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

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

# POLİLAKTİK ASİT/KATYONİK MONOMER FİLMLERİNE BAŞLATICI VE MİKRODALGA RADYASYONUNUN ETKİSİ

**YEŞİM BABACAN**

**KOCAELİ 2018**

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

# POLİLAKTİK ASİT/KATYONİK MONOMER FİLMLERİNE BAŞLATICI VE MİKRODALGA RADYASYONUNUN ETKİSİ

YEŞİM BABACAN

Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

Doç. Dr. Olcay MERT
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Dr. Öğr. Üyesi İkrime ORKAN UÇAR
Jüri Üyesi, Düzce Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 06.07.2018

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, “Polilaktik Asit/Katyonik Monomer Filmlerine Başlatıcı ve Mikrodalga radyasyonunun Etkisi” araştırılmıştır.

Yüksek lisans tez çalışmamın her sürecinde beni yönlendiren, bilgi ve deneyimlerini esirgemeden paylaşan değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya 2018/033 No’lu projesi kapsamında sağladığı finansal destek için, Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (KOU BAP) teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca bilgi paylaşımında bulunan Kimya Mühendisliği Bölümü Polimer Laboratuvarı’nda bulunan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitim hayatımın her aşamasında bana inanan ve maddi, manevi desteklerini esirgemeyerek sürekli yanımda olan sevgili babam Aziz TOP, annem Medine TOP ve kardeşlerim Sibel TOP ve Tayfun TOP’a sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Desteğini üzerimden hiç eksik etmeyen, her konuda sabrı ve anlayışı ile yanımda olan sevgili eşim Miraç BABACAN’a teşekkür ederim.

Haziran - 2018 Yeşim BABACAN

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR ..... i
İÇİNDEKİLER ..... ii
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... iv
TABLOLAR DİZİNİ ..... vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... vii
ÖZET ..... viii
ABSTRACT ..... ix
GİRİŞ. ..... 1
1. GENEL BİLGİLER ..... 3
1.1. Polimerler ..... 3
1.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması ..... 3
1.2. Biyobozunur Polimerler ..... 10
1.3. Polilaktik Asit (PLA) ..... 11
1.3.1. PLA sentezi ..... 12
1.3.2. PLA'nın üstünlükleri ve eksiklikleri ..... 14
1.3.3. PLA'nın kullanım alanları ..... 14
1.4. Katyonik Monomerler ve Başlatıcı ..... 15
1.4.1. Polielektrolitler ve uyulama alanları ..... 15
1.4.2. Diallyldimethylammonium chloride (DADMAC) ..... 18
1.4.3. [3-(Methacryloylamino)propyl]-trimethyl ammonium chloride (MAPTAC) ..... 18
1.4.4. [2-(Methacryloyloxy)ethyl]-trimethyl ammonium chloride (MATMAC) ..... 19
1.4.5. Vinylbenzyl trimethyl ammonium chloride (VBTMAC) ..... 19
1.4.6. Başlatıcı / 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride ..... 20
1.5. Çalışmada Kullanılan Film Üretim Tekniği ..... 21
1.6. Çalışmada Kullanılan Mikrodalga Radyasyonu Uygulama Yöntemi ..... 21
1.6.1. Mikrodalga teknolojisi ..... 22
1.7. Çalışmada Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri ..... 23
1.7.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ..... 23
1.7.2. Termogravimetrik analiz (TGA) ..... 24
1.7.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ..... 24
1.7.4. Çekme testi ..... 26
1.7.5. Jel geçirgenlik kromotografisi (GPC) ..... 27
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI ..... 29
3. MALZEMELER VE YÖNTEM ..... 34
3.1. Malzemeler ..... 34
3.2. Deneysel Yöntem ..... 35
3.2.1. PLA/Katyonik monomer filmlerinin hazırlanması ..... 35
3.2.2. Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin hazırlanması ..... 36
3.3.3. Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerine mikrodalga radyasyonunun etkisi ..... 36

3.3. Karakterizasyon ..... 37
3.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ..... 37
3.3.2. Termogravimetrik analiz (TGA) ..... 38
3.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ..... 38
3.3.4. Çekme testi ..... 39
3.4.5. Jel geçirgenlik kromotografisi (GPC) ..... 40
4. BULGULAR VE TARTIŞMA ..... 41
4.1. PLA/Katyonik Monomer Filmlerinin Karakterizasyon Sonuçları ..... 41
4.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizi (FTIR) ..... 41
4.1.2. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları ..... 45
4.1.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ..... 48
4.1.4. Çekme testi ..... 50
4.2. Başlatıcılı PLA/Katyonik Monomer Filmlerinin Karakterizasyon Sonuçları ..... 52
4.2.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizi (FTIR) ..... 52
4.2.2. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları ..... 55
4.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) sonuçları ..... 56
4.2.4. Çekme testi sonuçları ..... 58
4.3. Katyonik Monomer İçeren PLA Filmlerine Mikrodalga Radyasyonun Etkisinin İncelenmesi ..... 60
4.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizi (FTIR) ..... 61
4.3.2. Termogravimetrik analiz (TGA) ..... 62
4.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ..... 63
4.3.5. Jel geçirgenlik kromotografisi (GPC) ..... 67
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER ..... 69
KAYNAKLAR ..... 73
EKLER ..... 79
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER ..... 91
ÖZGEÇMİŞ ..... 92

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Zincir yapılarına göre polimerler ..... 6
Şekil 1.2. Radikalik Katılma polimerizasyonu şematik gösterimi ..... 7
Şekil 1.3. Basamaklı polimerizasyonun şematik gösterimi ..... 8
Şekil 1.4. a) Kristalin ve amorf bölgeler b)yarı kristal yapılı polimer ..... 9
Şekil 1.5. Biyobozunur ambalajlama malzemesinin doğal biyolojik çevrimi ..... 10
Şekil 1.6. PLA'nın kimyasal yapısı ..... 11
Şekil 1.7. PLA sentez yöntemleri ..... 13
Şekil 1.8. Laktid izomerlerinin kimyasal yapıları ..... 13
Şekil 1.9. PLA uygulama alanları ..... 15
Şekil 1.10. Diallyldimethylammonium chloride (DADMAC) molekül yapısı ..... 18
Şekil 1.11. [3-(Methacryloylamino)propyl]-trimethyl ammonium chloride (MAPTAC) molekül yapısı ..... 19
Şekil 1.12. [2- (Methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride (MATMAC) molekül yapısı ..... 19
Şekil 1.13. Vinylbenzyl trimethyl-ammonium chloride (VBTMAC) molekül yapısı ..... 20
Şekil 1.14. 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride molekül yapısı ..... 20
Şekil 1.15. Çözeltiden dökme yöntemi ile film hazırlama yöntemi ..... 21
Şekil 1.16. Elektromanyetik spektrum ve elektromanyetik spektrumda yer alan bazı ışınların madde ile etkileşimleri ..... 22
Şekil 1.17. Elektromanyetik spektrum ..... 23
Şekil 1.18. Kimyasal bağ hareketleri ..... 23
Şekil 1.19. DSC cihazında referans ve örnek yerleştirme hazneleri ..... 25
Şekil 1.20. DSC Termogramı ..... 26
Şekil 1.21. Gerilme-gerinim eğrisi ..... 27
Şekil 1.22. Jel geçirgenlik kromotografisinin basit gösterimi (Sağ tarafta, kolonu doldurmakta kullanılan küresel taneciklerden bir tanesinin büyütülmüş şekli görülmektedir.) ..... 28
Şekil 3.1. Film hazırlama yöntemi ..... 35
Şekil 3.2. FTIR cihazı ..... 37
Şekil 3.3. TGA cihazı ..... 38
Şekil 3.4. Mettler Toledo marka DSC1 model DSC cihazı ..... 39
Şekil 3.5. Çalışmada kullanılan çekme cihazının genel görünümü ..... 39
Şekil 3.6. GPC cihazı genel görünümü ( PL-GPC 220) ..... 40
Şekil 4.1. Saf PLA filminin FTIR spektrumu ..... 41
Şekil 4.2. PLA/DADMAC filmlerine ait FTIR spektrumu ..... 42
Şekil 4.3. PLA/MAPTAC filmlerine ait FTIR spektrumu ..... 43

Şekil 4.4. PLA/MATMAC filmlerine ait FTIR spektrumu ..... 44
Şekil 4.5. PLA/VBTMAC filmlerine ait FTIR spektrumu ..... 44
Şekil 4.6. PLA/Katyonik monomer filmlerinin çekme dayanımı değerleri ..... 51
Şekil 4.7. PLA/Katyonik monomer filmlerinin kopma uzaması değerleri ..... 51
Şekil 4.8. PLA/Katyonik monomer filmlerinin max. yükteki uzaması ..... 52
Şekil 4.9. Başlatıcılı PLA/DADMAC filmlerinin FTIR spektrumları ..... 53
Şekil 4.10. Başlatıcılı PLA/MAPTAC filmlerinin FTIR spektrumları ..... 54
Şekil 4.11. Başlatıcılı PLA/MATMAC filmlerinin FTIR spektrumları ..... 54
Şekil 4.12. Başlatıcılı PLA/VBTMAC filmlerinin FTIR spektrumları ..... 55
Şekil 4.13. Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin çekme dayanımı değerleri ..... 59
Şekil 4.14. Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin kopma uzaması değerleri ..... 59
Şekil 4.15. Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin max. yükteki kopma uzaması değerleri ..... 60
Şekil 4.16. Mikrodalga radyasyonu uygulanan PLA/Katyonik monomer filmlerinin FTIR spektrumu ..... 61
Şekil 4.17. Mikrodalga radyasyonunun çekme dayanımı değerlerine etkisi ..... 64
Şekil 4.18. Mikrodalga radyasyonunun kopma uzaması değerlerine etkisi ..... 65
Şekil 4.19. Mikrodalga radyasyonunun max. yükteki kopma uzaması değerlerine etkisi ..... 66

## TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. PLA'nın fiziksel ve mekanik özellikleri ..... 12
Tablo 1.2. Polielektrolitlerin uygulama alanları ..... 17
Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler ve özellikleri ..... 34
Tablo 3.2. PLA/katyonik monomer filmlerinin adlandırılması ve bileşim oranları ..... 36
Tablo 3.3. Başlatıcılı PLA/katyonik monomer filmlerinin adlandırılması ve bileşim oranları ..... 37
Tablo 4.1. Katyonik monomerlerin TGA verileri ..... 45
Tablo 4.2. PLA/Katyonik monomer filmlerinin TGA verileri ..... 47
Tablo 4.3. PLA/Katyonik monomer filmlerine ait DSC verileri ..... 49
Tablo 4.4. Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin TGA verileri ..... 56
Tablo 4.5. Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin DSC verileri ..... 57
Tablo 4.6. Mikrodalga radyasyonu uygulanan %5'lik PLA/Katonik monomer filmlerinin TGA verileri ..... 62
Tablo 4.7. Mikrodalga radyasyonu uygulanan %5'lik PLA/Katonik monomer filmlerinin DSC verileri ..... 63
Tablo 4.8. GPC ile belirlenen molekül ağırlığı verileri ..... 67

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Mn : Sayıca ortalama mol kütlesi, (g/mol)
Mw : Ağırlıkça ortalama mol kütlesi, (g/mol)
T : Sıcaklık, (ºC)
$T_{cc}$ : Soğuk kristalizasyon sıcaklığı, (ºC)
$T_{endset}$ : Bozunmanın sona erdiği sıcaklık, (ºC)
$T_g$ : Camsı geçiş sıcaklığı, (ºC)
$T_m$ : Erime sıcaklığı, (ºC)
$T_{max}$ : Bozunma hızının maksimum olduğu sıcaklık, (ºC)
$T_{onset}$ : Bozunmanın başladığı sıcaklık, (ºC)
$X_c$ : Kristalinite, (%)
$\Delta H_{cc}$ : Kristalizasyon entalpisi, (J/g)
$\Delta H_f$ : Erime entalpisi, (J/g)

### Kısaltmalar

AIBN : 2,2'-Azobis (2-methylpropionamidine) dihydrochloride
ASTM : American Society For Testing and Materials (Amerikan Test ve Malzeme Kurumu)
DADMAC : Diallyldimethylammonium chloride
DSC : Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
GPC : Gel Permeability Choromotography (Jel Geçirgenlik Kromatografisi)
MAPTAC : [3-(Methacryloylamino)propyl] trimethyl ammonium chloride
MATMAC : [2-(Methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium chloride
PLA : Polilaktik asit
TGA : Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
THF : Tetrahidrofuran
VBTMAC : Vinylbenzyl trimethyl-ammonium chloride

## POLİLAKTİK ASİT/KATYONİK MONOMER FİLMLERİNE BAŞLATICI VE MİKRODALGA RADYASYONUNUN ETKİSİ


## ÖZET

Biyobozunur polimerlerin kullanımındaki artış, petrol bazlı plastiklerin yarattığı çevre sorunları nedeniyle son yıllarda dikkat çekmektedir. Polilaktik asit (PLA), sürdürülebilir kaynaklardan üretildiği ve türetildiği için, toplumsal katı atık bertaraf problemini azaltmak için umut verici bir biyobozunur malzeme olarak görülmüştür. PLA, laktik asidin tekrarlayan birimlerinden oluşan biyolojik olarak parçalanabilir bir polimerdir. PLA alifatik polyester grubuna girer ve mısır, şeker kamışı, buğday gibi nişasta bakımından zengin bitkisel kaynaklardan üretilir. PLA, yüksek modül ve çekme dayanımı değeri gibi sentetik polimerler ile karşılaştırılabilir özelliklere sahiptir. Bununla birlikte, PLA'nın bazı eksikliklerideride bulunmaktadır. Örneğin, PLA filmleri çok kırılgandır ve düşük ısıl kararlılığa sahiptir. Bu nedenle, bazı endüstriyel alanlarda PLA filmlerinin kullanımı sınırlıdır. Son yıllarda, ısıl ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi için PLA'nın modifikasyonuna büyük önem verilmiştir. Literatürde, PLA'nın özelliklerini iyileştirmek için farklı yöntemler kullanılarak çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Polimer harmanların oluşumu, PLA'nın özelliklerini geliştirmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Bu çalışmanın amacı, PLA'nın özelliklerinin katyonik monomer kullanılarak iyileştirilmesidir. Bunun için, öncelikle PLA/Katyonik monomer karışımlarından filmler hazırlanmış, daha sonrada bu filmlere başlatıcı ve mikrodalga radyasyonunun etkisi incelenmiştir. Polimer filmlerinin karakterizasyonu Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ve çekme testleri ile yapılmıştır. FTIR analizinde katyonik monomerli filmlerin kimyasal yapılarında değişiklik görülmüştür. PLA/Katyonik monomer filmleri mikrodalga radyasyonu ve başlatıcı ilavesi ile iyi mekanik özellik göstermiştir. Termal özellikleri mikrodalga radyasyonu ile iyileştirilmiştir.



**Anahtar Kelimeler:** Başlatıcı, Katyonik Monomer, Mikrodalga, Polilaktik Asit.

**THE EFFECT OF INITIATOR AND MICROWAVE ON THE POLYLACTIC ACID / CATIONIC MONOMER FILMS**

## ABSTRACT

PLA is a biodegradable polymer which is composed of repeating units of lactic acid. It enters the group of aliphatic polyesters and produced from starch-rich vegetable sources such as corn, sugar cane, and wheat. PLA has comparable properties with the synthetic polymers such as high modulus and tensile strength value. However, it also possesses some disadvantages, for example, the films of PLA are very brittle and poor heat stability. Therefore, is limited use some industrial applications. In the recent years, the greatest attention has been given to modification of PLA to improve the thermal and mechanical properties. In the literature, various studies have been realized by using different methods in order to improve the properties of the PLA. Formation of polymer blends is one of the using methods to improve the properties of PLA. The purpose of this study is to improve the properties of PLA using cationic monomers. For this, PLA/Cationic monomer films were prepared first, then the effect of the initiator and microwave radiation on these films was investigated. Polymer films were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Gel Permeability Choromotography (GPC), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA) and tensile test. Changes in chemical structures, including cationic monomer films were observed in FTIR. PLA/Cationic monomer films showed good mechanical properties with microwave radiation and initiator addition. Their thermal properties are improved by microwave radiation.

**Keywords:** Initiator, Cationic Monomer, Microwave, Polylactic Acid.

# GİRİŞ

Hayatımızda plastiklerin yeri ve önemi her geçen gün artmaktadır. Üretilen plastik malzemelerin büyük bir miktarı petrol esaslı malzemelerden yapılmaktadır [1]. Petrol esaslı sentetik plastiklerin kullanımının artması çevre kirliliğine yol açtığından, doğada çürüyen ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyobozunur plastik malzemelerin kullanımına talep artmaktadır. Literatürde "biyobozunur polimerler" olarak adlandırılan yani doğada bozulan malzemeler; nişasta, selüloz, protein gibi doğal polimerlerden üretilmektedir. Biyobozunur polimerler, doğada bozunabildikleri için çevreyi daha az kirletmekte ve atık sorunu yaratmamaktadır [2,3].

Polilaktik asit (PLA), mısır veya şeker kamışı gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilebilen, laktik asit sentezi ile elde edilen ve biyolojik olarak parçalanabilir bir poliesterdir. PLA, biyolojik bozunabilirliği ve biyouyumluluk özelliği nedeniyle çevre dostudur [4,5]. Bu sebeple PLA mekanik karakteristiği ile petrol türevli polimerlerin yerine geçebilecek en umut verici biyobozunur polimer olarak kabul edilmektedir [6].

PLA, yüksek modül ve çekme dayanımı değerine sahiptir. Bununla birlikte, PLA'nın bazı eksiklikleri de bulunmaktadır. Örneğin, PLA filmleri çok gevrek ve ısıl kararlılığı zayıftır [7]. Bu nedenle bazı endüstriyel alanlarda uygulamaları sınırlıdır. Son yıllarda, PLA'nın ısıl ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi için PLA modifikasyonuna büyük önem verilmiştir. Literatürde, PLA'nın özelliklerini iyileştirmek için farklı yöntemler kullanılarak çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Sentetik polimerlerle karıştırma, plastikleştirici ekleme, akrilat monomerleriyle ve radyasyon kullanarak çapraz bağlama bu yöntemlerden bazılarıdır. Tavlama, çekirdekleştirici ajanlar ekleme, elyaf veya nanopartiküllerle kompozitler oluşturma, zincir uzatma ve çapraz bağlama gibi birçok yöntemin, PLA temelli malzemelerin ısıl kararlılığını veya mekanik özelliklerini arttırmak için etkili olduğu raporlanmıştır [7, 8, 9].

Tez çalışması kapsamında; PLA ile aktif grup içeren dört farklı katyonik monomer karıştırılarak, PLA'nın özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlanan filmlerin ısıl ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Ardından

aynı yöntem ve aynı katyonik monomerler kullanılarak başlatıcı etkisi araştırılıp, karakterizasyon testleri yapılmıştır. Son olarak seçilen örneklere mikrodalga enerjisi uygulanarak mikrodalga radyasyonunun etkisi incelenmiştir. Daha sonra yapılan karakterizasyon testleri ile mikrodalga uygulanan filmlerin ısıl ve mekanik özellikleri belirlenmiştir.

Tez çalışması 5 bölümden oluşmaktadır. Bölüm 1'de polilaktik asit, katyonik monomerler ve çalışmada kullanılan malzemeler hakkında genel bilgiler verilmiştir. Daha sonra, film üretim yöntemleri, kullanılan cihazlar ve üretilen filmlere uygulanan karakterizasyon testleri ile ilgili bilgilere yer verilmiştir. Bölüm 2'de PLA'nın ısıl ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla yapılan literatür çalışmaları özetlenmiştir.

Bölüm 3'de film üretiminde kullanılan malzemelerin özellikleri ve numunelerin üretimine yer verilmiştir. Bölüm 4'te farklı bileşim oranında hazırlanmış PLA ile dört farklı katyonik monomer içeren filmlerin özellikleri incelenmiştir. Daha sonra, aynı yöntem ve aynı bileşim oranlarında başlatıcı eklenerek hazırlanan filmlerde başlatıcının etkisi araştırılmıştır. Seçilen filmlere mikrodalga enerjisi uygulanarak katyonik monomer içeren PLA filmlerin özelliklerindeki değişiklikler karakterizasyon testleri ile incelenmiştir. Bölüm 5'de ise, elde edilen tüm sonuçlar derlenmiştir.

# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Polimerler

Monomer, birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler olarak tanımlanmaktadır. Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen *poly*- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –*meros* kelimelerinden türemiştir.

Polimerlerin yaygın olarak kullanılmasını sağlayan özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- ✓ Hafif olmaları
- ✓ Kolay şekillendirilebilir ve kolay tasarlanmaları
- ✓ Kimyasal etkilere ve atmosferik koşullara karşı dayanıklılıkları
- ✓ Mekanik dayanımları yüksek olması
- ✓ Yalıtkan olmaları; elektrik, ısı ve sesi iletmemeleri
- ✓ Hijyeniktirler
- ✓ Özellikleri istekler doğrultusunda değiştirilebilir
- ✓ Optik Özellikler (Şeffaflık, Matlık)
- ✓ Düşük Maliyetli olmalarıdır [10].

### 1.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması

Kimyasal yapılarına göre;

Tek tür monomerden oluşan polimerlere “Homopolimer” adı verilir. Zincirlerinde kimyasal yapısı farklı iki monomer bulunduran polimerlere “Kopolimer” denir.

A ve B türü iki monomerden sentezlenen bir kopolimerde, monomer moleküllerinin zincir boyunca diziliş biçimini uygulanan polimerizasyon yöntemi ve polimerizasyonun mekanizması etkileyebilmektedir. Kopolimer ana zincirleri üzerinde A ve B birimleri gelişi güzel, ardışık veya bloklar halinde dizilebilirler.

(a) Ardışık:

-A-B-A-B-A- ( Örnek: Stiren- Maleikanhidrit )

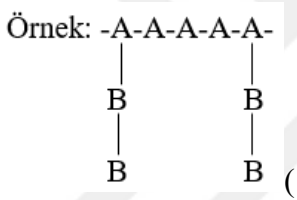
(b) Blok:

-A-B-B-B-A- ( Örnek: Stiren – zopren )

(c) Gelişi güzel:

-A-A-B-A-B- ( Örnek: Stiren – Metilmetakrilat )

Eğer bir polimer ana zincirine başka bir monomerin tekrarlandığı yan gruplar takılmışsa bu bir "graft" kopolimerdir. Üç farklı monomerden oluşan polimere de "terpolimer"denir [11-12].



( Örnek: Stiren – Metilmetakrilat )

Isıya ve /veya çözücülere gösterdikleri davranışa göre;

(a) Termoplastik Polimerler

Termoplastik polimerlerin yapısı, uzun zincir formunda monomerlerin birbirlerine ilavesi şeklinde olup zincir molekülleri, lineer veya dallanmış şekildedir. Camsı geçiş ve/veya erime noktaları vardır. Enerji ilavesi zincirin ısıl hareketini arttırır, sekonder bağlar zayıflar, böylece zincir molekülleri birbirleri arasında kaydırılabilirler. Dolayısıyla polimer plastik olarak şekil değiştirebilir. Isı ve basınç altında yumuşarlar, akarlar, uygun çözücülerde çözünebilir ve çeşitli formlara dönüştürülebilirler. Soğumaya terk edildiklerinde tekrar ilk sertliklerine dönebilen maddelerdir. Daha yüksek sıcaklıklarda primer bağlar parçalanır ve küçük zincirler oluşur (gazlar, sıvılar). Örnek olarak polietilen, polistiren, pet, naylon, vb. verilebilir.

(b) Termoset Polimerler

Termoset polimerler, üç boyutlu, ağ yapılı makro moleküllerdir. Zincirler birbirlerine çapraz bağlıdır. Camsı geçiş noktaları vardır, ancak erime noktaları yoktur. Isı ile ağ

şeklinde ve iç içe örülmüş makro moleküller birbirleri arasında kaymazlar. Ergitilemez, hemen hemen hiç çözülmez, sert ve dayanıklı polimerlerdir. Yüksek sıcaklıkta zarar görürler ve sıcaklık sonucu oluşan hasar kalıcıdır. Çapraz bağ derecesi polimerin mekanik özelliklerini etkiler. Yapıda çapraz bağların sayısı az ise elastik ve plastik deformasyon kabiliyeti yüksek katılar, bağların sayısı çok fazla ise plastik deformasyon göstermeyen gevrek katılar ortaya çıkar. Kendilerini oluşturan monomerler veya prepolimerler (düşük molekül ağırlıklı polimer) ısı ile kalıp içerisinde pişirilerek şekil verilebilir. Örnek olarak bakalit, ebonit, melamin, epoksiler, doymamış poliesterler vb. verilebilir [13-14].

(c) Elastomerler

Elastomerler çapraz bağlanmış malzemelerdir, ancak çapraz bağlanma derecesi termosetlerdeki kadar fazla değildir. Zincir molekülleri primer bağlarla geniş aralıklı ağlar oluşturur. Böylece zincirlerin kayması mümkün olmaz. Zincirlerin ağ düğüm noktaları arasında uzama durumu doğar. Bu sebeple yüksek elastikiyet gösterirler. Yüksek miktardaki deformasyonlarda bile eski durumlarına tekrar geri gelebilirler. Örnek olarak doğal kauçuk, SBR, NBR, silikon kauçuk, ambalaj malzemeleri, ayakkabı tabanı, hortum, taşıyıcı bant vb. verilebilir.

Zincir yapılarına göre;

Zincir yapılarına göre polimerler Şekil 1.1'de verilmektedir.

(a) Lineer polimerler (Doğrusal polimerler)

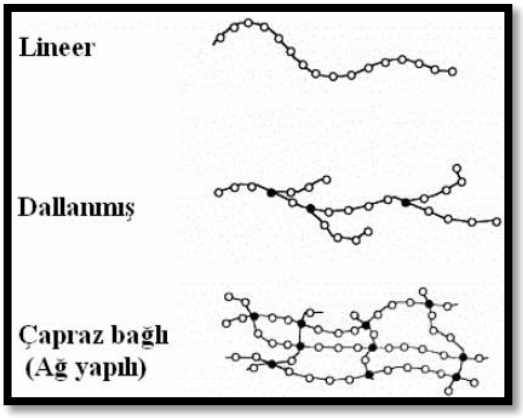
Polimer molekülleri uzun bir zincir şeklindedir. Örnek termoplastik polimerler.

(b)Dallanmış polimerler

Uzun polimer zincirlerine bağlı bazı yan zincirler vardır. Bu yan zincirler kısa ya da uzun olabilirler. Örnek termoplastik polimerler.

c)Çapraz bağlı (Network) polimerler

Polimer zincirleri birbirine ara zincirlerle bağlanarak üç boyutlu bir ağ yapı oluşturur. Çapraz bağlı polimerlerde bir zincirle diğeri arasında zayıf Van der Waals bağlar yerine kovalent bağlar vardır. Örnek termoset polimerler.




Şekil 1.1. Zincir yapılarına göre polimerler

Sentez yöntemlerine göre,

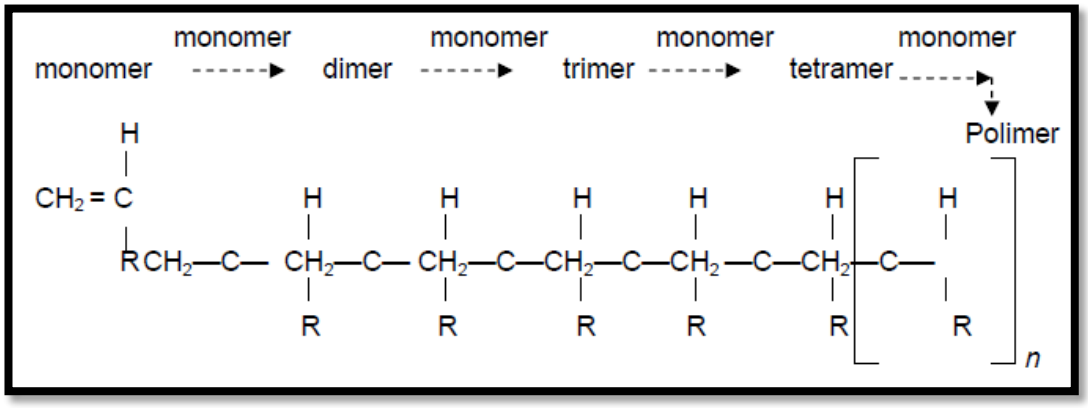
Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan tepkimelere polimerizasyon tepkimeleri denir. Polimerizasyonda küçük organik moleküllerden uzun zincir ve ağ molekülleri elde edilir. Polimerlerin rijitliği ve erime noktası genellikle polimerizasyonun derecesiyle (n) ve moleküler yapının karmaşıklığıyla artar. Polimerlerin sentezinde değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılır. Sentez tepkimelerinin mekanizmasına göre polimerler;

- Radikalik katılma (zincir büyümesi) polimerizasyonu
- Basamaklı (kondensasyon) polimerizasyon şeklinde iki temel polimerizasyon tepkimesi başlığı altında sınıflandırılır.

a) Radikalik katılma (zincir büyümesi) polimerizasyonu:

Radikalik katılma polimerizasyonu üç aşamada gerçekleşir. Bu aşamalar sırasıyla, başlama, üreme ve sonlanmadır. Tepkimeyi başlatan neden uygun bir fiziksel etki (ısı ya da yüksek enerjili ışınlar vb.) ya da serbest radikalli bir kimyasal olabilir (organik peroksit ya da hidroperoksitler, redox başlatıcılar vb.). Başlatıcı, ortamda bulunan çift bağlı bir karbon monomeriyle etkileşerek ilk monomerik aktif merkezi oluşturur. Üreme safhasında, serbest radikalli ilk monomerik aktif merkez diğer bir monomer birimiyle birleşerek dimere dönüşür. Dimer bir başka monomer molekülüyle birleşerek trimer, trimer bir monomerle daha birleşerek tetramer verir ve bu tepkimeler iri bir polimer molekülü oluşturacak şekilde devam eder. Ortama giren bir diğer serbest radikalli kimyasal veya tepkimeyi sonlandıracak herhangi bir uygun fiziksel etki

polimerizasyonun son aşamasını teşkil eder. Radikalik katılma polimerizasyonunda monomerler hızla ve teker teker aktif polimer zincirine katılarak zinciri büyütürler. Şekil 1.2'de radikalik katılma polimerizasyonu şematik olarak gösterilmiştir.

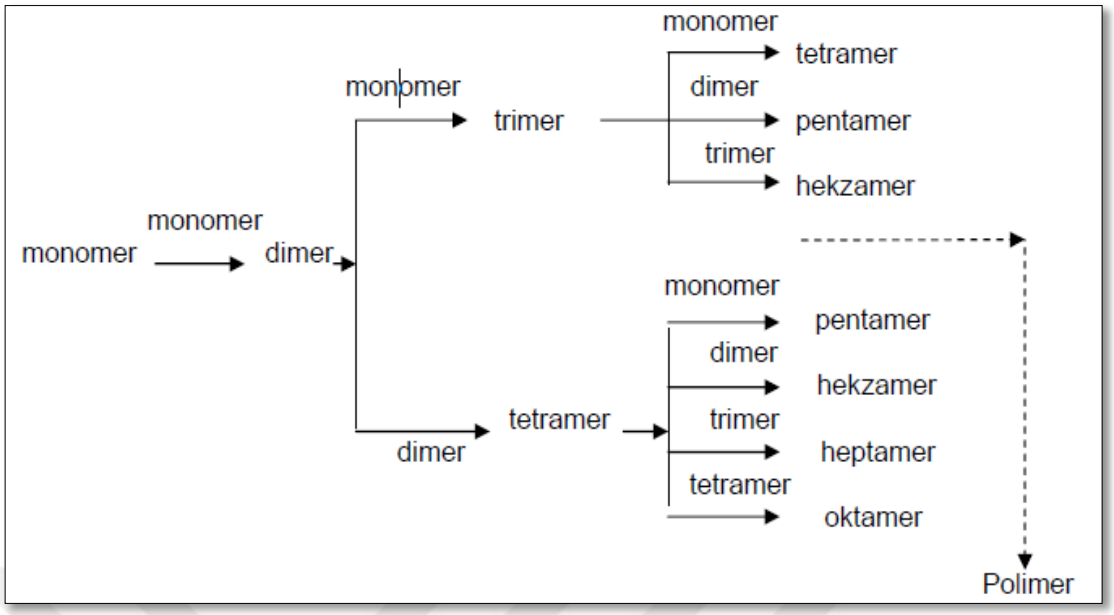



Şekil 1.2. Radikalik Katılma polimerizasyonu şematik gösterimi

Bir başlatıcı yardımıyla aktifleştirilen doymamış bağ üzerinden oldukça hızlı bir şekilde monomerler katılarak, aktifleşen bağ zincirin sonuna taşınır. Başlatıcı radikalik, iyonik veya koordinasyon türünde olabilir. Başlatıcılar katalizör değildirler. Daha tepkimenin başında yüksek molekül ağırlıklarına ulaşılır, ancak dönüşüm başlangıçta düşüktür. Moleküler ağırlık polimerizasyon süresi ile çok fazla artmaz.

b) Basamaklı polimerleşme (Kondensasyon):

İki farklı fonksiyonel grubu üzerinde bulunduran (HO—R—COOH vb.) bir monomerin basamaklı polimerizasyonunda ise ilk tepkime iki monomerin bir dimer oluşturması şeklindedir. Daha sonra dimer bir monomer molekülüyle kondensasyon tepkimesine girerek trimer verebileceği gibi, bir başka dimerle de birleşerek tetramere dönüşebilir. Trimerin verebileceği ileri tepkimeler ise; trimer-monomer (tetramer), trimer-dimer (pentamer), trimertrimer (hekzamer) etkileşimleri olacaktır. Bütün kondensasyon tepkimeleri neticesinde küçük moleküllü bazı ürünler açığa çıkar. ($H_2O$, HCI vb.). Bu tepkime, polimerlerin molekül ağırlıklarının yavaş yavaş artması ile ilerlemektedir. Polimerizasyon derecesi, tepkime süresinin bir fonksiyonu olduğundan istenilen molekül ağırlığı, tepkimeyi uygun bir süre sonunda durdurmakla elde edilebilmektedir. Tepkimeye giren maddelerden birinin tamamen tükenmesi ve bütün zincirlerin her iki yönde aynı fonksiyonlu gruplarla sonlanması ile durdurulmuş olmaktadır. Şekil 1.3'de basamaklı polimerizasyon şematik olarak gösterilmiştir.




Şekil 1.3. Basamaklı polimerizasyonun şematik gösterimi

Birbiri ile tepkimeye girebilecek kimyasal fonksiyonel gruplara sahip bifonksiyonel monomerlerin uygun koşullarda tepkimesi sonucu basamaklı polimerizasyon oluşur. Genelde bu tepkime sonucu küçük bir kimyasal grup açığa çıkar, bu sebeple kondensasyon tepkimeleri olarak da isimlendirilirler. Tepkime süresince molekül ağırlığı sürekli artar. Tepkime başlangıcında monomer konsatrasyonu sıfıra düşer, dimerler, trimerler, tetramerler oluşur [12-15].

Morfolojilerine göre;

Polimerler morfolojilerine göre Şekil 1.4'de gösterildiği gibi amorf, kristalin ve yarı-kristal yapılı bölgelerden oluşurlar.

a)Amorf polimerler

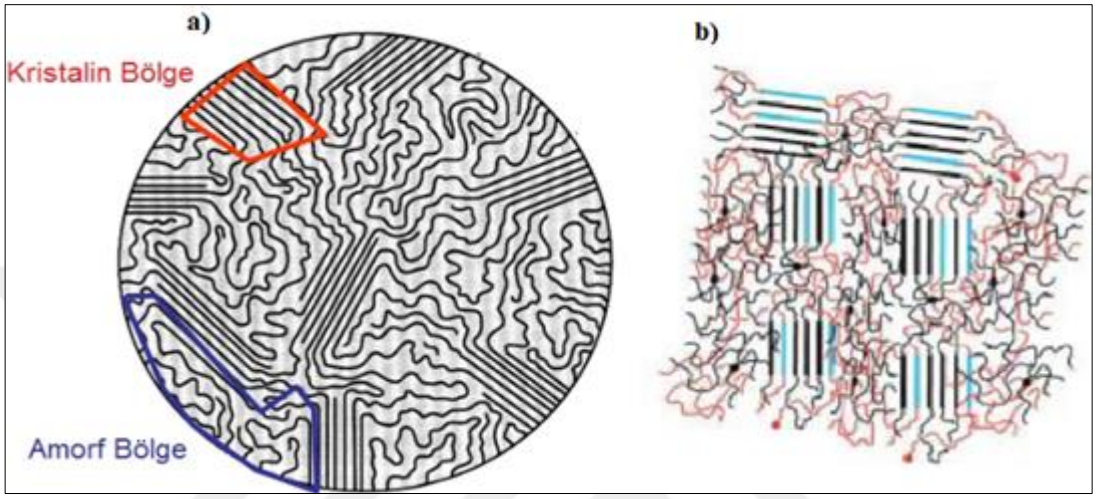
Polimer zincirinde yapısal düzen gözükmeyen polimerlerdir. Moleküller arasında kendi kendini tekrar eden düzenli boşluklar veya mesafeler yoktur. Bu tür polimerler, karışık ve düzensiz olarak bir arada bulunan polimer zincirlerinden oluşur.

b)Kristalin polimerler

Bu tür polimerlerde polimer zincirlerinin bazı bölümleri bir araya gelerek düzenli bir biçimde dizilebilmekte, moleküller arasında kendi kendini tekrar eden düzenli boşluklar ve mesafeler oluşabilmektedir. Böylece polimer yapı içinde üç boyutlu ve düzenli yapılar meydana gelebilmektedir.

c)Yarı kristal polimerler

Yarı-kristal polimerlerin örgüsünde amorf ve kristalin bölgeler birlikte bulunur (Şekil 1.4). Bu polimerler camsı geçiş sıcaklıkları altında, amorf polimerler gibi kırılgandırlar. Yapıdaki kristal bölgeler, amorf bölgeler için çapraz bağlayıcı görevi yaparak polimer örgüsünü sıkıca bir arada tutar**.**




Şekil 1.4. a) Kristalin ve amorf bölgeler b)yarı kristal yapılı polimer

Elde edilişlerine göre;

Polimerin ana zincirini oluşturan atomların türü açısından polimerler organik ve inorganik olarak sınıflandırılır.

a) Organik Polimerler

Organik polimerler yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen (F, Cl, Br, I gibi) atomları içerir. Polimer zinciri üzerinde dizili atomların tamamı aynı tür ise bu tür polimerlere "homo zincir", zinciri üzerinde dizili atomlar birbirinden farklı ise "heterozincir" polimer olarak adlandırılır. Organik polimerler, diğer organik maddelerin aldıkları isimlere göre sınıflandırılabilirler. Polietilen, poliesterler, poliamidler, polipropilen, doğal kauçuk, proteinler, selüloz vb. polimerleri organik polimerlere örnek olarak verebiliriz.

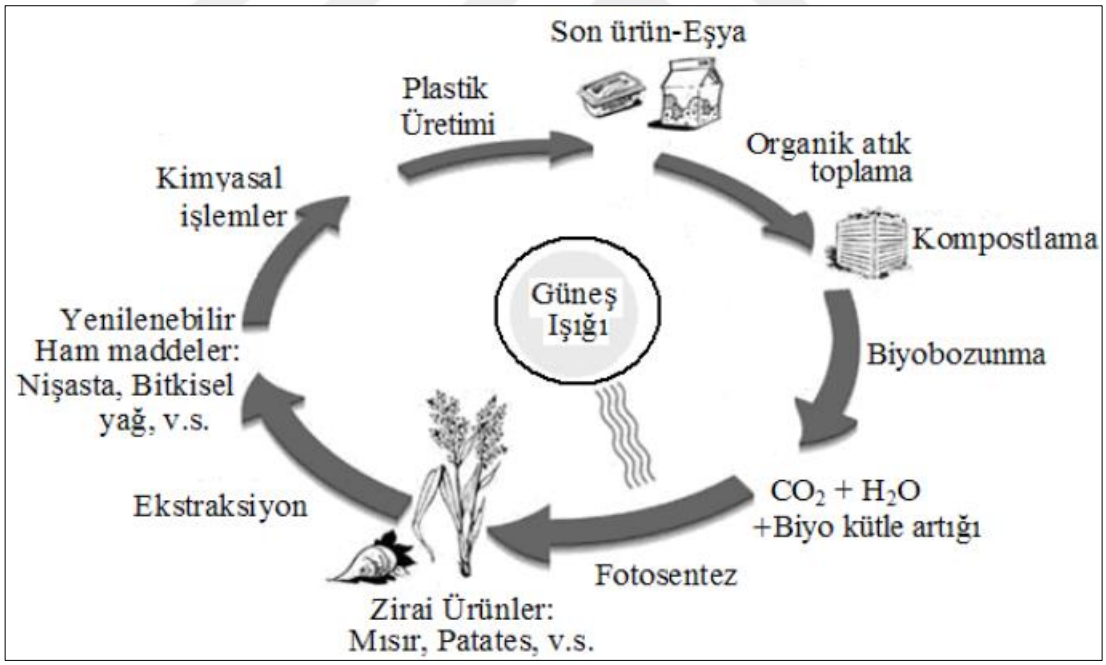
b) İnorganik polimerler

Polimerlerin birçoğunun ana zincirinin temel bileşeni karbon atomudur. Ancak bazı polimerlerde ana zincirde karbon atomu yerine silisyum, fosfor, sülfür gibi başka atomlar bulunabilir. Ana zincirinde karbon atomu bulunmayan (yan grup olabilir.)

polimerlere inorganik polimerler denir. İnorganik polimerler yapılarında organik kısımda içerebilir. Organik polimerler kadar yaygın kullanılmazlar. Alümina silikat, doğal ve sentetik zeolitler tipik inorganik polimerlerdir. Zeolitler suyun arıtılmasında kullanılır [12-15].

### 1.2. Biyobozunur Polimerler

Biyobozunma, doğaya bırakılan bir maddenin zamanla çeşitli mikroorganizmalar tarafından yapıtaşlarına ayrılması ve tüketilmesine denir [16]. Amerikan Test ve Malzemeler Derneği (American Society for Testing Materials (ASTM)) tarafından yapılan tanıma göre ise biyobozunur polimerler, doğada bulunan bakteri, mantar, alg, maya ve diğer mikroorganizmaların etkisi ile basit moleküler yapılara dönüştürülmesi, ayrıştırılması ve biyoparçalanmasıdır [17]. Şekil 1.5'de gösterildiği gibi doğada bozunabilme özellikleri sebebiyle biyobozunur polimerler çevreyi daha az kirletmekte ve atık sorununu azalttıklarından dolayı tercih edilmektedirler [18].




Şekil 1.5. Biyobozunur ambalajlama malzemesinin doğal biyolojik çevrimi

Biyobozunur polimerler kökenine ve üretimine göre dört ana kategoride sınıflandırılmaktadır;

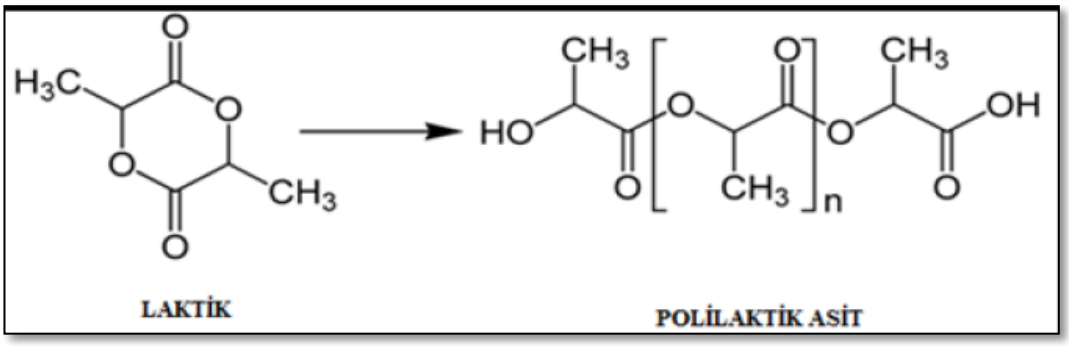
1. Biyokütleden doğrudan ekstrakte edilen polimerler. Nişasta ve selüloz vb.
2. Yenilenebilir monomerler kullanılarak kimyasal olarak sentezlenen polimerler

3. Mikroorganizmalar tarafından veya bakterilerin genetik modifikasyonuyla üretilen polimerler.
4. Hem monomeri hem de polimeri fosil kaynaklarının kimyasal sentez ile elde edilen polimerler [19].

Biyobozunur polimerlerin en önemlilerinden biri biyobozunur monomerlerden sentezlenen polilaktik asittir (PLA). Son yıllarda endüstriyel olarak üretilebilmesi ve üretim maliyetinin düşmesi PLA kullanımına karşı olan ilgiyi arttırmıştır.

### 1.3. Polilaktik Asit (PLA)

PLA, son yıllarda oldukça dikkat çeken bir biyobozunur polimerdir. Şeker kamışı, mısır ve nişasta gibi gıda maddelerinin fermantasyonuyla elde edilen laktik asit monomerinin kontrollü polimerizasyonuyla elde edilir. Yarı kristalin ya da amorf yapıda olan PLA, termoplastik ve alifatik bir polimerdir. Geri dönüştürülebilir ve çürüyebilir özelliklerinin haricinde şeffaflığa, yüksek molekül ağırlığına, yüksek dayanım ve iyi işlenebilme özelliklerine sahiptir [20]. Şekil 1.6'da PLA'nın kimyasal yapısı verilmiştir.




Şekil 1.6. PLA'nın kimyasal yapısı

PLA'nın mekanik özelliklerini geliştirmek için plastikleştirici ile modifiye edilerek kırılganlığı azaltılabilmektedir [21]. Mekanik özellikleri bakımından PLA incelendiğinde zincir yapısı yönlendirilmemiş (unoriented) olan PLA kırılgan bir yapıdadır. Fakat iyi dayanıma ve sertliğe sahiptir. Zincir yapısı yönlendirilmiş (oriented) PLA ise polietilen tereftalata (PET) yakın değerler göstermektedir. PLA'nın çekme ve bükülme modülü yüksek yoğunluklu polietilenden (PE), polipropilenden (PP) ve polisitirenden (PS) daha büyüktür. Bu özellikler sayesinde PLA, petrol türevli

termoplastik polimerlerin yerini alabilecek mekanik özelliklere sahip olabilmektedir [22]. PLA'nın fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 1.1'de verilmiştir [23].

Tablo 1.1. PLA'nın fiziksel ve mekanik özellikleri

| Özellikler | Değerler |
|---|---|
| Erime Sıcaklığı ($T_m$ , ºC) | 130-230 |
| Camsı Geçiş Sıcaklığı ($T_g$ , ºC) | 58 |
| Yoğunluk (g/cm$^3$) | 1,25 |
| Gerilme Direnci (GPa) | 3,5 |
| Uzama (%) | 6,0 |
| Bozunma Süresi (ay) | 18-24 |

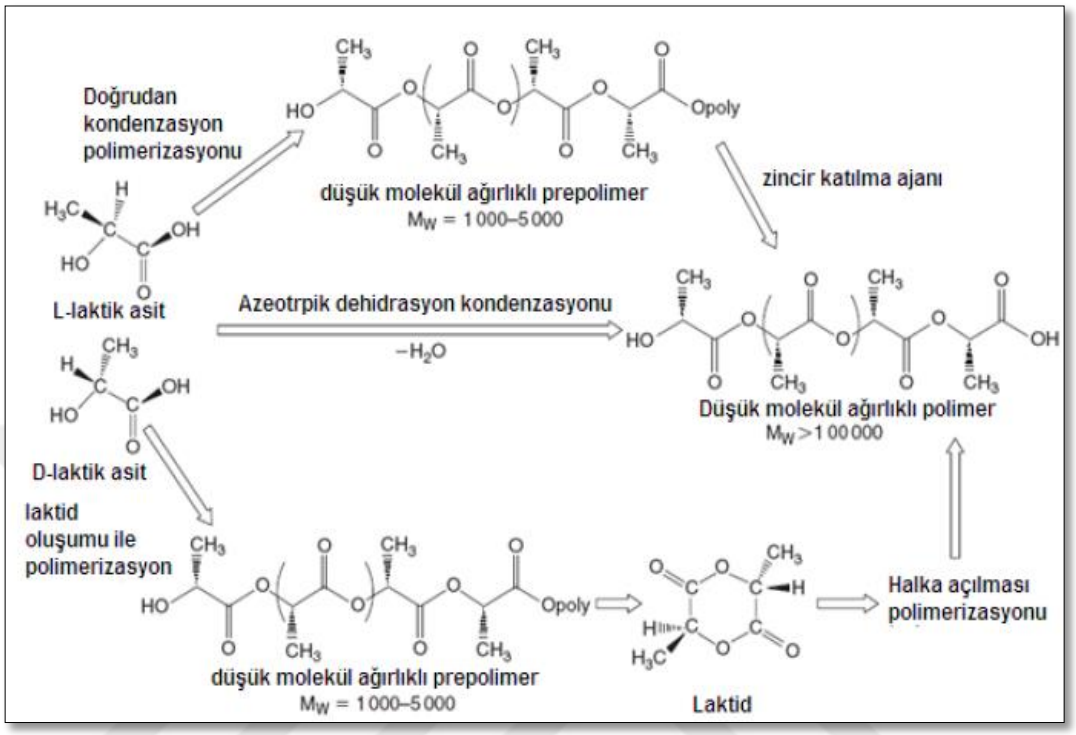
### 1.3.1. PLA sentezi

PLA sentezi iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamakta laktik asit elde edilir ikinci basamakta ise polimerizasyon gerçekleşir. PLA sentezi üç farklı yöntem ile yapılabilmektedir. Birinci yöntem, laktik asitin kondenzasyon polimerizasyonudur. Bu yöntem ile molekül ağırlığı düşük, kırılgan ve kullanışsız bir polimer sentezlenir. Ancak dışarıdan ilave edilen bir bağlayıcı ajan ile molekül ağırlığı yüksek ve uzun zincirli bir polimerin eldesi mümkündür. İkinci yöntem, laktik asitin azeotropik dehidrasyonu kondenzasyonudur. Bu yöntem ile herhangi bir zincir uzatıcıya gerek kalmadan yüksek molekül ağırlıklı PLA sentezlenebilir. Üçüncü yöntem ise laktid monomerinin halka açılma polimerizasyonudur. Endüstride sıklıkla kullanılan sentez yöntemidir. Bu yöntem ile yüksek molekül ağırlığına sahip PLA elde edilmektedir. PLA'nın sentez yöntemleri Şekil 1.7'de şematize olarak gösterilmektedir [22, 24].

Düşük basınç altında düşük molekül ağırlıklı laktik asit prepolimerinin polimerizasyonu ile elde edilen laktid, üç farklı izomerin karışımı halinde bulunmaktadır. Bu izomerler; D-enantiyomer, L-enantiyomer ve mezo-izomeridir. Bu izomerlerin kimyasal yapıları Şekil 1.8' de gösterilmektedir.

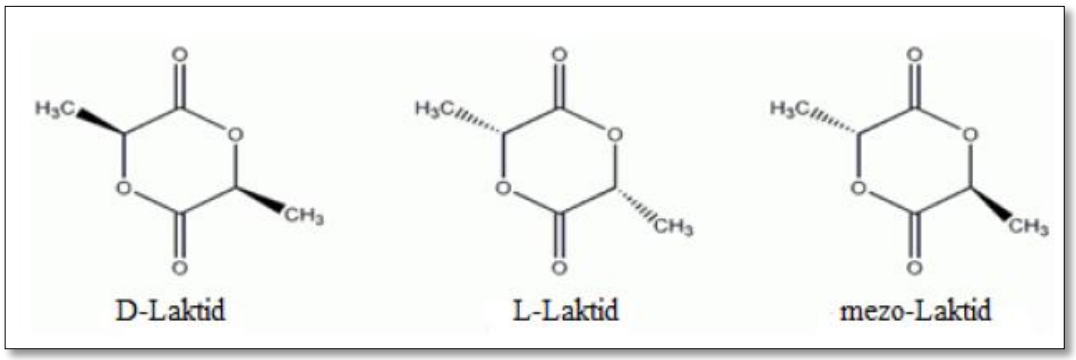
Ticari PLA'nın omurgasında genellikle mezo-izomeri bulunmaktadır. Çünkü bu izomer, PLA'nın işlenmesini kolaylaştırmaktadır. Laktid izomerlerinin karışımdaki

bulunma yüzdeleri; düşük molekül ağırlıklı laktik asit prepolimerine, sıcaklığa ve kullanılan katalizöre bağlı olarak değişebilmektedir.




Şekil 1.7. PLA sentez yöntemleri

PLA'nın işlenebilirliği, kristalizasyon ve bozunma davranışları, yapısındaki L- ve D-izomerlerinin oranı ile ilgilidir. PLA'nın stereokimyasal yapısı; L-, D- ve mezo-yapıdaki laktidlerin harmanlanması ile ya da kopolimerizasyonları ile yapılabilmektedir. Bu sayede yapının ne kadarının amorf, ne kadarının kristalin yapıya sahip olacağı ayarlanabilmektedir. Böylelikle camsı geçiş sıcaklığı ile erime noktası değişebilen ürünler sağlanabilmektedir [22].




Şekil 1.8. Laktid izomerlerinin kimyasal yapıları

### 1.3.2. PLA’nın üstünlükleri ve eksiklikleri

Üstünlükleri

-Çevre dostu: Yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi. Biyobozunur ve geri dönüştürebilir olması.

-İşlenebilirlik: Diğer biyopolimerlerle karşılaştırıldığında PLA daha iyi işlenebilme özelliğine sahiptir.

-Enerji tasarrufu: Petrol türevli polimerlere göre PLA üretimi %25-55 daha az enerji gerektirir.

-Biyouyumluluk: Toksik bir etkisinin bulunmaması ve insan sağlığı açısından tehlike arz etmemesi. Gıda ve ilaç kurumu (The Food and Drug Administration (FDA)) tarafından onaylanmıştır [24-26].

Eksiklikleri

-Eriyik özellikleri: PLA’nın ısıl bozunmaya yatkınlığı eriyik halde işlenmesinde göz önünde bulundurulması gereken bir faktördür.

-Mekanik özellikleri: PLA, düşük kopma uzaması ve yüksek çekme modülü gibi mekanik özelliklere sahiptir. PLA’in kırılgan yapısı esneklik gerektiren birçok uygulamada kullanılmasını kısıtlamaktadır. Bu nedenle PLA plastikleştiriciler veya düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip biyopolimerler ile harmanlanmaktadır. Bu da maliyetin artmasına neden olmaktadır [24,25].

### 1.3.3. PLA’nın kullanım alanları

PLA’nın biyobozunma, biyouyumluluk ve geliştirilebilir mekanik ve ısıl özellikleri sebebiyle birçok uygulama alanında yer aldığı görülmektedir. Bu uygulama alanları aşağıda sıralanmış ve Şekil 1.9’da gösterilmiştir.

-kontrollü ilaç salınımı sistemleri

-ameliyat ipleri

-stent uygulamaları

-doku mühendisliği

-otomotiv

-zemin kaplaması

- mutfak eşyaları [ 26-29].




Şekil 1.9. PLA uygulama alanları

### 1.4. Katyonik Monomerler ve Başlatıcı

#### 1.4.1. Polielektrolitler ve uyulama alanları

Polielektrolitler suda çözünen yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir. Bu polimerler uzun moleküler zincirden oluşmuş ve zincir boyunca dağılmış çok sayıda yük içerir. Zincirdeki yüklerin hepsi aynı işaretli veya zıt işaretli olabilir. Bu tür polielektrolitlere poliamfolit adı verilir. Bu organik bileşikler çözündüklerinde yüksek değerlikli iyonlar veren fonksiyonel gruplara sahiptir. Karboksil grubu gibi çözündüğünde negatif yüklü polimer iyonları verenler anyonik, amino grupları içeren ve çözündüğünde pozitif yüklü iyonlar verenleri ise katyonik olarak tanımlanır. Her iki iyon türünü de içerenlere noniyonik polielektrolit olarak adlandırılmaktadır.

İki zıt yüklü polielektrolit (polikatyon ve polianyon cozeltisi) karıstırıldığı zaman, bir yığın kompleks (çökelti) oluştururlar. Bu durumun sebebi ise, zıt yüklü polimerler birbirlerini ceker ve tersinmez bir sekilde bağlanırlar. Oluşan yapıya polielektrolit kompleks adı verilir. Doğrusal bir polielektrolit zincirindeki yukler birbirlerini iter (Coulomb iticiliği) ve bu sayede zincir daha fazla genişlemeye başlar. Eğer çözeltinin

içine aşırı miktarda tuz eklenirse, yükler kafeslenecek ve polielektrolit zincir daha geleneksel bir sekilde çökecektir.

Prensip olarak herhangi bir polimer zincirine uygun sayıda iyonik grubun kovalent olarak bağlanması ve polimerin uygun bir pH'da suda çözünür duruma getirilmesiyle bir polielektrolit elde edilebilir. Polielektrolitler, genelde katılma polimerizasyonu veya kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilebilir. Ayrıca polielektrolit yapıdaki pektin gibi anyonik polisakkaritler ve çok sayıdaki proteinler doğadan elde edilebilir. Nişasta ve selüloz gibi iyonik olmayan doğal polimerler kimyasal modifikasyonla polielektrolite dönüştürülebilir. Polifosfatlar ve polisilikatlar da inorganik polielektrolitler arasında sayılabilir.

Elektrolit grup taşıyan polimerler sulu çözeltilerde dissosiye olup polimeri yüklü hale getirirler. Polielektrolitlerin özellikleri hem elektrolitlere (tuzlar) hem de polimerlere benzemektedir. Bu özelliği sebebiyle polituzlar olarak da adlandırılmaktadır. Polielektrolit çözeltileri tuzlar gibi elektriği iletir aynı zamanda polimerler gibi viskozdur.

Polimerlere bağlı yüklü gruplar anyonik ve katyonik olarak sınıflandırıldığı gibi bu gruplar kuvvetli ve zayıf olarak ikiye ayrılabilir. Kuvvetli bir polielektrolit çözündüğünde tüm iyonlarına ayrışabilirken, zayıf bir polielektrolit tüm iyonlarına ayrışamaz. Bu nedenle, zayıf polielektrolitler çözelti içinde tamamen yüklü değildirler ve pH değiştirilerek yük dağılımları ayarlanabilir. Zayıf polielektrolitlerin üzerinde ortam pH'ının önemli bir etkisi vardır. Çünkü ortamın pH'ı değiştiğinde polielektrolitlerin iyonik gruplarının dissosiyasyon derecesi ve ortalama yük yoğunluğu değişir. Polielektrolit çözeltilerinin diğer bir özelliği ise iyonik iletkenlikleridir. Elektrik alan altında polielektrolitlerden makro iyonlar göç etmektedir. Bu göç, düşük molekül ağırlıklı iyonlarda daha yavaş seyretmektedir. Polimerlerde derişim arttıkça viskozite artarken polielektrolitlerde derisim azalırken viskozite artar. Bunun nedeni azalan derişimle birlikte artı ve eksi yüklerin birbirlerini daha fazla itmeleri ve polielektrolitin şişmesidir.

Katyonik polielektrolitler ilginç fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı teknolojik ve endustriyel uygulamalarda geniş bir kullanıma sahiptir. Tablo 1.2'de polielektrolitlerin uygulama alanları kısaca özetlenmiştir.

Tablo 1.2. Polielektrolitlerin uygulama alanları [31]

| Endüstriyel Alan | Ürün ve Proses Özellikleri |
|---|---|
| Film ve tekstil endüstrisi | Viskoz prosesi, antistatik ajanlar, tekstil |
| Kağıt endüstrisi | Tutma yardımcıları, kağıt kaplamaları |
| Su ve atık prosesleri | Flokülantlar, çamurdan su çekme, PEL bazlı membranlar |
| Kimya endüstrisi | PEL bazlı membranlar, destekleme metaryalleri, proses yardımcılar |
| Maden endüstrisi | Flokülantlar |
| Petrol endüstrisi | Petrol kuyusu delme yardımcıları, petrol geri kazanım yardımcıları |
| Yapı endüstrisi | Beton proseslerinde katkı maddeleri, pigment dağıtıcıları |
| Beslenme | Doğal PEL bazlı yoğunlaştırıcı ve jelleştirme ajanları |
| Kozmetik endüstrisi | Antistatik ajanlar, jelleştirme ajanları |
| Tıp ve eczacılık | Tablet kaplama, kan uygunluğu arttırıcı |

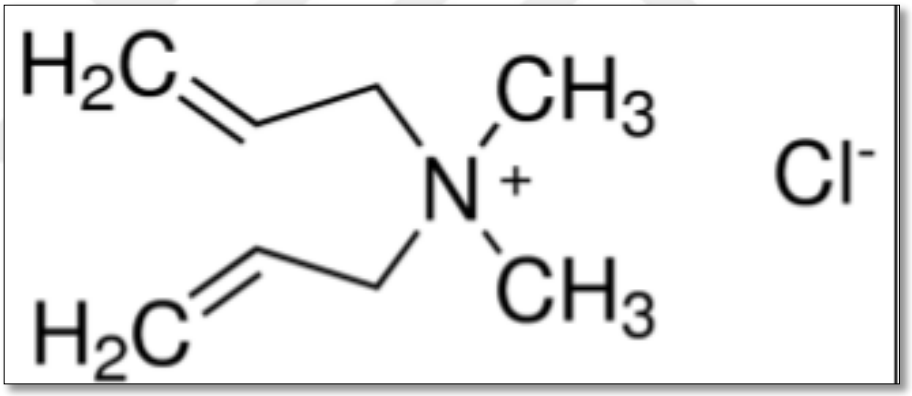
Kullanım alanları; nanoteknoloji, tıp ve biyoteknoloji gibi ileri teknolojik uygulamalarının yanı sıra kimya, polimer, kozmetik ve deterjan endüstrisi gibi temel endüstriyel alanlarda da farklı kullanım alanları bulunmaktadır. Özellikle kuaterner amonyum veya fosfonyum alkil tuzlarından oluşan katyonik yüzey aktif monomerler, organik modifiye edici ajan rolü üstlenerek çeşitli modifikasyonlarda başarıyla kullanılmıştır. Ayrıca ilk kuanter amonyum polimeri Diallyldimethylammonium chloride (DADMAC) monomerinden başlayarak sentezlenmiştir. Hidrofilik yüklü kuanter amonyum gruplarının güçlü polieletrolit özelliklerinden dolayı suda yüksek çözünürlükleri vardır [30-34].

Bu tez çalışmasında farklı fonksiyonel gruplu yüzey aktif monomerlerden olan dört farklı katyonik monomerin PLA'nın ısıl ve mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu katyonik monomerler, Diallyldimethylammonium chloride (DADMAC), [2-(Methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride (MATMAC), [3-(Methacryloylamino)propyl]-trimethyl ammonium chloride (MAPTAC), Vinylbenzyl trimethyl-ammonium chloride (VBTMAC)'tır.

Başlatıcı olarak katyonik polimerizasyonda iyi etkinlik gösterdiği kanıtlanan 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride (AIBN) seçilmiştir.

### 1.4.2. Diallyldimethylammonium chloride (DADMAC)

PLA modifikasyonunda kullanılan diallyldimethylammonium chloride'nin molekül yapısı Şekil 1.10'da verilmiştir. Kapalı formülü $C_8H_{16}NCl$'dir. Molekül kütlesi 161,67 g/mol'dür.



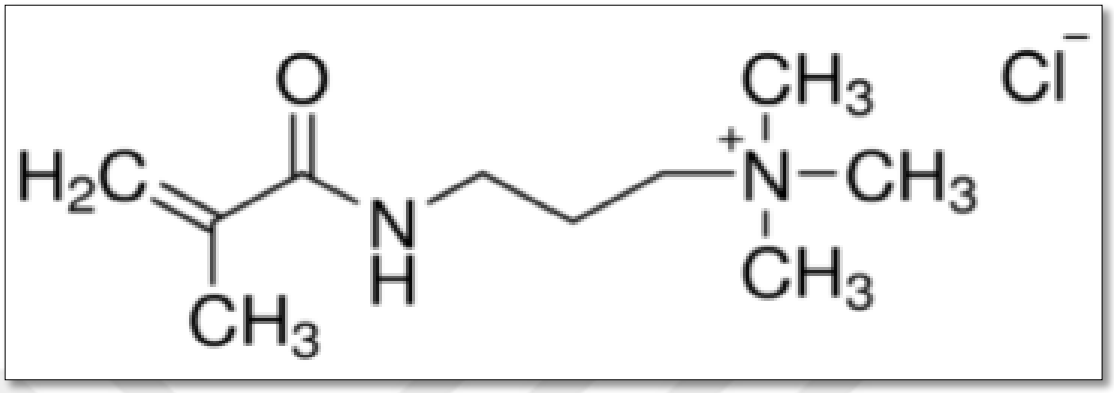

Şekil 1.10. Diallyldimethylammonium chloride (DADMAC) molekül yapısı

Polielektrolitlerin üretiminde kullanılan bir monomerdir. Poli(dialildimetilamonyum klorür) (p(DADMAC)) çapraz bağlandığında yüksek miktarlarda suyu absorbe edebilen, bünyesindeki kuaternize amonyum gruplarından dolayı antibakteriyel özellik gösteren, katyonik bir polimerdir. Çeşitli biyolojik uygulamalarda, atık su arıtma çalışmalarında, medikal ve gıda uygulamalarında kullanılabilmektedir [35,36].

### 1.4.3. [3-(Methacryloylamino)propyl]-trimethyl ammonium chloride (MAPTAC)

PLA modifikasyonunda kullanılan [3-(Methacryloylamino)propyl]-trimethyl ammonium chloride'nin molekül yapısı Şekil 1.11'de verilmiştir. Kapalı formülü

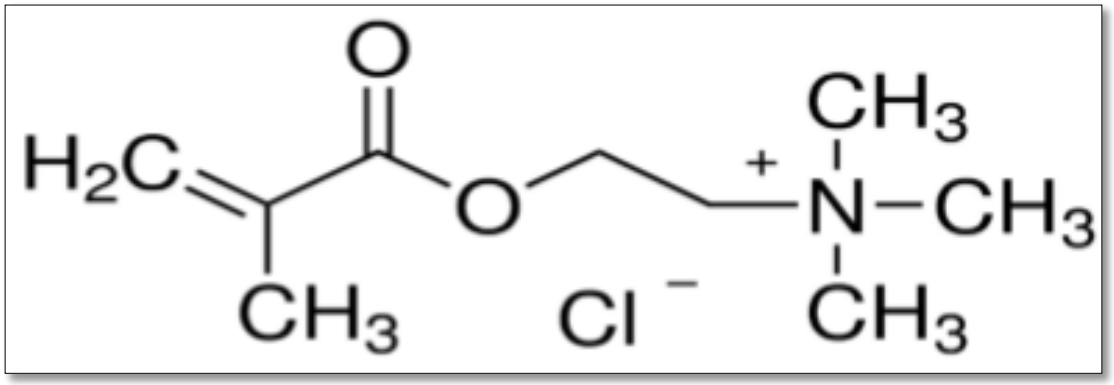
$C_{10}H_{21}ClN_2O$'dir. Molekül kütlesi 220,74 g/mol'dür. Polielektrolitlerin üretiminde kullanılan MAPTAC ayrıca ilaç salınımı, süper emici hidrojeller ve antibakteriyel özelliği ile birçok üretim alanında kullanılmaktadır [37,38].




Şekil 1.11. [3-(Methacryloylamino)propyl]-trimethylammonium chloride (MAPTAC) molekül yapısı

### 1.4.4. [2-(Methacryloyloxy)ethyl]-trimethyl ammonium chloride (MATMAC)

PLA modifikasyonunda kullanılan [2-(Methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride'nin molekül yapısı Şekil 1.12'de verilmiştir. Kapalı formülü $C_9H_{18}NO_2Cl$'dir. Molekül kütlesi 207,70 g/mol'dür. Polielektrolitlerin üretiminde kullanılan bir monomerdir.

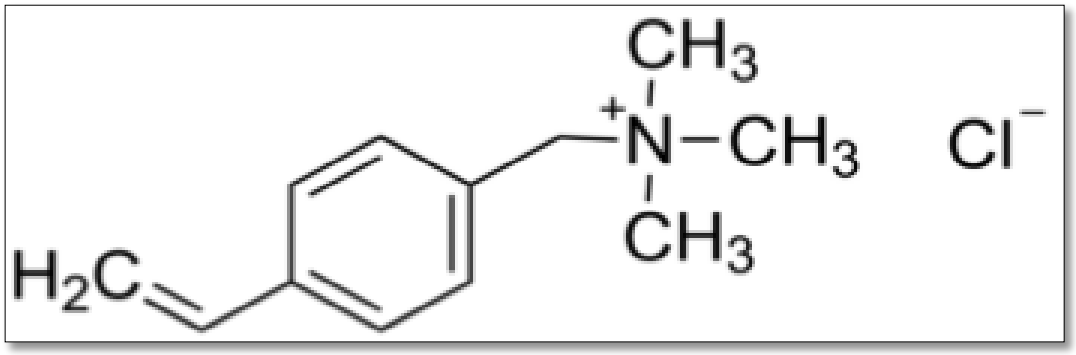



Şekil 1.12. [2- (Methacryloyloxy)ethyl]-trimethylammonium chloride (MATMAC) molekül yapısı

### 1.4.5. Vinylbenzyl trimethyl ammonium chloride (VBTMAC)

PLA modifikasyonunda kullanılan Vinylbenzyl trimethyl-ammonium chloride'nin molekül yapısı Şekil 1.13'de verilmiştir. Molekül kütlesi 211,73 g/mol'dür. Kapalı

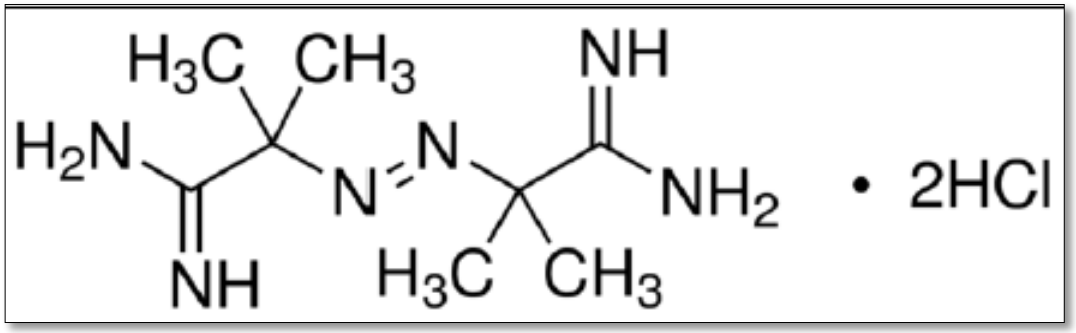
formülü $C_{12}H_{18}ClN$'dir. Vinylbenzyl trimethyl-ammonium chloride'in trimetil amonyum fonksiyonel grubunun varlığı sudaki çözünebilirliğini arttırmaktadır [39]. Polielektrolitlerin üretiminde kullanılan bir monomerdir.



Şekil 1.13. Vinylbenzyl trimethylammonium chloride (VBTMAC) molekül yapısı

### 1.4.6. Başlatıcı / 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride

2,2'-Azobis (2-methylpropionamidine) dihydrochloride ısı ve / veya ışık ile ayrışan ve karbon radikali oluşturan azo grubu (R-N = N-R ') içeren bir bileşiktir. Molekül yapısı Şekil 1.14.'da verilen 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride, yüksek derecede aktif suda çözünen bir polimerizasyon başlatıcısıdır. Bu ürün, katyonik olan amid grubu ile benzersiz bir şekilde karakterize edilir. Genellikle ilaçların oksidasyon kimyası incelemek ve akrilik, vinil ve allil monomerlerin polimerizasyonlarında serbest radikal başlatıcı olarak kullanılan bir kimyasal bileşiktir. Katyonik emülsiyonlar, lateks, vb. kolayca ve kararlı bir şekilde sentezlenebilir, bu nedenle sentetik kauçuk, yapıştırıcılar, vb. emülsiyon polimerizasyonu için mükemmel bir başlatıcıdır [40].

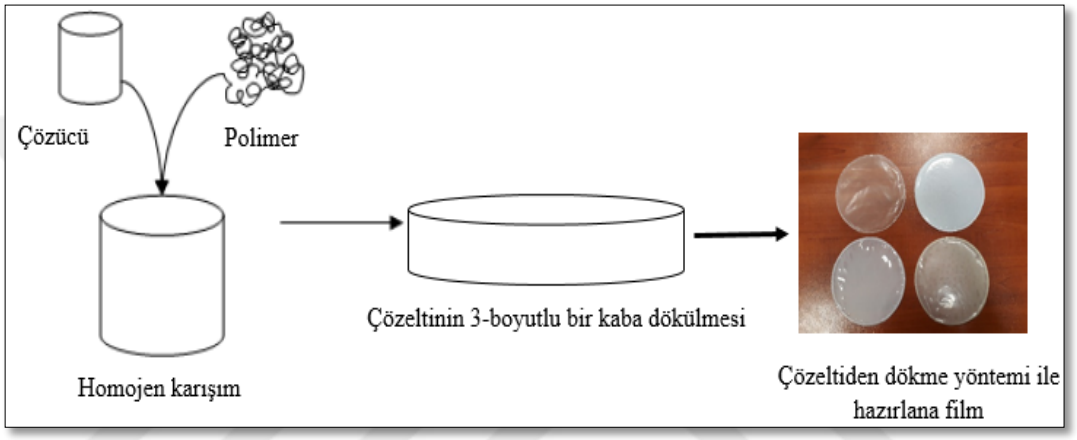


Şekil 1.14. 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride molekül yapısı

## 1.5. Çalışmada Kullanılan Film Üretim Tekniği

Çalışmada kullanılan film üretim tekniği çözeltiden dökme yöntemidir (Şekil 1.15). Bu yöntem 4 aşamada gerçekleşir. Aşamalar sırasıyla

1. Polimerin organik çözücüde çözünmesi,
2. Homojen bir şekilde karıştırma işlemi,
3. Çözeltinin 3-boyutlu bir kaba dökülmesi,
4. Çözücünün buharlaştırılarak filmlerin oluşturulmasıdır.




Şekil 1.15. Çözeltiden dökme yöntemi ile film hazırlama yöntemi

Çözeltiden dökme yönteminde ekstra bir ekipmana ihtiyaç duyulmadığından avantajlı olarak görülse de sadece belirli şekillerde üretim yapılması, polimerden toksik çözücünün tamamen uzaklaştırılamaması, çözücü kullanarak polimerde birleşmiş olan diğer moleküllerin bozunması gibi eksiklikleri de bulunmaktadır [8].

## 1.6. Çalışmada Kullanılan Mikrodalga Radyasyonu Uygulama Yöntemi

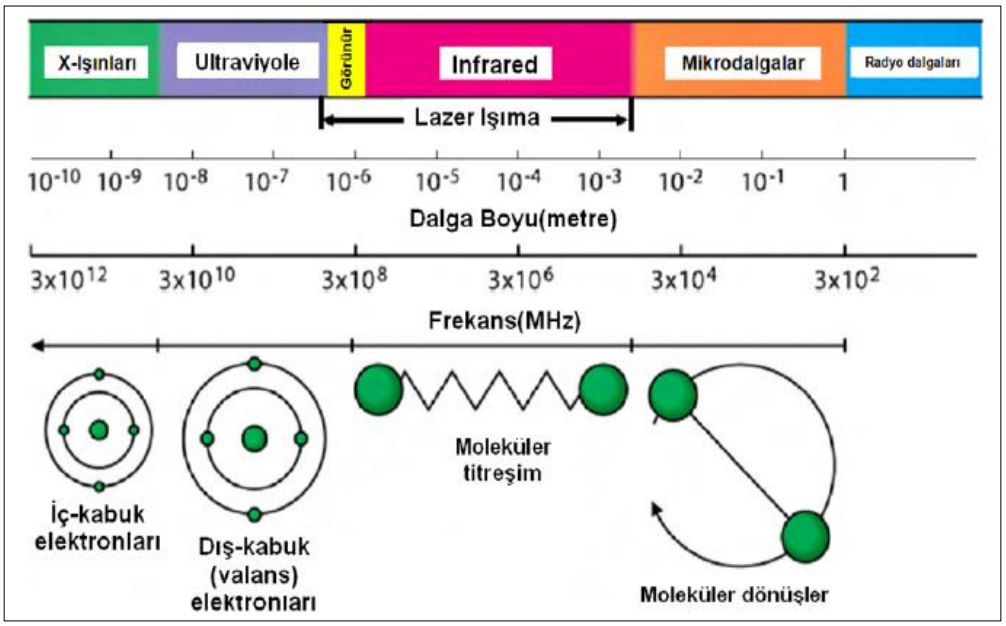
Radyasyon, kimyasal katkıların kullanılmaması ve biyolojik polimerlerin biyouyumluluğunu koruması sebebiyle tercih edilen bir yöntemdir. Modifikasyon ve sterilizasyonun tek adımda gerçekleştirilmesinin yanı sıra ekonomik olması da dikkat çekicidir. Bu yöntem temelde, mikrodalga radyasyonu, gama ışını ya da elektron demeti gibi yüksek enerjili ışımaya maruz kalan polimer üzerinde serbest radikallerin oluşmasına dayanır. Işımanın etkisi (doğrudan ya da dolaylı) polimerin ortamına (seyreltik çözelti, derişik çözelti, katı hal) bağlıdır.

Elektro manyetik ışımada mikrodalga frekans aralığı, ısıyı doğrudan örneğin içerisinde oluşturmaktadır. Böylece kürleşme hızlanarak çapraz bağlı moleküler yapı oluşturarak düşük kür edilme ısısına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sayede yüksek verimlilik, daha hızlı ürün elde etme, düşük maliyet, daha üniform yapıda kür, geliştirilmiş fiziksel ve mekanik özellikler elde edilebilmektedir [41, 42].

### 1.6.1. Mikrodalga teknolojisi

Elektromanyetik spektrumda, mikrodalgalar radyo frekansları ve kızılötesi ışınlar arasında yer alır. Frekansları 0,3 ile 300 GHz arasında, dalga boyları ise 1 mm-1m arasındadır. Şekil 1.16' da Elektromanyetik spektrum ve elektromanyetik spektrumda yer alan bazı ışınların madde ile etkileşimleri gösterilmiştir.

En çok kullanılan mikrodalga aplikatörleri (ev tipi mikrodalga fırınlar dahil) su moleküllerinin mikrodalgayı absorblayıp enerjiyi ısıya dönüştürdüğü 2,45 GHz frekansta çalışmaktadır. Mikrodalga radyasyonu elektromanyetik doğadaki tüm ışımalarda olduğu gibi manyetik ve elektrik alan olmak üzere 2 bileşenden oluşur. Mikrodalgadaki elektrik alan bileşeni çok hızlı salınır (2,45 GHz'de saniyede 4,9x109 defa) ve molekülün siklik uyarlanmasıyla oluşan güçlü titreşim 1 kW kapasiteli mikrodalga kaynağı kullanıldığında saniyede 10 °C hızla yoğun iç ısınmaya neden olur [42-45].

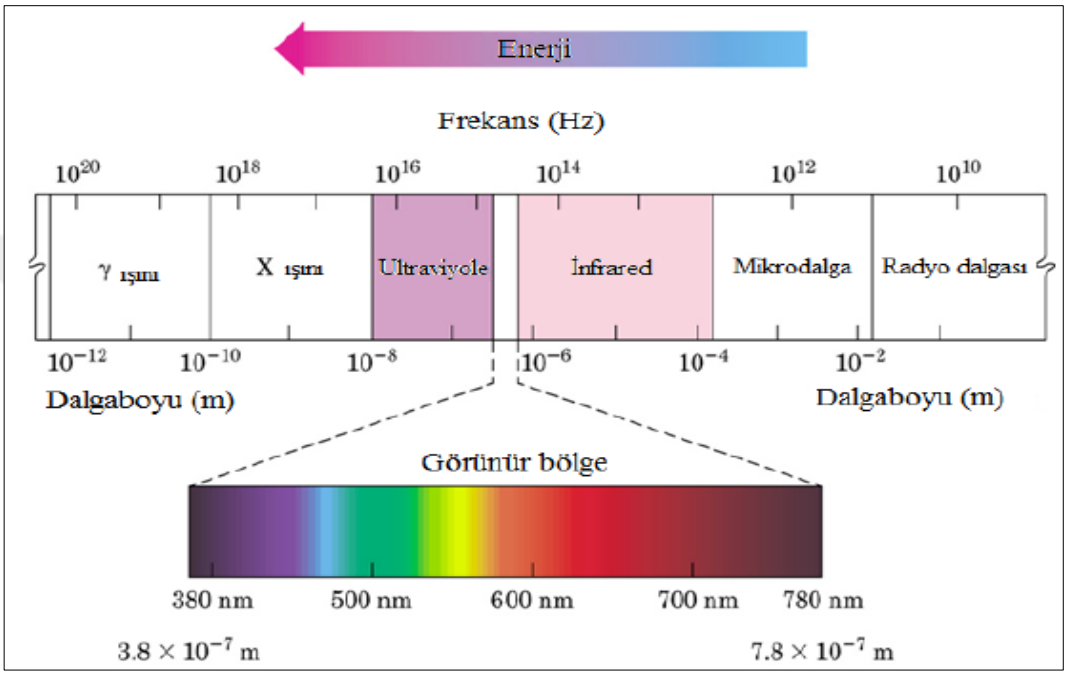



Şekil 1.16. Elektromanyetik spektrum ve elektromanyetik spektrumda yer alan bazı ışınların madde ile etkileşimleri

## 1.7. Çalışmada Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri

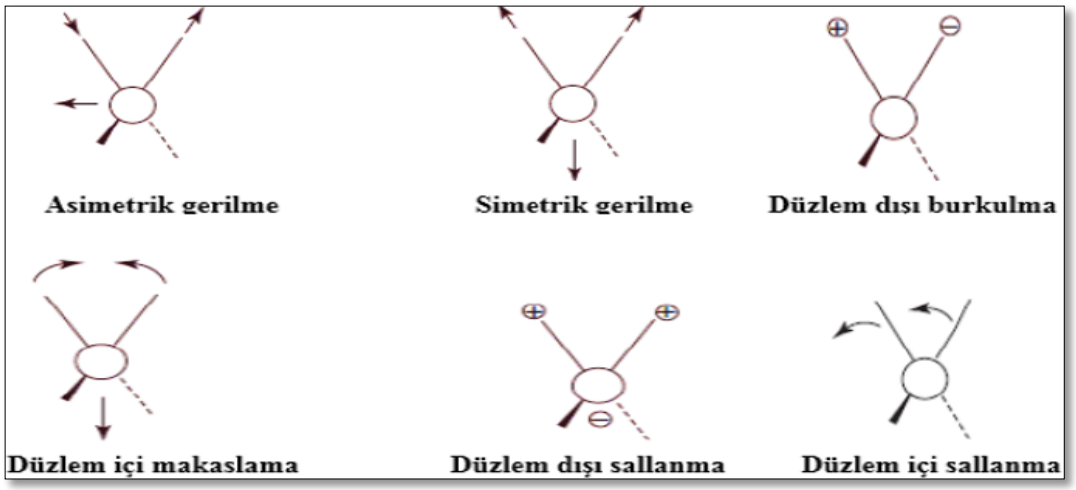
### 1.7.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

IR spektroskopisi, moleküllerin elektromanyetik spektrumda görünür bölge ile mikrodalga bölgeleri arasında, Şekil 1.17'de gösterilen dalga boylarında absorpsiyon yapma özelliklerine dayanır.




Şekil 1.17. Elektromanyetik spektrum

Günümüzde çeşitli IR spektrometreler kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanı Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisidir (FTIR).




Şekil 1.18. Kimyasal bağ hareketleri

FTIR, malzeme içindeki fonksiyonel grup türlerinin belirlenmesinde kullanılan spektroskopik analiz yöntemidir. Bu analiz yöntemi ile bir molekülün infrared ışınını absorplayabilmesi için molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde belirgin bir değişme meydana gelmesi gerekir. Böylece atomlar ve kimyasal bağlar arasında karakteristik hareketler üretilmektedir. Bu hareketler bağ uzunluğunda (gerilme) veya bağ açısında (eğilme) olan değişiklikleri içeren titreşimlerdir. Gerilme titreşimleri asimetrik veya simetrik olabilirken; eğilme titreşimleri makaslama (scissoring), düzlem içi sallanma (rocking), burkulma (twisting) gibi çeşitli biçimlerde olabilmektedir. Bu titreşimler Şekil 1.18'de gösterilmiştir [46, 47].

### 1.7.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik Analiz (TGA), kontrollü bir atmosferde (nitrojen, helyum, hava, diğer gazlar veya vakum ) numunelerdeki ağırlık değişimini ve hızını sıcaklık veya zamanın fonksiyonu olarak veren termal analiz tekniğidir. Ölçüm sırasında alüminyum bir kroze içindeki numune, cihazın hassas terazine yerleştirilir ve istenilen sıcaklık aralığında analiz gerçekleştirilir. Numunenin oda sıcaklığındaki başlangıç ağırlığı ölçülür ve daha sonra numunenin sıcaklığı arttırıldıkça, ağırlığındaki değişimler gözlenir.

TGA, sıcaklığa karşı örneğin ağırlığındaki değişimleri verir. Polimerlerin ısıl bozunma sıcaklığı (ısıl kararlılığı), solvent veya uçucu madde içeriği, absorblanan su miktarı vb. özelliklerini Termogravimetrik analiz ile belirlenebilir.

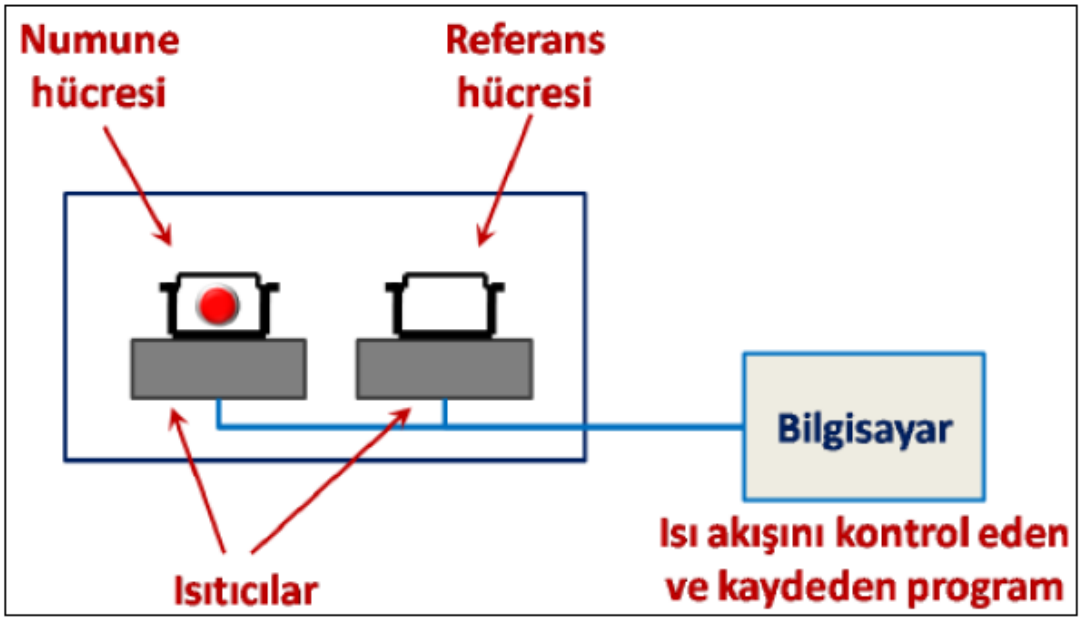
TGA ile inorganik malzemeler, metaller, polimerler ve plastikler, seramikler, cam ve kompozit malzemeler analiz edilebilirler. Başlıca uygulamalar; ısıl kararlılık ve bozunma sıcaklığının saptanması, kondenzasyon polimerlerindeki safsızlıkların tayini, kopolimerlerdeki dizi dağılımları ve bileşimin belirlenmesi, dolgulu polimerlerin bileşimlerinin saptanması şeklindedir.

### 1.7.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), örnek ve referans maddeye verilen ısı enerjisi farkının ölçülmesine dayanan ve sıcaklığın fonksiyonu olarak malzemenin ısıl

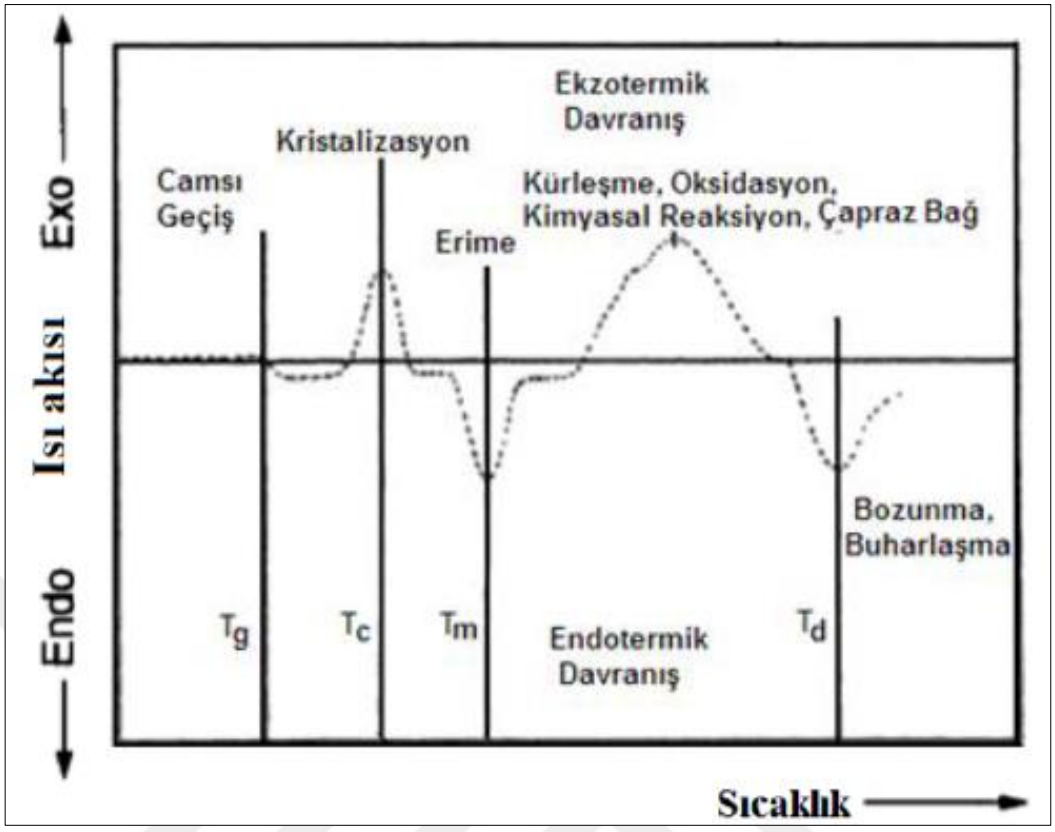
özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Şekil 1.19'da DSC cihazında referans ve numune yerleştirme haznesinin genel görünümü gösterilmektedir.

DSC cihazın çalışma prensibi, sabit hızla ısıtma veya soğutma koşullarında örnek ve referans malzemelerin sıcaklıklarının aynı tutulması için gerekli olan enerji akısının zaman veya sıcaklığa göre kaydedilmesi esasına dayanmaktadır. Böylece örnek ve referans madde arasında ortaya çıkan sıcaklık farkı, örneğin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla elektrik akımı (ısı) uygulanarak giderilmeye çalışılır. Analiz esnasında örnek sıcaklığı, referans sıcaklığından yüksek olduğunda (endotermik) pozitif bir sinyal elde edilir. Referans sıcaklığı, örnek sıcaklığından yüksek olduğunda (ekzotermik) negatif bir sinyal elde edilir [48].




Şekil 1.19. DSC cihazında referans ve örnek yerleştirme hazneleri

DSC ile malzemenin ısıl geçişlerdeki entalpi değişimi (ΔH), camsı geçiş sıcaklığı ($T_g$), erime sıcaklığı ($T_m$) ve kristallenme sıcaklığı ($T_{cc}$) ısıl bozunma sıcaklığı ve çapraz bağlanma sıcaklığı ölçülebilir [49]. Şekil 1.20'de DSC termogramından elde edilen ısıl geçişler gösterilmiştir.



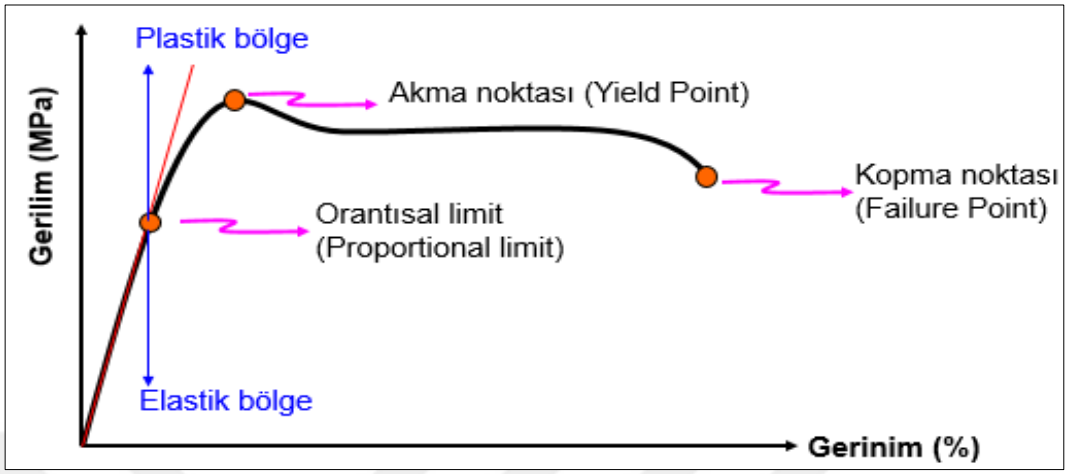

Şekil 1.20. DSC Termogramı [49]

### 1.7.4. Çekme testi

Çekme testi, malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan tekniklerden biridir. Sabit kesit alanına sahip numuneler çekme testinde, cihazın iki çenesi arasına yerleştirilir ve çenelerin birbirinden sabit hızla uzaklaştırılması ile örneğe çekme kuvveti uygulanır. Aynı anda bu kuvvete karşılık gelen malzemenin uzama değerleri kaydedilir.

Çekme testi sonucunda malzemelerin, çekme dayanımı, kopma dayanımı, kopma anındaki uzama değeri ve elastik modülü gibi çeşitli özelliklerine belirlenebilir. Ayrıca çekme testi anlık kuvvetteki değişime karşı anlık boydaki değişimi ölçer ve sonucunda gerilim-gerinim grafiğini verir. Gerilme-gerinim eğrileri örnek boyutlarından bağımsızdır. Bu eğri altında kalan alan, malzemeyi koparmak için gerekli olan enerjiyle orantılıdır ve malzemenin tokluğunun bir ölçüsüdür. Malzeme küçük gerilmelere maruz kaldığı sürece elastikiyet özelliğini korur ve bu süreçte meydana gelen şekil değişimleri kalıcı değildir. Malzemenin elastik özellik sergilediği en üst nokta orantısal limit noktasıdır. Bu noktadan sonra malzeme plastik deformasyon

bölgesine geçer ve artık oluşan şekil değişimleri kalıcı hale gelir. Tipik bir gerilme-gerinim eğrisi Şekil 1.21'de verilmektedir [13].

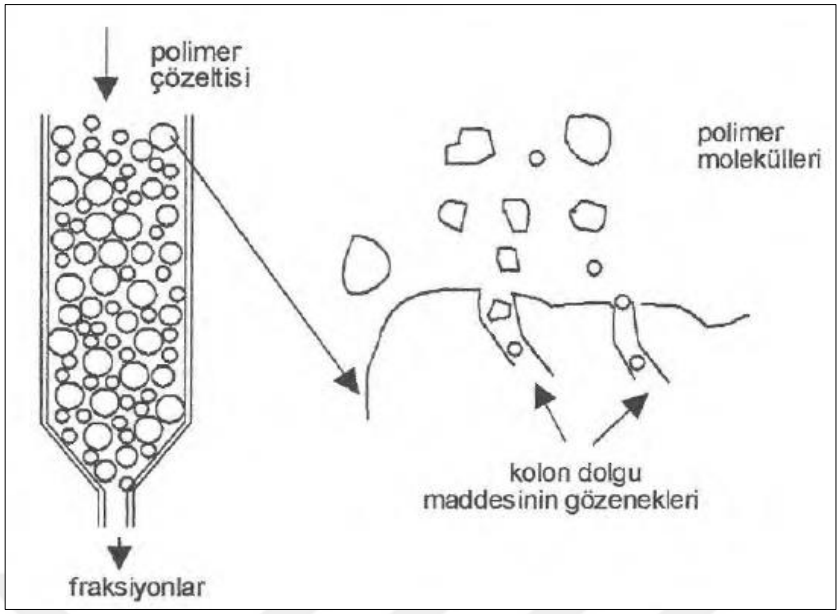



Şekil 1.21. Gerilme-gerinim eğrisi [13]

### 1.7.5. Jel geçirgenlik kromotografisi (GPC)

Jel geçirgenlik kromotografisi (GPC) polimerlerin fraksiyonlanmasında ve molekül ağırlığı dağılım eğrilerinin elde edilmesinde kullanılan yaygın bir yöntemdir.

Şekil 1.22.'de görüldüğü gibi bu yöntem, en basit şekliyle bir ayırma kolonundan seyreltik polimer çözeltisinin geçirilmesi şeklinde uygulanır. Ayırma kolonu, gözenekli ve gözenek boyut dağılımı bilinen küçük, sert küresel taneciklerle doldurulur. Çoğu kez kolon dolgu maddesi olarak çapraz bağlı polistiren küreler veya gözenekli cam küreler kullanılır. Böyle bir kolondan polimer çözeltisi geçirilirse, küre gözeneklerinden daha büyük olan polimer molekülleri doğrudan küreler arasından geçerek kolon sonuna doğru ilerler. Dolgu maddesi tarafından tutulamazlar ve hareketli fazla kolayca sürüklenip kolondan ilk çıkarlar. Küçük polimer molekülleri ise, küreler içerisindeki gözeneklere girebileceği için kolon içinde daha uzun bir yol izleyerek kolon sonuna ulaşırlar ve kolonda kalma süreleri daha fazladır. Dolayısıyla kolondan ilk önce zincir uzunluğu büyük olan polimer molekülleri ayrılır. Bu iki sınır değer arasındaki büyüklükte olan moleküller birbirlerinden ayrılabilirler. Bunlar molekül çaplarına ve bir dereceye kadar da şekillerine bağlı olarak farklı zamanlarda kolonu terk ederler.




Şekil 1.22. Jel geçirgenlik kromotografisinin basit gösterimi [12]
(Sağ tarafta, kolonu doldurmakta kullanılan küresel taneciklerden bir tanesinin büyütülmüş şekli görülmektedir.)

GPC metodunda, kolondan değişik zamanlarda alınan farklı molekül ağırlıklı örnekler yardımıyla polimerin molekül ağırlığı dağılımı belirlenir. Kolonun önceden molekül ağırlığı ve dağılımı çok iyi bilinen bir standart polimer kullanılarak kalibre edilmesi gerekir.

Polimerlerin fraksiyonlanması ayrıca polimer çözeltisinin soğutulması, çözücünün buharlaştırılması, ekstraksiyon, difüzyon ve santrifüj gibi tekniklerle de yapılabilir [50, 51].

GPC'nin Polimer Karakterizasyonuna Yönelik Uygulamaları
-Molekül ağırlığı tayini
-Polidispersite indeksi bulunması
-Viskozite analizi
-Polimerin katlanma, kümelenme ve dallanma oranı bulunması
-Kopolimer bileşim oranı bulunması
-Molekül büyüklüğü hesabı, şeklinde sıralanabilir.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu bölümde yapılan tez çalışmasının amacına yönelik belirlenen bilimsel çalışmalar kısaca özetlenmiştir.

Kaczmarek ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Polilaktik asit (PLA), poliakrilatlar (ağırlık oranı 1: 1), üç farklı çok işlevli akrilat monomeri (pentaeritritol triakrilat (PETA), pentaeritritol tetraakrilat (PETEA) ve dipentaeritritol pentaakrilat (DPEPA) ile harman oluşturarak fotopolimerizasyon sonucu hazırlanmıştır. Karışımların saf PLA 'ya göre daha fazla ışığa dayanıklı olduğu görülmüştür. Işığa en duyarlı bileşimin PLA+DPEPA olduğu gözlemlenmiştir. Karışımların $T_g$ değerleri saf PLA'nın $T_g$ değeri kıyaslandığında arttığı gözlemlenmiş ve bu durum PLA'da çapraz bağlanmış poliakrilatların, bileşimi sertleştirmesi olarak yorumlanmıştır [8].

Malinowski tarafından yapılan çalışmanın amacı, triallil izosiyanürat (TAIC) çapraz bağlayıcısı içeren polilaktid/polikaprolakton karışımlarının mekanik özelliklerine, elektron radyasyonunun etkisinin araştırılmasıdır. Elektron radyasyonunu ve TAIC, PLA / PCL tipi harmanların etkin çapraz bağlanmasına neden olmuştur. Trialil izosiyanüratın faz ayrımını engelleyen hem aynı hem de farklı polimerlerin makromoleküllerini birbirine bağlayan etkili bir çapraz bağlama ajanı olduğunu belirlenmiştir. Faz ayrımı, radyasyon dozu arttıkça kademeli olarak kaybolmuş ve böylece faz sınırındaki yapışmanın güçlendiği sonucuna varılmıştır. Bu durumun sonucu olarak karışımların dayanım değerleri ve esnekliği artarken, kopma uzaması ve darbe dayanımının azaldığı görülmüştür [5].

Gwang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, UV ışınlaması altında amorf ve kristal çapraz bağlarla ergime yapmayan polilaktik asit hazırlanması amaçlanmıştır. PLA'nın kloroformdaki şişme derecesi, jel fraksiyonundaki artış ile azalmıştır; bu durumda çapraz bağlanmanın, şişme sırasında moleküler genleşmeyi engellediğini göstermiştir. Benzofenon derişiminin artmasıyla, çapraz bağ yoğunluğu artan çapraz bağlanmış PLA elde edilmiştir. Jel fraksiyonunun artmasıyla çapraz bağ sayısının azaldığı ve çapraz bağ yoğunluğunun arttığı belirlenmiştir. Çekme mukavemeti, geril

modülü ve gerilme tokluğu, saf PLA' ya kıyasla artmıştır. Çapraz bağlanma yoğunluğunda artış ile PLA daha sert ve daha kırılgan bir hale gelmiştir. PLA örneklerinin çapraz bağlanma yapısının ortaya çıkmasıyla $T_g$ değeri biraz artmıştır. Çapraz bağlanmış PLA örneklerinin hem $T_{cc}$' si hem de $T_m$'si daha yüksek sıcaklıklara kaydığı belirlenmiştir. Ayrıca çapraz bağlanmış PLA' da $T_{max}$ bozunma sıcaklığının arttığı görülmüştür [52].

Zenkiewicz ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, PLA'nın mekanik, bariyer ve/veya yüzey özelliklerini iyileştirmek için uygulanan modifikasyon yöntemlerinin gözden geçirilmesi amaçlamıştır. Çapraz bağlama ajanı olarak kullanılan trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) ve TAIC ajanlarının karşılaştırılmasıda yapılmıştır. Camsı geçiş sıcaklıkları kıyaslandığında, TAIC'in plastikleştirici etkisinin TMPTA'ya göre daha önemli olduğu görülmüştür. Artan radyasyon dozuyla PLA/TAIC örnekleri için darbe dayanımının geliştiği, PLA/TMPTA numunelerinin çekme ve darbe dayanımının azaldığı görülmüştür [53].

Yang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, PLA'nın ısıl stabilitesini ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için az miktarda triallil izosiyanürat (TAIC) ve dikumil peroksit (DCP) çapraz bağlayıcı ajanların etkisini araştırılmıştır. PLA numunesine, DCP mevcudiyetinde farklı derişimlerde eklenen TAIC çapraz bağlayıcısı ile şişme derecesi azalmıştır. Şişme derecesi, TAIC ve DCP içeriğinin artmasıyla azaldığı ve bu da jel fraksiyonunun artışı ile tutarlı olduğunu gösterilmiştir. Çapraz bağlanmada hem başlangıç bozunma sıcaklığı hem de max. bozunma sıcaklığının artmasıyla ısıl kararlılık gelişmiştir. PLA'nın çapraz bağlanmasıyla gerilme modülünün artmasına ve kopmada uzamanın azalmasına neden olmuştur. Çapraz bağlanmış PLA daha kırılgan hale gelirken, çekme mukavemetinin önce arttığı daha sonra çapraz bağ yoğunluğu arttıkça azaldığı görülmüştür. Ayrıca çapraz bağlanma yoğunluğunun artması, depolama modülünde artış soğuk kristallenmede de azalmaya neden olmuştur [7].

Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, çapraz bağlayıcı yapıların, PLA numunelerinin kristalleşmesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Dikümilperoksit (DCP) ve triallilizosiyanürat varlığında, kimyasal yolla çapraz bağlanma yöntemi seçilmiş ve çapraz bağlanma başarıyla gerçekleştirilmiştir. Saf PLA'ya kıyasla, DCP

eklenmesiyle, hem başlangıç kristalleşme sıcaklığı hem de kristalleşme entalpisinin arttığı gözlenmiştir. Artan TAIC ilavesi ile örneklerde oluşan çapraz bağlanma yapıları ile kristalleşme sıcaklığı tekrar yükselmiştir [54].

Shin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, PLA'nın erime viskozitesini ve depolama modülü arttırmak için, elektron ışını yardımıyla ve glisidil metakrilat (GMA) fonksiyonel monomeriyle çapraz bağlanması incelemiştir. Çalışma sonucunda 3 phr GMA içeren ışınlanmış PLA'nın, uzun zincirli dallı yapısı nedeniyle saf PLA'nın komplex viskozitesinden yaklaşık 10 kat daha yüksek bir komplex viskoziteye ve 100 kat daha yüksek bir depolama modülüne sahip olduğu görülmüştür. PLA'nın biyolojik parçalanabilirliği, GMA içeriği arttıkça hafifçe azalmıştır. Test aparatı, referans materyal olarak selüloz kullanılarak kalibre edilmiştir ve 42 gün sonra PLA da % 92 oranında biyolojik olarak bozunabilirlik gözlenmiştir [55].

Quynh ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, PLA'dan türetilen çapraz bağlanmış malzemeler, uygun bir çapraz bağlayıcı olan TAIC varlığında ve radyasyon modifikasyonu ile üretilmiştir. PLA filmlerine eklenen çapraz bağlanma yapısı, hem ısıl kararlılığı hem de mekanik özellikleri geliştirmiştir. %3 TAIC içeren PLA'nın gerilim gerinim eğrilerine göre çapraz bağlanmış PLA'nın gerilim eğrisinin hızla arttığını ve daha sonra radyasyon dozu ile yavaşça arttığını görülmüştür. Işınlanmış numunelerin, çapraz bağlanma yoğunluğunda artış daha sert ve daha kırılgan bir yapı haline geldiği anlamına gelmektedir [56].

Nagasawa ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, PLLA üzerine çapraz bağlayıcı ajan olarak polifonksiyonel monomerler (PFM), elektron ışını kullanılarak ışınlanmıştır. Kullanılan polifonksiyonel monomerler ise Trialil izosiyanürat (TAIC), trimetallyolisocyanurate (TMAIC), Trimetilolpropan triakrilat (TMPTA), trimetilolpropan trimetakrilat (TMPTMA), 1,6-heksandiol diakrilat (HDDA) ve etilen glikol bis [pentakis (glisidil alil eter)] eter'dir (EG). Jel fraksiyonuna göre PFM'ler arasında, ışınlama yöntemi ile PLLA'nın çapraz bağlanması için en etkili çapraz bağlayıcı ajanın % 3 konsantrasyonda TAIC olduğu belirlenmiştir [57].

Semba ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, PLA'nın kırılgan davranışının geliştirilmesi için PLA' nın polikaprolakton (PCL) reçinesi ile harmanlanarak, dikumil peroksit (DCP) ile çapraz bağlanması amaçlanmıştır. PLA / PCL harmanının optimum

karışım oranı 70/30 olarak belirlenmiştir. Dinamik mekanik analiz verileri sonucunda iyi ara yüz yapışma olmasına rağmen PLA / PCL karışımının çift fazlı yapıya sahip olduğu ve DCP'nin PCL'deki viskoz özelliği arttırdığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca saf PLA'nın darbe dayanımı, tüm DCP içeriğinde sabit bir değeri korurken, artan DCP içeriği ile PLA / PCL'nin (70/30) darbe dayanımı artış göstermiştir [58].

Rytlewski ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, TMPTA (trimetilopropan triakrilat) ve TAIC (triallil izosiyanürat) çapraz bağlama ajanlarının, elektron ışını ile ışınlanan PLA'nın ısıl ve mekanik özellikleri üzerine etkilerini belirlemiş ve karşılaştırmışlardır. Enjeksiyon kalıplama ile üretilen numuneler yüksek enerjili elektronlar ile ışınlanmıştır. PLA /TMPTA örneklerinin çekme dayanımları artan radyasyon tozu ile azalırken, PLA/TAIC örnekleri için bu özelliğin geliştiği gözlenmiştir. PLA / TMPTA'nın kopma uzaması 40 kGy'den yüksek radyasyon dozları uygulandıktan sonra azalırken, PLA / TAIC örnekleri için kopma uzaması, artan radyasyon dozuyla birlikte artmaktadır [59].

Malinowski ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, elektron radyasyonunun farklı oranlarda TAIC derişiminin PLA özelliklerine etkisi incelenmiştir. Çalışmada, PLA'nın elektron radyasyonunda bozunmaya uğradığı anlaşılmıştır. TAIC, PLA içine alındığında, bu polimerin plastikleştirilmesine neden olurken, TAIC içeren PLA ışınlaması, PLA'nın çapraz bağlanmasına yol açar. DMA yönteminden elde edilen sonuçlar, ağırlıkça % 3 TAIC içeren PLA'nın saf PLA'ya kıyasla daha düşük bir camsı geçiş sıcaklığı ($T_g$) sergilediğini göstermektedir. Bu, TAIC'in PLA'nın iyi bir plastikleştiricisi olduğu anlamına gelmektedir. Bu şekilde modifiye edilmiş PLA'dan yapılmış bir filmin su buharı geçirgenliği, orijinal PLA'dan üretilen bir filme göre daha düşük bir değerdedir [60].

Qiao ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, elektro eğirme yöntemi ile üretilen poli (L-laktit) elyaf zarlarına dikumil peroksit (DCP) ve triallilizosiyanürat (TAIC) ekleyerek kimyasal olarak çapraz bağlanmanın gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. TAIC derişimi arttıkça, çapraz bağlanma yapısı, kristalleşme için zincir segment hareketini engeller. Bu yüzden TAIC derişimi yükseldikçe örneklerin $T_g$ ve $T_{cc}$'leri daha yüksek sıcaklığa kayma eğilimindedir. $T_m$ degerleride artan TAIC

konsatrasyonuyla artış göstermiştir. Fakat çapraz bağlanma yoğunluğunun arttırılmasıyla PLLA liflerinin kristalinite degerleri azalmıştır [61].

Shen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, sürdürülebilir çevre dostu malzemeler üretmek amacıyla çapraz bağlayıcı bir madde olarak reaktif etil sellosolveblocked poliizosiyanat (EC-bp) içeren poli (laktik asit) (PLA) / poli (etilen glikol) (PEG) harmanları çözeltiden dökme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Dinamik mekanik analiz (DMA) sonuçlarına göre, EC-bp'nin bir çapraz bağlama maddesi olarak kullanıldığında, harmanların depolama modülünün ve ısıl direncinin arttığı bulunmuştur [62].

Yamoum ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, dikümil peroksit (DCP) ve etoksillenmiş bisfenol A dimetakrilatlar (Bis EMA'lar) ile bir çift vidalı ekstrüder ve eriyikten karıştırma yöntemi ile PLA'ya ilave edilmiştir. Sonuçlar, DCP içeriği 3 phr'den yüksek olan PLA'nın, saf PLA'ya kıyasla eriyik modülünde ve kompleks viskozitesinde artış göstermiştir. DCP'nın PLA'ya eklenmesi, PLA'nın ısıl kararlılığını geliştirmiştir. 5 phr Bis-EMA içeren PLA'da ise en uygun depolama modülü ve kompleks viskozitenin oluştuğu görülmüştür. BisA-EMA içeriği arttıkça, PLA'ların camsı geçiş, soğuk kristalleşme ve erime sıcaklığı azalmıştır [63].

Krishnan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, PLA'nın biyouyumluluk, yenilenebilirlik, dayanım ve ısıl özelliklerinden ödün verilmeden, biyolojik olarak bozunabilen poliester kullanımı ile PLA sertleştirilmiştir. Bu amaçla, biyolojik olarak parçalanabilir, yenilenebilir kaynaklı esnek alifatik polyester (BBPE) sentezlenmiştir. Çapraz bağlayıcı ajan olarak DCP kullanılmıştır. Ek olarak, üretilen harmanların mekanik, morfolojik, ısıl, çapraz bağlanma yoğunluğu ve su emme davranışı araştırılmıştır. Sentezlenen biyobazlı BBPE elastomerlerinin sonuçta PLA matrisinin sertleşmesine katkıda bulunduğu ve harmanın kırılma dayanımında ve uzamasında iyileşme sağladığı görülmüştür [64].

Singla ve arkadaşı tarafından yapılan çalışmada, farklı oranlarda PDLLA, polikaprolakton (PCL) ve nişasta karışımları hazırlanmış ve daha sonra mikrodalga radyasyona tabi tutulmuştur. Sonuçlar, sadece fiziksel bir harmanlama ile iki molekül arasında bir kimyasal bağ oluşumunun gerçekleştiğini göstermişlerdir [42].

# 3. MALZEMELER VE YÖNTEM

## 3.1. Malzemeler

Çalışmada kullanılan malzemeler hakkında detaylı açıklama, 1. Bölümde yapılmıştır. Tablo 3.1'de ise kullanılan malzemelerin genel özellikleri, kimyasal formülleri, kimyasal yapıları ve temin edildikleri firmalar belirtilmiştir.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler ve özellikleri

| **Malzeme** | **Ticari Adı / Firma** | **Özellikleri** |
|---|---|---|
| Polilaktik asit, PLA | Natureworks 2003D | Yoğunluk: 1,25 g/cm$^3$<br>MFR: 6 g/10dk (210°C, 2.16 kg) |
| diallyldimethyl ammonium chloride | DADMAC Sigma-Aldrich | %65 sulu çözelti<br>Molekül kütlesi: 161,67 g/mol<br>Kapalı formülü: $C_8H_{16}NCl$ |
| [3-(methacryloylamino)propyl]-trimethyl ammonium chloride | MAPTAC Sigma-Aldrich | %50 sulu çözelti<br>Molekül kütlesi: 220,74 g/mol<br>Kapalı formülü: $C_{10}H_{21}ClN_2O$ |
| [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl-ammonium chloride | MATMAC Sigma-Aldrich | %80 sulu çözelti<br>Molekül kütlesi: 207,70 g/mol<br>Kapalı formülü: C9H18NO2Cl |
| (Vinylbenzyl) trimethyl-ammonium chloride | VBTMAC Sigma-Aldrich | Katı, toz<br>Molekül kütlesi: 211,73 g/mol<br>Kapalı formülü: C12H18ClN<br>Erime sıcaklığı: 240 ºC |
| 2,2'-Azobis (2-methylpropionamidine) dihydrochloride | AIBN Sigma-Aldrich | Min. %97 saflıkta |
| Kloroform | Tekkim | Kapalı formülü: $CHCl_3$<br>%99,9 saflıkta |

## 3.2. Deneysel Yöntem

Yüksek lisans tez çalışması üç aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada PLA/Katyonik monomer karışımlarından filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu, ikinci aşamada başlatıcı varlığında PLA/Katyonik monomer filmlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu, üçüncü aşamada ise mikrodalga radyasyonunun etkisini araştırmak için seçilen filmlerin belirli süre ve güçte mikrodalga radyasyonuna maruz bırakılması ve karakterizasyon testleri yer almaktadır.

### 3.2.1. PLA/Katyonik monomer filmlerinin hazırlanması

PLA/Katyonik monomer filmlerinin hazırlanması için dört farklı monomer seçildi. Seçilen katyonik monomerler Diallyldimethylammonium chloride (DADMAC), [2 (Methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride (MATMAC), [3 (Methacryloylamino)propyl]-trimethyl ammonium chloride (MAPTAC) ve Vinylbenzyl trimethyl-ammonium chloride (VBTMAC)'dır. Deneysel çalışmada kloroformda çözünen PLA'ya ağırlıkça % 5, % 10, % 15 ve % 30 oranında katyonik monomerler eklenerek çözeltiden dökme yöntemi ile 1,5 saat 25 ºC sıcaklıkta karıştırılarak %5'lik polimer filmleri hazırlandı. Filmler oda sıcaklığında 1 hafta kurutuldu ve karakterizasyon testleri yapıldı. Hazırlanan filmlerin ortalama kalınlıkları 0,15-0,20 mm arasındadır. Şekil 3.1'de örnek film hazırlama yöntemi gösterilmiştir. Tablo 3.2'de ilk aşamada hazırlanan filmlerin bileşim oranları ve kodlamaları verilmiştir.



Şekil 3.1. Film hazırlama yöntemi

### 3.2.2. Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin hazırlanması

PLA'ya katyonik monomer ve monomerin ağırlıkça %5'i kadar başlatıcı eklendi, 1,5 saat 70 ºC de karıştırıldı ve çözeltiden dökme yöntemi ile polimer filmleri hazırlandı. Filmler oda sıcaklığında 1 hafta (7 gün) kurutuldu ve karakterizasyon testleri yapıldı. Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin bileşim oranları Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.2. PLA/Katyonik monomer filmlerinin adlandırılması ve bileşim oranları

| Numune Adı | %Bileşim |
|---|---|
| **PLA** | 100 PLA |
| **5PDAD** | PLA 95 /DADMAC 5 |
| **10PDAD** | PLA 90 /DADMAC 10 |
| **15PDAD** | PLA 85 /DADMAC 15 |
| **30PDAD** | PLA 70 /DADMAC 30 |
| **5PMAP** | PLA 95 /MAPTAC 5 |
| **10PMAP** | PLA 90 /MAPTAC 10 |
| **15PMAP** | PLA 85 /MAPTAC 15 |
| **30PMAP** | PLA 70 /MAPTAC 30 |
| **5PMAT** | PLA 95 /MATMAC 5 |
| **10PMAT** | PLA 90 /MATMAC 10 |
| **15PMAT** | PLA 85 /MATMAC 15 |
| **30PMAT** | PLA 70 /MATMAC 30 |
| **5PVBT** | PLA 95 /VBTMAC 5 |
| **10PVBT** | PLA 90 /VBTMAC 10 |
| **15PVBT** | PLA 85 /VBTMAC 15 |
| **30PVBT** | PLA 70 /VBTMAC 30 |

### 3.3.3. Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerine mikrodalga radyasyonunun etkisi

Başlatıcı varlığında hazırlanan PLA/Katyonik monomer filmlerinden %5 katyonik monomer içeren filmler cam petri kabında mikrodalga fırınına yerleştirildi. Bu işlem için, Arzum Ar 245 Mikrodiji 4in1 30 Lt Izgaralı Fanlı Paslanmaz Çelik Mikrodalga fırın kullanıldı. Fırının dış ölçüleri 520x510x335 mm (genişlik x yükseklik x derinlik)'dir. Çıkış gücü 900 W ve voltajı 230 V~ 50 Hz'dir. Mikrodalga radyasyonuna maruz bırakılma deneyleri 270 Watt gücünde (P30 modunda) 15 dakikada yapılmıştır. Mikrodalgadan çıkarılan filmlere karakterizasyon testleri yapılmıştır.

Mikrodalga radyasyonu uygulanan filmlerin kodlandırılması, numune adının sonuna "M" harfi konularak yapıldı. Örnek: 5PMAT-M, 5PVBT-M

Tablo 3.3. Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin adlandırılması ve bileşim oranları

| Numune Adı | %Bileşim |
|---|---|
| **PLA** | 100 PLA |
| **5PDAD-A** | PLA 95 /DADMAC 4,75 /AIBN 0,25 |
| **10PDAD-A** | PLA 90 /DADMAC 9,50 /AIBN 0,50 |
| **15PDAD-A** | PLA 85 /DADMAC 14,25 /AIBN 0,75 |
| **30PDAD-A** | PLA 70 /DADMAC 28,10 /AIBN 0,90 |
| **5PMAP-A** | PLA 95 /MAPTAC 4,75 /AIBN 0,25 |
| **10PMAP-A** | PLA 90 /MAPTAC 9,10 /AIBN 0,50 |
| **15PMAP-A** | PLA 85 /MAPTAC 14,25 /AIBN 0,75 |
| **30PMAP-A** | PLA 70 /MAPTAC 28,10 /AIBN 0,90 |
| **5PMAT-A** | PLA 95 /MATMAC 4,75 /AIBN 0,25 |
| **10PMAT-A** | PLA 90 /MATMAC 9,50 /AIBN 0,50 |
| **15PMAT-A** | PLA 85 /MATMAC 14,25 /AIBN 0,75 |
| **30PMAT-A** | PLA 70 /MATMAC 28,10 /AIBN 0,90 |
| **5PVBT-A** | PLA 95 /VBTMAC 4,75 /AIBN 0,25 |
| **10PVBT-A** | PLA 90 /VBTMAC 9,10 /AIBN 0,50 |
| **15PVBT-A** | PLA 85 /VBTMAC 14,25 /AIBN 0,75 |
| **30PVBT-A** | PLA 70 /VBTMAC 28,10 /AIBN 0,90 |

## 3.3. Karakterizasyon

### 3.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

FTIR analizleri Perkin Elmer Spectrum 100 model infrared spektroskopisi ile yapılmıştır. Numunelerin kimyasal yapılarını ve etkileşimlerini incelemek için 4000-650 $cm^{-1}$ dalga boyu aralığında FTIR spektrumları elde edilmiştir. Şekil 3.2'de çalışmada kullanılan FTIR cihazının genel görünümü verilmiştir.



Şekil 3.2. FTIR cihazı

### 3.3.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Filmlerin ısıl bozunma sıcaklıkları ve kalıntı miktarları Metler Toledo TGA 1 cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Analizler azot atmosferinde, 25 ℃ ile 600 ℃ arasında 10 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Her bir numune için cihaz verilerinden başlangıç bozunma sıcaklığı ($T_{onset}$), bozunmanın bittiği sıcaklık ($T_{endset}$) ve maksimum bozunma sıcaklığı ($T_{max}$) değerleri belirlenmektedir. Çalışmada kullanılan TGA cihazı Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. TGA cihazı

### 3.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre analizleri Şekil 3.4'de gösterilen Mettler Toledo DSC 1 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Örnekler azot atmosferinde, 25 ºC'den 250 ºC'e 10 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Elde edilen DSC termogramlarından örneklerin erime sıcaklığı ($T_m$), entalpi ($\Delta H_m$) değerleri okunmuş ve % kristalinite (% $X_c$ ) değerleri aşağıdaki denklem (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$X_c\,(\%) = (\Delta H_f - \Delta H_{cc})/(\omega \times \Delta H_{100}) \qquad (3.1)$$

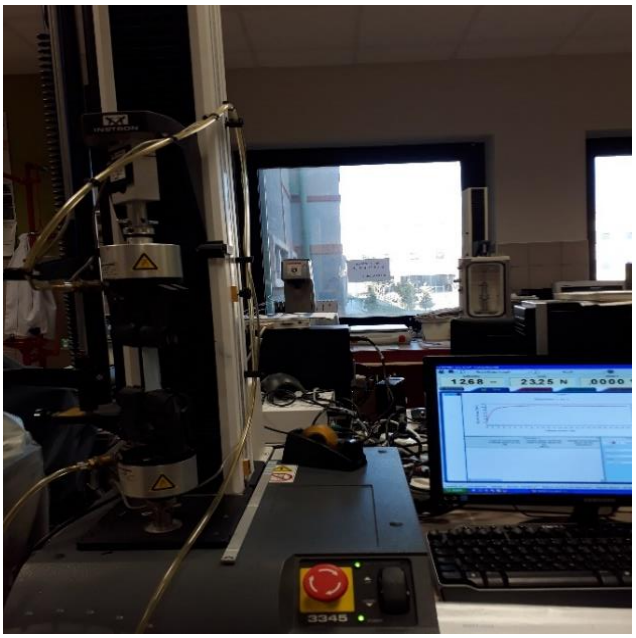
Bu denklemde ω değeri filmlerdeki PLA'nın yüzdesini , $\Delta H_f$ erime entalpisini, $\Delta H_{cc}$ soğuk kristalizasyon entalpisini, $\Delta H_{100}$ değeri ise %100 kristalin haldeki saf PLA'nın erime entalpisini göstermektedir. Saf PLA için $\Delta H_{100}$ değeri literatürden 93 J/g olarak bulunmuştur [49].




Şekil 3.4. Mettler Toledo marka DSC1 model DSC cihazı

### 3.3.4. Çekme testi

Hazırlanan filmlerin çekme testleri ASTM D882 test standardına göre üniversal test cihazında 10 mm/dk çekme hızında ve oda sıcaklığında yapılmıştır. Şekil 3.5'de gösterilen çekme cihazında her bir film için 5 adet numune test edilmiştir ve sonuçlar ortalama değer alınarak verilmiştir. Örneklerin çekme dayanımları, kopma uzama değerleri ve max. yükteki uzamaları belirlenmiştir.



Şekil 3.5. Çalışmada kullanılan çekme cihazının genel görünümü

### 3.4.5. Jel geçirgenlik kromotografisi (GPC)

Seçilen filmlerin moleküler ağırlıklarının belirlenmesi için ODTÜ Merkez Laboratuvarından hizmet alımı yapılarak, GPC analizi yapılmıştır. GPC analizi seçilen 11 adet film numunesine uygulanmıştır. Örnekler spektroskopik saflıkta tetrahidrofuranda (THF) çözülmüş ve manyetik karıştırıcıda 15 saat karıştırılmıştır. Çözünme işlemi gerçekleşen numuneler 0,2μ'luk filtreden süzülmüş ve GPC analizi çalışılmıştır. Sonuçlar Triple Detection Method ile değerlendirilmiştir. Şekil 3.6'da GPC cihazı genel görünümü gösterilmiştir.



Şekil 3.6. GPC cihazı genel görünümü (PL-GPC 220)

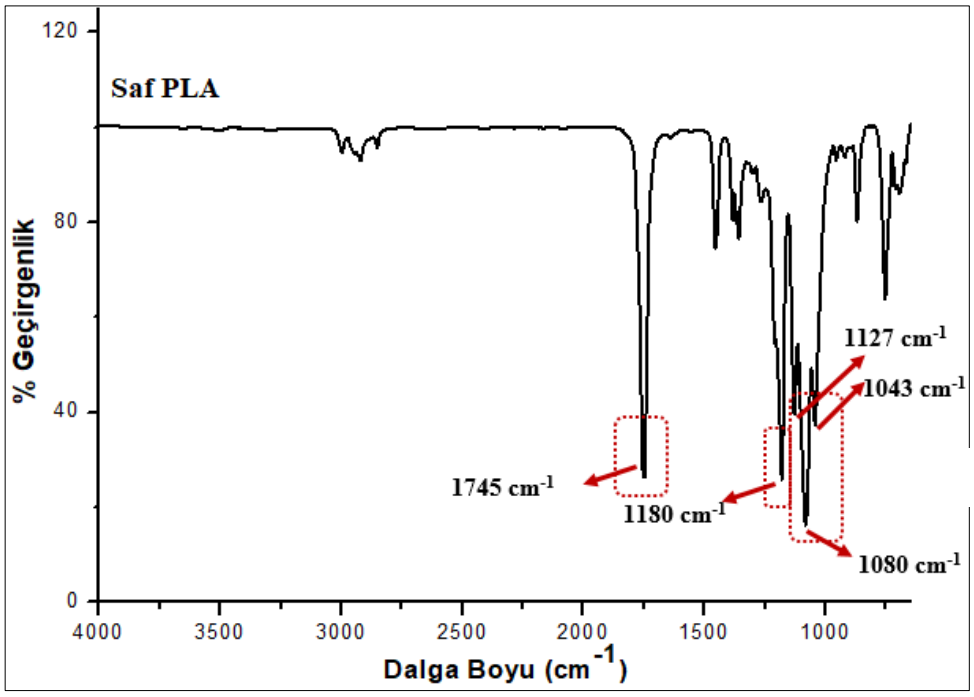
# 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

## 4.1. PLA/Katyonik Monomer Filmlerinin Karakterizasyon Sonuçları

### 4.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizi (FTIR)

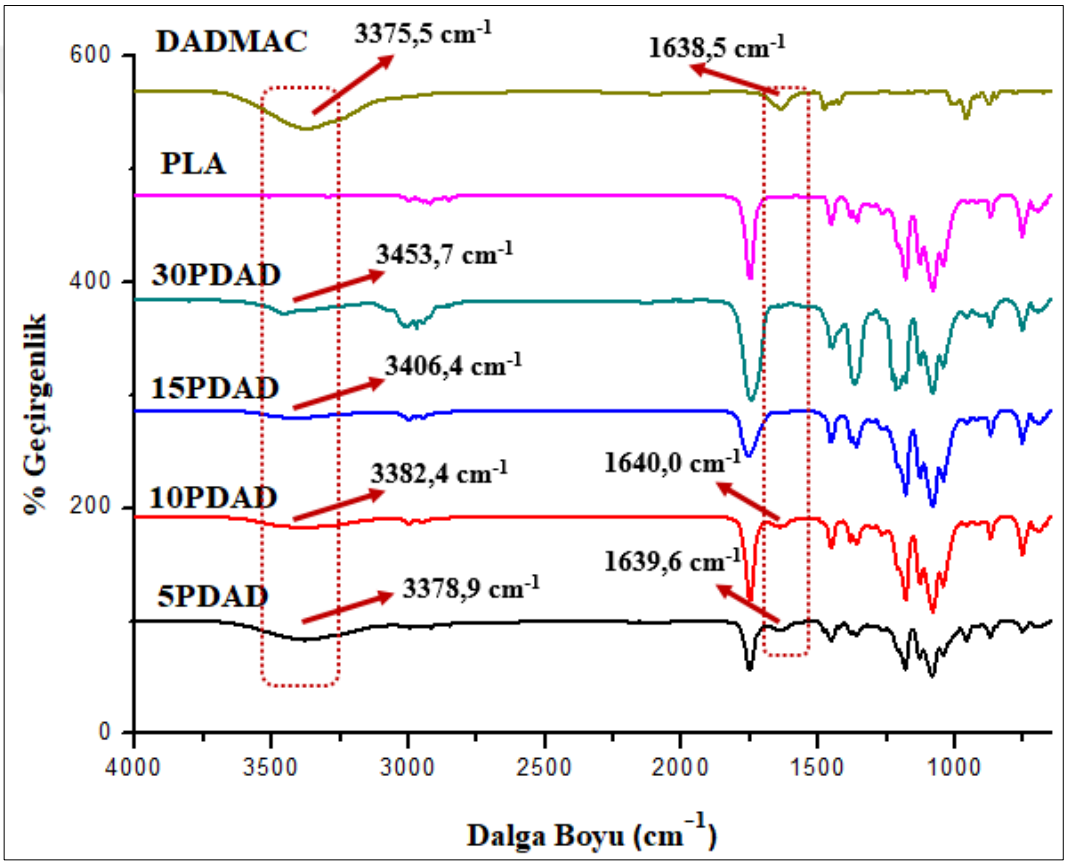
Tez çalışmasının birinci aşamasında dört farklı katyonik monomer ile PLA harmanlanarak, PLA/Katyonik monomer filmleri elde edilmiş ve PLA'nın yapısındaki kimyasal değişimler FTIR kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca saf PLA ve saf katyonik monomerlerin kimyasal yapısı da incelenmiştir. Harmanlama sonucunda bileşenler arasında herhangi bir etkileşim olup olmadığının belirlenmesi için numunelerin FTIR spektrumları karşılaştırılmıştır.

Şekil 4.1'de saf PLA filminin FTIR spektrumu verilmiştir. Saf PLA filminin karakteristik pikleri incelendiğinde sırasıyla, 1745 $cm^{-1}$ piki -C=O- titreşim gerilmesi, 1180- 1127-1080 ve 1043 $cm^{-1}$ pikleri -C-O- titreşim gerilmesinden kaynaklandığı görülmektedir [65, 66].




Şekil 4.1. Saf PLA filminin FTIR spektrumu

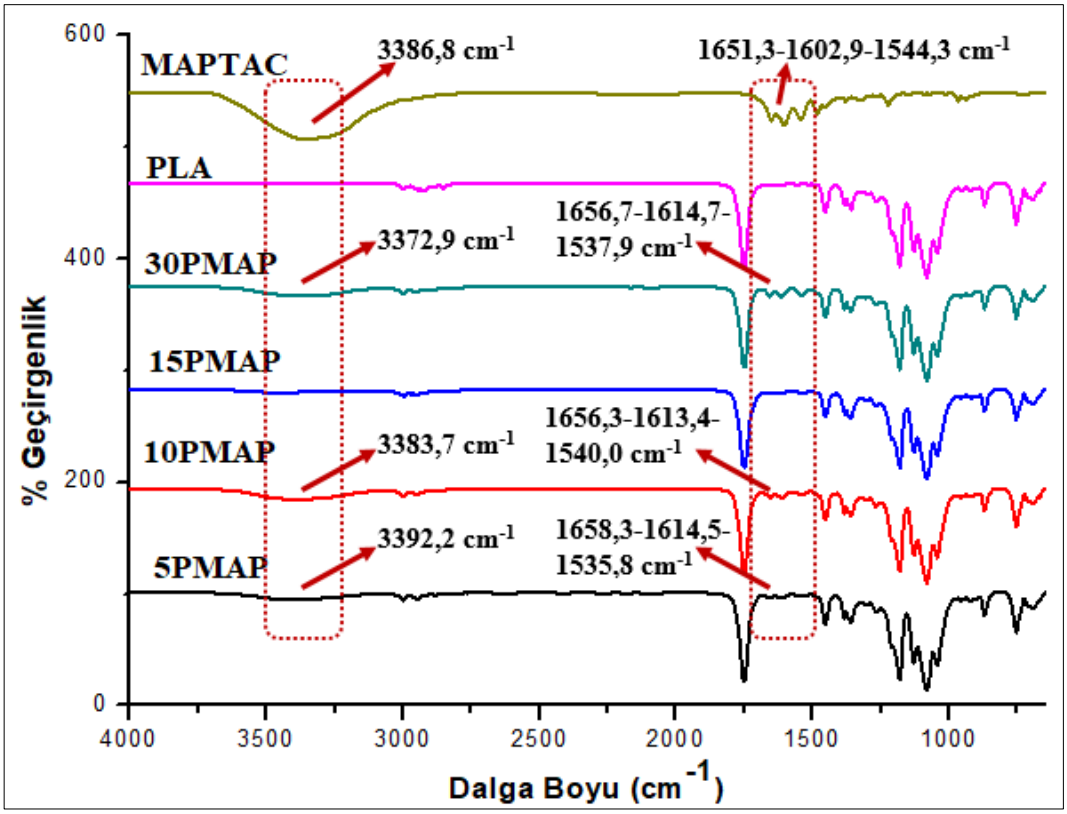
Saf DADMAC monomerinin karakteristik pikleri sırasıyla, 3400-3200 $cm^{-1}$ arası -NH- gerilmesi, 1638,5 $cm^{-1}$ -C=O- karbonil gerilmesi ve 1479,3 $cm^{-1}$ $-CH_3-$ gerilmesinden kaynaklanmaktadır [36,67]. Şekil 4.2'de PLA/DADMAC filmlerine ait FTIR spektrumları verilmiştir. DADMAC numunesinde bulunan 3375,5 $cm^{-1}$ -NH- karakteristik piki PLA/Katyonik monomer harmanlarında da görülmüştür. DADMAC monomerinde bulunan 1638,5 $cm^{-1}$ -C=O- karbonil gerilmesi 5PDAD ve 10PDAD numunelerinde de görülmektedir. Ancak 15PDAD ve 30PDAD numunelerinde bu pik görülmemiştir. PLA'nın yapısında bulunan 1384,5-1359,2 $cm^{-1}$ -CH- pikleri 30PDAD numunesinde şiddeti daha yükek olan bir pike 1367,3 $cm^{-1}$'de dönüşmüştür.




Şekil 4.2. PLA/DADMAC filmlerine ait FTIR spektrumu

Saf MAPTAC monomerinin karakteristik pikleri sırasıyla, 3336,8 $cm^{-1}$ -NH- gerilmesi, 1651,3-1602,9 $cm^{-1}$ -C=O- karbonil gerilmesi, 1544,3 $cm^{-1}$ -NH- gerilmesi ve 967,40 $cm^{-1}$ kuanter amin pikinden kaynaklanmaktadır [68, 69]. Şekil 4.3'de PLA/MAPTAC filmlerine ait FTIR spektrumları verilmiştir. 5PMAP, 10PMAP ve 30PMAP numunelerinde görülen 3392,2-3383,7 ve 3372,9 $cm^{-1}$ pikleri MAPTAC yapısında bulunan 3386,8 $cm^{-1}$ -NH- gerilmesinden kaynaklandığı görülmüştür.

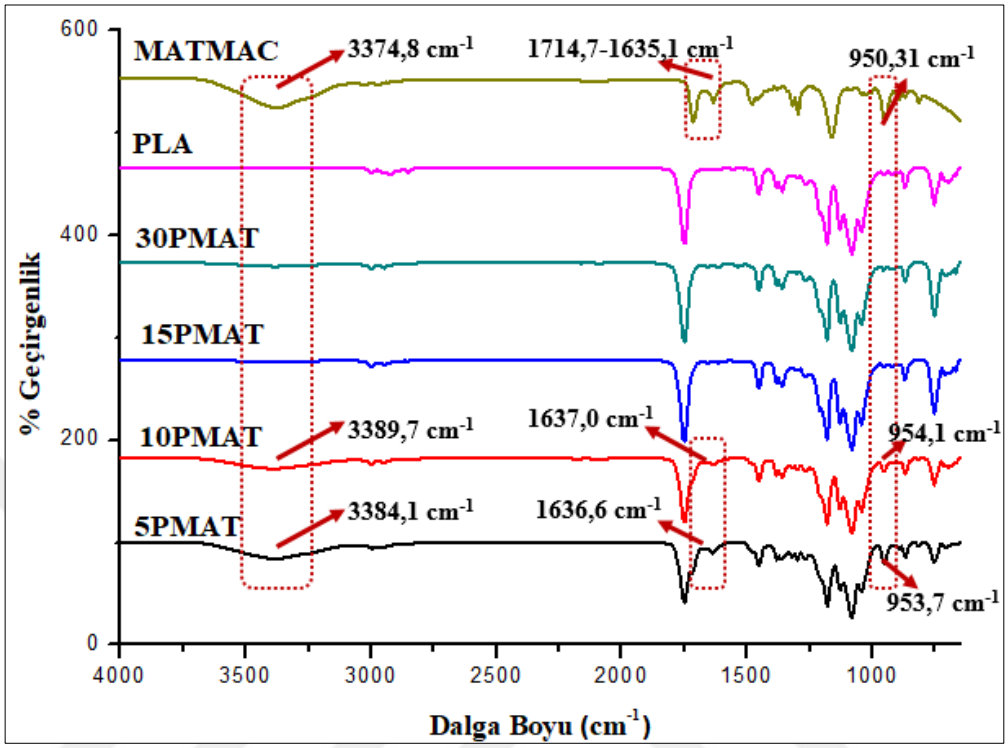
MAPTAC monomerinde bulunan 1651,3-1602,9 $cm^{-1}$ -C=O- karbonil gerilmesi ile 1544,3 -NH- gerilmesi 15PMAP numunesi hariç diğer PLA/MAPTAC harmanlarında görülmektedir. 15PMAP numunesinde ise 1651,3-1602,9 $cm^{-1}$ -C=O- karbonil gerilmesi piki görülmemiştir. Bu durum PLA ile MAPTAC monomeri arasında kimyasal bir etkileşim olduğunu göstermektedir.



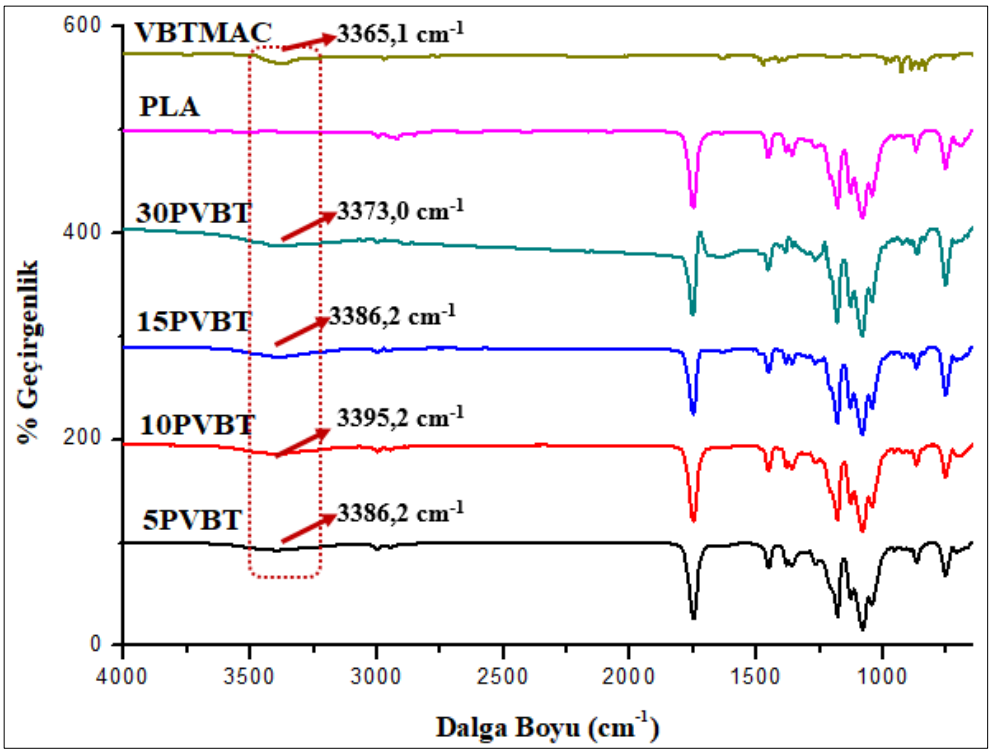

Şekil 4.3. PLA/MAPTAC filmlerine ait FTIR spektrumu

Saf MATMAC monomerinin karakteristik pikleri sırasıyla, 3374,8 $cm^{-1}$ -NH- gerilmesi, 1714,7- 1635,1 $cm^{-1}$ -C=O- karbonil gerilmesi, 1480,0-1455,9 $cm^{-1}$ –CN- gerilmesi, 1023,2 $cm^{-1}$ -CH2- gerilmesi ve 950,31 $cm^{-1}$ kuanter amin pikinden kaynaklanmaktadır [69-71]. Şekil 4.4'de PLA/MATMAC filmlerine ait FTIR spektrumları verilmiştir. 5PMAT ve 10PMAT numunelerinde görülen 3389,7 ile 3384,1 $cm^{-1}$ pikleri MATMAC monomerinin yapısında bulunan 3374,8 $cm^{-1}$ -NH- gerilmesinden kaynaklandığı görülmüştür. MATMAC monomerinde karbonil gerilmelerini temsil eden 1714,7-1635,1 $cm^{-1}$ pikleri 5PMAT ve 10PMAT numunelerinde sırasıyla 1636,6 ve 1637,0 pikleri ile gözlenmiştir. Kuanter amin piki 950,31 $cm^{-1}$ 5PMAT ve 10PMAT numunelerinde daha keskin bir pik olarak kendini

göstermiştir. Harmanlarda görülen değişiklikler kimyasal bir değişimin gerçekleştiğini göstermektedir.




Şekil 4.4. PLA/MATMAC filmlerine ait FTIR spektrumu




Şekil 4.5. PLA/VBTMAC filmlerine ait FTIR spektrumu

Şekil 4.5'de PLA/VBTMAC filmlerine ait FTIR spektrumları verilmiştir. Saf VBTMAC monomerine ait pikler değerlendirildiğinde sırasıyla, 3000 $cm^{-1}$ civarındaki pikler aromatik halkada bulunan -CH- bağlarını, 1600-1400 $cm^{-1}$ arasında gözlemlenen pikler aromatik halkada ki -C=C- bağlarına işaret eder. PLA filmleri ve PLA/VBTMAC filmleri kıyaslandığında önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür. VBTMAC monomerinde gözlemlenen 3365,1 $cm^{-1}$ -NH- gerilmesi 30PVBT, 15PVBT, 10PVBT ve 5PVBT filmlerinde de görülmüştür. Pik değerleri ise sırasıyla, 3373,0- 3386,2 -3395,2 -3386,2 $cm^{-1}$'dir.

### 4.1.2. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları

TGA genel olarak, %5 kütle kaybının meydana geldiği başlangıç (onset) bozunma sıcaklığının, maksimum bozunma hızının gerçekleştiği sıcaklığın ve ortamda kalan kalıntı yüzdesinin ölçümünü veren, çeşitli sıcaklıklardaki örneklerin ısıl kararlılık ve ısıl bozunma davranışı hakkında bilgi sağlayan bir ısıl karakterizasyon testidir [72]. Bu tez çalışmasında katyonik monomerler, saf PLA filmi ve PLA/Katyonik monomer filmlerine TGA analizi uygulanmıştır. Katyonik monomerlerin TGA eğrileri EK A.1-A.4'de PLA/Katyonik monomer filmlerinin TGA eğrileri EK B.1-B.4'de verilmiştir. Katyonik monomerlerin karakteristik sıcaklıkları Tablo 4.1'de filmlerin karakteristik sıcaklıkları ise Tablo 4.2'de özetlenmiştir.

Tablo 4.1. Katyonik monomerlerin TGA verileri

| Numune | 1. Aşama | | 2. Aşama | | 3. Aşama | | $T_{max}$ (ºC) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $T_{onset}$ (ºC) | $T_{endset}$ (ºC) | $T_{onset}$ (ºC) | $T_{endset}$ (ºC) | $T_{onset}$ (ºC) | $T_{endset}$ (ºC) | |
| **DADMAC** | 113,9 | 153,9 | 207,7 | 241,5 | - | - | 223,1 |
| **MAPTAC** | 93,8 | 150,1 | 248,4 | 268,5 | - | - | 256,5 |
| **MATMAC** | 76,2 | 127,8 | 231,1 | 288,2 | 392,7 | 433,1 | 264,9 |
| **VBTMAC** | 71,1 | 98,7 | 227,1 | 296,9 | 376,0 | 424,4 | 394,5 |

Katyonik monomerlerin TGA eğrileri incelendiğinde DADMAC ve MAPTAC monomerleri iki aşamalı bozunma verdiği görülürken, MATMAC ve VBTMAC monomerleri üç aşamalı bozunma vermiştir. Sulu çözelti halinde tedarik edilen DADMAC, MAPTAC ve MATMAC monomerlerinden DADMAC ve MAPTAC

monomerlerinin 1. Aşama bozunma sıcaklıkları sırasıyla monomerlerin yapısında bulunan %65 ve %50 suyun uzaklaşmasını göstermektedir. Ancak %80 sulu çözeltisi halinde kullanılan MATMAC monomerinin yapısındaki su iki aşamalı uzaklaşmıştır. Tablo 4.1'de MATMAC monomerinin TGA verileri incelendiğinde 1. Aşama bozunma sıcaklıkları olan 76,2-127,8 ºC'de suyun %20'si buharlaşırken, 2. Aşama bozunma sıcaklıkları olan 231,1-288,2 ºC'de suyun %60'ı buharlaşmıştır. DADMAC ve MAPTAC monomerinin bozunma sıcaklıkları 2. Aşamada verilen sıcaklıklardır. MATMAC monomerinin bozunma sıcaklığı ise 3. Aşamada verilen sıcaklıklardır. Katı halde tedarik edilen VBTMAC monomerinin yapısı üç aşamada bozunmaktadır.

TGA sonuçlarına göre saf PLA'nın tek aşamalı bozunma vermesi beklenirken çözeltiden dökme yöntemi ile filmler üretildiğinden iki aşamalı bozunma eğrisi verdiği görülmüştür. Kloroformun yaklaşık 65,0 ºC de buharlaştığı ve film içinde polimerin bağları arasına girdiği düşünüldüğünde, yapıdaki kloroformun filmlerden yaklaşık 80,0- 114,5 ºC aralığında uzaklaşarak kütle kaybı oluşturduğu belirlenmiştir.

Filmlerin TGA grafikleri incelendiğinde miktar ve türüne bağlı olarak 2, 3 veya 4 aşamalı kütle kaybı gerçekleştiği görülmüştür. Tablolarda 1. Aşama bozunma sıcaklığı, 2. Aşama bozunma sıcaklığı ve PLA'nın bozunmasını gösteren 3. Aşama bozunma sıcaklıkları verilmiştir. 4. Aşama bozunma sıcaklığı gösteren filmler ayrıca belrtilmiş ve katyonik monomerin yapısındaki bozunmadan kaynaklandığı belirlenmiştir.

Tablo 4.2'de belirtilen 1. aşama bozunma sıcaklıkları kloroformun ve sulu çözelti halinde kullanılan katyonik monomerlerin yapısında bulunan suyun buharlaştığı başlangıç ve bitiş sıcaklıklarını temsil etmektedir. Numunelerde yaklaşık olarak bu aşamada % 4-10 arası bir kütle kaybı şeklinde gözlenmiştir. Katyonik monomer içeren filmlerde 1. Aşama bozunma sıcaklıkları kıyaslandığında bozunmanın bitiş sıcaklığı 151,6 ºC'ye kadar artmıştır. Bu değerde en fazla artış, PLA/VBTMAC filmlerinde gerçekleşmiştir.

PLA/Katyonik monomer filmlerinin TGA grafikleri incelendiğinde; DADMAC filmleri 3 aşamalı bozunma gösterirken, MAPTAC filmleri 15PMAP filmi hariç 2 aşamalı bozunma göstermiştir. 15PMAP filmi ise 3 aşamalı bozunmuştur. MATMAC ve VBTMAC filmleri incelendiğinde 4 aşamalı bozunma sergilemiştir. PLA'nın

bozunmasından önce gerçekleşen ara bozunmalar katyonik monomerlerin bozunma sıcaklıklarına işaret etmektedir. 3. aşama bozunma sıcaklığı ise PLA'nın bozunma sıcaklıklığı olarak karşımıza çıkmaktadır. MATMAC ve VBTMAC filmlerinin TGA eğrileri incelendiğinde 2. ve 4. Aşama bozunma sıcaklıkları monomer yapısındaki bozunmalar olduğunu kanıtlamıştır. Katyonik monomerlerin ilavesi ile PLA'nın ısıl özelliğini en iyi etkileyen %15 MATMAC ilave edilmesi ile elde edilen 15PMAT filmi ile %30 MAPTAC ilave edilmesiyle elde edilen 30PMAP filmidir.

Tablo 4.2. PLA/Katyonik monomer filmlerinin TGA verileri

| Numune | 1. Aşama | | 2. Aşama | | 3. Aşama | | $T_{max}$ (ºC) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $T_{onset}$ (ºC) | $T_{endset}$ (ºC) | $T_{onset}$ (ºC) | $T_{endset}$ (ºC) | $T_{onset}$ (ºC) | $T_{endset}$ (ºC) | |
| **PLA** | 83,4 | 114,6 | - | - | 327,4 | 362,7 | 350,0 |
| **5PDAD** | 78,6 | 144,8 | 176,1 | 201,8 | 328,5 | 359,6 | 348,4 |
| **10PDAD** | 84,3 | 140,6 | 182,6 | 214,4 | 329,2 | 360,0 | 349,2 |
| **15PDAD** | 97,8 | 141,1 | 189,7 | 210,4 | 323,0 | 354,0 | 344,6 |
| **30PDAD** | 93,4 | 139,1 | 191,8 | 208,5 | 322,1 | 354,6 | 343,8 |
| **5PMAP** | 83,8 | 147,4 | - | - | 326,3 | 358,1 | 347,1 |
| **10PMAP** | 88,3 | 146,5 | - | - | 326,0 | 358,6 | 346,3 |
| **15PMAP** | 103,2 | 141,6 | 223,7 | 250,3 | 322,4 | 359,5 | 346,7 |
| **30PMAP** | 95,1 | 137,8 | - | - | **330,1** | **363,1** | **350,5** |
| **5PMAT** | 89,5 | 146,8 | 214,8 | 234,5 | 328,0 | 363,2 | 350,5 |
| **10PMAT** | 83,4 | 148,9 | 229,4 | 240,0 | 328,8 | 362,8 | 350,5 |
| **15PMAT** | 89,3 | 147,9 | 221,2 | 239,7 | **329,4** | **364,1** | **351,3** |
| **30PMAT** | 82,8 | 135,2 | 206,4 | 255,1 | 328,0 | 364,1 | 350,5 |
| **5PVBT** | 88,0 | 150,9 | 210,8 | 236,5 | 327,5 | 361,7 | 348,8 |
| **10PVBT** | 89,3 | 150,3 | 209,9 | 236,5 | 327,4 | 359,1 | 346,7 |
| **15PVBT** | 105,5 | 151,6 | 223,8 | 239,1 | 322,3 | 359,5 | 345,4 |
| **30PVBT** | 105,6 | 150,6 | 229,1 | 250,1 | 314,4 | 355,8 | 337,5 |

PLA/DADMAC filmlerinin TGA sonuçları incelendiğinde DADMAC ilavesi ile PLA'nın bozunmaya başladığı sıcaklık (3.aşama/$T_{onset}$) ile bozunmanın bittiği sıcaklık (3.aşama/$T_{endset}$) artan DADMAC oranıyla düştüğü gözlenmiştir.

PLA/MAPTAC ve PLA/MATMAC filmlerinin TGA sonuçları incelendiğinde % 30 MAPTAC ve %15-%30 MATMAC ilave edilmesiyle PLA'nın $T_{onset}$ sıcaklık değeri arttırılmıştır.

PLA/VBTMAC filmlerinin Tablo 4.2'de verilen TGA sonuçlarında artan VBTMAC miktarı ile PLA'nın $T_{onset}$, $T_{endset}$, $T_{max}$ sıcaklıkları düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca VBTMAC ve MATMAC monomerinden elde edilen filmlerde PLA bozunmasından sonra yaklaşık 370 ile 430 ºC aralığında VBTMAC ve MATMAC yapısından kaynaklanan 4. aşama bir bozunma daha görülmektedir. Bu durum VBTMAC ile MATMAC monomerinin TGA eğrileri ile kıyaslandığında doğrular niteliktedir.

### 4.1.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Dört farklı katyonik monomer ve farklı miktarlarda hazırlanan filmlerin ısıl özelliklerini belirlemek amacı ile DSC analizleri yapılmıştır. Filmlerin erime sıcaklığı ($T_m$), soğuk kristalizasyon sıcaklığı ($T_{cc}$), kristalizasyon ($\Delta H_{cc}$) ve erime entalpileri ($\Delta H_m$) ölçümler sonucu belirlenmiştir. Kristalinite derecesi (% $X_c$) denklem 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

PLA/Katyonik monomer filmlerinin DSC eğrileri EK C1-C4'de verilmiştir. Eğrilerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'de özetlenmiştir.

PLA/DADMAC filmlerinin DSC eğrilerinde iki adet erime piki gözlenmiştir. DSC verilerine göre, DADMAC ilavesi ile PLA'nın erime sıcaklığı yaklaşık 1-2 ºC artış göstermiştir. 5PDAD (194,7 ºC - 6,24 j/g), 10PDAD (195,6 ºC-14,7 j/g), 15PDAD (206,1 ºC-19,87 j/g) ve 30PDAD (201,0 ºC-23,46 j/g) filmlerinde görülen 2. Erime piki DADMAC monomerine ait erime sıcaklığı olarak düşünülmüştür. DADMAC miktarının artması ile % kristalinite değerlerinde oldukça fazla bir artış gözlenmiştir.

PLA/MAPTAC filmlerinin DSC verileri incelendiğinde $T_m$ değerlerinde 1-2 ºC artma görüldü. PLA'ya MAPTAC ilave edilmesi ile % kristalinite değerinde düşme görülmüştür. PLA/MAPTAC filmlerinde 15PMAP hariç erime pikinden sonra

yaklaşık 180 ºC'de yeni bir pik daha belirlenmiştir. Bu şekilde görülen pikler literatürde çapraz bağlanma olarak yorumlanabilmektedir. Ancak bu pikin yüksekliği oldukça düşüktür.

PLA/MATMAC filmlerine ait DSC verileri incelendiğinde erime sıcaklığında 2,2 ºC artış ile en yüksek değer 5PMAT filminde görülmüştür. MATMAC ilavesi ile % kristalitine değerinin azaldığı ve sadece 30PMAT filminde 0,33 j/g entalpi değerine sahip 168,4 ºC sıcaklığında ikinci bir erime piki gözlenmiştir. PLA/MAPTAC filmlerinde görülen yaklaşık 180 ºC'de ki pikler 5PMAT, 10PMAT ve 15PMAT filmlerinde de görülmüştür.

Tablo 4.3. PLA/Katyonik monomer filmlerine ait DSC verileri

| Numune | $T_m$ (°C) | $\Delta H_m$ (j/g) | % $X_c$ |
|---|---|---|---|
| **PLA** | 148,7 | 27,99 | 30,1 |
| **5PDAD** | 152,0 | 14,15 | 23,1 |
| **10PDAD** | 150,5 | 10,41 | 30,0 |
| **15PDAD** | 151,0 | 11,89 | 40,2 |
| **30PDAD** | 150,5 | 16,34 | 61,1 |
| **5PMAP** | 148,6 | 11,62 | 13,2 |
| **10PMAP** | 151,2 | 17,35 | 20,7 |
| **15PMAP** | 150,5 | 21,26 | 26,9 |
| **30PMAP** | 151,1 | 13,22 | 20,3 |
| **5PMAT** | 150,8 | 14,70 | 16,6 |
| **10PMAT** | 149,1 | 15,88 | 19,0 |
| **15PMAT** | 148,5 | 6,01 | 7,6 |
| **30PMAT** | 148,5 | 4,88 | 8,0 |
| **5PVBT** | 149,6 | 16,04 | 18,2 |
| **10PVBT** | 147,9 | 10,20 | 12,2 |
| **15PVBT** | 150,1 | 27,56 | 34,9 |
| **30PVBT** | 149,8 | 34,32 | 39,6 |

PLA/VBTMAC filmlerinin DSC eğrilerine göre 30PVBT filminde 108,2 ºC'de soğuk kristalizasyon sıcaklığı ($T_{cc}$) piki görüldü ($\Delta H_{cc}$: 8,57 j/g). Erime sıcaklıklarında 1-2 ºC'lik bir artış gözlemlenirken, 15PVBT ve 30PVBT filmlerinde % kristalinite değerinde sırasıyla %16 ve %32 oranında arttış belirlendi. Bunun yanında 10PVBT ve 15PVBT filmlerinde de yaklaşık 180 ºC'de erime sonrası yeni bir pik görülmüştür.

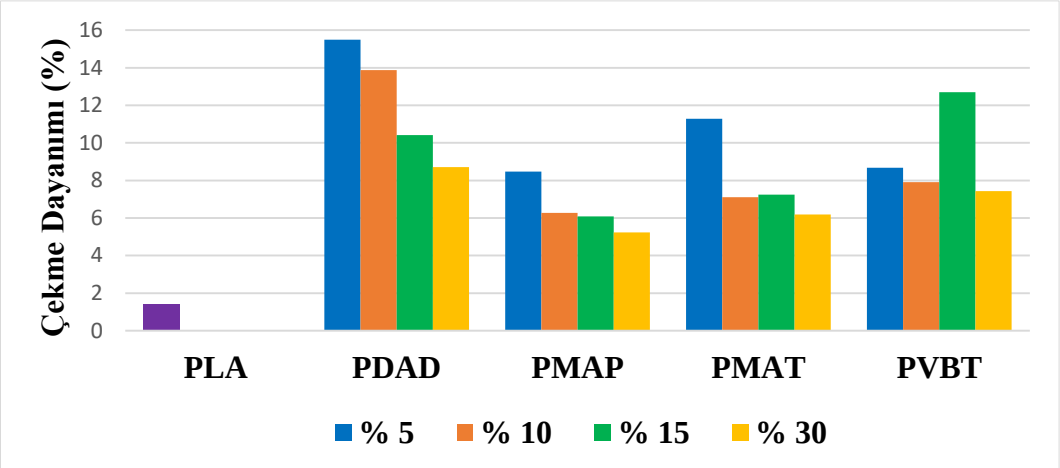
PLA filmi ile PLA/Katyonik monomer filmlerinin DSC sonuçları karşılaştırıldığında, PLA'ya (148,7 ºC) göre erime sıcaklıklarında 3-4 derecelik bir artış görülmüştür %kristalinite degerleri ise PDAD ve PVBT katyonik monomerleri ile artış gösterirken PMAP ve PMAT eklenmesi ile düşmüştür.

### 4.1.4. Çekme testi

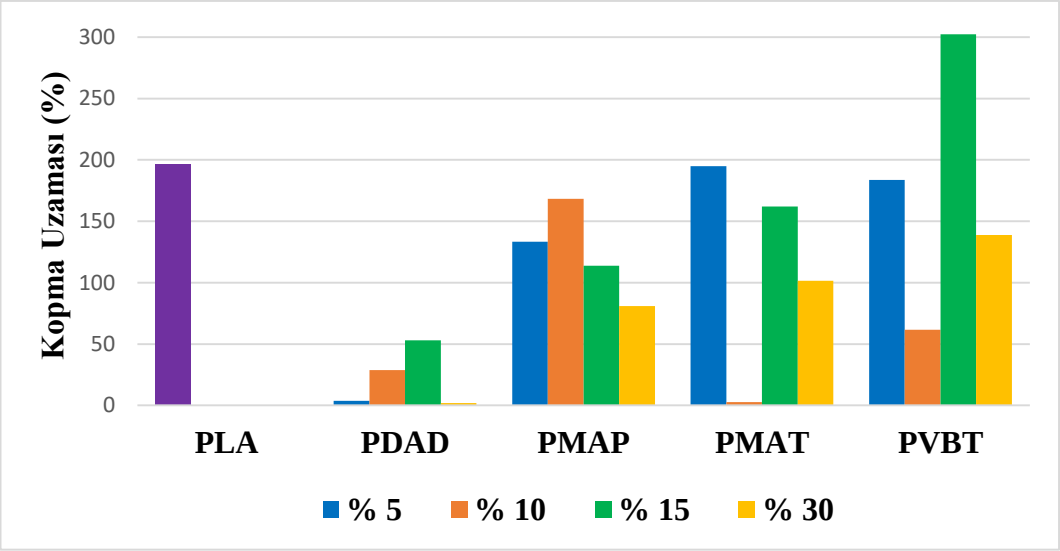
Saf PLA ve PLA/Katyonik monomer filmlerine çekme testleri yapılmış ve saf PLA filminin mekanik özelliklerine katyonik monomerlerin türü ve miktarlarının etkisi incelenmiştir. Filmlerin çekme dayanımı, kopma uzaması ve maksimum (max.) yükteki uzama sonuçları sırasıyla verilmiştir.

PLA ve PLA/Katyonik monomer filmlerinin çekme dayanımları Şekil 4.6'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 1,42 MPa çekme dayanımına sahip PLA'nın, katyonik monomer ilavesi ile çekme dayanımlarının artış gösterdiği ve en iyi sonucu 15,50 MPa çekme dayanımına sahip 5PDAD numunesi olduğu görülmüştür. Artan miktarlarda DADMAC, PMAT ve PMAP eklenmesi ile çekme dayanımı genel olarak düşmüştür. Katyonik monomer türlerine göre en iyi çekme dayanımı sonuçlarını veren numuneler; 5PDAD (15,5 MPa), 5PMAP (8,5 MPa), 5PMAT (11,3 MPa) ve 15PVBT (12,7 MPa)'dir.

Şekil 4.7'da PLA ve PLA/Katyonik monomer filmlerinin kopma uzaması değerleri verilmiştir. Katyonik monomer türleri birbirleri ile ve % 196,2 kopma uzamasına sahip PLA ile kıyaslandığında, en iyi uzama sonucu veren % 302,5 kopma uzaması değerine sahip 15PVBT numunesidir. DADMAC, MAPTAC, MATMAC ve VBTMAC monomerlerinin PLA ile farklı oranlarda hazırlanmış filmleri kendi aralarında kıyaslandığında en iyi sonuç veren filmler sırasıyla; 15PDAD (%53,1), 10PMAP (%168,3), 5PMAT (%195,0) ve 15PVBT (%302, 5)'dir.

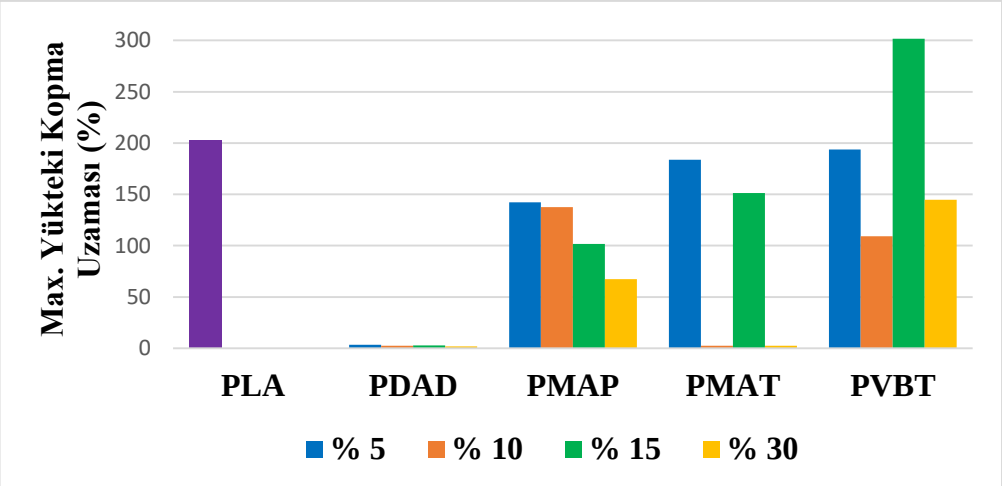



Şekil 4.6. PLA/Katyonik monomer filmlerinin çekme dayanımı değerleri




Şekil 4.7. PLA/Katyonik monomer filmlerinin kopma uzaması değerleri

Şekil 4.8'de PLA ve PLA/Katyonik monomer filmlerinin max. yükteki uzama değerleri verilmiştir. Katyonik monomer türleri birbirleri ile ve %203 max. yükteki kopma uzamasına sahip PLA ile kıyaslandığında, en iyi sonucu %301,6 max. yükte kopma uzaması sergileyen 15PVBT numunesidir. Her monomerin dört farklı oranda kullanılması ile hazırlanan filmlerin kendi aralarında kıyaslaması yapıldığında ise; DADMAC içeren filmlerden en yüksek değeri veren 5PDAD (%3,5) numunesi, MAPTAC içeren filmlerden en iyi sonucu veren 5PMAP (%142,20), MATMAC içeren filmlerden en iyi sonucu veren 5PMAT (%183,9) ve VBTMAC (%301,6) içeren filmlerden en iyi sonucu veren 15PVBT numunesidir.




Şekil 4.8. PLA/Katyonik monomer filmlerinin max. yükteki uzaması

## 4.2. Başlatıcılı PLA/Katyonik Monomer Filmlerinin Karakterizasyon Sonuçları

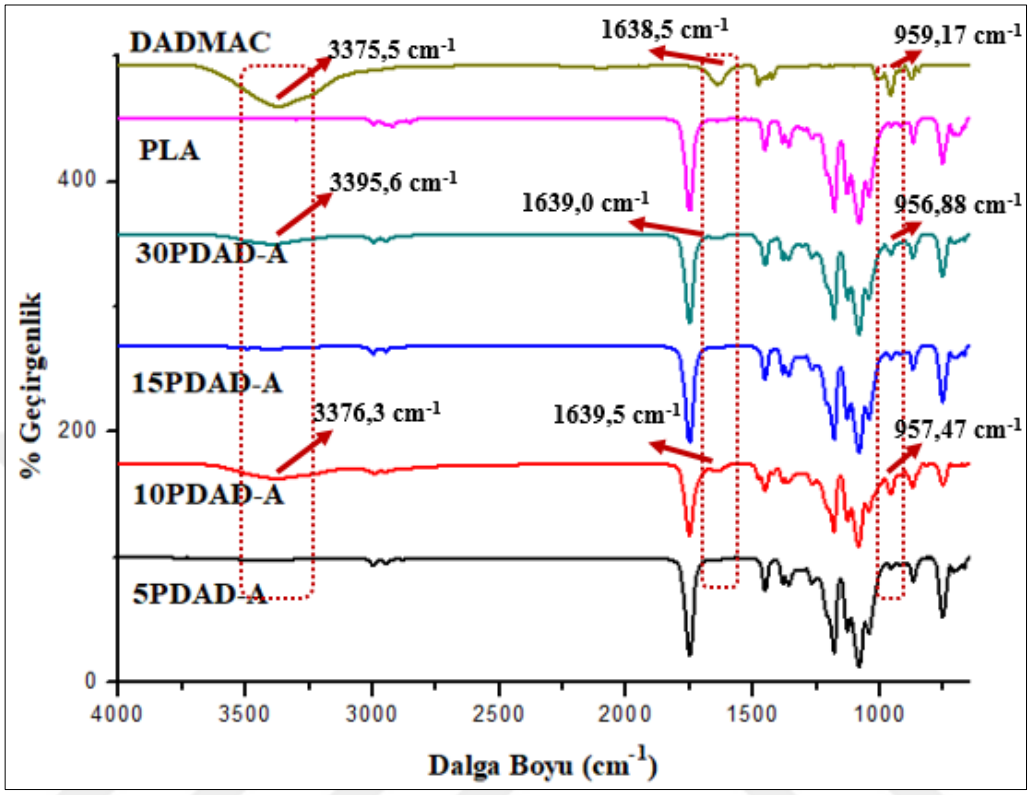
### 4.2.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizi (FTIR)

Deneysel çalışmanın ikinci aşamasında başlatıcı varlığında dört farklı katyonik monomer ile PLA harmanlanarak PLA'nın yapısındaki kimyasal değişimler FTIR analizi ile belirlenmiştir. Harmanlama sonucunda bileşenler arasında herhangi bir etkileşim olup olmadığının belirlenmesi için numunelerin FTIR spektrumları karşılaştırılmıştır.

Şekil 4.9'da Başlatıcılı PLA/DADMAC filmlerine ait FTIR spektrumları verilmiştir. DADMAC numunesinde bulunan 3375,5 $cm^{-1}$ -NH- karakteristik piki PLA/Katyonik monomer filmlerinden 30PDAD-A ve 15PDAD-A numunelerinde de görülmüştür. DADMAC monomerinde bulunan 1638,5 $cm^{-1}$ -C=O- karbonil gerilmesi piki 10PDAD-A ve 30PDAD-A filmlerinde de görülmektedir. Kuanter amin piki olan 959,17 $cm^{-1}$, 10PDAD-A ve 30PDAD-A numunelerinde daha keskin bir pik olarak kendini göstermiştir.

Şekil 4.10'da başlatıcılı PLA/MAPTAC filmlerine ait FTIR spektrumları verilmiştir. 15PMAP-A numunesinde görülen 3392,8 $cm^{-1}$ piki MAPTAC yapısında bulunan 3386,8 $cm^{-1}$ -NH- gerilmesinden kaynaklanmaktadır. MAPTAC monomerinde bulunan 1651,3-1602,9 $cm^{-1}$ -C=O- karbonil gerilmesi ile 1544,3 -NH- gerilmesi 30PMAP-A numunesi hariç diğer PLA/MAPTAC filmlerinde görülmektedir. Bu

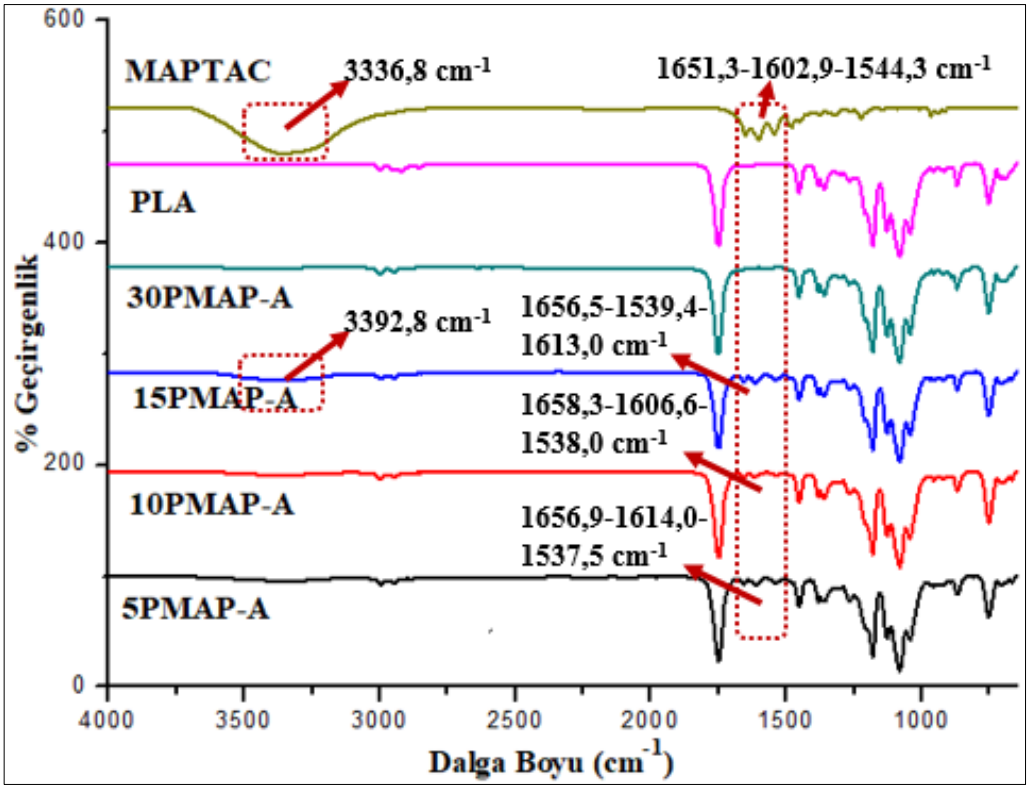
durum PLA ile MAPTAC monomeri arasında kimyasal bir etkileşim olduğunu göstermektedir.



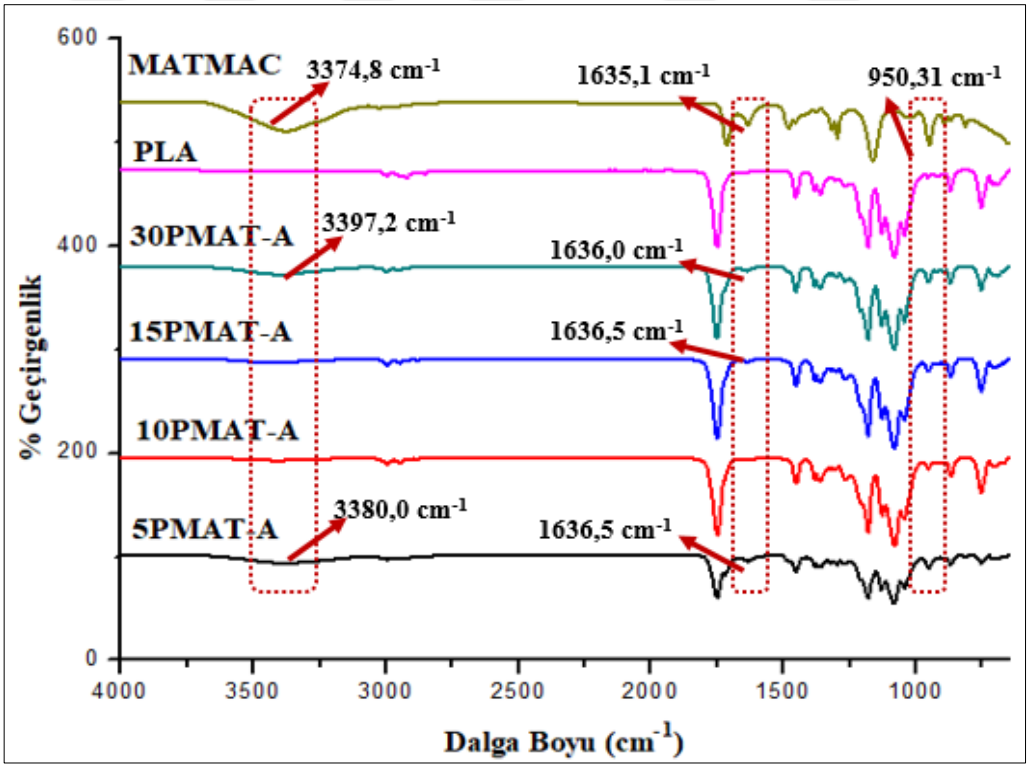

Şekil 4.9. Başlatıcılı PLA/DADMAC filmlerinin FTIR spektrumları

Şekil 4.11'de Başlatıcılı PLA/MATMAC filmlerine ait FTIR spektrumları incelendiğinde, 5PMAT-A ve 30PMAT-A numunelerinde görülen 3380,0 ile 3397,2 $cm^{-1}$ pikleri MATMAC monomerinin yapısında bulunan 3374,8 $cm^{-1}$ -NH- gerilmesinden kaynaklanmaktadır. MATMAC monomerinde karbonil gerilmelerini temsil eden 1714,7-1635,1 $cm^{-1}$ pikleri 5PMAT-A, 15PMAT-A ve 30PMAT-A filmlerinde yaklaşık 1636,5 $cm^{-1}$ dalga boyunda pik vermiştir. Kuanter amin piki 950,31 $cm^{-1}$ tüm başlatıcılı PLA/MATMAC numunelerinde daha keskin bir pik olarak kendini göstermiştir. Görülen bu değişiklikler kimyasal bir etkileşime işaret etmektedir.

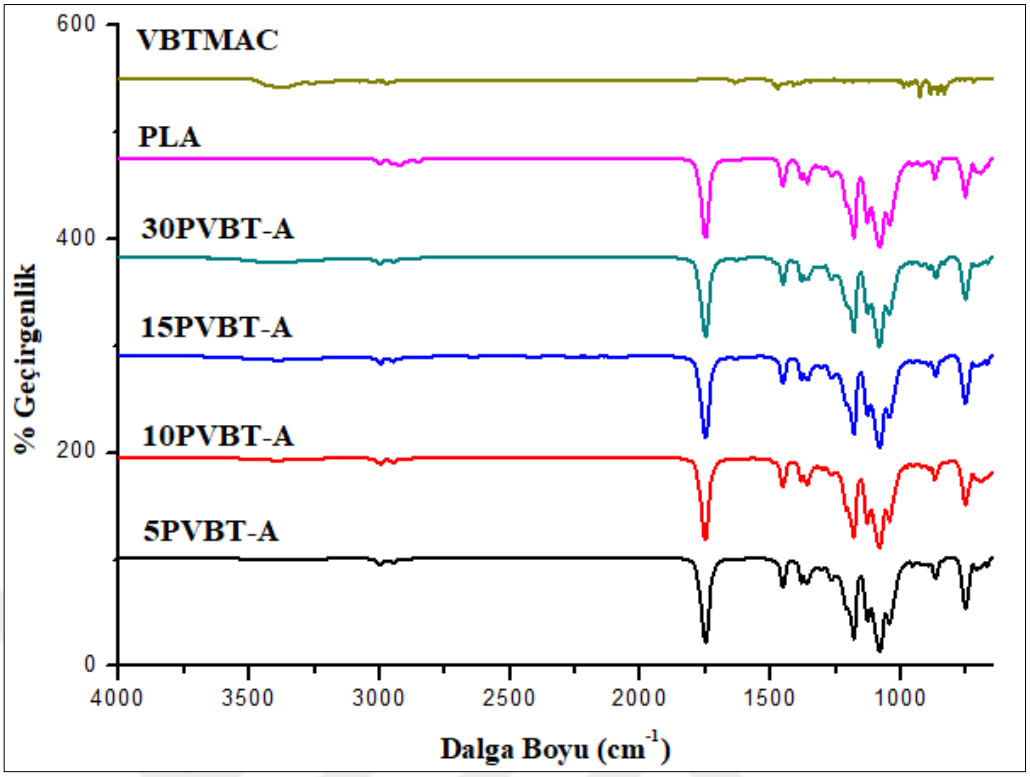
Şekil 4.12'de Başlatıcılı PLA/VBTMAC filmleri ile PLA'ya ait FTIR spektrumları incelendiğinde önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Bu durum, filmlerde yeni bir bağın veya güçlü bir kimyasal etkileşimin olmadığı anlamına gelir.




Şekil 4.10. Başlatıcılı PLA/MAPTAC filmlerinin FTIR spektrumları




Şekil 4.11. Başlatıcılı PLA/MATMAC filmlerinin FTIR spektrumları




Şekil 4.12. Başlatıcılı PLA/VBTMAC filmlerinin FTIR spektrumları

### 4.2.2. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları

Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin TGA eğrileri incelendiğinde başlatıcısız PLA/Katyonik monomer filmleri ile benzer şekilde miktar ve türüne bağlı olarak 2, 3 veya 4 aşamalı kütle kaybı gerçekleşmiştir.

Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin TGA eğrileri EK D.1-D4.'de verilmiştir. Numunelerin karakteristik sıcaklıkları ise Tablo 4.4'de özetlenmiştir.

Tablo 4.4'de verilen başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin TGA verileri inclendiğinde 1. Aşama $T_{onset}$ ve $T_{endset}$ sıcaklıkları başlatıcısız hazırlanan filmlere oranla düşme göstermiştir. PLA ve PLA/Katyonik monomer filmlerinin ana bozunma sıcaklığını temsil eden 3. aşama bozunma sıcaklıkları $T_{onset}$ ile $T_{endset}$ değerleri incelendiğinde en yüksek değeri 10PVBT-A filmi vermiştir. Genel olarak 3. aşama bozunma sıcaklıkları incelendiğinde başlatıcılı filmlerin başlatıcısız filmlere göre bozunma sıcaklıklarında düşüş görülmektedir. Bu durum PLA/Katyonik monomer filmlerine başlatıcı ilave edilmesi ile ısıl özelliklerini geliştirmediğini göstermiştir. VBTMAC ve MATMAC monomerinden elde edilen başlatıcılı filmler, başlatıcısız

hazırlanan filmler gibi 4 aşamalı bozunma göstermiştir. Tabloda gösterilmeyen 4. Aşama bozunma sıcaklıkları TGA eğrilerinden de görüleceği gibi yaklaşık 370 ile 430 ºC aralığında olup katyonik monomerlerin yapısının bozunmasını temsil etmektedirler.

Tablo 4.4. Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin TGA verileri

| Numune | 1. Aşama | | 2. Aşama | | 3. Aşama | | $T_{max}$ (ºC) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $T_{onset}$ (ºC) | $T_{endset}$ (ºC) | $T_{onset}$ (ºC) | $T_{endset}$ (ºC) | $T_{onset}$ (ºC) | $T_{endset}$ (ºC) | |
| **PLA** | 83,4 | 114,6 | - | - | 327,4 | 362,7 | 350,0 |
| **5PDAD-A** | 75,5 | 128,7 | 181,1 | 198,2 | 330,7 | 360,3 | 348,8 |
| **10PDAD-A** | 77,9 | 123,2 | 182,9 | 201,2 | 321,8 | 359,1 | 348,4 |
| **15PDAD-A** | 74,5 | 122,5 | 181,0 | 199,5 | 321,6 | 355,7 | 345,8 |
| **30PDAD-A** | 76,0 | 112,3 | 183,3 | 206,0 | 307,0 | 334,6 | 323,6 |
| **5PMAP-A** | 76,0 | 136,8 | - | - | 325,7 | 362,9 | 350,9 |
| **10PMAP -A** | 78,1 | 135,3 | - | - | 315,9 | 354,6 | 339,1 |
| **15PMAP -A** | 79,3 | 136,1 | - | - | 316,0 | 354,6 | 341,7 |
| **30PMAP -A** | 75,1 | 135,9 | 232,1 | 255,2 | 304,9 | 336,9 | 322,4 |
| **5PMAT -A** | 90,0 | 133,5 | 234,6 | 252,7 | 324,4 | 361,0 | 348,4 |
| **10PMAT -A** | 77,8 | 126,6 | 219,7 | 235,8 | 326,1 | 361,3 | 348,4 |
| **15PMAT -A** | 76,7 | 130,2 | 219,3 | 239,9 | 322,9 | 360,7 | 346,7 |
| **30PMAT -A** | 70,2 | 124,8 | 221,0 | 245,0 | 319,7 | 354,6 | 342,1 |
| **5PVBT-A** | 77,2 | 140,0 | - | - | 327,5 | 359,1 | 347,9 |
| **10PVBT-A** | 77,9 | 130,5 | 220,8 | 240,5 | **330,1** | **363,5** | **350,9** |
| **15PVBT-A** | 82,0 | 131,2 | 208,6 | 233,8 | 326,9 | 361,4 | 347,5 |
| **30PVBT-A** | 77,1 | 131,7 | 213,7 | 239,6 | 318,0 | 346,8 | 333,7 |

### 4.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) sonuçları

Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin DSC eğrileri EK E.1- E4.'de verilmiştir. Eğrilerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.5'de özetlenmiştir.

Tablo 4.5' de verilen DSC sonuçlarına göre başlatıcılı PLA/DADMAC filmlerinin erime sıcaklıklarında önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Ayrıca başlatıcılı

PLA/DADMAC filmlerinin DSC eğrilerinde iki adet erime piki görüldü. 2. Erime pikleri DADMAC monomerine ait olduğu düşünülmektedir.

5PDAD-A (193,9 ºC - 5,40 j/g), 10PDAD-A (199,3 ºC - 15,87 j/g) ve 30PDAD-A (206,7 ºC - 27,99 j/g) filmlerinde görülen 2. Erime sıcaklığı DADMAC monomerine ait erime sıcaklığı olarak düşünülebilir. Bu durumu TGA eğrileri de doğrulamaktadır. Ayrıca 15PDAD-A (99,9 ºC - 5,46 j/g) ve 10PDAD-A (120,1 ºC - 39,83 j/g) filmlerinde soğuk kristalizasyon sıcaklığıda görülmüştür.

Tablo 4.5. Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin DSC verileri

| Numune | $T_m$ (ºC) | $\Delta H_m$ (j/g) | % $X_c$ |
|---|---|---|---|
| **PLA** | 148,7 | 27,99 | 30,1 |
| **5PDAD-A** | 148,8 | 10,80 | 18,3 |
| **10PDAD-A** | 149,0 | 12,72 | 34,2 |
| **15PDAD-A** | 149,7 | 15,50 | 19,6 |
| **30PDAD-A** | 146,8 | 15,93 | 67,5 |
| **5PMAP-A** | 150,0 | 13,31 | 13,6 |
| **10PMAP-A** | 150,1 | 17,62 | 21,1 |
| **15PMAP-A** | 149,3 | 16,01 | 20,3 |
| **30PMAP-A** | 149,5 | 8,99 | 13,8 |
| **5PMAT-A** | **152,6** | 14,97 | 16,9 |
| **10PMAT-A** | 149,7 | 11,99 | 9,1 |
| **15PMAT-A** | 147,7 | 9,65 | 4,5 |
| **30PMAT-A** | 149,4 | 11,04 | 13,1 |
| **5PVBT-A** | 148,9 | 7,04 | 5,0 |
| **10PVBT-A** | 151,1 | 17,46 | 20,9 |
| **15PVBT-A** | 146,7 | 6,27 | 0,9 |
| **30PVBT-A** | 146,3 | 2,51 | - |

Başlatıcılı PLA/MAPTAC filmleri incelendiğinde, 5PMAP-A (96,85 ºC - 1,30 j/g) filminde soğuk kristalizasyon sıcaklığı görülmüştür ve yaklaşık 170 ºC'lerde erimeden sonra yeni bir pik vermiştir.

Başlatıcılı PLA/MATMAC filmlerinde 5PMAT-A filmi hariç diğer filmlerinde soğuk kristalizasyon sıcaklığı görüldü. 10PMAT-A, 15PMAT-A ve 30PMAT-A'nın soğuk kristalizasyon sıcaklığı sırasıyla; 92,3 ºC, 92,2 ºC ve 89,9 ºC'dir. Entalpi değerleri ise; 4,36 j/g, 6,11 j/g ve 2,52 j/g'dır.

Başlatıcılı PLA/VBTMAC filmlerinin DSC verileri karşılaştırıldığında erime sıcaklıklarında çok önemli bir değişimin olmadığı ve 2,45 ºC'lik bir artış ile en yüksek değerin 10PVBT-A kodlu numunede olduğu belirlenmiştir. Ayrıca 10PVBT-A filmi dışında diğer başlatıcılı PLA/VBTMAC filmlerinde soğuk kristalizasyon sıcaklığı değeri de görülmüştür. Başlatıcılı PLA/MATMAC filmleri; 5PVBT-A, 15PVBT-A ve 30PVBT-A'nın soğuk kristalizasyon sıcaklığı sırasıyla; 90,9ºC, 89,1ºC ve 97,8ºC'dir. Entalpi değerleri ise; 2,60 j/g, 5,58 j/g ve 20,64 j/g'dır.

PLA/Katyonik monomer filmlerinin erime sıcaklıkları kıyaslandığında en yüksek değeri 5PMAT-A filminin verdiği görüldü.

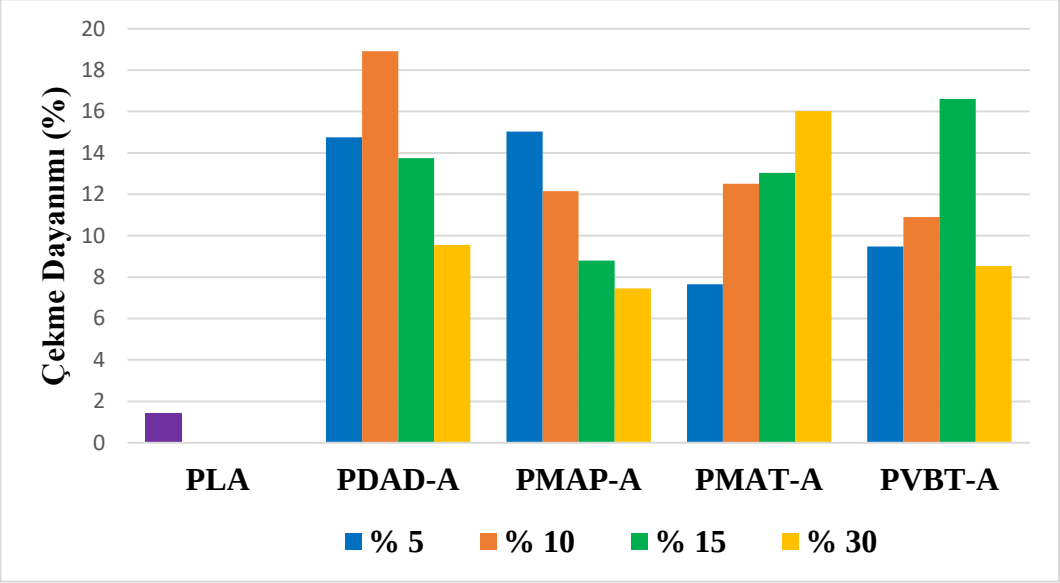
### 4.2.4. Çekme testi sonuçları

PLA'ya %5 ile %30 arası katyonik monomer ile monomerin %5'i kadar başlatıcı eklenmesi ile hazırlanan PLA/Katyonik monomer filmlerinin mekanik özellikleri incelenmiştir. PLA/Katyonik monomer filmleri ile başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin çekme testi sonuçları karşılaştırılmıştır.

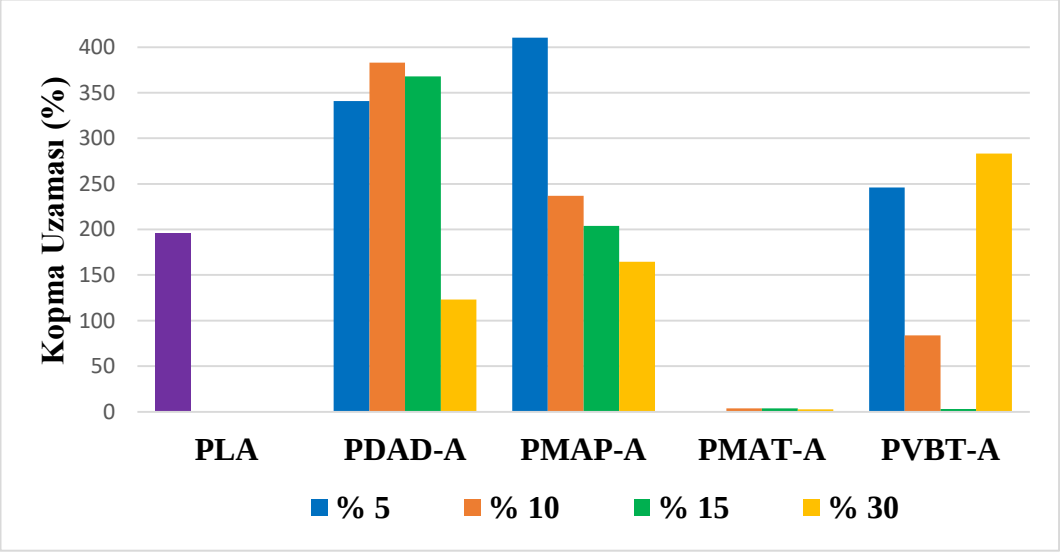
PLA ve Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin çekme dayanımları Şekil 4.13'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde, 1,42 MPa çekme dayanımına sahip PLA'nın, katyonik monomer ilavesi ile çekme dayanımında artış gösterdiği ve en iyi sonucu 18,9 MPa çekme dayanımına sahip 10PDAD-A filminin gösterdiği görülmektedir. Katyonik monomer türlerine göre en iyi çekme dayanımı sonuçlarını veren filmler; 10PDAD (18,9 MPa), 5PMAP (15,0 MPa), 30PMAT (16,0 MPa) ve 15PVBT (16,6 MPa)'dir. Genel olarak, artan oranlarda DADMAC ve MAPTAC eklenmesi ile filmlerin çekme dayanımı değerleri düşerken, MATMAC ve VBTMAC eklenmesi ile artış göstermiştir.

Şekil 4.14'de Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin kopma uzaması değerleri verilmiştir. Katyonik monomer türleri birbirleri ile ve % 196,2 kopma uzamasına sahip

PLA ile kıyaslandığında, en fazla kopma uzaması değeri % 410,3 kopma uzaması değerine sahip 5PMAP-A filmine aitdir. MATMAC içeren filmlerde ise saf PLA göre oldukça düşük kopma uzaması degerleri elde edilmiştir. DADMAC, MAPTAC, MATMAC ve VBTMAC monomerlerinin PLA ile farklı oranlarda hazırlanmış filmleri kendi aralarında kıyaslandığında en iyi kopmada uzama değeri veren filmler sırasıyla; 10PDAD (%382,9), 5PMAP (% 410,3), 15PMAT (%3,8) ve 30PVBT (%283,4)'dir.

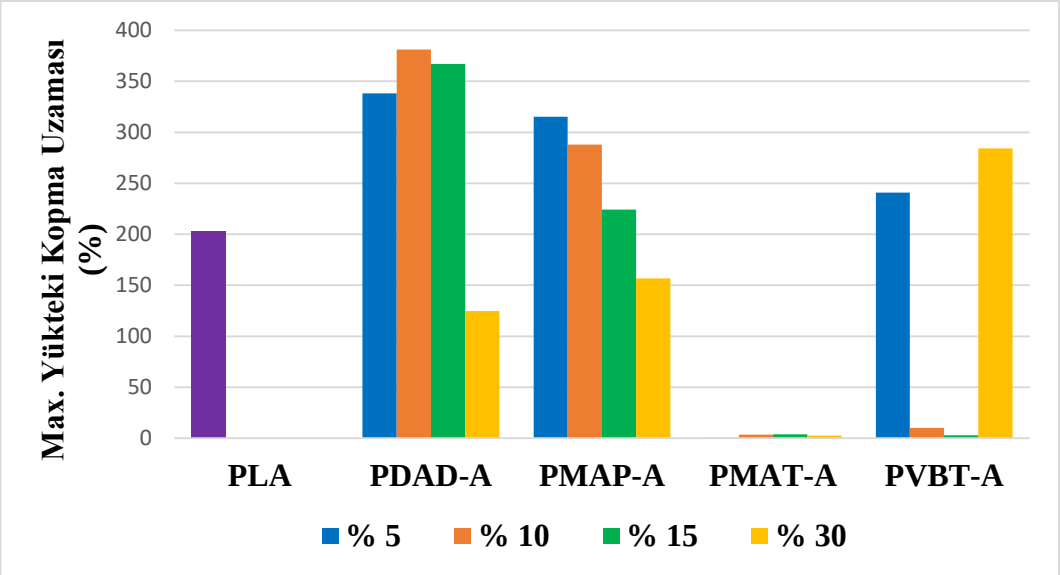



Şekil 4.13. Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin çekme dayanımı değerleri




Şekil 4.14. Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin kopma uzaması değerleri

PLA ve PLA/Katyonik monomer filmlerinin max. yükteki uzaması değerleri Şekil 4.15'de olarak verilmiştir. Katyonik monomer türleri birbirleri ile ve %203,0 max. yükteki kopma uzamasına sahip PLA ile kıyaslandığında, en iyi sonucu %381,0 max. yükte uzama sergileyen 10PDAD-A filmidir. Her monomerin dört farklı oranda üretilen filmleri kendi aralarında kıyaslandığında; DADMAC içeren filmlerden en iyi sonucu veren 10PDAD (%381,0), MAPTAC içeren filmlerden en iyi sonucu veren 5PMAP (%315,2), MATMAC içeren filmlerden en iyi sonucu veren 15PMAT (%3,8) ve VBTMAC içeren filmlerden en iyi sonucu veren 30PVBT (%284,2)'dir.




Şekil 4.15. Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin max. yükteki kopma uzaması değerleri

Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmleri ile PLA/Katyonik monomer harmanlarının filmlerinin çekme verileri kıyaslandığında;

- DADMAC ve MAPTAC ilaveli PLA filmlerinin kopma uzama ve max. yükteki uzama değerleri başlatıcının ilave edilmesi ile önemli derecede artmıştır.
- DADMAC, MAPTAC, MATMAC ve VBTMAC ilaveli tüm başlatıcılı PLA filmlerinin çekme dayanımları incelendiğinde 1. aşamaya ya da harmanlamaya göre artmıştır.

### 4.3. Katyonik Monomer İçeren PLA Filmlerine Mikrodalga Radyasyonun Etkisinin İncelenmesi

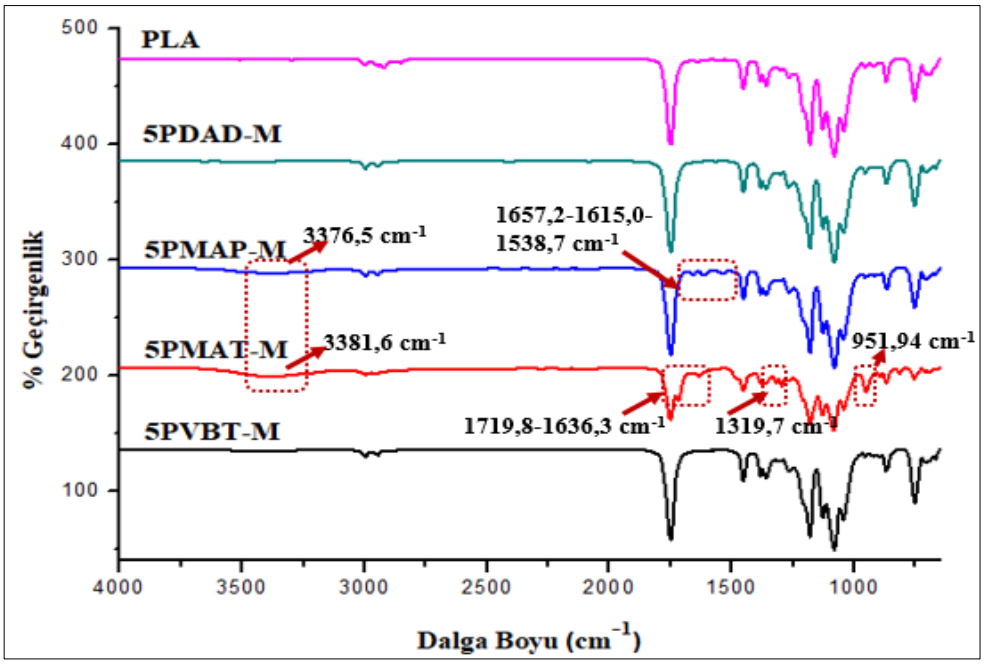
Bu aşamada, mikrodalga radyasyonunun etkisi sadece başlatıcılı %5 katyonik monomer içeren filmlere uygulanmıştır.

### 4.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizi (FTIR)

Mikrodalga radyasyonu uygulanan %5'lik PLA/Katyonik monomer filmlerinin FTIR spektrumları Şekil 4.16'da verilmiştir.

%5 katyonik monomer içeren başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerine mikrodalga radyasyonu uygulanması ile sadece 5PMAP-M ve 5PMAT-M filmlerinde kimyasal etkileşim olduğu görülmüştür.

Şekil 4.16.'da Mikrodalga radyasyonu uygulanan PLA/Katyonik monomer filmlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde, 5PMAP-M ve 5PMAT-M filminde sırasıyla 3376,5 ve 3381,6 $cm^{-1}$ piki MAPTAC ve MATMAC yapısında bulunan -NH- gerilmesinden kaynaklanmaktadır. MAPTAC monomerinde bulunan 1651,3-1602,9 $cm^{-1}$ -C=O- karbonil gerilmesi ile 1544,3 -NH- gerilmesi sırasıyla 5PMAP-M yapısında 1657,2-1615,0 -C=O- karbonil gerilmesi ve 1538,7 -NH- gerilmesi olarak görülmektedir. 5PMAT-M filminde 1719,8-1636,3 $cm^{-1}$ pikleri, MATMAC monomerinde karbonil gerilmelerini temsil eden 1714,7-1635,1 $cm^{-1}$ piklerinden kaynaklanmaktadır. 5PMAT-M filminde görülen 951,94 $cm^{-1}$ piki MATMAC yapısında bulunan kuanter amin pikinden gelmektedir. 1319,7 piki ise -C=C- gerilmesine atfedilmektedir.




Şekil 4.16. Mikrodalga radyasyonu uygulanan PLA/Katyonik monomer filmlerinin FTIR spektrumu

### 4.3.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinden %5 katyonik monomer içeren filmlere mikrodalga radyasyonu uygulanarak ısıl özelliklerindeki değişiklikler incelenmiştir.

Mikrodalga radyasyonu uygulanan başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin TGA eğrileri EK F.1'de verilmiştir. Numunelerin karakteristik sıcaklıkları ise Tablo 4.6'da özetlenmiştir.

Tablo 4.6. Mikrodalga radyasyonu uygulanan %5'lik PLA/Katonik monomer filmlerinin TGA verileri

| Numune | 1. Aşama | | 2. Aşama | | 3. Aşama | | $T_{max}$ (ºC) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $T_{onset}$ (ºC) | $T_{endset}$ (ºC) | $T_{onset}$ (ºC) | $T_{endset}$ (ºC) | $T_{onset}$ (ºC) | $T_{endset}$ (ºC) | |
| **PLA** | 83,4 | 114,6 | - | - | 327,4 | 362,7 | 350,0 |
| **5PDAD-M** | 78,2 | 128,6 | 176,7 | 198,1 | 327,8 | 359,3 | 348,8 |
| **5PMAP-M** | 85,8 | 140,3 | - | - | 324,0 | 360,9 | 348,4 |
| **5PMAT-M** | 82,7 | 126,4 | 217,6 | 241,3 | 328,4 | 364,2 | **352,6** |
| **5PVBT-M** | 78,3 | 130,6 | 210,5 | 230,7 | 328,6 | 360,7 | 350,0 |

TGA eğrileri incelendiğinde, filmlerde 2 veya 3 aşamalı kütle kaybı gerçekleşmiştir. Mikrodalga radyasyonu uygulanan PLA/Katyonik monomer filmleri ile PLA'nın bozunma sıcaklıkları karşılaştırıldığında en iyi ısıl özelliği veren film 5PMAT-M filmidir. PLA'nın bozunma sıcaklığını temsil eden 3. Aşama bozunma sıcaklıkları $T_{onset}$, $T_{endset}$ ve $T_{max}$ değerleri, başlatıcılı ve başlatıcısız hazırlanan PLA/Katyonik monomer filmleri ile mikrodalga radyasyonu uygulanan PLA/Katyonik monomer filmleri kıyaslandığında,

- $T_{onset}$ sıcaklığı için; DADMAC içeren filmlerde 5PDAD-A, MATMAC içeren filmlerde 5PMAT-M, VBTMAC içeren filmlerde 5PVBT-M en iyi sonuçları vermiştir ancak en yüksek sıcaklık değeri 328,6 ºC $T_{onset}$ sıcaklığı ile 5PVBT-M filmidir.
- $T_{endset}$ sıcaklığı için; MAPTAC içeren filmlerde 5PMAP-A, MATMAC içeren filmlerde 5PMAT-M, VBTMAC içeren filmlerde 5PVBT en iyi sonuçları

vermiştir. Ancak en yüksek sıcaklık değeri 364,2 ºC $T_{endset}$ sıcaklığı ile 5PMAT-M filmidir.

- $T_{max}$ sıcaklığı için; MAPTAC içeren filmlerde 5PMAP-A, MATMAC içeren filmlerde 5PMAT-M, VBTMAC içeren filmlerde 5PVBT-A en iyi sonuçları vermiştir. Ancak en yüksek sıcaklık değeri 352,6 ºC $T_{max}$ sıcaklığı ile 5PMAT-M filmidir.

Sonuç olarak mikrodalga radyasyonu uygulanması ile ısıl özelliği yönünden en iyi sonuç gösteren film %5 MATMAC içeren PLA filmidir.

### 4.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin DSC eğrileri EK F.2'de verilmiştir. Eğrilerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.7'de özetlenmiştir. Tablo 4.7' da verilen DSC sonuçları incelendiğinde mikrodadalga radyasyonu uygulanan %5'lik PLA/Katyonik monomer filmlerin erime sıcaklıkları verilmiştir. Bu erime sıcaklıkları incelendiğinde mikrodalga radyasyonunun etkisi ile başlatıcısız ve başlatıcılı hazırlanan filmlere göre $T_m$ değerinin arttığı görülmüştür. Mikrodalga radyasyonu uygulanan dört çeşit katyonik monomer birbirleri ile karşılaştırıldığında en belirgin artışın 5PMAT-M filmine ait olduğu görüldü. Ayrıca 5PDAD-M ve 5PVBT-M filmlerinde 2. Erime piki görülmüştür. Erime pikleri ve entalpi değerleri sırasıyla 5PDAD-M için 196,7 ºC, 2,77 j/g 5PVBT-M için 234,0 ºC, 6,48 j/g'dır.

Tablo 4.7. Mikrodalga radyasyonu uygulanan %5'lik PLA/Katonik monomer filmlerinin DSC verileri

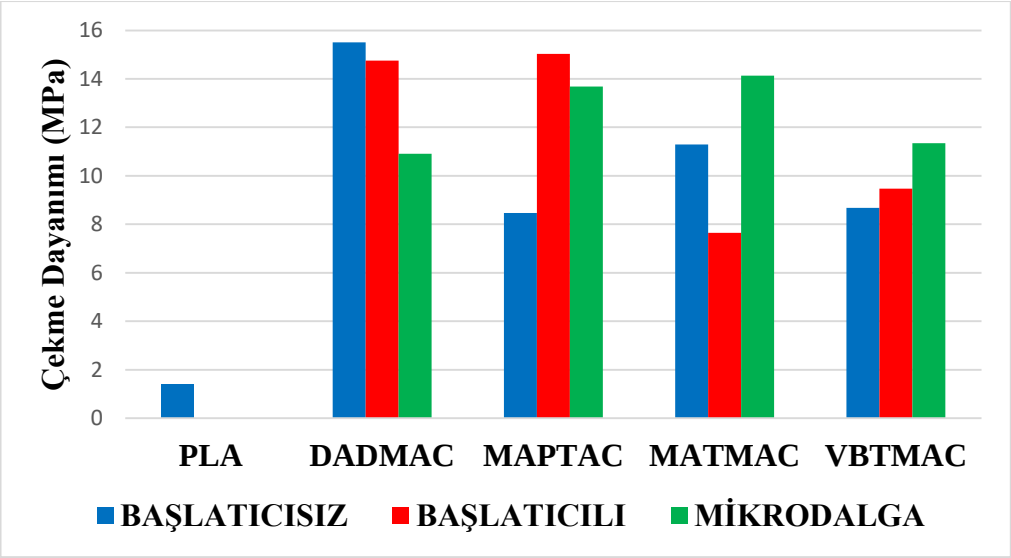
| **Numune** | **1. Erime** | | **% $X_c$** |
|---|---|---|---|
| | **$T_m$ (ºC)** | **$\Delta H_m$ (j/g)** | |
| **PLA** | 148,7 | 27,99 | 30,1 |
| **5PDAD-M** | 153,8 | 11,45 | 16,1 |
| **5PMAP-M** | 152,8 | 15,37 | 17,4 |
| **5PMAT-M** | **154,3** | 14,56 | 16,5 |
| **5PVBT-M** | 149,9 | 5,44 | 13,5 |

### 4.3.4 Çekme testi

PLA'ya %5 katyonik monomer ile monomerin %5'i kadar başlatıcı eklenmesi ile üretilen PLA/Katyonik monomer filmlerine mikrodalga radyasyonu uygulanarak mekanik özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Mikrodalga radyasyonu uygulanan filmlerin çekme testi, başlatıcısız ve başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerinin çekme testi sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

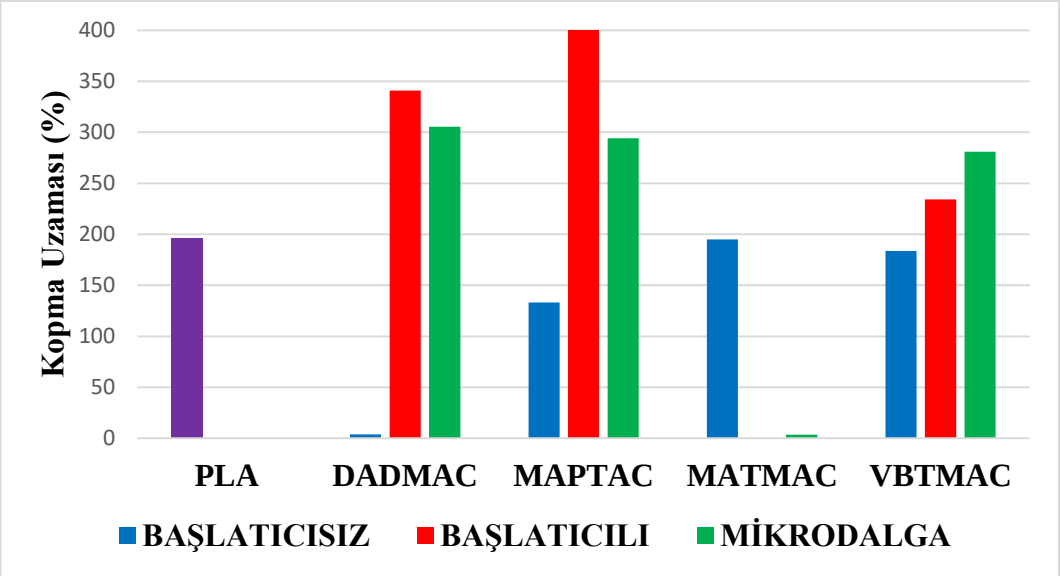
Mikrodalga radyasyonunun çekme dayanımı değerlerine etkisi Şekil 4.17'de verilmiştir. Başlatıcısız ve başlatıcılı filmler ile mikrodalga radyasyonu uygulanan filmler birbirleri ile ve 1,42 MPa çekme dayanımına sahip PLA ile kıyaslandığında, en iyi sonucu veren 15,5 MPa çekme dayanımına sahip 5PDAD filmidir. Katyonik monomer olarak DADMAC kullanıldığı durumda en yüksek çekme dayanımı başlatıcısız karışımda elde edilirken MAPTAC kullanıldığında başlatıcılı karışım en yüksek değeri vermiştir. MATMAC ve VBTMAC kullanıldığında ise mikrodalga radyasyonu uygulanan filmler en yüksek çekme dayanımı değeri göstermiştir.

Başlatıcılı PLA/MAPTAC filmlerinin çekme dayanımları mikrodalga radyasyonu uygulanması ile düşerken, PLA/MATMAC filmlerinde en iyi çekme dayanımını mikrodalga radyasyonu uygulanması ile elde edilmiştir. PLA/VBTMAC filmlerinin çekme dayanımları incelendiğinde ise artış görülmektedir. En yüksek artış mikrodalga radyasyonu uygulanması ile gerçekleşmiştir.




Şekil 4.17. Mikrodalga radyasyonunun çekme dayanımı değerlerine etkisi

Şekil 4.18'de Mikrodalga radyasyonunun kopma uzaması değerlerine etkisi gösterilmiştir. Başlatıcısız ve başlatıcılı filmler ile mikrodalga radyasyonuna uygulanan filmler birbirleri ile ve % 196,2 kopma uzamasına sahip PLA ile kıyaslandığında, en iyi sonucu veren % 410,3 kopma uzaması değerine sahip 5PMAP-A filmidir.



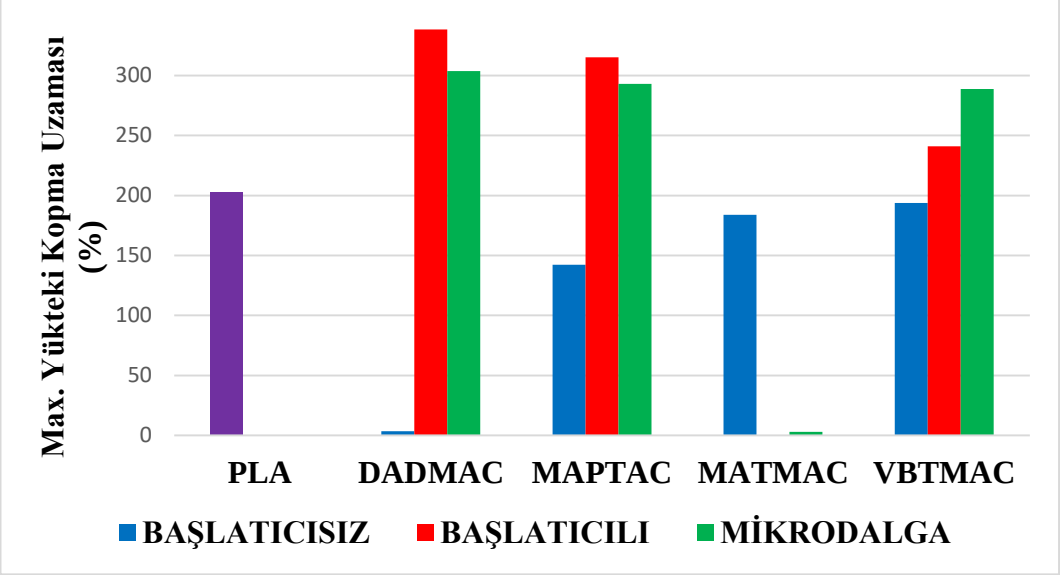

Şekil 4.18. Mikrodalga radyasyonunun kopma uzaması değerlerine etkisi

PLA/DADMAC ve PLA/MAPTAC karışımlarının kopma uzama değerleri incelendiğinde başlatıcı ve mikrodalganın etkisi ile PLA'ya kıyasla önemli derecede arttığı görülmüştür. Başlatıcı ilave edilmiş 5PDAD-A ve 5PMAP-A filmleri sırasıyla % 340,9 ve %410,3 kopma uzaması göstermiştir. PLA/MATMAC filmleri kendi içinde kıyaslandığında en iyi değeri başlatıcı eklenmeden yapılan film vermiştir. Başlatıcı ve mikrodalga etkisi kopma uzaması değerini sırasıyla % 0,4 ve %3,4'lere düşürmüştür. PLA/VBTMAC karışımlarının kopma uzaması başlatıcısız, başlatıcılı ve mikrodalga radyasyonu uygulanması yönünden incelendiğinde başlatıcısız hali PLA'ya kıyasla düşükken başlatıcı ve mikrodalga radyasyonunun etkisi ile artma yönünde ilerlemiştir.

Şekil 4.19'de Mikrodalga radyasyonunun max. yükteki uzama değerleri verilmiştir. Başlatıcısız ve başlatıcılı filmler ile mikrodalga radyasyonuna uygulanan filmler birbirleri ile ve % 203,0 max. yükteki uzamaya sahip PLA ile kıyaslandığında, en iyi sonucu veren % 338,3 max. yükteki uzama değerine sahip 5PMAP-A filmidir.

PLA/DADMAC ve PLA/MAPTAC karışımlarının max. yükteki kopma uzaması değerleri incelendiğinde başlatıcı ve mikrodalganın etkisi ile önemli derecede arttığı görülürken, başlatıcılı filmler olan 5PDAD-A ve 5PMAP-A filmlerinin max. yükteki uzama değerleri sırasıyla % 338,3 ve % 315,2'dir. PLA/MATMAC filmleri kendi içinde kıyaslandığında en iyi değeri başlatıcı eklenmeden yapılan film vermiştir, bu değerde PLA ile kıyaslandığında düşük bir max. yükteki uzama değeri vermektedir. Başlatıcı ve mikrodalga etkisi max. yükteki uzama değerini sırasıyla % 0,16 ve %2,96'lara düşürmüştür. PLA/VBTMAC karışımlarının max. yükteki uzaması başlatıcısız, başlatıcılı ve mikrodalga radyasyonu uygulanması yönünden incelendiğinde başlatıcısız hali PLA'ya kıyasla düşükken başlatıcı ve mikrodalga radyasyonunun etkisi ile artma yönünde ilerlemiştir.

Sonuç olarak dört çeşit katyonik monomerin başlatıcısız ve başlatıcılı hazırlanan filmleri ile mikrodalga radyasyonu uygulanan filmlerinin en iyi kopma uzaması, çekme dayanımı ve max. yükteki uzama değerini veren filmler sırasıyla; 5PMAP-A, 5PMAP-A ve 5PDAD-A'dır. MATMAC filmlerinin çekme sonuçları incelendiğinde sadece çekme dayanımı mikrodalga radyasyonunun etkisi ile artma göstermiştir. VBTMAC filmlerinin çekme sonuçları incelendiğinde ise, kopma uzaması, çekme dayanımı ve max. yükteki uzaması artmıştır.




Şekil 4.19. Mikrodalga radyasyonunun max. yükteki kopma uzaması değerlerine etkisi

### 4.3.5. Jel geçirgenlik kromotografisi (GPC)

GPC analizi sadece başlatıcılı katyonik monomer içeren PLA filmlerin %5 ve %30 monomer içeren numunelerine, birde mikrodalga radyasyonu sonucunda yüksek çekme dayanımı değeri veren 5PVBT-M örneğini yapılmıştır. GPC analizi sonucunda elde edilen sayıca ortalama molekül ağırlığı Mn, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı Mw değerleri ve polidispersite (Mw/Mn) değerleri Tablo 4.8'de verilmektedir.

Tablo 4.8. GPC ile belirlenen molekül ağırlığı verileri

| Numune Adı | Mn (g/mol) Sayıca-ortalama molekül ağırlığı | Mw (g/mol) Ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı | Mw/Mn Polidispersite |
|---|---|---|---|
| **PLA** | 39.394 | 130.000 | 3,30 |
| **30PMAT-A** | 72.520 | 166.000 | 2,29 |
| **30PVBT-A** | **122.200** | **198.700** | 1,627 |
| **30PMAP-A** | 20.030 | 150.000 | 7,487 |
| **30PDAD-A** | Çözünme yok | Çözünme yok | Çözünme yok |
| **5PMAT-A** | 71.630 | 141.000 | 1,969 |
| **5PDAD-A** | Çözünme yok | Çözünme yok | Çözünme yok |
| **5PMAP-A** | Çözünme yok | Çözünme yok | Çözünme yok |
| **5PVBT-A** | **82.690** | **143.400** | 1,734 |
| **5PVBT-M** | 74.680 | 133.300 | 1,785 |
| **5PVBT** | 80.850 | 131.700 | 1,629 |

PLA, sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn) ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) değerleri değerleri literatürde sırasıyla, 39.394 ve 130.000 g/mol olarak verilmiştir [47]. Tablo 4.8 incelendiğinde, PLA'nın Mn ve Mw değerleri ile katyonik monomer içeren filmler kendi içerisinde kıyaslandığında en yüksek Mn değeri 30PVBT-A filmine aittir. GPC analizine göre 30PVBT-A filminin Mn değeri 122.200 g/mol ve Mw 198.700 g/mol'dür. %30 ve %5'lik hazırlanan başlatıcılı PLA/VBTMAC filmleri birbirleri ile kıyaslandığında %5 VBTMAC içeren filmin Mn ve Mw değerinin daha düşük olduğu artan VBTMAC içeriği ile Mn ve Mw değerinin de arttığı görülmüştür. %5 VBTMAC ilave edilerek hazırlanan PLA/VBTMAC filmleri başlatıcısız, başlatıcılı ve mikrodalga radyasyonunun etkisi ile Mn değerindeki değişim incelendiğinde, başlatıcısız filmin Mn değerinin mikrodalganın etkisiyle düştüğü başlatıcının etkisi ile arttığı tespit edilmiştir. Başlatıcılı %30 PLA/Katyonik monomer filmlerinin Mn ve Mw değerleri kıyaslandığında, en yüksek değere sahip olan film 30PVBT-A filmi en düşük değere sahip olan film 30PMAP-A filmidir.

30PDAD-A filmi tetrahidrofuran (THF) da çözünmediğinden molekül ağırlığı değerleri kıyaslanamamıştır. Yine başlatıcılı %5 PLA/Katyonik monomer filmlerinin Mn ve Mw değerleri kıyaslandığında, en yüksek değere sahip olan film 5PVBT-A filmi en düşük değere sahip olan film 5PMAT-A filmidir. 5PDAD-A ve 5PMAP-A filmi çözünmediğinden kıyaslanamamıştır.

# 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında PLA'nın mekanik ve ısıl özelliklerini katyonik monomer kullanılarak iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bunun için, önce PLA/Katyonik monomer filmleri karışım halinde hazırlanmış, daha sonra bu filmlere başlatıcı ve mikrodalga radyasyonunun etkisi araştırılmıştır. Filmlerdeki kimyasal değişimler, ısıl ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi ile biyobozunur bir polimer olan PLA'nın birçok alanda kullanımının arttırılabileceği düşünülmektedir.

Yüksek lisans tez çalışması üç farklı deneysel kısımdan oluşmaktadır.

i. İlk kısımda PLA/Katyonik monomer karışımı filmlerinin PLA'nın ısıl ve mekaniksel özelliklerine etkisi incelenmiştir.

ii. İkinci kısımda PLA/Katyonik monomer filmleri başlatıcı varlığında hazırlanarak, karakterizasyon testleri yapılmıştır. PLA/Katyonik monomer filmleri hem PLA ile hem de ilk kısımda hazırlanan filmler ile özellikleri karşılaştırılarak başlatıcının etkisi araştırılmıştır.

iii. Üçüncü kısımda ise, seçilen başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerine mikrodalga radyasyonu uygulanarak ısıl ve mekanik özellikler incelenmiştir. PLA filmi ile birinci ve ikinci kısımda hazırlanan filmler kıyaslanmıştır.

Literatür incelendiğinde katyonik monomer ile hazırlanan PLA filmlerine ait bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ayrıca mikrodalga tekniği PLA/Katyonik monomerler filmlerine daha önce hiç uygulanmamıştır.

Çalışmaya ait sonuçlar incelendiğinde FTIR analizi ile kimyasal etkileşimler, TGA ve DSC ile termal özellikler, çekme testi ile mekanik özellikler ve son olarak GPC ile molekül ağırlığındaki değişiklikler incelenmiştir.

PLA/Katyonik monomer filmlerinin FTIR spektrumları PLA ile kıyaslandığında, dört farklı oran ve dört farklı katyonik monomerden hazırlanan filmlerde kimyasal etkileşimin olduğu görülmüştür. Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmleri incelendiğinde VBTMAC ilave edilen filmlerde herhangi bir kimyasal etkileşim

olmadığı görülmüştür. %5 katyonik monomer içeren başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerine mikrodalga radyasyonu uygulanması ile sadece 5PMAP-M ve 5PMAT-M filmlerinde kimyasal etkileşim olduğu görülmüştür.

Filmlere ait ısıl kararlılığın değerlendirilmesi için yapılan TGA analizi sonuçları incelendiğinde, filmler iki, üç veya dört aşamalı bozunma eğrisi göstermektedir. Birinci aşama bozunma kloroformun ve monomer yapısındaki suyun kütle kaybını gösterirken, ikinci ve dördüncü aşama bozunma katyonik monomeri, üçüncü aşama ise PLA yapısının bozunmasını göstermektedir. Başlatıcısız, başlatıcılı ve mikrodalga radyasyonu uygulanan filmler ile PLA kıyaslandığında birinci aşama bozunma sıcaklıklarında en yüksek sıcaklık değerine 15PVBT filmi sahiptir. PLA'ya katyonik monomer ilavesi ile birinci aşama bozunma sıcaklıkları arttırılmıştır. Ancak başlatıcı ilavesi ile bazı filmlerde düşme eğilimi göstermiştir. Başlatıcısız, başlatıcılı ve mikrodalga radyasyonu uygulanan filmlerden %5'lik PLA/Katyonik monomer filmleri birbirleri ile kıyaslandığında başlatıcı ilave edilmesi ile birinci bozunma sıcaklıklarının arttığı ve mikrodalga radyasyonunun etkisi ile düştüğü görülmüştür. PLA'nın bozunma sıcaklıklarını temsil eden üçüncü aşama bozunma sıcaklıkları olan $T_{onset}$, $T_{endset}$, $T_{max}$ değerleri kıyaslandığında ise başlatıcısız en yüksek sıcaklık değerlerine sahip 30PMAP ve 15PMAT filmi, başlatıcının ilavesiyle düşüş gösterirken, 10PVBT filmi başlatıcının etkisi ile artış yönünde etki etmiştir (10PVBT-A). %5 katyonik monomer içeren Başlatıcılı PLA/Katyonik monomer filmlerine mikrodalga radyasyonu uygulanması ile en yüksek $T_{max}$ bozunma sıcaklığı değeri 5PMAT-M filminde görülmüştür.

Katyonik monomer türünün, başlatıcının ve mikrodalga radyasyonunun PLA'nın ısıl özelliklerine etkisi DSC analizi ile değerlendirilmiştir. Erime sıcaklıkları kıyaslandığında en yüksek erime sıcaklığı 5PVBT-M filminde görülmüştür. 5PVBT filminin erime sıcaklığı PLA'ya göre çok az yüksek olup başlatıcı ve mikrodalga radyasyonu ile artış yönünde bir eğilim çizmiştir. Diğer katyonik monomer filmlerle kıyaslandığında, bazılarında başlatıcı bazılarında mikrodalga radyasyonu olumlu yönde etki göstermiştir.

Filmlerin mekanik özelliklerini belirlemek amacı ile çekme testi uygulanmış ve katyonik monomer türünün, katyonik monomer miktarının, başlatıcının ve mikrodalga

radyasyonunun kopma uzaması, çekme dayanımı ve max. yükteki uzama değerleri üzerine etkisi incelenmiştir. Kopma uzaması değerleri incelendiğinde, %196,2 kopma uzamasına sahip PLA filmine başlatıcı varlığında %5 MAPTAC monomeri eklenmesi ile kopma uzaması değeri %410,27'ye yükseltilmiştir. DADMAC, MAPTAC ve VBTMAC (15PVBT filmi hariç) filmlerinin kopma uzaması değerleri başlatıcının etkisi ile önemli derecede artmıştır. MATMAC filmlerinde ise başlatıcı olumsuz yönde etkilemiş ve kopma uzaması değerlerini çok düşürmüştür. Kopma uzaması değerlerine mikrodalga radyasyonunun etkisi araştırmak için %5'lik PLA/Katyonik monomerler filmleri seçilmiştir. Seçilen filmler kendi aralarında kıyaslandığında en iyi kopma uzamasını 5PDAD-M filmi vermiştir. Başlatıcısız, başlatıcılı ve mikrodalga radyasyonu uygulanan filmler birbirleri ile kıyaslandığında DADMAC ve MAPTAC içeren filmlerde başlatıcılı, MATMAC içeren filmlerde ise başlatıcısız hazırlanan filmlerde kopma uzaması değerleri iyi sonuç vermiştir. VBTMAC içeren filmlerin kopma uzaması değeri başlatıcısız, başlatıcılı ve mikrodalga radyasyonu uygulanması ile sırasıyla artan bir eğilim göstermiştir.

Çekme dayanımları incelendiğinde, PLA filmi 1,42 MPa çekme dayanımına sahip iken katyonik monomer ile harmanlanarak iyileştirildiği görüldü. En yüksek çekme dayanımı değeri gösteren film 10PDAD-A'dır. Başlatıcısız ve başlatıcılı filmlerin çekme dayanımı sonuçları kıyaslandığında 5PMAT-A filmi dışında tüm PLA/Katyonik monomer filmlerinin çekme dayanım değerleri başlatıcının etkisi ile arttırılmıştır. %5'lik hazırlanan filmlere mikrodalga radyasyonu uygulanması ile VBTMAC ve MATMAC içeren filmlerinin çekme dayanımlarında artış görülmüştür. DADMAC ve MAPTAC içeren filmlerde ise mikrodalga radyasyonunun etkisi ile çekme dayanımlarında düşüş görülmüştür. Ancak çekme dayanım değerleri PLA ile kıyaslandığında yüksektir.

PLA filmi %203 max. yükteki uzama değerine sahip iken katyonik monomer filmleri ile harmanlandığında sadece 15PVBT filmi %301,63 max. yükteki uzama değeri göstererek %50 oranında iyileşme sergilemiştir. Başlatıcı ilave edilerek hazırlanan DADMAC ve MAPTAC içerikli filmlerden %30 katyonik monomer miktarı hariç diğer oranlarında yüksek değerlerde uzama göstermiştir. Mikrodalga radyasyonu uygulanması ile azda olsa uzama değerlerinde düşüş görülmüştür. VBMAC içerikli filmlerde ise başlatıcı ve mikrodalga radyasyonu artan bir eğilim grafiği göstermiştir.

GPC analizi ile katyonik monomer/PLA karışımlarının %5 ve %30 oranları başlatıcılı ve başlatıcısız olarak analiz edilmiştir. GPC ile belirlenen molekül ağırlıkları ile literatürden alınan PLA'nın molekül ağırlığı kıyaslandığında başlatıcının etkisi ile Mn ve Mw değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Bu durum artan çekme dayanımı sonuçlarını da desteklemektedir. PLA/Katyonik monomer filmlerinin artan mekanik özellikleri ile birlikte ısıl özelliklerinin de iyileştirilmesi için çalışmalar yapılabilir.

## KAYNAKLAR


[1] Reddy M., Vivekannandhan S., Misra M., Bhatia K. S., Mohanty K. A., Biobased plastics and bionanocomposites: Current statuse and future opportunities. *Progress in Polymer Science,* 2013, **38**, 1653-1689.

[2] Bastioli C., *Handbook of Biodegradable Polymers*, First edition, Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2005.

[3] Chiellini E., Solaro R., *Biodegradable Polymers and Plastics*, 1st ed., Plenum Publishing, New York, 2003.

[4] Peterson K., Nielsen, P. V., Olsen M. B., Physical and Mechanical Properties of Biobased Materials Starch, Polylactate and Polyhydroxybutyrate, *Starch/Stärke*, 2001, **53,** 356-361.

[5] Malinowski R., Mechanical properties of PLA/PCL blends crosslinked by electron beam and TAIC additive, *Elsevier*, DOI:10.1016/j.cplett.2016.09.022.

[6] Palmisano A. C., Pettigrew C. A., Biodegradability of Plastics, *BioScience*, 1992, **42**, (9), 680-685.

[7] Yang S., Wu Z, Yang W., Yang M., Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA), *Elsevier*, 2008, **27**, 957–963.

[8] Kaczmarek H., Nowicki M., I. Vuković-Kwiatkowska and S. Nowakowska, Crosslinked blends of poly(lactic acid) and polyacrylates: AFM, DSC and XRD studies, *J Polym Res*, DOI:10.1007/s10965-013-0091-y.

[9] Saravana S., Bheemaneni G., Kandaswamy R., Effect of Polyethylene glycol on Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Talc Reinforced Polylactic Acid Composites, *Elsevier*, 2018, **5**, 1591–1598.

[10] Özdemir K., Sitrik Asit Esaslı Biyobozunur Polimerlerġn Sentezi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yalova, 2013, 343217.

[11] Pişkin E., *Polimer Teknolojisine Giriş*, Hacettepe Üniv. Kimya Müh. Böl., İnkilap Kitabevi Yayını, İstanbul, 1987.

[12] Saçak M., *Polimer Kimyasına Giriş*, A.Ü.F.F. Döner Sermaye işletmesi Yayınları, Ankara, 1998.

[13] Baysal B., *Polimer Kimyası*, ODTÜ Basım İşliği, Ankara, 1994.

[14] Döndüren H. V., Karacasulu S. S., Plastik Enjeksiyon Kalıplarında PVC (Polivinil Klorür) ve PC (Polikarbonat) İçin En Uygun Kalıp Çeliği Seçimi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstütüsü Dergisi, 2015, **19**(2), 46-53.

[15] Beşergil B., *Polimer Kimyası*, Celal Bayar Üniversitesi, Gazi Kitabevi, 2003.

[16] Mohanty K. A, Misra M., Hinrichsen G., Biofibres, biodegradable polymers and Biocomposites: An overview, *Macromol. Mater. Eng.*, 2000, **276-277**(1), 1-24.

[17] Kılınç M., Tomar O., Çağlar A., Biyobozunur Gıda Ambalaj Malzemeleri, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2017, **17**, 998-996.

[18] Chieng W. B., İbrahim N. A, Then Y. Y., Loo Y. Y., Epoxidized Vegetable Oils Plasticized Poly(lactic acid) Biocomposites: Mechanical, Thermal and Morphology Properties, *Molecules*, 2014, **19**, 16024-10638.

[19] Dursun S., Erkan N., Yesiltas M., Doğal biyopolimer bazlı (biyobozunur) nanokompozit filmler ve su ürünlerindeki uygulamalari, *Journal of Fisheries Sciences*, 2010, **4**(1), 50-77.

[20] Peterson K., Nielsen P. V., Olsen M. B. "Physical and Mechanical Properties of Biobased Materials-Starch, Polylactate and Polyhydroxybutyrate", *Starch/Stärke*, **53**: 356-361 (2001).

[21] Paul M., Alexandre M., Degee P., Henrist C., Rulmont A., Dubois P., New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) an organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study, *Polymer*,2003, **44**, 443–450.

[22] Lim L. T., Auras R., Rubino M., Processing technologies for poly(lactic acid), *Progress in Polymer Science*, DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004.

[23] Henton D. E., Gruber, P., Lunt, J., Randall, J., Polylactic Acid Technology, Editors: Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T., *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, 1st ed., CRC Taylor & Francis, New York, 527-569, 2005.

[24] Auras R., Harte B., Selke S., An overview of polylactides as packaging Materials, *Macromolecular Bioscience*, DOI: 10.1002/mabi.200400043.

[25] Rasal R. M., Janorkar A. V., Hirt, D. E., Poly(lactic acid) Modifications, *Elsevier*, DOI:10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003.

[26] Hazer B., Biyobozunur plastik ambalaj malzemeleri, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, http://www.bioplasttr.net/BIOPLASTICS.pdf (Ziyaret tarihi: 28 Ağustos 2018).

[27] Auras R., Lim T. L., Selke M. E. S., Tsuji H., Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, *A John Wiley & Sons, Inc.*, DOI: 10.1002/9780470649848.

[28] Lou W. C., Lu T. C., Wen P. S., Lin H. J., Preparation and Evaulation of Degradable Poly(lactic acid) Composite Dressings, *Advanced Materials Research*, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.123-125.177.

[29] Li D., Frey W. M., Baeumner J. A., Electrospun polylactic acid nanofiber membranes as substrates for biosensor assemblies, *Elsevier*, DOI:10.1016/j.memsci.2005.12.036.

[30] Kurt A., Kaya M., Koca M., Kumarin Modifiyeli Organokilin PMMA Nanokompozitlerinin Hazırlanmasındaki Rolü, *TÜBAV*, 2017, **10**(4), 11-20.

[31] Büyükünsal G., Diallildimetilamonyum klorür polimerizasyonunda reaksiyon kinetiğinin ve pH etkisinin bilgisayarla sürekli izlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006, 222141.

[32] Yolaçan Ö., QCM-D tekniğiyle çok tabakalı film oluşumunun ve ilaç salım özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006, 390525.

[33] Şen F., Polielektrolit yapıda antimikrobiyal gıda ambalaj materyallerinin geliştirilmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2017, 476218.

[34] Karahan M., Metal içeren fonksiyonel biyopolimer sistemlerin geliştirilmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009, 268353.

[35] Edzwald K. J., *Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water*, 6th ed., McGraw-Hill, New York, 2010.

[36] Uysal E. N., Sıcaklığa Duyarlı Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve İlaç Salınımında Kullanımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2017, 462961.

[37] Hajighasem A., Kabiri K., Cationic highly alcohol-swellable gels: synthesis and characterization, *Journal of Polymer Research*, DOI:10.1007/s10965-013-0218-1.

[38] Campoccia D., Montanaro L., Arciola R. C., A review of the biomaterials Technologies for infection-resistance surfaces, *Elsevier*, DOI:10.1016/ j.biomaterials.2013.07.089.

[39] Ford T. W., Yu H., Lee J. J., El-Hamshary H., Synthesis of Monodisperse Cross-Linked Polystyrene Latexes Containing (Vinylbenzyl) trimethylammonium Chloride Units, *Langmuir*, DOI: 10.1021/la00031a016.

[40] 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride

https://www.wako_chemicals.de/files/download/pdf/wako_azo_polymerizatio n_initiators_catalog_25.pdf (Ziyaret Tarihi: 4 Nisan 2018)

[41] Selen F., UV Işıkla Çapraz Bağlanma Derecesi Değişebilen Hidrojellerin Sentezi Ve Çeşitli Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yalova, 2015, 409099.

[42] Singla R., Mehta R., Preparation and Characterization of Polylactic Acid-Based Biodegradable Blends Processed Under Microwave Radiation, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, DOI:10.1080/03602559.2012. 68562.

[43] Eren B., Bazı Sübstitüe Benzimidazol ve Bisbenzimidazol Türevlerinin Mikrodalga Yardımıyla Sentezi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2009, 260041.

[44] Kaynak G., Mikrodalga Destekli Çapraz Bağlanma/ Çökeltme Reaksiyonları ile Kitosan-HA Doku İskelelerinin Hazırlanması Ve Kemik Doku Mühendisliğinde Kullanımının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2012, 321367.

[45] Kadıoğlu S., Döküm Endüstrisinde Sodyum Silikat Bağlayıcılı Kalıp / Maça Kum Özelliklerinin Mikrodalga Yöntemiyle Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2014, 353713.

[46] Smith C. B., *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2nd ed., CRC Press, USA, 2011.

[47] Santos V. G., Elizalde L. E., Aguilar V. M., Polymer Characterızatıon, Editors: Saldivar G. E., Vivaldo L. E., *Handbook of Polymer Synthesis Charactarization and Processing*, John Wıley & Sons, First edition, USA, 335–435, 2013.

[48] Bair E. H., Differentıal Scanning Calorimetry (DSC), Editors: Menczel D. J., Prime B. R., T*hermal Analysis of Polymers Fundementals and Applications*, 1st ed., A John Wıley & Sons, USA, 2009.

[49] Şengül B., Poli(Laktik Asit)/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu Ve Gıda Ambalajı Olarak Uygulanabilirliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2013, 352604.

[50] Davis F. J., Polymer characterization, Editors: Hosier L. I., Vaughan S. A., Mitchell R. G., Siripitayananon J., Davis, F. J., *Polymer Chemistry: A Practical Approach*, First edition, Oxford University Press Inc., New York,4-7, 2004.

[51] Tektemur E., Poli(laktik asit) üretimine işletme parametrelerinin etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2011, 299643.

[52] Koo G., Jang J., Preparation of melting-free poly(lactic acid) by amorphous and crystal crosslinking under UV ırradiation, *Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.38056.

[53] Zenkiewciz M., Rytlewski P., Malinowski R., Compositional, physical and chemical modification of polylactide, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2010, **41**(1), 192-199.

[54] Zhang Y., Wang C., Du H., Li M. D., Zwang X., Promoting crystallization of polylactide by the formation of crosslinking bundles, *Elsevier*, DOI:10.1016/j.matlet.2013.12.005.

[55] Shin B., Han H., Narayan R., Rhelogical and Thermal Properties pf the PLA Modified by Electron Beam Irradiation in the Presence of functional, *J Polym Environ*, DOI:10.1007/s10924-010-0198-8.

[56] Quynh T., Mitomo H., Nagasawa N.,Wada Y., Yoshii F., Tamada M., Properties of crosslinked polylactides (PLLA & PDLA) by radiation and its biodegradability, *Elsevier*, DOI:10.1016/j.eurpolymj.2007.03.007.

[57] Nagasawa N., Kaneda A., Kanazawa S., Yagi T., Mitoma H., Yoshi F., Tamada M., Application of poly(lactic acid) modified by radiation crosslinking, *Elsevier*, DOI:10.1016/j.nimb.2005.04.052.

[58] Semba T., Kitagawa K., Ishiaku U., Hamada H., The effects of Crosslinking on the Mechanical Properties of Polylactic Acid/ Polycaprolactone Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.23589.

[59] Rytlewski P., Malinowski R., Maraczewski K., Marian Z., Influence of some crosslinking agents on thermal and mechanical properties of electron beam irradiated polylactide, *Elsevier*, DOI: 10.1016/j.radphyschem.2010.04.013.

[60] Malinowski R., Pytlewski P., Zenkiewicz M., Effects of electron radiation on properties of PLA, *Archives of Materials Science and Engineering*, 2011, **49**(1), 25-32.

[61] Qiao T., Song P., Gua H., Song X., Zhang B., Chen X., Reinforced electrospun PLLA fiber membrane via chemical crosslinking, *Elsevier*, DOI:10.1016/j.eurpolymj.2015.11.012.

[62] Shen T., Lu M., Zhou D., Liang L., Effect of Reactive Blocked Polyisocyanate on the Properties of Solvent Cast Blends from Poly(lactic acid) and Poly (ethylene glycol), *Journal of Applied Polymer Science*, DOI 10.1002 /app.36276.

[63] Yamoum C., Maina J., Magaraphan R., Rheological and thermal behavior of PLA modified by chemical crosslinking in the presence of ethoxylated bisphenol A dimethacrylates, *Polymer advanced technologies*, DOI:10.1002/pat.3864.

[64] Krishnan S., Mohanty S., Nayak S. K., The effect of dynamic crosslinking on morphology, thermal and mechanical properties of polylactic acid and bioelastomer blend, *Journal of Macromolecular Science*, DOI:10.1080/ 10601325.2017.1309248 .

[65] Chieng B. W., Ibrahim A. N., Yunus W., Hussein M. Z., Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) Polymer Nanocomposites: Effects of Graphene Nanoplatelets, *Polymers*, DOI: 10.3390/polym6010093.

[66] Mofokeng J. P., Luyt A. S., Tabi T., Kovacs J. G., Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, DOI: 10.1177/08927057114 23291.

[67] Pirgalıoğlu S., Methods for Arsenic Removal From Aqueous Solutions, Doktora Tezi, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2015, 416602.

[68] Hajighasem A., Kabiri K., Cationic highly alcohol-swellable gels: synthesis and characterization, *J Polym Res*., DOI 10.1007/s10965-013-0218-1.

[69] Wanga S., Houa Q., Kong F., Fatehic P., Production of cationic xylan–METAC copolymer as a flocculant fortextile industry, *Elsevier*, DOI:10.1016/j.carbpol. 2015.02.015.

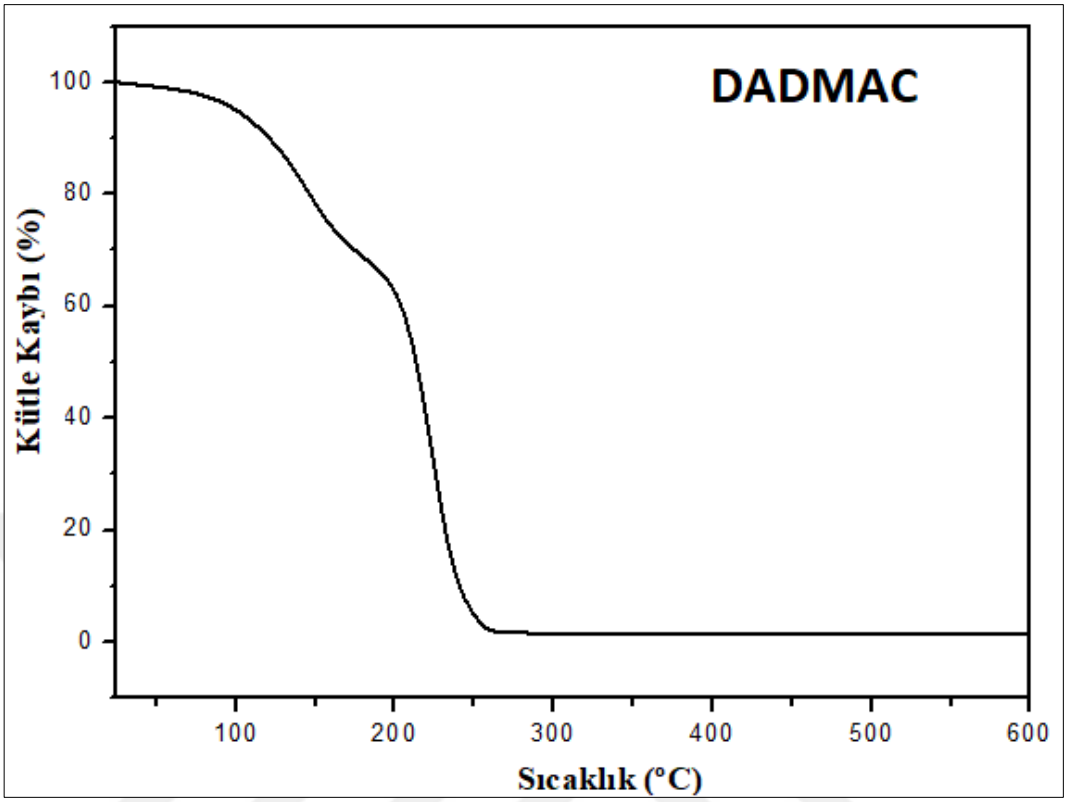
[70] Pourjavadi A., Fakoorpoor S. M., Hosseini S. H., Novel cationic-modified salep as an efficient flocculating agent for settling of cement slurries, *Elsevier*, DOI:10.1016/j.carbpol.2012.12.049.

[71] Wang F., Zou J., Zhu H., Han K., Fan J., Preparation of High Effective Flocculant for High Density Waste Drilling Mud, *Journal of Environmental Protection*, DOI: 10.4236/jep.2010.12022.

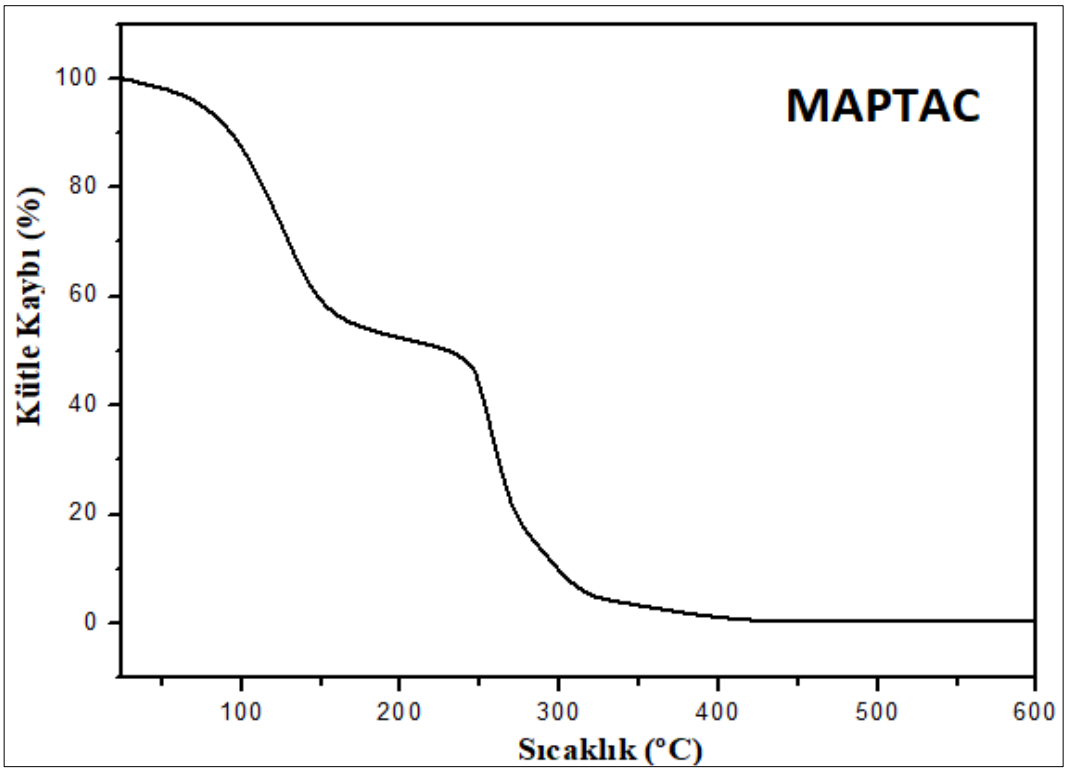
[72] Song Y., Wang D., Wang X., Lin L., Wang Y., A Method for Simultaneously Improving the Flame Retardancy and Toughness of PLA, Polymers for Advanced Technologies, DOI:10.1002/pat.1760.

# EKLER

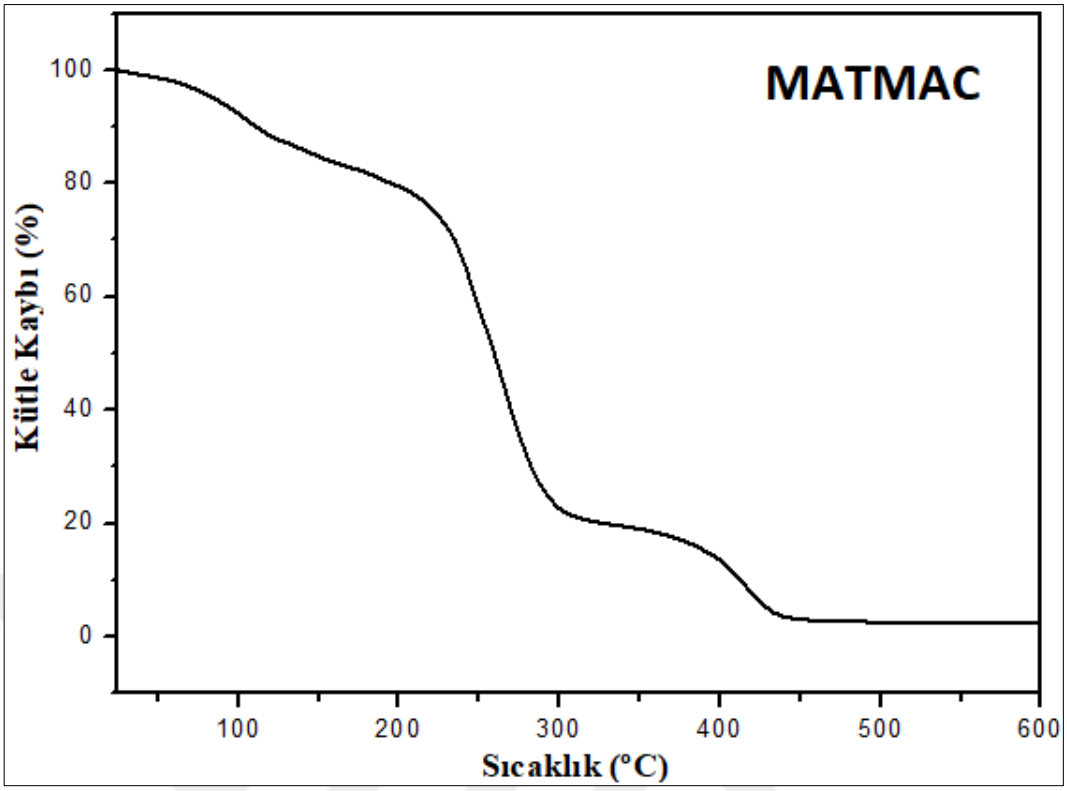
**EK-A**



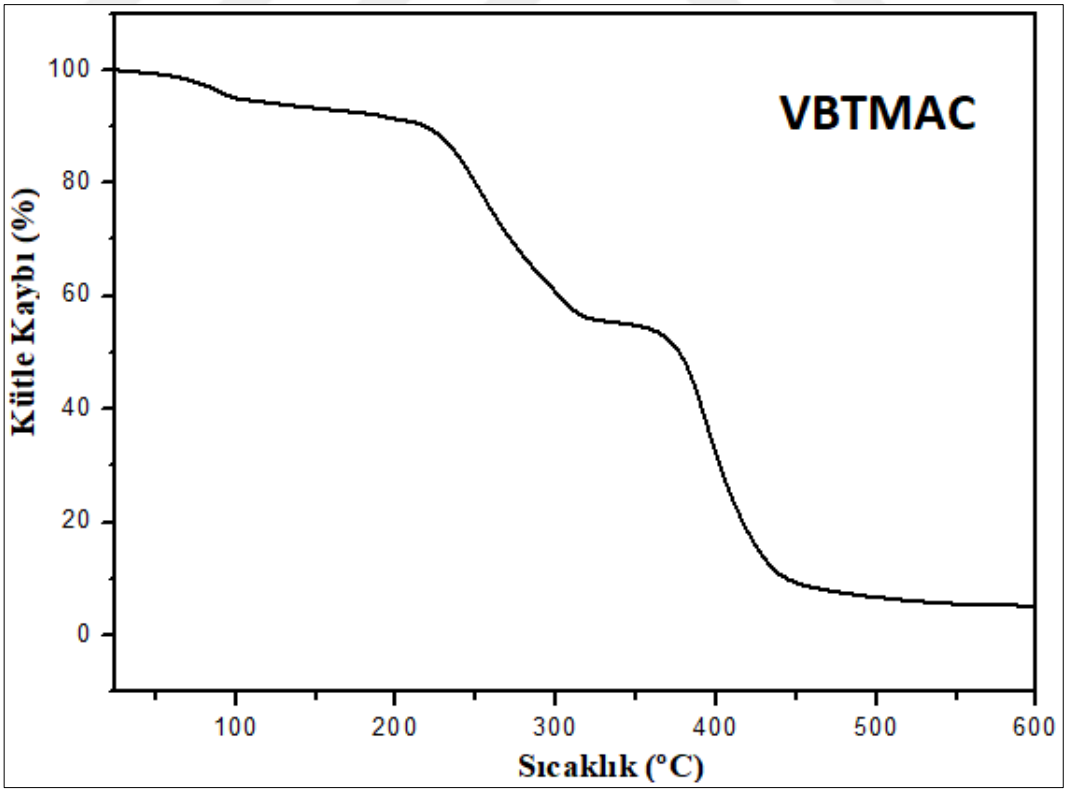

EK A. 1. DADMAC monomerine ait TGA eğrisi




EK A. 2. MAPTAC monomerine ait TGA eğrisi

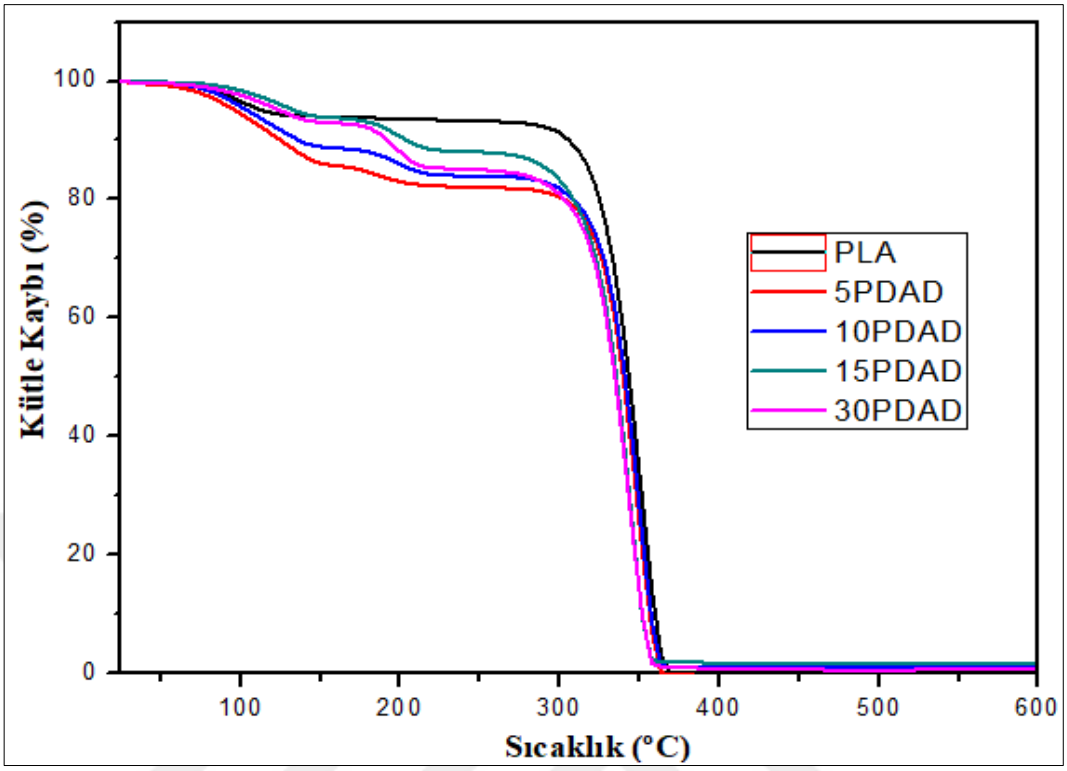



EK A. 3. MATMAC monomerine ait TGA eğrisi

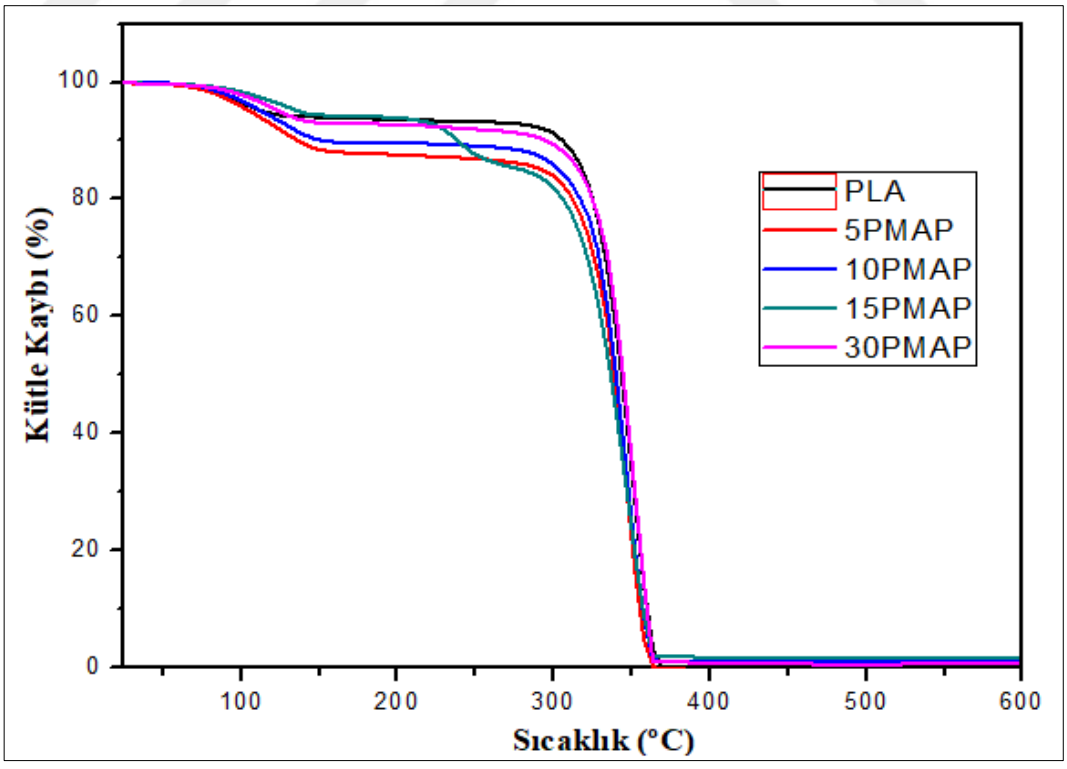



EK A. 4. VBTMAC monomerine ait TGA eğrisi

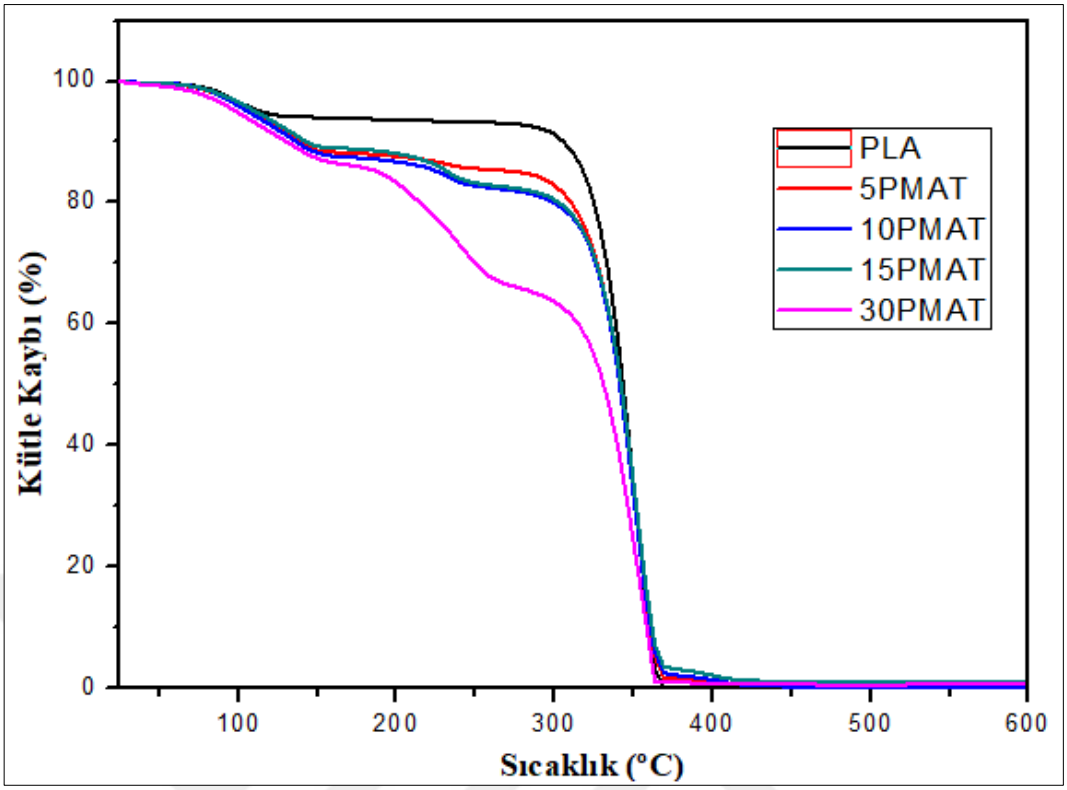
**EK-B**



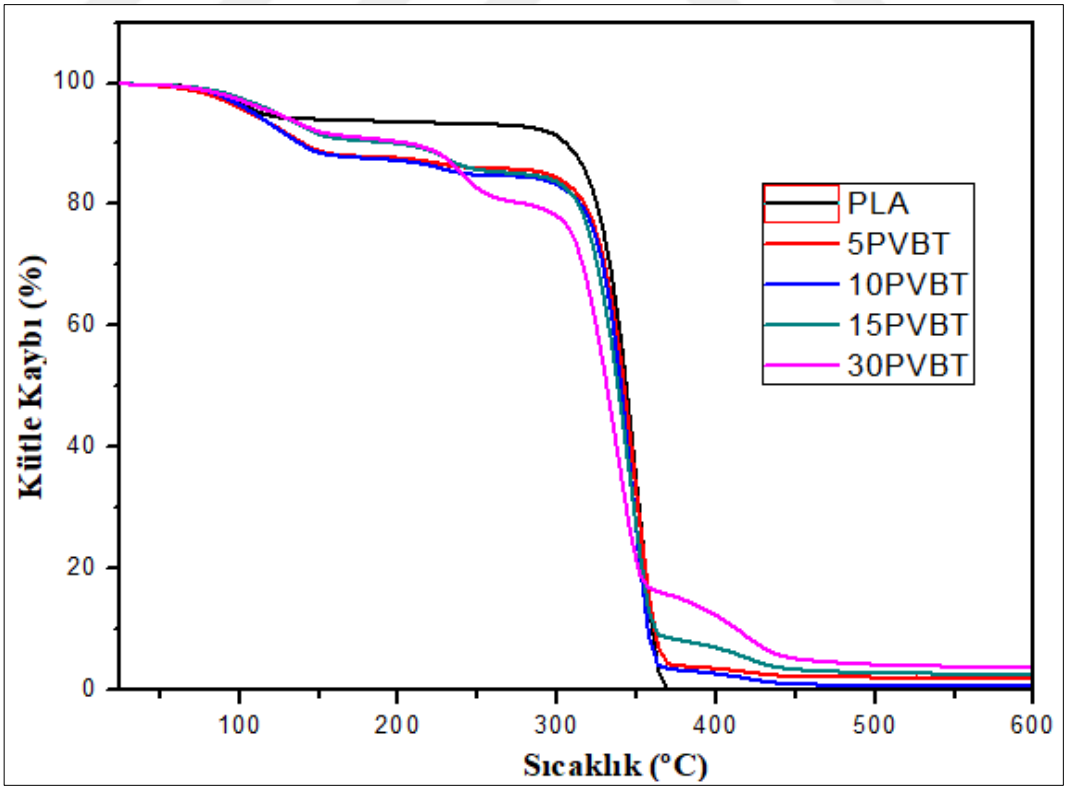

EK B. 1. PLA/DADMAC filmlerine ait TGA eğrileri




EK B. 2. PLA/MAPTAC filmlerine ait TGA eğrileri

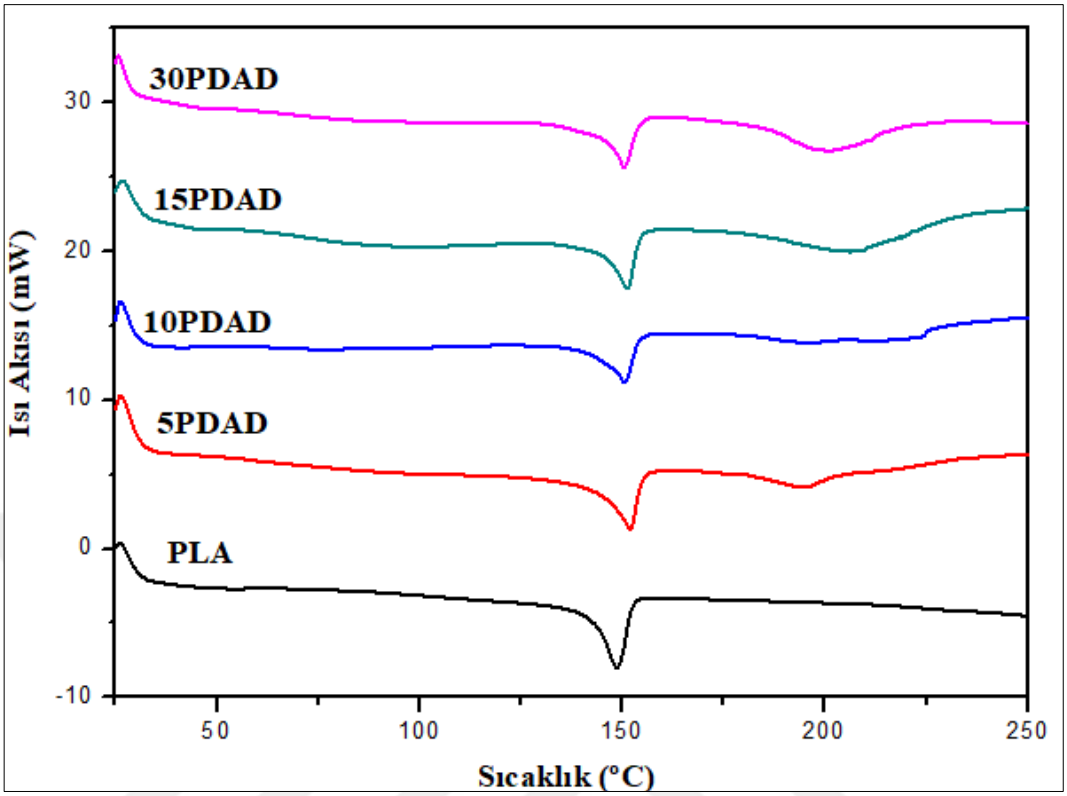



EK B. 3. PLA/MATMAC filmlerine ait TGA eğrileri

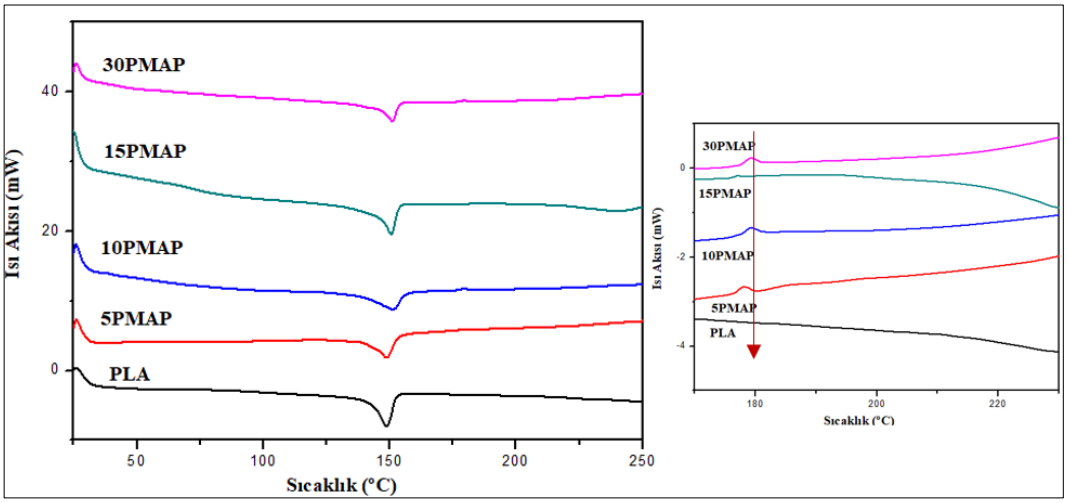



EK B. 4. PLA/VBTMAC filmlerine ait TGA eğrileri

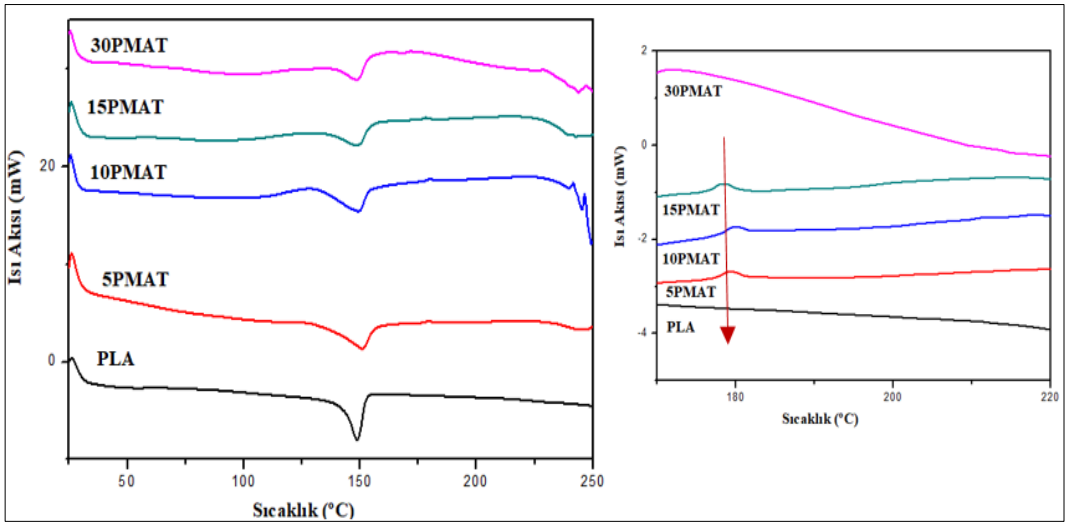
**EK-C**



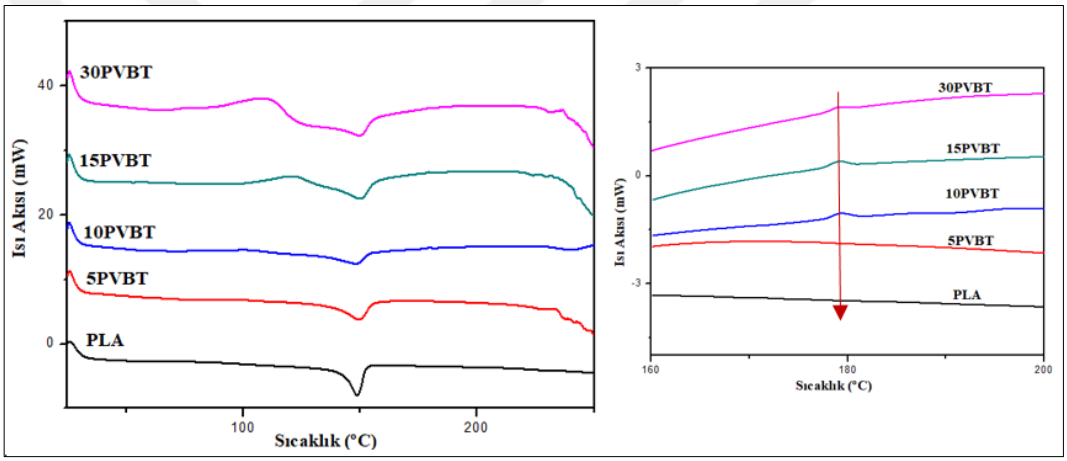

EK C. 1. PLA/DADMAC filmlerine ait DSC eğrileri




EK C. 2. PLA/MAPTAC filmlerine ait DSC eğrileri

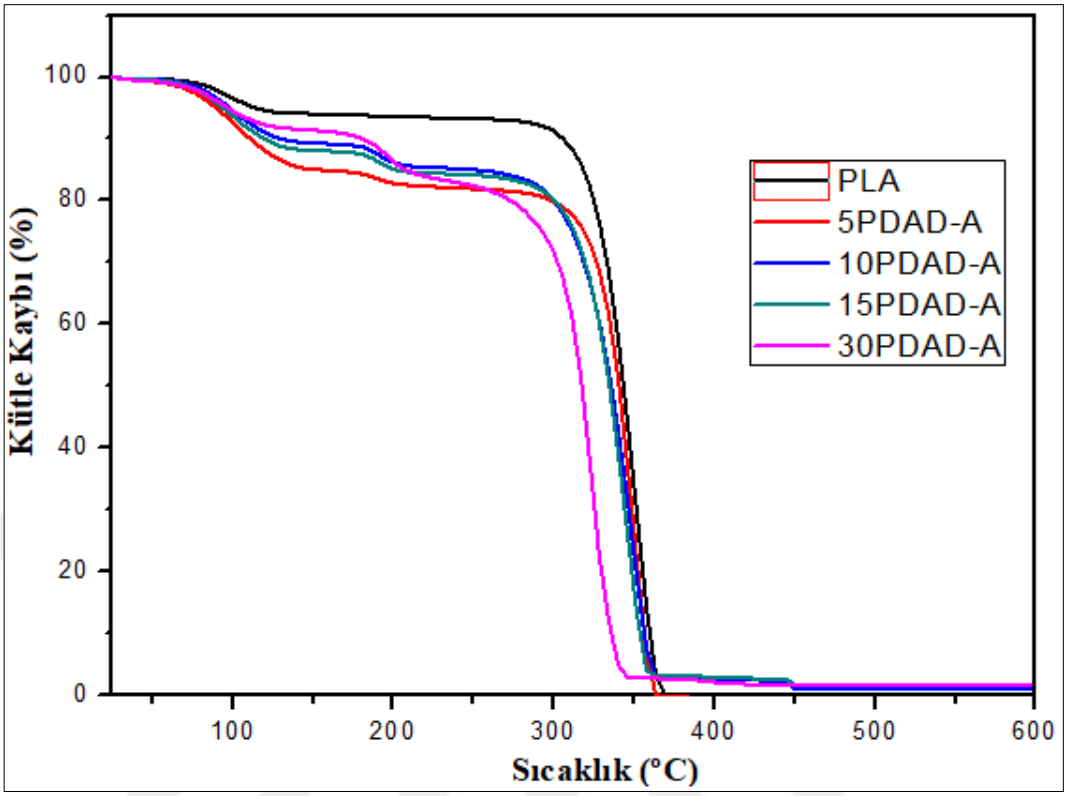



EK C. 3. PLA/MATMAC filmlerine ait DSC eğrileri

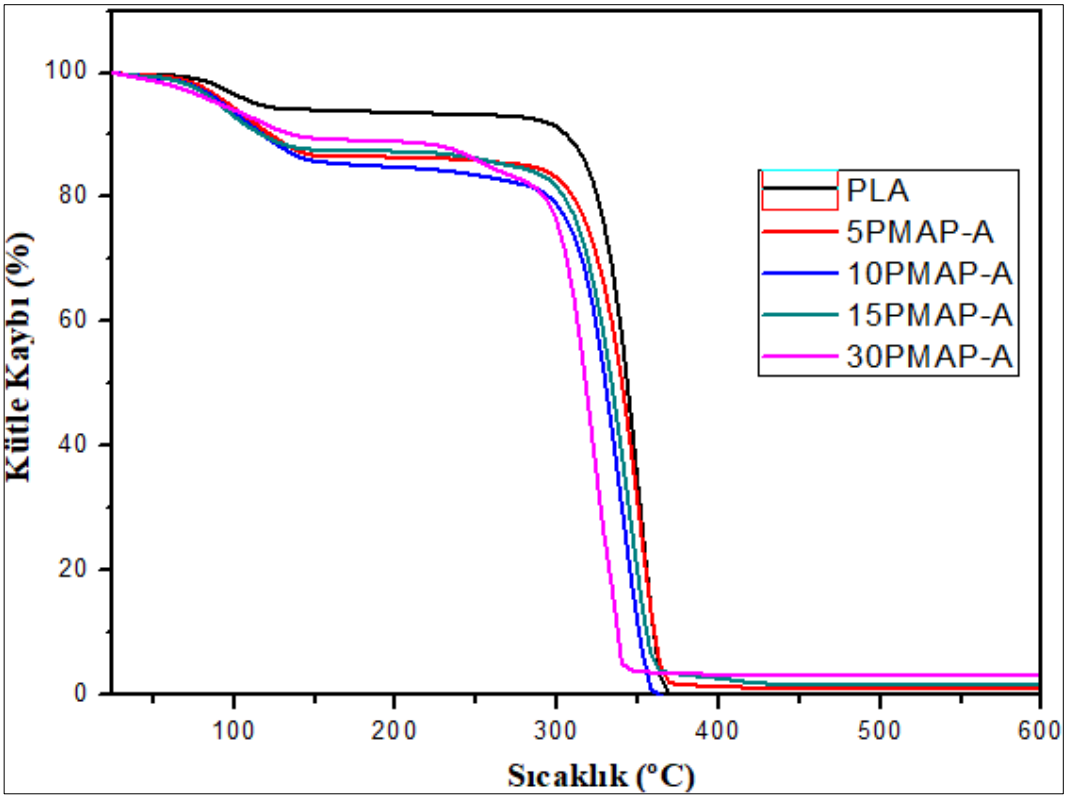



EK C. 4. PLA/VBTMAC filmlerine ait DSC eğrileri

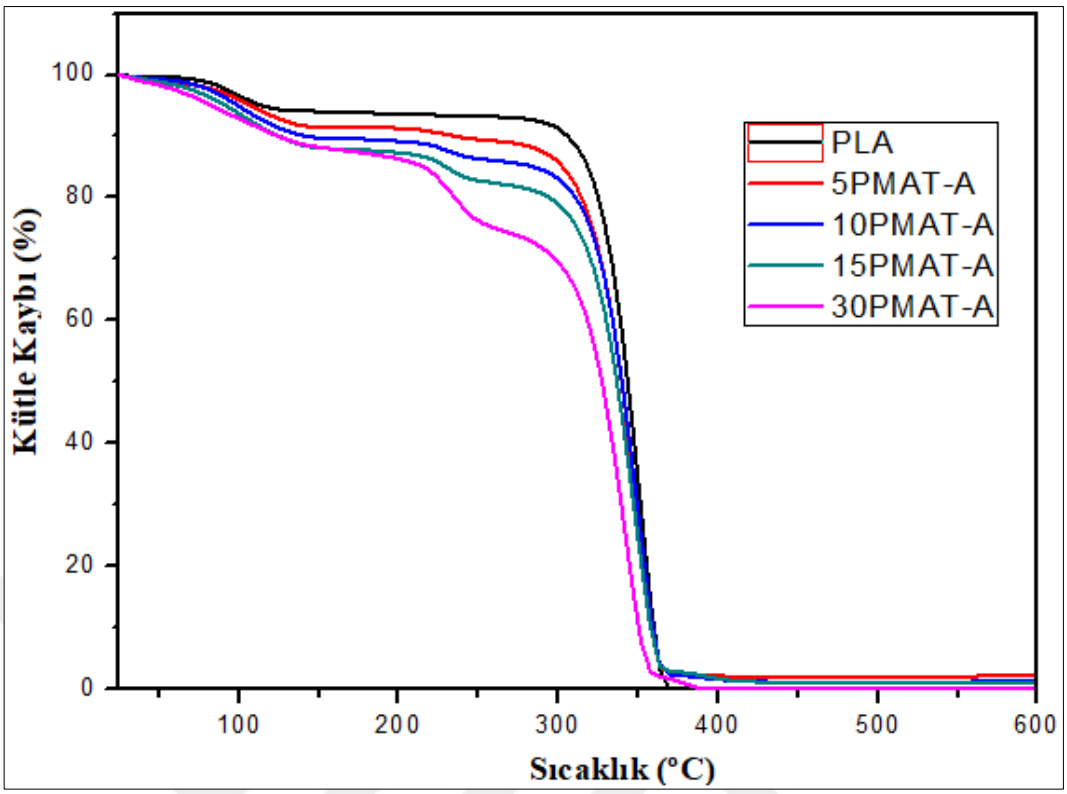
**EK- D**



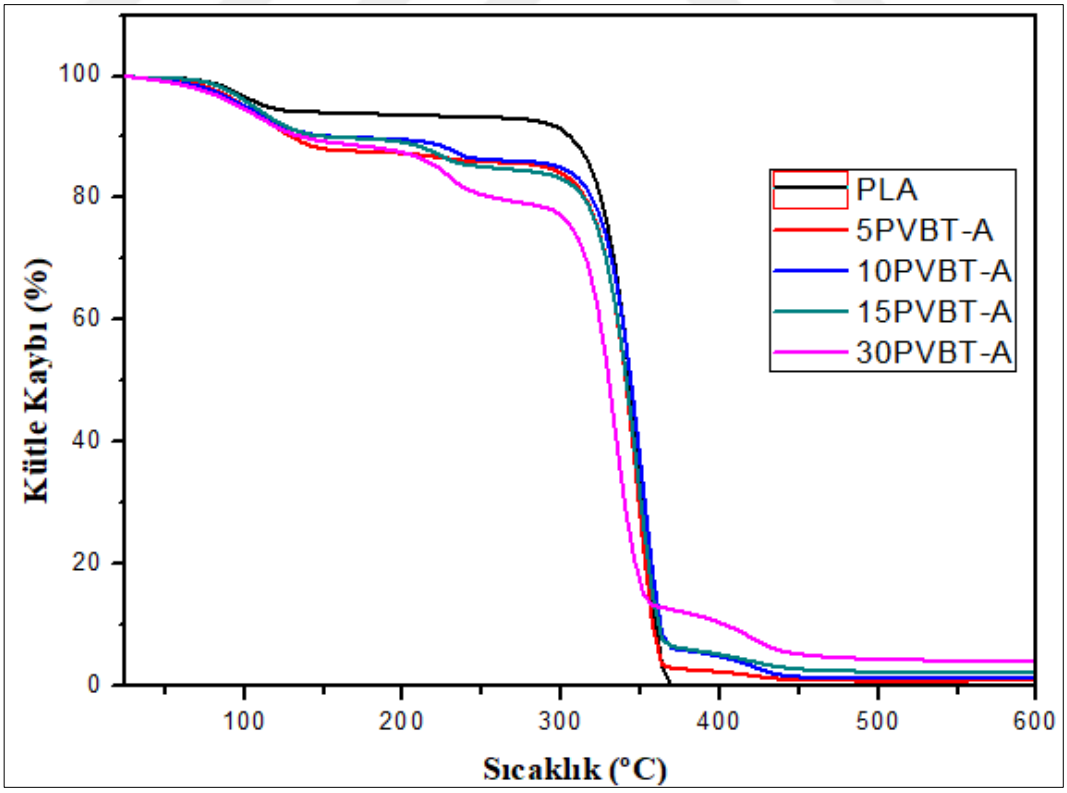

EK D. 1. Başlatıcılı PLA/DADMAC filmlerine ait TGA eğrileri




EK D. 2. Başlatıcılı PLA/MAPTAC filmlerine ait TGA eğrileri

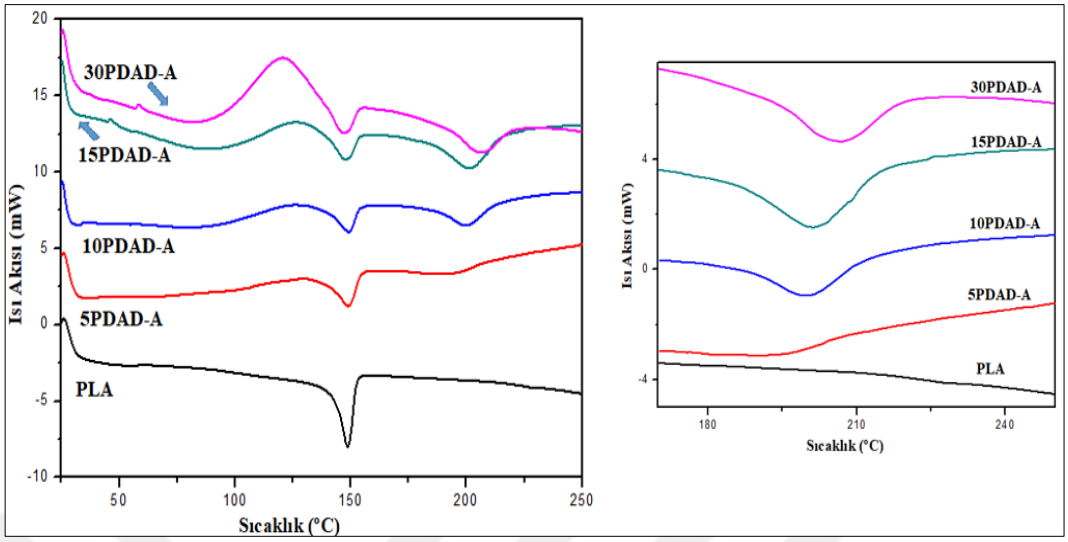



EK D. 3. Başlatıcılı PLA/MATMAC filmlerine ait TGA eğrileri

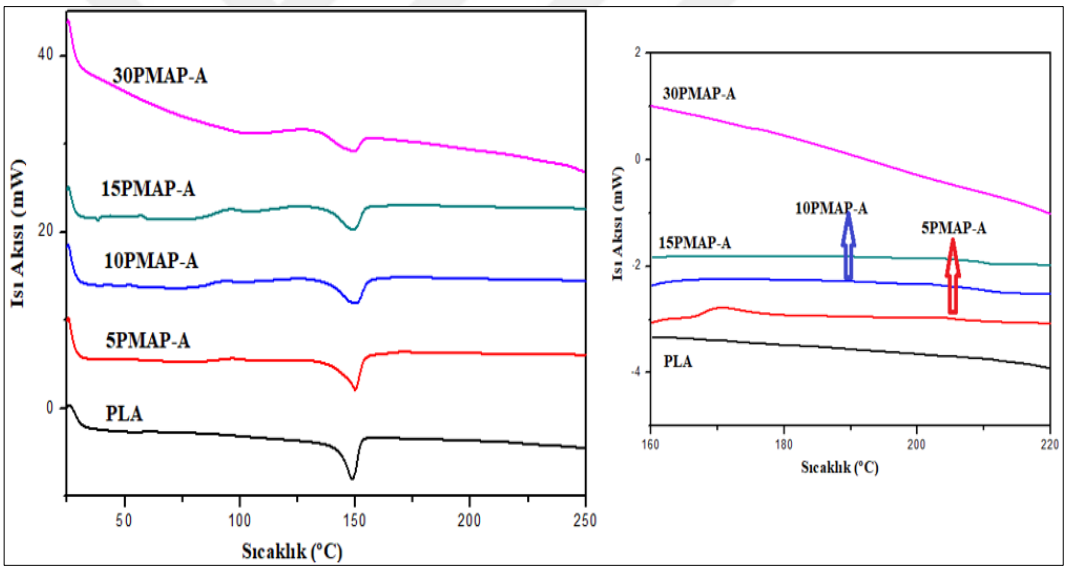



EK D. 4. Başlatıcılı PLA/VBTMAC filmlerine ait TGA eğrileri

**EK- E**

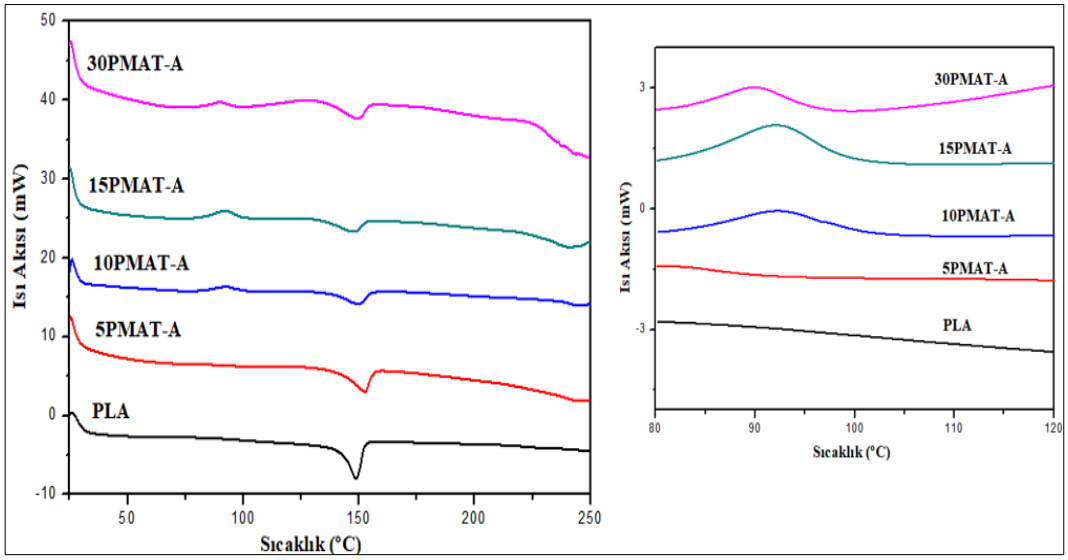



EK E. 1. Başlatıcılı PLA/DADMAC filmlerinin DSC eğrileri

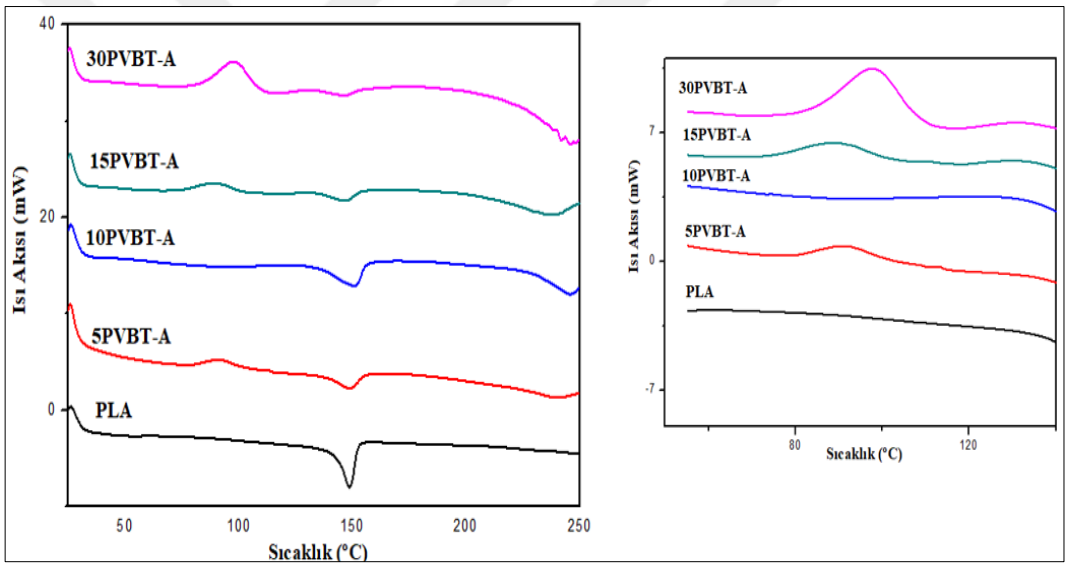



EK E. 2. Başlatıcılı PLA/MAPTAC filmlerinin DSC eğrileri

.

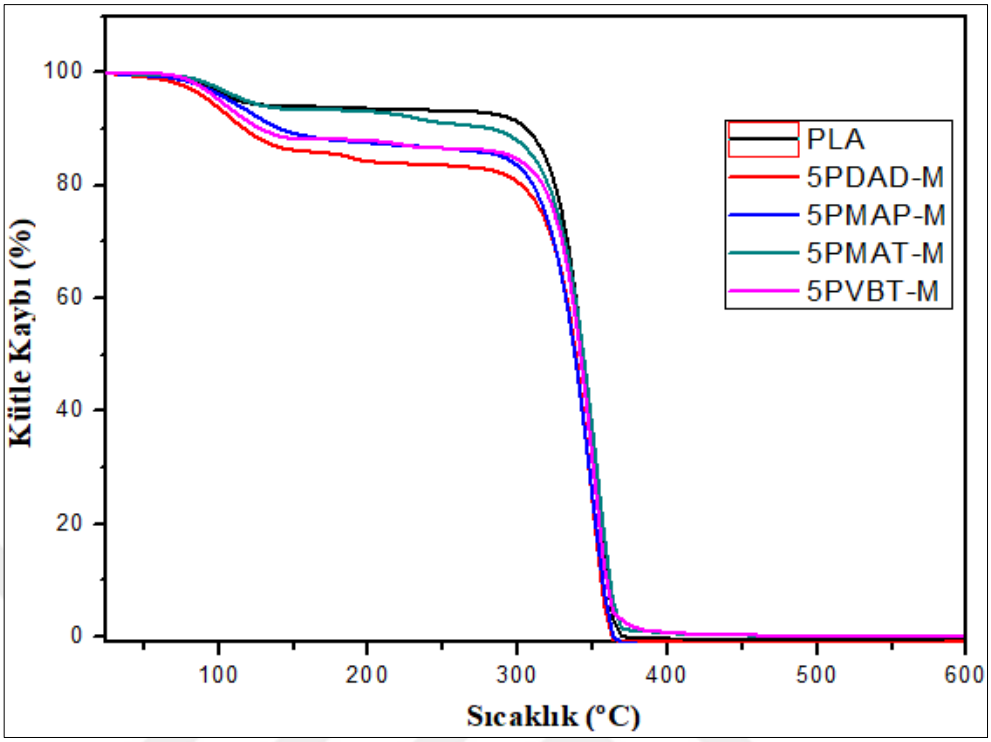



EK E. 3. Başlatıcılı PLA/MATMAC filmlerinin DSC eğrileri

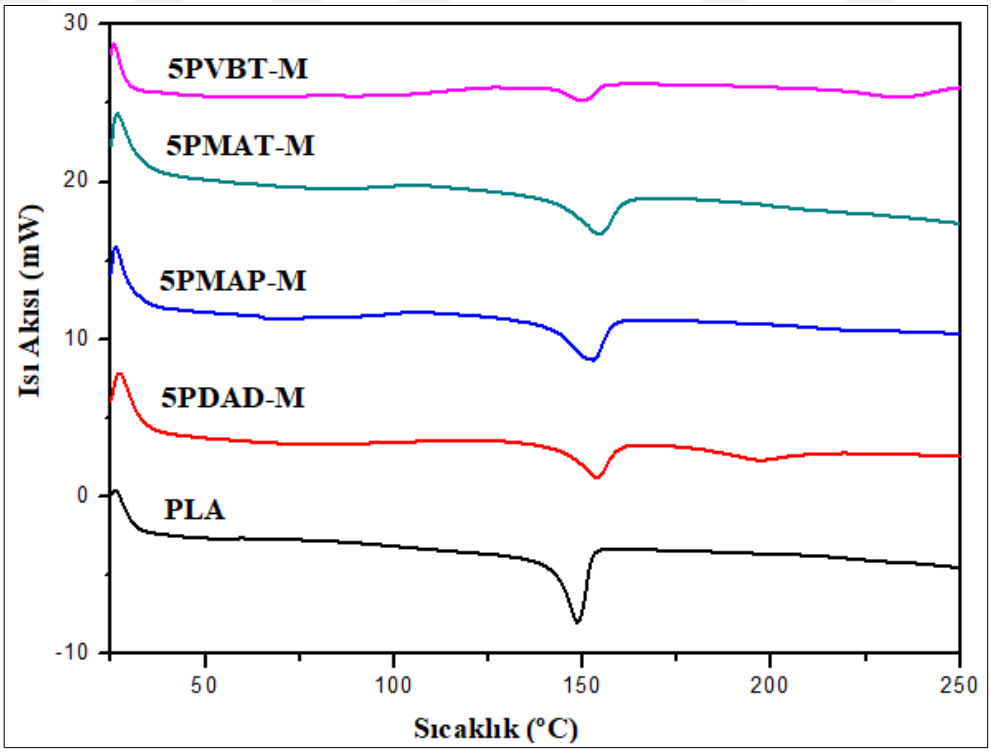



EK E. 4. Başlatıcılı PLA/VBTMAC filmlerinin DSC eğrileri

**EK- F**




EK F. 1. Mikrodalga radyasyonu uygulanan %5'lik PLA/Katonik monomer filmlerinin TGA eğrileri




EK F. 2. Mikrodalga radyasyonu uygulanan %5'lik PLA/Katonik monomer filmlerinin DSC eğrileri

## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Babacan Y.,** Aytac A., Improvement Of The Thermal and Mechanical Properties Of Poly(lactic Acid) With Cationic Monomer, *1st International Sympozium on Light Alloys and Compozite Materials (ISLAC'18),* Karabük, Turkey, 22-24 March 2018.

[2] **Babacan Y.,** Aytac A., The Effect Of Catıonıc Monomers On The Thermal and Mechanıcal Propertıes Of Poly(lactıc Acıd), *Internatıonal Eurasıan Conference On Bıologıcal And Chemıcal Scıences (EURASIANBIOCHEM 2018),* Ankara, Turkey, 26-27 April 2018.

[3] **Babacan Y.,** Sevgen G., Aytac A., The Effect Of Microwave On The Thermal and Mechanical Properties of Poly(Lactic acid)/Cationic Monomer Films, *3. International Congress on Engineering Artichecture and Design*, Kocaeli, Turkey, 04-05 May 2018.

## ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Gebze'de doğdu. 2006 yılında Neşet Yalçın Lisesinden mezun olduktan sonra 2007 yılında İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde üniversite eğitimine başladı. Lisans eğitimini 2012 yılında bitirdi ve 2015 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladığı yüksek lisans eğitimine halen devam etmektedir.