hashjin M.S., Osman N.A., Polycaprolactone/Starch Composite: Fabrication, Structure, Properties, and Applications, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2015, **103**(7), 2482-2498.
- [29] Azimi B., Nourpanah P., Rabiee M., Poly(ϵ -caprolactone) Fiber: An Overview, *Journal of Engineered Fabrics & Fibers (JEFF)*, 2014, **9**(3), 74-90.
- [30] Ayandele E., Sarkar B., and Alexandridis P., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Containing Polymer Nanocomposites, *Nanomaterials*, 2012, **2**(4), 445-475.
- [31] Teng C.P., Mya K.Y., Win K.Y., Yeo C.C., Low M., Han M.Y., Star-Shaped Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Polycaprolactone-Polyurethane as Biomaterials for Tissue Engineering Application. *NPG Asia Materials*, 2014, **6**(11), 142-151.
- [32] Gültekin G., Yara Örtü Malzemesi Uygulamaları için Yağ Asidi Temelli Poliüretan Filmlerin Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2006, 223150.
- [33] Kapp Jr., Isocyanates, Editors: Caballero B., Finglas P.M., Toldra F., *Encyclopedia of Food and Health*, 1nd ed., A Che, USA, 1112-1131, 2014.
- [34] Saçak M., Polimer Kimyası, 8. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.
- [35] Hein C.D., Liu X.M., Wang D., Click Chemistry, A Powerful Tool for Pharmaceutical Sciences, *Pharmaceutical Research*, 2008, **25**(10), 2216-2230.
- [36] Kolb H.C., Finn M., Sharpless K.B., Click Chemistry: Diverse Chemical Function from A Few Good Reactions, *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, **40**(11), 2004-2021.
- [37] Tasdelen M.A., Diels–Alder “Click” Reactions: Recent Applications in Polymer and Material Science, *Polymer Chemistry*, 2011, **2**(10), 2133-2145.
- [38] Tinmaz H.B., Arslan I., and Tasdelen M.A., Star Polymers by Photoinduced Copper-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition Click Chemistry, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2015, **53**(14), 1687-1695.
- [39] Hadjichristidis N., Synthesis of Miktoarm Star (M-Star) Polymers, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1999, **37**(7), 857-871.

- [40] Erdoğan Bedri T., Tunca Ü., Kontrollü Polimerizasyon Metotlarıyla Farklı Kollu Yıldız Polimer Sentezi, *İtùdergisi/c*, 2011, **4**(1).
- [41] Şirin H., Kodal M., Özkoç G., The Influence of POSS Type on the Properties of PLA, *Polymer Composites*, 2016, **37**(5), 1497-1506.
- [42] Yılmaz S., Kodal M., Yılmaz T., Ozkoc G., Fracture Toughness Analysis of O-POSS/PLA Composites Assessed by Essential Work of Fracture Method, *Composites Part B: Engineering*, 2014, **56**, 527-535.
- [43] Shin B.Y., Compatibilization of Immiscible Poly(Lactic Acid)/Poly(ϵ -Caprolactone) Blend Through Electron-Beam Irradiation with The Addition of A Compatibilizing Agent, *Radiation Physics and Chemistry*, 2013, **83**, 98-104.
- [44] Chavalitpanya K., Phattananudee S., Poly(Lactic Acid)/Polycaprolactone Blends Compatibilized with Block Copolymer, *Energy Procedia*, 2013, **34**, 542-548.
- [45] Oshani B.N., Davachi S.M., Hejazi I., Seyfi J., Khonakdar H.A., Abbaspourrad A., Enhanced Compatibility of Starch with Poly(Lactic Acid) and Poly(ϵ -Caprolactone) by Incorporation of POSS Nanoparticles: Study on Thermal Properties, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, **141**, 578-584.
- [46] Wang L., Ma W., Gross R.A., McCarthy S.P., Reactive Compatibilization of Biodegradable Blends of Poly(Lactic Acid) and Poly(ϵ -Caprolactone), *Polymer Degradation and Stability*, 1998, **59**(1-3), 161-168.
- [47] Gu S., Yang M., Yu T., and Ren T., Synthesis and Characterization of Biodegradable Lactic Acid-Based Polymers by Chain Extension, *Polymer International*, 2008, **57**(8), 982-986.
- [48] Ho C.H., Wang C.H., Lin C.I., Lee Y.D., Synthesis and Characterization of TPO-PLA Copolymer and Its Behavior as Compatibilizer for PLA/TPO Blends, *Polymer*, 2008, **49**(18), 3902-3910.
- [49] Joziassse C.A., Veenstra H., Grijpma D.W., Pennings A.J., On The Chain Stiffness of Poly(Lactide)s, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1996, **197**(7), 2219-2229.
- [50] La Mantia F., Handbook of Plastics Recycling, *Polymer International*, 2002, **53**, 232-234.
- [51] Villalobos M., Awajulu A., Greeley T., Turco G., Deeter G., Oligomeric Chain Extenders for Economic Reprocessing and Recycling of Condensation Plastics, *Energy*, 2006, **31**(15), 3227-3234.
- [52] Lehermeier H.J., Dorgan J.R., Melt Rheology of Poly (Lactic Acid): Consequences of Blending Chain Architectures, *Polymer Engineering & Science*, 2001, **41**(12), 2172-2184.

- [53] Cohn D., Hotovely-Salomon A., Biodegradable Multiblock PEO/ PLA Thermoplastic Elastomers: Molecular Design and Properties, *Polymer*, 2005, **46**(7), 2068-2075.
- [54] Sikorska W., Dacko P., Kaczmarczyk B., Janeczek H., Domański M., Mańczyk K., Kowalczyk M., Synthesis and Physicochemical Properties of New (Bio) Degradable Poly(Ester-Urethane)s Containing Polylactide and Poly[(1,4-Butylene Terephthalate)-co-(1,4-Butylene Adipate)] Segments, *Polymer*, 2011, **52**(21), 4676-4685.
- [55] Chen B.K., Shen C.H., Chen S.C., Chen A.F., Ductile PLA Modified with Methacryloyloxyalkyl Isocyanate Improves Mechanical Properties, *Polymer*, 2010, **51**(21), 4667-4672.
- [56] Takayama T., Todo M., Tsuji H., Effect of Annealing on the Mechanical Properties of PLA/PCL and PLA/PCL/LTI Polymer Blends, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2011, **4**(3), 255-260.
- [57] Carmona V.B., Corrêa A.C., Marconcini J.M., Henrique L., Mattoso C., et al., Properties of a Biodegradable Ternary Blend of Thermoplastic Starch (TPS), Poly(ϵ -Caprolactone) (PCL) and Poly(Lactic Acid) (PLA), *Journal of Polymers and the Environment*, 2015, **23**(1), 83-89.
- [58] Dogan S.K., Reyes E.A., Rastogi S., Ozkoç G., Reactive Compatibilization of PLA/TPU Blends with a Diisocyanate, *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, **131**(10), 1-10.
- [59] Tuna B., Ozkoc G., Effects of Diisocyanate and Polymeric Epoxidized Chain Extenders on the Properties of Recycled Poly(Lactic Acid), *Journal of Polymers and the Environment*, 2017, **25**(4), 983-993.
- [60] Karagoz S., Ozkoc G., Effects of a Diisocyanate Compatibilizer on the Properties of Citric Acid Modified Thermoplastic Starch/Poly(Lactic Acid) Blends, *Polymer Engineering & Science*, 2013, **53**(10), 2183-2193.
- [61] Kilic N.T., Can B.N., Kodal M., Ozkoc G., Compatibilization of PLA/PBAT Blends by Using Epoxy-POSS, *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, **136**(12), 47217.
- [62] Mya K.Y., Gose H.B., Pretsch T., Bothe M., He C., Star-shaped POSS-Polycaprolactone Polyurethanes and Their Shape Memory Performance, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(13), 4827-4836.
- [63] Gungor E., Bilir C., Durmaz H., Hizal G., Tunca U., Star Polymers with POSS Via Azide-Alkyne Click Reaction, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, **47**(22), 5947-5953.
- [64] Ge Z., Wang D., Zhou Y., Liu H., Synthesis of Organic/Inorganic Hybrid Quatrefoil-Shaped Star-Cyclic Polymer Containing a Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Core, *Macromolecules*, 2009, **42**(8), 2903-2910.

- [65] Özkoç G., Bayram G., Quaedflieg M., Effects of Microcompounding Process Parameters on the Properties of ABS/Polyamide-6 Blends Based Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **107**(5), 3058-3070.
- [66] Migliaresi C., Cohn D., Lollis A.D., Fambri L., Dynamic Mechanical and Calorimetric Analysis of Compression-Molded PLLA of Different Molecular Weights: Effect of Thermal Treatments, *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, **43**(1), 83-95.
- [67] Lim L.T., Auras R., and Rubino M., Processing Technologies for Poly(Lactic Acid), *Progress In Polymer Science*, 2008, **33**(8), 820-852.
- [68] Celik A., Kemikli N., Ozturk R., Muftuoglu AE., Yilmaz F., Synthesis, Characterization and Thermal Properties of a Novel Star Polymer Consisting of Poly(ϵ -Caprolactone) Arms Emanating from an Octa-Functional Porphyrine Core, *Reactive and Functional Polymers*, 2009, **69**(9), 705-713.
- [69] Yıldız S., Karaağaç B., Ozkoc G., Toughening of Poly(Lactic Acid) with Silicone Rubber, *Polymer Engineering & Science*, 2014, **54**(9), 2029-2036.
- [70] Dimonie D., Socoteanu R., Pop S., Fierascu I., Fierascu R., Petrea C., Zaharia C., Petrache M., Overview on Mechanical Recycling by Chain Extension of POSTC-PET Bottles, *Material Recycling-Trends and Perspectives*, Croatia, 2012, **41**, 85-114.
- [71] Torres N., Robin J., Boutevin B., Chemical Modification of Virgin and Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) by Adding of Chain Extenders During Processing, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, **79**(10), 1816-1824.
- [72] Zhong W., Ge J., Gu Z., Li W., Chen X., Zhang Y., Yang Y., Study on Biodegradable Polymer Materials Based on Poly(Lactic Acid). I. Chain Extending of Low Molecular Weight Poly(Lactic Acid) With Methylenediphenyl Diisocyanate, *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, **74**(10), 2546-2551.
- [73] Wang H., Sun X., Seib P., Strengthening Blends of Poly(Lactic Acid) and Starch with Methylenediphenyl Diisocyanate, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, **82**(7), 1761-1767.
- [74] Stern T., Hierarchical Fractal-Structured Allophanate-Derived Network Formation In Bulk Polyurethane Synthesis, *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, **29**(2), 746-757.
- [75] Hachana N., Wongwachai T., Chaochanchaikul K., Harnnarongchai W., Influence of Crosslinking Agent and Chain Extender on Properties of Gamma-Irradiated PLA, *Journal of Polymers and the Environment*, 2017, **25**(2), 323-333.

- [76] Raquez J.M., Habibi Y., Murariu M., Dubois P., Polylactide (PLA)-Based Nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 2013, **38**(10-11), 1504-1542.
- [77] Dias P.D.P., Chinelatto M.A., Effect of Poly(ϵ -Caprolactone-b-Tetrahydrofuran) Triblock Copolymer Concentration on Morphological, Thermal and Mechanical Properties of Immiscible PLA/PCL Blends, *Journal of Renewable Materials*, 2019, **7**(2), 129-138.
- [78] Dandan Doganci M., Aynali F., Doganci E., Ozkoc G., Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Poly(Lactic Acid) by Using Star-Shaped Poly(ϵ -Caprolactone) with POSS Core, *European Polymer Journal*, 2019, **121**, 52-62.
- [79] Tham C.Y., Abdul Hamid Z.A., Ahmad Z., Ismail H., Surface Modification of Poly(Lactic Acid) (PLA) via Alkaline Hydrolysis Degradation, *Advanced Materials Research*, 2014, **970**(1662-8985), 324-327.
- [80] Koo G.H., Jang J., Surface Modification of Poly(Lactic Acid) by UV/Ozone Irradiation, *Fibers and Polymers*, 2008, **9**(6), 674-678.
- [81] Wang W., Enhancing the Hydrophilicity and Cell Attachment of 3D Printed PCL/Graphene Scaffolds for Bone Tissue Engineering, *Materials*, 2016, **9**(12), 992.
- [82] Meng B., Deng J., Liu Q., Wu Z., Yang W., Transparent and Ductile Poly(Lactic Acid)/Poly(Butyl Acrylate) (PBA) Blends: Structure and Properties, *European Polymer Journal*, 2012, **48**(1), 127-135.
- [83] Qin Y., Liu S., Zhang Y., Yuan M., Li H., Yuan M., Effect of Poly(ϵ -Caprolactone-co-L-Lactide) on Thermal and Functional Properties of Poly(L-Lactide), *Int J Biol Macromol*, 2014, **70**, 327-33.
- [84] Liang J., Li R., Rubber Toughening in Polypropylene: A Review, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, **77**(2), 409-417.
- [85] Doğan Ş.K., Özkoç G., Biyomalzeme Olarak Kullanılabilecek Poli(Laktik Asit)/Poliüretan Polimer Karışımlarının Biyomedikal Uygulamalarının Araştırılması, V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, Tokat, Türkiye, 1-4 Eylül 2014.
- [86] Fan W., Zhao Y., Zhang A., Liu Y., Cao Y., Chen J., Effect of A Chain Extender on the Properties of Poly(Lactic Acid)/Zinc Oxide/Copper Chlorophyll Acid Antibacterial Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, **132**(9), 41561.
- [87] Li B.H., Yang M.C., Improvement of Thermal and Mechanical Properties of Poly(L-Lactic Acid) with 4,4-Methylene Diphenyl Diisocyanate, *Polymers for Advanced Technologies*, 2006, **17**(6), 439-443.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Yıldırım D.**, Dandan Doğancı M., Doğancı E., Özkoç G., POSS Merkezli Heterokollu Yıldız Şekilli PCL-PLA Polimerlerinin Sentezi ve PLA ile Blendlerinin Hazırlanması, *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi*, Imascon, Kocaeli, 26-28 Nisan 2019.



ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında İstanbul’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kocaeli’nde tamamladı. 2010 yılında girdiği Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümü’nden 2017 yılında mezun oldu. 2017 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı.

