

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NANOFİBRİLE EDİLMİŞ SELÜLOZ - POLİ(LAKTİK ASİT)
NANOKOMPOZİTLERİ**

ÖZGE YOĞURTÇU

KOCAELİ 2018

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

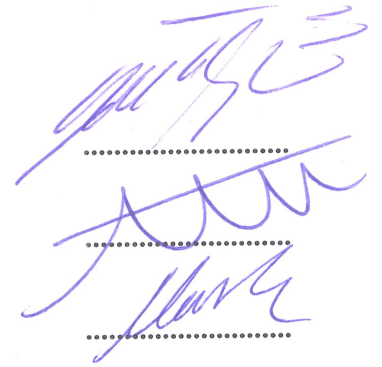
POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NANOFİBRİLE EDİLMİŞ SELÜLOZ - POLİ(LAKTİK ASİT)
NANOKOMPOZİTLERİ

ÖZGE YOĞURTÇU

Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ
Danışman, / Kocaeli Üniversitesi
Yrd.Doç.Dr. Mehmet KODAL
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi
Doç.Dr. Hande ÇELEBİ
Jüri Üyesi, Anadolu Üniversitesi


.....
.....
.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 03.01.2018

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

“Nanofibrile Edilmiş Selüloz-Poli(laktik asit) nanokompozitleri” isimli bu çalışma Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Çevre dostu bir malzeme olması, petrol bazlı ürünlere bağımlılığın azaltılmak istenmesi ve çevre kirlenmesine bağlı olarak iklimsel değişikliğin etkileri gibi sebeplerden biyonanokompozitlerin önemi gittikçe artmaktadır. Bu tez çalışmasında, yeni nesil takviye edici malzeme olan nanofibrile edilmiş selüloz ve poli(laktik asit) nanokompozitlerinin üretimi yapıp; mekanik, termal, morfolojik ve reolojik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmanın biyonanokompozitler ile ilgili araştırmalarda kaynak olabileceği düşünülmektedir.

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam Sayın Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamı EUREKA projesi kapsamında (No: 9160016) destekleyen Ak-Kim Kimya San. Tic. A. Ş.’den Sayın Dr. Semih DURMUŞ, Sinem DİK, Emre AKAR ve Serhat KESKİN’e teşekkürü borç bilirim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca yardımlarını, bilgilerini ve tecrübelerini esirgemeyen hocam Yrd.Doç.Dr. Mehmet KODAL’a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarımla Tuğçe EROL, Gizem TURGUT, Ezgi BIÇER ve bu süre zarfında Kimya Mühendisliği Bölümü Polimer Laboratuvarı’nı beraber paylaştığım tüm arkadaşlarıma yardımları ve destekleri için teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, her zorlukta sabırla beni dinleyip motive eden annem Münevver YOĞURTÇU, babam Mustafa YOĞURTÇU, kardeşim Yusuf Enes YOĞURTÇU ve anneannem Münevver ÖNDER’e sonsuz teşekkürler ederim.

OCAK – 2018

Özge YOĞURTÇU

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. TEORİK BİLGİLER | 3 |
| 1.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler Hakkında Teknik Bilgi | 3 |
| 1.1.1. Poli(laktik asit) | 3 |
| 1.1.2. Selüloz | 6 |
| 1.1.3. Nanofibrile edilmiş selüloz | 6 |
| 1.1.3.1. Nanofibrile edilmiş selülozun üretimi | 8 |
| 1.1.3.2. Nanofibrile edilmiş selülozun (NFC) yüzey modifikasyonunda kullanılan yaklaşımlar | 11 |
| 1.1.3.3. Nanofibrile edilmiş selülozun kullanım alanları..... | 13 |
| 1.2. Tez Çalışmasında Kullanılan Polimer İşleme Teknikleri..... | 15 |
| 1.2.1. Ekstrüzyon..... | 15 |
| 1.2.2. Enjeksiyonlu kalıplama | 17 |
| 1.3. Tez Çalışmasında Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri..... | 18 |
| 1.3.1. Çekme testi | 18 |
| 1.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)..... | 20 |
| 1.3.3. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) | 22 |
| 1.3.4. Reoloji | 23 |
| 1.3.5. Polarize optik mikroskop (POM) | 25 |
| 2. LİTERATÜR TARAMASI..... | 26 |
| 3. MALZEME VE YÖNTEM..... | 32 |
| 3.1. Malzemeler | 32 |
| 3.2. Yöntem | 33 |
| 3.2.1. Polimer harmanlama | 35 |
| 3.2.2. Enjeksiyonlu kalıplama | 36 |
| 3.2.3. Deneysel tasarım | 36 |
| 3.2.4. Karakterizasyon..... | 38 |
| 3.2.4.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi..... | 38 |
| 3.2.4.2. Çekme testi | 39 |
| 3.2.4.3. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi | 39 |
| 3.2.4.4. Reolojik Analizler | 40 |
| 3.2.4.5. Polarize optik mikroskop (POM)..... | 41 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA | 42 |
| 4.1. Deneysel Parametrelerin Belirlenmesi | 42 |
| 4.1.1. NFC ve PEG için çözücü belirlenmesi..... | 42 |
| 4.1.2. Proses kolaylaştırıcıların mekanik özelliklere etkisi | 44 |

| | |
|---|----|
| 4.1.3. Harmanlama süresinin mekanik özelliklere etkisi | 45 |
| 4.2. PLA/PEG/NFC Nanokompozitlerinde NFC'yi Modifiye Etmekte Kullanılan Silan Çeşidinin, NFC ve PEG Yüzdesinin Özellikler Üzerine Etkisi..... | 46 |
| 4.2.1. Mekanik özelliklere etkisi | 47 |
| 4.2.2. Termal özelliklere etkisi..... | 53 |
| 4.2.3. Morfolojik özellikler | 59 |
| 4.2.4. Reolojik özellikler | 62 |
| 4.2.5. Kristallenme özellikleri | 64 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER | 66 |
| KAYNAKLAR | 69 |
| EKLER..... | 76 |
| KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER | 83 |
| ÖZGEÇMİŞ | 84 |



ŞEKİLLER DİZİNİ

| | | |
|-------------|---|----|
| Şekil 1.1. | PLA'nın tekrarlanan biriminin kimyasal yapısı | 3 |
| Şekil 1.2. | PLA'nın laktik asitten sentezlenme yöntemleri a) polikondensasyon reaksiyonu b) halka-açılması polimerizasyonu | 3 |
| Şekil 1.3. | Selülozun kimyasal yapısı | 6 |
| Şekil 1.4. | Doğal kaynaktan nanofibrile kadar üretim sürecinin resimlendirilmesi | 7 |
| Şekil 1.5. | Homojenizatörün şematik gösterimi | 8 |
| Şekil 1.6. | Mikrofludizasyon | 9 |
| Şekil 1.7. | Taşlama (Micro- Grinding) içinde bir NFC süspansiyonu elde etmek için elyaf bulamacının fibrilasyonu | 10 |
| Şekil 1.8. | NFC ile silanın reaksiyon mekanizması a) Hidroliz reaksiyonu, b) kondansasyon reaksiyonu, c) NFC ile silan arasındaki hidrojen bağının oluşması ve oligomerizasyonu | 12 |
| Şekil 1.9. | Asetilasyon mekanizmasının şematik gösterimi | 13 |
| Şekil 1.10. | Nano selülozunun mevcut uygulama alanlarının bazıları | 14 |
| Şekil 1.11. | Tek vidalı ekstrüder ve kısımları | 16 |
| Şekil 1.12. | Ekstrüder vida çeşitleri; (a) Birbirlerine zıt yönde dönen (counterrotating intermeshing) vidalar, (b) Birbirleri ile aynı yönde dönen (corotating intermeshing) vidalar, (c) Birbirleriyle zıt yönde (counterrotating nonintermeshing) vidalar | 16 |
| Şekil 1.13. | Vidaların dönme yönünün eriyik üzerine uygulanan basınca ve eriyiğin vida üzerinde ilerleme yönüne etkisi | 16 |
| Şekil 1.14. | Enjeksiyon ünitesinin şematik gösterimi | 17 |
| Şekil 1.15. | Tipik bir çekme cihazının bölümleri | 18 |
| Şekil 1.16. | ASTM standardında tipik çekme testi çubuğu | 19 |
| Şekil 1.17. | Çekme testi sonrası elde edilen gerilme-gerinim eğrisi | 19 |
| Şekil 1.18. | Gevrek, sünek ve elastomerik polimerik malzemeleri temsil eden gerilim-gerinim grafiği | 20 |
| Şekil 1.19. | Diferansiyel taramalı kalorimetrenin şematik gösterimi | 21 |
| Şekil 1.20. | Tipik bir polimerin DSC termogramı | 22 |
| Şekil 1.21. | SEM cihazının bölümleri | 23 |
| Şekil 1.22. | İdeal elastik ve ideal viskoz bir malzeme için salınımlı gerilim deformasyonuna karşı gerilme cevabının şematik gösterimleri | 24 |
| Şekil 1.23. | Rotasyonel-paralel plakalı reometrenin şematik gösterimi | 24 |
| Şekil 1.24. | Tipik polarize mikroskop kısımları | 25 |
| Şekil 3.1. | Nanofibrile edilmiş selülozun yüzey modifikasyonunun nedeni, çözümü ve genel prosedürünün şematik gösterimi | 34 |
| Şekil 3.2. | Çalışma planının şematik gösterimi | 35 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Şekil 3.3. | DSM Xplore 15 ml Micro-compounder..... | 35 |
| Şekil 3.4. | DSM Xplore 12 ml Injection Molding cihazı | 36 |
| Şekil 3.5. | Mettler Toledo marka DSC 1 Star System model DSC cihazı | 38 |
| Şekil 3.6. | Instron 3345 marka çekme cihazı..... | 39 |
| Şekil 3.7. | Taramalı elektron mikroskobu (SEM) (QUANTA 400F Field Emission SEM) | 40 |
| Şekil 3.8. | MCR 102, Anton Paar Reometre | 40 |
| Şekil 3.9. | Polarize Optik mikroskop (Nikon LV100 POL)..... | 41 |
| Şekil 4.1. | NFC/Etilalkol | 43 |
| Şekil 4.2. | NFC/Kloroform..... | 43 |
| Şekil 4.3. | NFC jeli/PEG/Etil alkol | 44 |
| Şekil 4.4. | Referanslar ve %10 PEG içeren PLA/PEG/NFC nanokompozitlerinin gerilme gerinim eğrileri; a) Vin b) Ami ve c) Chl nanokompozitleri..... | 48 |
| Şekil 4.5. | Referanslar ve %20 PEG içeren PLA/PEG/NFC nanokompozitlerinin gerilme gerinim eğrileri; a) Unmod, b) Chl, c)Ami ve d)Vin nanokompozitleri | 49 |
| Şekil 4.6. | Referanslar ve %1NFC/%20PEG/PLA nanokompozitlerinin DSC termogramları a) ilk ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma | 58 |
| Şekil 4.7. | Saf PLA ve Kontrol (%20 PEG) kompozitlerinin 500x ve 3000x büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri..... | 60 |
| Şekil 4.8. | Modifiye edilmemiş PLA/PEG/NFC nanokompoziti ve farklı silanlar ile modifiye edilmiş PLA/PEG/NFC nanokompozitlerinin 500x ve 3000x büyütme oranındaki SEM görüntüleri..... | 61 |
| Şekil 4.9. | 190 °C'de ölçümleri yapılan numunelerin kompleks viskozite/açısal frekans grafikleri a) Saf PLA, Kontrol (%20 PEG) ve Unmod b) Chl, Vin ve Ami | 63 |
| Şekil 4.10. | %1 NFC ve %20 PEG içeren kompozitler ve kontrol numunesine ait POM resimleri: | 65 |
| Şekil A.1. | Referans ve %2NFC/%20PEG/PLA nanokompozitlerinin DSC termogramları a) ilk ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma | 77 |
| Şekil A.2. | Referans ve %1NFC/%10PEG/PLA nanokompozitlerinin DSC termogramları a) ilk ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma | 78 |
| Şekil A.3. | Referans ve %2NFC/%10PEG/PLA nanokompozitlerinin DSC termogramları a) ilk ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma | 80 |
| Şekil A.4. | İzotermal olmayan eriyik kristallenmede kontrol numunesi ve nanokompozitlerin optik mikrografları | 82 |

TABLULAR DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Tablo 1.1. PLA'nın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri | 5 |
| Tablo 1.2. NFC'nin üretim yöntemlerinin özeti | 11 |
| Tablo 3.1. Malzemeler ve bazı özellikleri | 32 |
| Tablo 3.2. Hazırlanan masterbatchler ve özellikleri..... | 36 |
| Tablo 3.3. Malzemelerin kodlandırılması..... | 37 |
| Tablo 4.1. NFC'nin viskozitesini düşürmek için kullanılan çözücüler ve etkileri..... | 43 |
| Tablo 4.2. PEG'in çözünmesini gözlemlemek için yapılan deneyler ve sonuçları | 44 |
| Tablo 4.3. %1NFC/%20PEG/PLA nanokompoziti için proses kolaylaştırıcıların mekanik özelliklere etkisi | 45 |
| Tablo 4.4. %1NFC/%20PEG/PLA nanokompoziti için harmanlama sürelerinin mekanik özelliklere etkisi | 46 |
| Tablo 4.5. Referanslar ve %10 PEG içeren nanokompozitlerin mekanik özellikleri..... | 51 |
| Tablo 4.6. Referanslar ve %20 PEG içeren nanokompozitlerin mekanik özellikleri..... | 52 |
| Tablo 4.7. Saf PLA ve NFC/%10PEG/PLA nanokompozitlerin termal özellikleri..... | 54 |
| Tablo 4.8. Saf PLA ve NFC/%20PEG/PLA nanokompozitlerin termal özellikleri..... | 56 |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|--------------|--|
| T_m | : Erime Sıcaklığı, (°C) |
| T_g | : Camlı Geçiş Sıcaklığı, (°C) |
| T_{cc} | : Soğuk Kristallenme Sıcaklığı, (°C) |
| T_{mc} | : Eriyikten Kristallenme Sıcaklığı, (°C) |
| X_c | : Kristalizasyon Derecesi, (%) |
| ΔH_m | : Erime Entalpisi, (J/g) |
| ΔH_c | : Kristallenme Entalpisi, (J/g) |

Kısaltmalar

| | |
|------|--|
| AFM | : Atomik Kuvvet Mikroskobu |
| ASTM | : American Society for Testing Materials (Amerika Test Materyalleri Topluluğu) |
| DMAc | : N,N-Dimetilasetamid |
| DMF | : N,N-Dimetilformamid |
| DSC | : Diferansiyel Taramalı Kalorimetri |
| FTIR | : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi |
| GTA | : Griserol Triasetad |
| MFC | : Mikrofibrile Edilmiş Selüloz |
| MEMO | : Metakriloksipropiltrimetoksi Silan |
| NFC | : Nanofibrile Edilmiş Selüloz |
| PDI | : 1,4-Fenilen Diizosiyanat |
| PEG | : Poli(Etilen Glikol) |
| PLA | : Poli(Laktik Asit) |
| POM | : Polarize Optik Mikroskop |
| SEM | : Taramalı Elektron Mikroskobu |
| TGA | : Termogravimetrik Analiz Cihazı |

NANOFİBRİLE EDİLMİŞ SELÜLOZ - POLİ(LAKTİK ASİT) NANOKOMPOZİTLERİ

ÖZET

Son yıllarda, çevre kirliliğinin, küresel ısınmanın ve petrol bazlı ürün fiyatlarının artması gibi sebeplerden biyokompozitler araştırma ve uygulamalarda dikkat çekmektedir. Poli(laktik asit) yenilenebilir malzemelerden üretilen, iyi mekanik özelliklere sahip alifatik bir polyesterdir. Ancak uygulama alanına ve üretim yöntemlerine göre bazı dezavantajları vardır. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için proses kolaylaştırıcılar ve bazı takviye edici elemanlar kullanılmaktadır. Nanofibrile edilmiş selüloz (NFC); esnek, birbirine dolanmış ve uzunluğu 10 ile 100 nm arasında değişen selüloz nanoliflerinden oluşan yeni nesil bir nano-takviye malzemesidir. Selülozun hidrofilik yapısı nedeniyle, nanofibrile edilmiş selülozun apolar yapıdaki çoğu polimerde homojen dağılımı mümkün değildir. Bu yüzden, NFC'nin modifikasyonu gereklidir. Bu çalışmada, farklı silan bağlayıcılar ile modifiye edilmiş NFC'nin plastikleştirilmiş poli(laktik asit) (PLA) matris içindeki dağılımı mikroskopik olarak incelenmiş, elde edilen nanokompozitlerin özellikleri çekme testi, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve reometre ile karakterize edilmiştir. Numuneler eriyik harmanlama tekniğiyle hazırlanmıştır. PLA'yı plastikleştirmek amacıyla poli(etilen glikol) kullanılmıştır. Deneysel parametre olarak silan türleri, amino silan, vinil silan ve kloro silan, NFC konsantrasyonu ve plastikleştirici konsantrasyonu ele alınmıştır. NFC dağılımı ile mekanik ve termal özellikler arasındaki korelasyon incelenmiştir. Çekme testi sonucunda üç farklı silan ile modifiye edilmiş PLA/PEG/NFC nanokompozitlerinin özelliklerinin iyileştiği görülmüştür. Özellikle vinil silan ile modifiye edilmiş NFC nanokompozitlerinin mekanik özellikleri daha yüksektir. SEM görüntüleriyle homojen dağılımın gerçekleştiği anlaşılmıştır. DSC analizleri nanokompozitlerin kristallenme yüzdelilerinin saf PLA'ya göre arttığını göstermektedir. Reoloji bulguları ile NFC dağılımı arasında korelasyon elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanofibrile Edilmiş Selüloz, Nanokompozit, Poli(laktik asit), Silanlama.

NANOCOMPOSITES OF NANOFIBRILLATED CELLULOSE - POLY(LACTID ACID)

ABSTRACT

In the recent years, biocomposites have attracted great attention due to increasing environmental pollution, global warming and rising prices of petroleum-based products. Poly(lactic acid) (PLA) is an aliphatic polyester with good mechanical properties that is produced from renewable materials. However, there are some disadvantages such as low toughness, low rate of crystallization, low hydrolytic stability. Process enhancers and some reinforcing agents are used to eliminate these disadvantages. Nano-fibrillated cellulose (NFC) is a flexible, intertwined cellulose nanofibers with fibril-lengths ranging from 10 to 100 nm. Due to the hydrophilic nature of the polysaccharides, the direct compounding of NFC in PLA is not possible since the distribution of NFC will be non-homogenous. Therefore, NFC modification is a necessity.

In this study, the silane modified NFC reinforced plasticized PLA was prepared. Poly(ethylene glycol) (PEG) was used to plasticized PLA. The morphological, thermal, mechanical and rheological properties of composites were investigated. All the samples were prepared with a laboratory scale of twin-screw extruder. Type of silane coupling agent (amino-silane, vinyl-silane and chloro-silane), concentration of NFC and concentration of plasticizer were considered as experimental parameters. The mechanical, thermal, rheological and morphological properties have been investigated. The tensile properties of PLA/PEG/NFC nanocomposites were improved in the presence of silane coupling agents. The homogeneous distribution was monitored by SEM images. DSC results showed that crystallization percentages of nanocomposites were higher than that of pure PLA. The correlation between the rheology and the NFC distribution was obtained.

Keywords: Nanofibrillated Cellulose, Nanocomposite, Poly(lactic acid), Silanation.

GİRİŞ

Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerlerden ve bitkilerden elde edilen selülozik liflerden oluşan biyokompozitler, doğal çevrenin korunması, iklim değişikliğinin etkileri ve petrol kaynaklarının tasarrufu açısından çok dikkat çekmektedir [1,2]. Poli(laktik asit) (PLA), mısır, şeker kamışı gibi bol miktarda bulunan yenilenebilir malzemelerden üretildiği için en umut verici polimerlerden biridir [3]. Nano-selüloz, mükemmel mukavemet özelliklerine sahip doğal bir polimerdir. Selüloz biyolojik olarak parçalanabilir hem de yenilenebilir olduğundan, nano-selülozu PLA gibi bir biyopolimer matrisle birleştirmek, çevre dostu bir nonokompozit malzeme üretmek bakımından önemlidir [4]. Ancak PLA, neme duyarlılık, hızlı fiziksel yaşlanma, zayıf darbe direnci, ısıl direnç ve nispeten yüksek fiyat gibi dezavantajlara sahiptir [5,6]. Ayrıca PLA kırılğan, sert ve düşük eriyik mukavemetine sahip bir polimerdir. Bu nedenle PLA'daki esnekliği ve tokluğu artırmak için plastikleştiriciler veya katkı maddeleri kullanılmaktadır [7,8].

Poli(etilen glikol) (PEG), biyouyumlu, toksik olmayan bir polimerdir ve iyi hidrofilik özelliktedir [9]. PLA ile de uyumlu olan PEG, PLA sistemlerinde yaygın şekilde plastikleştirici olarak kullanılmaktadır [10].

Selüloz dünyadaki en bol bulunan, doğal, yenilenebilir ve biyobozunur bir polimerdir [11]. Nano-fibrile edilmiş selüloz (NFC), mekanik parçalanma ile üretilen bir selülozik nano-malzemedir [12]. NFC, uzunluğu 10 ila 100 nm arasında oluşan fibrillerden ve kristal veya amorf kısımlardan oluşur [13-15]. NFC takviye edici olarak kullanıldığı polimere iyi optik, mekanik ve bariyer özellikleri sağlayabilir [16]. Fakat yüksek sayıda hidroksil grubu içermesine bağlı olarak çok hidrofilik bir yapıda olması da bir dezavantajdır. Bu sebeple NFC'nin, hidrofobik polimer matrislerinde homojen dağılımı zordur. Polar olmayan bir polimer matris içinde NFC'nin homojen dağılımını engelleyen şey selüloz fibrilleri arasında oluşan çok sayıda hidrojen bağlarıdır. Bu nedenle, NFC polimer matris içinde aglomere olma eğilimindedir [17].

NFC'nin kimyasal yüzey modifikasyonu bu durumu ortadan kaldırmak için en iyi çözümdür [12,14]. Bu noktada, silanlama, asetilasyon ve izosiyanat ile tepkime gibi çeşitli yöntemlerin uygulandığı görülmektedir. Bu çalışmada silanlama yöntemi tercih edilmiştir. Silan bazlı kimyasallar, selülozik liflerin yüzeylerine çok çeşitli işlevsel gruplar eklemek için kullanılabilir [18]. Bu silanlama işleminde, silan su ile hidroliz olarak sudaki hidroksil grupları silana bağlanır ve silanlar birbiriyle oligamerler oluşturur. Daha sonra oluşan silan oligamerleri NFC'nin yüzeyine tutunur. Böylelikle hidrofilik NFC hidrofobik hale gelmiş ve hidrofobik polimerlerle uyumlaştırılmıştır.

Literatürde, selüloz nano-fibril/PLA karışımlarını konu alan çok az sayıda çalışma bulunabilmektedir. Yapılan çalışmalarda, selüloz nano-fibril/PLA kompozitlerinin hazırlanmasında genellikle çözeltiden dökme metodu tercih edilmiştir. Hem PEG ile plastikleştirilen hem de silanlama ile modifiye edilip eriyik harmanlamayla üretilen PLA/PEG/NFC nanokompozitleriyle ilgili çalışma yapılmamıştır. Bu tez çalışması kapsamında, literatürdeki çalışmalardan farklı olarak ilk defa üç farklı türde silanla modifiye edilmiş NFC'li PEG/PLA nanokompozitleri eriyik harmanlama yöntemiyle üretilmiştir. Seçilen nanokompozitlerin mekanik, termal, reolojik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Deneysel parametre olarak silan türü, PEG yüzdesi (%10 ve %20) ve NFC yüzdesi (%1 ve %2) seçilmiştir. Yapılan bu çalışmalar sonucunda PEG etkisiyle düşen mekanik özelliklerin silan ile modifiye edilmiş NFC'li nanokompozitlerde iyileştiği görülmüştür. Mekanik ve morfolojik testlerle homojen dağılımın sağlandığı anlaşılmıştır.

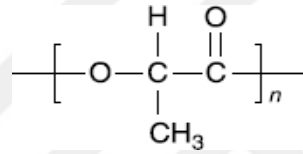
Bu yüksek lisans tezinde, Bölüm 1'de matris olarak kullanılan PLA ve takviye edici olarak kullanılan NFC'den bahsedilmiştir. Daha sonra ise çalışma kapsamında kullanılan işleme ve karakterizasyon teknikleriyle ilgili teorik bilgiler verilmiştir. Bölüm 2'de bulunan literatür taramasında silan bağlayıcı ile modifiye edilmiş NFC, selüloz nano-fibril/PLA nanokompozitleri ve bu nanokompozitlerin uyumlaştırılması için yapılan çalışmalar incelenmiştir. Bölüm 3'de kullanılan malzemeler ile deneysel tasarım hakkında bilgi verilmiş bununla birlikte üretimde ve karakterizasyon sırasında kullanılacak deneysel yöntemlerden bahsedilmiştir. Bölüm 4'te deneysel bulgular verilerek tartışılmıştır. Son olarak Bölüm 5'de ise sonuçlar ve öneriler sunulmuştur.

1. TEORİK BİLGİLER

1.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler Hakkında Teknik Bilgi

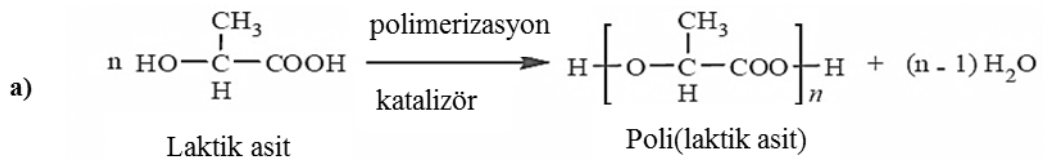
1.1.1. Poli(laktik asit)

Poli(laktik asit) (PLA), yenilenebilir kaynaklardan üretilen (çoğunlukla nişasta ve şeker) doğrusal bir alifatik termoplastik polyester olup, hem araştırma hem de uygulamalarda çok dikkat çeken bir polimerdir [6, 19]. Düşük toksisitesi, çevresel olarak belirgin özellikleriyle birlikte PLA'yı gıda ambalajlama ve diğer tüketici ürünleri için ideal bir materyal haline getirmiştir [19].

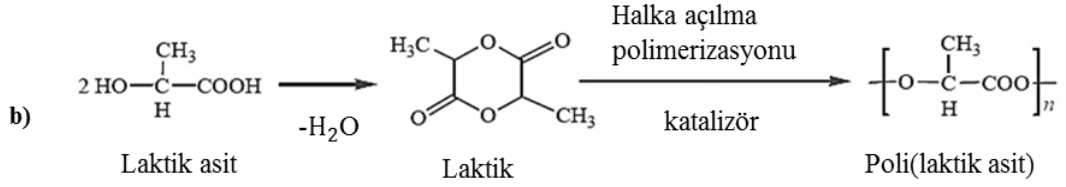


Şekil 1.1. PLA'nın tekrarlanan biriminin kimyasal yapısı [20]

PLA'nın tekrarlanan biriminin kimyasal yapısı Şekil 1.1'de gösterilmiştir. PLA, laktik asitten iki yolla sentezlenebilir: direkt polikondensasyon reaksiyonu veya bir laktite dönüştürülüp halka açması polimerizasyonu ile (Şekil 1.2). Bu polimerizasyon tekniklerinden halka açılması, daha yüksek molekül ağırlığına sahip bir ürün sağlama avantajına sahiptir. PLA'nın stereokimyası, laktik asit monomerlerinin kiral yapısı nedeniyle karmaşıktır. Laktat birimlerinin stereoizomerik L/D oranı, PLA'nın özelliklerini etkiler. D- ve L-laktik asit karışımından elde edilen rasemik bir polimer olan poli(D, L-laktik asit) veya poli(mezolaktik asit) zayıf mekanik özelliklere sahip amorf bir polimerdir [20].



Şekil 1.2. PLA'nın laktik asitten sentezlenme yöntemleri a) polikondensasyon reaksiyonu b) halka-açılması polimerizasyonu [21]



Şekil 1.2.(Devam) PLA'nın laktik asitten sentezlenme yöntemleri a) polikondensasyon reaksiyonu b) halka-açılması polimerizasyonu[21]

PLA'nın özellikleri, diğer polimerlerde olduğu gibi moleküler özelliklerine ve düzenlenmiş yapıların (kristaller gibi) varlığına bağlıdır. Poli(laktik asit) fiziksel özellikleri, laktik asit stereo-kopolimerlerinin enantiomerik saflığı ile ilişkindir [10]. PLA yüksek mukavemetli, yüksek modüllü ve yüksek optik şeffaflığa sahiptir. Ayrıca, PLA'nın düşük erime mukavemetine sahip olduğu iyi bilinir, bu özellikle de üfleme kalıplama veya film ekstrüzyonu işleme yöntemleri olarak kullanılacaksa bir dezavantajdır. Bu problemlerin üstesinden gelmek için plastikleştiriciler, polimerler, katmanlı silikatlar ve diğer inorganik partiküllerin kullanıldığı bir dizi çalışma yapılmıştır [22]. Plastikleştiriciler, esnekliği artırmak, inorganik katkı maddeleri için kabul seviyesini arttırmak, darbeye karşı direnci geliştirmek ve işlenmesine yardımcı olmak için termoplastiklere ilave edilir. Piyasada çok çeşitli plastikleştiriciler vardır. Bir plastikleştiricinin seçimi için tipik gereklilikler arasında, ana polimer ile uyumluluk, su ve çözücülerle düşük ekstrakte edilebilirlik, ısı ve ışık maruziyeti sırasında stabilite, iyi düşük sıcaklık özellikleri, işleme kolaylığı ve düşük koku, lezzet, zehirlilik ve maliyet yer alır [23]. PLA için potansiyel plastikleştiriciler poli(etilen glikol), sitrat esterleri, glikoz monoesterleri, gliserol, oligomerik laktik asitdir. Bu katkılar PLA'nın esnekliğini ve işlenebilirliğini artırır [24]. PEG, mükemmel biyouyumlu, çevreci bir polieterdir [9]. Poli(etilen glikol), PLA ve selüloz arasındaki ara yüzey etkileşimlerini artırabilir; PEG'in C-O-C ve O-H, matris ile takviye edici materyal arasında H-bağ veya dipolar etkileşimleri oluşturabilir [25].

Bu çalışma kapsamında plastikleştirici olarak PLA ile uyumlu olan PEG kullanılmıştır.

Tablo 1.1. PLA'nın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri [23]

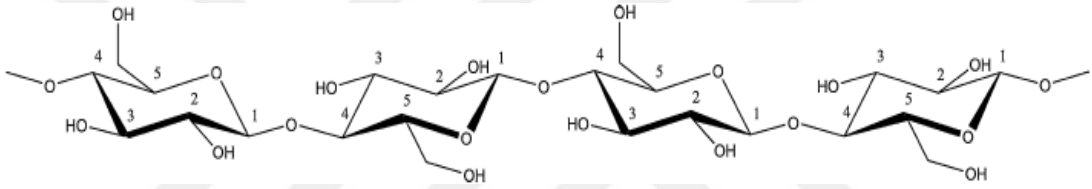
| Özellikler | PDLA | PLLA | PDLLA |
|--|---|----------------|----------|
| Çözünürlük | Hepsi benzen, kloroform, asetonitril, tetrahidrofur (THF), dioksan vb. içinde çözünür. Ancak etanol, metanol ve alifatik hidrokarbonlarda çözünmez. | | |
| Kristal yapı | Kristalin | Yarı kristalin | Amorf |
| Erime sıcaklığı (T_m)/ °C | ~180 | ~180 | Değişken |
| Camsı geçiş sıcaklığı (T_g)/ °C | 50-60 | 55-60 | Değişken |
| Bozunma sıcaklığı / °C | ~200 | ~200 | 185-200 |
| 37°C'de normal yarı ömürü | 4-6 ay | 4-6 ay | 2-3 ay |

PLA homopolimerleri yaklaşık 60 °C camsı geçiş ve 180 °C erime sıcaklıklarına sahip olan polimerlerdir (Tablo 1.1'de PLA'nın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.). Bozunmayı önlemek için PLA yüksek sıcaklıklara ve neme maruz bırakılmamalıdır [21]. PLA bozunması zamana, sıcaklığa, düşük molekül ağırlıklı yabancı maddelere ve katalizör konsantrasyonuna bağlıdır. Katalizörler ve oligomerler, bozunma sıcaklığını düşürür ve PLA'nın bozunma hızını artırır [26].

PLA ve kopolimerlerinin çoğu için kloroform en iyi çözücüdür. Diğer çözücüler ise klorlu veya florlu organik bileşikler olan dioksan, dioksolan ve furan gibi kimyasallardır. Su, alkoller (metanol, etanol gibi) ve alkanlarda (hekzan, heptan gibi) ise çözünmezler. PLA polimerleri için CO₂ geçirgenlik katsayıları, 25 °C'de ve 0% bağıl nemde rapor edilen kristalin polistirenlerden daha düşüktür ve PET için olanlardan daha yüksektir. Difüzyon, bir polimerin amorf bölgeleri boyunca gerçekleştiğinden, kristalleşme derecesindeki bir artış geçirgenlikte bir azalmaya neden olur. Sıcaklık arttıkça O₂ geçirgenlik katsayısında belirgin bir artış görülmekle birlikte, T_g'ye yakın sıcaklıklarda su aktivitesi ile azalması ve T_g'nin çok altında sıcaklıklarda stabilize edilebilmesi açıkça görülebilmektedir [10].

1.1.2. Selüloz

Selüloz, dünyada en bol bulunan, doğal, yenilenebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir (biyobozunur) bir polimerdir [11]. Selüloz, odunsu bitkilerin ana yapı malzemesine rağmen, bitki lifleri (pamuk, kenevir, keten, vb.), deniz hayvanları veya algler, mantar, omurgasız hayvanlar ve bakteriler gibi diğer önemli kaynaklardan da üretimi vardır. Bitki kaynaklarına bakmaksızın, selüloz, yaprağında (örneğin sisal), meyvesinde (örneğin Pamuk), bitkilerin sapında veya katı yapısında (ör. Odun, keten) mevcut olabilir. Kaynağından bağımsız olarak, selüloz, kokusu olmayan beyaz lif benzeri bir yapıdadır [27]. Her yıl 100 milyar metrik ton selüloz üretilmektedir [28]. Selüloz, D-glikoz birimlerinden oluşan doğrusal bir polimerdir (Şekil 1.3) [4].



Şekil 1.3. Selülozun kimyasal yapısı [29]

Selüloz, bitki hücre duvarlarında, hidrojen bağı ile ilişkili bir fibril sistemi olarak bulunur. Bir lif uzunluğuna bir sebze hücresidir. Çeşitli bitkilerin lifleri farklı şekil ve boyutlara sahiptir [30]. Selüloz fibrillerinde, sıralı ve düzensiz bölgeler, yani kristal ve amorf fazlar dönüşümlü olarak bulunur. Çeşitli hayvan veya bitkisel kaynakların hücre duvarlarını kimyasal, enzimatik, mekanik işlemler veya bunların kombinasyonu ile muamele ederek, daha küçük veya daha geniş NFC üretimi yapmak mümkündür [16].

Selülozun mükemmel mekanik özellikleri, dikkat çekici takviye kabiliyeti, düşük yoğunluğu, termal kararlılığı ve çevresel faydaları; bilim adamlarının çevre dostu kompozit materyalleri geliştirmek için selülozik lifleri kullanmasına sebep olmuştur [31].

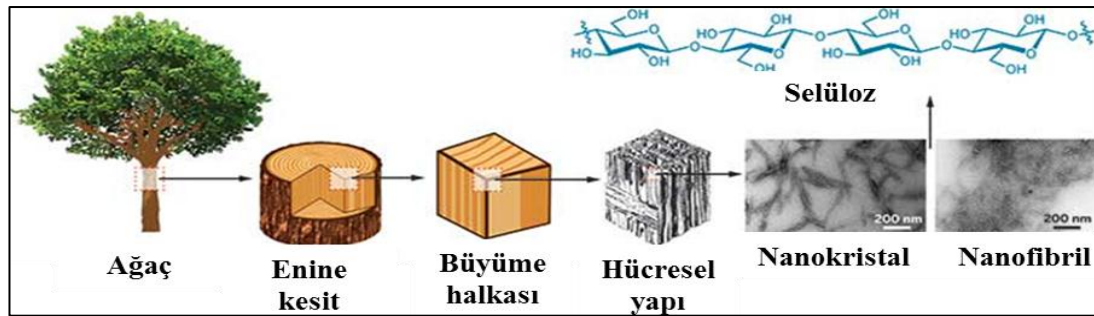
1.1.3. Nanofibrile edilmiş selüloz

Nano-fibrile edilmiş selüloz terimi ilk olarak 1970'lerin sonlarında Turbak, Snyder ve Sandberg tarafından kullanılmıştır [29].

NFC başlangıçta sulu süspansiyon biçiminde üretilmektedir. Selülozun yüksek oranda hidrofilik özelliği nedeniyle çok miktarda su tutar. Bu yüzden NFC süspansiyonlarının, düşük selüloz konsantrasyonlarında bile jel özelliği gösterdiği bilinmektedir [32]. NFC, uzun ve esnek ve birbirine dolanmış, mekanik parçalanma yoluyla selüloz elyaftan elde edilen selülozik nano malzeme olarak tanımlanır (Şekil 1.4'de doğal kaynaktan nanofibrile kadar üretim süreci gösterilmiştir). Zincir uzunluğu 10 ile 100 nm arasında değişir ve bu zincir kristal veya amorf kısımlar içerebilir [13-15].

Reoloji, NFC süspansiyonlarının önemli özelliğidir, çünkü bu malzeme, farklı endüstriyel süreçlerdeki, örneğin karıştırma, pompalama veya kaplama gibi bir davranışı yansıtabilir. NFC süspansiyonları kayma incelmesi özelliklerine sahiptir, diğer bir deyişle kayma hızı artarken viskozitesi azalır. Kayma kuvveti giderildikçe viskozite düzelir. Bu nedenle, NFC süspansiyonlarının kayma gerilmesi ve viskozitesi, basamaklı bir makaslama oranı uygulanarak denge tutulur. pH düştüğünde NFC süspansiyonlarının viskozitesi artmaktadır. Bu, negatif yüklerin hidrojen iyonlarıyla nötrleştirilmesinden dolayı nanofibriller arasındaki elektrostatik iticiliğin azalması ve daha yüksek fibrilerarası etkileşime yol açmasının bir sonucudur [32].

Selüloz elyaflarına kıyasla, NFC, özellikle yüksek derecede homojenlik, daha yüksek çekme mukavemeti ve modülü, daha küçük lif çapı (daha yüksek en / boy oranı), yüksek reaktivite, yüksek kristallik seviyeleri ve geliştirilmiş şeffaflık gösterir. Polimer kompozitlerinde, NFC daha iyi optik, mekanik ve bariyer özellikleri sağlayabilir [16].



Şekil 1.4. Doğal kaynaktan nanofibrile kadar üretim sürecinin resimlendirilmesi [33]

Nanofibrile edilmiş selülozun iki ana dezavantajı vardır; bu durum içsel (intiristic) fiziksel özellikleriyle ilişkilendirilir. İlki yüksek hidroksil grubu sayısıdır, iki nanofibril arasında güçlü hidrojen etkileşimlerine ve böylelikle jel benzeri yapıda olmasına yol açar.

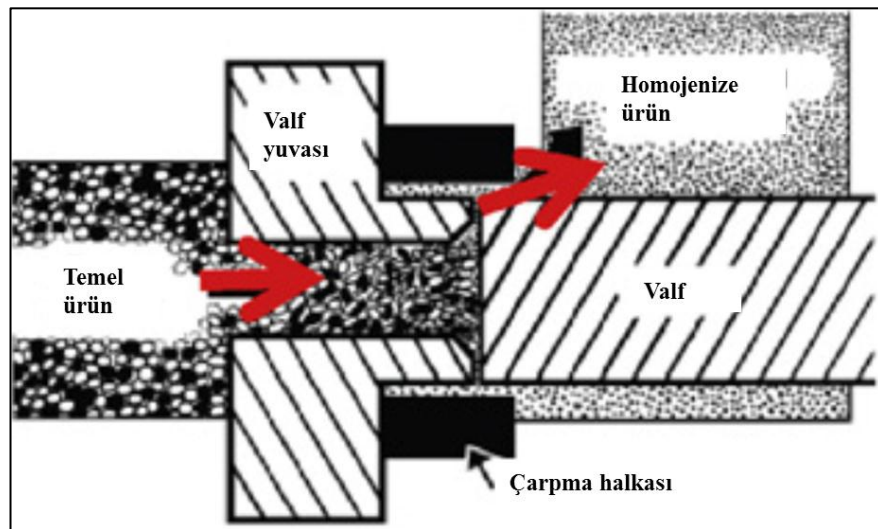
İkincisi ise yüksek hidrofilik bir malzeme olmasıdır, bu durum birçok uygulamada kullanımını sınırlar. Bunun için en uygun çözüm, hidroksil etkileşimlerinin sayısını azaltmak ve aynı zamanda birkaç matris ile uyumluluğu artırmak için kimyasal yüzey modifikasyonudur [14, 34]. Bu konu NFC modifikasyonu başlığı altında ayrıntılı incelenecektir.

1.1.3.1. Nanofibrile edilmiş selülozun üretimi

Nanofibrillenmiş selüloz, uzun ve esnek bir selülozik nano materyal olarak tanımlanır ve selüloz elyaftan mekanik parçalanma yoluyla elde edilir. 80'li yıllardaki nanofibrile edilmiş selülozun ilk üretiminden beri, NFC'nin üretim verimi ve kalitesini artırmak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu üretim yöntemlerinden üçü aşağıdaki gibidir [14];

a. Yüksek basınçlı homojenleştirme (High-pressure homogenization (HPH))

HPH tekniği, 1980'lerin başında sıvılarda 500-1000 MPa gibi yüksek basınç üretebilen aygıtların bulunmasına dayanan ince emülsiyon üretmek için piyasaya sürülmüştür [15]. Şekil 1.5'de homojenizatörün şematik gösterimi bulunmaktadır.



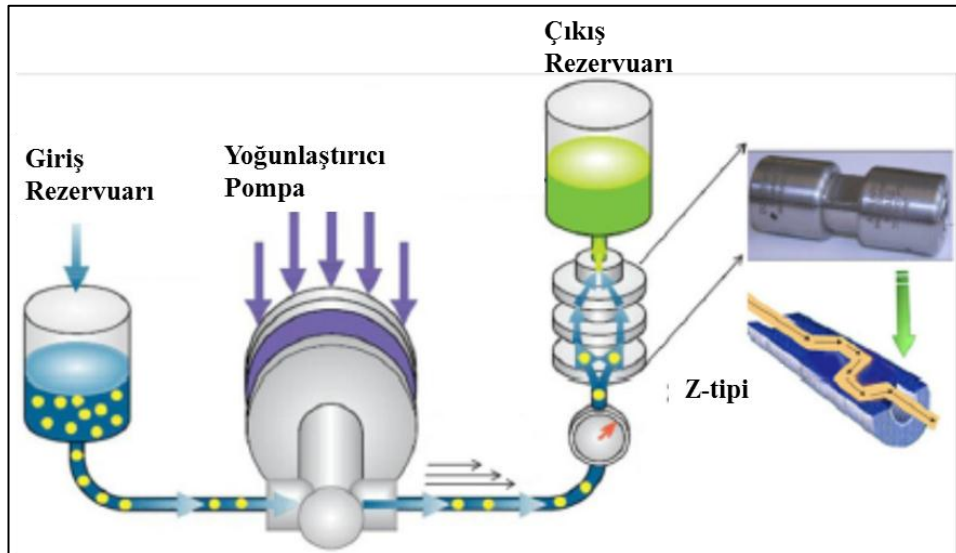
Şekil 1.5. Homojenizatörün şematik gösterimi [27]

Kuvvetli mekanik kesme, yüksek basınç ile birleşince, liflerin fibrilasyonunu başlatır. Yüksek basınçlı homojenleştirme işlemi, selüloz bulamacını yüksek basınçta bir tekneye çok küçük kanal yoluyla geçirmeyi içerir.

Yüksek hız ve basınç ile akışkan üzerindeki etki ve kesme kuvveti akışta makaslama oranları üretir ve liflerin boyutunu nanometreye düşürür [35]. Homojenizasyon aralığının genişliği; yaklaşık 5 ila 20 um arasında, süspansiyonun viskozitesine ve uygulanan basınca bağlı olarak değişir [15]. Verimliliği, basitliği ve organik çözücülere ihtiyaç duyulmaması nedeniyle selülozik liflerin rafine edilmesi için etkili bir yöntem olarak düşünülebilir [35].

b. Mikrofluidizasyon (Microfluidization)

Bu yöntemde süspansiyon, yüksek basınç altında (150-210 MPa) Y tipi veya Z tipi olmak üzere tanımlanmış sabit geometrili dar bir kanala zorlanır (Şekil 1.6). Sonuç olarak, ürün akışı hızlanır ivme kazanır, yoğun parçacık çarpmaları ve kavitasyon kuvvetleri ile ürün içerisinde 10^6 s^{-1} 'i aşan makaslama hızı yaratarak selüloz elyaflarının temel yapı taşlarına ayrılması sağlanır. Sürekli işlem hacminde çalışan homojenizatörün aksine, mikro akışkanlaştırıcı sürekli bir makaslama hızında çalışır, bu da tıkanma ihtimalini azaltır [15].

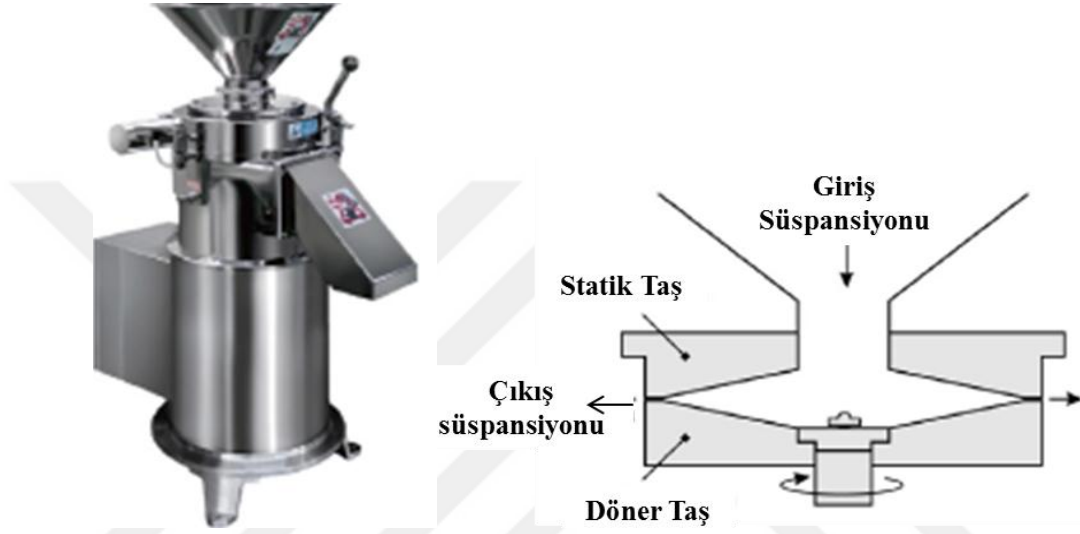


Şekil 1.6. Mikrofluidizasyon [14]

Mikrofluidizasyon, aynı zamanda selülozik hamurların defibrilasyonuna izin veren bir ekipmanır [14].

c. Öğütme (Micro-Grinding)

İlk olarak Masuko (Tokyo, Japonya) tarafından önerilen ve geliştirilen öğütme (micro-grinding) yöntemi, iki taşlama taşı tarafından karşılıklı döndürme ile üretilen kesme kuvvetleri sayesinde hücre çeperi yapısının parçalanmasını içerir (Şekil 1.7). Hamur, statik bir öğütme taşı ile yaklaşık 1500 dev/dak'da dönen bir taşlama taşı arasından geçirilir [14].



Şekil 1.7. Taşlama (Micro-Grinding) içinde bir NFC süspansiyonu elde etmek için elyaf bulamacının fibrilasyonu [32]

Taşlar (diskler), işleme sırasında akış modellerini değiştirmek için farklı taş sınıfları ve farklı oluk konfigürasyonları kullanılarak üretilebilir. Fibrilasyonun derecesi, taşlar arasındaki mesafeye, taş kanallarının morfolojisine ve öğütücüdeki geçişlerin sayısına bağlıdır. Homojenleştirici yöntemin aksine, öğütme işlemi görünüşte NFC elde etmek için daha az geçiş gerektirir [15, 27]. Bununla birlikte, bu işlem hamuru elyafa indirgeyebilir ve uzunluklarını düşürebilir, bu da NFC'nin takviye ve fiziksel özelliklerini etkileyebilir. Mikro öğütücü ile işlemenin temel bir avantajı, mekanik ve elyaf kısaltılması gibi ön-muameleleri diğer işlem tekniklerinin gerekli olmamasıdır [15]. Fibrilasyon mekanizması, hidrojen bağı ve hücre duvarı yapısını makaslama kuvvetleri ve hamurun nano ölçekli liflere bireyselleştirilmesi ile parçalamaktır. NFC'nin karakterizasyonunu etkileyen önemli parametrelerden biri, HPH ve grindingdeki döngü sayısıdır [36].

Tablo 1.2'de NFC üretim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

Tablo 1.2. NFC'nin üretim yöntemlerinin özeti [15]

| Yöntem | Avantaj | Dezavantaj |
|-------------------------------------|--|--|
| High-pressure homogenization | <ul style="list-style-type: none">• Hızlı ve etkili mekanik bir işlemdir.• Sürekli bir süreçtir.• Laboratuvarda elde edilen sonuçlar, endüstriyel ölçekte mükemmel şekilde tekrarlanabilir.• Hücre sınırlamasının doğru derecesini bulmak için basıncı değiştirebilirsiniz.• Ölçek kolaylığı | <ul style="list-style-type: none">• Çok sayıda homojenleştirme döngüsü• Yüksek enerji tüketimi• İşlem sırasında süspansiyonun sıcaklığının artırılması |
| Mikrofluidizasyon | <ul style="list-style-type: none">• Daha az tıkanma riski.• Tekdüze parçacık boyutu azaltma.• Optimum numune işleme sağlamak için daha az yinleme geçişi. | <ul style="list-style-type: none">• Endüstriyel ölçekte uygun değil |
| Micro- Grinding | <ul style="list-style-type: none">• Daha az enerji tüketimi• NFC'yi elde etmek için daha az geçiş gerekir | <ul style="list-style-type: none">• NFC kristalin derecesinde azalma, disk bakımı ve değiştirilmesi |

1.1.3.2. Nanofibrile edilmiş selülozun (NFC) yüzey modifikasyonunda kullanılan yaklaşımlar

Selülozun hidrofilik yapısı nedeniyle, nanofibrile edilmiş selülozun polar olmayan çoğu polimer ortamında düzgün dağılımı mümkün değildir. Çok düşük konsantrasyondaki sulu süspansiyonu jel benzeri bir yapıdadır. Bu sebeple kullanım alanı kısıtlıdır. NFC kurutulduktan sonra film veya topaklanmalar (aglomerasyon) oluşturur. Sonuç olarak, NFC modifikasyonu, bu problemleri en aza indirmek ve yeni uygulamaları için önemlidir [14, 34]. Bazı yaklaşımlar aşağıda açıklanmıştır;

a. Silanlama:

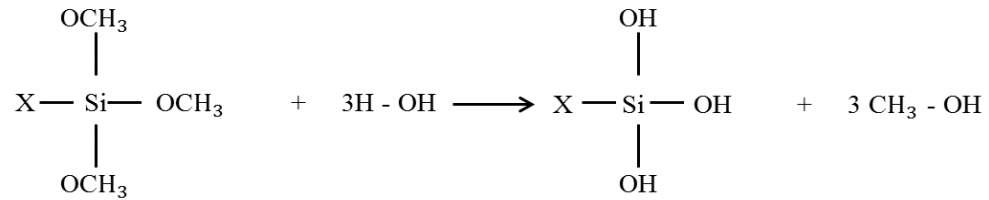
Silanlama; kompozitlerde yüzey modifikasyonu, polimer matris ve selüloz lifleri arasındaki yapışmanın takviye edilmesi, kompozitin su hassasiyetinin azaltılması gibi nedenlerle kullanılmaktadır [37]. Silan esaslı yüzey modifikasyonu, elyaf yüzeyini hidrofilik halden hidrofobik hale getirmenin popüler bir yoludur. Silan bağlama ajanları üç ana avantaj sunmaktadır:

- i. Büyük ölçüde ticari kullanımı mevcuttur,
- ii. Bir ucundan OH-zengin yüzey ile reaksiyona girebilen alkoksi silan gruplarına sahiptirler,
- iii. Diğer ucunda, kullanılacak matrisin bir fonksiyonu olarak ayarlanabilen çok sayıda fonksiyonel gruba sahiptirler [18].

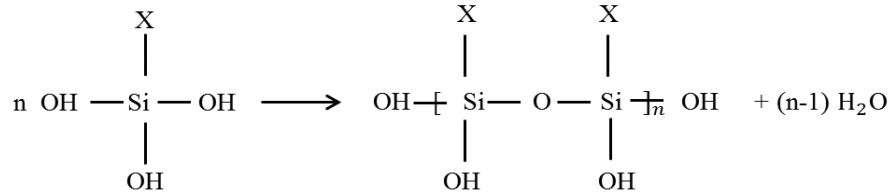
Çalışma kapsamında kullanılan organofonksiyonel silanların genel formülasyonu R' – Si – (OR)₃ şeklindedir.

R' fonksiyonel grup, R hidrolize edilebilir bir alkil grubudur. Bu yapıya göre, iki farklı reaksiyon meydana gelebilir: Silanle hidrolize edilen alkoksi grubu mineral yüzeyi ile reaksiyona girer, öte yandan organofonksiyonel grup uygun bir polimerle reaksiyona girebilme özelliğine sahiptir [18].

Bu çalışmadaki silanlanmada; silan, su ile hidroliz olarak metil ayrılır sudaki hidroksil grupları silana bağlanır ve ortamda metil alkol oluşur (Şekil 1.8.a). İkinci kademede hidroliz olmuş silanlar kendi içinde oligamer oluşturarak su çıkarır (Şekil 1.8.b). Son olarak ise nanofibrile edilmiş selülozun yüzeyine tutulur (Şekil 1.8c). Şekil 1.8'de X diye tanımlanan her bir silan için kullanılan fonksiyonel gruptur. Böylelikle, hidrofilik NFC hidrofobik hale getirilmiştir [38].

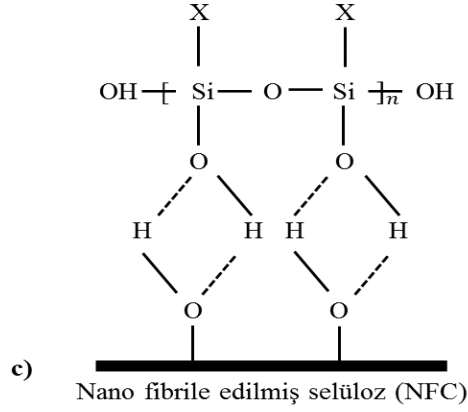


a)



b)

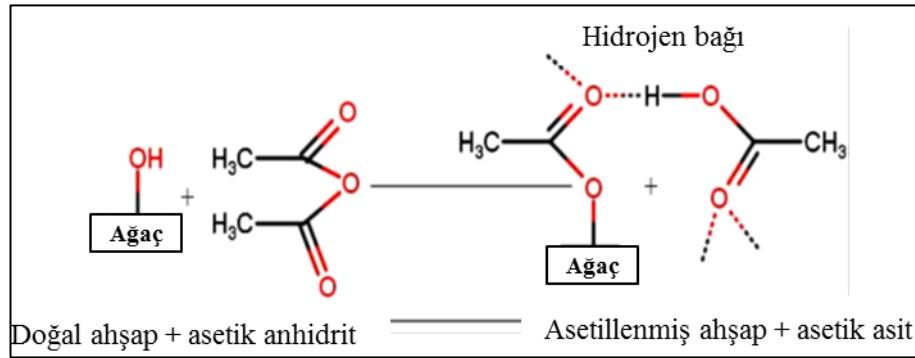
Şekil 1.8. NFC ile silanın reaksiyon mekanizması a) Hidroliz reaksiyonu, b) kondansasyon reaksiyonu, c) NFC ile silan arasındaki hidrojen bağının oluşması ve oligomerizasyonu [38]



Şekil 1.8. (Devam) NFC ile silanın reaksiyon mekanizması a) Hidroliz reaksiyonu, b) kondansasyon reaksiyonu, c) NFC ile silan arasındaki hidrojen bağının oluşması ve oligomerizasyonu [38]

b. Asetilasyon:

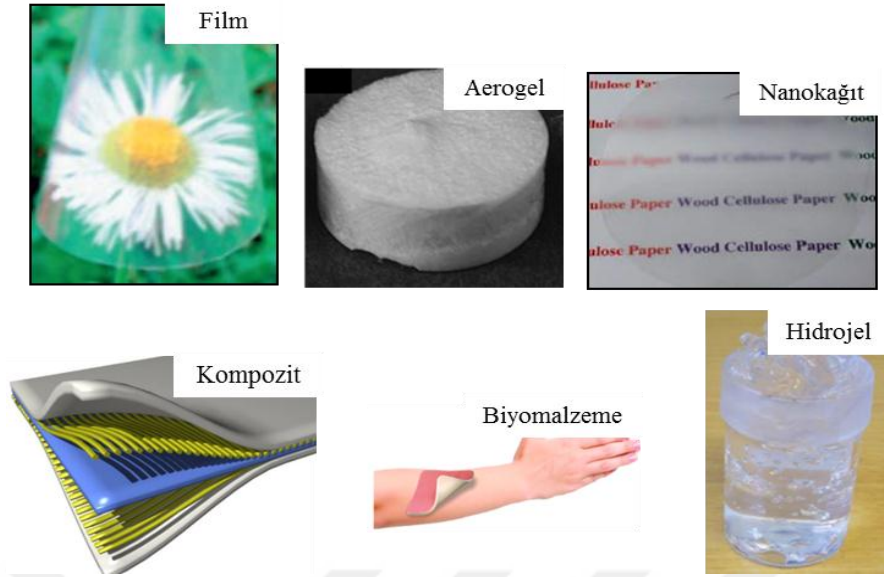
Asetilasyon, NFC yüzeyini daha hidrofobik hale getirmek için ester gruplarının oluşturulmasını hedef alan pratik bir yaklaşımdır. Selülozik liflerin asetilasyonu bu konuda etkili bir yöntemdir. Asetilasyon Şekil 1.9’de gösterildiği gibi, lignoselülozik liflerin plastikleştirilmesine neden olan -OH gruplarının asetil gruplarla reaksiyona girmesidir [33].



Şekil 1.9. Asetilasyon mekanizmasının şematik gösterimi [36]

1.1.3.3. Nanofibrile edilmiş selülozun kullanım alanları

Nanofibrile edilmiş selülozun fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinden yararlanılan uygulamaların öneminin artmasıyla akademik ve endüstriyel olarak araştırılmaktadır. Nano-fibrile selülozunun mevcut uygulamalarının bazıları Şekil 1.10’da şematik olarak gösterilmiştir[30, 39].



Şekil 1.10. Nano selülozunun mevcut uygulama alanlarının bazıları

Yüzey özellikleri sebebiyle, selüloz nano-fibrilleri, fibril ağı içinde önemli miktarda su tutarak hidrojel oluşturabilmektedir. Bu durum, reoloji modifiye edicisi veya yara pansuman malzemesi yapımı gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Örneğin; Bhattacharya ve ark., bitki kökenli doğal CNF hidrojelinin 3D hücre kültürü olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Yüksek kesme geriliminde CNF'nin düşük viskozitesi nedeniyle enjekte edilebilir olduğu ve reolojik özellikleriyle de hücrelerin jel içinde yeterli şekilde karıştırılabildiği sonucuna ulaşılmıştır. Enjeksiyondan sonra kendiliğinden oluşan jel, hücre büyümesi ve farklılaşması için mekanik destek sağlayabildiği anlaşılmıştır. Farklı uygulamalarda, malzemenin yüksek su içeriği, katı filmler ve kaplamalar gibi yapıların hazırlanmasını zorlaştırmaktadır. Bu sınırlamaya rağmen, selüloz nano-fibrilleri şeffaf filmlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Nano-selülozun, kristalinitesi ve ağ yapısı, bariyer özelliklerini cazip hale getirerek, yağ bazlı malzemelerin yerini almış ve paketleme sektörüne potansiyel malzeme olmuştur [39]

Selüloz, biyobozunabilirlik, biyouyumluluk, yenilenebilirlik ve kimyasal modifikasyon kapasitesi nedeniyle biyolojik esaslı aerogellerin üretimi için önemli bir polimerdir. Selüloz nano-fibrillerinin yüksek yüzey alanı, aerogellerin üretimi için iyi bir aday olmasını sağlamaktadır. NFC filmleri, NFC nanokağıtları; suyun süperkritik kurutma ile uzaklaştırılması, sıvı karbon dioksit ile buharlaştırılması veya dondurularak kurutulması yoluyla hazırlanan NFC aerogelleri olarak düşünülebilir.

Bu sistemler, yakıt hücrelerinde potansiyel kullanıma sahip gözenekli membranlar, kataliz, sıvı arıtma ve filtrasyon, doku mühendisliği, protein immobilizasyonu, protein ayırımı, koruyucu giysilerde kullanılabilir. Örneğin; nano-fibril selüloz, biyolojik sensörlerde ve teşhislerde yararlı olan biyoaktif moleküllerin (enzimler, antikorlar, vb.) immobilizasyonu için uygun bir platformdur. Biyomedikal alanda CNF'nin bir başka uygulaması, antibakteriyel madde olarak kullanılmasıdır. Yaygın olarak kullanılan bir yöntem, gümüş nanoparçacıklarının CNF'ye entegre edilmesidir, çünkü gümüş metalinin ve bileşiklerinin, geniş bir spektrumda antimikrobiyal aktivitelerin yanı sıra güçlü engelleyici olduğu bilinmektedir. CNF ve gümüş nanopartikülü (AgNP) kompozitlerinin bir araya getirilmesi bağlayıcı olarak polielektrolitler kullanılarak AgNP'nin (sulu kolloidlerin) CNF üzerine elektrostatik etkileşimi yoluyla gerçekleştirilebilmektedir [39].

Nano-selüloz, termoplastik ve elastomerlerde kompozitlerin viskozitesini, mekanik özelliklerini arttırmak ve bariyer özelliklerini iyileştirmek için takviye edici malzeme olarak da kullanılmaktadır. Doğal liflerde olduğu gibi, NFC'nin yüzey modifikasyonu, kompozit malzemeye dahil edilebilmesinde kritik bir öneme sahiptir. Nano selülozun biyobozunur polimerlere eklenmesi hem mekanik özelliklerin iyileştirilmesine hem de biyobozunma hızının ivmelenmesine sebep olmaktadır[39].

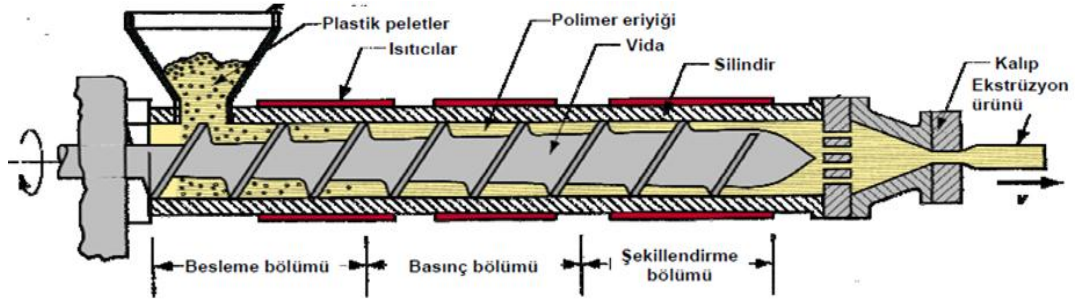
1.2. Tez Çalışmasında Kullanılan Polimer İşleme Teknikleri

Bu kısımda tez çalışması boyunca kullanılan polimer işleme teknikleri ele alınmaktadır.

1.2.1. Ekstrüzyon

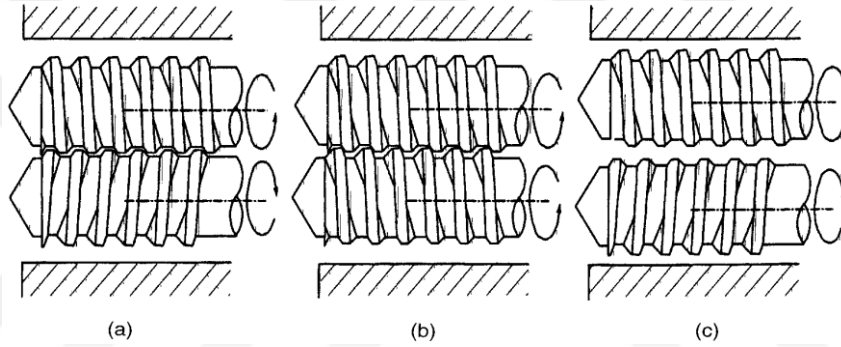
Ekstrüzyon, termoplastiklerin ekstrüder yardımıyla eritilip bir şekillendirme aleti vasıtasıyla istenilen şeklin verilmesi işlemidir. Temelde tek vidalı ve çift vidalı olmak üzere iki çeşit ekstrüder vardır [40].

Tek vidalı ekstrüder ve kısımları Şekil 1.11'da gösterilmiştir. Polimer peletler, bir huni vasıtasıyla ekstrüdere beslenir. Pelletler vidanın kanalında sıkıştırılır ve ardından peletler ile kovan arasındaki sürtünme ile ileri sürülür. Kovan yüzeyindeki sürtünme sonucu oluşan ısı ve kovan ısıyla pelletler erir, polimer kalıba doğru itilir. Kalıp, istenilen amaca uygun profil şeklinde olabilmektedir [41].



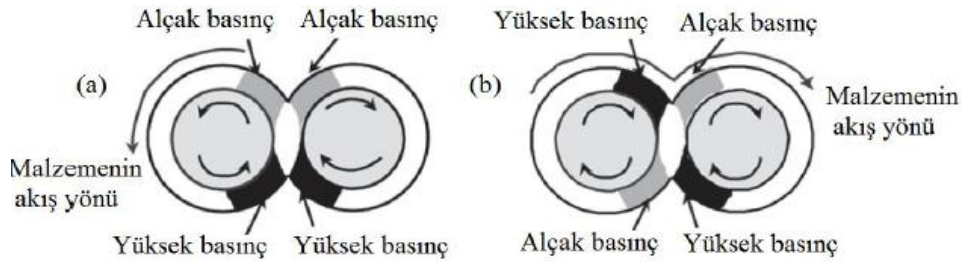
Şekil 1.11. Tek vidalı ekstrüder ve kısımları [42]

Çift vidalı ekstrüder cihazı, bir enine kesite sahip olan bir kovan içerisinde monte edilmiş iki vidadan oluşur. Vidaların birbirine geçme derecesine ve vidaların dönüş yönüne göre sınıflandırılırlar (Şekil 1.12).



Şekil 1.12. Ekstrüder vida çeşitleri; (a) Birbirlerine zıt yönde dönen (counterrotating intermeshing) vidalar, (b) Birbirleri ile aynı yönde dönen (corotating intermeshing) vidalar, (c) Birbirleriyle zıt yönde (counterrotating nonintermeshing) vidalar [41]

Çift vidalı ekstrüderlerde vidaların dönme yönü, kayma gerilimi miktarını, ilerleyen eriyiğe uygulanan basıncın konumunu, süresini ve eriyiğin vida üzerindeki ilerleme şeklini etkilemektedir. Şekil 1.13’de, eriyik malzemeye uygulanan basınçların konumlarının vidaların dönme yönü ile ilişkisi gösterilmiştir [43].



Şekil 1.13. Vidaların dönme yönünün eriyik üzerine uygulanan basınca ve eriyiğin vida üzerinde ilerleme yönüne etkisi [43]

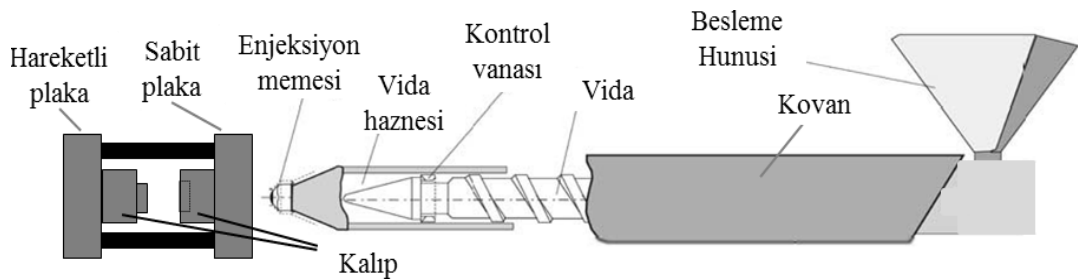
Çift vidalı ekstruderler, tek vidalı ekstruderlere göre daha az kullanılsa da, polimer işleme endüstrisinde termal olarak hassas malzemelerin, kimyasal reaksiyonunun ve profil ekstrüzyon harmanlamasının zor olduğu zamanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [41].

Çift vidalı ekstruderlerde kompleks akış modelleri, iyi karıştırma, iyi ısı transferi, geniş eritme kapasitesi, iyi gaz giderme kapasitesi ve iyi sıcaklık kontrolü gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Çift vidalı ve tek vidalı ekstruderler arasındaki en büyük farklardan biri gerçekleşen taşıma türüdür. Tek vidalı ekstruderde malzeme taşınması, katı partiküllerin ve erimiş materyalin sürüklenerek taşınması ile yapılır. Öte yandan, intermeshing çift vidalı ekstruderde taşıma, bir dereceye kadar pozitif yer değiştirmeye tabidir. Pozitif yer değiştirme derecesi, bir vidanın hareketinin diğer vidanın karşı kanalını ne kadar iyi kapattığına bağlıdır [41].

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında, 15 ml hacimli laboratuvar tipi (mikro-harmanlayıcı) bir ekstruder kullanılmıştır. Bu cihaz, hem kesikli hem de sürekli olarak işletilebilen, dikey konumlandırılmış konik, çift burgulu bir ekstruderdir.

1.2.2. Enjeksiyonlu kalıplama

Enjeksiyonlu kalıplama, ekstrüzyon ile birlikte termoplastik parçaların imalatı için en yaygın kullanılan çevrimsel prosestir. Bu yöntemde, polimer pelletleri bir ekstruderde eritilir ve erimiş polimer bir vidanın ucunda haznede birikir. Haznede biriken eriyik, hidrolik basınç ile yer değiştirmesi kontrol edilen vidayla öne doğru itilir, plakalar arasında bulunan kalıp açıldığında, hareketli plaka sabit plakadan uzaklaşır ve kalıplanmış parça alınır. Şekil 1.14’de enjeksiyon ünitesinin şematik gösterimi verilmiştir [40, 41, 44].



Şekil 1.14. Enjeksiyon ünitesinin şematik gösterimi [45]

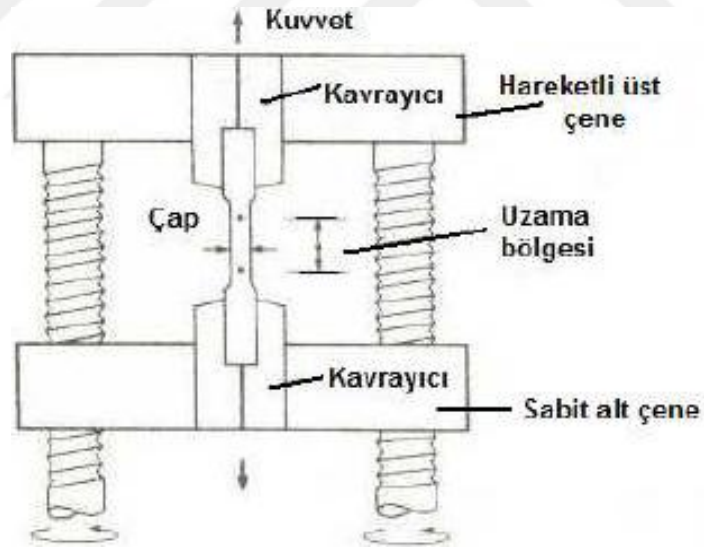
Enjeksiyon kalıplama yönteminde en önemli parametreler; uygulanan basınç, enjeksiyon sıcaklığı ve alıkonma süresidir [45]. Ekstrüzyon yöntemindeki gibi enjeksiyonda da kullanılan kovanlar yüksek basınçlara ve yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır [44].

Bu yüksek lisans tez çalışmasında laboratuvar tipi, Xplore marka pistonlu bir enjeksiyon makinesi kullanılmıştır. Bu enjeksiyon makinesinde, laboratuvar ekstrüderinden gelen eriyik haldeki polimer bir piston vasıtasıyla önceden tanımlanmış basınç profiline uygun olarak kalıba enjekte edilmektedir.

1.3. Tez Çalışmasında Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri

1.3.1. Çekme testi

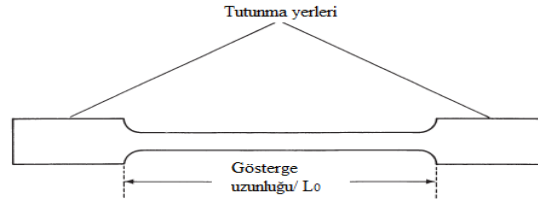
Malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan en yaygın yöntem çekme testidir. Çekme cihazı; biri hareket edebilen, diğeri sabit iki çene ve deformasyonu ölçen ekstansometreden oluşur (Şekil 1.15).



Şekil 1.15. Tipik bir çekme cihazının bölümleri [46]

Çekme testinde, ASTM standartlarına göre hazırlanmış çekme testi çubuğu (dog-bone) (Şekil 1.16) çenelere yerleştirilir ve çenelerden birisi sabit hızda hareket ettirilerek bu kuvvete karşılık gelen uzama kaydedilir. Çekme testi sonucunda malzemelerin, young modülü, çekme dayanımı, kopma dayanımı ve kopma anındaki uzama değeri gibi önemli özellikleri elde edilir.

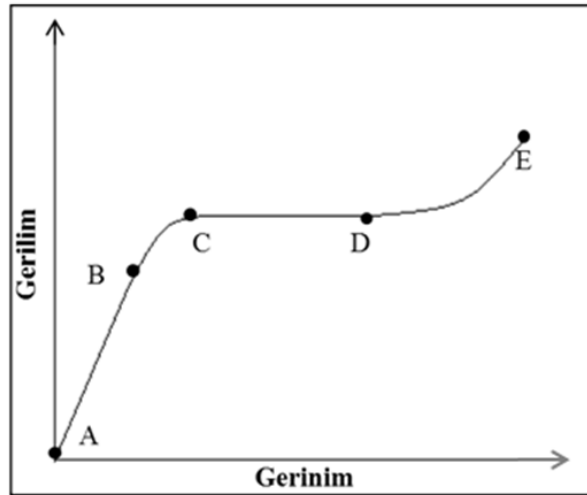
Ayrıca çekme testi sırasında gerilimin uzama miktarına karşı grafiğe geçirilmesi ile de malzemenin karakterini yansıtan gerilim-gerinim eğrileri elde edilebilir [47].



Şekil 1.16. ASTM standardında tipik çekme testi çubuğu [48]

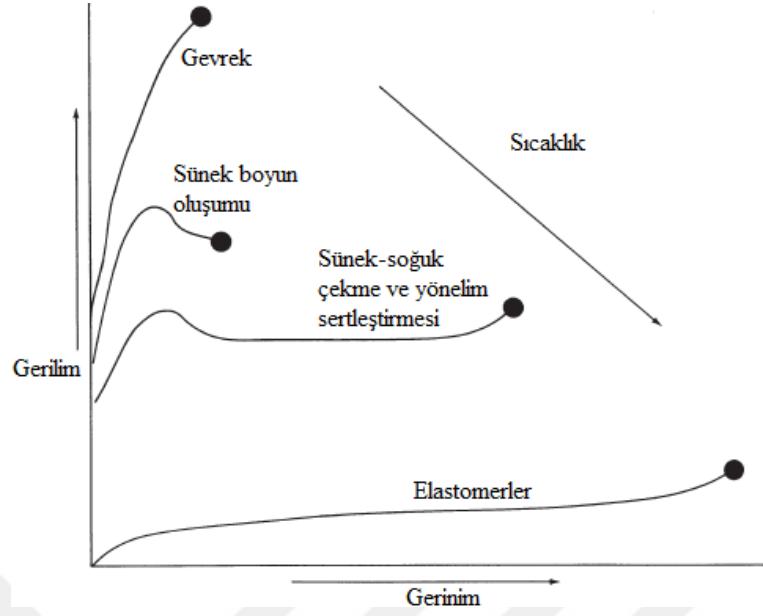
Şekil 1.17' de görülen gerilim - gerinim eğrisinde elastik bölgedeki AB doğrusunun eğimi elastik modülü vermektedir. AB doğrusunun altında kalan alandan, polimerik malzemenin kalıcı deformasyona uğramadan absorplayabileceği enerji miktarı hesaplanır. AB doğrusunun eğim hesabına ait Denklem 2.1'de verilmektedir. Verilen denklikte E, elastisite modülü (MPa); σ gerilme farkını, ϵ gerinim farkını sergilemektedir [49].

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (2.1)$$



Şekil 1.17. Çekme testi sonrası elde edilen gerilme-gerinim eğrisi [50]

C noktası ile gösterilen yer akma noktasıdır ve BC bölgesinde görülen viskoelastik deformasyon, malzemede az da olsa kalıcı deformasyon oluştuğunu ifade eder. CD bölgesi ise uygulanan gerinimde bir değişiklik olmadan malzemenin önemli oranda uzadığı bölgedir. E noktası ise kopma noktasıdır [50].

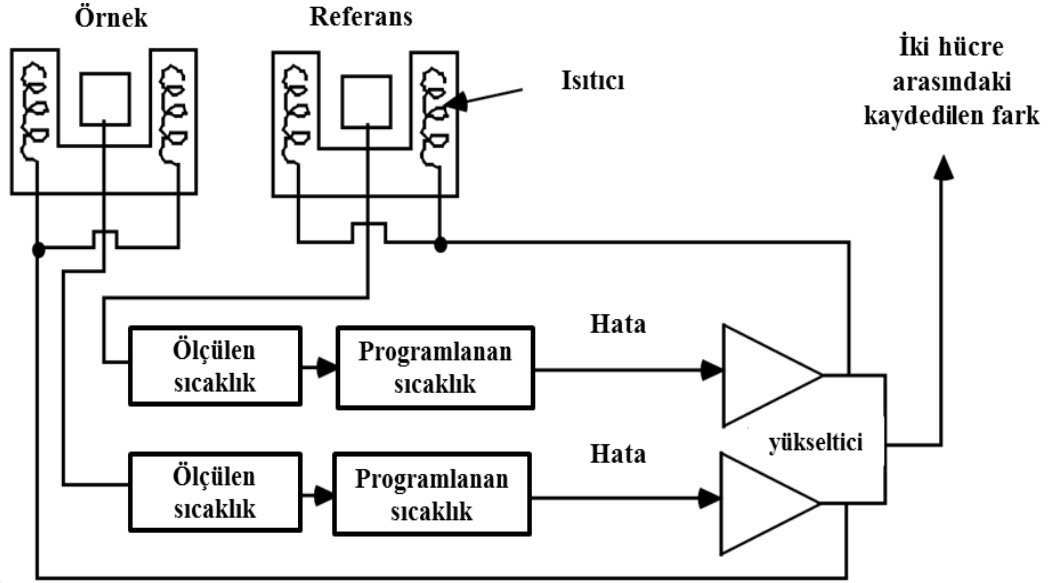


Şekil 1.18. Gevrek, sünek ve elastomerik polimerik malzemeleri temsil eden gerilim-gerinim grafiği [48]

Şekil 1.18’de gevrek, sünek ve elastomerik polimer malzemelerin gerilim-gerinim grafiği verilmiştir. Bu grafikler polimerik malzemelerin davranışı hakkında bilgi edinmemize yardımcı olmaktadır. Gerilme-gerinim testleri ASTM standardı tarafından tarif edilmektedir [49]. Çalışmada, malzemelerin mekanik özelliklerini karşılaştırmak amacıyla çekme testleri ISO 527 çekme testi standardına uygun testler yapılmıştır.

1.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

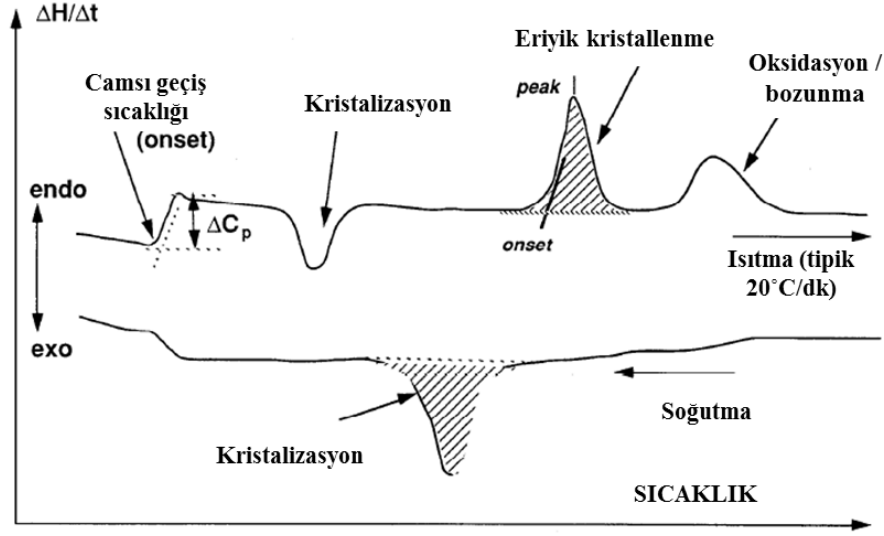
Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), sıcaklık ve bir numunenin ısı kapasitesini sabit basınçta ölçen bir tür kalorimetrik termal analiz tekniğidir. DSC’de çalışma prensibi, sabit hızla ısıtma veya soğutma koşullarında örnek ve referans malzemelerin sıcaklıklarının aynı tutulması için gerekli olan enerji akısının zaman veya sıcaklığa göre kaydedilmesi esasına dayanmaktadır.



Şekil 1.19. Diferansiyel taramalı kalorimetrenin şematik gösterimi [51]

Şekil 1.19' de görüldüğü gibi iki haznesi vardır, bunlardan biri "referans" haznesi ve diğeri "örnek" haznesidir. Referans haznesine boş bir umune kabı (pan) ve örnek haznesine polimer ile doldurulmuş bir numune kabı yerleştirilir. Sonra, iki hazne, seçilen başlangıç sıcaklığına gelene kadar ısıtılır veya soğutulur. Başlangıç sıcaklığına ulaşan hazneler, program kapsamında belirtilmiş son sıcaklık değerine ulaşınca kadar belirli hızda ($^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) ısıtılmakta ya da bir dizi ısıtma ve/veya soğutma işlemlerinden geçirilmektedir. Örnek ile referans madde arasında bir sıcaklık farkı olması durumunda, sıcaklık farkının dengelenmesi amacıyla örneğe verilen enerji miktarı değiştirilmektedir. Bu sayede, faz değişimi sırasında örneğe aktarılan enerji miktarı saptanabilmektedir. İki hazneye birim zamanda verilen enerjideki değişim, örneğin ısı kapasitesiyle orantılıdır. Bu enerji tüketimi elektronik olarak izlenir ve kayıt edilir.

Örnek haznesinin ısı kapasitesi arttığında (endotermik geçiş nedeniyle) örnek haznesindeki sıcaklık referans haznesinininkinden daha az olacaktır ($T_{\text{örnek}} - T_{\text{ref}} < 0$). Tersine, referans haznesinin ısı kapasitesi arttığında (egzotermik geçiş sebebiyle) örnek haznesindeki sıcaklık referans haznesinininkinden fazla olacaktır ($T_{\text{örnek}} - T_{\text{ref}} > 0$) [51].

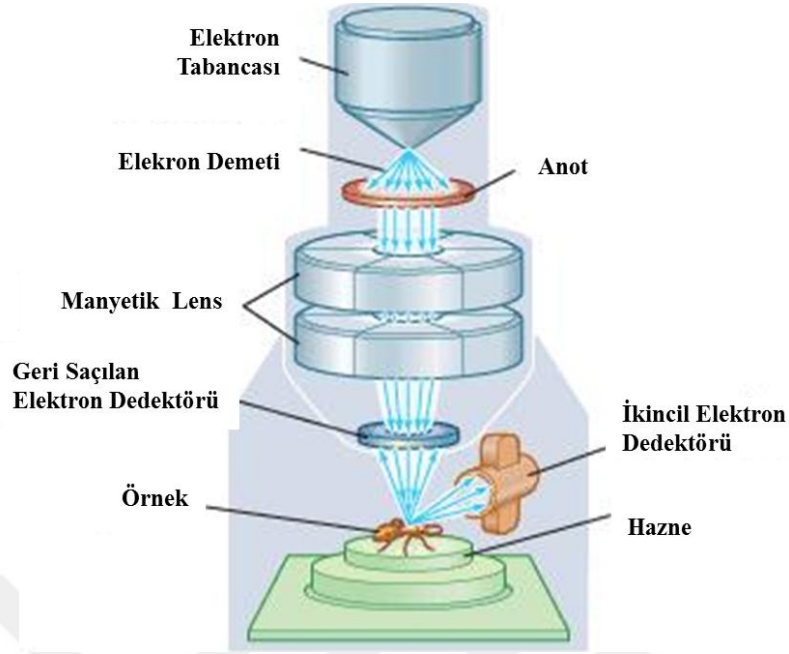


Şekil 1.20. Tipik bir polimerin DSC termogramı [52]

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) tekniği, polimerlerin özellikle T_m , T_g , T_c gibi özelliklerini karakterize etmek ve kimyasal reaksiyonların kinetiğini, örneğin oksidasyon ve ayrışma üzerinde çalışmak için de kullanılabilir (Şekil 1.20'deki grafik tipik bir polimerin DSC termogramından elde edilebilecek veriler gösterilmiştir.) [52].

1.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

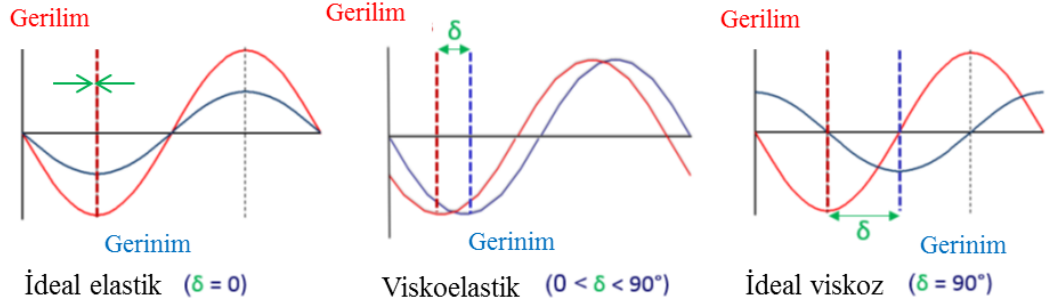
Taramalı elektron mikroskobu en yaygın kullanılan elektron ışını cihazıdır. SEM cihazı; örnek haznesi, optik kolon ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır (Şekil 1.21). SEM'de örnek yüzeyi boyunca taranan elektron demeti ile inceleme yapılır. Birincil elektronlar tarafından harekete geçirilen numuneden gelen sinyaller tespit edilir, yükseltilir ve ikincil bir elektron demetinin oluşmasına sebep olur. Bu ikincil elektron demetleri, ilk elektron demetleriyle senkronize edilir ve daha sonra fotoğraflanabilen bir katot ışını tüpünde bir görüntü oluşur [53]. Örnek yüzeyin görüntülenebilmesi için elektron yansıtıcı maddelerden biriyle altın, karbon, paladyum vb. ile kaplanması gerekmektedir [53].



Şekil 1.21. SEM cihazının bölümleri [54]

1.3.4. Reoloji

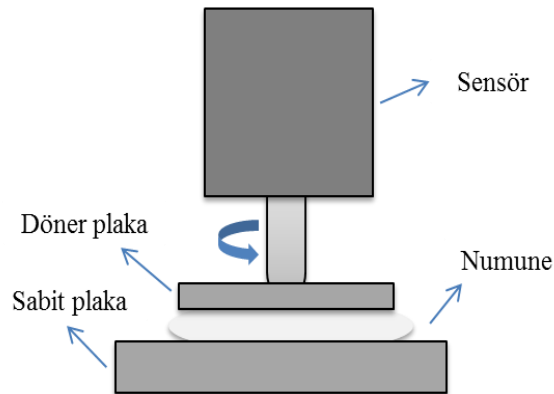
Endüstride eriyik polimer özelliklerini belirlemek ve ölçmek için çeşitli yollar vardır. Bu yollardan biri olan reoloji, bir malzemenin akma ve deformasyonunun zaman ve basınca bağlı olarak incelenmesidir. Katıların, yarı katıların ve sıvıların visko elastik özelliklerini ölçen cihazlara reometre adı verilir. Reometrede polimer sinüzoidal bir genlemeye maruz kalır ve gerilme frekansın bir fonksiyonu olarak ölçülür [52, 56, 57]. Burada malzeme reolojik olarak elastik, viskoz veya viskoelastik olmak üzere üç farklı davranış sergileyebilir. İdeal bir elastik malzemede oluşan gerilme gerinim ile doğru orantılıdır ve bu davranış Hooke Kanunu ile temsil edilir. İdeal viskoz bir malzemede gerilme ile gerinim hızı doğru orantılıdır ve bu davranışı Newton Kanunu ile temsil edilir. δ , gerilme ve gerinim arasındaki faz farkıdır ve ideal elastik yapılarda $\delta = 0^\circ$, likitlerde $\delta = 90^\circ$, visko-elastik yapılarda $0^\circ < \delta < 90^\circ$ 'dir. (Şekil 1.22) [58,59].



Şekil 1.22. İdeal elastik ve ideal viskoz bir malzeme için salınımlı gerilim deformasyonuna karşı gerilme cevabının şematik gösterimleri [59]

Reoloji analizi sonucunda malzemenin depolama modülü (E'), kayıp modülü (E'') ve kompleks modül (E^*) verileri kaydedilir. Depolama modülü (elastik gerilmenin gerinime oranı) bir malzemenin enerjiyi elastik olarak saklayabilmesini temsil eder. Kayıp Modülü (viskoz gerilmenin gerinime oranı) bir malzemenin enerjiyi dağıtabilmesini temsil eder. Kompleks modül bir malzemenin deformasyona karşı toplam dayanıklılığını temsil eder [60].

Bu çalışmada rotasyonel paralel plakalı reometre kullanılmıştır. Rotasyonel reometreler (Şekil 1.23) doğrusal viskoelastik akışkan özelliklerini (depolama ve kayıp modülü açısından) karakterize etmek için salınımlı makaslama modunda yaygın olarak kullanılmaktadır [60].

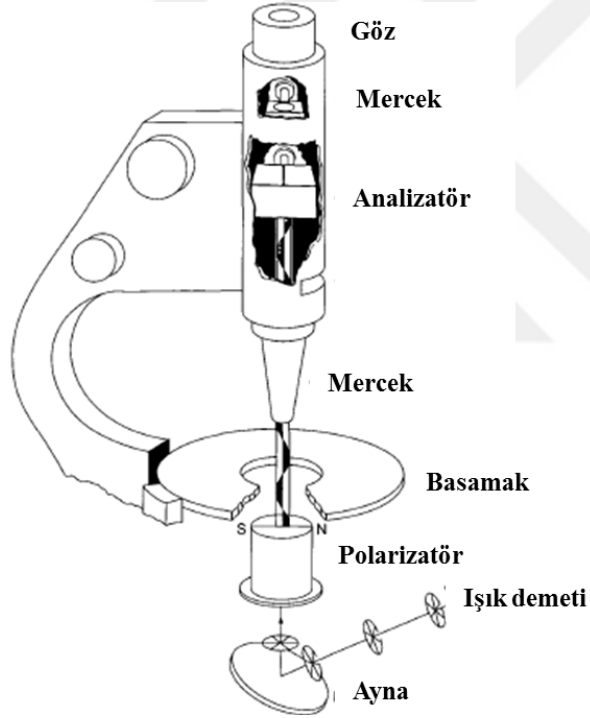


Şekil 1.23. Rotasyonel-paralel plakalı reometrenin şematik gösterimi

Söz konusu akış rejimlerinin viskoelastik özelliklerinin ölçümü; sabit bir gerilimle zamana bağlı gerinim değişimleri veya sabit gerinimle zamana bağlı gerilimin değişimleri şeklinde olmaktadır [61].

1.3.5. Polarize optik mikroskop (POM)

Polarize optik mikroskop ışığı ileten hem kristalin hem de kristal olmayan malzemelerin optik özelliklerini belirlemede kullanılabilir. Çeşitli aksesuarlar kullanarak refraktif indeks, faz dönüşümü sıcaklığı ve erime noktası gibi özellikleri belirleyebilir. POM, üç ana bileşen grubundan oluşur (Şekil 1.24). Birincisi, gövde tüpünün ve sahnesinin bağlandığı ağır bir taban veya ayak olabilecek bir stand. İkincisi, bir aydınlatma kaynağından oluşan optik sistem, genellikle standın ayrılmaz bir parçası olan bir lambadır. Üçüncüsü ise düzlem polarize ışık üreten cihazlardır. Bunlar, mikroskop aşamasının altına monte edilen bir polarizör ve objektifin üstündeki gövde tüpüne monte edilmiş bir analizörden oluşur [53].



Şekil 1.24. Tipik polarize mikroskop kısımları [53]

2. LİTERATÜR TARAMASI

Modüle edilmiş özelliklere sahip yenilenebilir polimerik malzemelerin geliştirilmesi dünya genelinde etkin bir araştırma konusudur. Bu doğrultuda alifatik poliesterler; yüksek performanslı, çevre dostu, biyobozunur plastikler üretmek için en umut verici malzemeler arasındadır. Ancak, termo-mekanik özellikler ve gaz bariyeri özellikleri, esnek ambalajlar için birçok uygulama alanında geleneksel polimerlerin değiştirilmesine izin vermez. PLA bazlı materyallerin, karıştırma, plastikleştirme ve nanokompozitlerin hazırlanması gibi özelliklerini modüle etmek için yenilikçi yöntemler geliştirilmektedir [62]. Konuyla ilgili yüksek lisans tez çalışması kapsamında literatür incelenmiş ve çalışmalar ile ilgili özet bilgiler verilmiştir.

Qu P. ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, çözeltilen dökme yöntemi kullanılarak selüloz nano-fibril (CNF), N,N-dimetilasetamid (DMAc) çözücüsü içinde dağıtılmıştır. PLA ve/veya PEG, CNF içeren DMAc çözücüsünde çözülüp kurutulmuştur. Poli(etilen glikol) (PEG-1000) plastikleştirici olarak kullanılmış ve hidrofobik PLA ile hidrofilik CNF arasındaki arayüzey etkileşimini arttırmıştır. Karşılaştırma yapabilmek için PLA, PLA/PEG, PLA/CNF ve PLA/PEG/CNF numuneleri hazırlanmıştır. Çekme testi sonuçlarına göre PLA/CNF karışımlarına PEG ilavesi ile çekme dayanımı %56,7 ve uzama %60 artmıştır. FT-IR analizlerine göre Poli(etilen glikol); moleküllerarası hidrojen bağının varlığına dayanan PLA, PEG ve selüloz nanofibrilleri arasındaki moleküllerarası etkileşimi geliştirdiğini göstermiştir [11].

Jonoobi M. ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmanın amacı çift vidalı ekstrüzyonla selüloz nano-fibril (CNF) takviyeli poli(laktik asit) (PLA) nanokompozitlerinin geliştirilmesidir. Nanokompozit iki aşamayla oluşturulmuştur. İlk olarak PLA 9:1 oranında aseton/kloroform içeren çözücüde çözülmüş, bir yandan da CNF aseton ile çözücü değişimi gerçekleştirilmiş ve PLA ile CNF süspansiyonları karıştırılmıştır. Daha sonra kurutulup belirlenen oranlarda temel karışımlar (master-batch) hazırlanmıştır [63].

İkinci aşamada ise çift vidalı ekstruderde istenilen oranlarda (ağırlıkça %1, 3, 5 CNF olacak şekilde) harmanlama yapıldıktan sonra enjeksiyon kalıplama yapılmıştır. CNF miktarı arttıkça çekme modülü, çekme dayanımı ve depolama modülünde artış meydana geldiği görülmüştür. SEM görüntüleriyle %3'e kadar homojen dağılımın sağlandığı daha yüksek oranlarda topaklanmaların meydana geldiği anlaşılmıştır [63].

Herrera N. ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada selüloz nano-fibril (CNF) takviyeli ve gliseroltriasetat (GTA) ile plastikleştirilmiş PLA nanokompozitleri sıvı besleme yöntemiyle çift vidalı ekstruderde hazırlanmıştır. Plastikleştirici olarak kullanılan GTA, aynı zamanda CNF'nin dağılımını kolaylaştıran proses yardımcısı ve beslenmeleri için sıvı bir ortam olmuştur. Nanokompozitler; CNF süspansiyonunun 1:5 su/aseton ile seyreltilmesi, GTA eklenmesi, ekstruderde solvent uçurma yapılması ve enjeksiyonla kalıplanmasıyla oluşturulmuştur. %20 GTA ve %1 CNF içeren nanokompozitlerin kristallenme derecesinde artış, optik şeffaflıklarında düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca kopmada uzama %2'den %31'e artmış ve toklukda 1'den 8 Mj/m³'e yükselerek pozitif bir etki yaratmıştır. Az miktarda CNF'nin ilavesi ile (ağırlıkça% 1), plastikleştirilmiş PLA'ya kıyasla daha düşük kristallik derecesine ve biraz daha düşük optik şeffaflığa sahip bir CNF/GTA/PLA nanokompoziti oluşturulmuştur. Bu durum, CNF'nin iyi dağıldığını göstermektedir [22].

Frone N. A. ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada 3-aminopropiltrioksilan (APS) ile modifiye edilmiş mikrokristalin selüloz (MCC) takviyeli PLA nanokompozitlerinin termal özellikleri DSC ile incelenmiştir. MCC'nin çekirdeklenme etkisine DSC'de iki ısıtma ve iki soğutma basamağı yapılarak bakılmıştır. Saf PLA ve nanokompozitler için morfolojik özellikler ise atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ve nano ölçekte nicel mekanik özellik haritalama (QNM) teknikleri ile incelenmiştir. QNM tekniğinden APS silanı ile modifiye edilen MCC'nin, modifiye edilmeyene göre daha iyi dağılım gösterdiği anlaşılmıştır. Ayrıca, modifiye edilmemiş MCC ile takviyeli PLA'nın kristallenme derecesinin APS ile modifiye edilen MCC ile takviyeli nanokompozite göre daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır [64].

Qu P. ve arkadaşları hidrofilik selüloz nano-fibril (CNF) ile hidrofobik poli(laktik asit) (PLA) arasındaki ara yüzey yapışmasını geliştirmek için CNF yüzeyini 3-metakriloksipropiltrimetoksi silan (MEMO) ile modifiye etmişlerdir. MEMO ile modifiye edilmiş CNF (M-CNF) Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), termo gravimetrik analiz (TGA) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) kullanılarak karakterize edilmiştir. İnce ve şeffaf film olan PLA/M-CNF nanokompozitleri, kompozitlerin DMAc çözücüsünde çözülüp 80 °C'de kurutulmasıyla üretilmiş ve çekme testi, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve AFM ile karakterize edilmiştir. MEMO ve CNF'nin PLA performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. FTIR analizi kaplama tepkimesinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. M-CNF'nin termal stabilitesi CNF'ye göre azalmıştır. Numunelerin çekme mukavemetinin ve uzamasının, M-CNF oranının ağırlıkça %1'e kadar artmasıyla arttığı ve daha sonra düştüğü görülmektedir. En iyi çekme dayanımını hacimce %1 MEMO ile modifiye edilmiş ağırlıkça %1 CNF içeren nanokompozit göstermiştir. SEM görüntüleri de çekme testi sonuçlarını doğrulamıştır [38].

Iwatake A. ve arkadaşları, sürdürülebilir 'yeşil kompozitler' oluşturma amacı ile, mikro-fibrillenmiş selüloz (MFC) kullanarak poli(laktik asidi) (PLA) takviye etmişlerdir. MFC'nin PLA matrisinde düzgün dağılımını sağlamak için ilk önce MFC aseton içinde çözülüp sonra ortama PLA eklenerek karıştırılmış ve 70°C'de vakum altında aseton ve su buharlaştırılmıştır. Su ve asetonu buharlaştırılan karışım, ikili bir döner silindir karıştırıcısı ile harmanlanmıştır. Harmanlama işlemi, 140°C 'de 40 dev/dak'lık bir dönme hızında 12 dakika sürdürülmüştür. PLA/MFC'nin sıcak preslenmesinden sonra levhaların mekanik ve termo-mekanik özellikleri incelenmiştir. MFC ile PLA'nın organik çözücü kullanarak önceden karıştırılması ve karışımdaki çözücünün uzaklaştırılmasından sonra harmanlanmasıyla, PLA matrisinde MFC homojen olarak dağıtılmıştır. MFC takviyesi PLA'nın Young modülünü ve çekme mukavemetini sırasıyla %40 ve %25 arttırmıştır. Ayrıca, kompozitlerin depolama modülünün, matris polimerinin camsı geçiş sıcaklığının üzerinde sabit olduğu görülmüştür [65].

Suryanegara L. ve arkadaşları, poli(laktik asit) (PLA) ve mikro-fibrile selüloz (MFC) esaslı nanokompozitlerin termal ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarının temel amacı, PLA'nın yüksek sıcaklıktaki depolama modülünü iyileştirmektir. MFC ve PLA, ağırlıkça %20'ye kadar aseton ve diklorometan çözücülerini ile çözücü değişimi yapılarak karıştırılmış, diklorometanlı süspansiyonun içine PLA eklenek karıştırmaya devam edilmiştir. Ardından kurutularak, yoğurulmuş ve sıcak preslenmiştir. Nanokompozit iki farklı halde, tamamen amorf ve kristalize olarak, hazırlanmıştır. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümleriyle, MFC varlığının PLA'nın kristallenmesinde çekirdekendirici ajan gibi görev yapabileceği sonucuna varılmıştır. MFC içeriğinin artması ile hem amorf hem de kristalin haldeki saf PLA'nın gerilme modülü ve mukavemeti geliştirilmiştir. DMA ölçümleri ile, ağırlıkça %20 MFC oranına sahip tamamen kristalize kompozitin 120 °C'de depolama modülünün yaklaşık 1GPa olduğu anlaşılmıştır [66].

Larsson K. ve arkadaşları çalışmalarında, PLA lateksi ve NFC kullanılarak biyonanokompozit malzemeyi başarıyla üretmiştir. Bileşenler ıslak bir karıştırma yöntemi ile karıştırılıp, biyonanokompozit filmler filtrasyon ve bunu takiben sıcak presleme ile üretilmiştir. Ortaya çıkan NFC/PLA lateks biyonanokompozit filmlerin özellikleri analiz edilmiştir. Sıvı ortamda karıştırma ile takviye edici bileşen matris içinde iyi dağılmıştır. NFC miktarının artması, biyonanokompozit materyalin young modülünü, çekme mukavemetini ve gerinimini arttırmıştır. İyi dağılımın bir sonucu olarak, NFC içeriğinin artması ile çekme özelliklerindeki artışın doğru orantılı olduğu anlaşılmıştır. NFC ile biyonanokompozit malzemenin termal stabilitesi geliştirilmiştir. Çentikli numunelerin kırılma davranışının analiziyle, NFC içeriği arttıkça tokluğun da arttığı gözlemlenmiştir [4].

Safdari ve ark., Poli(laktik asit) ve selüloz nanofiber (CNF) biyokompozitini çözelti yöntemi ile hazırlamışlardır. İlk önce CNF freeze dryer ile kurutulmuş, sonra PLA ile birlikte N,N-dimetilformamid (DMF) içinde karıştırılmış ve vacum altında kurutulduktan sonra preslenerek filmler üretilmiştir. PLA'nın reolojik, mekanik, termal ve optik özelliklerine CNF'nin etkisi araştırılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ile, CNF'nin PLA matrisine dağılımının gerçekleştiği anlaşılmıştır. PLA/CNF kompozitlerinin reolojik özelliklerinde önemli artışlar ve gözle görülür bir kesme inceltme davranışı gözlemlenmiştir.

Ayrıca, görünür akma stresi ve sıvıdan katıya benzer bir davranışa geçiş, güçlü bir CNF ağı oluştuğunu göstermiştir. Oda sıcaklığında, depolama ve Young modülleri, saf PLA'ya kıyasla, ağırlıkça % 5 CNF içeren kompozit için %50 artarken, çekme dayanımını %31'e kadar artmıştır. Saf PLA'ya göre, ağırlıkça% 5 CNF içeren PLA için 70 °C'deki çekmede, depolama modülü% 264 artmıştır. Artan kristal içeriği ve kristallenme sıcaklığının olumlu değişimi, PLA'ya CNF dahil edilerek gözlemlenmiştir. Ayrıca, bu PLA/CNF biyo-kompozitler için iyi ışık şeffaflığı sağlanmıştır. Bu sonuçlar, çalışmada kullanılan hazırlama yönteminin, oldukça gelişmiş özelliklere sahip PLA/CNF kompozitlerine yol açtığını göstermiştir [67].

Literatürde PLA ile süloloz fibrilleri arasındaki uyumun geliştirilmesine yönelik farklı çalışmalar da bulunmaktadır. Buloto M., ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada, asetillenmiş mikro-fibrile selüloz (MFC) ile takviye edilmiş Poli(laktik asit) (PLA) kompozitlerini solvent döküm tekniği ile hazırlanmıştır. Asetilasyon reaksiyonu, toluen içerisinde 105 °C'de gerçekleştirilmiş ve apolar olan PLA/kloroform çözeltilisinde, MFC dağılımını artırmanın etkili bir yol olduğu kanıtlanmıştır. Asetilasyon, Fourier dönüşümü infrared spektroskopi ile teyit edilmiştir. Mekanik testlerle, ağırlıkça %20 MFC içeren kompozitlerde young modülünün yaklaşık% 70 arttığı ve çekme mukavemetinin yaklaşık %60 arttığı gözlemlenmiştir [68].

Daha önce yapılan çalışmaları özetlemek gerekirse, NFC'nin PLA matrisi içinde homojen dağılımını sağlamak için sıvı harmanlama veya çözeltiden dökme yöntemi tercih edilerek film üretilmiştir. Silanlama ile nanofibrile selüloza hidrofobik özellik kazandırılması ile ilgili araştırma pek yapılmamıştır.

Literatürde yer alan çalışmalarda, hem PEG ile plastikleştirilen hem de silanlama ile modifiye edilip eriyik harmanlamayla üretilmiş NFC/PEG/PLA nanokompozitleriyle ilgili çalışma yapılmamıştır. Bu çalışmada literatürden farklı olarak üç çeşit silanla modifiye edilmiş PLA/PEG/NFC ve modifiye edilmemiş PLA/PEG/NFC nanokompozitlerinin eriyik harmanlama yöntemiyle üretimi yapıp mekanik, termal, morfolojik ve reolojik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca PLA/PEG/NFC nanokompozitlerinde PEG oranları, NFC oranları ve modifikasyonda kullanılan silan türlerine göre karşılaştırma yapılmıştır.

Literatürde bu üç farklı silan ile modifiye edilmiş PLA/PEG/NFC nanokompozitlerinin kıyaslandığı bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Nanokompozitlerin harmanlama süresinin, nanoparçacık dağılımını etkilediği ve aynı zamanda biyokompozitlerde özellikleri de belirleyen önemli bir faktör olduğu bilinmektedir. Ancak literatürde PLA/PEG/NFC esaslı nanokompozitleri konu alan çalışmalarda harmanlama süresinin etkileri incelenmemiştir. Bu çalışmada, karışım süresinin, üretilen malzemelerin mekanik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

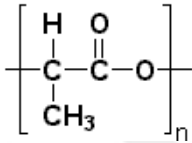
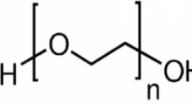
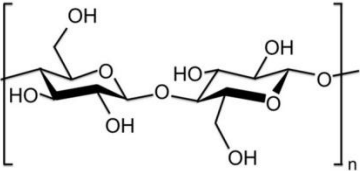
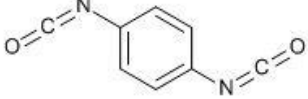
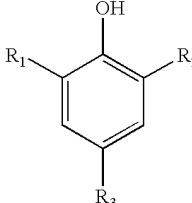
Aynı zamanda literatürde ilk kez PLA/PEG/NFC nanokompozitlerinde zincir uzatıcı, kaydırıcı ve antioksidan gibi proses kolaylaştırıcıların mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Bu çalışmada matris olarak poli (laktik asit) (PLA), takviye edici olarak nano fibrile edilmiş selüloz (NFC) ve plastikleştirici olarak poli(etilen glikol)(PEG) kullanılmıştır. Çalışma planının ayrıntıları Bölüm 3.2’de incelenmiştir. Kullanılan malzemelerin genel özellikleri, kimyasal yapıları ve temin edildikleri firmalar Tablo 3.1’de belirtilmiştir.

Tablo 3.1. Malzemeler ve bazı özellikleri

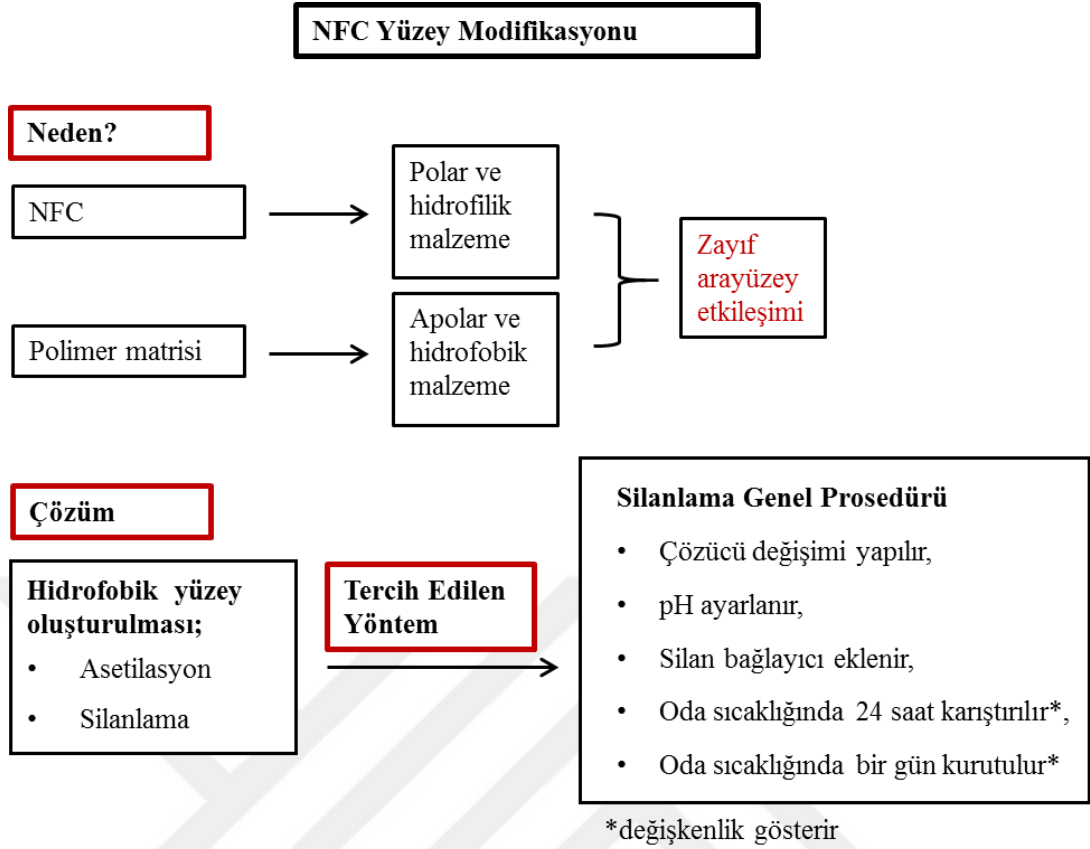
| Malzeme | Firma | Kimyasal yapısı | Özellikleri |
|-----------------------------------|-------------------------------------|--|--|
| PLA | Natureplast, Fransa |  | $T_m = 175\text{ }^\circ\text{C}$ MFI:10-30 g/10dk |
| PEG | Green Chemicals |  | $M_A = 300-3000$ g/mol |
| NFC | Ak-kim Kimya San ve Tic. A.Ş. |  | %1’lik hidrojel |
| 1,4-fenilen diizosiyanat (PDI) | Sigma- Aldrich |  | $M_A = 160,13$ g/mol |
| Antioksidan | BASF |  | $M_A = 1,18$ g/mol |

Tablo 3.1. (Devam) Malzemeler ve bazı özellikleri

| Malzeme | Firma | Kimyasal yapısı | Özellikleri |
|-----------------------------|--------------|--|------------------------------------|
| Polietilen vaks | Mercan Kimya | $\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$ | $T_m = 115 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| Kloropropiltrimetoksi silan | Dow Corning | $\text{H}_3\text{CO}-\text{Si} \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ | $M_A = 198,72 \text{ g/mol}$ |
| Aminopropiltrimetoksi silan | Dow Corning | $\text{H}_3\text{CO}-\text{Si} \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ | $M_A = 221,37 \text{ g/mol}$ |
| Viniltrimetoksi silan | Dow Corning | $\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ | $M_A = 148,23 \text{ g/mol}$ |

3.2. Yöntem

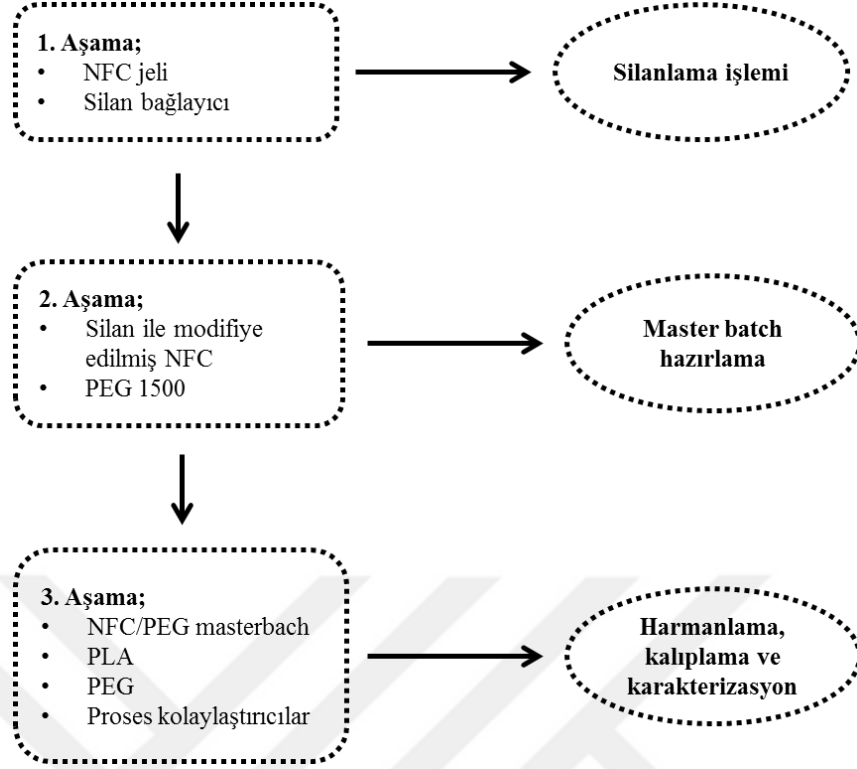
Çalışmanın birinci aşamasında, hidrofilik NFC ile hidrofobik PLA'nın karışabilmesi için; NFC, Kloropropiltrimetoksi silan, Aminopropiltrimetoksi silan ve Viniltrimetoksi silan ile modifiye edilerek hidrofobik hala getirilmiştir. Silanlamayla ilgili genel prosedür Şekil 3.1'de verilmiştir. Silanlama işleminde ilk önce NFC ile çözücü değişimi yapılmıştır. Bu süspansiyona silan eklenmiş ve pH ortamı orta veya çok asidik olarak ayarlanıp 16 saat, oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Reaksiyon sonrası ortamın pH'ını ayarlamak için nötrleştirme işlemi yapılmış ve daha sonra karışım, filtre kağıdı üzerinde etanol ve deiyonize su ile birkaç kez yıkanmıştır.



Şekil 3.1. Nanofibrile edilmiş selülozun yüzey modifikasyonunun nedeni, çözümü ve genel prosedürünün şematik gösterimi

İkinci aşamada ise; silan ile modifiye edilen NFC süspansiyonu, polimer matrisine kolay alınabilsin diye PEG ile istenilen oranlarda high-shear karıştırıcı ile karıştırılıp temel karışım (masterbatch) oluşturulmuş ve oda sıcaklığında yaklaşık iki gün kurutulmuştur.

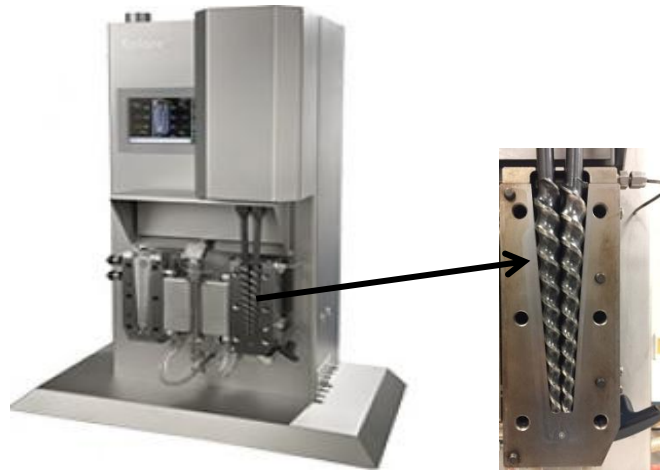
Son aşama da ise hazırlanan PEG/NFC karışımı, PLA, antioksidan, zincir uzatıcı 1,4-fenilen diizosiyanat (PDI) ve kaydırıcı polietilen vaks kullanılarak çift vidalı ekstruderde harmanlanıp, enjeksiyon makinesi ile kalıplanmıştır (Şekil 3.2). Ayrıca mekanik, termal, morfolojik ve reolojik özellikleri karakterize edilmiştir.



Şekil 3.2. Çalışma planının şematik gösterimi

3.2.1. Polimer harmanlama

Bu çalışmada, DSM Xplore 15 ml Micro-compounder (Hollanda) marka aynı yönde dönen çift vidalı dikey yönlü mini ekstrüder kullanılmıştır (Şekil 3.3). PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/NFC nanokompozitleri, 100 rpm vida hızı, 180°C kovan sıcaklığı ve 5 dakika harmanlama süresi parametreleri ayarlanarak hazırlanmıştır. Harmanlama işleminden önce PLA etüvde 65°C’de 12 saat boyunca vakum altında kurutulmuştur.



Şekil 3.3. DSM Xplore 15 ml Micro-compounder

3.2.2. Enjeksiyonlu kalıplama

Harmanlama işleminden hemen sonra eriyik haldeki karışım enjeksiyonlu kalıplama cihazının (DSM Xplore 12 ml Injection Molding) transfer silindiri yardımıyla alınarak kalıplanmıştır (Şekil 3.4). ASTM standardına uygun çekme çubukları basılmıştır.



Şekil 3.4. DSM Xplore 12 ml Injection Molding cihazı

Çalışma kapsamında üretilen PLA, PLA/PEG ve PLA/PEG/NFC harmanlarının kalıplanma esnasındaki proses koşulları; 8 bar kalıplama basıncı, 180°C eriyik sıcaklığı ve 25 °C kalıp sıcaklığıdır.

3.2.3. Deneysel tasarım

Çalışma kapsamında kullanılan silan türleri, silanlama yöntemi (pH ayarlanması), silanlama işleminden sonra nötrleşme tepkimesinin olup olmadığı ve silanlama işleminden sonra PEG içerisine alınan NFC'nin yüzdesi Tablo 3.2'de verilmiştir. Bölüm 4.2 ve 4.3'de hazırlanan tüm nanokompozitlerde %1 oranında zincir uzatıcı PDI, %0,5 oranında kaydırıcı ve antioksidan kullanılmıştır.

Tablo 3.2. Hazırlanan masterbatchler ve özellikleri

| Deneysel kodu | Silan türü | pH | Nötrleşme işlemi | NFC/PEG süspansiyonundaki NFC yüzdesi |
|---------------|--------------------------|-------------|------------------|---------------------------------------|
| D-1 | n-oktil trimetoksi | Orta asidik | - | %10 |
| D-2 | n-oktil trimetoksi | Çok asidik | - | %10 |
| D-3 | 3-aminopropil trimetoksi | Orta asidik | - | %10 |

Tablo3.2.(Devam) Hazırlanan masterbatchler ve özellikleri

| | | | | |
|-------------|--------------------------|-------------|---|------|
| D-4 | Fenil trimetoksi | Orta asidik | - | % 10 |
| D-5 | Kloropropil trimetoksi | Orta asidik | - | % 10 |
| D-6 | Fenil trimetoksi | Çok asidik | - | % 10 |
| D-7 | 3-aminopropil trimetoksi | Çok asidik | - | % 10 |
| D-8 | - | - | - | % 10 |
| D-9 | Kloropropil trimetoksi | Çok asidik | + | % 10 |
| D-10 | Fenil trimetoksi | Çok asidik | + | % 10 |
| D-11 | Vinil trimetoksi | Çok asidik | + | % 20 |
| D-12 | Vinil trimetoksi | Çok asidik | + | % 10 |
| D-13 | 3-aminopropil trimetoksi | Çok asidik | + | % 20 |
| D-14 | 3-aminopropil trimetoksi | Çok asidik | + | % 10 |
| D-15 | Kloropropil trimetoksi | Çok asidik | + | % 20 |

Çalışma kapsamında kullanılan bazı kısaltmalar Tablo 3.3’de kodlandırılmıştır.

Tablo 3.3. Malzemelerin kodlandırılması

| Nanokompozitin Kodlandırılması | NFC | Silan türü | Proses kolaylaştırıcılar |
|---------------------------------------|------------|-------------------|---------------------------------|
| Kontrol | - | - | + |
| Ami | + | Amino | + |
| Vin | + | Vinil | + |
| Chl | + | Kloro | + |
| Unmod | + | - | + |

3.2.4. Karakterizasyon

3.2.4.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi

Çalışma kapsamındaki diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri Mettler Toledo DSC1 Star System cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazın genel görünümü Şekil 3.5’de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Mettler Toledo marka DSC 1 Star System model DSC cihazı

Numuneler, 10°C/dak hızla 25 °C’den 230 °C’ye ısıtılmış burda 5 dakika bekletildikten sonra 25°C’ye soğutulup tekrar 230 °C’ye ısıtılmıştır. Analizde 40 µl’ lik alüminyum DSC kapları kullanılmıştır. Bir paket program yardımıyla malzemelerin camısı geçiş sıcaklıkları (T_g), erime sıcaklıkları (T_m), eriyikten kristallenme sıcaklıkları (T_{mc}) ve erime entalpileri (ΔH_m) elde edilmiş ve kristallenme yüzdeleri ($\%X_c$) Denklem (3.1)’e göre hesaplanmıştır;

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

Denklem 3.1’de ΔH_c kristalizasyon entalpisini (J/g), φ polimerin kompozitteki kütle fraksiyonunu, ΔH_m^* ise %100 kristalin PLA’nın erime entalpisini 93 J/g [67] göstermektedir.

3.2.4.2. Çekme testi

Hazırlanan numunelerin testleri, ISO 527 standardına göre 10 mm/dak çekme hızında, 5 kN yük hücresi ile işleyen Instron 3345 marka çekme cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6). Oda sıcaklığında gerçekleştirilen testlerin ardından elde edilen gerilme-gerinim eğrilerinden numunelerin akma dayanımı, kopma anındaki uzama ve modül değerleri paket program yardımıyla elde edilmiştir. Her bir harman türünden en az 5 paralel test yapılarak, ortalama değerleri raporlanmıştır.



Şekil 3.6. Instron 3345 marka çekme cihazı

3.2.4.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Saf PLA, PLA/PEG ve silan ile modifiye edilmiş NFC/PEG/PLA kompozitlerinin kırılma sonucu oluşan yüzeyleri, altın kaplama yapıldıktan sonra taramalı elektron mikroskobu (SEM) (QUANTA 400F Field Emission SEM) ile incelenmiştir (Şekil 3.7), çeşitli büyütme oranlarında görüntüler elde edilmiştir. Analiz öncesi numunelerin yüzeyleri Au ile kaplanmıştır.



Şekil 3.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) (QUANTA 400F Field Emission SEM)

3.2.4.4. Reolojik Analizler

Saf PLA ve silan ile modifiye edilmiş NFC/PEG/PLA nanokompozitlerinin reolojik ölçümleri rotasyonel paralel plakalı modüler bir kompakt reometre (MCR 102, Anton Paar) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.8).

Tüm ölçümler 190°C’de ve 0,1-1000 rad.s⁻¹ frekans taraması aralığında yapılmıştır. Bu analiz seçilmiş birkaç nanokompozite uygulanmış olup, örneklerin kompleks viskoziteleri değerlendirilmiştir.



Şekil 3.8. MCR 102, Anton Paar Reometre

3.2.4.5. Polarize optik mikroskop (POM)

Saf PLA ve nanokompozitlerden üretilen çekme testi numuneleri ilk önce preste ince filmler haline getirilmiş ve daha sonra polarize optik mikroskopta kristallenmeleri incelenmiştir. Filmler, polarize optik mikroskoba (Nikon LV100 POL) bağlı ısıtma tablası (Linkam THMS 600) ile oda sıcaklığından 190°C'ye kadar 10°C/dakika hızla ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilip yine 10°C/dakika hızla 75°C'ye soğutulmuştur (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Polarize Optik mikroskop (Nikon LV100 POL)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında, Saf PLA, PLA/PEG, modifiye edilmemiş NFC'li PLA/PEG nanokompoziti, silan ile modifiye edilmiş NFC'li PLA/PEG nanokompozitleri üretilmiştir. Elde edilen sonuçlar iki ana bölümde incelenmiştir. İlk bölümde ön denemeler ile deneysel parametreler belirlenmiştir. İkinci bölümde NFC'yi modifiye etmekte kullanılan silan çeşitlerinin, NFC yüzdelерinin ve PEG yüzdesinin özellikler üzerine etkisi incelenmiştir.

4.1. Deneysel Parametrelerin Belirlenmesi

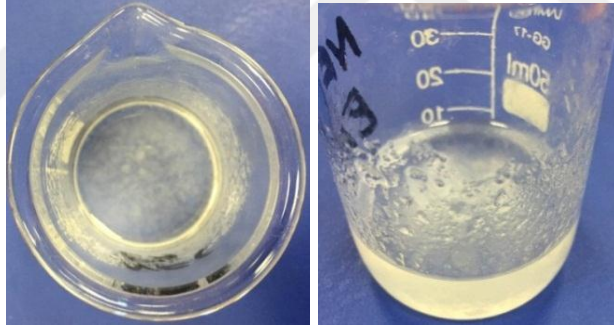
Önceki bölümlerde anlatıldığı gibi NFC hidrofilik karakterde bir malzeme iken PLA hidrofobik bir malzemedir. Bu yüzden PLA matrisinde NFC'nin homojen dağılımı söz konusu değildir. Ayrıca NFC üretim sonrasında %1'lik jel formunda olduğundan polimer matris içine taşınması da oldukça güçtür. Hem NFC'nin dağılımını iyileştirmek hem de PLA'nın kırılmasını azaltmak için plastikleştirici olarak PEG kullanılmıştır. PEG'in molekül ağırlığına; daha sonra yapılacak çalışmalarda film olabirliği ve düşük oranda kullanımında plastikleştirme gücü düşünülerek karar verilmiş ve PEG-(300-3000) arasından tercih edilmiştir [73]. Ayrıca harmanlama süresi, proses kolaylaştırıcıların varlığı gibi parametreler de bu kısımda incelenmiştir.

4.1.1. NFC ve PEG için çözücü belirlenmesi

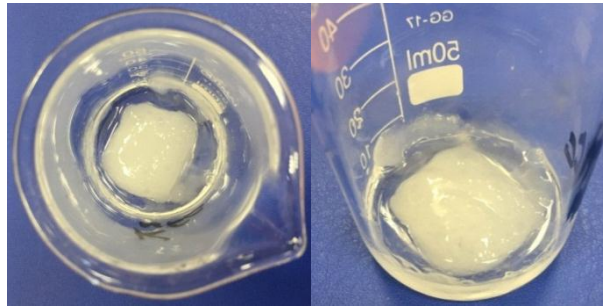
Yapılan literatür araştırması sonucunda hidrofilik NFC ile hidrofobik poli(laktik asit) (PLA) nanokompozitinin uyumlaştırması için takviye edici eleman olarak kullanılan NFC'yi plastikleştirici poli(etilen glikol) (PEG) ile polimer matrisi içerisine alınmasına karar verilmiştir. Bu yüzden jel kıvamında olan takviye edici eleman NFC'nin viskozitesini düşüren ve aynı zamanda plastikleştirici PEG'i çözebilen çözücüye karar verebilmek için çalışmalar yapılmıştır. Tablo 4.1'de hazırlanan karışımlar istenilen oranlarda hazırlanmış ve sonra homojen dağılımın sağlanabilmesi için manyetik karıştırıcıda birer saat karıştırılmıştır. Gözlem sonuçları Tablo 4.1, Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 'de verilmiştir.

Tablo 4.1. NFC'nin viskozitesini düşürmek için kullanılan çözücüler ve etkileri

| Deneme | Malzemeler | Oran | Etki |
|--------|---------------------------|-----------|---|
| 1. | NFC jeli/IPA | 1:0,5 | Viskozitede düşüş gözlemlenmiştir (jel kıvamında) |
| 2. | NFC jeli/IPA | 1:1 | Viskozite düşüşü istenilen gibidir |
| 3. | NFC jeli/Aseton/IPA | 1:0,5:0,5 | Viskozite düşüşü gözlemlenmiştir |
| 4. | NFC jeli/Aseton | 1:1 | Viskozite düşüşü gözlemlenmiştir |
| 5. | NFC jeli/Aseton/Kloroform | 1:0,9:0,1 | Viskozite düşüşü yetiri kadar gözlemlenmiştir |
| 6. | NFC jeli/Kloroform | 1:1 | Homojen bir karışım gerçekleşmiştir |
| 7. | NFC jeli/Etil alkol | 1:1 | Viskozite düşüşü istenilen gibidir |
| 8. | NFC jeli/Metil alkol | 1:1 | Viskozite düşüşü istenilen gibidir |



Şekil 4.1. NFC/Etilalkol



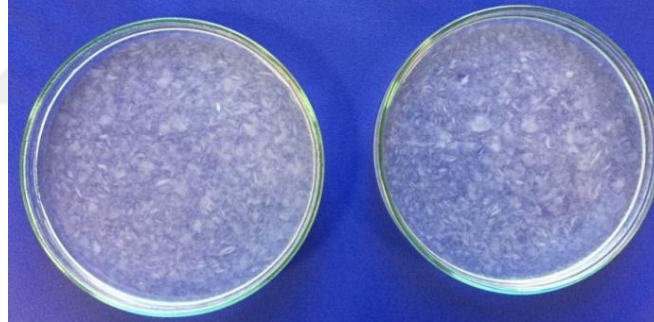
Şekil 4.2. NFC/Kloroform

Tablo 4.2'de poli(etilen glikolü) çözebilen çözücülerini belirlemek için denemeler yapılmış ve aynı zamanda NFC jelinin de viskozitesini düşüren çözücü olmasına dikkat edilerek çözücü seçimi yapılmıştır.

Tablo 4.2. PEG'in çözünmesini gözlemlemek için yapılan deneyler ve sonuçları

| Deneme | Malzemeler | Oran | Etki |
|--------|----------------------|---------|---|
| 1. | PEG/Kloroform | 1:2 | Çözünme gerçekleşmiştir |
| 2. | PEG/Aseton | 1:2 | Çözünme gerçekleşmiştir |
| 3. | PEG/IPA | 1:2 | Çözünme var ama diğerlerine göre düşüktür |
| 4. | PEG/Etilalkol | 1:2 | Çözünme gerçekleşmiştir |
| 5. | PEG/Aseton/Kloroform | 1:2:0,5 | Çözünme gerçekleşmiştir |
| 6. | PEG/Metilalkol | 1:2 | Çözünme gerçekleşmiştir |

Yapılan çalışmalar sonucunda farklı çözücüler denenerek nanofibrile edilmiş selüloz jelinin viskozitesini düşüren ve aynı zamanda plastikleştirici poli(etilen glikolü) çözebilen çözücü olarak etil alkol seçilmiş ve oran olarak 1:0,1:1(NFC jeli/PEG/Etil alkol) ayarlanarak süspansiyon hazırlanmıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. NFC jeli/PEG/Etil alkol

4.1.2. Proses kolaylaştırıcıların mekanik özelliklere etkisi

Çalışma kapsamında kullanılan, zincir uzatıcı PDI, PLA'nın $-OH$ ve $-COOH$ son grupları ile reaksiyona girebilme potansiyeline sahiptir. Diizosiyanatlar hidroksil grubu ile üreten bağı oluştururken, karboksil grubuyla amid bağları oluşturmaktadır. Ancak diizosiyanatların ortamda hidroksil gruplarını karboksil gruplarına göre daha çok tercih ettiği bilinmektedir [55]. Böylelikle genişleme reaksiyonları neticesinde PLA-PLA eklenmeleri meydana gelebilmekte ve harmanlama sırasında viskozite artışları ile mekanik özelliklerde iyileşme görülebilmektedir.

Kaydırıcı olarak kullanılan polietilen vaks, harmanlama sırasında ortaya çıkan baskı ve kuvvetleri azaltarak prosesi iyileştirmektedir. Çalışmada bir diğer proses kolaylaştırıcı olarak kullanılan antioksidan ise PLA'nın ısıl bozulmasını engellemektedir.

Bu doğrultuda, mekanik özellikleri iyileştirebilmek için proses kolaylaştırıcılar (kaydırıcı, zincir uzatıcı ve antioksidan) eklenmiş ve sonuçlar gözlemlenmiştir (Tablo 4.3).

Tablo 4.3. %1NFC/%20PEG/PLA nanokompoziti için proses kolaylaştırıcıların mekanik özelliklere etkisi

| Proses kolaylaştırıcı | Modül (MPa) | Akma Dayanımı (MPa) | Kopma dayanımı (MPa) | Kopmadaki uzama (%) |
|-----------------------|-------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| - | 398 ± 167 | 19,8 ± 0,4 | 19,0 ± 0,2 | 329,7 ± 7,6 |
| + | 739 ± 238 | 20,9 ± 2,5 | 19,3 ± 1,1 | 375,9 ± 6,4 |

Eklenen proses kolaylaştırıcılarla, mekanik özelliklerde iyileşme gözlemlenmiştir. Özellikle Modülde yaklaşık %85 ve kopmada uzamada yaklaşık %14 artış görülmüştür. Bu sonuçlar doğrultusunda proses kolaylaştırıcıların tüm çalışmalarda kullanılmasına karar verilmiştir.

4.1.3. Harmanlama süresinin mekanik özelliklere etkisi

Alifatik bir poliester olan PLA, kimyasal hidrolize duyarlı, biyolojik olarak bozunabilen bir polimerlerdir. Ester bağının hidrolitik zincir kesilmesi, polyesterlerin işlenmesi sırasında gözlenen en temel degradasyondur. Bu nedenle, biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerde, zayıf, hidroliz olabilen bağların varlığı, malzemeyi neme ve sıcaklığa duyarlı hale getirir. Bu nedenle PLA bazlı malzemelerin işlenmesi sırasında sıcaklığa maruz kaldıkları süre nanoparçacık dağılımını ve özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir [70]. Bu yüzden çalışmanın ilk aşamasında PLA/PEG/NFC nanokompozitlerinin harmanlama sırasında sıcaklığa maruz kaldıkları süre ve mekanik özellikleri ne ölçüde etkilediğinin anlaşılması için deneyler yapılmıştır. Bu amaçla 3, 5 ve 10 dakikalık harmanlama süreleri belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4. %1NFC/%20PEG/PLA nanokompoziti için harmanlama sürelerinin mekanik özelliklere etkisi

| Karışım süresi | Modül(MPa) | Akma Dayanımı (MPa) | Kopma Dayanımı (MPa) | Kopmadaki uzama (%) |
|-----------------------|-------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 3 dk | 253 ± 74 | 15,6 ± 0,3 | 14,3 ± 0,9 | 210,0 ± 7,2 |
| 5 dk | 1148 ± 486 | 23,5 ± 0,3 | 20,7 ± 0,3 | 196,9 ± 9,8 |
| 10 dk | 588 ± 50 | 20,3 ± 0,1 | 18,8 ± 0,1 | 199,8 ± 10,7 |

Görülebileceği gibi kopma uzamasında çok belirgin bir etki gözlenmezken akma dayanımı ve modülde önemli ölçüde değişim gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda 3 dakikalık karışım süresinin yeterli gelmediği, 5 dakikalık karışım süresinin daha iyi mekanik özellikler gösterdiği gözlemlenmiştir. 10 dakikalık karışım süresinde ise PLA'nın daha uzun süre ısıtılmasına tabi tutulmasıyla degradasyonun arttığı bu yüzden viskozitenin düştüğü, mekanik özellikleri kötü etkilediği görülmüştür. Bu nedenle Bölüm 4.2'de yapılan tüm çalışmalarda 5 dakikalık karışım süresi tercih edilmiştir.

4.2. PLA/PEG/NFC Nanokompozitlerinde NFC'yi Modifiye Etmekte Kullanılan Silan Çeşidinin, NFC ve PEG Yüzdesinin Özellikler Üzerine Etkisi

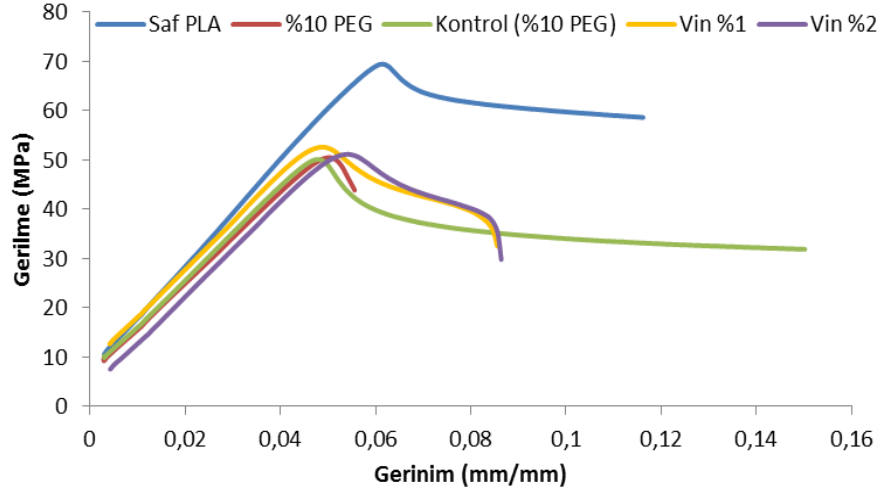
PLA matrisler ile uyumluluğunu arttırmak ve NFC nanoliflerin matris içinde nanometre mertebesinde bulunabilmelerini tesis etmek için, NFC'nin yüzey modifikasyonu, bir seçim olarak görünmektedir [14]. Bu doğrultuda farklı silan bağlayıcılar farklı koşullarda selüloz yüzeye uygulanmış olup literatürde bunlarla ilgili çok sayıda çalışmaya rastlanabilmektedir [38,64].

Tez çalışmasının bu kısmında silan bağlayıcıların PLA/PEG/NFC sisteminin mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca silalama sırasında uygulanan nötralizasyon ve ortamın pH'ı gibi parametreler de mekanik özellikler özelinde değerlendirilmiştir.

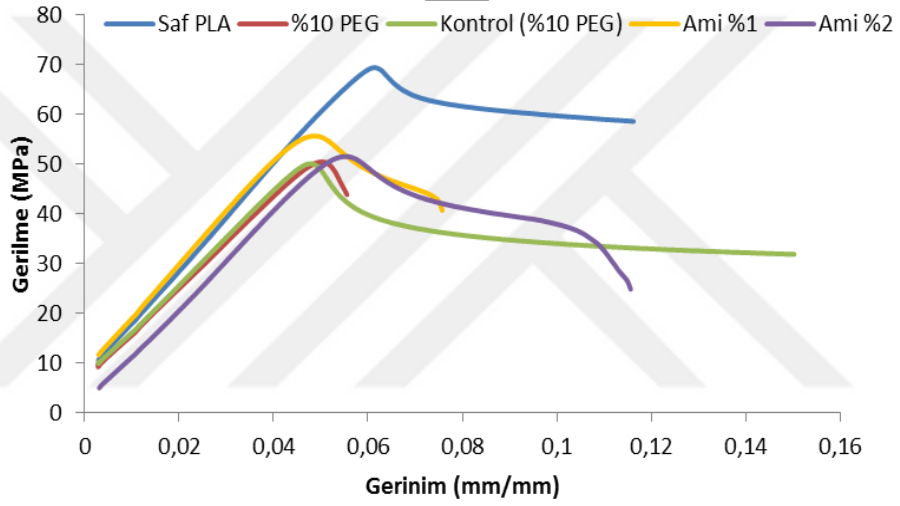
4.2.1. Mekanik özelliklere etkisi

İlk silanlama süreci detayları ele alınmıştır. Bu amaçla farklı pH'larda ve farklı silanlarla yapılan NFC için yüzey modifikasyonlarının mekanik özelliklere etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda çok asidik ortamda kloropropiltrimetoksi silan, aminopropiltrimetoksi silan ve viniltrimetoksi silan ile modifiye edilen NFC'li nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin diğer silanlara göre daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Bu yüzden bu üç silan seçilerek diğer özellikleri de karakterize edilmiştir (Tablo 4.5).

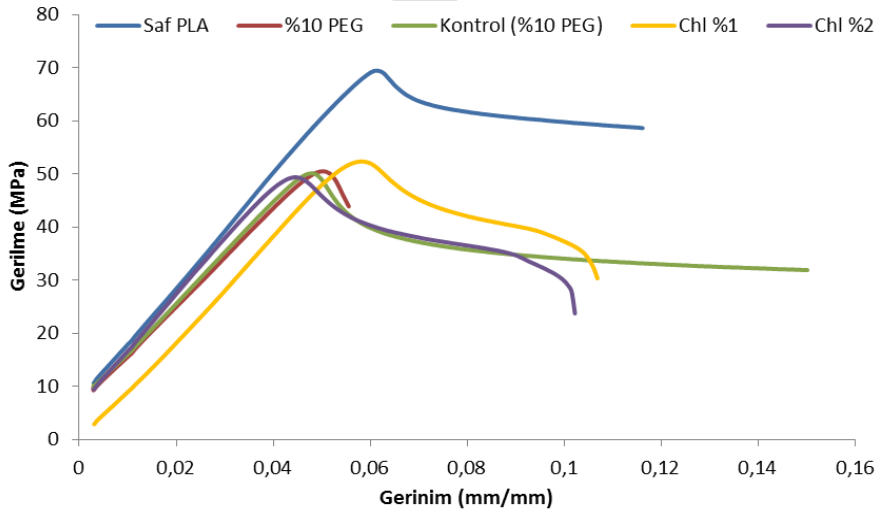
PLA işlenmesi kolay bir polimer değildir. İşlenebilirliği arttırmak için proses kolaylaştırıcılar eklenmelidir [22]. Bu yüzden bu çalışmada plastikleştirici ve proses kolaylaştırıcılar polimer matrisine ilave edilmiştir. Plastikleştirici PEG ilavesi, PLA'nın mekanik özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir [11]. Plastikleştirmenin amacı, karışımların mukavemetini ve sertliğini koruyarak sünekliği arttırmaktır [71]. Şekil 4.4'de Referanların ve ağırlıkça %10 PEG içeren PLA/PEG/NFC nanokompozitlerinin gerilme-gerinim eğrilerine örnekler gösterilmektedir. (Şekil 4.4'deki Kontrol (%10 PEG) malzemesinin kopmada uzamaları %15'den sonra kesilmiştir.) Şekil 4.4'e bakıldığında saf PLA'ya %10 PEG eklendikten sonra malzeme yaklaşık %13 gibi bir kopmada uzamadan yaklaşık %6 gibi bir kopmada uzamaya düşmüştür. Kontrol diye isimlendirilen PEG, zincir uzatıcı, antioksidan ve kaydırıcı içeren PLA kompozitinde PEG etkisiyle düşen kopmada uzama değeri yükselmiştir. %10 PEG içeren nanokompozitlerde, NFC modifikasyonu için kullanılan silan türlerinden Chl en iyi modül, kopma dayanımı ve akma dayanımı değerlerini göstermiştir (Şekil 4.4.c). Ayrıca Şekil 4.4'de gösterilen tüm kompozitlerde saf PLA gibi boyun oluşumu göstermiştir.



a)



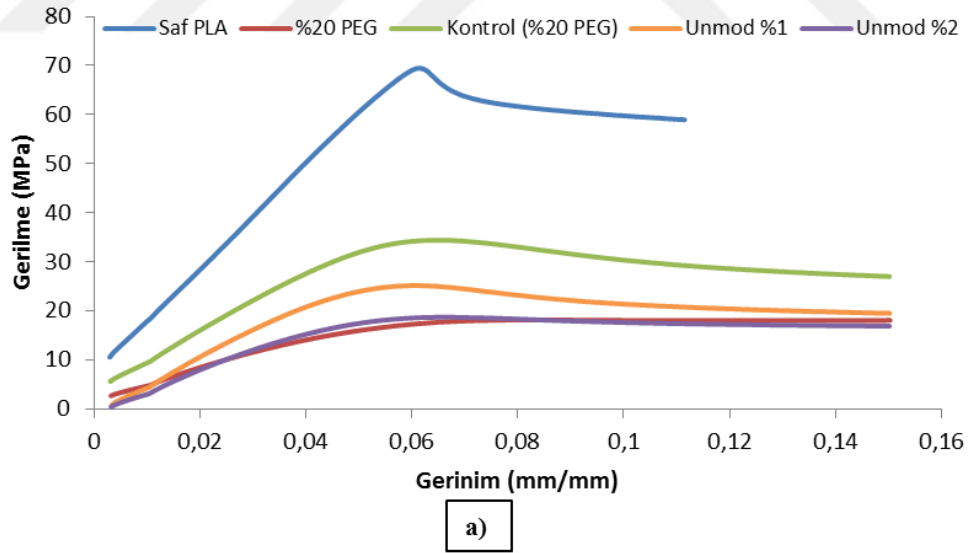
b)



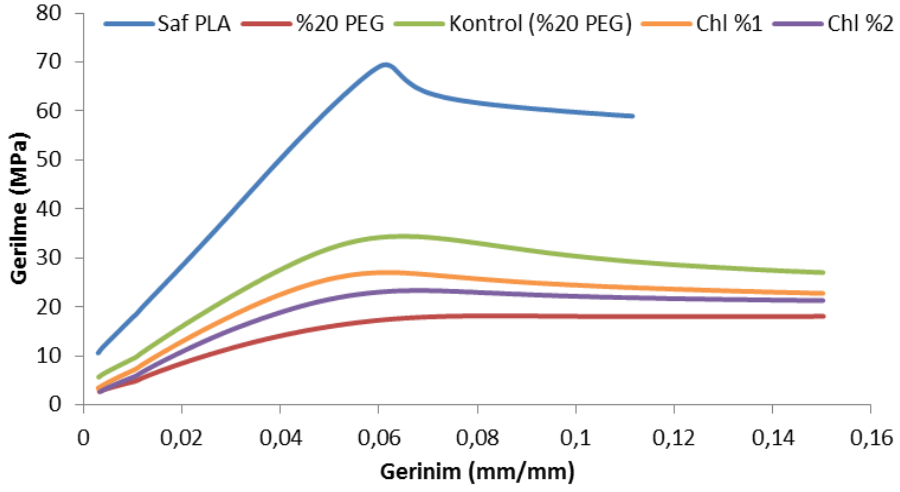
c)

Şekil 4.4. Referanslar ve %10 PEG içeren PLA/PEG/NFC nanokompozitlerinin gerilme gerinim eğrileri; a) Vin b) Ami ve c) Chl nanokompozitleri

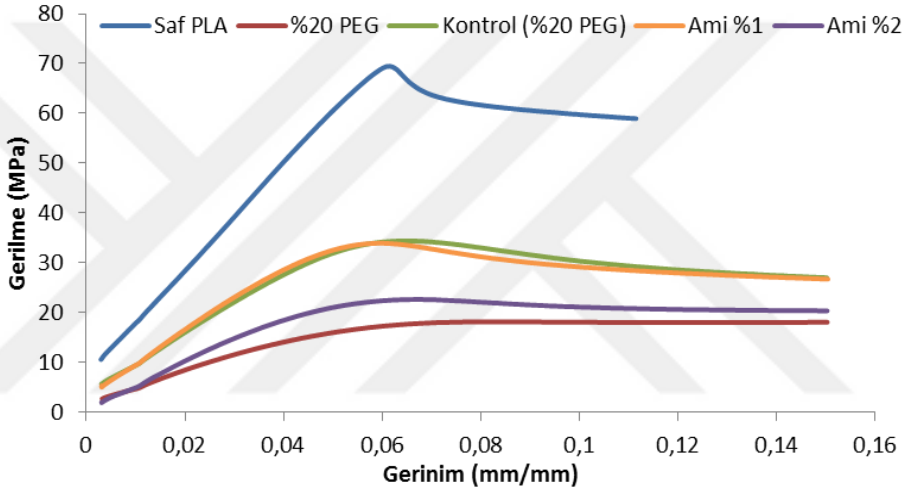
Şekil 4.5'de Referansların ve ağırlıkça %20 PEG içeren PLA/PEG/NFC nanokompozitlerinin gerilme-gerinim eğrilerine örnekler gösterilmektedir. (Şekil 4.5'deki %20 PEG, Kontrol (%20 PEG), modifiye çeşidine bakılmaksızın PLA/PEG/NFC malzemelerinin kopmada uzamaları %15'den sonra kesilmiştir.) Şekil 4.5'de görüldüğü gibi en yüksek akma dayanımı saf PLA'da görülmesine rağmen saf PLA boyun oluşumu gösterdikten sonra düşük bir kopmada uzama göstermektedir. Sisteme %20 PEG eklendikten sonra malzeme elastomer gibi davranmış, boyun oluşumu kaybolmuş ve yaklaşık %13 gibi bir kopmada uzamadan yaklaşık %420 gibi bir kopmada uzamaya çıkmıştır. Kontrol diye isimlendirilen PEG, zincir uzatıcı, antioksidan ve kaydırıcı içeren PLA kompozitinde PEG etkisiyle düşen Modül değeri yükselmiştir. %20 PEG içeren nanokompozitlerde, NFC modifikasyonu için kullanılan silan türlerinden Vin en iyi modül, kopma dayanımı ve akma dayanımı değerlerini göstermiştir (Şekil 4.5.d). Silan türünden bağımsız olarak NFC oranının karışım içerisinde artmasıyla birlikte karışımların kopmadaki uzama değerleri ve modülleri azalmıştır. Bunun sebebi NFC oranının artmasıyla aglomerasyonların meydana gelmesidir.



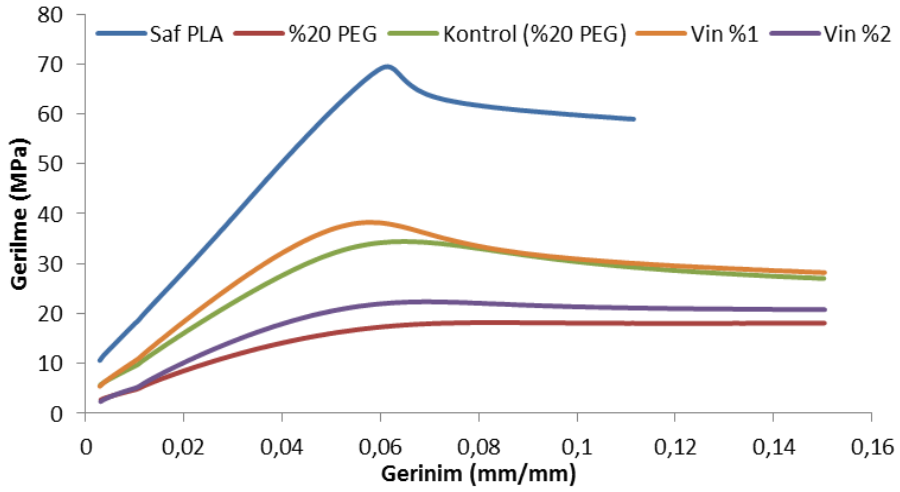
Şekil 4.5. Referanslar ve %20 PEG içeren PLA/PEG/NFC nanokompozitlerinin gerilme gerinim eğrileri; a) Unmod, b) Chl, c)Ami ve d)Vin nanokompozitleri



b)



c)



d)

Şekil 4.5.(Devam) Referanslar ve %20 PEG içeren PLA/PEG/NFC nanokompozitlerinin gerilme gerinim eğrileri; a) Unmod, b) Chl, c)Ami ve d)Vin nanokompozitleri

Tablo 4.5’de Referanslar ve %10 PEG içeren nanokompozitlerin çekme testi sonuçlarından elde edilen veriler verilmiştir. Tablo 4.5’de %10 PEG içeren ve silan çeşitlerinden kloropropiltrimetoksi silan ile modifiye edilmiş NFC’li kompozitlerin mekanik özelliklerinin diğerlerine göre daha iyi olduğu anlaşılmaktadır. PLA zincir sonlarındaki –OH ‘lar arasında meydana gelebilecek yer değiştirme tepkimesi ve buna bağlı olarak meydana gelebilecek NFC-g-PLA yapılarının yapışmayı arttırması olabilir [72]. Saf PLA’nın modülü 4060 MPa’dan, akma dayanımı 65,8 MPa’dan %10 PEG ilavesi ile modül 3466 MPa’ya, akma dayanımı 48,8 MPa’ya düşmüş ve bu düşüş kloropropiltrimetoksi silan ile modifiye edilmiş NFC ilavesi ile modül 3688 MPa’ya, 52,9 MPa’ya yükselerek neredeyse saf PLA ile aynı değerlere ulaşılmıştır.

Tablo 4.5. Referanslar ve %10 PEG içeren nanokompozitlerin mekanik özellikleri

| Malzemeler | NFC yüzdesi | Modül (MPa) | Akma Dayanımı (MPa) | Kopma Dayanımı (MPa) | Kopmadaki Uzama (%) |
|----------------------|-------------|-------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| Saf PLA | - | 4060 ± 556 | 65,8 ± 0,6 | 53,5 ± 1,5 | 13,1 ± 1,3 |
| %10 PEG | - | 3466 ± 532 | 48,8 ± 2,8 | 43,9 ± 2,6 | 5,6 ± 0,3 |
| Kontrol (%10) | - | 3564 ± 325 | 49,9 ± 1,8 | 24,8 ± 4,4 | 33,8 ± 4,2 |
| Vin | %1 | 3196 ± 461 | 54,7 ± 1,7 | 30,5 ± 3,6 | 11,2 ± 3,4 |
| | %2 | 3048 ± 47 | 50,8 ± 0,4 | 28,7 ± 1,9 | 9,3 ± 1,2 |
| Ami | %1 | 2746 ± 309 | 54,4 ± 2,1 | 32,7 ± 1,9 | 8,2 ± 2,0 |
| | %2 | 2194 ± 501 | 49,1 ± 2,8 | 25,8 ± 3,6 | 8,9 ± 1,7 |
| Chl | %1 | 3688 ± 129 | 52,9 ± 2,5 | 31,2 ± 2,9 | 10,9 ± 3,9 |
| | %2 | 2650 ± 188 | 48,9 ± 1,7 | 24,3 ± 1,2 | 9,5 ± 2,7 |

*Kontrol: NFC hariç, plastikleştirici, zincir uzatıcı, antioksidan, kaydırıcı içeren PLA kompoziti

Tablo 4.6’de Referanslar ve %20 PEG içeren nanokompozitlerin çekme testi sonuçlarından elde edilen veriler verilmiştir.

Saf PLA'nın modülü 4060 MPa, akma dayanımı 65,8 MPa ve kopma dayanımı 53,5 MPa iken %20 PEG ilavesiyle, kopmada uzamada önemli bir artış olmuş %13,1'den %424,0'a yükselmiştir, modül, kopma dayanımı ve akma dayanımı azalmıştır (Tablo 4.6). PEG etkisiyle düşen modül, kopma dayanımı ve akma dayanımı gibi özellikleri iyileştirmek için eklenen takviye edici eleman NFC'nin modifiyede kullanılan silan çeşidine bakılmaksızın %1 NFC içeren kompozitlerde beklenen artış gözlemlenmiştir (Tablo 4.6). %20 PEG içeren bu kompozitlerde en iyi özellikleri viniltrimetoksi silan ile modifiye edilmiş NFC içeren kompozit göstermiştir [20]. Bunun sebebi, vinil silanın NFC yüzeyini hidrofobik hale getirerek PLA ile van der waals etkileşimleri kurmasıdır [72].

Tablo 4.6. Referanslar ve %20 PEG içeren nanokompozitlerin mekanik özellikleri

| Malzemeler | NFC yüzdesi | Modül (MPa) | Akma Dayanımı (MPa) | Kopma Dayanımı (MPa) | Kopmadaki Uzama (%) |
|----------------------|-------------|-------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| Saf PLA | - | 4060 ± 556 | 65,8 ± 0,6 | 53,5 ± 1,5 | 13,1 ± 1,3 |
| %20 PEG | - | 991 ± 269 | 29,7 ± 2,0 | 29,1 ± 3,1 | 424,0 ± 15,8 |
| Kontrol (%20) | - | 1840 ± 232 | 32,6 ± 1,9 | 23,5 ± 0,9 | 336,0 ± 46,3 |
| Unmod | %1 | 751 ± 285 | 21,6 ± 4,2 | 17,9 ± 2,2 | 325,3 ± 31,9 |
| | %2 | 564 ± 86 | 17,7 ± 0,8 | 15,4 ± 0,8 | 220,1 ± 42,9 |
| Chl | %1 | 1597 ± 280 | 27,6 ± 1,5 | 18,4 ± 1,2 | 225,8 ± 27,6 |
| | %2 | 1556 ± 624 | 23,8 ± 2,1 | 17,9 ± 2,0 | 167,0 ± 10,7 |
| Vin | %1 | 2906 ± 315 | 38,1 ± 3,4 | 27,3 ± 1,9 | 237,3 ± 46,3 |
| | %2 | 878 ± 115 | 25,2 ± 1,7 | 24,4 ± 1,7 | 248,7 ± 6,9 |
| Ami | %1 | 1493 ± 570 | 34,2 ± 1,9 | 26,7 ± 2,1 | 229,3 ± 64,9 |
| | %2 | 947 ± 360 | 25,2 ± 1,1 | 22,3 ± 3,2 | 232,3 ± 15,1 |

*Kontrol: NFC hariç, plastikleştirici, zincir uzatıcı, antioksidan, kaydırıcı içeren PLA kompoziti

Tablo 4.6’da Saf PLA’ya %20 PEG eklenmesiyle oluşan mekanik özelliklerdeki düşüş, Tablo 4.5’de görüldüğü üzere %10 PEG eklenmesinden daha büyüktür. Ama %20 PEG eklenmesiyle kopmadaki uzama yüzdesi artarken, %10 PEG eklenmesiyle kopmada uzama yüzdesinde azalma görülmüştür.

Bu durum kompozite proses kolaylaştırıcıların eklenmesiyle (kontrol numunesi olarak isimlendirilen malzeme) iyileştirilmiştir. Genel olarak, %10 PEG içeren nanokompozitlerin kopmada uzamalarında bir farklılık olmazken, %20 PEG içeren nanokompozitlerin kopmada uzamalarında büyük bir farklılık olmuştur. Tüm kompozitlerde %1 NFC içerenler %2 NFC içeren kompozitlere göre daha iyi özellik göstermiştir. Bunun sebebi NFC oranının artmasıyla aglomerasyonların meydana gelmesidir.

4.2.2. Termal özelliklere etkisi

Çalışma kapsamında üretilen referans ve Bölüm 4.2.1’de belirtildiği gibi mekanik özellikleri iyi olan kloro, amino ve vinil silan ile modifiye edilmiş NFC ile üretilen kompozitlerin termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi ile belirlenmiştir. DSC analizi sonucunda elde edilen termal geçişler Tablo 4.7’de ve Tablo 4.8’de verilmiştir. Şekil 4.6’da %1NFC/%20PEG nanokompozitlerin DSC termogramları verilmiştir. Diğer %2NFC/%20PEG/PLA ve %1NFC/%10PEG/PLA ile %2NFC/%10PEG/PLA nanokompozitlerinin grafikleri Ek-A bölümünde Şekil A.1, Şekil A.2 ve Şekil A.3’de verilmiştir.

%10 plastikleştirici içeren nanokompozitlerin termal geçişleri Tablo 4.7’de gösterilmektedir. Analiz sonuçlarına göre saf PLA’nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 61,0 °C ve erime sıcaklığı (T_m) 173,9 °C olarak belirlenmiştir. Ancak PEG eklenmesiyle T_g düştüğü içim deneysel koşullarda ölçülememiştir.

İlk ısıtmada soğuk kristallenme sıcaklığı ve erime noktasında bir değişiklik gözlenmemiştir. Benzer biçimde soğutma sırasında elde edilen kristallenme sıcaklığında da bir değişme gözlenmemiştir. İkinci ısıtmadan elde edilen kristallenme yüzdelere göre nanokompozitlerin kristallenme yüzdeleri saf PLA’dan yüksektir. Klor (Chl) veya Vinil (Vin) ile modifiye edilmiş %1 NFC içeren kompozitlerin yüzde kristallenmesi kontrol numunesinden de yüksektir.

Tablo 4.7. Saf PLA ve NFC/%10PEG/PLA nanokompozitlerin termal özellikleri

| Malzemeler | İlk Isıtma | | | | | Soğutma | İkinci Isıtma | | | | | |
|------------|------------|-----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|---------|----------------------|-----------------------|---------------------|----------------------|------------------------|------------------------|
| | %-NFC | T _{cc1} (°C) | ΔH _{c1} (j/g) | T _{m1} (°C) | ΔH _{m1} (j/g) | | T _{mc} (°C) | T _{cc2} (°C) | T _g (°C) | T _{m2} (°C) | ΔH _{c2} (j/g) | ΔH _{m2} (j/g) |
| Saf PLA | 0 | - | - | 180,4 | 46,8 | - | 135,4 | 61,0 | 173,9 | 30,6 | 37,6 | 40 |
| KONTROL | 0 | 75,6 | 19,4 | 178,9 | 44,3 | 105,7 | - | <25 | 175,5 | - | 41,9 | 51 |
| Vin | 1 | 78,7 | 17,1 | 176,5 | 47,5 | 104,9 | - | <25 | 173,1 | - | 45,4 | 56 |
| | 2 | 76,9 | 17,3 | 176,7 | 45,2 | 105,3 | - | <25 | 166,7 | - | 41,1 | 51 |
| Ami | 1 | 76,5 | 14,5 | 178,9 | 41,2 | 105,6 | - | <25 | 172,3 | - | 40,6 | 50 |
| | 2 | 75,9 | 16,5 | 177,7 | 46,1 | 106,6 | - | <25 | 168,5 | - | 41,0 | 51 |
| Chl | 1 | 80,5 | 18,9 | 177,8 | 45,2 | 106,4 | - | <25 | 173,9 | - | 43,6 | 54 |
| | 2 | 77,8 | 13,8 | 180,1 | 44,4 | 106,1 | - | <25 | 172,5 | - | 40,7 | 51 |

PLA için $\Delta H_m^ = 93 \text{ J/g}$ [67].

* ΔH_{m1} = birinci ısıtmadaki elde edilen erime entalpisi

* ΔH_{m2} = ikinci ısıtmadaki elde edilen erime entalpisi

%20 plastikleştirici içeren nanokompozitlerin termal geçişleri Tablo 4.8'de verilmiştir. İlk ısıtma aşamasında saf PLA soğuk kristalleme davranışı sergilemezken diğer tüm örneklerde soğuk kristallenme gözlenmiştir. Bunun sebebi PEG varlığında değişen vizkozitenin PLA zincirlerinin kristallenmesini tetiklemesidir [73-76]. PLA'ya PEG ve proses kolaylaştırıcıların eklendiği kontrol numunesinde soğuk kristalleme sıcaklığı 70°C ölçülürken NFC içeren tüm örneklerde bu sıcaklık değeri değişkenlik göstermektedir. Modifiye edilmemiş NFC'de (Unmod) soğuk kristallenme sıcaklığı NFC içeriğiyle pek değişkenlik göstermemekle birlikte kontrol numunesine göre 20°C daha yüksektir. Bunun sebebi olarak modifiye edilmemiş NFC'nin eriyik vizkozitesini arttırarak kristallenmeye karşı bir engel oluşturması söylenebilir. Modifiye edilmiş NFC'ler ile hazırlanan nanokompozitlerde ise genel eğilim %1 NFC içeriğinde soğuk kristallenme sıcaklığı keskin bir düşüş sergilerken %2 NFC'ye çıkıldığında bu düşüş ortadan kalkmaktadır. %1 NFC içeriğinde elde edilen düşüş silan bağlayıcı türüne göre değişmekle birlikte kontrol örneğine göre 4-5°C civarındadır. Bu düşüş %1 NFC içeriğinde NFC'nin çekirdeklenme ajanı gibi davranmasıyla açıklanabilir [77,78]. NFC oranı %2'ye çıktığında ise olası topaklanmalara bağlı olarak NFC'nin yüzey alanı küçülmekte ve çekirdeklendirme etkisi ortadan kalkmaktadır.

NFC ilavesiyle erime noktalarında kontrol örneğine göre 3-4°C'lik düşüş gözlenmektedir. Bu düşüş NFC varlığında meydana gelen kristallerin lamel kalınlığının düşük olmasından ileri gelmektedir.

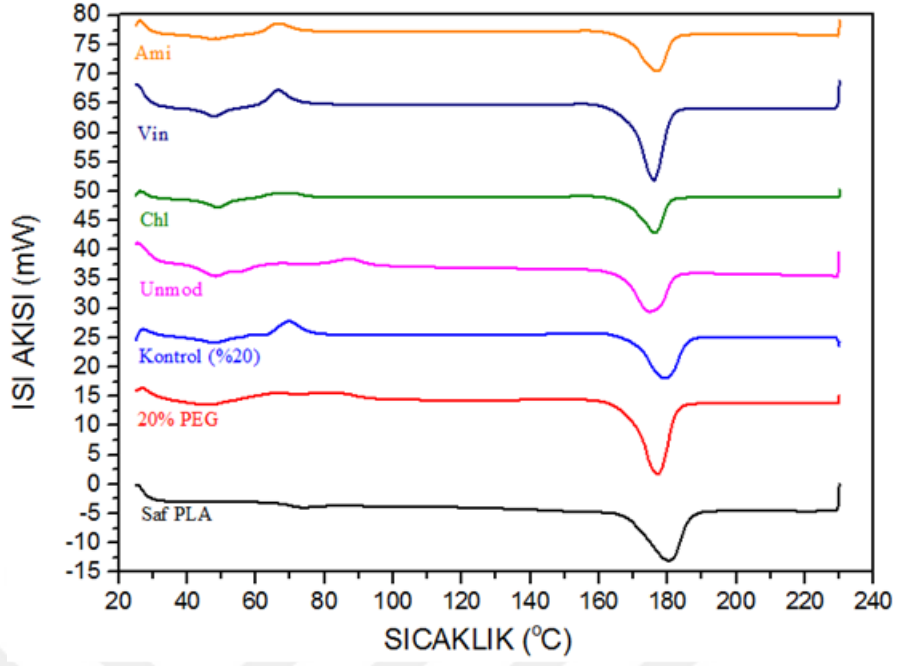
Tablo 4.8. Saf PLA ve NFC/%20PEG/PLA nanokompozitlerin termal özellikleri

| Malzemeler | Birinci Isıtma | | | | | Soğutma | İkinci Isıtma | | | | | |
|------------|----------------|-----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|---------|----------------------|-----------------------|---------------------|----------------------|------------------------|------------------------|
| | %-NFC | T _{cc1} (°C) | ΔH _{c1} (j/g) | T _{m1} (°C) | ΔH _{m1} (j/g) | | T _{mc} (°C) | T _{cc2} (°C) | T _g (°C) | T _{m2} (°C) | ΔH _{c2} (j/g) | ΔH _{m2} (j/g) |
| Saf PLA | 0 | - | - | 180,4 | 46,8 | - | 135,4 | 61,0 | 173,9 | 30,6 | 37,6 | 40 |
| KONTROL | 0 | 69,6 | 10 | 179,2 | 40,9 | 110,6 | - | <25 | 175,4 | - | 44,3 | 61 |
| Unmod | 1 | 87,3 | 5,8 | 174,9 | 39,9 | 109,1 | - | <25 | 163,6 | - | 38,4 | 54 |
| | 2 | 91,6 | 10,5 | 175,5 | 42,1 | 104,7 | - | <25 | 157,3 | - | 33,3 | 47 |
| Chl | 1 | 70,3 | 4,6 | 176,1 | 42,8 | 112,1 | - | <25 | 167,7 | - | 44,6 | 62 |
| | 2 | 90,9 | 9,1 | 174,9 | 40,7 | 111,2 | - | <25 | 164,9 | - | 39,8 | 56 |
| Vin | 1 | 66,5 | 6,7 | 176,1 | 40,1 | 109,7 | - | <25 | 164,3 | - | 37,7 | 53 |
| | 2 | 90,9 | 6,4 | 177,1 | 40,3 | 109,1 | - | <25 | 162,7 | - | 37,9 | 54 |
| Ami | 1 | 66,5 | 6,8 | 176,9 | 33,9 | 110,9 | - | <25 | 166,7 | - | 38,5 | 54 |
| | 2 | 91,7 | 6,9 | 176,7 | 41,1 | 109,6 | - | <25 | 162,5 | - | 36,5 | 52 |

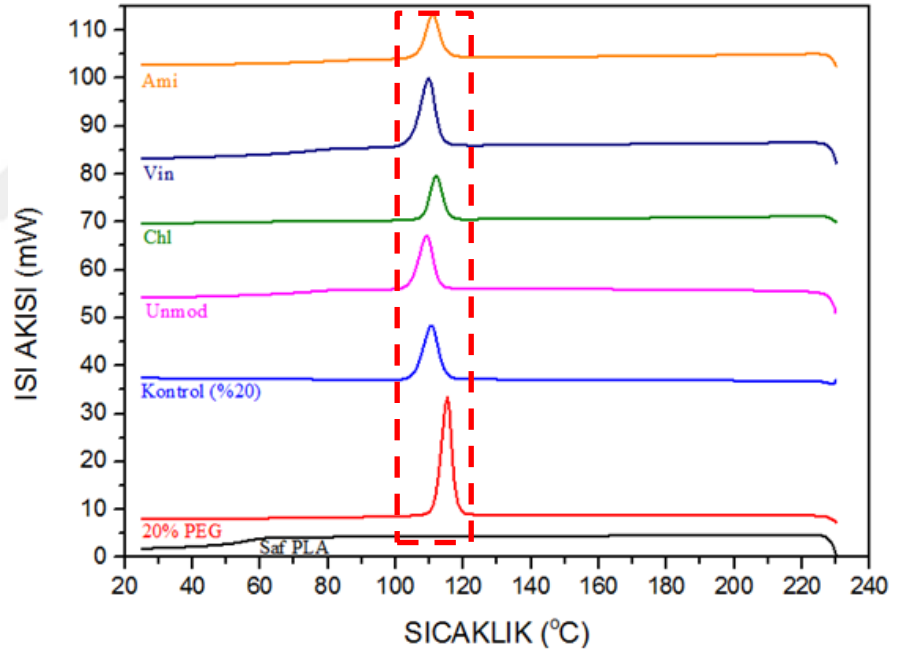
Soğutma aşamasında ise sadece eriyikten kristalizasyon gözlenmektedir (Şekil 4.6). Saf PLA bu aşamada kristallenme sergilemezken kontrol örneği ve modifiye NFC nanokompozitleri 110°C civarında kristalizasyon sergilemişlerdir. Silan türüne bağlı olarak eriyikten kristalizasyon sıcaklıklarında bir değişim gözlenmemektedir. Modifiye edilmeyen NFC ile hazırlanan nanokompozitlerde ise eriyikten kristalizasyon sıcaklığı daha düşük değerlere kaymaktadır. Soğuk kristalizasyonda da gözleendiği gibi modifiye edilmemiş NFC, dağılımının iyi olmaması sebebiyle zayıf bir çekirdeklendirme etkinliğine sahiptir. Bu sebeple kristalizasyon için daha fazla zamana ihtiyaç duyulmakta, bir diğer değişle kristalizasyon gecikmektedir.

İkinci ısıtmada ise saf PLA dışında soğuk kristallenme gözlenmezken sadece erime noktası elde edilmiştir (Şekil 4.6). Bunun sebebi kontrollü soğutma sırasında plastikleştirilmiş nanokompozitlerin yüksek oranda kristallenmesi ve ısıtma sırasında kristallenecek amorf kısımların soğutmada kristallenen kristal bölgeler arasında seyrelmesinden dolayıdır. NFC içeren numunelerde erime noktası kontrol örneğine göre 10°C kadar daha düşüktür. Bunun sebebi NFC varlığında PLA'nın farklı bir kristallenme türü sergilemesidir.

İkinci ısıtmadan elde edilen kristallenme yüzdeleri karşılaştırıldığında nanokompozitlerin kristallenmesinin kontrol örneğine göre düşük olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi NFC varlığında kristallenmenin daha zor olmasıdır [66]. Ayrıca silan ile modifiye edilmiş NFC ile takviyeli nanokompozitin, silan ile modifiye edilmemiş NFC ile takviyeliye göre kristallenme yüzdesi düşüktür [64].

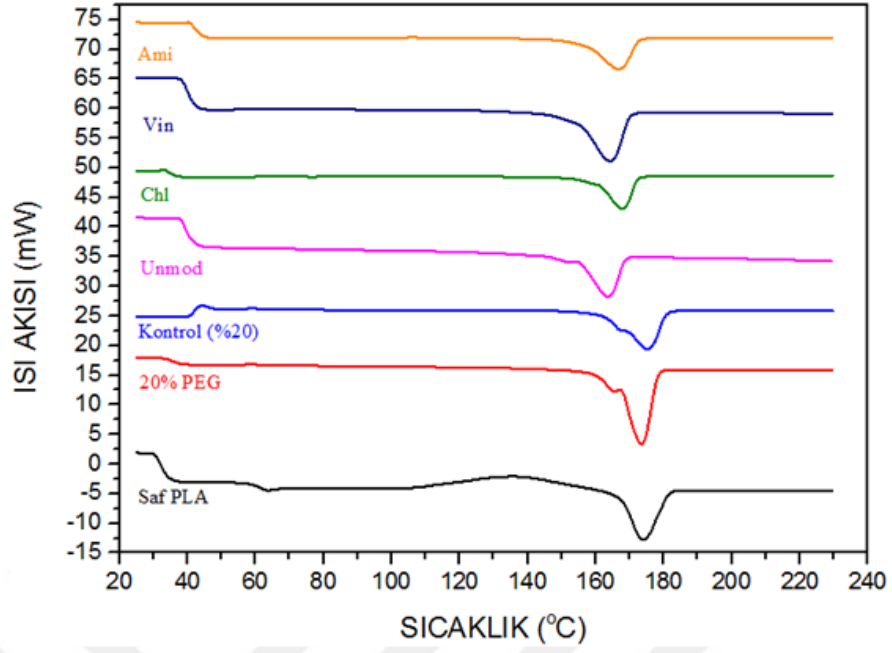


a)



b)

Şekil 4.6. Referanslar ve %1NFC/%20PEG/PLA nanokompozitlerinin DSC termogramları a) ilk ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma



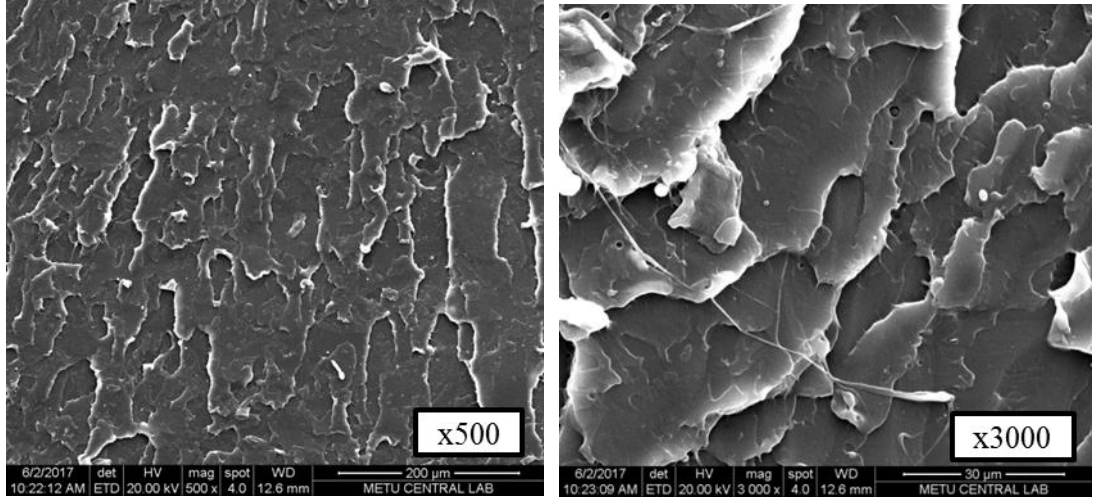
c)

Şekil 4.6.(Devam) Referanslar ve %1NFC/%20PEG/PLA nanokompozitlerinin DSC termogramları a) ilk ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma

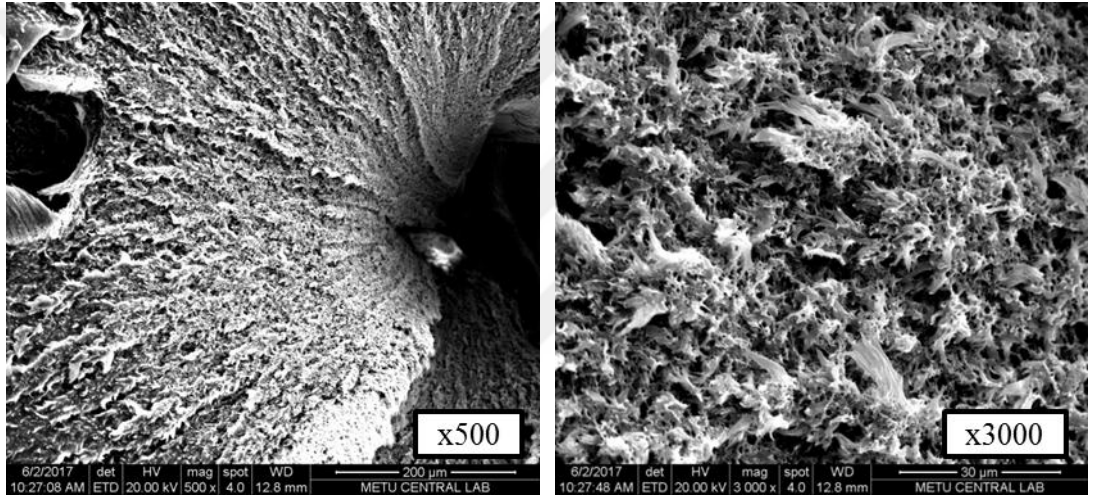
4.2.3. Morfolojik özellikler

Saf PLA ve Kontrol (%20 PEG) ve çeşitli silanlar ile modifiye edilmiş PLA/PEG/NFC nanokompozitlerinin morfolojik özelliklerinin incelenmesi için çekme numunelerinin kırılma yüzeylerinden SEM görüntüleri alınmıştır.

Saf PLA, çekme testi sonuçlarını da destekler biçimde gevrek kırılma sergilemiş ve kırılma yüzeyleri pürüzsüz bir yapıdadır. Bu tür kırılma daha çok katastrofik kırılma olarak da bilinir ve hızlı çatlak ilerlemesi ile karakterize edilir [22, 79]. PLA matrisine plastikleştirici PEG'in ilavesi ile kırılma biçimi sünek kırılma sekline dönmüştür. Yüzeyde çok sayıda fibrilleşme gözlenirken plastik deformasyon baskındır. Ayrıca PLA ile PEG arasında faz ayrımı gözlemlenmemiştir (Şekil 4.7)



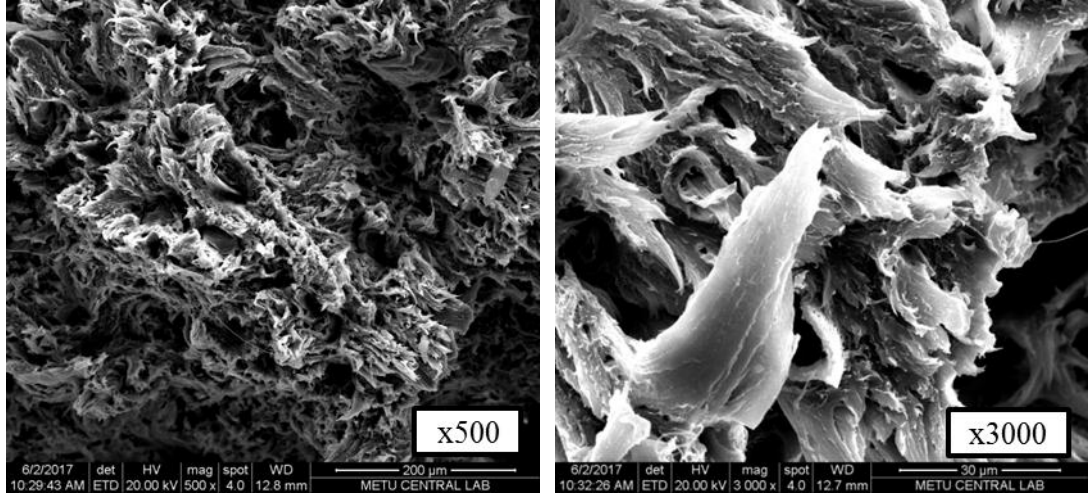
(a) Saf PLA



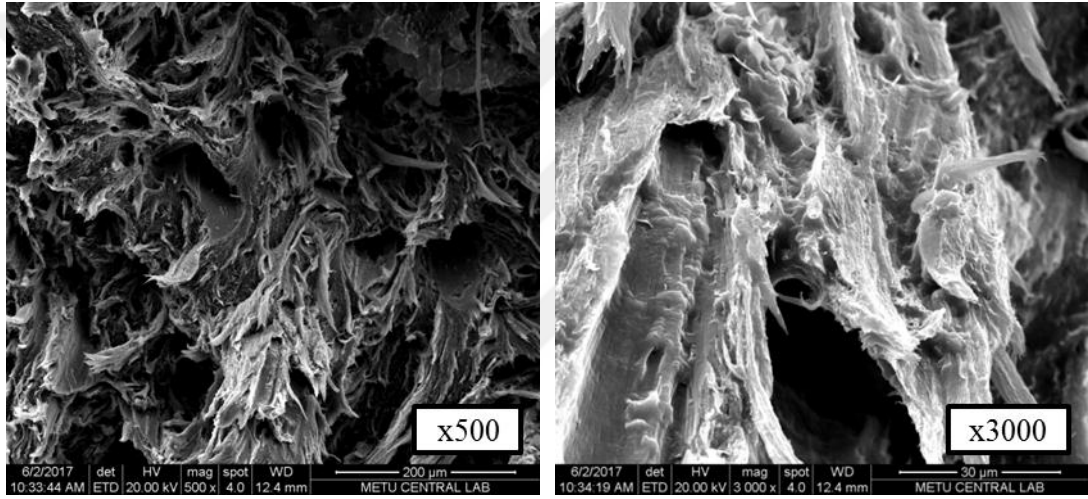
(b) Kontrol (%20 PEG)

Şekil 4.7. Saf PLA ve Kontrol (%20 PEG) kompozitlerinin 500x ve 3000x büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

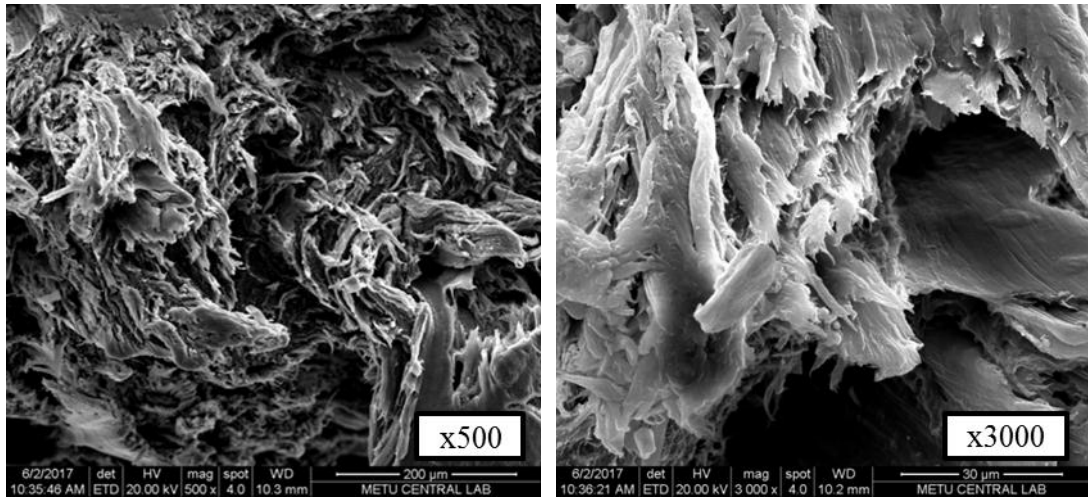
Nanofibrillenmiş selüloz içeren örneklerde sünek kırılma yine baskındır. NFC ile polimer fazları resimlerden ayırt edilememektedir. Aglomerasyon olduğunu gösteren bir ip ucuna rastlanmamıştır. Ayrıca kırılma biçimi bakımından silan bağlayıcı tipleri arasında bir fark gözlenmemiştir (Şekil 4.8). PEG'nin PLA ve NFC için iyi bir uyumlaştırıcı olduğu, arayüzey yapışma kuvvetinin artması ile kaynakta açıklanmıştır [11].



(a) Unmod

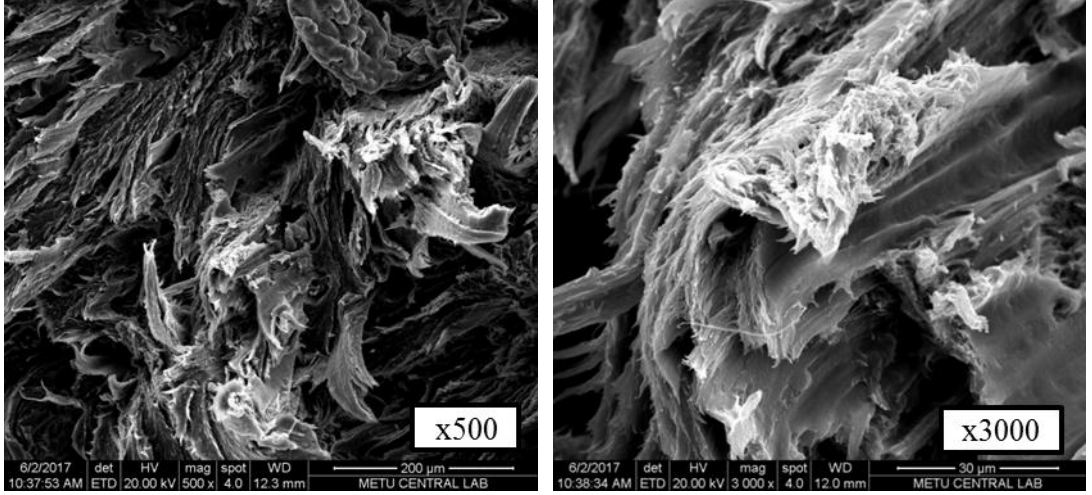


(b) Chl



(c) Vin

Şekil 4.8. Modifiye edilmemiş PLA/PEG/NFC nanokompoziti ve farklı silanlar ile modifiye edilmiş PLA/PEG/NFC nanokompozitlerinin 500x ve 3000x büyütme oranındaki SEM görüntüleri



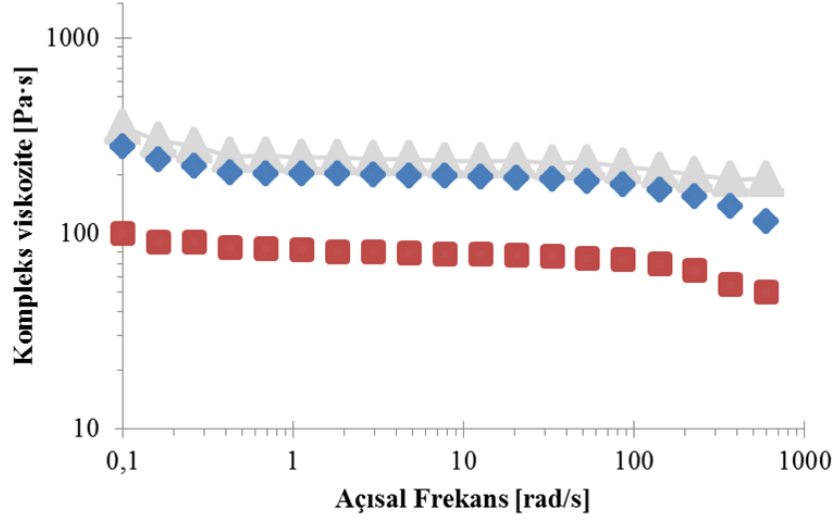
(d) Ami

Şekil 4.8. (Devam) Modifiye edilmemiş PLA/PEG/NFC nanokompoziti ve farklı silanlar ile modifiye edilmiş PLA/PEG/NFC nanokompozitlerinin 500x ve 3000x büyütme oranındaki SEM görüntüleri

4.2.4. Reolojik özellikler

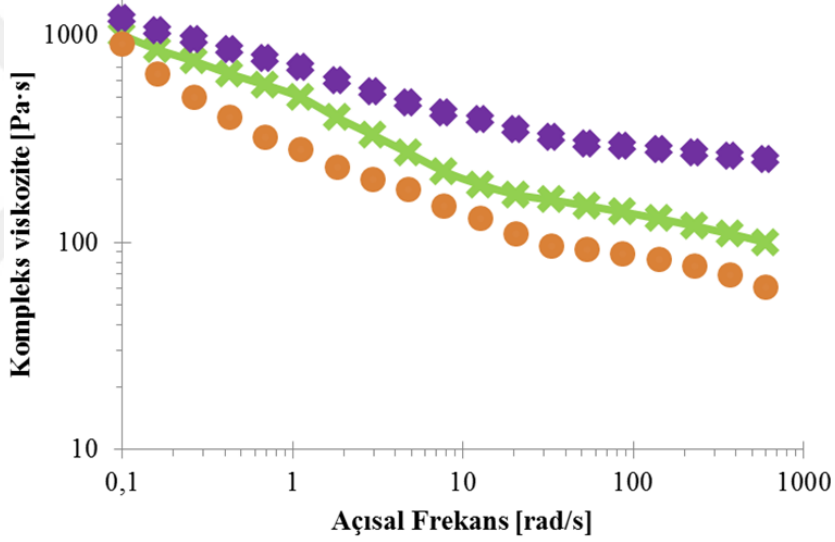
Saf PLA, kontrol numunesi (NFC hariç tüm katkıları içeren kompozit) ve çeşitli NFC nanokompozitlerine ait reolojik özellikleri rotasyonel paralel plakalı modüler bir kompakt reometrede ölçülmüş ve grafiklendirilmiştir.

Polimerler üzerindeki reolojik ölçümler basit akışlarda bile ortaya çıkan davranış çeşitliliğini ortaya çıkarabilir [57]. Süspansiyonun kaynağından bağımsız olarak, sulu bir ortamda NFC, kayma incilmesi davranışıyla tanımlanabilen belirli reolojik özelliklere sahiptir [80]. Saf PLA, Kontrol örneği ve NFC içeren plastikleştirilmiş PLA nanokompozitlerinin reolojik özellikleri Şekil 4.9'da verilmektedir. Saf PLA ve Kontrol örneği deneysel koşullar altında lineer bir davranış sergilemektedir. Yüksek frekans bölgesinde gözlenen lineerlikten sapma kayma incelmesine bağlıdır (Şekil 4.9.b) [81]. Saf PLA'ya göre PEG ilavesi ile tüm frekans aralığında kompleks viskozite düşmektedir. Bunun sebebi plastikleştirici görevi gören PEG'in PLA zincirlerinin hareketliliğini arttırmasıdır [68,82]. Modifiye edilmemiş NFC ile hazırlanan kompozit eriyik ise içeriğinde bulunan NFC tanecikleri sebebiyle kontrol numunesine göre daha yüksek bir viskozite sergilemiştir [81]. Öyle ki plastikleşmemiş PLA ile neredeyse benzer bir viskozite davranışı elde edilmiştir.



◆ Saf PLA ■ Kontrol (%20 PEG) ▲ Unmod

a)



✕ Chl * Vin ● Ami

b)

Şekil 4.9. 190 °C’de ölçümleri yapılan numunelerin kompleks viskozite/açısal frekans grafikleri a) Saf PLA, Kontrol (%20 PEG) ve Unmod b) Chl, Vin ve Ami

Silan ile modifiye edilmiş NFC’ler ile hazırlanmış nanokompozit eriyiklerin reolojik özellikleri Şekil 4.9.b’de görülebilmektedir. Modifiye edilmiş NFC nanokompozitlerinde ilk dikkati çeken durum kompleks viskozitenin hem büyüklük hem de frekansa bağlılığının modifiye edilmemiş NFC ile kıyaslandığında farklı olduğudur.

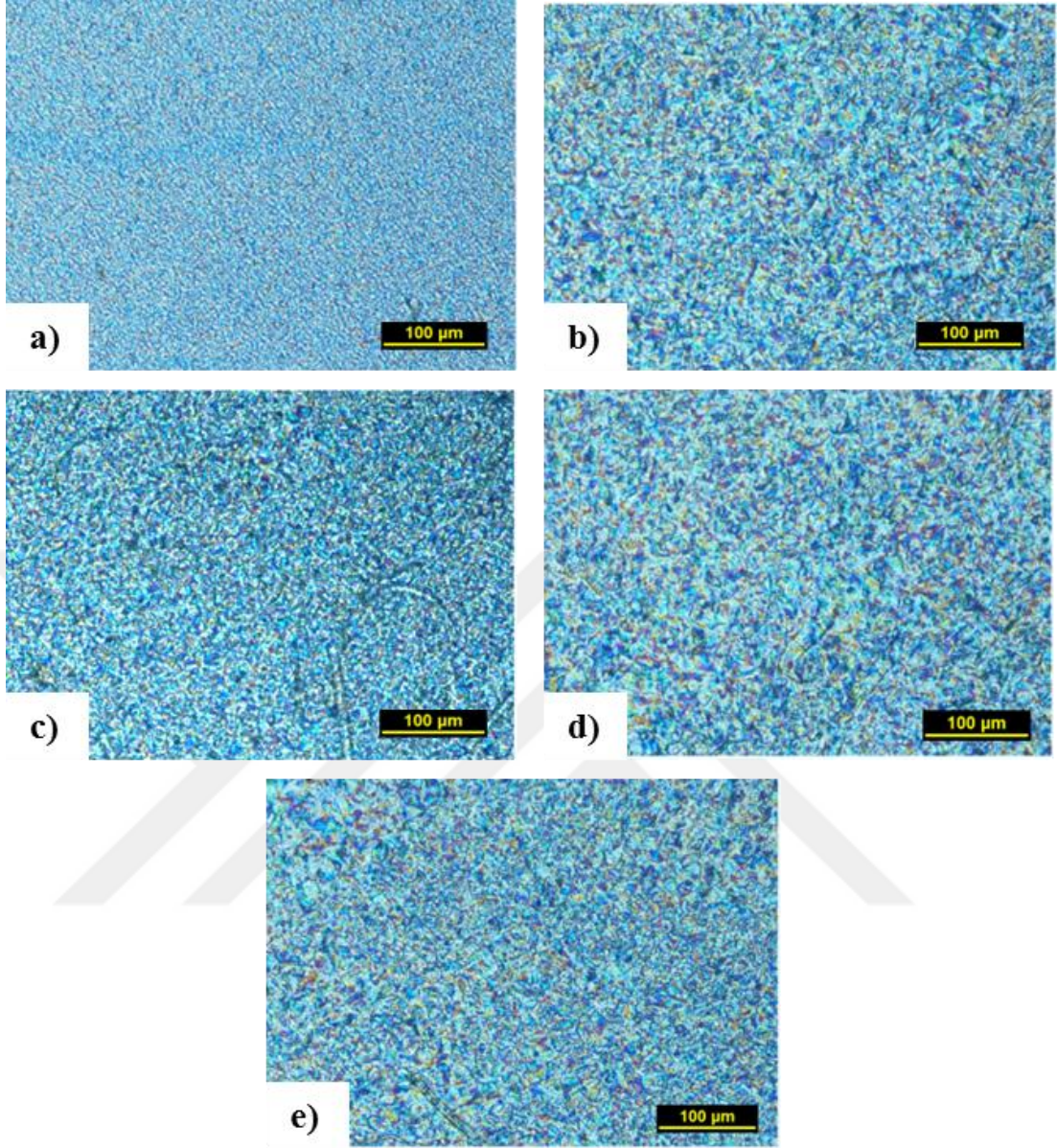
Modifiye edilmiş NFC içeren kompozitlerde eriyik vizkozitesinin düşük frekanslarda modifiye edilmemişlerden daha yüksek oluşunun temel sebebi, modifiye edilmiş NFC'ler ile PLA/PEG matrisinin uyumluluğu ve bu uyumluluğa bağlı olarak homojen ve nanometre ölçeğindeki dağılımın sağladığı daha yüksek ara yüzey alanı ve matris içinde ağ yapının oluşmasıdır [81]. Bu yüksek arayüzey alanı, polimer eriyiğin düşük frekanslarda akmasını engellemektedir. Frekans arttıkça bu ağ yapı bozularak hızlı bir kayma incelmesi gözlenmektedir. Vizkozitenin büyüklüğü kullanılan silan bağlayıcı türüne göre değişmektedir. En yüksek vizkozite vinil silanda elde edilmiştir. Bu bulgu aynı zamanda mekanik özellikleri de destekler niteliktedir.

4.2.5. Kristallenme özellikleri

Örneklerin kristallenme durumları polarize optik mikroskop (POM) ile gözlenmiştir (Şekil 4.13). Örnekler inceleme öncesinde 190°C'ye ısıtılıp, bu sıcaklıkta 5 dakika bekletildikten sonra 10°C/dk hızla 75°C'ye soğutulmuşlardır. Mekanik özelliklerin en iyi olduğu %1 oranında NFC ve %20 oranında PEG içeren nanokompozitler (Unmod, Ami, Vin ve Chl) ve kontrol örneği incelenmiştir. Eriyik numunenin resmi, kristallenme başlangıcı ve bitişi sırasında elde edilen resimler Ek-A bölümünde Şekil A.4'de gösterilmiştir.

Hem saf PLA hem de plastikleştirilmiş PLA'nın literatürde iki boyutlu, tabakalı kristallendiğiyle ilgili makaleler yer almaktadır [77]. Şekil 4.8.a'da kontrol numunesinde de buna benzer olarak tabakalı (lameller) bir kristallenme gerçekleştiği görülebilmektedir. Kristal boyutları oldukça küçük ve dağılımı homojendir.

NFC içeren nanokompozitlerde NFC taneleri çalışılan büyütme oranlarında görülememektedir. Bunun yanında tüm nanokompozitlerde kontrol örneğine göre kristal boyutlarının arttığı gözlenmektedir. Bunun sebebi olarak NFC'nin olası çekirdeklendirme etkisine bağlı olarak kristalizasyonun erken aşamada başlayarak kristal büyümesi için zaman kazanılması gösterilebilir. Amino silan ve kloro silan ile muamele edilen NFC'lerden üretilmiş nanokompozitlerde kristal dağılımının daha homojen olduğu görülmektedir. Bunun sebebi olarak bu silan bağlayıcıların NFC/PLA etkileşimin arttırması ve NFC dağılımını iyileştirmesi ileri sürülebilir.



Şekil 4.10. %1 NFC ve %20 PEG içeren kompozitler ve kontrol numunesine ait POM resimleri: a) Kontrol, b) Silanlanmamış NFC içeren kompozit (Unmod), c) Kloropropil trimetoksi silan ile modifiye edilmiş NFC içeren kompozit (Chl), d) viniltrimetoksi silan ile modifiye edilmiş NFC içeren kompozit (Vin) ve e) aminopropil trimetoksi silan ile modifiye edilmiş NFC içeren kompozit (Ami)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında PLA, PLA/PEG ve farklı silanlar ile modifiye edilmemiş NFC içeren PLA/PEG nanokompozitleri incelenmiştir. PLA/PEG matrisinin mekanik, termal ve fiziksel özelliklerinin NFC nanoparçacıkları ile geliştirilmesi için laboratuvar ölçekli üretim yapılmış ve elde edilen çıktıların endüstriyel olarak kullanılması hedeflenmiştir. NFC yüzdesi olarak %1 ve %2, PEG yüzdesi olarak %10 ve %20 oranları denenerek mekanik, morfolojik, reolojik ve ısıl özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışma ile ortaya çıkan genel sonuçlar aşağıdaki gibidir;

1. Etil alkol solvent temelli süreçlerde NFC jelinin viskozitesini düşürmede ve aynı zamanda PEG'i çözmede etkin bir solventtir.
2. Harmanlama süresi olarak 5 dakikanın daha iyi mekanik özellikler sağladığı belirlenmiştir.
3. Harman özelliklerini iyileştirebilmek için antioksidan, kaydırıcı ve zincir uzatıcı gibi proses iyileştirici katkıların pozitif sonuçlar verdiği gözlenmiştir.
4. Silan bağlayıcılar arasında kloro silan, amino silan ve vinil silanın daha üstün mekanik özellikler sağladığı görülmüştür.
5. Silanlama sonrası yapılan nötralleştirme işlemiyle mekanik sonuçların iyileştiği, kompozitlerde meydana gelen kararma ve viskozite düşüşlerini giderdiği görülmüştür.
6. PEG oranının düşmesiyle Modül, akma dayanımı ve kopma dayanımı artarken, kopmada uzamanın azaldığı mekanik testlerle anlaşılmıştır. PEG etkisiyle kötüleşen mekanik özellikler, PLA/PEG matrisine NFC eklenmesiyle iyileştirilmiştir.

7. DSC testi sonuçlarıyla; %10 PEG içeren karışımlarda ilk ısıtma ve soğutmadaki termal geçişlerde belirgin bir değişiklik olmadığı, ikinci ısıtmada %2 NFC içeren nanokompozitlerin T_m 'lerinin %1 içerenlere göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. %20 PEG içeren karışımlarda ilk ısıtmada modifiye edilmiş NFC'ler ile hazırlanan nanokompozitlerin genel eğiliminin %1 NFC içeriğinde soğuk kristallenme sıcaklıklarında keskin bir düşüş görülmüştür. İkinci ısıtmada ise, NFC içeren numunelerde erime noktasının kontrol örneğine göre 10°C kadar daha düşük olduğu anlaşılmıştır.

8. POM analizyle, tüm nanokompozitlerde kristal boyutlarının arttığı, amino silan ve kloro silan ile muamele edilen NFC'lerden üretilmiş nanokompozitlerde kristal dağılımının daha homojen olduğu anlaşılmıştır.

9. SEM analiziyle, NFC'nin PLA/PEG matrisinde homojen dağılımının gerçekleştiği tespit edilmiştir.

10. Reolojik özelliklerde ise frekans arttıkça numunelerin kayma incelmeleri davranışı gösterdiği, viskozitlerinin düştüğü anlaşılmıştır. Ayrıca silan ile modifiye edilmiş NFC içeren nanokompozitlerde bu davranışın daha belirgin olduğu görülmüştür.

Bu çalışmanın devamı niteliğinde, ileride yapılabilecek çalışmalarda, araştırmacılara önerilerilebilecekler şöyle sıralanabilir:

- NFC'nin jel yapıda olması, hidrofilik özellik sergilemesi ve jel içindeki yüzdesinin düşük olması endüstriyel olarak kullanımını zorlaştırmaktadır. Bu yüzden, bu çalışmada NFC silan ile modifiye edilerek jellikten ve hidrofiliklikten kurtarılmış ve nanokompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra yapılacak çalışmalarda, PLA/NFC nanokompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için NFC'nin farklı yüzey modifikasyonları denenebilir.
- Bu tez çalışmasında, PLA/PEG/NFC nanokompozitin mekanik, termal, reolojik ve morfolojik özelliklerine bakılmış, ancak malzemenin biyobozunma hızları incelenememiştir. Birçok alanda, bilinmekteki biyobozunur polimerlerin bozunma hızları işlevleri bakımından önemlidir. Bu yüzden, bu konu daha sonra yapılacak olan çalışmalarda incelenebilir.

- NFC'nin eklendiği sistemde bariyer özelliklerini iyileştirdiği birçok kaynakta açıklanmıştır. Paketleme endüstrisinde kullanımı gerçekleştirilecek bir film üretimi yapılacak ise üretilen PLA/PEG/NFC malzemesinin bariyer özellikleri incelenmelidir.
- Plastikleştirici PEG'in farklı moleköl ağırlıkları denenerek, moleköl ağırlığının özellikler üzerine etkisi incelenebilir. Çünkü plastikleştirme gücü moleköl ağırlığı ve malzeme içindeki oranıyla ilgilidir.
- Uygulama alanlarına göre istenilen özelliklerin çeşitlenmesi sistemde kullanılan plastikleştiricinin önemini arttırır. Bu yüzden, farklı plastikleştirici türleri ve oranları kullanılarak üretilen karışımın mekanik özellikleri daha geniş bir spektrumda ayarlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Hansen, N. M. L., Blomfeldt T. O. J., Hedenqvist M. S., Plackett D. V., Properties of plasticized composite films prepared from nanofibrillated cellulose and birch wood xylan, *Cellulose*, 2012, **19**, 2015–2031.
- [2] Petersson L., Oksman K., Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement, *Composites Science and Technology*, 2006, **66**, 2187–2196.
- [3] Yu L., *Biodegradable Polymer Blends And Composites From Renewable Resources*, 1st ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2009.
- [4] Larsson K., Berglund L. A., Ankerfors M., Lindström T., Polylactide Latex/Nanofibrillated Cellulose Bionanocomposites of High Nanofibrillated Cellulose Content and Nanopaper Network Structure Prepared by a Papermaking Route, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **125**, 2460–2466.
- [5] Imre B., Renner K., Pukánszky B., Interactions, structure and properties in poly(lactic acid)/thermoplastic polymer blends, *Polymer Letters*, 2014, **8**, 2–14.
- [6] Abdulkhani A., Hosseinzadeh J., Ashori A., Dadashi S., Takzare Z., Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocomposite, *Polymer Testing*, 2014, **35**, 73–79.
- [7] Oksmana K., Skrifvars M., Selin J. F., Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites, *Composites Science and Technology*, 2003, **63**, 1317–1324.
- [8] Ljungberg N., Wesslen B., Preparation and Properties of Plasticized Poly(lactic acid) Films, *Biomacromolecules*, 2005, **6**, 1789-1796.
- [9] Cheng Y., Deng S., Chen P., Ruan R., Polylactic acid (PLA) synthesis and modifications: a review, *Front. Chem. China*, 2009, **4(3)**, 259–264.
- [10] Belgacem M. N., Gandini A., *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, The Netherlands, 2008.
- [11] Qu P., Gao Y., Wu G., Zhang L., Nanocomposites of poly(lactic acid) Reinforced with Cellulose Nanofibrils, *Bioresources*, 2010, **5(3)**, 1811-1823.

- [12] Olszewska A., Junka K., Nordgren N., Laine J., Rutlandbc M. W., Osterberg M., Non-Ionic Assembly Of Nanofibrillated Cellulose And Polyethylene Glycol Grafted Carboxymethyl Cellulose And The Effect Of Aqueous Lubrication In Nanocomposite Formation, *Soft Matter*, 2013, **9**, 7448–7457.
- [13] Junka K., Modification Of Nanofibrillated Cellulose In Aqueous Media, Doctoral Dissertations, Aalto University, Department of Forest Products Technolog, Finland, 2014.
- [14] Missoum K., Belgacem M. N., Bras J., Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review, *Materials*, 2013, **6**, 1745-1766.
- [15] Kalia S., Boufi S., Celli A., Kango S., Nanofibrillated Cellulose: Surface Modification And Potential Applications, *Colloid Polym Sci*, 2014, **292**, 5–31.
- [16] Ho T. T. T., Composites of trimethylammonium-modified nanofibrillated cellulose and layered silicates, Doctor of Sciences, Umeå University, Chemistry, Vietnam, 2012.
- [17] Eyholzer C., Bordeanu N., Lopez-Suevos F., Rentsch D., Zimmermann T., Oksman K., Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form, *Cellulose*, 2010, **17**, 19–30.
- [18] Shokoohi S., Arefazar A., Khosrokhavar R., Silane Coupling Agents in Polymer-based Reinforced Composites: A Review, *Journal Of Reinforced Plastics And Composites*, 2008, **27**, 5.
- [19] Lim L. T., Auras R., Rubino M., Processing technologies for poly(lactic acid), *Progress in Polymer Science*, 2008, **33**, 820–852.
- [20] Yu L., Chen L., *Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources*, 1st ed., John Wiley & Sons., Canada, 2009.
- [21] Xiao L., Wang B., Yang G. and Gauthier M., Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications, Editors: Ghista D. N., *Biomedical Science, Engineering and Technology*, InTech., Croatia, 247-282, 2012.
- [22] Herrera N., Mathew A. P., Oksman K., Plasticized polylactic acid/cellulose nanocomposites prepared using melt-extrusion and liquid feeding: Mechanical, thermal and optical properties, *Composites Science and Technology*, 2015, **106**, 149–155.
- [23] Bolgar M., Hubball J., Groeger J., Meronek S., *For The Chemical Analysis Of Plastic And Polymer Additives*, Second edition, Taylor & Francis Group, New York, 2016.
- [24] Ozkoc G., Kemaloglu S., Morphology, Biodegradability, Mechanical, and Thermal Properties of Nanocomposite Films Based on PLA and Plasticized PLA, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009 , **114**, 2481–2487.

- [25] Halász K., Csóka L., Plasticized Biodegradable Poly(lactic acid) Based Composites Containing Cellulose in Micro- and Nanosize, *Journal of Engineering*, 2012, **2013**, 9.
- [26] Garlotta D., A Literature Review of Poly(Lactic Acid), *Journal of Polymers and the Environment*, 2001, **9**, 63-84.
- [27] Lavoine N., Desloges I., Dufresne A., Bras J., Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review, *Carbohydrate Polymers*, 2012, **90**, 735– 764.
- [28] Lu J., Drzal L. T., Microfibrillated Cellulose/Cellulose Acetate Composites: Effect of Surface Treatment, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 2010, **48**, 153–161.
- [29] Raquez J. M., Habibi Y., Murariu M., Dubois P., Polylactide (PLA)-based nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 2013, **38**, 1504– 1542.
- [30] Ioelovich M., Cellulose as a nanostructured polymer: a short review, *Bioresourches*, 2008, **3**, 1403-1408.
- [31] Fatah I. Y. A., Khalil H. P. S. A., Hossain S., Aziz A. A., Davoudpour Y., Dungan R., Bhat A., Exploration of a Chemo-Mechanical Technique for the Isolation of Nanofibrillated Cellulosic Fiber from Oil Palm Empty Fruit Bunch as a Reinforcing Agent in Composites Materials, *Polymers*, 2014, **6**, 2611-2624.
- [32] Nechyporchuk O., Belgacem M. N., Bras J., Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances, *Industrial Crops and Products*, 2016, **93**, 2–25.
- [33] Jacoby M., Nano From The Forest, <https://cen.acs.org/articles/92/i26/Nano-Forest.html>, (Ziyaret tarihi: 10 Eylül).
- [34] Abdelmouleh M., Boufi S., Ben Salah A., Belgacem M. N. and Gandini A., Interaction of Silane Coupling Agents with Cellulose, *Langmuir*, 2002, **18**, 3203.
- [35] Lu J., Per Askeland P., Drzal L. T., Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications, *Polymer*, 2008, **49**, 1285-1296.
- [36] Khalil H. P. S. A., Davoudpouira Y., Islama N., Mustaphaa A., Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review, *Carbohydrate Polymers*, 2014, **99**, 649– 665.
- [37] Abdelmouleh M., Boufi S., Belgacem M. N., Duarte A. P., Ben Salahm A. and Gandini A., Modification of Cellulosic Fibres with Functionalised Silanes: Development of Surface Properties, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2004, **24**, 43–54.

- [38] Qu P., Zhou Y., Zhang X., Yao S., Zhang L., Surface Modification of Cellulose Nanofibrils for Poly(lactic acid) Composite Application, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **125**, 3084–3091.
- [39] Zhang Y., Nypel T., Salas C., Arboleda J., Hoeger I. C., Rojas O. J., Cellulose Nanofibrils: From Strong Materials to Bioactive Surfaces, *J. Renew. Mater.*, 2013, **1**, 3.
- [40] Baird D. G., Collias D. I., *Polymer Processing Principles and Design*, Second edition, John Wiley & Sons., Canada, 2014.
- [41] MacGregor E. A., *Encyclopedia Of Physical Science And Technology*, third edition, Academic Press, San Diego, 2001.
- [42] Vural M., Üretim Yöntemleri, İTÜ Makine Fakültesi, <http://web.itu.edu.tr/gulmezt/IMAL%20USULLERI/ch13-Plastik%20isleme.pdf>, (Ziyaret tarihi: 4.11.2017).
- [43] Giles, H. F., Wagner, J. R. and Mount, E. M., *Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook*, 1st ed., William Andrew Inc., New York, 2005.
- [44] Saçak M., *Polimer Teknolojisi*, 1st ed., Gazi Kitabevi, Ankara, 2005.
- [45] Osswald T. A., Hernández-Ortiz J. P., *Polymer Processing - Modeling and Simulation*, 1 st ed., Carl Hanser Verlag, Germany, 2006.
- [46] Kemaloğlu Ş., Termal Ara Yüzey Malzemesi Olarak Kullanılabilecek Polimer/Bor Nitrür Mikro Ve Nano Kompozitlerinin Üretim Teknolojilerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2009, 259402.
- [47] Davis J. R. D., *Tensile Testing*, Second edition, ASM International, 2004.
- [48] Seymour R. B., Carraher C. E., *Structure – Property Relationships in Polymers*, First edition, Plenum Press, New York, 1984.
- [49] Nielsen L. E., Landel R. F., *Mechanical properties of polymers and composites*, 2nd ed., Marcel Dekker Publishing, New York, 1994.
- [50] Pişkin E., *Polimer Teknolojisine Giriş*, 2. Baskı, İnkilap Kitabevi, Ankara, 1987.
- [51] Nairn J. A., *Polymer characterization*, First edition, Material Science and Engineering 5473, 2003.
- [52] Cheremisinoff N. P., *Polymer characterization Laboratory Techniques and Analysis*, First edition, Noyes Publications, New Jersey, 1996.
- [53] Croft W. J., *Under The Microscope A Brief History Of Microscopy*, First edition, World Scientific Publishing, London, 2006.

- [54] Bradbury S., Joy D. C., Ford B. J., Scanning electron microscope (SEM), <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>, (Ziyaret tarihi: 8 Ağustos).
- [55] Raffa P., Coltelli M. B., Savi S., Bianchi S., Castelvetro V., Chain extension and branching of poly(ethylene terephthalate) (PET) with di- and multifunctional epoxy or isocyanate additives: An experimental and modelling study, *React. Funct. Polym.*, 2012, **72**, 50–60.
- [56] Shcramm G., *A Practical Approach Rheology and Reometry*, Second edition, Haake, Germany, 1998.
- [57] Sunthar P., Polymer Rheology, Editörler: Krishnan J. M., Kumar P. B. S., Deshpande A. P., *Rheology of Complex Fluids*, Springer, New York, 171-191, 2010.
- [58] Wyss H. M., Larsen R. J. , Weitz D. A., G.I.T. Laboratory Journal, Oscillatory rheology measuring the viscoelastic behaviour of soft materials, GIT VERLAG GmbH & Co. KG, Darmstadt, 3-4/2007, pp 68-70, http://www.mate.tue.nl/~wyss/home/resources/publications/2007/Wyss_GIT_Lab_J_2007.pdf, (Ziyaret tarihi: 05.11.2017).
- [59] Malvern Instruments White Paper, A Basic Introduction to Rheology, <http://www.malvern.com/en/support/resource-center/Whitepapers/WP160620BasicIntroReology.aspx>, (Ziyaret tarihi: 06.11.2017).
- [60] Dealy J. M., Wissbrun K. F., *Melt rheology and its role in plastics processing: Theory and applications*, First edition, Kluwer Academic Publishers, London, 1990.
- [61] Malkin A. Y., Isayev A. I., *Rheology concepts, methods, and applications*, 3rd ed., ChemTec Publishing, Toronto, 2017.
- [62] Scatto M., Salmini E., Castiello S., Plasticized and Nanofilled Poly(lactic acid)-Based Cast Films: Effect of Plasticizer and Organoclay on Processability and Final Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, DOI: 10.1002/APP.38042.
- [63] Jonoobi M., Harun J., Mathew A. P., Oksman K., Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion, *Composites Science and Technology*, 2010, **70**, 1742–1747.
- [64] Frone A. N., Berlioz S., Chailan J. F., Panaitescu D. M., Morphology and thermal properties of PLA–cellulose nanofibers composites, *Carbohydrate Polymers*, 2013, **91**, 377– 384.
- [65] Iwatake A., Nogi M., Yano H., Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid, *Composites Science and Technology*, 2008, **68**, 2103–2106.

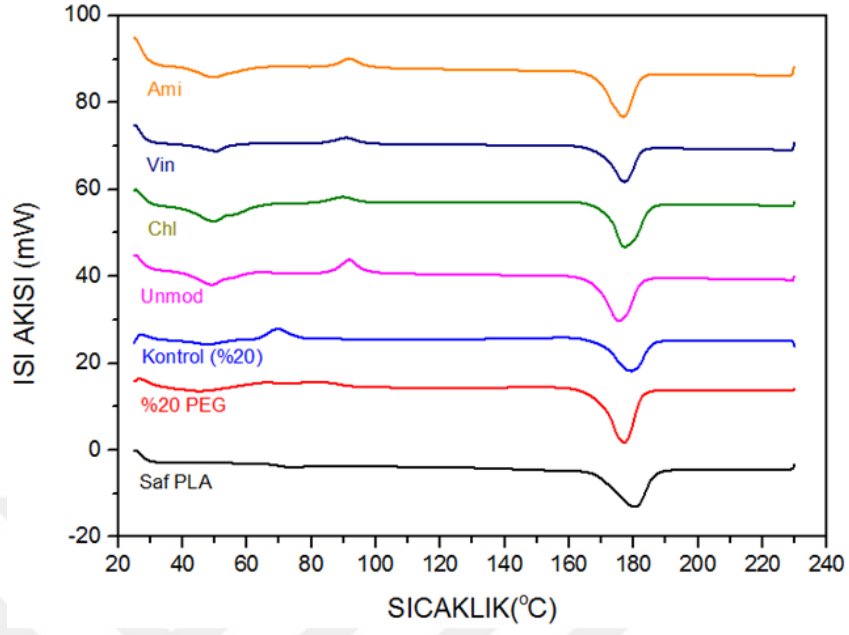
- [66] Suryanegara L., Nakagaito A. N., Yano H., The Effect Of Crystallization Of PLA On The Thermal And Mechanical Properties Of Microfibrillated Cellulose-Reinforced PLA Composites, *Composites Science and Technology* 2009, **69**, 1187–1192.
- [67] Turan D., Sirin H., Ozkoc G., Effects of POSS Particles on the Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of PLA and Plasticised PLA, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **121**, 1067–1075.
- [68] Safdari F., Bagheriasl D., Carreau P. J., Heuzey M. C., Kamal M. R., Rheological, Mechanical, and Thermal Properties of Polylactide/Cellulose Nanofiber Biocomposites, *Polymer Composites*, 2016, DOI 10.1002/pc.24127.
- [69] Bulota M., Kreitsmann K., Hughes M., Paltakari J., Acetylated Microfibrillated Cellulose as a Toughening Agent in Poly(lactic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, DOI 10.1002/app.36787.
- [70] Partini M., Argenio O., Coccorullo I., Pantani R., Degradation kinetics and rheology of biodegradable polymers, *J Therm Anal Calorim*, 2009, **98**, 645–653.
- [71] Sungsanit K., Kao N., Bhattacharya S. N., Properties of Linear Poly(Lactic Acid)/Polyethylene Glycol Blends, *Polymer Engineering And Science*, 2012, DOI 10.1002/pen.
- [72] Plueddeman, E. P., *Silane Coupling Agents*, Plenum Pres, Second edition, New York, 1991.
- [73] Kodal M., Plastikleştirilmiş Poli(Laktik Asit) Temelli Nanokompozitlerinin Fiziksel Özellikleri Ve Kristalizasyon Davranışının İncelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 379726.
- [74] Kodal M., Sirin H., Ozkoc G., Correlation between crystallization behaviour and interfacial interactions in plasticized PLA/POSS nanocomposites, *AIP Conf. Proc.*, 2016, DOI 10.1063/1.4942298.
- [75] Kodal M., Sirin H., Ozkoc G., Investigation of relationship between crystallization kinetics and interfacial interactions in plasticized poly (lactic acid)/POSS nanocomposites:“Effects of different POSS types”, *Polymer Composites*, 2016, DOI 10.1002/pc.24258.
- [76] Ozkoc G., Kemalolu S., Morphology, Biodegradability, Mechanical, and Thermal Properties of Nanocomposite Films Based on PLA and Plasticized PLA, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **114**, 2481–2487.
- [77] Kodal M., Sirin H., Ozkoc G., Non-Isothermal Crystallization Kinetics of PEG Plasticized PLA/G-POSS Nanocomposites, *Society of Plastics Engineers*, 2015, DOI 10.1002/pc.23704.

- [78] Mathew A. P., Kristiina Oksman K., Sain M., The Effect of Morphology and Chemical Characteristics of Cellulose Reinforcements on the Crystallinity of Polylactic Acid, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, **101**, 300–310.
- [79] Friedrich K., *Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics. In: Crazing in polymers*, First edition, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [80] Pääkkö M., Ankerfors M., Kosonen H., Nykänen A., Ahola S., Österberg M., Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels, *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 1934–1941.
- [81] Safdari F., Carreau P. J., Heuzey M.C, Kamal M. R., Sain M. M., Enhanced properties of poly(ethylene oxide)/cellulose nanofiber biocomposites, *Cellulose*, 2017, **24**, 755–767.
- [82] Ahmed J., Varshney S., Auras R., Hwang S. W., Thermal and Rheological Properties of L-Polylactide/Polyethylene Glycol/Silicate Nanocomposites Films, *Journal of Food Science*, 2010, **75**, 97-108.

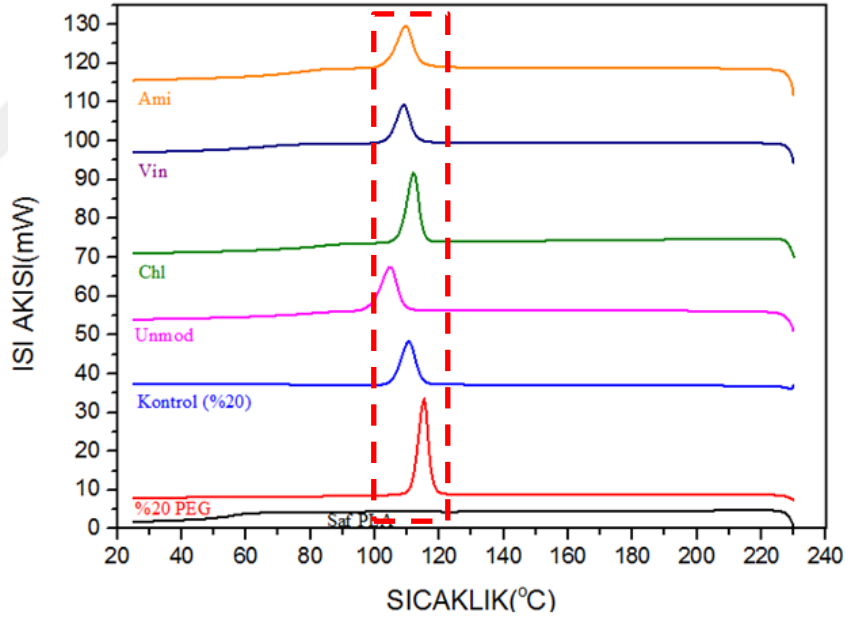


EKLER

Ek-A

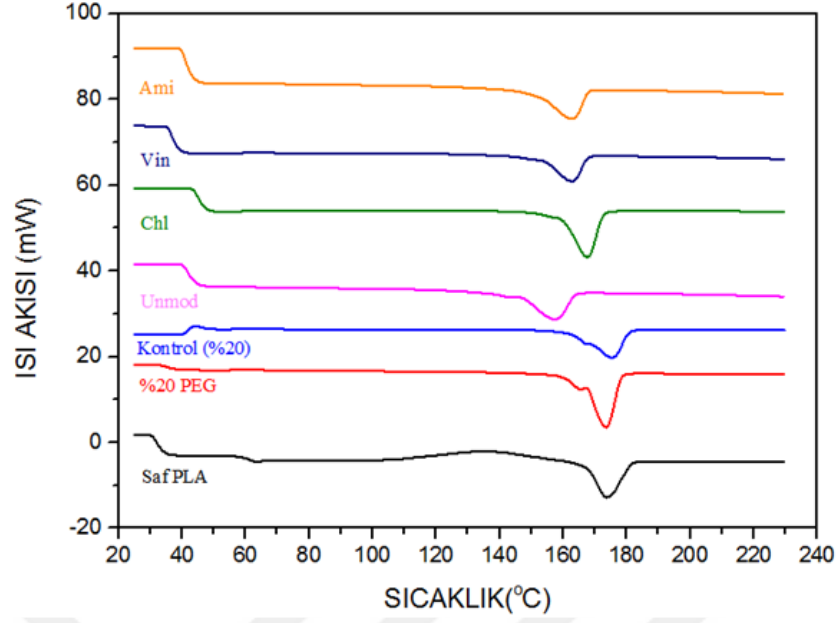


a)



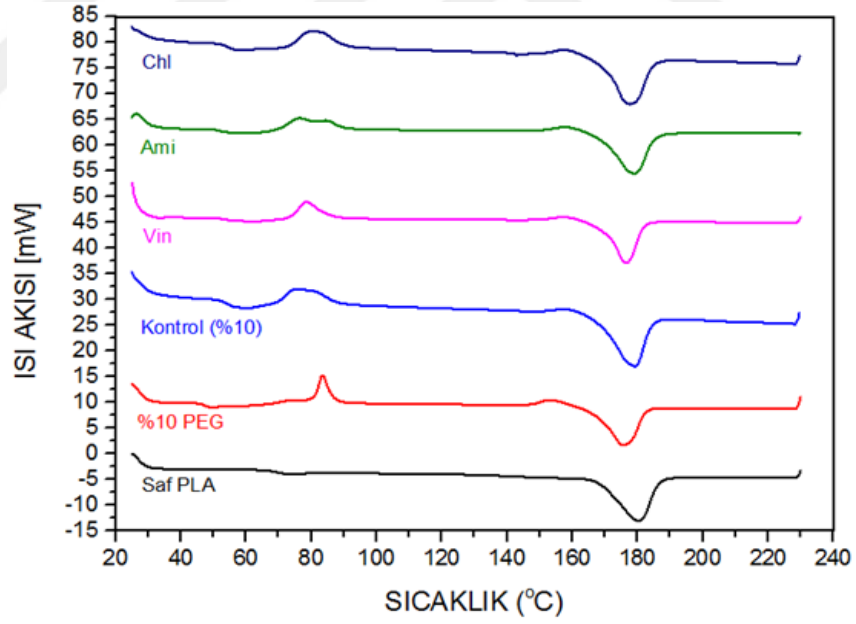
b)

Şekil A.1. Referans ve %2NFC/%20PEG/PLA nanokompozitlerinin DSC termogramları a) ilk ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma



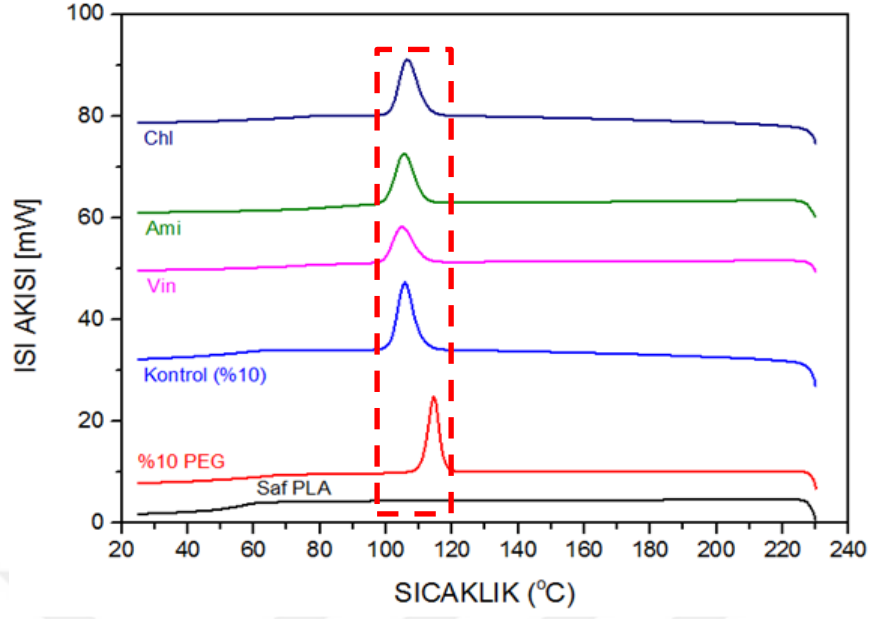
c)

Şekil A.1.(Devam) Referans ve %2NFC/%20PEG/PLA nanokompozitlerinin DSC termogramları a) ilk ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma

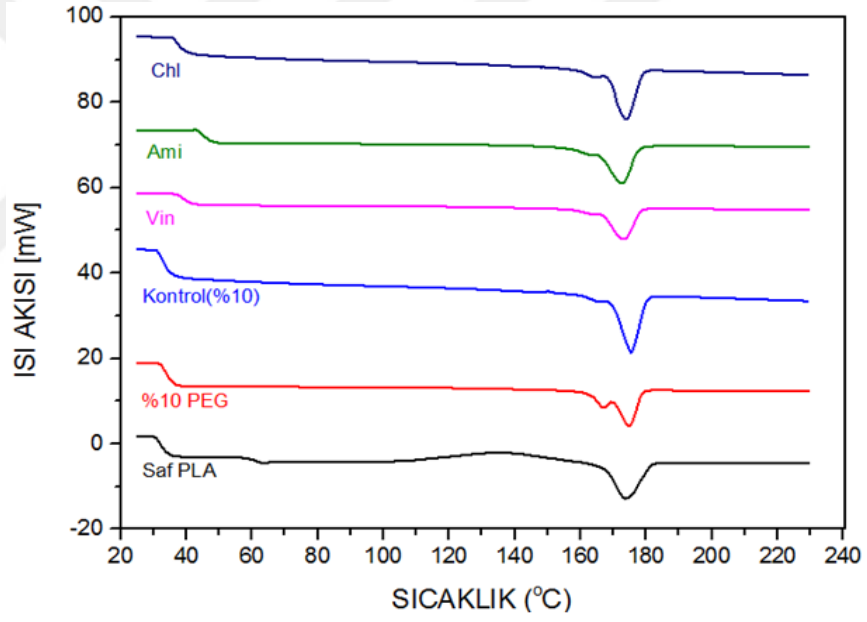


a)

Şekil A.2. Referans ve %1NFC/%10PEG/PLA nanokompozitlerinin DSC termogramları a) ilk ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma

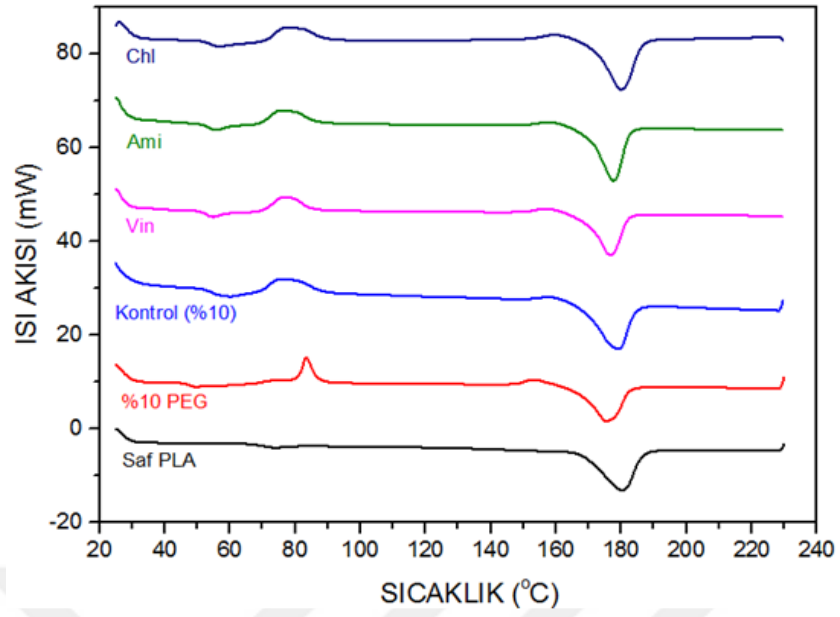


b)

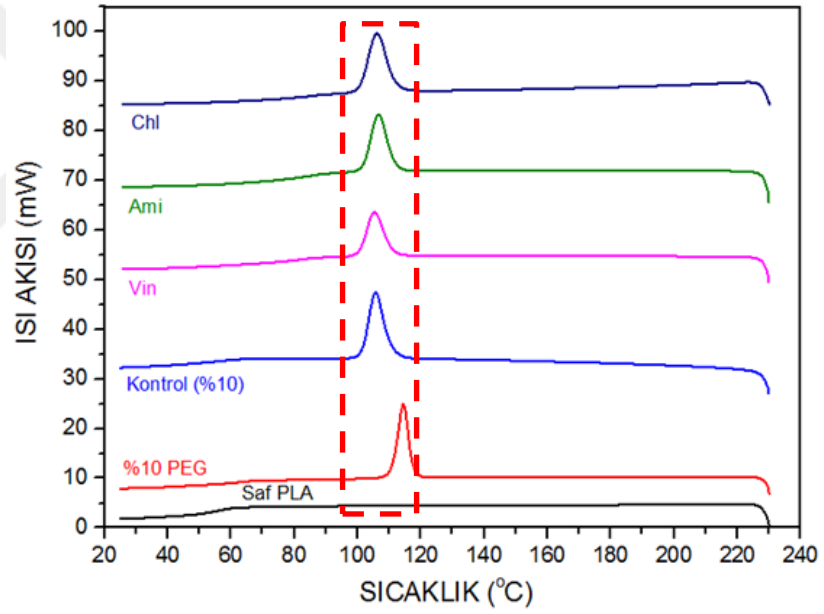


c)

Şekil A.2.(Devam) Referans ve %1NFC/%10PEG/PLA nanokompozitlerinin DSC termogramları a) ilk ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma

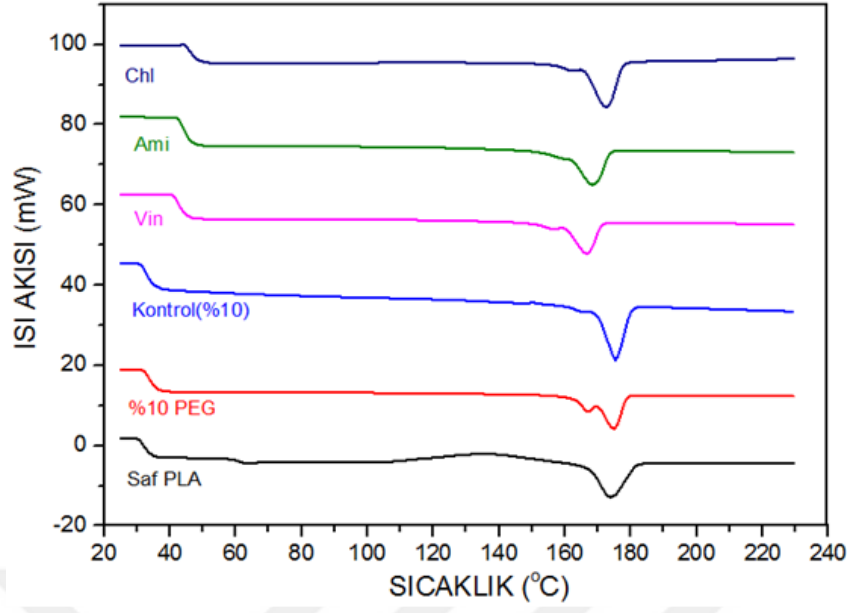


a)



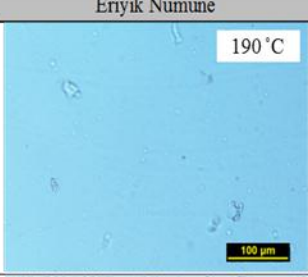
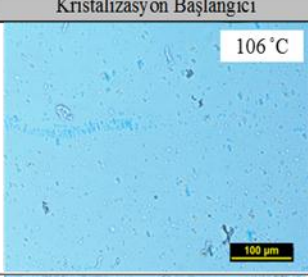
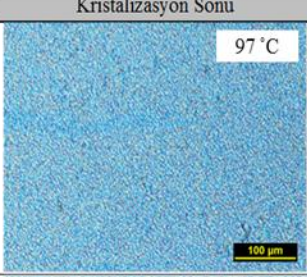
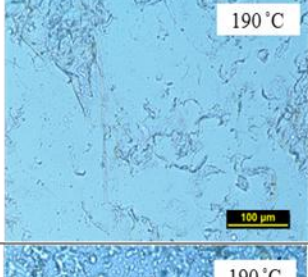
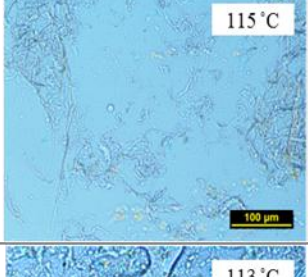
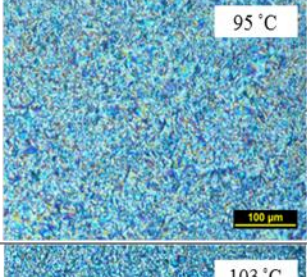
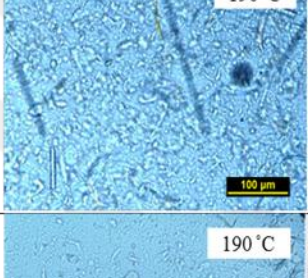
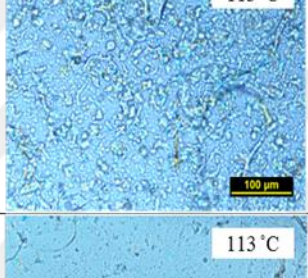
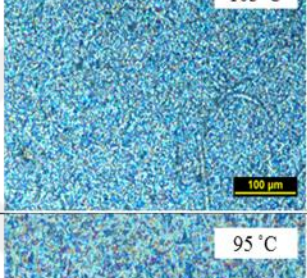
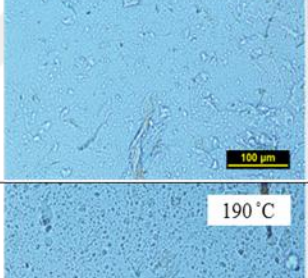
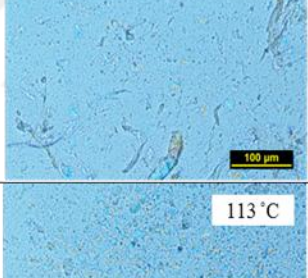
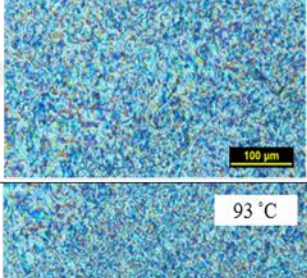
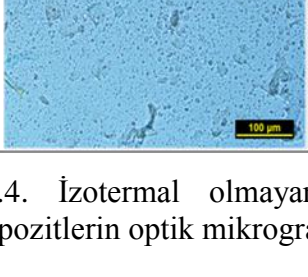

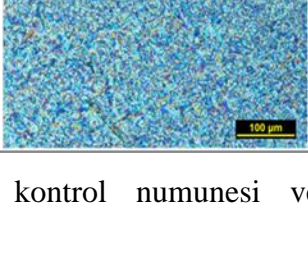
b)

Şekil A.3. Referans ve %2NFC/%10PEG/PLA nanokompozitlerinin DSC termogramları a) ilk ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma



c)

Şekil A.3.(Devam) Referans ve %2NFC/%10PEG/PLA nanokompozitlerinin DSC termogramları a) ilk ısıtma, b) soğutma ve c) ikinci ısıtma

| Malzemeler | Eriyik Numune | Kristalizasyon Başlangıcı | Kristalizasyon Sonu |
|------------|---|--|---|
| Kontrol |  |  |  |
| Unmod |  |  |  |
| Chl |  |  |  |
| Vin |  |  |  |
| Ami |  |  |  |

Şekil A.4. İzotermal olmayan eriyik kristallenmede kontrol numunesi ve nanokompozitlerin optik mikrografları

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] Özkoç G., Kılıç N., Turgut G., Yıldırım A., **Yoğurtçu Ö.**, Boyacıoğlu S., Yüzeyine Fonksiyonel Özellik Kazandırılmış Polimerik Mikroküre Üretimi, 2015, Patent No. 2015/10276., *Türk Patent ve Marka Kurumu*.
- [2] Kilic N., Turgut G., Boyacioglu S., Yildirim A., **Yogurtcu O.**, Kodal M., Ozkoc G., Synthesis and Properties of POSS modified PS Microbeads, *32nd International Conference of the Polymer Processing Society*, Lyon, France, 25-29 July 2016.
- [3] Boyacioglu S., Kilic N., Ozkoc G., Turgut G., Yildirim A., **Yogurtcu O.**, Production of Nanocomposites PS/POSS Microbeads, *4th International Polymeric Composites Symposium Exhibition&Brokerage Event*, Izmir, Turkey, 7-9 May 2015.
- [4] **Yoğurtçu Ö.**, Özcan S., Polat T., Bulu B., Özkoç G., Nanofibrile Edilmiş Selüloz (NFC)/PLA Nanokompozitlerin Geliştirilmesi, 6. Fiziksel Kimya Kongresi, Zonguldak, Türkiye, 15-18 Mayıs 2017.

ÖZGEÇMİŞ

Özge YOĞURTÇU, 1992 yılında Bursa'da doğdu. Lise öğrenimini Çiftlikköy Atatürk Anadolu Lisesinde tamamladıktan sonra, 2015 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda başladığı yüksek lisans öğrenimine halen devam etmektedir.

