

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FARKLI NANO KATKILARIN ve KABARAN ALEV
GECİKTİRİCİLİ SİSTEMİN PLASTİKLEŞTİRİLMİŞ
POLİ(LAKTİK ASİT)'İN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

MERAL ÇOBAN

KOCAELİ 2017

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI NANO KATKILARIN ve KABARAN ALEV
GECİKTİRİCİLİ SİSTEMİN PLASTİKLEŞTİRİLMİŞ
POLİ(LAKTİK ASİT)'İN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE
ETKİSİNİN İNCELENMESİ

MERAL ÇOBAN

Doç.Dr. Ayşe AYTAÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi

Doç.Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

Yrd.Doç.Dr. Ali Sinan DİKE
Jüri Üyesi, Adana Bilim ve Teknoloji Üni.



Tezin Savunulduğu Tarih: 29.12.2017

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

“Farklı Nano Katkıların ve Kabaran Alev Geciktiricili Sistemin Plastikleştirilmiş Poli(Laktik Asit)’İN Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi” isimli bu çalışma, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Çalışma plastikleştirilmiş ve yanma dayanımı arttırılmış PLA’ya nano katkıların eklenmesi sonrasında malzeme üretiminin gerçekleştirilmesi, üretilen karmaların ısı, mekanik ve yanmazlık özelliklerinin karakterize edilmesi ile birlikte yapısal analizlerin incelenmesini temel almaktadır. Literatür incelendiğinde ise bu konu ile ilgili yapılan çalışma sayısı hala sınırlıdır.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca her türlü desteği ile hep yanımda olup, bana yol gösteren, gerek kişiliği gerekse akademik çalışmaları ile örnek aldığım, iyi ki öğrenimim bu aşamasında beni kabul etmiş ve tecrübelerinden yararlanmama izin vermiş dediğim danışman hocam sayın Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ’a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmaya 2015/042 nolu proje kapsamında, maddi destek veren Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim. Çalışmama yardımlarından dolayı Mehmet Özdemir’e ve Seda Hazer’e teşekkür ederim.

Bana inanan, her zaman arkamda olduklarını bildiğim ve böylece güçlendiğim canım aileme hissettirdikleri desteklerinden, gösterdikleri sabır, duydukları güven ve saygıdan dolayı teşekkür ederim.

Aralık-2017

Meral ÇOBAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT	x
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER.....	3
1.1. Poli(Laktik Asit).....	3
1.2. Poli(Etilen Glikol)(PEG).....	7
1.3. Nano Katkı Malzemeleri	7
1.3.1. Nanokil	10
1.3.2. Karbon nanotüp (CNT)	11
1.3.3. Aminopropilizobütil poli(hedral oligomerik silsesquioxane) (A- POSS)	12
1.4. Alev Geciktiricilik.....	13
1.4.1. Trifenil fosfat (TPP)	16
1.5. Kabaran Alev Geciktiricili Sistem (Intumescence Flame retardant System)	17
1.6. Literatürde Yapılan Çalışmalar	17
1.7. Numune Üretimi İçin Kullanılan Yöntemler	21
1.7.1. Ekstrüzyon.....	21
1.7.2. Enjeksiyonlu kalıplama	22
1.8. Numunelerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Yöntemler	23
1.8.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	23
1.8.2. Çekme testi.....	24
1.8.3. Termal gravimetrik analiz (TGA)	25
1.8.4. Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI).....	26
1.8.5. UL-94 Testi	27
1.8.6. Konik kalorimetre testi.....	28
1.8.7. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM).....	30
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	32
2.1. Malzemeler.....	32
2.2. Yöntem	33
2.2.1. Alev geciktiricili PLA örneklerinin hazırlanması	33
2.2.2. Kabaran alev geciktiricili PLA örneklerinin hazırlanması.....	33
2.3. Karakterizasyon.....	34
2.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	34
2.3.2. Çekme testi.....	34
2.3.3. Termogravimetrik analiz (TGA)	35
2.3.4. Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) yanabilirlik testi.....	35
2.3.5. UL-94 Testi	35

2.3.6. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM).....	36
2.3.7. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)	36
2.3.8. Konik kaloriölçer testi (Isı Salınım Hızı Testi- Konik Kalorimetre Testi).....	36
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
3.1. Alev Geciktiricili PLA Örneklerinin Karakterizasyonu.....	37
3.1.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	37
3.1.2. Çekme testi.....	38
3.1.3. TGA Analizi.....	39
3.1.4. LOI (Sınırlayıcı oksijen indeksi).....	42
3.1.5. UL-94 Testi	43
3.1.6. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM).....	44
3.1.7. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)	45
3.1.8. Konik kalorimetre testi.....	46
3.2. Kabaran Alev Geciktiricili ve Nanokil Katkılı PLA Örneklerinin Karakterizasyonu	49
3.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	49
3.2.2. Çekme testi.....	49
3.2.3. TGA Analizi.....	52
3.2.4. Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI).....	53
3.2.5. UL-94 Testi	53
3.2.6. Taramalı elektron mikroskobu	54
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR	59
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	65
ÖZGEÇMİŞ	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. PLA'nın Kimyasal Yapısı.....	3
Şekil 1.2. Laktid İzomerlerinin Kimyasal Yapıları.....	4
Şekil 1.3. Prepolimer ve Laktitten PLA Sentezinin Gösterimi	4
Şekil 1.4. PLA'nın Doğrudan Polimerizasyonu.....	5
Şekil 1.5. Laktik Asitten Halka Açılma Polimerizasyonu ile PLA Sentezi	6
Şekil 1.6. Poli(etilen Glikol)'ün Kimyasal Yapısı	7
Şekil 1.7. Nano Parçacıkların Sınıflandırılma Boyutları	9
Şekil 1.8. a) Montmorillonit Yapısı b)Yüzeyi Modifiye Edilmiş Montmorillonit Yapısı.....	11
Şekil 1.9. a) Tek Duvarlı CNT b) Çok Duvarlı CNT Görüntüleri	12
Şekil 1.10. POSS Molekülünün Yapısı	13
Şekil 1.11. Kendi Kendini Söndüren Polimerin Yanma Mekanizması.....	14
Şekil 1.13. Çift Vidalı Ekstrüder ve Bölümleri.....	22
Şekil 1.14. Enjeksiyon İle Kalıplama Makinesi.....	22
Şekil 1.15. DSC Şematik Gösterimi.....	23
Şekil 1.16. DSC Termogramı.....	24
Şekil 1.17. Gerilim-Uzama Eğrisi.....	25
Şekil 1.18. LOI Cihazı Şematik Gösterimi	26
Şekil 1.19. UL-94 Testinin Şematik Gösterimi.....	27
Şekil 1.20. Konik Kalorimetre Cihazı Şematik Gösterimi.....	29
Şekil 1.21. SEM Cihazının Şematik Gösterimi.....	30
Şekil 1.22. TEM Cihazının Şematik Gösterimi	31
Şekil 3.1. Nanokatlı PLA Kompozitlerinin Çekme Dayanımı Değerleri.....	38
Şekil 3.2. Nanokatlı PLA Kompozitlerinin Kopmada Uzama Değerleri.....	39
Şekil 3.3. A-POSS İçeren PLA Kompozitlerinin TGA Diyagramı	41
Şekil 3.4. NK İçeren PLA Kompozitlerinin TGA Diyagramı	41
Şekil 3.5. CNT İçeren PLA Kompozitlerinin TGA Diyagram	41
Şekil 3.6. PLA/PEG/TPP Kompozitlerinin Kırılma Yüzey Morfolojileri a)PLA/PEG/TPP(X1000) b)PLA/PEG/TPP/%3NK(X1000) c)PLA/PEG/TPP/%3CNT (X1000) d)PLA/PEG/TPP/%3A-POSS(X1000).....	45

Şekil 3.7. PLA/PEG/TPP Nanopartikül İlaveli Kompozitlerden Seçilen TEM Görüntüleri a)PLA/PEG/TPP/%3CNT b)PLA/PEG/TPP/%3NK c)PLA/PEG/TPP/%3 A-POSS	46
Şekil 3.8. Seçili Numunelerin THR Diyagramları	47
Şekil 3.10. HRR Eğrileri	48
Şekil 3.11. Kabaran Alev Geciktiricili PLA Örneklerinin Artan Kil Oranlarına Göre Çekme Testi Sonuçları	50
Şekil 3.12. Kabaran Alev Geciktiricili PLA Örneklerinin Artan PER oranlarına Göre Çekme Testi Sonuçları	51
Şekil 3.13. Kabaran Alev Geciktiricili PLA Örneklerinin Artan Kil Oranına Bağlı Çekme Testi Sonuçları.....	51
Şekil 3.14. Kabaran Alev Geciktiricili PLA Örneklerinin Artan PER oranına Bağlı Çekme Testi Sonuçları	52
Şekil 3.16. Kabaran Alev Geciktiricili Örneklerin SEM Görüntüleri a)PLA/PEG/TPP b)PLA/PEG/TPP/PER	55
Şekil 3.17. Kabaran Alev Geciktiricili Örneklerin SEM Görüntüleri a)PLA/PEG/TPP/PER/%1NK b)PLA/PEG/TPP/PER/%3NK.....	56

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. UL-94 Sınıflandırması İçin Kriterler	28
Tablo 2.1. Kompozitlerin Hazırlanmasında Kullanılan Malzemeler	32
Tablo 2.2. Farklı Nanokatıklar ile Hazırlanan PLA Kompozitlerin Karışım Oranları	33
Tablo 3.1. Kompozitlerin DSC Sonuçları	38
Tablo 3.2. Kompozitlerin TGA Sonuçları	40
Tablo 3.3. Alev Geciktiricili ve Nanopartikül Takviyeli PLA/PEG Kompozitlerinin LOI Sonuçları	43
Tablo 3.4. Alev Geciktiricili Nanopartikül Takviyeli PLA/PEG Kompozitlerin UL-94 Testi Sonuçları	44
Tablo 3.5. Konik Kalorimetre Sonuçları	47
Tablo 3.6. Kabaran Alev Geciktiricili PLA Örneklerin DSC sonuçları	49
Tablo 3.7. Kabaran Alev Geciktiricili Örneklerin TGA sonuçları	52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å	: Angstrom
Mn	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
Mw	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
[N ₂]	: Azot konsantrasyonu, (%)
[O _{2,cr}]	: Minimum oksijen derişimi, (%)
T _c	: Kristallenme sıcaklığı, (°C)
T _m	: Erime sıcaklığı, (°C)
T _g	: Camı geçiş sıcaklığı, (°C)
Σ	: Gerilim, (MPa)
ε	: Kopmada uzama değeri
ΔH _c	: Kristalizasyon entalpisi, (J/g)
ΔH _f	: Saf polimer için erime entalpisi, (J/g)
ΔH _m	: Erime entalpisi, (J/g)
λ	: Dalga boyu, (nm)
% X _c	: Kristalinite değeri, (%)

Kısaltmalar

APP	: Ammonium Polyphosphate (Amonyum Polifosfat)
A-POSS	: Aminopropilizobütül Poli(hedral oligomerik silsesquioxane)
ASTM	: American Society for Testing Materials (Amerikan Malzeme ve Test Derneği)
DSC	: Differential Scanning Calorimeter (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
EG	: Expandable Graphite (Genişleyebilir Grafit)
FTIR	: Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
HRC	: Heat Release Capacity (Isı Salınım Kapasitesi)
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Organizasyonu)
LOI	: Limiting Oxygen Index (Sınırlayıcı Oksijen İndeksi)
MP	: Melamine Phosphate (Melamin Fosfat)
MWNT	: Multiwalled Carbon Nanotube (Çok Duvarlı Karbon Nanotüp)
OMMT	: Organo-Montmorillonite (Organik Olarak Modifiye Edilmiş Montmorillonite)
PEG	: Poli (etilen glikol)
PER	: Pentaeritritol
PET	: Pol(etilen tereftalat)
PHB	: Polihidroksibütirat
pHRR	: Heat Release Rate Peak (Isı Salınım Oranı)
PK	: Poli Kondenzasyon
PLA	: Poli (laktik asit)

PLLA	: Poly(L-Laktik Asit) (Düşük Molekül Ağırlıklı Poli(laktik asit))
POSS	: Poli (hedral oligomerik silseskuokzan)
PVA	: Poli (Vinil Alkol)
rpm	: Round Per Minute (Dakikadaki Devir Sayısı)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
Sep	: Sepiolite Nanokil
SPDPM	: Spirocyclic Pentaerythritol Bisphosphate Disphosphoryl Melamin
TEM	: Transmission Electron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THR	: Total Heat Release (Toplam Isı Salınımı)
TPP	: Triphenyl Phosphate (Trifenil Fosfat)



FARKLI NANO KATKILARIN ve KABARAN ALEV GECİKTİRİCİLİ SİSTEMİN PLASTİKLEŞTİRİLMİŞ POLİ(LAKTİK ASİT)'İN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu tez çalışmasının ilk bölümünde, trifenil fosfat (TPP) ile yanmazlık özelliği geliştirilmiş ve plastikleştirilmiş poli(laktik asit)'in (PLA) özellikleri üzerine farklı nano katkılarının etkisi incelenmiştir. Bunun için öncelikle plastikleştirilmiş PLA/TPP kompoziti üretilmiş ve kontrol numunesi olarak kullanılmıştır. Bu kompozite üç farklı oranda nanokil (NK), karbon nanotüp (Carbon nanotube-CNT) ve amino propil izobütil poli(hedral oligomerik silseskuokzan) (A-POSS), alev geciktirici TPP miktarı azaltılarak eklenmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde, ilk bölümde kullanılan nano katkılardan en iyi özellik gösteren nanokil seçilerek plastikleştirilmiş ve TPP ile alev geciktiriciliği geliştirilmiş PLA'nın mekanik, ısıl ve yanmazlık özellikleri üzerine, karbonlaştırıcı ajanın yükleme miktarının etkisi incelenmiştir. Örnekler, laboratuvar ölçekli ekstruderde eriyikten karıştırma ve enjeksiyon kalıplama yöntemleri ile hazırlanmıştır. Elde edilen örneklerin ısıl, mekanik, yanmazlık ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçlarına göre tüm nanokompozitlerin bozunma sıcaklıklarının üretim sıcaklığından yüksek olduğu ve üretim sırasında bozulmadıkları görülmüştür. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizine göre, TPP, NK ve CNT içerikli kompozitlerde homojen bir dağılım gözlenmiştir. PLA/PEG/TPP/PER bileşimindeki örneğin, artan yükleme oranlarında kil ilavesi ile yapıda boşlukların arttığı görülmüştür. Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM) analizi, TPP, NK ve CNT içerikli kompozitlerde homojen bir dağılım olduğu sonucunu desteklerken, A-POSS içerikli nanokompozitte nanoboyutta agregalar gözlenmiştir. Yapılan sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) testi sonuçlarına göre, tüm kompozitler arasında %1 NK içeren örnek 33,4 değeri ile en iyi LOI değerini vermiştir. Kabaran alev geciktiricili sistem kullanıldığında ise PER içeren yine aynı nanokil bileşimdeki kompozit en yüksek LOI değerini vermiştir. PLA/PEG/TPP bileşimine PER'in eklenmesi ile çekme dayanımı değerinin düştüğü gözlenmiştir. En yüksek çekme mukavemeti PLA/PEG/TPP/4PER/3NK örnek bileşiminden elde edilmiştir. Tüm nanokompozitler arasında en yüksek uzamayı PLA/PEG/TPP/%1A-POSS içerikli örnek vermiştir.

Anahtar Kelimeler: Alev geciktiricilik, Karbonlaştırıcı ajan, Nanopartikül, Poli(laktik asit).

INVESTIGATION OF THE DIFFERENT NANOPARTICLES AND INTUMESCENT FLAME RETARDANT SYSTEM EFFECTS ON THE PROPERTIES OF PLASTICIZED POLY(LACTIC ACID)

ABSTRACT

In the first part of thesis study, the effect of different nano additives on the properties of plasticized and gained flammability properties with triphenyl phosphate (TPP) of poly (lactic acid) (PLA) has been investigated. Firstly, plasticized PLA/TPP composite was prepared and it was used as a control sample. After that, different amounts of carbon nanotubes (CNT), nanoclays (NC) and aminopropyl isobutyl poly(hedral oligomeric silsesquioxane) (A-POSS) particles were added to this composite due to the decreasing TPP amount. In the second part of the study, loading level of the carbonizing agent of the mechanical, thermal and flammability properties of plasticized and flame retarded PLA. For this purpose, the nanocomposite including nanoclay obtained the best characteristics in the first section was selected. Nanocomposites were prepared by using a laboratory scale extruder and injection molding equipment. The characteristic properties of the PLA based composites were determined by using mechanical, thermal, and morphological and flammability tests. According to Thermogravimetric Analysis (TGA), the decomposition temperature of all prepared composites is higher than the processing temperature. Therefore, it is approved that these nanocomposites don't decompose during the processing temperature. Scanning Electron Microscope (SEM) analysis of the nanocomposites exhibited the more homogeneous filler distribution in the matrix was observed for TPP, NC and CNT containing nanocomposites. In the example of the PLA/PEG/TPP/PER composition, it was observed that the voids were increased by the addition of clay at increasing loading amounts. Transmission Electron Microscope (TEM) analysis supported to this results for the TPP, NK and CNT composites. Besides, nano scale aggregation is observed for the A-POSS containing nanocomposites in the TEM micrograph. The highest LOI value was observed as 33.4 for samples that included 1 wt. % nanoclay. When using the intumescent flame retardant system, the composite in the same nanoclay composition containing the PER have given the highest LOI value. The tensile strength value decreased with the addition of PER to the PLA/PEG/TPP sample. The highest tensile strength was obtained from PLA/PEG/TPP/4PER/3NC nanocomposite. Among all nanocomposites that the composite which is containing 1 wt. % A-POSS were showed the highest elongation at break value.

Keywords: Flame retardant, Carbonic Agent, Nanoparticles, Poly(lactic acid).

GİRİŞ

Son yıllarda, petrol temelli enerji kaynaklarının hızla azalması ve çevre kirliliğinin artması gibi nedenlerle, çevre dostu, biyobozunur polimerlere olan ilgi ve bu konuda yapılan çalışmalar giderek artmıştır. Bu nedenle, yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilen ve biyolojik olarak parçalanabilen yeni malzemelerinin geliştirilmesi için uğraşılmaktadır. En çok bilinen biyobozunur polimerler “alifatik poliesterler”dir. Bu grubun önemli polimerleri arasında poli(laktik asit) (PLA), poli(ϵ -kaprolakton) (PCL), poli(bütülenadipat teraftalat) (PBAT) ve polihidroksibütirat (PHB) bulunmaktadır. Bu polimerler arasında ise PLA, gerek fiziksel özellikleri, gerekse yenilenebilir kaynaklardan ekonomik olarak elde edilmesi ve petrol temelli polimerlerin yerini alabilmesi gibi nedenlerden dolayı dikkat çekmektedir[1]. Ancak PLA, kimyasal bileşimi ve kendine özgü moleküler yapısı sebebiyle diğer sentetik polimerler gibi kolay alevlenebilir özelliktedir ve sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI - limiting oxygen index) sadece 19’dur [2]. PLA’nın kolay alevlenebilirliği, onun çeşitli endüstriyel alanlarda kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, PLA’ya alev geciktiricilik özelliğinin kazandırılması hala önemli bir konu olmaktadır [3]. Literatür incelendiğinde, PLA’ya plastikleştirici eklemeyen yapılan alev dayanımı artırma çalışmalarında, kırılma yapıda olan PLA’nın daha fazla kırılma olduğu ve tokluk değerlerinin azaldığı belirtilmiştir. Bu nedenle bu sorunun çözümü için PLA matrisine plastikleştirici eklenmesine ve plastikleştirilmiş PLA kullanılması önerilmiştir. PLA’ya plastikleştirici eklenmesi ile çekme dayanımı ve modül değerleri düşmekte fakat kopmada uzama değerleri artmaktadır. Bu noktada matrisine nano katkıları ekleyerek, matrisin mekanik özelliklerin iyileştirilebileceği düşünülmüştür. Bununla birlikte, literatürde PLA’nın alev dayanımını alev geciktirici katkı maddeleri kullanılarak artırmaya çalışan çalışma sayısı oldukça sınırlıdır. Plastikleştirilmiş PLA kullanılması ile yapılan çalışma sayısı ise bir kaç tanedir.

Kullanım alanlarına incelendiğinde ise PLA oldukça geniş bir çerçeveye sunmaktadır.

Tez çalışması kapsamında 1. bölümünde PLA ile ilgili bazı bilgiler verilmiş, plastikleştirici, nanokatki malzemeleri ve yanmazlığı sağlayan alev geciktiricilerle ilgili konulara değinilmiştir. 2. Bölümünde kullanılan malzemeler, deneysel yöntem ve karakterizasyonda kullanılacak yöntemlerden bahsedilmiştir. 3. Bölümde gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları kullanılan karakterizasyon yöntemlerine bağlı olarak verilmiş ve tartışılmıştır. 4. bölümde tüm sonuçlar toplu bir şekilde anlatılmıştır.

Bu tez çalışmasının amacı, literatürden farklı olarak PEG ile plastikleştirilmiş ve trifenil fosfat (TPP) ile alev geciktiricilik özelliği iyileştirilmiş, PLA'ya farklı nano katkıların etkileri incelemektir. Nano katkı olarak nanokil, karbon nanotüp ve Aminopropilizobütül-POSS (APOSS) seçilmiştir.

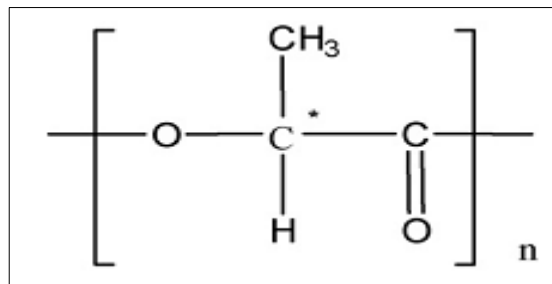
Tez çalışmasının ikinci kısmında ise kabaran alev geciktirici sistemin (intumescent flame retardant system- IFR) plastikleştirilmiş nanokil katkılı PLA'ya etkisi incelenmiştir. Bunun için PEG ile plastikleştirilmiş, TPP ile alev dayanımı geliştirilmiş PLA'ya PER oranı sabit tutularak artan kil ve daha sonra kil oranı sabit tutularak artan PER oranlarının etkisi karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Tüm örnekler eriyikten harmanlama ve enjeksiyon ile kalıplama yöntemleri kullanılarak hazırlanmış ve örneklerin ısıl, mekanik, yanmazlık ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

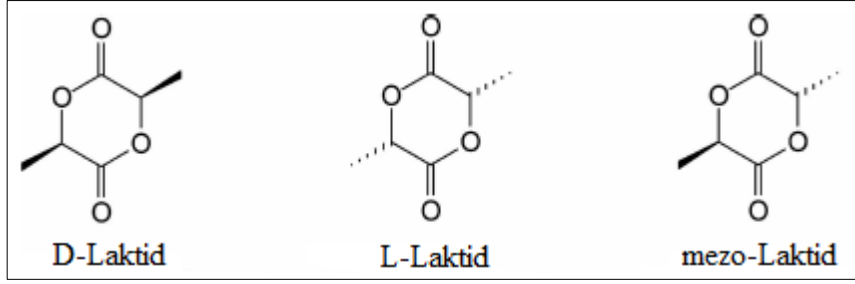
1. GENEL BİLGİLER

1.1. Poli(Laktik Asit)

Poli(laktik asit) alifatik polyester sınıfına dahil, şeker kamışı, mısır nişastası gibi hammaddelerden fermantasyon yöntemi ile üretilen biyobozunabilir bir polimerdir [4]. Biyobozunurluk karbondioksit, su, metan inorganik bileşikler ve biyokütle kadar ayrılabilirlik olarak ASTM D-5488-94d ve ISO EN 134322 standartlarında tanımlanmıştır. Laktik asit ilk olarak Carl Wilhelm Scheele tarafından 1780 yılında, peynir altı suyundan süt asidini izole ederek keşfedilmiştir. Sentetik laktik asidin ilk ticari üretimine Japonya'da 1950 yılında başlanmıştır [5,6]. Laktik asit (CH₃CHOH-COOH); süt asidi olarak bilinen ve bir diğer adı α -hidroksipropanoik asit olan bir asimetrik karbon atomuna ve bakteriyal sistemler tarafından üretilen iki optikçe aktif konfigürasyona (d ve l izomerleri) sahip basit bir hidroksi asittir. Kaslarda enerji açığa çıkarmak amacıyla glikojenin anaerobik yıkımı ile elde edilir [6,7]. L-Laktik asit metabolik ara maddedir ve düşük maliyetle tarım ve gıda fermantasyonundan karbonhidrat içeren ürünlerden elde edilebilir[8]. Şekil 1.1'de PLA'nın kimyasal yapısı Şekil 1.2.'de Laktid izomerlerinin kimyasal yapıları verilmiştir [6, 9].

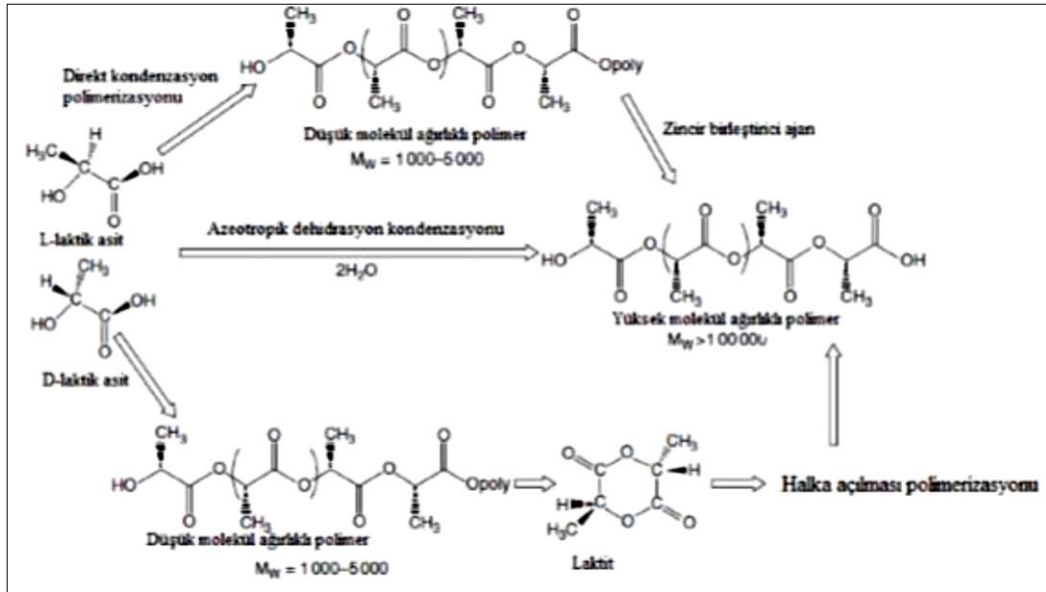


Şekil 1.1. PLA'nın Kimyasal Yapısı [6]



Şekil 1.2. Laktid İzomerlerinin Kimyasal Yapıları [9]

Ticari olarak PLA, laktik asitin dimerizasyonu ile elde edilen laktit monomerinin halka açılma polimerizasyonu ya da laktik asitin polikondenzasyonu ile sentezlenmektedir. Safsızlık giderimi için ham Laktik asitin (LA)'in saflaştırılmasını, dehidratasyon ve polimerizasyon izler. Laktik asitte asimetric merkezin bulunması PLLA, PDLA veya PDLLA veya bunların birleşimi gibi değişik enantiyomerlerin oluşumunu sağlamaktadır. “Poli (laktik asit)” laktik asitten polikondenzasyon ile sentezlenen polimere, “Polilaktit” ise laktitten halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen polimere denilmektedir. Ancak genel terminolojiye göre her iki ürün de PLA olarak adlandırılmaktadır. LA monomerinden PLA eldesinde kullanılan, iki yöntem bulunmaktadır. Laktik asit polimerlerinin özellikleri bu iki stereoizomerin (D ve L laktit) oranına ve dağılımına bağlı olarak çeşitlilik gösterir [7,10]. Şekil 1.3'te PLA'nın üretim yöntemlerinin şematik gösterimi verilmiştir [11].



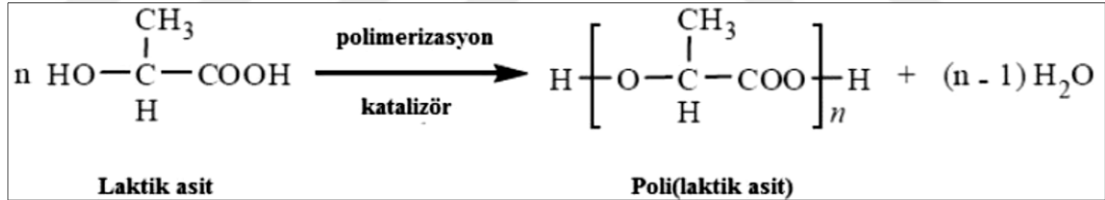
Şekil 1.3. Prepolimer ve Laktitten PLA Sentezinin Gösterimi [11]

PLA sentezi için genellikle iki farklı metod kullanılır

- Direkt Kondenzasyon Polimerizasyonu (PK)
 - Azeotropik Kondenzasyon Polimerizasyonu
 - Katı Hal Polimerizasyonu
- Halka Açılması Polimerizasyonu (HAP)

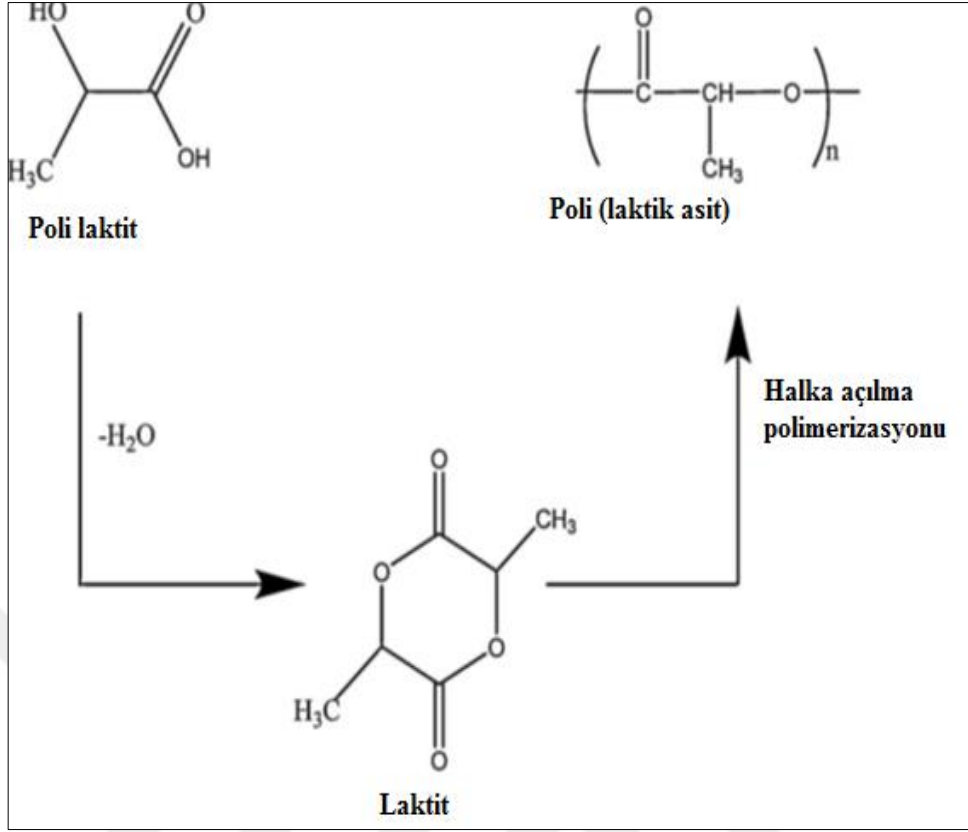
Polimerizasyon esnasında, polimerin özelliklerini sıcaklık, basınç, malzemelerin saflık derecesi ve katalizör gibi birçok değişken etkiler. Özellikle tepkime ortamında fazladan bulunan hidroksil, karboksil ve su gibi fonksiyonel gruplar yani genel anlamda safsızlıklar, elde edilen polimerin molekül ağırlığını düşürür. Bu sebeple kullanılan monomerlerin yeterince yüksek saflıkta olması istenir [7].

Katalizörler varlığında laktik asitin polikondenzasyonunda, PLA ve yan ürün olarak da su oluşur. Direkt polikondenzasyonun (PK) eksiklikleri ise, eriyik viskozitesindeki keskin artış ve yüksek işleme sıcaklığı nedeniyle düşük molekül ağırlıklı ve daha düşük mekanik özelliklere sahip polimer elde edilmesidir [10]. Şekil 1.4'te PLA'nın doğrudan polimerizasyon yöntemi ile üretiminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.4. PLA'nın Doğrudan Polimerizasyonu [6]

Farklı özelliklere sahip PLA'nın üretimi, polimerizasyon kimyasının kontrol altında olması nedeniyle halka açılma polimerizasyonu ile yapılabilir. Düşük molekül ağırlıklı PLLA'nın dekompozisyonu ile elde edilen L-laktitin halka açılma polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı PLA elde edilebilmektedir [10]. Şekil 1.5'te laktik asitten halka açılma polimerizasyonu ile PLA sentezi verilmiştir [12].



Şekil 1.5. Laktik Asitten Halka Açılma Polimerizasyonu ile PLA Sentezi [6]

Son zamanlarda Cargill doğrudan halka açılma polimerizasyonu ile yenilenebilir LA üretimini sürdürmektedir. İşlem mısır glikozunun l-laktik aside fermantasyonundan başlar, l-laktik asitin laktik asit oligomerlerinde yoğunlaştırılması ve minimum 95 % l-LA içeren saf LA elde etmek için düşük basınç altında katalitik depolimerizasyonu kapsamaktadır. NatureWorks, ağırlıklı olarak emtia piyasası için Ingeo™ adı altında yılda 140.000 ton PLA üretim kapasitesine ulaştığını duyurmuştur [9].

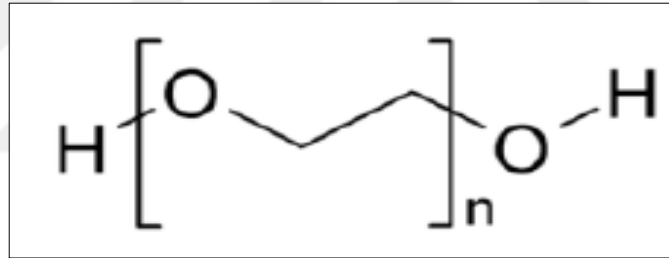
PLA, düşük tokluğu, yavaş bozunma hızına sahip olması, hidrofobik özelliği ve reaktif yan gruplarının olmaması gibi bazı eksikliklere sahip olsa da çevre dostu oluşu, biyoyumlu olması, kolay işlenebilirliği, petrol temelli polimerlere nazaran daha az enerji maliyeti ile üretilmesi gibi önemli avantajlara sahiptir. Eriyikten karıştırma yöntemi PLA'nın mekanik özelliklerini geliştirmek için kullanılan en yaygın yöntemdir. PLA, istenen mekanik özellikleri elde etmek için farklı plastikleştiriciler ve polimerler (biyolojik olarak parçalanabilir ve biyolojik olarak parçalanmaz) ile harmanlanabilmektedir [12]. PLA'nın kopmada uzaması çok düşüktür (< % 10). Tipik biyolojik olarak bozunabilir ve biyolojik olarak

parçalanabilir plastikleştiriciler, genel olarak camsı geçiş sıcaklığını düşürmek, süneklığı arttırmak ve işlenebilirliği geliştirmek amacıyla PLA için de kullanılmaktadırlar [13]. L- ve D, L-enantiyomerlerin oranı erime sıcaklığı ve kristalinite gibi PLA'nın özelliklerini etkiler [14].

Ekstrüzyon, PLA'nın sürekli halde eriyik işlenmesi için kullanılan önemli bir tekniktir. Polimere eriyik halinde iken istenilen şekil verilebilir, verilen şekil soğumanın etkisi ile sabitlenir. PLA, ekstrüzyon ile işlenebilir ve üretim için enjeksiyon kalıplama, üfleme kalıplama, film üfleme ve eriyikten çekim gibi şekillendirme teknikleri kullanılabilir [6,11,15].

1.2. Poli(Etilen Glikol)(PEG)

PEG birçok endüstriyel uygulama alanı olan bir polieter bileşimidir. PEG'in kimyasal yapısı Şekil 1.6'da gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Poli(etilen Glikol)'ün Kimyasal Yapısı [6]

PEG molekül ağırlıklığı 1000'den düşük iken viskoz ve renksiz sıvı yapıda, daha yüksek molekül ağırlıklarında ise mumsu ve beyaz katı yapıdadır. PEG genellikle birkaç zincir transfer ve sonlandırma basamaklarından oluşan aniyonik başlatıcılı süreç ile hazırlanır [6]. PEG, sitrat esterleri, oligomerik laktik asit ve poli(propilen glikol) gibi PLA ile uyumlu ve karışabilir bir plastikleştiricidir. Diğer plastikleştiriciler ile kıyaslandığında, iyi biyouyumluluğa ve biyobozunurluluğa sahip olmakla birlikte ucuz bir polimerdir. Aynı zamanda kabaran alev geciktirici sisteminde kömürleşme ajanı rolü gösterdiği için üstünlük sağlar [6,16].

1.3. Nano Katkı Malzemeleri

Polimer matrisli nanokompozitler son yıllarda en çok ilgi gören yeni sınıf bir polimer harmanlarıdır [17]. Bir nanokompozit, en az bir bileşenin en az bir boyutunun

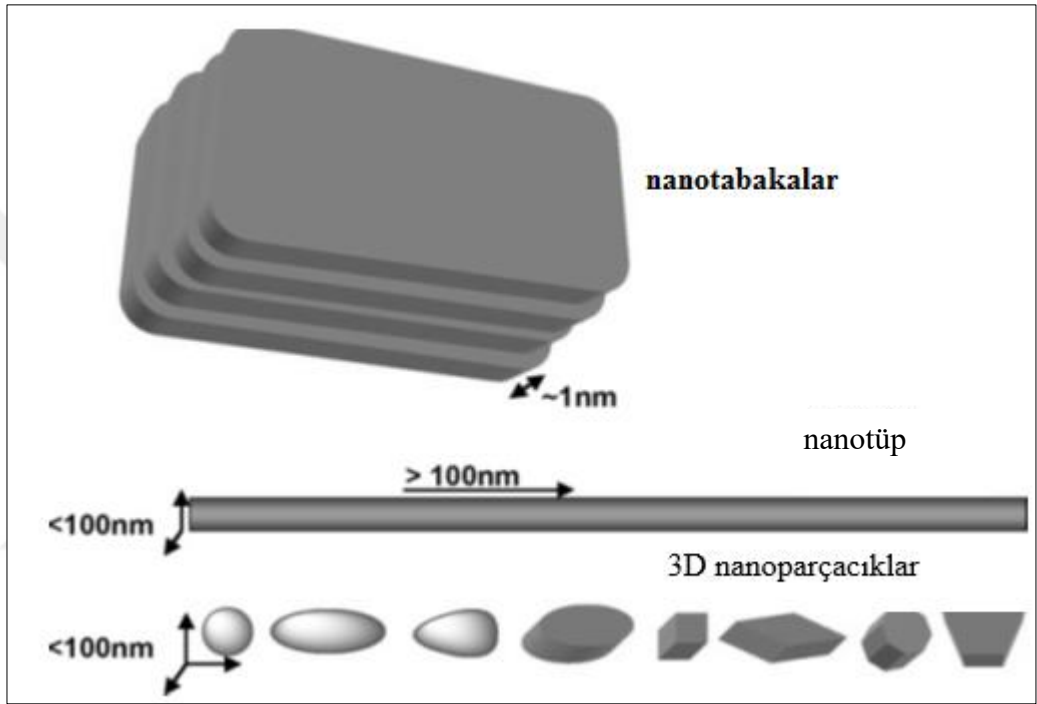
nanometre boyut ölçeğinde (<100 nm) olduğu bir kompozit malzeme olarak tanımlanır. Nanokompozit terimi, malzeme bilimi ve teknolojisinde yeni ve heyecan verici bir alanı temsil etmesine rağmen, nanokompozitler aslında yüzyıllar boyunca doğa tarafından kullanılmıştır. Karbonhidratlar, lipidler ve proteinler gibi doğal materyalleri ve polimerleri kullanarak doğa, kemik, kabuk ve ahşap gibi güçlü nanokompozitler üretir [9,18,19].

İncelenen nanomalzemeler arasında, hem akademik hem de endüstriyel alanda katmanlı silikat killerinin en fazla ve ayrıntılı bir şekilde araştırıldığı görülmüştür. Sonuç olarak nanokompozit teknolojisi, sentetik polimerlerin yapısal ve işlevsel özelliklerini yükseltmek için etkili ve güçlü bir strateji olarak ortaya çıkmıştır. 1990'lı yılların başında Toyota Merkezi Araştırma Laboratuvarı (Toyota Central Research Laboratories) tarafından yapılan öncü çalışmaların ardından, polimerik nanokompozitler hakkında çok düşük nano katkı yüklemelerinde önemli ölçüde geliştirilmiş özelliklere sahip oldukları görülmüştür. Buna ek olarak, yeni nanokompozit üretme tekniklerinin gelişmesi ile birlikte daha esnek, fiziksel özelliklerinde iyileşmeler ve önemli endüstriyel etkileri olan yeni nanokompozitler elde edilmiştir. Polimer nanokompozitleri, konvansiyonel mikro kompozitlerden modülüs, mukavemet, tokluk ve bariyer gibi üstün özelliklerin sergilenmesi ve bu özelliklerin metallerle karşılaştırılabilir olması nedeniyle tüm dünyada akademik ve endüstriyel açıdan büyük ilgi görmüştür. Gerçek şu ki, polimerlere eklenen nano katkı maddeleri gelişmiş mekaniksel, elektriksel, optik, ısı veya manyetik özelliklere sahip çok-fonksiyonlu bir polimer kompozit üretilmesini sağlar [9,18]. Nanokompozitlerin üretiminde nanokatıkların parçacık boyutu önemli bir etkidir. Şekil 1.7'de gösterildiği gibi, nano parçacıkları boyutlarına bağlı olarak sınıflandırması verilmiştir.

- Tabaka tipi nano katkılar; (1D boyutlu); 1nm kalınlığa sahip nano katkı malzemeleridir; grafen levhalar ve silikat killeri örnek olarak verilebilir,
- Nano fiberler; (2D boyutlu), 100 nm'nin altında bir çapa sahiptir ve en az 100 en-boy oranı ile karakterize edilmiştir. Karbon nanotüpler (CNT), nano selüloz alt katmanları ve benzerleri bu sınıfa girer,

- Nanopartiküller; (3D boyutlu), 100 nm'nin altında üç boyut sergilerler. En iyi bilinen 3D nano katkılar, silika parçacıkları, Poli(hedral oligomerik silsesquioxane) (POSS) ve metal oksitlerdir.

Bu sınıflandırma nano katkıların doğal kökenlerine bağlı olarak, sentetik, yarı sentetik, sentetik olmayan şeklinde de yapılabilmektedir. Nanokatıklar, nanometre boyutları sayesinde belirli bir hacim için geniş bir yüzey alanına sahiptirler [9,20,21].



Şekil 1.7. Nano Parçacıkların Sınıflandırılma Boyutları [20]

Polimerik nanokompozitlerin hazırlanması ile ilgili dört ana yol vardır;

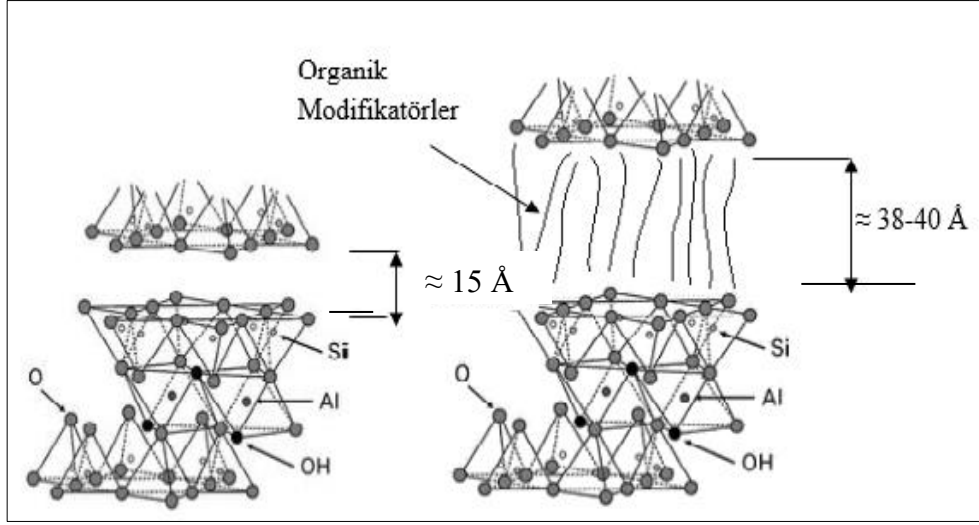
- Çözücünün buharlaştırılması veya çökeltme ile birlikte nano ölçekli parçacıklar ile polimerlerin uygun çözücü içerisinde çözünmesi ile yapılan çözeltiden dökme yöntemi.
- Polimerlerin doğrudan katkı ile karıştırılmasını içeren eriyikten-karıştırma
- Yerinde polimerizasyon, burada nanokatıklar ilk önce sıvı monomer veya monomer solüsyonu içine dağıtılır, ardından nano ölçekli partiküllerin varlığında polimerizasyon yapılır.
- Şablon sentezi (Template Synthesis), burada nanokatıklar, şablon olarak polimerleri kullanarak öncü solüsyondan sentezlenir [9,20].

Bu tez kapsamında, nanokatıkların ve kabaran alev geciktiricili sistemin plastikleştirilmiş PLA'ya etkileri incelenmiştir. Nanokatıklar olarak nanokil(NK), karbonnanotüp(CNT) ve Poli(hedral oligomerik silsesquioxane) (POSS) olmak üzere 3 farklı nano katkı seçilmiştir.

1.3.1. Nanokil

Killer katmanlı bir yapıdadır. Katmanlar, bir silikon atomun dört oksijen atomu ve sekizgen oksijen atomu ile çevrelenmiş alüminyum veya magnezyum gibi bir metalin bulunduğu oktahedral tabakalarla çevrelendiği tetrahedral tabakalardan oluşturulmuştur. Doymamış oksijen atomları hidroksil formundadır [18]. Bir polimerik malzemenin özelliklerini iyileştirmenin bir yolu, smektit killeri ve daha özel olarak montmorillonit (MMT) gibi nano katkıları eklemektir. MMT, katman boşluğunda bulunan sodyum katyonları veya amonyum katyonları gibi alkali katyonlar yoluyla elektrostatik kuvvetlerle sınırlandırılmış negatif yüklü alüminosilikat tabakalarıyla karakterize edilir. Bu tür karışımlar, polimer katmanlı silikat nanokompozitleri olarak adlandırılır ve özellikleri (ısı, mekanik, alevlenebilirlik, bariyer gibi...), düşük dolgu seviyesinde (genellikle ağırlıkça% 5'in altında) geliştirilebilir. Yapılan araştırmalarda, kilin PLA'da nano boyutta dağılabilmesi için, iki temel tekniğin kullanılması gerektiğini ve bu tekniklerin de, çözelti-ara-katmanlama ve eriyik-harmanlama işlemleri olduğu belirtilmiştir [22]. Montmorillonit (smektit grubu killer), nanokil ürünleri için başlangıç malzemesidir. Smektit killerinin tabakalı yapısından dolayı yüzey özelliklerinin modifikasyonu sağlanabilmektedir. Montmorillonitik killerin başlangıç tabakalar arası mesafe değerleri yaklaşık olarak 15 Å iken, organik modifikasyon yapıldığında bu değerler yaklaşık olarak 38-40 Å aralıklarına taşınabilmektedir. Tabakalar arası mesafedeki bu artış da kilin polimer ana yapısında homojen olarak dağılmasını sağlamaktadır. Şekil 1.8 a)'da montmorillonitin yapısı b)'de ise yüzeyi modifiye edilmiş montmorillonit yapısı verilmiştir. Genel olarak nanokiller aşağıdaki üç özelliği geliştirmektedirler; [11]

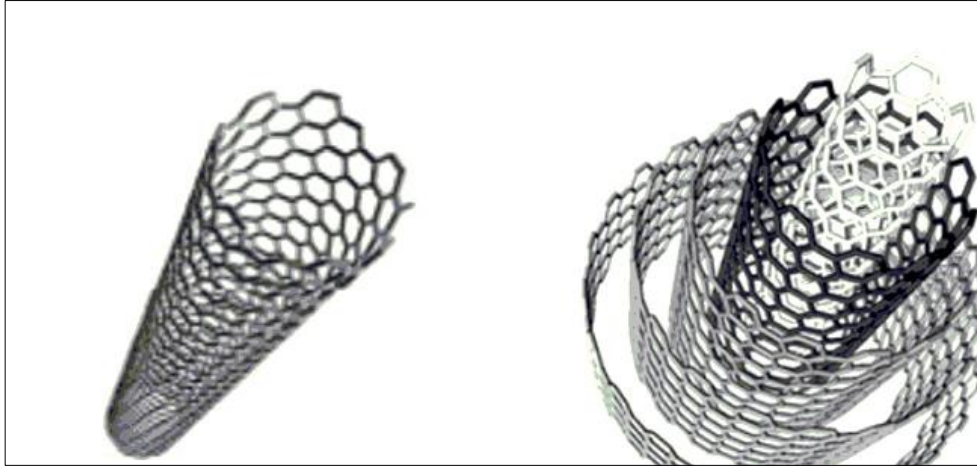
- mekanik mukavemet
- gaz geçirgenlik
- alev geciktiricilik



Şekil 1.8. a) Montmorillonit Yapısı b)Yüzeyi Modifiye Edilmiş Montmorillonit Yapısı [18]

1.3.2. Karbon nanotüp (CNT)

Karbon nanotüpler 1991 yılında Lijima tarafından bilim dünyası ile tanıştırılan nano boyuttaki partiküllerdir. En basit ifadeyle, karbon atomlarının oluşturduğu bal peteği şeklindeki levhanın silindirik şekilde sarılması ile meydana geldiği söylenebilir. Çok yüksek Young modülü gibi olağanüstü fiziksel özelliklerine ek olarak, karbon nanotüpler (CNT), yüksek elektrik ve ısı iletkenlik özelliklerinden dolayı nanokatırlar sınıfında ana ilgi odağı olmuştur. CNT'lerin kendine has olan bu özelliklerinden dolayı, nanoaygıtlardan, makroskopik malzemelere kadar birçok uygulamada potansiyel olarak kullanılabilir. Bununla birlikte, benzersiz özelliklerinin ve hafifliğinin birleşimi ile geliştirilmiş mekanik mukavemet ve elektrik iletkenliğine sahip nanokompozit malzemeler oluşturmak için CNT'ler ideal nanokatırlar olarak düşünülmüştür. CNT'ler, elmas, grafit veya fullerenler gibi allotropik bir karbon formudur. CNT'ler tamamen sp^2 bağlarından oluşur ve her karbon atomu üç komşuya birleştirilmiş karbon atomları makromolekülünü oluşturur [9]. Karbon nanotüpler, nanometrede 2 boyuta sahip nano katkırlardır ve silindirlere yuvarlanmış grafit levhalardan (karbon-karbon bağlarının 2-B altıgen düzeni) oluşurlar [17]. Nanotüpler, iki farklı yapısal formda sentezlenebilir. Bu biçimler tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) ve çoklu duvarlı karbon nanotüplerdir (MWCNT). Şekil 1.9'da a)'da tek duvarlı b)'de çok duvarlı CNT görüntüleri verilmiştir.

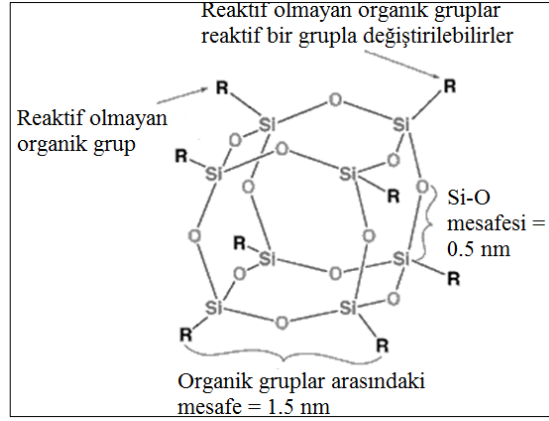


Şekil 1.9. a) Tek Duvarlı CNT b) Çok Duvarlı CNT Görüntüleri [9]

MWCNT'nin yapısı iki farklı modelle tanımlanabilir. Russian Doll modelinde grafen tabakaları konsantrik silindirler halinde düzenlenmiştir. Parchment Modelinde tek grafen levhalar, grafen katmanları arasındaki mesafeye yakın ara katman ayrımlarıyla kendiliğinden yuvarlanmaktadır [9,17].

1.3.3. Aminopropilzobütül poli(hedral oligomerik silsesquioxane)(A-POSS)

Polihedral oligomerik silseskioksanlar (POSS), polimerlerin takviye edilmesi için kullanılabilirler [23,24,25]. Kafes benzeri bir inorganik çekirdek ve değişken organik verteks gruplarından oluşan (POSS) partikülünün, genel formülü $(RSiO_{3/2})_n$ ile gösterilmektedir ve burada n , $6 < n < 18$ aralığındadır. PLA'nın özelliklerini iyileştirmek için literatürde kullanılan nano katkılarıdır [25-28]. Şekil 1.10.'da POSS molekülünün yapısı gösterilmiştir [16,25]. Nano boyuttaki POSS makromerlerinin polimerlere dahil edilmesi, ısı ve oksidasyon direncinde önemli gelişme sağladığı gibi, birkaç POSS türü polimerin alevlenebilirliğinde de azalma sağlamıştır; bu sistemler daha sonra yüksek sıcaklık ve ateşe dayanıklı uygulamalarda uygun malzemeler olarak kullanılabilmişlerdir [25].



Şekil 1.10. POSS Molekülünün Yapısı [25]

1.4. Alev Geciktiricilik

Yanma, ısı, oksijen ve yakıt üçlüsünün bir araya gelmesi ile gerçekleşen kimyasal bir süreçtir ve bu üç bileşenden ısı, alevlenmeyi başlatır. Gerekli olan bu ısı, ışık ve ateş gibi çevresel kaynaklardan sağlanır. Yanma için gerekli oksijen atmosferde bulunmaktadır. Üçüncü bileşen olan yakıt ise malzemenin yapımında kullanılan maddenin kendisi olarak tanımlanır [6]. Genel bir şekilde polimerlerin alev alma davranışı temel birkaç işlem veya parametre ile tanımlanır. Bu işlem ve parametreler; yakma oranı (katı bozunma oranı ve ısı salınım oranı), yayılma hızı (alev, piroliz, yanıp tükenme, alevsiz yanma), tutuşma karakterleri (gecikme süresi, tutuşma sıcaklığı, ateşlenme için kritik ısı akısı), ürün dağılımı (özellikle zehirli tür emisyonları), duman üretimi vb. şeklinde sıralanabilir. Alev geciktirici kullanılmasında amaç katı sıvı ya da gaz fazdaki fiziksel veya kimyasal aktiviteden sonra yanma sürecini önlemek ya da bastırmaktır. Belirli bir aşamada yanma engellenebilmektedir, örneğin ısınma, ayrışma, ateş alma ve alev yayılması sırasında [29]. Duman bastırıcı malzemeler de dediğimiz alev geciktiriciler katkı maddeleri ve reaktif maddeler olarak iki ana gruba ayrılır. Katkı maddeleri genellikle dolgu maddeleri olarak kullanılmaktadır ve diğer bileşenlerle tepkimeye girmez. Plastik harmanlarında polimer dışındaki alev geciktirici katkı mineral miktarı sürekli artmaktadır. Bu tür yardımcı malzemeler aynı zamanda plastik üretimi sürecini iyileştirmesinin yanısıra, (karıştırma, çekme veya döküm esnasında viskozite değiştirici, plastikleştiriciler, döküm kalıbından gevşeticiler vs.) son ürüne dayanım, sertlik, esneklik ve kullanım şartlarına direnç özellikleri de sağlarlar [6].

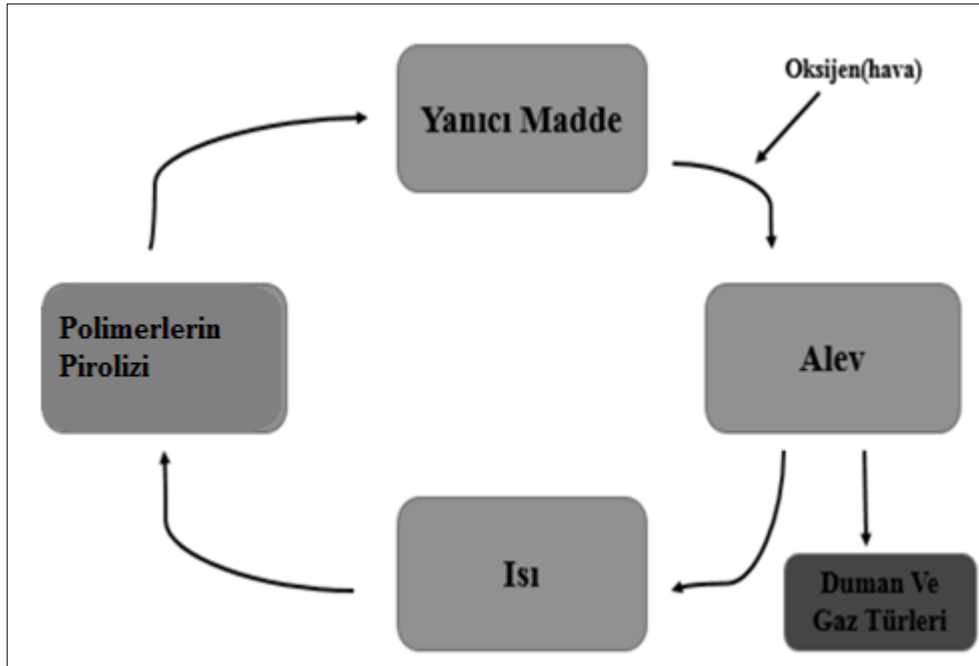
Yakma oranını düşürmenin veya alevleri söndürmenin olası yolları şunlardır:

- Piroliz işleminin, evrim geçiren yanıcı uçucu maddelerin miktarını azaltmak için değiştirilmesi, normalde, polimer ile alev arasındaki bariyer olarak kömür tabakası örtüsü (daha az yanıcı) oluşumunda artış sağlanması
- Alevin oksijen / hava kaynağından izole edilmesi
- Etkili alev önleyicilerini açığa çıkartacak bileşimlerin, polimer formülasyonlarına dahil edilmesi
- Daha fazla pirolizi önlemek için polimere ısı geri bildirimini düşürülmesi

Fiziksel etki ile yanma geciktiricilik süreci birkaç yolla sağlanabilir. Bunlar;

- Koruyucu tabaka oluşumu
- Soğutma
- Seyreltme yollarıdır [29].

Alev geciktiriciler, termoplastik, termoset, lastik ve tekstil ürünleri gibi malzemelere alev geciktirici özellik kazandırmak için kullanılmaktadırlar. Bazı polimerler ise yapıları gereği kendiliğinden alev geciktirme özelliğine sahiptir. Şekil 1.11’de gösterilen kendi kendini söndüren polimer yanma döngüsünü kırmak için çalışır ve dolayısıyla yanma oranını piroliz ile kendi düşürür [28].



Şekil 1.11. Kendi Kendini Söndüren Polimerin Yanma Mekanizması [28]

Alev geciktirici katkıları beş farklı gruba ayrılabilirler;

- Fosfor temelli alev geciktiriciler
- Halojen temelli alev geciktiriciler
- Silikon temelli alev geciktiriciler
- Nanometrik partiküller
- Mineral alev geciktiriciler [28]

Fosfor bazlı alev geciktiriciler, yapılarında fosfor içerir. Bunların yapısı inorganik formlardan organik formlara, 0, +3 veya +5 yükseltgenme basamağına kadar değişebilir. Bu gruba örnek olarak önemli alev geciktiriciler, amonyum APP, kırmızı fosfor, TPP, 2-etilhekzil difenil fosfat verilebilir. Fosforlu alev geciktiriciler; yüzey üzerinde yanmayan bir tabaka oluştururlar ve bu tabaka malzeme yüzeyinden yanma bölgesine oksijen girmesini engeller. Ayrıca yanma ile açığa çıkan ısıyı absorbe eder ve yanmanın durmasına yardımcı olurlar. Malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerinde az bir değişime sebep olurlar ve yanma direncini arttırmaya yardımcı olurlar [6,28].

Halojenlenmiş alev geciktiriciler periyodik tablonun VII grubu elementleri içeren moleküllerdir (F, Cl, Br ve I). Etkileri, $F < Cl < Br < I$ sırası ile artar. Halojen tipi, halojenli alev geciktiricinin etkinliğini belirler [28]. Bu gruba örnek olarak; dekabrom difenil eter $C_{12}Br_{10}O$, oktabrom difenil eter $C_{12}H_2Br_8O$, pentabrom difenil eter $C_{12}H_5Br_5O$, poliklor bifenil $C_{12}H_{10-x}Cl_x$ verilebilir. Halojenli alev geciktiriciler, yanma için gerekli küçük moleküllerin oluşumunu engelleyerek alev üzerinde yanmayan gazlardan bir tabaka örtüsü oluştururlar ve bunların parçalanması endotermik yani ısı alan tepkime olduğu için ısıyı azaltarak soğutma etkisi yaparlar [6].

Nispeten düşük oranda silikon bazlı polimerlerin, polimerlere eklenmesi ile yanma geciktiricilik artırılabilir. Bu silikon bazlı bileşikler silikonlar, silisler, organosilatlar, silseskioksanlar ve silikatlardır. Polimerlerde dolgu maddeleri olarak kullanılabilirler, kopolimerler ise ana polimer matrisi olarak da kullanılabilirler [28].

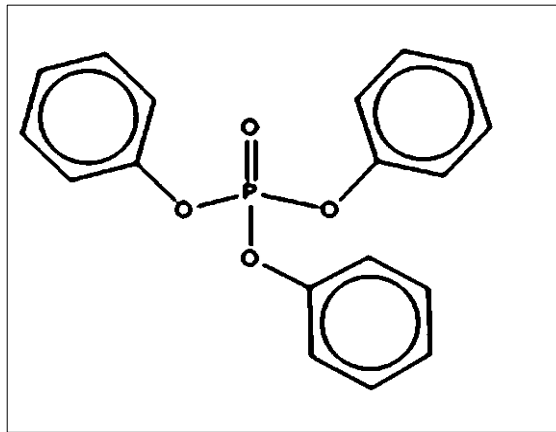
Nano boyuttaki partiküller, ayrı ayrı kullanıldıklarında ve polimer matrisler içinde iyi dağılmış halde ısı, mekanik veya yanmaya karşı direnç gibi özellikleri geliştirilmesine katkıda bulunurlar. Polimer ve nanokatırlar arasındaki ara yüzey

alanı arttıkça yüklemeye içeriğinde belirgin bir azalmaya izin verirler. Her nanopartikül türünün alev geciktirmeye katkısı, kimyasal yapı ve geometrisine bağlı olarak değişir [28]. Bu alanda ilgi çekici olan, polimer ve nanopartikülleri içeren geliştirilmiş nanokompozit teknolojisidir. Çünkü diğer saf polimerlerle kıyaslandığında %3-5 kadar küçük yüklemeye miktarlarda bile başta mekanik özellikleri olmak üzere diğer farklı özelliklerin geliştirmesinde önemli katkı sağlarlar [29].

İnorganik dolgu maddelerinin, inert olanlarını içeren karışım polimerlerin tepkimesinden etkilenebilir. Yanıcı ürünlerin temasını azaltır, termal iletkenliği ve termofiziksel özelliklerini değiştirir ve oluşan materyallerin viskozitesini değiştirirler. Bu, bir polimerin yangın performansı üzerine dolaylı etkiye neden olur [28].

1.4.1. Trifenil fosfat (TPP)

Trifenil fosfat (TPP), Fosforik asit ve fenol'ün esteridir ve genellikle alev geciktirici ve plastikleştirici olarak kullanılmaktadır[6,30]. TPP, elektronik ekipmanlar, Poli(vinil klorür) PVC, hidrolik akışkanları, yapıştırıcılar ve tekstil reçinelerinde alev geciktirici katkı olarak kullanılmaktadır. TPP'nin alev geciktirme mekanizması şu şekildedir: öncelikle termal bozunma sırasında fosforik asit açığa çıkar, daha sonra sıkıştırılmış fazda blok ısı transferi gerçekleşir. TPP geleneksel polimerler için etkili bir alev geciktiricidir ve sadece gaz fazda etkilidir [6]. Şekil 1.12'de TPP'nin kimyasal yapısı verilmiştir [31].



Şekil 1.12. TPP'nin Kimyasal Yapısı [31]

1.5. Kabaran Alev Geciktiricili Sistem (Intumescence Flame retardant System)

"İpeksi" kelimesi Latince "intumescere" den gelir ve bu da "kabarmak" anlamına gelmektedir. Bu tanım şişen ya da kabaran bir maddenin davranışını açıklamaktadır. Malzeme kritik bir sıcaklığın üstüne ısıtılırsa şişer ve sonra genişlemeye başlar. Bu işlemin sonucunda, alttaki malzemeyi ısı akışı veya alevin etkisinden koruyan, köpüklü, kabaran kömürleşmiş bir katman oluşur. Bu kavram, alev geciktirici poliolefinler, poliamidler ve polyesterler için kullanılmış ve bu polimerler için etkili olduğu ispatlanmıştır. Kabaran alev geciktirici sistem olarak adlandırılan IFR üç bileşen içerir. Bunlar bir karbonik ajan, bir şişirme maddesi ve bir asit kaynağıdır. IFR sisteminde PER, kömürleşmiş bir tabaka oluşturabilen karbonik ajan olarak en sık kullanılan katkıdır [29].

1.6. Literatürde Yapılan Çalışmalar

De-Yi Wang ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada fosfor içerikli PLA (PPLA) sentezi gerçekleştirilmiş ve sentezlenen PLA'nın iyi bir alev geciktirici olduğu sonucuna varılmıştır. Saf PLA'ya %5'lik bir PPLA ilavesi ile iyi alev geciktiricilik özelliklerinin elde edildiği saptanmıştır. PPLA'nın içeriği %10'dan daha fazla arttırılırsa LOI değerinin 35 olduğu, UL-94 değerinin ise V-0 sınıfı gösterdiği tespit edilmiştir [32].

Gonzalez ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada ise PLA'nın alev geciktirici davranışını anlamak ve geliştirmek için, yapısal olarak iki farklı katkı maddesi sepiyolit (lületaşı) ve montmorillonitin (aktif kil/kil minerali) etkisi incelenmiştir. Bu katkı maddeleri matrise öncelikle teker teker sonrada birlikte %5 oranında katılmıştır. Hibrit malzemenin molekül ağırlığının büyük ölçüde azaltılmasının ısı kararlılık ve yanma performansını negatif yönde etkilediği görülmüştür [33].

Paul ve arkadaşları çalışmalarında, eriyik harmanlama yolu ile % 20 poli(etilen glikol) 1000 (PEG 1000) ve farklı miktarlarda organo modifiye edilmiş montmorillonit kullanarak, nanokompozit temelli plastikleştirilmiş PLA hazırlamışlardır. Sabit dolgu düzeyinde, bis-(2-hidroksietil) metil amonyum kationları ile organo-modifiye edilmiş monmorillonitin ısı kararlılık açısından daha

büyük bir etki getirdiğini, kil miktarının artırılması ile plastikleşmiş polimer matrisinin ısı bozunma başlangıcının geciktiğini tespit etmişlerdir [34].

Peijs ve Hapuarachchi tarafından yapılan bir çalışmada Sepiyolit nanokil (Sep) ve çok duvarlı nanotüp (MWNT) katkıları kullanılarak Poli(laktik asit) bazlı kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ayrıca bu katkıların hibrit formlarının etkileri ve seçilen bir bileşim içinde kenevir katkısının etkisi konik kalorimetri cihazı kullanılarak incelenmiştir. Sepiyolit ve MWNTs temelli PLA üçlü sistemi için ısı bırakma kapasitesi (HRC) değerlerinde %58 oranında azalma gözlemlenirken, kenevir ilavesi ile bu azalma % 45 e düşmüştür [35].

Fontain ve Bourbigot tarafından yapılan bir derleme çalışmasında ise PLA'ya az miktarda eklenen kilin ısı salınım kapasitesini % 40 oranında azalttığı belirtilirken, karbon nano tüp eklenmesinin de alev geciktiriciliği etkilediği belirtilmiştir [29]. Solarski ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise yine PLA ya farklı oranlarda kil (closite 30B) katılmış ve artan kil oranıyla bağlı olarak alev geciktiricilik özelliği iyileşirken, kopmada uzama değerlerinin çok düştüğü gözlenmiştir [22].

Kodal ve arkadaşlarının çeşitli POSS tipleri ile yaptığı bir çalışmada ise POSS eklenmesi ile plastikleştirilmiş PLA matrisinin T_g değerinin düştüğünü, POSS partiküllerinin PLA'nın kristallenmesi için etkili olduğunu, POSS partiküllerinin varlığı ile kompozitlerin ısı kararlılığının geliştiği bildirmişlerdir [36].

Tang ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, alüminyum hipofosfit(AHP) ve geliştirilmiş grafit(EG) ile alev geciktiriciliği geliştirilmiş biziyozunur PLA'ya eriyikten hazırlanmıştır. Hazırlanan bileşimlerde alüminyum hipofosfit ve geliştirilmiş grafit ayrı ayrı ve ikisi birlikte olacak şekilde kullanılmıştır. Yapılan çalışmaların sonucunda hem oksijen hem de azot ortamında oluşan kömür AHP için de EG için de çarpıcı şekilde artmıştır. PLA/10AHP/10EG'nin LOI değeri %34'e yükseldiği görülmüştür ki bu değer PLA/20AHP içeren bileşenin verdiği %28,5'lik LOI değerinden oldukça fazladır [37].

Zhan ve arkadaşları, etkin kabaran alev geciktiricili Polilaktidin yanma özelliklerini ve termal bozunma davranışını incelemişlerdir. Bu amaçla öncelikle kabaran alev

geciktirici spirosiklik pentaeritritol bisfosforat disfosforil melamin (SPDPM)'i sentezlemiş ve PLA'ya eklemişlerdir. Yanma testleri sonuçlarına göre, ağırlıkça% 25 SPDPM eklendiğinde, PLA bileşimlerinin LOI'si 38 elde edilmiştir. UL-94 testinde damlama davranışının etkili bir şekilde geliştirildiği görülmüştür. SPDPM'in ısı salınım kapasitesini ve ısı salınım hızını etkili bir şekilde düşürdüğünü bulmuşlardır [38].

Song ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise pentaeritritol fosfat (PEPA), melamin fosfat (MP) ve trisilanolisbütil polihedral oligomerik silseskuoksanlar (TPOSS) ile kabaran alev geciktiricili PLA hazırlanmış, %25 kabaran alev geciktirici yükleme oranında LOI değeri %20 olan PLA'nın alev geciktiricilerin eklenmesi ile %32'ye çıktığını görmüşlerdir [39].

Bir diğer çalışmada lignin ve nişasta içeren kabaran PLA'nın yanma özellikleri incelenmiştir. Amonyum polifostat(APP) ve pentaeritritol(PER)' in alev dayanımını sağladığı bu PLA bileşimleri, ayrı ayrı hazırlanmış ve ağırlıkça %30 APP içeren PLA örneklerine sırasıyla ağırlıkça %10'ar PER, nişasta ve lignin eklenmiştir. En düşük ısı salınım hızını APP ve PER içeren bileşimin verdiği görülmüştür. Aynı bileşenin UL-94 testinde V2 sınıfı sonuç verdiği görülmüştür [40].

Yapılan bir başka çalışmada reaktif karıştırma yöntemi ile PLA'nın PEG ile kimyasal aşılınması ve kimyasal aşılama yolu ile plastikleştirilmesi incelenmiştir. Akritalatlı PEG'in reaktif karıştırma yöntemi ile plastikleştirmeyi geliştirtirdiği görülmüştür. Saf PLA ile karşılaştırıldığında plastikleştirilmiş olan PLA'nın T_g değerinin 24°C'ye düştüğü görülmüştür [41].

Suardana ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada, diamonyum fosfatın(DAP) doğal fiber takviye edilmiş termoplastik biyomalzemelerin mekanik ve yanabilirlik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmada aynı zamanda PLA yerine polipropilen de kullanılmıştır. Lif yüzeylerini muamele etmek için kullanılan DAP konsantrasyonu, biyo-kompozitlerin alevlenme özelliklerini güçlü bir şekilde etkilediği görülmüştür. Tüm kompozitlerde, yanma oranı ve ağırlık kaybı oranı, elyafların yüzeylerinin muamele edilmesinde kullanılan DAP yüzdesinin artmasıyla azaldığı ve %5DAP içeren doğal fiber takviyeli harmanların daha uzun yanma zamanına, daha düşük kütle kaybı hızına sahip oldukları bulunmuştur [42].

Nanokil içeren Poli(laktik asit)'in reolojisi ve termal kararlılığı üzerinde yapılan bir çalışmada ise Poli(latik asit)-kil-nanomalzeme (PLACN)'leri, kil yüklemeleri ağırlıkça % 4 veya daha fazlasında ayrı bir katı benzeri davranış sergiler ve bu yükleme oranının yaklaşık % 4'lük bir perkalasyon eşğine işaret ettiği görülmüştür [43].

Denault ve arkadaşlarının, Poli(laktik asit)'in nanokil takviyeli biyo harmanlarının imalat mikroyapısı ve performansı üzerine yaptıkları bir çalışmada, kilin PLA'nın T_g değerini değiştirmediğini ancak kristalinitesi üzerinde önemli bir rol oynadığı görülmüştür. Kullanılan kilin matriste dağılmasının harmanlama zamanı ve sıcaklığı ile ilgili olduğunu, ancak doğru çalışma koşullarında makul sıcaklık ve uzun tutma süresinde kilin PLA matris içinde pul pul dökülen bir yapıda olduğu raporlanmıştır [44].

PLA'da Trifenil Fosfit'in (TPP) zincir uzatması ve oksidasyon stabilizasyonu üzerine yapılan bir çalışmada, TPP'nin, PLA eriyik işlemesinde, zincir uzatması yoluyla PLA'nın moleköl ağırlığını artırılabilmediğini ve PLA'nın moleköl ağırlığının, TPP miktarı % 1'den % 2'ye çıktığı zaman 2.30×10^5 g/mol'den 2.52×10^5 g/mol'a arttığını görülmüştür. PLA'nın moleköl ağırlığının TPP'nin sürekli artışı ile birlikte ise azalmakta olduğunu raporlamışlardır. Oksidasyon bozunumunun aktivasyon enerjisinin artması nedeniyle saf PLA'ya kıyasla daha iyi oksidasyon kararlılığı gösterdiği bulunmuştur [45].

Mohapatra ve arkadaşlarının, PLA/PEG ve PLA/PEG-nanokil takviyeli nano malzemelerin reolojisi, kristalizasyon kinetiği ve biyolojik olarak parçalanabilirliği incelemişlerdir. Çalışmada, PEG'in plastikleştirici etkisi ağırlıklı olarak PLA / PEG'in mekanik performansı üzerinde etkiyerek malzemenin uzamasını ve darbe mukavemetini arttırdığını, ağırlıkça % 20 PEG içeren numunenin optimum darbe mukavemetini gösterdiğini bulmuşlardır. Ağırlıkça %3 C30B içeren nanokompozitin, C93A'lı numuneye göre daha iyi gerilme mukavemeti ve modölü sergilediğini, camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristallenme sıcaklığı (T_c) ve erime sıcaklığı (T_m) değerlerinin ise PEG ilavesi ile düştüğü gözlenmiştir [46].

Yapılan bir çalışmada, POSS'un köpüren alev geciktirici polilaktid kompozitlerin mekanik özelliklerine ve alevlenebilirliğine sinerjik etkisi incelenmiş ve LOI

değerlerinin saf PLA için% 20.0'den ağırlıkça % 22.5 kabaran alev geciktirici ve ağırlıkça % 7.5 POSS içeriğinde % 40'a yükseldiği bulunmuştur. Termal gravimetrik analiz (TGA) sonuçlarında ise termal bozunmanın sonraki safhalarında artık kömürleşmiş tabakanın ısı kararlılığı önemli ölçüde iyileştirdiğini bulmuşlardır [47].

Poli(laktid) ve PEG harmanlarının yaşlanması üzerine yapılan bir çalışmada, mekanik özelliklerin iyileştirilmesi için, düşük stereo düzensizliği olan PLA, (PEG) ile harmanlandığını, ağırlıkça %30 PEG oranına kadar harmanların ortam sıcaklığında karışabilir olduğunu raporlamışlardır. PEG'in %30 yükleme oranında T_g değerini 9°C'ye kadar düşürdüğü gözlenmiştir [48].

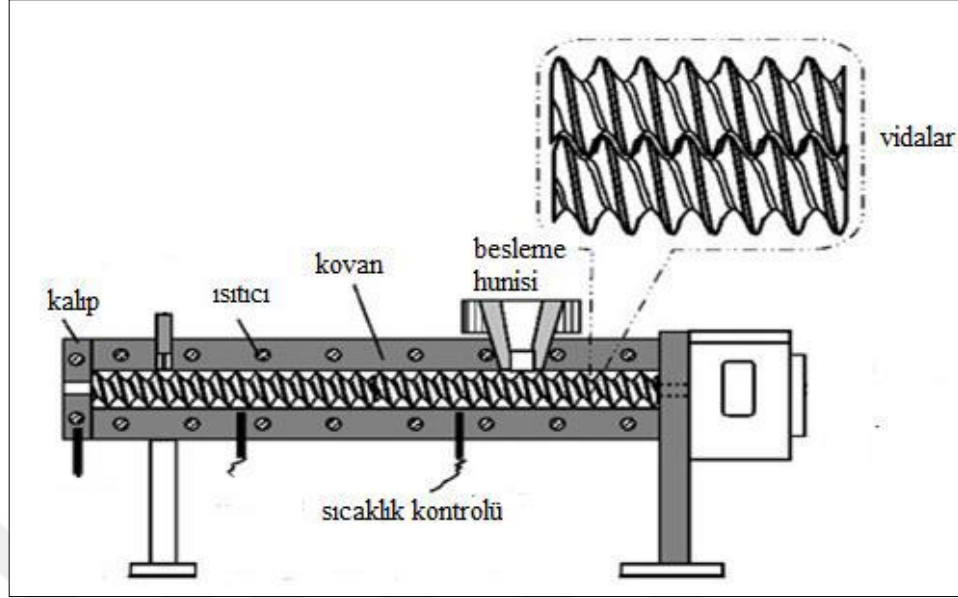
1.7. Numune Üretimi İçin Kullanılan Yöntemler

1.7.1. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon, polimerlerin işlenmesinde en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Ekstrüzyon işlemi, toz ya da granül haldeki plastik malzemeleri ısı ile akıcı hale getirerek sürekli eriyik hale dönüştürmek, karıştırmak ve belirli bir şekilli kalıptan basınç altında geçirerek şekillendirmek için kullanılan bir işleme tekniğidir [49,50].

Genel olarak ekstrüder; vida, kovan, besleyici ve kontrol paneli olmak üzere dört ana bölümden oluşur. Kontrol paneli sıcaklığın ve vida dönme hızının ayarlanabildiği, besleme oranın, kuvvet değerlerinin takip edilebildiği ve kalıp sıcaklıklarının da takip edilmesinin mümkün olduğu kısımdır [51,52].

Bir ekstrüderin en önemli parçası vidadır. Vida, taşıma, ısıtma, eritme ve karıştırma gibi işlemleri gerçekleştirir. Bu sebeple vida tasarımı üretim sürecini ve ürün kalitesini doğrudan etkileyen bir parametredir. Kovan, vidanın içinde yer aldığı bölümdür ve çelikten yapılır. Yüksek aşınma direncine sahiptir. Besleme hunisinden kovan girişine geçen polimer, vida yardımıyla kovan boyunca taşınarak kalıba doğru hareket ettirilir. Bu sırada kovan etrafındaki elektrikli ısıtıcılar, polimerin erimesini ve eriyik hale getirilip şekillendirilebilir olmasını sağlarlar. Ekstrüderin uç kısmında, boşaltma bölgesinde kalıp yer alır. Eriyik haldeki çıkan ürüne istenilen şekil kalıp aracıyla verilmektedir [53,54]. Şekil 1.13'de çift vidalı bir ekstrüder ve bölümleri verilmiştir [55].

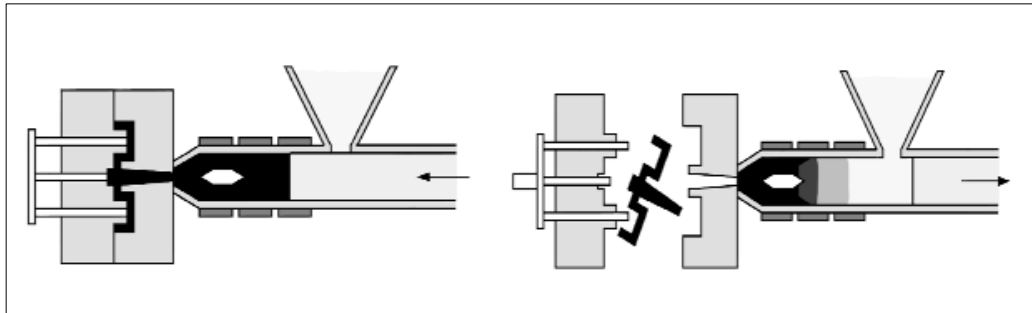


Şekil 1.13. Çift Vidalı Ekstrüder ve Bölümleri [55]

1.7.2. Enjeksiyonlu kalıplama

Enjeksiyon ile kalıplama yönteminde, akışkan haldeki polimer basınç altında bir kalıp içerisine doldurulur ve soğutma işleminden sonra kalıp açılarak ürün alınır.

Termoplastikleri ve bazı termoset malzemeleri pelet ya da toz halden çeşitli ürünlere dönüştürmek için kullanılan bu yöntem şu şekilde işler. Önce pelet ya da tozlar erimesi için ısıtılır. Daha sonra eriyik, istenilen şekildeki kalıba basınç altında enjekte edilir ve soğuyup katılaşmaya kadar beklenir. Son olarak ürün kalıptan çıkartılır [50,53,54]. Şekil 1.14’de Enjeksiyonla kalıplama makinesi bölümleri gösterilmiştir [50].

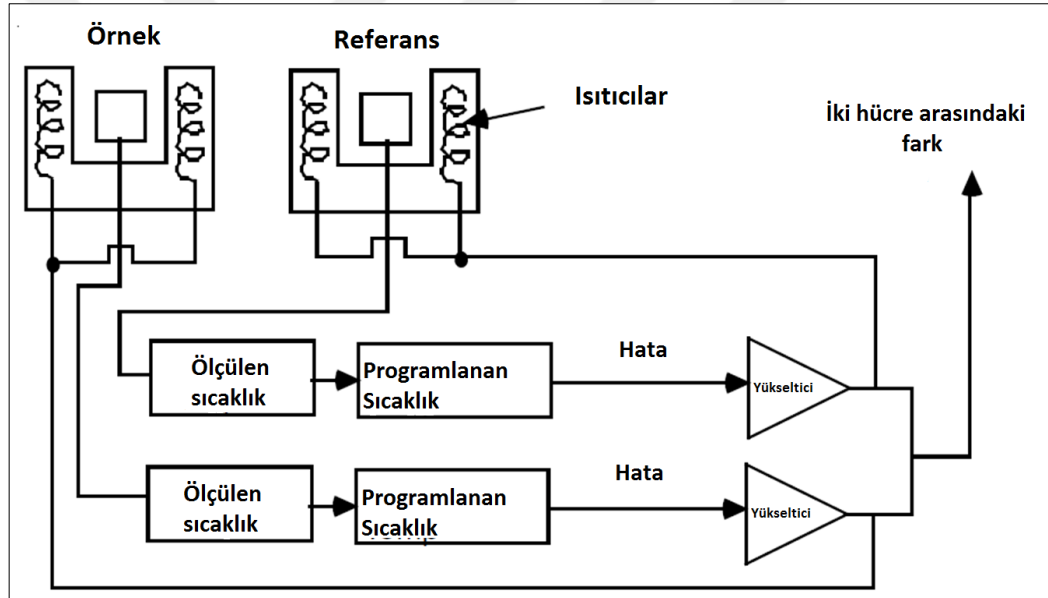


Şekil 1.14. Enjeksiyon İle Kalıplama Makinesi [50]

1.8. Numunelerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Yöntemler

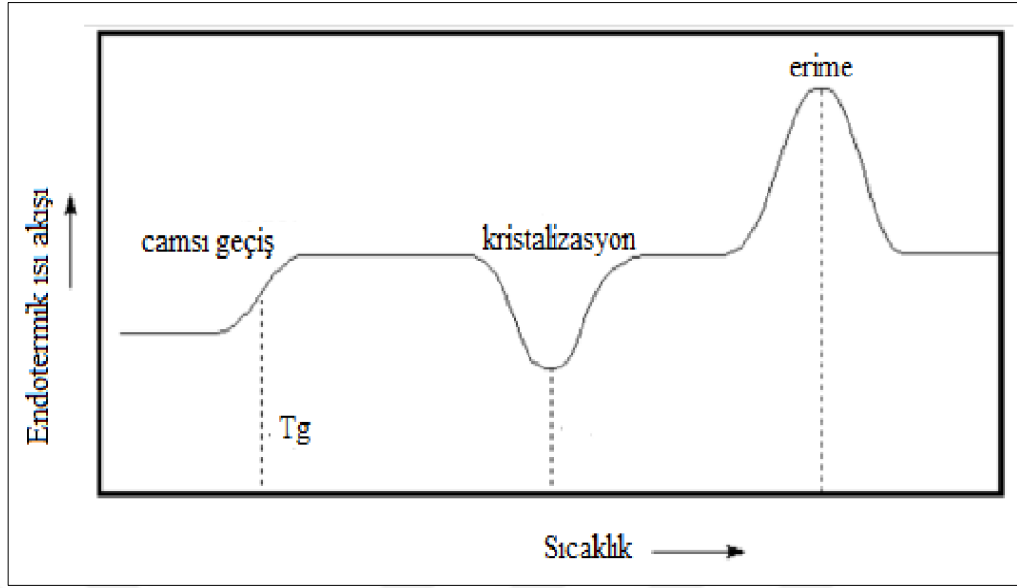
1.8.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri(DSC), prensip olarak numune ve referansın ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı kullanarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen ısıl bir yöntemdir. Kütleli bilinen bir test örneğinin ısıtılması veya soğutulması sırasında ısı akışı değişirken, ısı kapasitesinde meydana gelen değişikliklerin tespit edilmesi esasına dayanır. Bu ısıl geçişler esnasında malzemenin erime sıcaklığı (T_m), camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristalizasyon sıcaklığı, entalpi değişimleri(ΔH_c), pişme sıcaklığı ve ısıl bozunma sıcaklığı gibi değerler tespit edilebilir[6,16,55,56]. Şekil 1.15'te DSC'nin şematik gösterimi verilmiştir [53].



Şekil 1.15. DSC Şematik Gösterimi [53]

Analiz sırasında örnek sıcaklığı referans sıcaklığından yüksek olduğu durumda (endotermik) cihazdan veri olarak pozitif bir sinyal elde edilir. Referans sıcaklığı örnek sıcaklığından yüksek olduğu durumda ise (ekzotermik) negatif bir sinyal elde edilir [6]. Şekil 1.16'da tipik bir DSC termogramından elde edilebilecek ısıl geçişler gösterilmiştir [54].



Şekil 1.16. DSC Termogramı [54]

1.8.2. Çekme testi

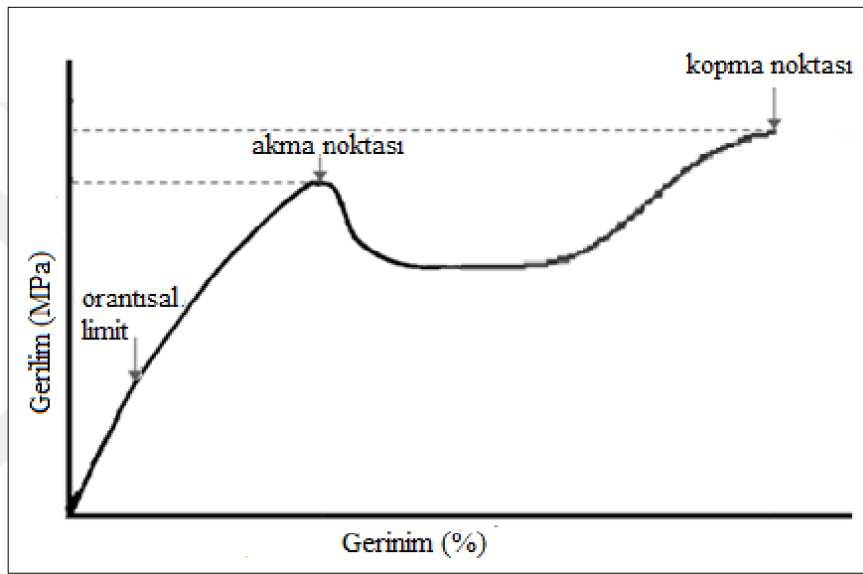
Çekme testi, malzemelerin sabit çekme deformasyonu altında sergilediği direncin deformasyon miktarına karşı değişiminin belirlendiği bir statik mekanik testtir. Malzemelerin, test yapılan koşullara benzer ortamlarda test edilen mekanik özellikler açısından kullanışlı olup olmadıkları anlamak amacıyla yapılır. Bu amaçla uygulanan testlerden en önemlisi çekme testidir [5,53].

Çekme testinin amacı, malzemelerin statik yük altındaki elastik ve plastik davranışlarının belirlenmesidir. Bunun için, boyutları standartlara uygun olarak hazırlanan test numunesi çekme cihazının çenelerine bağlanır ve örneğe aksel yönde ve değişken kuvvetler uygulanır.

Çekme cihazında deney numunesinin bağlandığı iki çene ve cihaz üzerinde bu çenelere hareket veya kuvvet veren ve bu hareketlerin büyüklüğünü ölçen birimler de bulunur. Deney sırasında çenelerden birisi sabit hızda hareket ettirilerek deney numunesine değişken miktarlarda çekme kuvveti uygulanır ve bu kuvvete karşılık gelen uzama kaydedilir [53].

Şekil 1.17.'de polimerik malzemelere ait tipik bir gerilim-uzama eğrisi verilmiştir. Bu eğrilerden yararlanarak test edilen malzemeye ait çekme dayanımı, akma dayanımı, elastik modülü, kopmada uzama ve çekme tokluğu gibi değerleri elde

etmek mümkündür. Elastik bölgedeki eğrinin eğiminden yola çıkılarak elde edilen değere elastisite modülü (Young's modülü) denmektedir. Akma gerilmesi ise, polimer zincirleri arasında kayma hareketinin meydana geldiği ve kalıcı deformasyonun başladığı değere denmektedir. Test sırasında ölçülen en yüksek gerilim değeri ile çekme dayanımı değeri verilmektedir. Test edilen numunenin koptuğu anda ölçülen gerilim değerine kopma gerilmesi, uzama miktarına ise kopma anındaki uzama denilmektedir. Elde edilen eğrinin altında kalan alan malzemenin tokluğunu ifade etmektedir [16,54].



Şekil 1.17. Gerilim-Uzama Eğrisi [54]

1.8.3. Termal gravimetrik analiz (TGA)

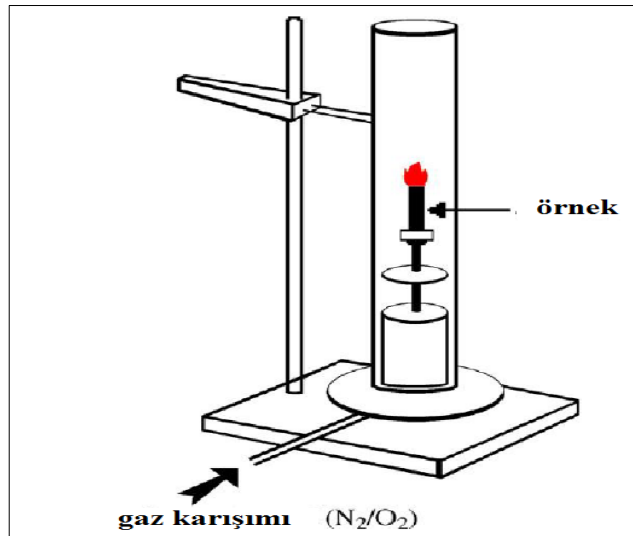
Termal gravimetrik analiz (TGA) bir malzemenin kütlesindeki değişim hızını ölçmek için, kontrol altında tutulan bir atmosferde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak kullanılan bir tekniktir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin, zamana, sıcaklığa ve atmosferdeki değişime karşı grafiği, termogram veya termal bozunma eğrisi olarak isimlendirilir. Bu analiz ile test edilen malzemenin bileşimi, ısıl kararlılığı, dekompozisyon kinetiği, tahmini kullanım süresi, oksidatif kararlılığı, nem ve uçucu madde içeriği belirlenebilir. Test için, test edilen örnek cihazın kütleye hassas terazisi içerisinde konularak, TGA fırınına sevk edilir. Örnek istenilen sıcaklıkta tutulurken veya programlanmış sıcaklığa ısıtılırken, örnek kütlesinde meydana gelen değişimler kaydedilir [6,16, 57].

1.8.4. Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI)

Sınırlayıcı oksijen indeksi testi (LOI), maddelerin yanabilirlik ve tutuşmaya direncini ölçmek için kullanılan, ASTM D2863 veya ISO 4589 standardına göre yapılan küçük ölçekli bir testtir. Sınırlayıcı Oksijen indeksi (LOI) testi, bir malzemenin yanmasını sürdüreceği, minimum oksijen miktarını tespit eder [17,58]. Denklik 1.1’de bulunan Sınırlayıcı Oksijen indeksi (LOI) ya da diğer adlarıyla kritik oksijen indeksi, (COI), veya Oksijen indeksi (OI);

$$LOI = \frac{O_{2,cr}}{O_{2,cr} + N_2} \quad (1.1)$$

Şekilde formüle edilebilir. $[O_{2,cr}]$ ve $[N_2]$, sırasıyla, içeri akış gazlarındaki minimum yanma boyu kıstasını geçmek için istenen en az değerdeki oksijen konsantrasyonu ve içeri akış gazlarındaki azot konsantrasyonlarıdır [58]. Şekil 1.18’de LOI cihazının şematik gösterimi verilmiştir. Şekilde gösterildiği gibi, çubuk şeklinde bir numune, cam bir bacanın içine dikey olarak yerleştirilir ve yanması için belirli bir süre alev tutularak gözlemlenir. Test sırasında belirtilen oksijen konsantrasyonuna sahip oksijen-azot karışımı bacanın tabanında sağlanır ve numunenin üst kısmına küçük alev uygulanır. Ateşe 30 saniye maruz kaldıktan sonra numune tutuşmazsa, oksijen konsantrasyonu artırılır. Numunenin 3 dakika süreyle yakılması veya numunenin 5 cm’ini tüketmesi için minimum oksijen yüzdesi bir dizi test yoluyla oksijen konsantrasyonunun değiştirilmesi ile tespit edilir.

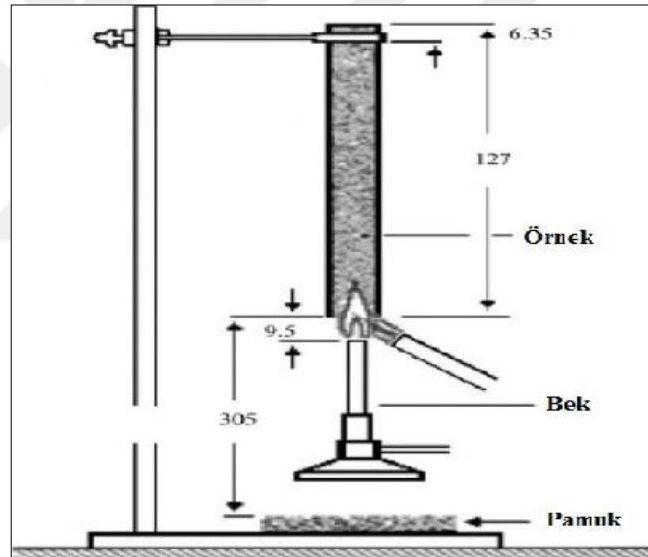


Şekil 1.18. LOI Cihazı Şematik Gösterimi [6]

Havanın% 21 oksijen içerdiğini göz önünde bulundurarak; % 21'den daha düşük LOI değeri olan malzemeler "yanıcı" olarak sınıflandırılırken, LOI değeri% 26'dan yüksek olanlar yanıcı olmadıklarından harici enerji kaynağından herhangi bir katkı bulunmadığı için "kendi kendini söndüren" olarak sınıflandırılır [17].

1.8.5. UL-94 testi

UL-94 testi, "aygıtların ve aletlerin parçaları için plastik malzemelerin yanıcılığını" değerlendirmek için Underwriters Laboratory Inc. (ABD) tarafından geliştirilmiştir [17]. UL-94 testi, dikey ya da yatay konumda küçük bir alev maruz bırakılan polimerik malzemelerin tutuşabilme özelliğini ve alev yayma özelliğini belirlemek için en yaygın kullanılan, kolay ve pratik yöntemdir. Şekil 1.19'da dikey olarak uygulanan bir UL-94 testinin şematik gösterimi verilmiştir [59].



Şekil 1.19. UL-94 Testinin Şematik Gösterimi [17]

Yanma davranışını değerlendirmek için uzunluğu 120 ± 5 mm ve genişliği 13 ± 0.5 mm olan numuneler kullanılır. Örnek kalınlığı, plastiklerin kullanım amacına bağlı olarak 3.2, 1.6 veya 0.8 mm olabilir. Bir ürünün, alevlenmesine maruz bırakılan polimerik malzemelerin tutuşabilme ve alev yayılımını ölçerek, gerekli düzenlemelere uyup uymadığını kontrol etmek için ortak bir yöntem vardır. Alev, polimerin altından 10 saniye süreyle uygulanır ve alevin kendi kendini söndürmesi için gerekli süre olan yanma süresi (t_1) kaydedilir. İkinci aşamada, alev 10 saniye daha uygulanır ve yangın parlaklığının kaybolması için gereken süre olan (t_2) ve

kalan son kızarıklık süresi (t_3) kaydedilir. Test boyunca pamuğun tutuşmasına neden olabilecek yanarak düşen damlalar gözlemlenmeli ve not edilmelidir [17,59]. Tablo 1.1’de V2, V1 ve V0 olarak adlandırılan UL-94 sınıflandırması için kriterler verilmiştir.

Tablo 1.1. UL-94 Sınıflandırması İçin Kriterler [6]

	V0	V1	V2
T_1 (Alev sönme süresi)	<10s	<30s	<30s
T_2 (Alev sönme süresi 2. Uygulama)	<10s	<30s	<30s
$t_1 + t_2$ (beş örnek için, 10 uygulama sonrası alev sönme süresi)	<50s	<250s	<250s
$t_1 + t_2$ (Alev sönme süresi t_2 ve sönme sonrası kor görünümünün devam etme süresi)	<30	<60s	<60s
Pamuğun damlayan parçalar, damlalar ile alev alması	Hayır	Hayır	Evet
Parçanın tamamen yanması	Hayır	Hayır	Hayır

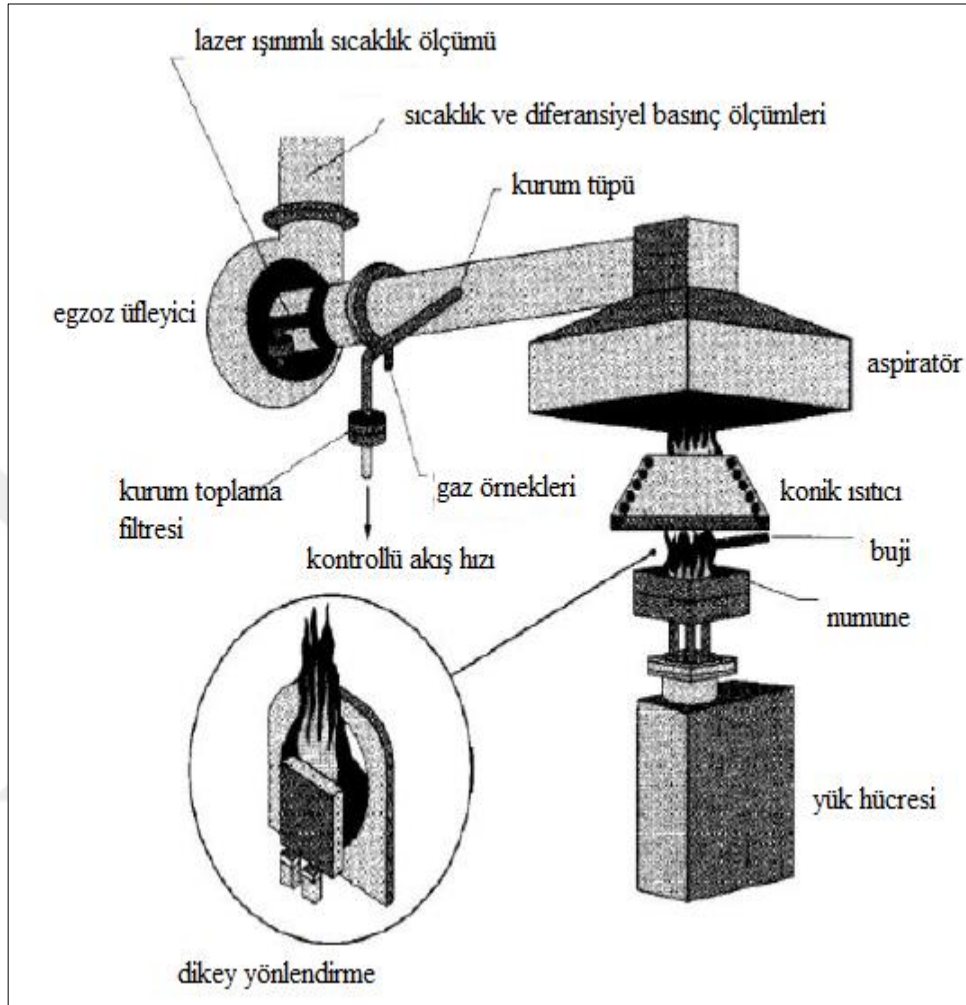
Yanıcı damla içermeyen, 10 saniyeden kısa sürede sönen malzemelere V-0 derecesi verilir. Bu malzemeler kendi kendini söndüren maddeler olarak kabul edilir.

1.8.6. Konik kalorimetre testi

Konik kalorimetre cihazı, test sırasında numunenin ısıtılması için konik şekilli ısıtıcıya sahiptir ve adını bu konik ısıtıcıdan almaktadır. Konik kalorimetre testi ile çok sayıda yangın özelliği hakkında küçük bir numune ve tek bir test ile bilgi sağlanabilir. Test esnasındaki yanma aracı, gerçek ateş koşullarını iyi yansıtır. Bu nedenlerden dolayı konik kalorimetre testinin kullanımı bilim dünyasında giderek artmıştır. ASTM E 1354 (Birleşik Devletlerde) ve ISO 5660 (Uluslararası Standart) olarak standartlaştırılmıştır [59].

Konik kalorimetre, numuneyi, bir ısıtıcı ile ısı akısına maruz bırakma prensibi ile çalışır. Genel olarak kullanılacak malzeme boyutları, 100 mm x 100 mm ölçülerinde ve en fazla 50 mm kalınlığındadır. Ölçülebilen özellikler tutuşma zamanı, kütle kayıp hızı, ısı yayılım hızı, duman yayılımı hızı, kritik tutuşma akısı, verimli yanma ısısı,

zehirli gaz emisyonlarıdır [60]. Şekil 1.20’de konik kalorimetrenin şematik gösterimi verilmiştir [59].



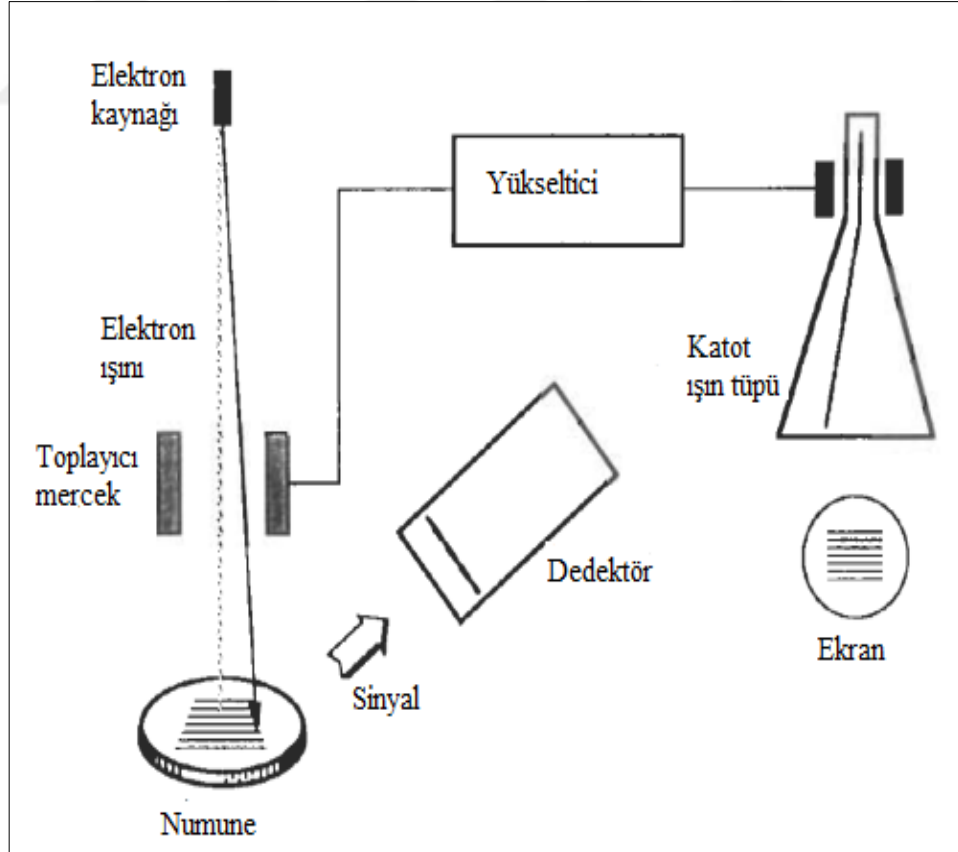
Şekil 1.20. Konik Kalorimetre Cihazı Şematik Gösterimi [59]

Konik kalorimetre testinde ısı akısı aralığı $10-100 \text{ kW/m}^2$ dir. Gelişmekte olan yangınlarda bulunan ısı akı değerlerine karşılık gelen 35 ve 50 kW/m^2 ısı akısı değerleri, testlerde en yaygın kullanılan değerlerdir.

Konik kalorimetre testi sonuçlarından; Isı Salınım Hızı (Heat Release Rate-HRR), Ateşleme Süresi (Time To Ignition-TTI), En Yüksek Isı Salınım Hızı (Peak of Heat Release Rate-PHRR), Toplam Isı Kaybı (Total Heat Release Rate-THR), Kütle Kaybı Hızı (Mass Loss Rate-MLR), Yanma Süresi, kütle kaybedilen CO ve CO₂ miktarı ile malzemelerin toplam duman tahliye değerleri elde edilir [59].

1.8.7. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

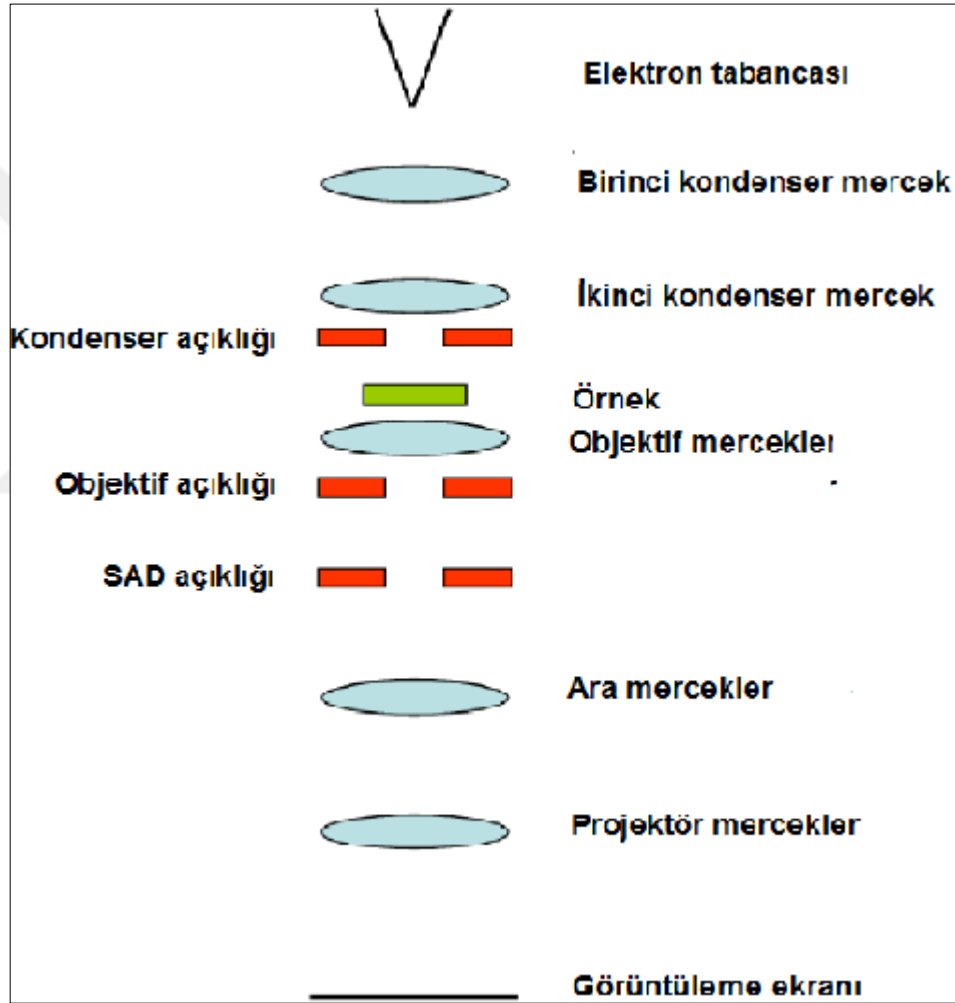
Taramalı elektron mikroskobu, incelenecek test örneğinin yüzeyinin elektron ışınları ile taranması yolu ile yüksek çözünürlükte yüzey görüntülerinin elde edildiği bir tür elektron mikroskobudur. Örneklerin yüzeyindeki çok küçük girinti ve çıkıntıların ya da gözeneklerin ayrıntılı bir şekilde görüntülenmesini sağlar. SEM’de görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiriciden geçirildikten sonra bir ekrana aktarılmasıyla elde edilir. Test ile elde edilen görüntülerin kalitesinin yüksek olması için incelenecek test örneklerin elektriği iletmeleri gerekmektedir. Elektriği iletmeyen örneklerin yüzeyleri, analizden önce iletken malzemeler (altın, paladyum, vb.) ile kaplanır ve kaplanmış yüzeye test uygulanır. Şekil 1.21’de SEM cihazının şematik gösterimi verilmiştir [53,54].



Şekil 1.21. SEM Cihazının Şematik Gösterimi [54]

1.8.8. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) malzemelerin angström seviyesinden mikrometreye seviyesine kadar çalışılmasında kullanılan güçlü bir tekniktir. Analitik kimyasal bir bilgi elde etmenin yanında görüntüleme ve difraksiyon için de kullanılabilir. İyi olmayan elektromagnetik lensler kullanılan standart bir mikroskobun çözünürlüğü ise 2\AA 'dır. TEM cihazında ise bu değer 1\AA 'un altındadır. Şekil 1.22'de TEM cihazının bölümleri şematik gösterimi resmedilmiştir [16].



Şekil 1.22. TEM Cihazının Şematik Gösterimi [16]

2. MALZEME VE YÖNTEM

Bu bölümde, çalışmada kullanılan malzemelerin özellikleri, numunelerin üretim yöntemleri ve üretilen numunelerin karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar anlatılmıştır.

2.1. Malzemeler

Poli(laktikasit) (Natureplast), PEG (Aldrich) ile plastikleştirilerek kompozitlerin ana matris malzemesi olarak kullanılmıştır. Alev geciktirici olarak trifenil fosfat (TPP (Across)) ve nanokatki olarak da APOSS(Hybrid plastics), karbon nanotüp (Nanocyl 7000, Belgium), Pentaeritritol (PER) (MKS Marmara) ve kil (ESAN Nano 1-140, Eczacıbaşı) seçilmiştir. Kullanılan malzemelerin ticari adları ve özellikleri Tablo 2.1’de özetlenmiştir.

Tablo 2.1. Kompozitlerin Hazırlanmasında Kullanılan Malzemeler

MALZEME	TİCARİ ADI VE FİRMA	ÖZELLİKLERİ
Poli(laktikasit), PLA	PLA, PLI005, Natureplast	Ekstrüzyon ve film uygulamaları için T_m : 60-65°C Yoğunluk: 1.24 g/cm ³ MFI: 5-7 g/10dk (190°C, 2.16 kg) M_n : ~ 200000
Poli(etilen glikol), PEG	Aldrich	M_n : ~ 8000 T_m : 62°C
Trifenil fosfat (TPP)	Across	Erime sıcaklığı 53 °C Molekül ağırlığı 326 g/mol
Aminopropilizobütil-POSS (A-POSS)	Hybrid Plastics	FW: 874,58 g/mol Çözündüğü Solventler: THF ve Kloroform
Nanokil	ESAN nano 1-140 ESAN Eczacıbaşı, Türkiye	Tabakalar arası uzaklık: 38-40 Å Tane boyutu <15 mikron Görünüm: Beyaz Toz
Karbon nanotüp	Nanocyl 7000; (Belgium)	Ortalama çapı: 10 nm Elektriksel direnci: 10 ⁻⁴ ohm.cm
Pentaeritritol (PER)	MKS Marmara	Tane iriliği < 105 µm

2.2. Yöntem

2.2.1. Alev geciktiricili PLA örneklerinin hazırlanması

Örneklerin üretiminde kullanılacak PLA, vakumlu etüvde 80°C’de bir gece, nanokil ise 50 °C de 4 saat kurutulmuştur. Tüm bileşimler, 180°C de 3 dk karıştırma süresi ve 100 rpm karıştırma hızında laboratuvar ölçekli ekstruderde eriyikten harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır. Daha sonra 6 bar basınç ve 8 dk tutma süresi ile laboratuvar ölçekli enjeksiyon makinası kullanılarak kalıplanmıştır. Hazırlanan bileşim oranları ve örnek kodlamaları Tablo 2.2’de verilmiştir. PLA/PEG kontrol bileşimi ve tüm bileşimlerde ağırlıkça %10 oranında plastikleştirici kullanılmıştır. Yanmazlık özelliği veren TPP’de yine ağırlıkça %10 oranında PLA/PEG/TPP örneğinde kullanılmıştır. Nano katkılı örneklerde ise nano katkı eklendikçe TPP oranı azaltılmıştır.

Tablo 2.2. Farklı Nanokatıklar ile Hazırlanan PLA Kompozitlerin Karışım Oranları

Örnek	PLA (%)	PEG (%)	TPP (%)	NANOKİL (%)	APOSS (%)	CNT (%)
PLA_PEG	90	10	-	-	-	-
PLA_PEG_TPP	81	9	10	-	-	-
PLA_PEG_TPP_%1NK	81	9	9	1	-	-
PLA_PEG_TPP_%2NK	81	9	8	2	-	-
PLA_PEG_TPP_%3NK	81	9	7	3	-	-
PLA_PEG_TPP_%1APOSS	81	9	9	-	1	-
PLA_PEG_TPP_%2APOSS	81	9	8	-	2	-
PLA_PEG_TPP_%3APOSS	81	9	7	-	3	-
PLA_PEG_TPP_%1CNT	81	9	9	-	-	1
PLA_PEG_TPP_%2CNT	81	9	8	-	-	2
PLA_PEG_TPP_%3CNT	81	9	7	-	-	3

2.2.2. Kabaran alev geciktiricili PLA örneklerinin hazırlanması

Kabaran alev geciktiricili sistem kullanılarak hazırlanan bileşim oranları ve örnek kodlamaları Tablo 2.3’de verilmiştir. Tüm bileşimler, 200°C de 3 dk karıştırma süresi ve 100 rpm karıştırma hızında laboratuvar ölçekli ekstruderde eriyikten harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır. Tüm bileşimlerde ağırlıkça %10 oranında plastikleştirici ve %10 oranında TPP kullanılmıştır. Nano katkılı örnekler hazırlanırken önce PER

oranı %2'ye sabitlenip nano kil oranı artırılmış, daha sonra da nano kil oranı sabitlenip 2 farklı PER oranında örnekler hazırlanmıştır.

Tablo 2.3. Kabaran Alev Geciktiricili ve Nanokilli PLA Örneklerinin Karışım Oranları

ÖRNEK	PLA (%)	PEG (%)	TPP (%)	PER (%)	NK (%)
PLA/PEG/TPP	81	9	10	-	-
PLA/PEG/TPP/2PER	81	9	8	2	-
PLA/PEG/TPP/2PER/1NK	81	9	7	2	1
PLA/PEG/TPP/2PER/3NK	81	9	5	2	3
PLA/PEG/TPP/2PER/5NK	81	9	3	2	5
PLA/PEG/TPP/4PER/3NK	81	9	3	4	3
PLA/PEG/TPP/6PER/3NK	81	9	3	6	3

2.3. Karakterizasyon

2.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Üretilen kompozitlerin ısıl davranışı Mettler Toledo DSC 1 Star marka DSC cihazında süpürücü gaz olarak azot kullanılarak incelenmiştir. Önce, 25°C ile 200°C aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızı ile ısıtılan örnekler, bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra, 200°C'den 25°C'ye 10°C/dakika soğutma hızı ile soğutulmuştur. Daha sonra 200 °C'ye kadar ikinci bir ısıtma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen DSC termogramlarından örneklerin camı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m) değerleri okunmuş ve % kristalinite değerleri Denklik 2.1. kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_f \delta} \quad (2.1)$$

Eşitlikteki ΔH_m her örnek için erime ısısını, ΔH_c her bir örnek için kristallenme entalpisini gösterirken, PLA için ΔH_f değeri literatürden 93,7 j/g alınmıştır [61].

2.3.2. Çekme testi

Kompozitlerin çekme özellikleri Instron marka çekme testi cihazı kullanımıyla belirlenmiştir. Her bir örnek için 5 adet numune test edilmiştir ve ortalama değer

hesaplanmıştır. Örneklerin boyutları yaklaşık olarak 30 mm uzunluk, 2.10 mm kalınlık ve 4 mm genişlik olarak ölçülmüştür. Örneklere test cihazında 5 mm/dk hız ile uzayacak şekilde kuvvet uygulanmıştır. Çekme testi ile örneklerin çekme dayanımları, kopma uzamaları ve elastiklik modülleri belirlenmiştir.

2.3.3. Termogravimetrik analiz (TGA)

Deney Mettler Toledo TGA-1 star model cihazla yapılmıştır. TGA analizi 5-10 mg aralığındaki örnek için 25°C'den 800°C'ye 10°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Örneklerin %95 ve %5'inin bozunma sıcaklıkları, ortalama bozunma sıcaklıkları ve kalan kül miktarı tayin edilmiştir.

2.3.4. Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) yanabilirlik testi

Örneklerin 'limit oksijen indeksi' (LOI) değerleri TS 11162 Standardına göre belirlenmiştir. Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle hazırlanan örnekler, 50 mm'lik bölümü işaretlenerek, içinden yukarı doğru oksijen ve azot geçen baca içine düşey olarak yerleştirilmiştir. Ardından numunenin üst ucu tutuşana kadar oksijen miktarı ayarlaması yapılmış ve tutuşan numunenin yanma davranışı gözlemlenmiştir.

2.3.5. UL-94 testi

UL-94 standardına göre yapılan yanmazlık testlerinde malzeme, belirli açılarda ve belirli boyutlardaki bir alev kaynağına yine standartta belirlenmiş sürelerde temas ettirilir. Malzemede oluşan alevin sönme süreleri, alevin malzemeyi damlatarak başka bir yanıcı kaynağa alevi sıçratma veya sıçratmama kabiliyeti test edilerek ölçülür.

Örneğin alt kısmı aleve maruz bırakılır ve bekin üst kısmı ile örneğin alt kenarı arasında 10 mm'lik bir boşluk bırakılır. Alev 10 saniye boyunca uygulanır ve uzaklaştırılır. Alevin sönmesi için gerekli olan t1 süresi kaydedilir. Sönme olayı gerçekleştiikten sonra, örnek tekrar 10 saniye boyunca aleve maruz bırakılır. Alev sönme süresi t2 ve sönme sonrası kor görünümünün devam etme süresi t3 ile birlikte not edilir. Test boyunca örneğin alt kısmında konumlandırılmış halde bulunan pamuğu tutuşturmak için düşen damlalar not edilmelidir. Bu veriler eşliğinde malzemenin tutuşabilirliği, her bir örneğin bireysel yanma süresi, tüm örneklerin

toplam yanma süresi ve düşen damla sayısı ile alakalı olarak üç kategoride (V0, V1, V2) sınıflandırılır. UL-94 testi için sınıflandırma şartları Tablo 1.1' de verilmiştir [60].

2.3.6. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Çekme testi örneklerinin kırılmış yüzeylerinin morfolojileri taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi ile incelenmiştir. Bunun için (JEOL JSM-6510) marka cihaz kullanılmış ve örnekler test edilmeden önce altın ve palladium ile kaplanmıştır. SEM analizi KOÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde bulunan SEM cihazında yapılmıştır.

2.3.7. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)

G² Spirit Biotwin model Yüksek Kontrastlı Geçirimli Elektron Mikroskobu CTEM kullanılmıştır. Darbe testi örneklerinden 5x5x10 mm boyutlarında olacak şekilde örnekler hazırlanmış ve TEM için ultramikrotomda kesit alınmıştır. TEM analizi ODTÜ Merkezi Laboratuvarında hizmet alımı ile yaptırılmıştır.

2.3.7.1. Konik kaloriölçer testi (ısı salınım hızı testi- konik kalorimetre testi)

2.3.7.2. Konik kalorimetre testi için numunelerin hazırlanması

Konik kalorimetre testi için numuneleri kalıplamadan önce, ekstruderde 200°C'de 100 rpm karıştırma hızında karıştırılan eriyik ekstruder çıkışından alınıp oda sıcaklığında soğutularak küçük peletler haline getirilmiştir. Bu işlem sonrasında hazırlanan peletler 10x10x5 mm boyutlarındaki bir kalıba koyularak 200°C'de 1 dk alt ısıtma ve 2 dakika da 150 bar basınç altında sıcak preste kalıplanmıştır. Kalıplanan numuneler oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra konik kalorimetre testi yapılmıştır. Konik Kalorimetre testi Anadolu Üniversitesi Sivil Havacılık Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde hizmet alımı ile yaptırılmıştır. Örneklerin konik kalorimetre testi sonuçları konik kalorimetre cihazı ile ISO 5660-1 standardına göre elde edilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Alev Geciktiricili PLA Örneklerinin Karakterizasyonu

3.1.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

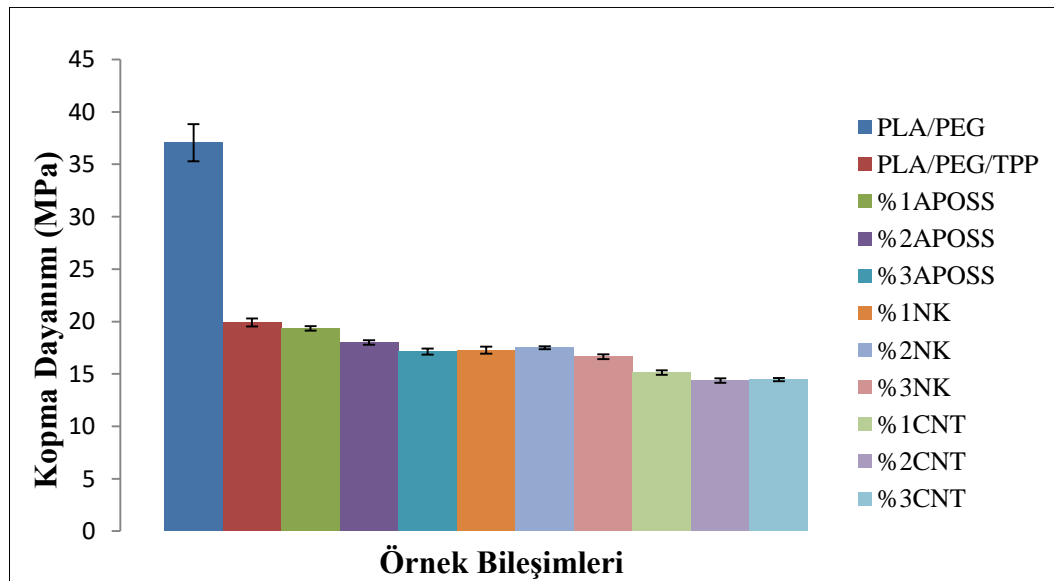
Üretilen Nanokatlı kompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı T_g ($^{\circ}\text{C}$), erime sıcaklığı T_m ($^{\circ}\text{C}$), kristallenme entalpisi ΔH_c (J/g), erime entalpisi ΔH_m (J/g) ve yüzde kristalinite değerleri X_c (%) gibi ısı özellikleri DSC analizi ile elde edilmiştir. DSC analizi sonuçları Tablo 3.1’de özetlenmiştir. PLA’ya plastikleştirici olarak ağırlıkça %10 PEG eklendiğinde T_g değeri 48.4°C elde edilmiştir. Daha sonra, plastikleştirilmiş PLA’ya TPP ilavesi ile T_g değerinde bir miktar artış olduğu görülmüştür. Nano katkılardan karbon nanotüp ve APOSS ilavesinin T_g değerini anlamlı bir şekilde etkilemediği ve nanokil ilavesinin ise artan kil oranına bağlı olarak yaklaşık 10°C kadar T_g değerini düşürdüğü gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre nanokil takviyesinin PEG ile birlikte eş plastikleştirici olarak davrandığı söylenebilir. Literatürde bazı POSS türlerinin de bu şekilde eş plastikleştirici olarak davrandığı görülmüştür [36]. Genel olarak PLA’ya, PEG, TPP ve nanokatlıların eklenmesi erime sıcaklığı (T_m) değerlerini anlamlı bir şekilde etkilememiştir. PLA’ya plastikleştirici ilavesi ile % X_c değerinde belirgin bir artış gözlenirken TPP eklenmesi ile % kristalinite değerlerinde bir azalma gözlenmiştir. Karbon nanotüp ve APOSS ilavesiyle de artan yükleme oranına bağlı olarak % kristalinite değerlerinde bir miktar artış gözlenmiştir.

Tablo 3.1. Kompozitlerin DSC Sonuçları

Örnek	T _g	T _m	ΔH _m (J/g)	ΔH _c (J/g)	% X _c
PLA	60,6	151,7	28,2	22,0	6,5
PLA/PEG	48,4	152,3	29,5	22,7	20,5
PLA/PEG/TPP	54,8	149,6	21,1	6,8	13,6
PLA/PEG/TPP/%1APOSS	53,0	147,7	26,9	13,1	6,7
PLA/PEG/TPP/%2APOSS	53,4	146,8	27,9	13,4	11,0
PLA/PEG/TPP/%3APOSS	54,6	146,3	23,6	11,5	12,0
PLA/PEG/TPP/%1CNT	54,8	149,8	24,3	12,6	9,4
PLA/PEG/TPP/%2CNT	55,6	148,4	26,1	21,0	11,4
PLA/PEG/TPP/%3CNT	56,1	148,2	23,3	13,0	12,3
PLA/PEG/TPP/%1NK	54,3	149,2	30,0	19,7	15,3
PLA/PEG/TPP/%2NK	50,4	151,0	29,3	13,7	13,4
PLA/PEG/TPP/%3NK	45,1	147,8	24,9	16,3	15,6

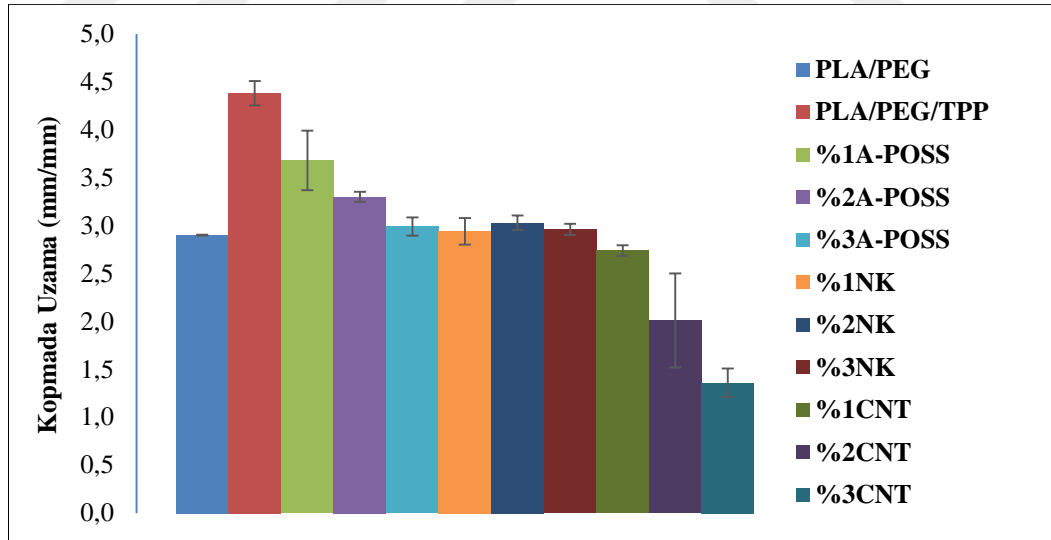
3.1.2. Çekme testi

Üretilen örneklere yapılan çekme testi sonucunda kopma dayanımı ve kopmada uzama değerleri incelenmiş ve Şekil 3.1’de örneklerin çekme dayanımı değerleri verilmiştir. Saf PLA’ya plastikleştirici eklenmesi ile çekme dayanımının düştüğü bilinmektedir ve literatürde de birçok araştırmacı benzer sonuçlar elde etmiştir [2,46]. Bu çalışmada PLA/PEG in çekme dayanımı 37,06 MPa olarak belirlenmiştir ve PLA/PEG’e yanma geciktirici olarak TPP eklendiğinde, bu değer yaklaşık 20 MPa’ya düşmektedir. Plastikleştirilmiş PLA/TPP bileşimine, karbon nanotüp ve APOSS nano katkılarının ilavesi genel olarak yüklenme miktarı arttıkça dayanım değerlerini düşürmüştür. Nanokil ilavesinde ise bu eğilim gözlenmemiştir.



Şekil 3.1. Nanokatlı PLA Kompozitlerinin Çekme Dayanımı Değerleri

Üretilen kompozitlerin kopmada uzama değerleri Şekil 3.2’de verilmiştir. Bilindiği gibi, matrise alev geciktirici eklenmesi ile birlikte yanma özelliklerinin geliştiği fakat matrisin daha kırılğan hale geldiği literatürde yapılan çalışmalarda görülmüş ve bu nedenle tokluk ile alev dayanımının eş zamanlı olarak artırılması önerilmiştir [2]. Saf PLA’nın kopma uzaması değeri 0,07 (mm/mm) olarak belirlenmiştir. Saf PLA’ya eklenen PEG’in plastikleştirici etkisiyle birlikte kopma uzamasında belirgin bir artış gözlenmiştir. Ayrıca, PLA/PEG’e TPP ilavesinin kopma uzaması değerini oldukça fazla arttırdığı görülmektedir. Bu sonucun sebebinin TPP’nin poliester bazlı polimerler içinde gösterdiği plastikleştirme etkisinden kaynaklandığı görülmektedir [62]. Nanopartiküllerin eklenmesi ise yine karbon nanotüp ve APOSS kullanıldığı durumda, artan yükleme miktarına bağlı olarak kopma uzaması değerlerini azaltmıştır. Ayrıca Karbon nanotüp kullanılan kompozitlerde PLA/PEG’in verdiği uzama değerinin altında uzama değerleri elde edilmiştir. Erpek ve diğerlerinin yapmış olduğu bir çalışmada plastikleştirilmiş PLA’ya nanokil ilavesinin kopmada uzamayı belirgin bir biçimde desteklediği görülmüştür [63]. Bu çalışmada da APOSS ve nanokil katkısının PLA/PEG’e göre uzama değerlerini arttırdığı görülmüştür.



Şekil 3.2. Nanokatlı PLA Kompozitlerinin Kopmada Uzama Değerleri

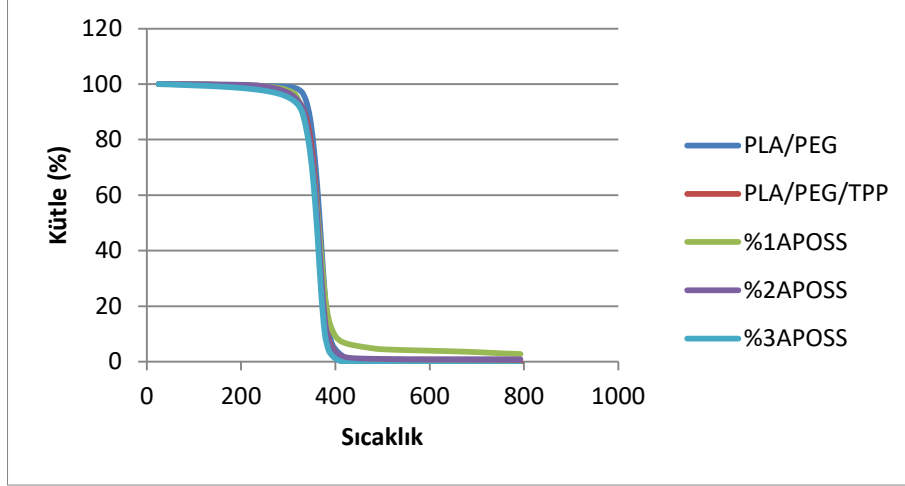
3.1.3. TGA analizi

Plastikleştirilmiş ve alev geciktiricilik özelliği geliştirilmiş olan nanokompozitlerin ısıl kararlılıkları TGA ile incelenmiştir. Şekil 3.3, 3.4 ve 3.5’te farklı yükleme oranlarında sırasıyla A-POSS, NK ve CNT içeren nanokompozitlerin azot ortamında

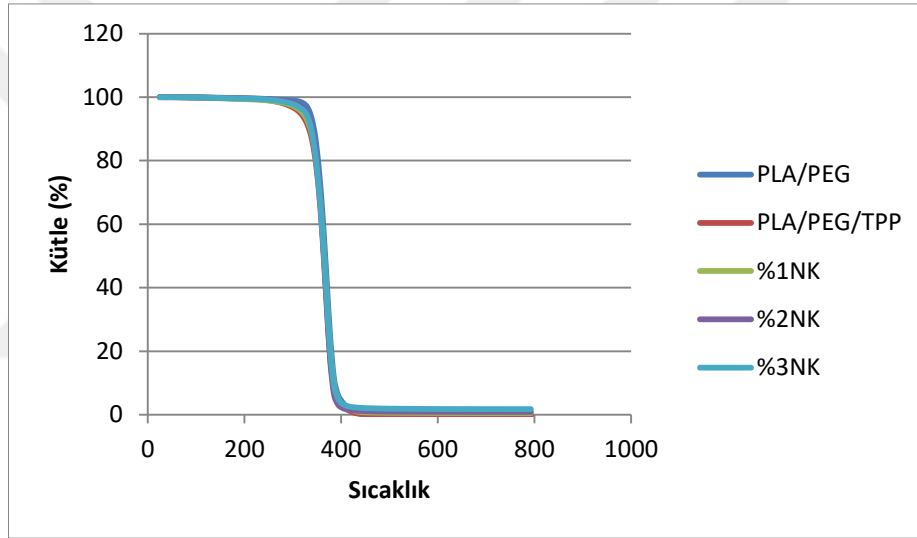
sıcaklığa bağlı kütle kayıplarının grafikleri verilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen kalıntı yüzdeleri ve bozunma sıcaklıkları ise Tablo 3.2’de özetlenmiştir. Tablo 3.2’deki sonuçlara bakılacak olursa, tüm kompozitlerin bozunmaya başlama sıcaklıklarının 200 °C’nin üzerinde olduğu görülmektedir. Bu sebeple PEG ile plastikleştirilmiş ve TPP ile alev geciktiricilik özelliği geliştirilmiş PLA’ya A-POSS, CNT veya NK ilavesi ile üretilen kompozitlerin üretim sıcaklığı olan 200 °C’de nanokompozitlerin bozulmadığı söylenebilir. Nanokompozitler arasında CNT içerikli kompozitlerin diğer nanokompozitlere göre daha düşük bozunma sıcaklığına sahip olduğu görülmüştür. Nanokil içerikli kompozitlerde ağırlıkça %5 bozunma sıcaklığı PLA/PEG/TPP’ye göre 5-10 °C artmıştır. Nanokompozitlerin ağırlıkça %95 bozunma sıcaklıkları karşılaştırıldığında ise %1 APOSS içeren kompozit 472,3 °C değeriyle en yüksek bozunma sıcaklığı göstermiştir. Diğer taraftan kalıntı yüzdeleri kıyaslandığında CNT’li kompozitlerin tamamının bozunarak kalıntı bırakmadığı görülmüştür.

Tablo 3.2. Kompozitlerin TGA Sonuçları

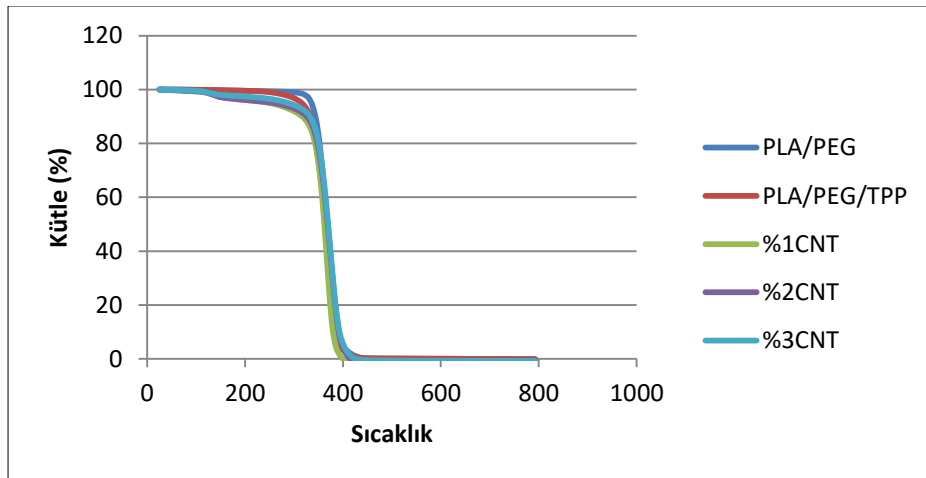
ÖRNEK	Ağırlıkça %5 Bozunma (°C)	Ağırlıkça %95 Bozunma (°C)	Ortalama Bozunma °C	Azot Ortamında Kül Kalıntı Yüzdesi(%)
PLA/PEG	335,0	398,4	370,5	0
PLA/PEG/TPP	315,6	393,0	369,8	0
PLA/PEG/TPP/%1APOSS	318,8	472,3	367,6	2,8
PLA/PEG/TPP/%2APOSS	315,3	391,8	365,9	0,9
PLA/PEG/TPP/%3APOSS	302,4	384,4	365,3	0
PLA/PEG/TPP/%1CNT	248,9	385,1	368,1	0
PLA/PEG/TPP/%2CNT	258,0	399,3	374,9	0
PLA/PEG/TPP/%3CNT	288,4	401,8	373,8	0
PLA/PEG/TPP/%1NK	320,4	394,7	369,3	0,5
PLA/PEG/TPP/%2NK	328,8	389,0	369,3	0,9
PLA/PEG/TPP/%3NK	325,9	394,5	370,4	1,8



Şekil 3.3. A-POSS İçeren PLA Kompozitlerinin TGA Diyagramı



Şekil 3.4. NK İçeren PLA Kompozitlerinin TGA Diyagramı



Şekil 3.5. CNT İçeren PLA Kompozitlerinin TGA Diyagramı

3.1.4. LOI (Sınırlayıcı oksijen indeksi)

Üretilen nanokompozitlerin alev dayanımlarını incelemek amacıyla kompozitlere LOI testi uygulanmıştır. Kompozitlerin elde edilen LOI değerleri % O₂ cinsinden Tablo 3.3'de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında %33,4 LOI değeri ile en yüksek alev geciktirici özelliğe sahip olan kompozitin %1NK içeren kompozit olduğu ve saf PLA'ya göre alev dayanımını %51 oranında arttırdığı görülmüştür. Bu değeri %30,3'lük LOI değeri ile %3 NK içeren kompozitin takip ettiği ve saf PLA'ya göre alev dayanımında %37 lik bir artış meydana getirdiği gözlenmiştir. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, kompozitlerin içeriğindeki alev geciktirici TPP oranın azaltılarak nanopartikül ilave edildiği düşünüldüğünde nanokil ilavesinin yanma geciktirici özelliği arttırdığı sonucu çıkarılabilir. Ayrıca, literatürdeki çalışmalar incelendiğinde de çok az miktarda kil eklenmesinin ısı salınımını değerlerini azalttığı ve kömür oluşumu ile kütle ve enerji transferini azaltan bir mekanizma oluşturduğu görülmektedir [29]. LOI testinde yanma yüzeyleri incelendiğinde, kil içeren nanokompozitlerin yüzeylerinde camsı ya da kömürleşmiş bir yapı gözlenmiştir. Yanma sırasında yüzeyde meydana gelen camsı/kömür oluşumuyla oksijen ile temasın kesilmesi sayesinde yanmanın olmaması ya da gecikmesini sağlamaktadır ve bu istenen bir sonuçtur. Nanokompozitler arasında CNT içeren kompozitlerin diğer nanopartikül içeren kompozitlere oranla, %2 eklemekten sonra, daha düşük alev dayanımı gösterdiği ve standartta belirtilen 180 s yanma sınırını geçtikleri gözlenmiştir. Ayrıca CNT içeren kompozitlerin dışında diğer kompozitler standartta belirtilen 180 s yanma sınırını aşmamıştır.

Tablo 3.3. Alev Geciktiricili ve Nanopartikül Takviyeli PLA/PEG Kompozitlerinin LOI Sonuçları

ÖRNEK	LOI (%O ₂)	YANMA SÜRESİ (sn)	YANMA MİKTARI (Sınır 50 cm)
PLA	22,0	111,0	Geçiyor
PLA/PEG	25,2	58,3	Geçiyor
PLA/PEG/TPP	30,3	47,3	Geçiyor
%1APOSS	29,7	38,3	Geçiyor
%2APOSS	28,2	41,7	Geçiyor
%3APOSS	25,6	76,7	Geçiyor
%1NK	33,4	37,7	Geçiyor
%2NK	30,2	58,7	Geçiyor
%3NK	30,3	73,0	Geçiyor
%1CNT	25,5	143,7	Geçiyor
%2CNT	24,7	281,0	Geçiyor
%3CNT	24,0	255,0	Geçiyor

3.1.5. UL-94 Testi

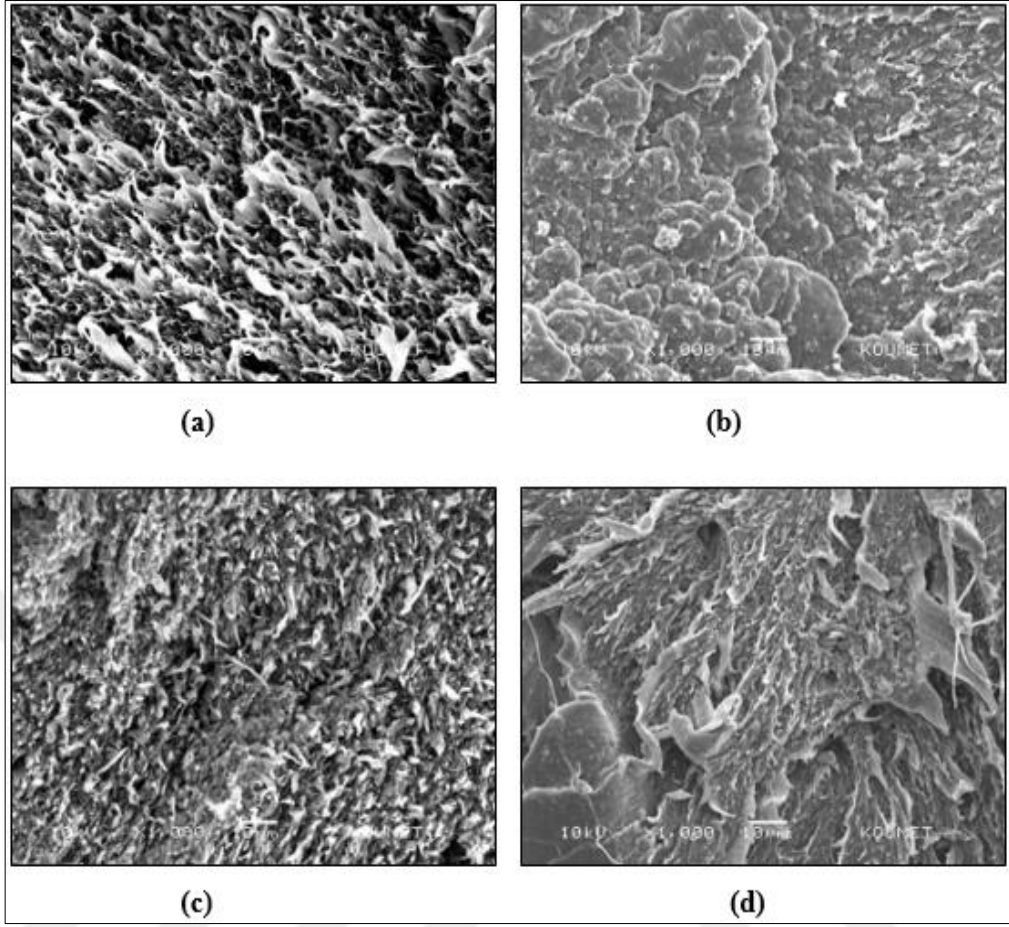
Üretilen kompozitlerin dikey pozisyonda tutuşabilirliğini ve az miktarda aleve maruz bırakıldığında, alevin yayılabilirliğini incelemek amacıyla UL-94 testi yapılmıştır. UL-94 testi sonuçları Tablo 3.4'te özetlenmiştir. Sonuçlara göre saf PLA ve plastikleştirilmiş PLA için V2 sınıfı olduğu gözlenirken, TPP ilavesi ile V0 sınıfı gözlenmiştir. Eklenen nanokatılardan NK içerikli kompozitlerin yanmadığı ve %1 ve %2 NK içerikli olanlarında V0 sınıfı ile en iyi yanmazlık sonucu verdiği görülmüştür. CNT içerikli kompozitlerin ise %1-2-3 CNT içeriğinin üçünde de yandığı gözlenmiş ve V2 olarak sınıflandırılmıştır. Tüm nanokompozitlerde yanma esnasında plastikleştiricinin etkisi ile damlamanın uzama şeklinde olduğu gözlenmiştir. UL-94 dikey yanma testinde de LOI de olduğu gibi mekanizma, kömür oluşumu ile kaplanan yüzeyden aleve kaçan uçucu maddelerin azalmasını şeklinde gerçekleşir [29]. Ayrıca saf PLA, plastikleştirilmiş PLA ve CNT içeren kompozitlerde, test sırasında düşen parçalardan pamuğun alev aldığı gözlenmiştir.

Tablo 3.4. Alev Geciktiricili Nanopartikül Takviyeli PLA/PEG Kompozitlerin UL-94 Testi Sonuçları

Örnekler	UL-94 sınıfı	Damlama	Pamuğun damlayan parçalar ile alev alması
Saf PLA	V2	var	Yandı
PLA/PEG	V2	var	Yandı
PLA/PEG/TPP	V0	var	Yanmadı
PLA/PEG/TPP /%1APOSS	V0	var	Yanmadı
PLA/PEG/TPP /%2APOSS	V0	var	Yanmadı
PLA/PEG/TPP /%3APOSS	V1	var	Yandı
PLA/PEG/TPP /%1NK	V0	var	Yanmadı
PLA/PEG/TPP /%2NK	V0	var	Yanmadı
PLA/PEG/TPP /%3NK	V1	var	Yanmadı
PLA/PEG/TPP /%1CNT	V2	var	Yandı
PLA/PEG/TPP /%2CNT	V2	var	Yandı
PLA/PEG/TPP /%3CNT	V2	var	Yandı

3.1.6. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

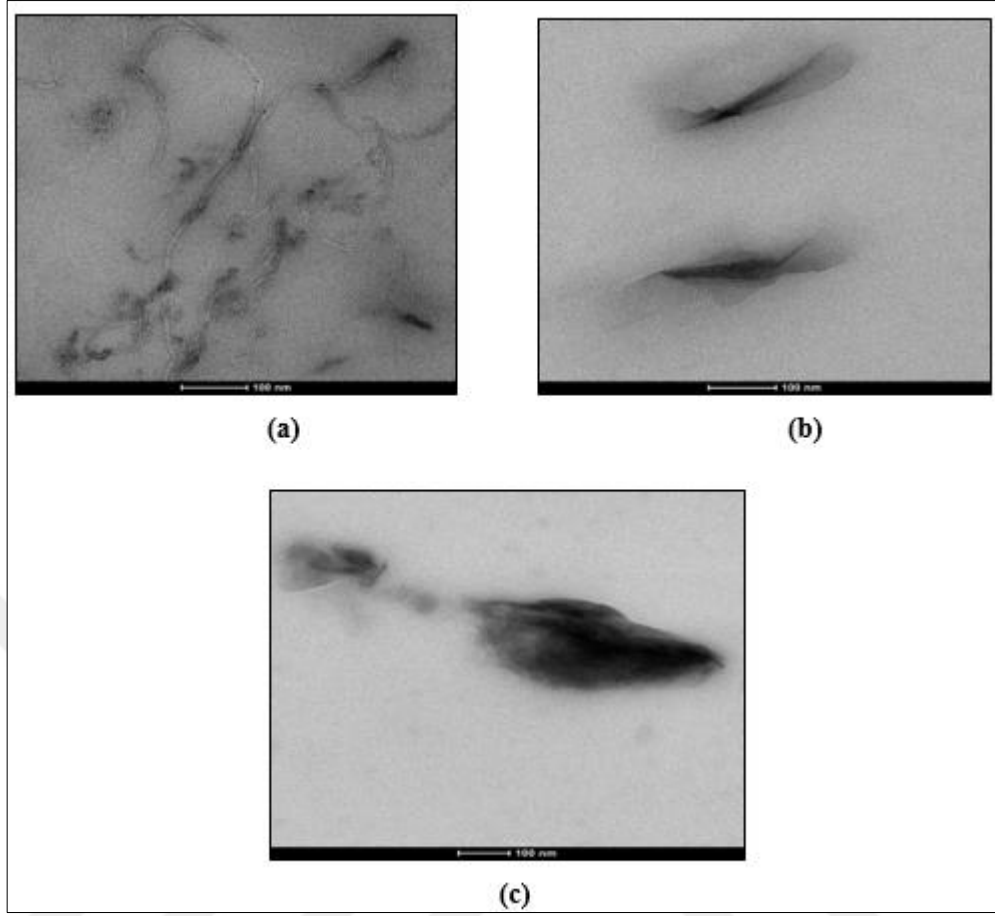
Hazırlanan alev geciktiricili ve ağırlıkça %3 nanopartikül takviyeli PLA/PEG/TPP kompozitlerinin çekme testi sonucunda oluşan kırılmış yüzeyleri SEM analizi ile incelenmiştir. Kompozitlerin kırılma yüzeylerinin morfolojileri Şekil 3.6'da verilmiştir. PLA/PEG/TPP kontrol örneğinde plastikleştirici ve TPP'nin plastikleştirme etkisiyle plastik deformasyon gözlenmektedir. %3 CNT etkisiyle bu etkinin azaldığı ancak homojen dağılımın korunduğu görülmektedir. %3 nanokil katkısıyla homojen ancak daha geniş parçacıklar şeklinde bir dağılım olduğu gözlenmiştir. Kodal ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada plastikleştirilmiş PLA'ya A-POSS ilave edildiğinde, matriste faz ayrımının olmadığı SEM görüntülerinde gözlenmiştir [36]. Bu çalışmada da, %3 A-POSS içerikli matriste, plastik deformasyonun yanında homojen bir dağılım gözlemlendiği söylenebilir. Ayrıca, bu sonuçlar kopmada uzama değerleri sonuçlarını da desteklemektedir.



Şekil 3.6. PLA/PEG/TPP Kompozitlerinin Kırılma Yüzey Morfolojileri
a)PLA/PEG/TPP(X1000) b)PLA/PEG/TPP/%3NK(X1000)
c)PLA/PEG/TPP/%3CNT (X1000) d) PLA/PEG/TPP/%3A-POSS
(X1000)

3.1.7. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)

Ağırlıkça %3 oranında sırasıyla karbonnanotüp, nanokil ve APOSS içeren örneklerin TEM görüntüleri Şekil 3.7’de verilmiştir. Şekil 3.7(a)’da %3CNT içeren nanokompozitlerin tübüler yapıda bir dağılım gösterdiği açıkça görülebilmektedir. Şekil 3.7(b)’de ise NK içeren kompozitin TEM görüntüsünde ise killerin homojen bir dağılım gösterdiğini ve yapıda katmanlı bir ayrışma olmadığı söylenebilir. Şekil 3.7(c)’de ise A-POSS içeren nanokompozitin görüntüsünden A-POSS parçacıklarının matris içinde yaklaşık 250 nm nano ölçekte topaklaşmış bir yapıda bir arada kalmayı tercih ettiği görülmektedir. A-POSS parçacıklarının matriste moleküler seviyede dağılmadığı ancak hala nano ölçekte kaldığı da tespit edilmiştir.



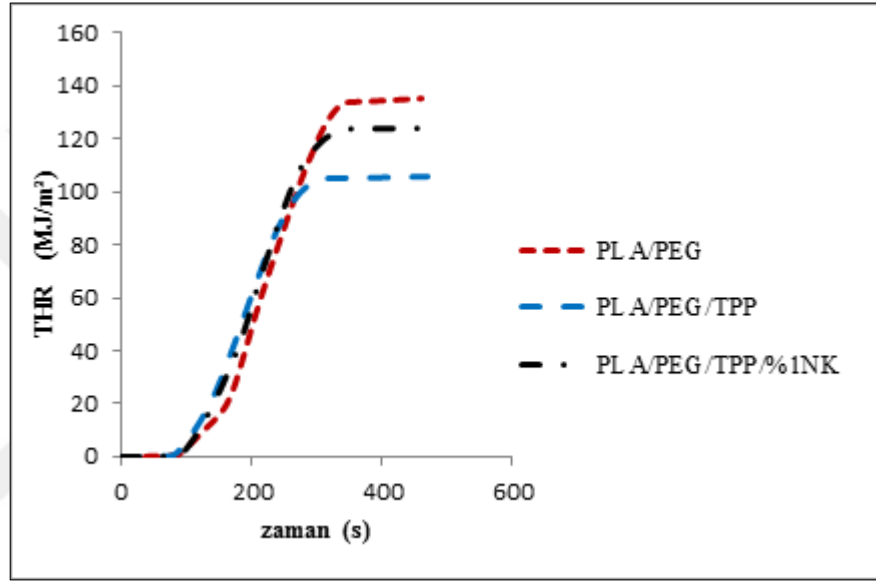
Şekil 3.7. PLA/PEG/TPP Nanopartikül İlaveli Kompozitlerden Seçilen TEM Görüntüleri a) PLA/PEG/TPP/%3CNT b) PLA/PEG/TPP/%3NK c) PLA/PEG/TPP/%3 A-POSS

3.1.8. Konik kalorimetre testi

Konik kalorimetre test sonuçları Tablo 3.5'te özetlenmiştir. HRR eğrilerinin altındaki toplam alan üzerinden toplam ısı salınımı (THR) hesaplanmıştır. THR eğrileri Şekil 3.8'de verilmiştir. PLA/PEG, PLA/PEG/TPP ve ağırlıkça % 1 nanokil içeren PLA/PEG/TPP harmanları için zamana karşı çizilen THR eğrilerine göre, en yüksek toplam ısı salınım değeri $118,96 \text{ MJ/m}^2$ olup PLA/PEG bileşenine aittir. Bu bileşime alev geciktirici ilave edildiğinde $104,27 \text{ MJ/m}^2$ 'ye düşen THR değeri nanokil ilave edilmesiyle birlikte yeniden yükselmiş ve $117,14 \text{ MJ/m}^2$ olarak cihaz tarafından hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan alev geciktirici TPP'nin ve %1 nanokil ilavesinin alev geciktirici etkiyi az da olsa geliştirdiği sonucu çıkarılmıştır.

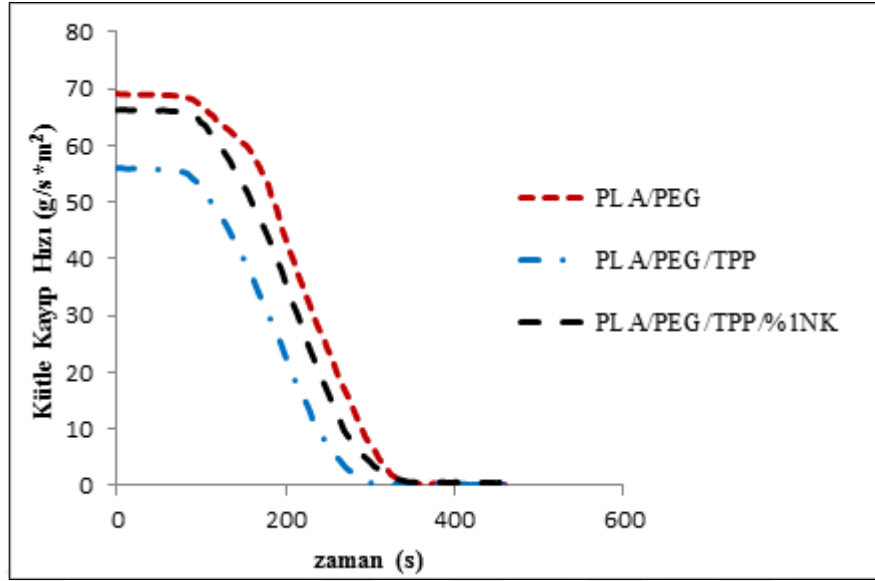
Tablo 3.5. Konik Kalorimetre Sonuçları

Örnekler	TTI (s)	PHRR (Kw/m ²)	THR (MJ/m ²)	Kütle Kayıp Hızı (g/s*m ²)
PLA/PEG	87	860,65	118,96	52,25
PLA/PEG/TPP	77	710,23	104,27	42,61
PLA/PEG/TPP/1NC	87	837,48	117,14	45,36

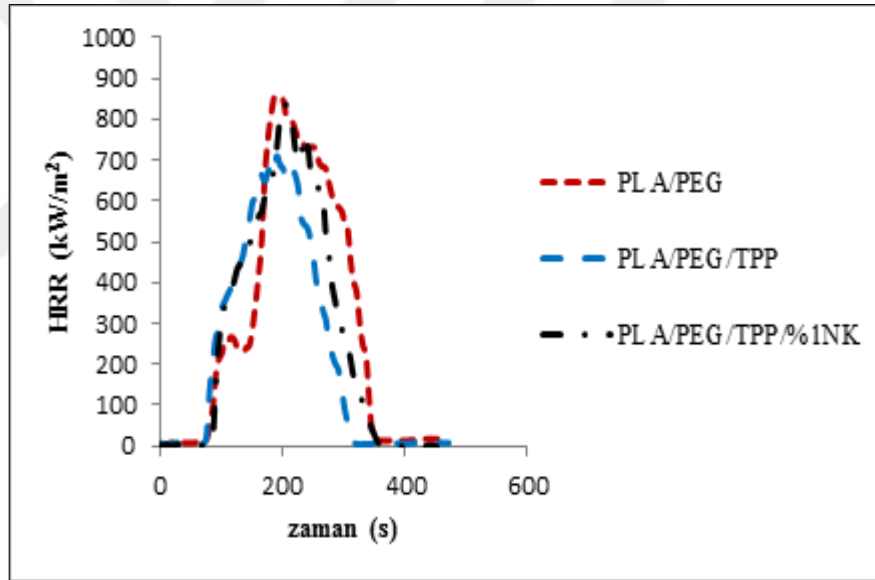


Şekil 3.8. Seçili Numunelerin THR Diyagramları

Kütle kayıp hızı eğrileri Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Sonuçlara göre en hızlı kütle kaybı 52,25 g/sXm² değeri ile PLA/PEG kompozitine aittir, PLA/PEG/%1NC ve PLA/PEG/TPP bileşenlerinin kütle kayıp hızları ise sırasıyla 45,36 ve 42,61 g/sXm² olarak bulunmuştur.



Şekil 3.9. Kütle Kayıp Hızı Eğrileri



Şekil 3.10. HRR Eğrileri

Numunelerin ısı salınım hızları Şekil 3.10'da verilmiştir. Sonuçlara göre PLA/PEG bileşimine TPP ilave ile HRR pik değeri 860,65 kW/m² değerinden 710,23 kW/m² değerine düşmüştür. Alev geciktiricilik özelliği sağlayan TPP'nin eklenmesiyle düşen bu değer ağırlıkça %1 oranında nanokil eklenmesi ile 837 kW/m² değerine artmıştır.

3.2. Kabaran Alev Geciktiricili ve Nanokil Katkılı PLA Örneklerinin Karakterizasyonu

3.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Kabaran alev geciktiricili örneklerin ısı özellikleri incelemek amacıyla DSC cihazında örnekler test edilmiştir. Örneklerin DSC termogramlarından elde edilen sonuçlar Tablo 3.6’da özetlenmiştir. Sonuçlara göre; camsı geçiş sıcaklığı 59 °C olan saf PLA’nın, plastikleştirici ve TPP’nin eklenmesi ile birlikte T_g değerinde bir düşüş gözlenmiştir. Bunun yanında, nanokil yükleme oranı arttıkça örneklerin T_g değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Matrise PER eklenmesi ile kabaran alev geciktirici sistemi sebebiyle matriste boşluklar oluştuğu ve bu boşlukların polimer zincirinin hareketliliğini arttırdığı ve böylece T_g değerlerinin PER miktarı arttıkça azaldığı görülmüştür, bu sonuçlar daha sonra yapılan SEM analizi ile desteklenmiştir. Tüm örneklerin T_m değerlerinde oldukça az bir değişim gözlenmiştir. PLA/PEG/TPP bileşimindeki örneğe PER ilavesinin yüzde kristalinite değerini etkilenmediği görülmüştür. En yüksek yüzde kristalinite %5 oranında nanokil içeren örnekte gözlenmiştir.

Tablo 3.6. Kabaran Alev Geciktiricili PLA Örneklerin DSC sonuçları

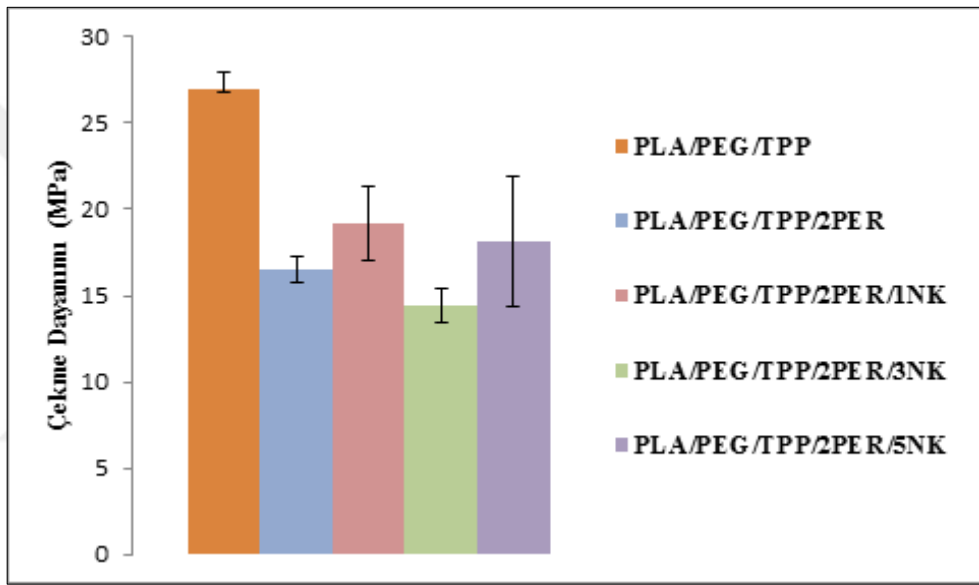
Örnekler	T_g	T_m	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	X_c , PLA(%)
PLA/PEG/TPP	54,8	149,6	21,06	6,80	18,8
PLA/PEG/TPP/2PER	52,7	146,9	25,34	11,34	18,4
PLA/PEG/TPP/2PER/%1NK	53,2	148,3	25,47	13,28	16,1
PLA/PEG/TPP/2PER/%3NK	48,8	148,7	24,72	14,22	13,8
PLA/PEG/TPP/2PER/%5NK	47,9	149,8	26,45	-----	36,0
PLA/PEG/TPP/%4PER/%3NK	47,2	148,7	27,32	11,17	21,3
PLA/PEG/TPP/%6PER/%3NK	46,4	149,9	26,53	18,35	10,1

3.2.2. Çekme testi

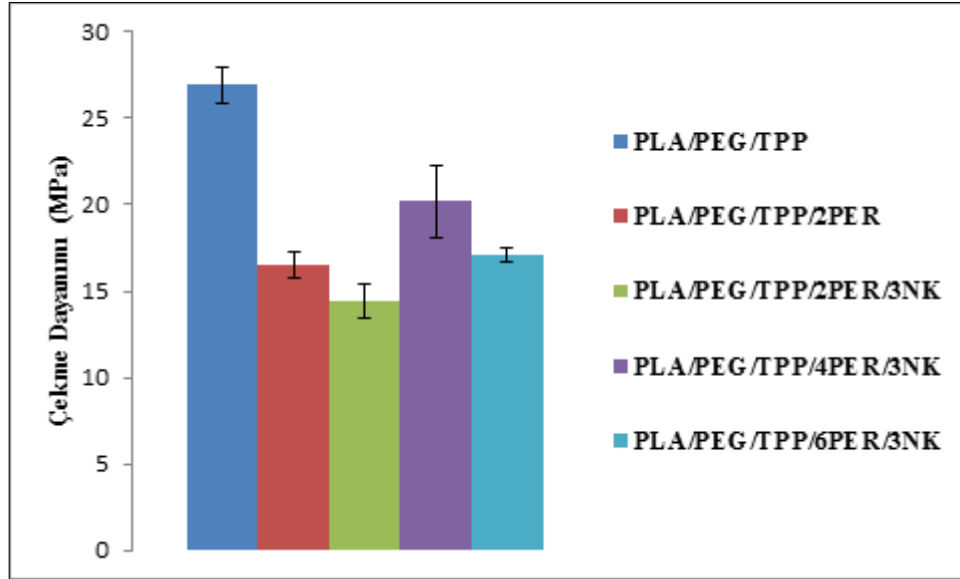
Kabaran alev geciktirici örneklerin mekanik özelliklerini belirlemek amacı ile çekme testi yapılmıştır. Plastikleştirilmiş PLA/PEG/2PER bileşimindeki örneklerin çekme testi sonuçları Şekil 3.11’de artan kil ve sabit PER oranında ve 3.12’de sabit kil (ağırlıkça %3) artan PER(ağırlıkça %2-4-6) oranında verilmiştir. PLA/PEG/TPP bileşimine PER’in eklenmesi ile çekme dayanımı değerinin düştüğü gözlenmiştir.

Fakat bunun yanında, plastikleştirilmiş PLA/TPP/2PER üçlü bileşimine %1 yükleme oranında nanokil eklenmesi ile çekme dayanımı artmış fakat bu değer artan nanokil yükleme oranında azalmıştır.

Artan PER yükleme seviyesinin (ağırlıkça% 2-4-6) çekme özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için ağırlıkça % 3 nanokil içeren örnek seçilmiştir ve bu oranda artan PER etkisi incelenmiştir. En yüksek çekme mukavemeti PLA/PEG/TPP/4PER/3NK örnek bileşiminden elde edilmiştir. Çekme dayanımı değerleri, ağırlıkça % 4 PER içeren örnekte yaklaşık % 40 artmıştır.

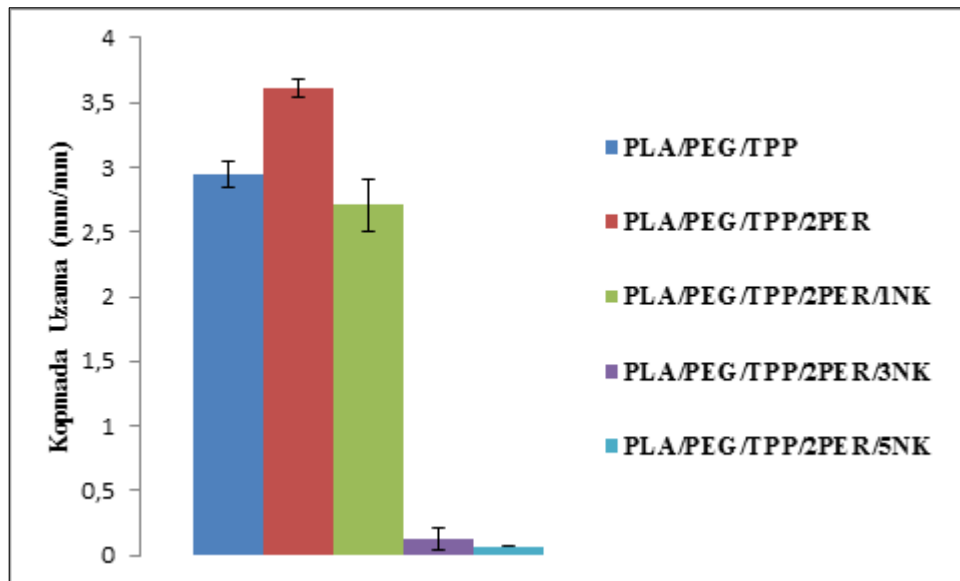


Şekil 3.11. Kabaran Alev Geciktiricili PLA Örneklerinin Artan Kil Oranlarına Göre Çekme Testi Sonuçları

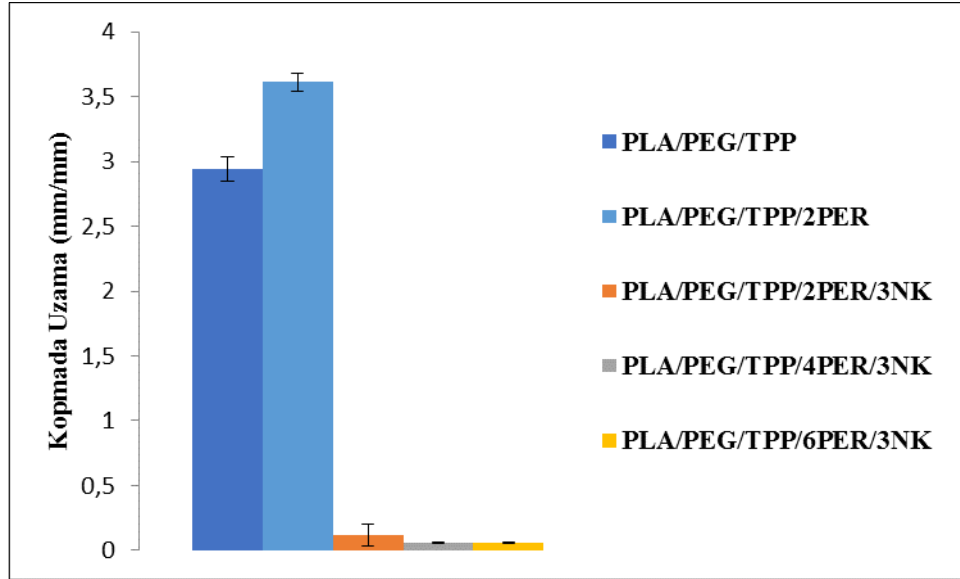


Şekil 3.12. Kabaran Alev Geciktiricili PLA Örneklerinin Artan PER oranlarına Göre Çekme Testi Sonuçları

Kabaran alev geciktiricili örneklerin kopmada uzama sonuçları Şekil 3.13’de artan nanokil ve sabit PER oranında, Şekil 3.14’de artan PER oranında ve sabit kil oranında olmak üzere verilmiştir. PLA/PEG/TPP/2PER/1NK bileşimindeki örnek, numuneler arasında en yüksek uzama değerini vermiştir (Şekil 3.13). Yapılan çekme testi sonuçlarına göre, PER oranının artmasının kopmada uzama değerlerini etkilemediği görülmüştür (Şekil 3.14).



Şekil 3.13. Kabaran Alev Geciktiricili PLA Örneklerinin Artan Kil Oranına Bağlı Çekme Testi Sonuçları



Şekil 3.14. Kabaran Alev Geciktiricili PLA Örneklerinin Artan PER oranına Bağlı Çekme Testi Sonuçları

3.2.3. TGA Analizi

Kabaran alev geciktiricili PLA örneklerin ısı kararlılığı TGA ile ölçülmüştür. Örnekler 25°C'den 800°C'ye kadar ısıtılmışlardır. TGA sonuçları Tablo 3.7'de özetlenmiştir. Sonuçlara göre kabaran alev geciktiricili PLA örneklerinin bozunmaya başlama sıcaklıkları 200°C'den fazladır. %50 kütle kayıp sıcaklıkları artan PER ya da nanokil oranında çok fazla bir değişim göstermemiştir. PER'in yükleme oranı arttıkça oluşan kömür kalıntısı yüzdesinde bir artış meydana gelmiştir.

Tablo 3.7. Kabaran Alev Geciktiricili Örneklerin TGA sonuçları

Örnekler	Azot ortamında bozunma sıcaklıkları			Kömür kalıntısı 800 °C (%)
	Ağırlıkça %5 bozunma sıcaklığı (°C)	Ağırlıkça %95 bozunma sıcaklığı (°C)	Ağırlıkça %50 bozunma sıcaklığı (°C)	
PLA/PEG/TPP	315,6	393,0	369,8	0,0
PLA/PEG/TPP/2PER	274,2	408,5	365,4	0,3
PLA/PEG/TPP/2PER/%1NK	282,3	397,1	364,6	0,0
PLA/PEG/TPP/2PER/%3NK	283,1	402,1	364,2	0,0
PLA/PEG/TPP/2PER/%5NK	291,7	410,3	360,8	1,6
PLA/PEG/TPP/4PER/%3NK	284,4	428,0	359,7	2,7
PLA/PEG/TPP/6PER/%3NK	288,5	423,7	356,3	1,9

3.2.4. Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI)

Kabaran alev geciktiricili PLA örneklerinin sınırlayıcı oksijen indeksini bulmak amacıyla LOI testi yapılmıştır. LOI sonuçları Tablo 3.8’de özetlenmiştir. Sonuçlara göre en yüksek LOI değerinin %32,3 değeri ile PLA/PEG/TPP/2PER/%1NK içeren örnek vermiştir. Bunun yanında örneklerdeki artan PER miktarı LOI değerini etkilememiş, yanma sınırını ise tüm numuneler geçmiştir. NK ilavesi ile yanma süresi kısalmıştır. Artan PER oranı ve sabit nanokil oranında örneklerin yanma süresi kısalmıştır. Kabaran alev geciktirici ilavesi ile LOI değerinin artması ve yanma süresinin kısılması, polimer üzerinde kömür tabakası oluşması ile açıklanabilir. Oluşan bu kömür tabakası fiziksel bir bariyer gibi davranarak malzemeden, yoğunlaşmış faz ile gaz fazı arasındaki kütle ve ısı transferini kesmektedir [29,63-64].

Tablo 3.8. Kabaran Alev Geciktiricili Örneklerin LOI Sonuçları

ÖRNEK	LOI (%O ₂)	YANMA SÜRESİ (sn)	YANMA MİKTARI (Sınır 50 cm)
PLA/PEG/TPP	30,3	47,3	Geçiyor
PLA/PEG/TPP/2PER	30,7	52,3	Geçiyor
PLA/PEG/TPP/2PER/%1NK	32,3	43,3	Geçiyor
PLA/PEG/APP/2PER/%3NK	30,9	53,3	Geçiyor
PLA/PEG/APP/2PER/%5NK	30,3	47,3	Geçiyor
PLA/PEG/TPP/4PER/%3NK	30,8	20,7	Geçiyor
PLA/PEG/TPP/6PER/%3NK	30,6	19,0	Geçiyor

3.2.5. UL-94 Testi

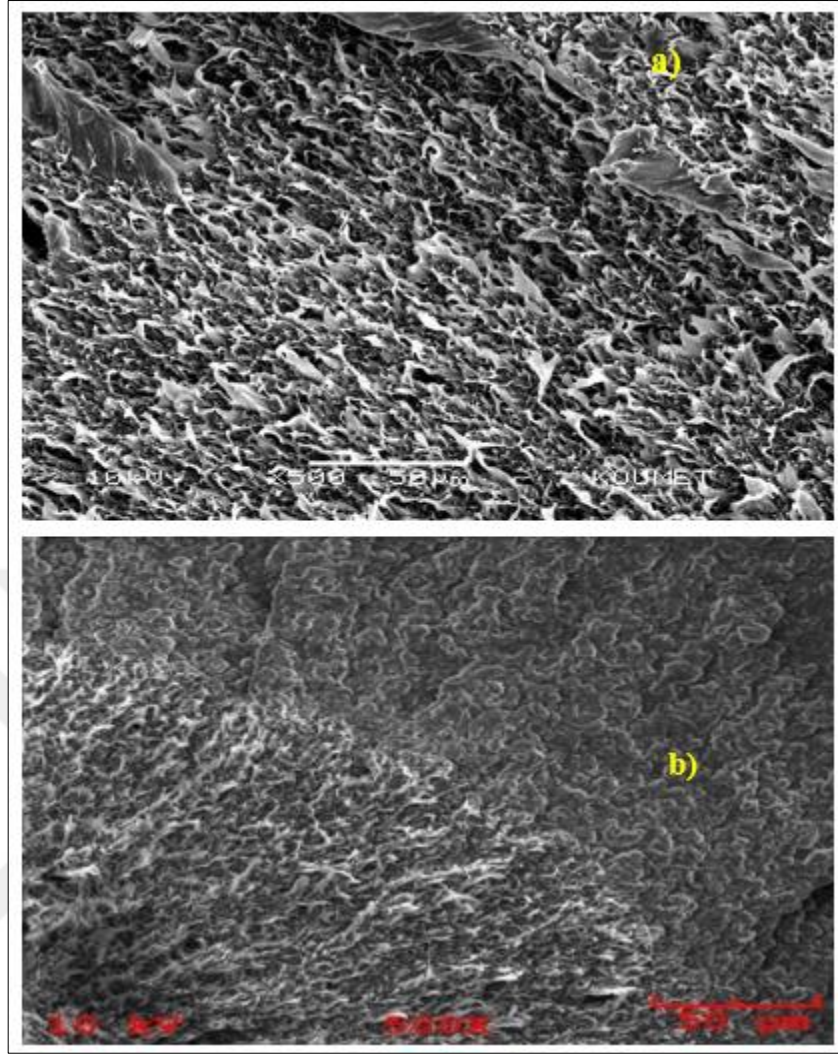
Kabaran alev geciktiricili PLA örneklerinin yanma davranışını ve malzemenin yanabilirlik sınıfını öğrenmek amacı ile UL-94 testi yapılmıştır. Örneklerin UL-94 sonuçları Tablo 3.9’da verilmiştir. Sonuçlara göre tüm örnekler V-0 yanmazlık sınıfı göstermişlerdir. Tüm örneklerde damlama görülmüş fakat yanma olmamıştır.

Tablo 3.9. Kabaran Alev Geciktiricili PLA Örneklerinin UL-94 Sonuçları

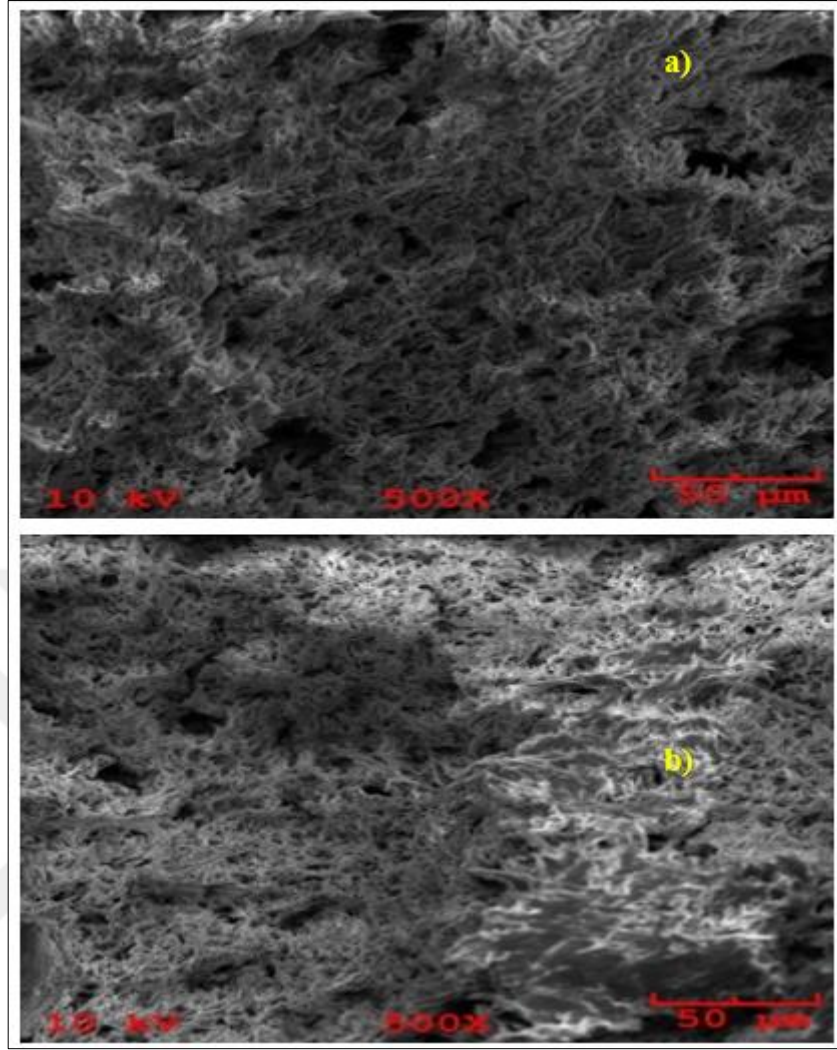
Örnekler	UL-94	Damlama	Pamuğun alev alması
PLA/PEG/TPP	V-0	EVET	HAYIR
PLA/PEG/TPP/2PER	V-0	EVET	HAYIR
PLA/PEG/TPP/2PER/1NK	V-0	EVET	HAYIR
PLA/PEG/TPP/2PER/3NK	V-0	EVET	HAYIR
PLA/PEG/TPP/2PER/5NK	V-0	EVET	HAYIR
PLA/PEG/TPP/4PER/3NK	V-0	EVET	HAYIR
PLA/PEG/TPP/6PER/3NK	V-0	EVET	HAYIR

3.2.6. Taramalı elektron mikroskobu

Çekme testi örneklerinin kırılma yüzeylerinden hazırlanan kabaran alev geciktiricili ve nanokil katkılı örneklerle, morfolojilerini belirlemek amacıyla SEM testi yapılmıştır. Şekil 3.16 a)'da PLA/PEG/TPP bileşimindeki örneğin SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüden homojen bir dağılım ve plastik deformasyon gözlenmiştir. PLA/PEG/TPP örneğine PER eklendiğinde ise plastik deformasyon azalmış homojen yapı korunmuştur (Şekil 3.16 b). Yapıya %1 NK ilavesi ile, yapıda boşluklar oluşmuş ve NK yükleme oranı arttıkça bu boşluk da artmıştır (Şekil 3.17 a-b).



Şekil 3.16. Kabaran Alev Geciktiricili Örneklerin SEM Görüntüleri a)PLA/PEG/TPP b)PLA/PEG/TPP/PER



Şekil 3.17. Kabaran Alev Geciktiricili Örneklerin SEM Görüntüleri
a)PLA/PEG/TPP/PER/%1NK b)
PLA/PEG/TPP/PER/%3NK

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasının ilk bölümünde plastikleştirilmiş alev geciktirici olarak TPP eklenmesi ile yanmazlık özelliği geliştirilmiş PLA'ya farklı nano katkıları farklı yükleme oranlarında eklenerek hem yanmazlık hem de mekanik özelliklerinin aynı anda iyileştirilmesi hedeflenmiştir.

Bu amaçla PEG ile plastikleştirilmiş ve alev geciktiricilik özelliği kazandırılmış PLA'ya, nano katkıları, TPP oranını azaltılarak eklenmiş ve kompozitlerin azalan TPP içeriğine bağlı olarak mekanik, ısıl ve yanmazlık özellikleri incelenmiştir. 3 farklı tür nano katkı, A-POSS, nanokil ve karbon nanotüp kullanılmıştır. Yapılan testlerden elde edilen sonuçlara göre hazırlanan nanokompozitlerde artan yüzde kristalinite değeri, yüksek LOI değeri, yüksek bozunma sıcaklığına bağlı yüksek termal kararlılığı, UL-94 sınıflandırmasındaki V0 sınıfıyla %1NK içeren nanokompozit öne çıkmaktadır. Çekme dayanımı düşük olmasına rağmen çekmede uzama değerlerinin yüksek olması yanma esnasında da malzemedeki uzamayı tetikleyerek az da olsa yanmayı geciktirmektedir. Diğer taraftan yapılan DSC analizinde malzemelerin kristalinite değerlerinin artması malzeme dayanımının arttığı hakkında bir fikir sunabilir. Yüksek sıcaklığa maruz kalan nano katkılı bileşenlerin bozunma sıcaklıklarının yüksek olması malzemenin işleme ya da kalıplama esnasında bir bozunmaya uğramadığını desteklemektedir.

Tez çalışmasının ikinci bölümünde ise plastikleştirilmiş ve TPP ile alev geciktiricilik özelliği geliştirilmiş PLA'ya kabaran bir alev geciktirici sistemin etkisi incelenmiştir. PLA'ya eklenen kabaran alev geciktirici öncelikle sabit bir ağırlıkça yükleme oranında (%2) sabit tutulup nanokil miktarı (%1-3-5) artırılmıştır. Daha sonra ise ağırlıkça %3 NK oranı sabit tutulup ağırlıkça %2-4-6 oranlarında artan PER'in etkisi incelenmiştir. Sonuçlara göre en yüksek LOI değerini %1NK içeren PLA/PEG/TPP/PER

örneği

vermiştir. Örneklerdeki artan PER miktarı LOI değerini etkilememiş, yanma sınırını ise tüm numuneler geçmiştir. NK ilavesi ile yanma süresi kısalmıştır. Artan PER oranı ve sabit nanokil oranında örneklerin yanma süresi kısalmıştır. Kabaran alev geciktirici ilavesi ile LOI değerinin artması ve yanma süresinin kısılması, polimer üzerinde kömür tabakası oluşması ile açıklanmıştır. UL-94 sonuçlarına göre tüm örnekler V-0 yanmazlık sınıfı göstermişlerdir. Tüm örneklerde damlama görülmüş fakat yanma olmamıştır. PLA/PEG/TPP bileşimine PER'in eklenmesi ile çekme dayanımı değerinin düştüğü gözlenmiştir. Fakat bunun yanında, plastikleştirilmiş PLA/TPP/PER üçlü bileşimine %1 yükleme oranında nanokil eklenmesi ile çekme dayanımı artmış fakat bu değer artan nanokil yükleme oranında azalmıştır. Artan PER yükleme seviyesinin (ağırlıkça% 2-4-6) çekme özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için ağırlıkça % 3 nanokil içeren örnek seçilmiştir ve bu oranda artan PER etkisi incelenmiştir. En yüksek çekme mukavemeti PLA/PEG/TPP/4PER/3NC örnek bileşiminden elde edilmiştir. Çekme dayanımı değerleri, ağırlıkça % 4 PER içeren örnekte yaklaşık % 40 artmıştır. PLA/PEG/TPP/PER/1NK bileşimindeki örnek, numuneler arasında en yüksek uzama değerini vermiştir. Yapılan çekme testi sonuçlarına göre, PER oranının artmasının kopmada uzama değerlerini etkilemediği görülmüştür. TGA sonuçlara göre şişen alev geciktiricili PLA örneklerinin bozunmaya başlama sıcaklıkları 200°C'den fazladır. Örneklerin mikro harmanlayıcıda karıştırma sıcaklığı da 200°C'dir ve bu bize örneklerin hazırlanırken bozunmadığını göstermiştir. %50 kütle kayıp sıcaklıkları artan PER ya da nanokil oranında çok fazla bir değişim göstermemiştir. PER'in yükleme oranı arttıkça oluşan kömür yüzdesinde bir artış meydana gelmiştir. PLA/PEG/TPP bileşimindeki örneğin SEM görüntülerinde, homojen bir dağılım ve plastik deformasyon gözlenmiştir. PLA/PEG/TPP örneğine PER eklendiğinde ise plastik deformasyon azalmış homojen yapı korunmuştur. Yapıya %1 NK ilavesi ile yapıda boşluklar oluşmuş ve NK yükleme oranı arttıkça bu boşluklar artmıştır.

Tüm bu veriler sonucunda, ilerleyen dönemlerde yapılacak olan çalışmalarda, nanokilli kompozitlerde süreç parametrelerinin etkisi incelenebilir. Alev geciktiricili olan sistemlerde farklı nanokatıklar kullanılarak özelliklerin incelenmesi de önerilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Wang D.Y., Leuteritz A., Wang Y.Z., Wagenknecht U., Heinrich G., Preparation and Burning Behaviors of Flame Retarding Biodegradable Poly (lactic acid) Nanocomposite Based on Zinc Aluminum Layered Double Hydroxide, *Polymer Degradation and Stability*, 2010, **95**, 2474-2480.
- [2] Song Y. P., Wang D. Y., Wang X. L., Lin L., Wang Y. Z., A Method for Simultaneously Improving the Flame Retardancy and Toughness of PLA, *Polym. Adv. Technol.*, 2011, **22**, 2295-2301.
- [3] Zhan J., Song L., Nie S., Hu Y., Combustion Properties and Thermal Degradation Behavior of Polylactide With an Effective Intumescent Flame Retardant, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, **94**, 291-296.
- [4] Zhang X., Peng X., Zhang S.W., Biodegradable Medical Polymers: Fundamental Sciences, *Science and Principles of Biodegradable and Bioresorbable Medical Polymers*, DOI:10.1016/B978-0-08-100372-5.00001-5.
- [5] Doğan Ş., Biyo-Malzeme Olarak Kullanılabilecek Poli(laktik asit), Poliüretan Polimer Karışımları, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 360869.
- [6] Yemişçi F., Plastikleştirilmiş Poli(Laktik Asit)'İN Alev Dayanımının Fosfor Bazlı Katkı Maddeleri İle Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2016, 436190.
- [7] Karagöz F., Poli(D,L-Laktik Asit-ko-Serin-NH₂) Kopolimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2014, 355644.
- [8] Bastioli C., Poly(Lactic Acid) and Copolyesters, Bastioli C., *Handbook of Biodegradable Polymers*, 1, Rapra Technology Limited, United kingdom, 2005.
- [9] Raquez J. M., Habibi Y., Murariu M, Dubois P., Polylactide (PLA)-based nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 2013, **38**, 1504-1542.
- [10] Tektemur E., Poli(Laktik Asit) Üretimine İşletme Parametrelerinin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2011, 299643.
- [11] Lim L.T., Auras R., Rubino M., Processing Technologies for Poly(lactic acid), *Progress in Polymer Science*, 2008, **33**, 820-852.

- [12] Rasal R. M., Janorkar A.V., Hirt D. E., Poly(lactic acid) Modifications, *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**, 338-356.
- [13] Rahmat A. R., Sin L.T., A.W.A. W. Rahman, Mechanical Properties of Poly(lactic Acid), Ebnesajjad S., *Poly(lactic Acid)*, 1st Edition, Plastics Design Library, USA, 177-220, 2012.
- [14] Carrasco F., Pagès P., Pérez J. G., Santana O.O., MasPOCH M.L., Processing of Poly(lactic acid): Characterization of Chemical Structure, Thermal Stability and Mechanical Properties, *Polymer Degradation and Stability*, 2010, **95**, 116-125.
- [15] Garlotta D., A Literature Review of Poly(Lactic Acid), *Journal of Polymers and the Environment*, 2002, **9**(2), 63-84.
- [16] Kodal M., Plastikleştirilmiş Poli(Laktik Asit) Temelli Nanokompozitlerinin Fiziksel Özellikleri Ve Kristalizasyon Davranışının İncelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 379726.
- [17] Sipahioğlu B. M., Nanokatki Malzemeleri Ve Farkli Geleneksel Alev Geciktiricilerin Polistirenin Alevlenme Davranışına Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Ankara, 2012, 313848.
- [18] Olad A., Polymer/Clay Nanocomposites, Reddy B., *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, 1st Edition, In Tech, Iran, 113-137, 2011.
- [19] Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R. E., Review article: Polymer matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, *Journal of Composite Materials*, 2006, **40**(17), 1511-1575.
- [20] Kumar A. P., Depan D., Tomer N. S., Singh R. P., Nanoscale Particles for Polymer Degradation and Stabilization—Trends and Future Perspectives, *Progress in Polymer Science*, 2009, **34**, 479-515.
- [21] Herron N., Thorn D. L., Nanoparticles: Uses and Relationships to Molecular Cluster Compounds, *Adv. Mater.*, 1998, **10**(15), 1173-1510.
- [22] Solarski S., Mahjoubi F., Ferreira M., Devaux E., Bachelet P., Bourbigot S., Delobel R., Coszach P., Murariu M., Ferreira A.D., Alexandre M., Degee P., Dubois P., (Plasticized) Polylactide/Clay Nanocomposite Textile: Thermal, Mechanical, Shrinkage and Fire Properties, *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**, 5105-5117.
- [23] Zeng J., Kumar S., Iyer S., Schiraldi D. A., Gonzalez R. I., Reinforcement of Poly(ethylene terephthalate) Fibers with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS), *High Performance Polymers*, 2005, **17**, 403-424.

- [24] 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.
- [25] Gnanasekaran D., Madhavan K., Reddy B. S. R., Developments of polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), pass nanocomposites and their applications: A review, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 2009, **68**, 437-464.
- [26] Wang D., Fredericks P. M., Haddad A., Hill D. J.T., Rasoul F., Whittaker K. A., Hydrolytic degradation of POSS-PEG-Lactide Hybrid Hydrogels, *Polymer Degradation and Stability*, 2011, **96**, 123-130.
- [27] Jung C.H., Hwang I.T., Jung C. H., Choi J. H., Preparation of Flexible PLA/PEG-POSS Nanocomposites by Melt Blending and Radiation Crosslinking, *Radiation Physics and Chemistry*, 2014, **102**, 23-28.
- [28] Mngomezulu M. E., John M. J., Jacobs V., Luyt A. S., Review on Flammability of Biofibres and Biocomposites, *Carbohydrate Polymers*, 2014, **111**, 149-182.
- [29] Bourbigot S., Fontaine G., Flame Retardancy of Polylactide: An Overview, *Polymer Chemistry*, 2010, **1**, 1413-1422.
- [30] Svava J., Phosphorus Compounds, Organic, *ULLMAN'S Encyclopedia Of Industrial Chemistry*, DOI: 10.1002/14356007.a19_545.pub2.
- [31] Mendelsohn E., Hagopian A., Hoffman K., Butt C. M., Lorenzo A., Congleton J., Webster T. F., Stapleton H. M., Nail Polish as a Source of Exposure to Triphenyl Phosphate, *Environment International*, 2016, **86**, 45–51.
- [32] Wang D.Y., Song Y.P., Lin L., Wang X. L., Wang Y. Z., A Novel Phosphorus-Containing Poly(lactic acid) Toward its Flame Retardation, *Polymer*, 2011, **52**, 233-238.
- [33] Gonzalez A., Dasari A., Herrero B., Plancher E., Santaren J., Esteban A., Lim S., Fire Retardancy Behavior of PLA Based Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.*, 2012, **97**, 248-256.
- [34] Paul M., Alexandre M., Degee P., Henrist C., Rulmont A., Dubois P., New Nanocomposite Materials Based on Plasticized Poly(L-lactide) an Organo-Modified Montmorillonites: Thermal and Morphological Study, *Polymer*, 2003, **44**, 443–450.
- [35] Hapuarachchi D.T, Peijs T., Multiwalled Carbon Nanotubes and Sepiolite Nanoclays as Flame Retardants for Polylactide and its Natural Fibre Reinforced Composites, *Composites Part A*, 2010, **41**, 954-963.
- [36] Kodal M., Sirin H., Ozkoc G., Effects of Reactive and Nonreactive POSS Types on the Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of

Plasticized Poly(lactic acid), *Society of Plastics Engineers*, DOI 10.1002/pen.23557.

- [37] Tang G., Zhang R., Wang X., Wang B., Song L., Hu Y., Gong E. X., Enhancement of Flame Retardant Performance of Bio-Based Polylactic Acid Composites with the Incorporation of Aluminum Hypophosphite and Expanded Graphite, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2013, **50**, 255-269.
- [38] Rhim J. W., Hong S. I., Ha C. S., Tensile, Water Vapor Barrier and Antimicrobial Properties of PLA/Nanoclay Composite Films, *LWT - Food Science and Technology*, 2009, **42**, 612-617.
- [39] Song L., Xuan S., Wang X., Hu Y., Flame Retardancy and Thermal Degradation Behaviors of Phosphate in Combination with POSS in Polylactide Composites, *Thermochimica Acta*, DOI:10.1016/j.tca.2011.07.012.
- [40] Reti C., Casetta M., Duquesne S., Delobel R., Soulestin J., Bourbigot S., Intumescent Biobased-Polylactide Films to Flame Retard Nonwovens, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2008, **19**, 628-635.
- [41] Choi K. M., Choi M. C., Han D. H., Park T. S., Ha. C. S., Plasticization of Poly(lactic acid) (PLA) Through Chemical Grafting of Poly(ethylene glycol) (PEG) via in Situ Reactive Blending, *European Polymer Journal*, 2013, **49**, 2356-2364.
- [42] Suardana N. P. G., Ku M. S., Lim J. K., Effects of Diammonium Phosphate on the Flammability and Mechanical Properties of Bio-Composites, *Materials and Design*, 2011, **32**, 1990-1999.
- [43] Wu D., Wu L., Wu L., Zhang M., Rheology and Thermal Stability of Polylactide/Clay Nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**, 3149-3155.
- [44] Denault J., That M.T.T., Bloch J., Poly(Lactic Acid) Nanocomposites Fabrication Microstructure and Performance, *Industrial Material Enstitute*, 4439, 1-9, 2006.
- [45] Meng X., Shi G., Wu C., Chem W., Xin Z., Shi Y., Shen Y., Chain extension and oxidation stabilization of Triphenyl Phosphite (TPP) in PLA, *Polymer Degradation and Stability*, 2016, **124**, 112-118.
- [46] Mohapatra A. K., Mohanty S., Nayak S. K., Properties and Characterization of Biodegradable Poly(lactic acid) (PLA)/poly(ethylene glycol) (PEG) and PLA/PEG/ Organoclay: A Study of Crystallization Kinetics, Rheology, and Compostability, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2016, **29**(4), 443-464.

- [47] Wang X., Xuan S., Song L., Yang H., Lu H., Hu Y., Synergistic Effect of POSS on Mechanical Properties and Flammability of Intumescent Flame Retardant Polylactide Composites, *State Key Laboratory of Fire Science*, HeFei 230026, 1-8, 2011.
- [48] Hu Y., Rogunova M., Topolkaev V., Hiltner A., Baera E., Aging of Poly(lactide)/Poly(ethylene glycol) Blends., Part 1. Poly(lactide) with low stereoregularity, *Polymer*, 2003, **44**, 5701-5710.
- [49] Rauwendaal C., , *Polymer Extrusion*, 5th ed., Hanser Publications, Cincinnati, 2013.
- [50] Vejt A.K. V.D., *From polymers to plastics*, Internet Edition, Dup Blue Print, Netherlands, 1999.
- [51] Mark, H., F., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1st Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [52] Rauwendaal, C., *Polymer Extrusion*, Hanser Gardner Publications, Inc., 4th Edition, Cincinnati, 2001.
- [53] Karslı Yılmaz N. G., Karbon Elyaf Takviyeli Termoplastik Karmaların Üretimi Ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2011, 283046.
- [54] Tuna B., Geri Dönüştürülmüş Pla'nın Özelliklerinin Reaktif Harmanlama İle Zincir Uzaticılar Kullanılarak Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2013, 335448.
- [55] Levy S., Carley J., *Plastics Extrusion Technology Handbook*, 2nd ed., Industrial Press, New York, 1989.
- [56] Brady J., Dürig T., Lee P.I., Li J.X., Polymer Properties and Characterization, Developing Solid Oral Dosage Forms, DOI:10.1016/B978-0-12-802447-8.00007-8.
- [57] Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., *Enstrümental Analiz İlkeleri*, 6. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1998.
- [58] Tatlı N. Ö., ÜÇ İplik Kumaş Yapısının ve Geçirdiği Terbiye İşlemlerinin YANMA Davranışı Üzerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007, 222487.
- [59] Altun Y., Alçak Yoğunluklu Polietilen ve Polilaktik Asit Bazlı Biokompozitlerin Mekanik Ve Yanmazlık Özelliklerinin İyileştirilmesi, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Polimer Bilimi ve Teknolojisi, Ankara, 2015, 383102.
- [60] Tuzcu H., Isı Yalıtım ve Otomotiv Endüstrilerinde Kullanılan Yanmaya Dirençli Poliüretan Esaslı Malzemelerin Tutuşma ve Yanma

Karakteristiklerinin Deneysel İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 2010, 275314.

- [61] Karslı N.G., Aytaç A., Properties of Alkali Treated Short Flax Fiber Reinforced Poly(Lactic Acid)/Polycarbonate Composites, *Fibers Polym.*, 2014, **15**(12), 2607-2612.
- [62] Fukushima K., Murariu M., Camino G., Dubois P., Effect of Expanded Graphite/Layered-Silicate Clay on Thermal, Mechanical and Fire Retardant Properties of Poly(lactic acid), *Polym. Degrad. Stab.*, 2010, **95**, 1063-1076.
- [63] Erpek C. E. Y., Ozkoc G., Yilmazer U., Effects of Halloysite Nanotubes on the Performance of Plasticized Poly(lactic acid)-Based Composites, *Polym. Compos.*, DOI:10.1002/pc.23511.
- [64] Xue-Qi Liu, De-Yi Wang, , Xiu-Li Wang, Li Chen, Yu-Zhong Wang., Synthesis of Organo-Modified α -Zirconium Phosphate and its Effect on the Flame Retardancy of IFR Poly(lactic acid) Systems, *Polym. Degrad. Stab.*, 2011, **96**, 771-777.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Coban M.**, Aytac A., Alev Geciktiricilik Özelliği Geliştirilmiş Poli(Laktik Asit)'İN Özelliklerine Farklı Nano Katkıların Etkisinin İncelenmesi, *Gazi journal*, DOI: 10.17341/gazimmfd.369493.
- [2] Hazer S., **Coban M.**, Aytac A., Effects Of The Nanoclay And Intumescent System On The Properties Of The Plasticized Polylactic Acid, *Acta Physica Polonica A*, DOI: 10.12693/APhysPolA.132.634.3.
- [3] **Coban M.**, Hazer S., Aytac A., Investigation Of The Effects Of Carbonic Agent And Nanoclay On The Properties Of The Polylactic Acid Based Nanocomposites, *Scientia Iranica C*, DOI: 10.24200/sci.2017.4527.
- [4] **Coban M.**, Aytac A., Alev Geciktiricilik Özelliği Geliştirilmiş Poli(laktik asit) 'in Özelliklerine Farklı Nano Katkıların Etkisinin İncelenmesi, *VI. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Ankara, Türkiye, 4-7 Eylül 2016.
- [5] **Coban M.**, Hazer S., Aytac A., Investigation Of The Effects Of Carbonic Agent And Nanoclay On The Properties Of The Polylactic Acid Based Nanocomposites, *3rd International Conference On Computational And Experimental Science And Engineering (ICCESEN)*, Antalya, Turkey, 19-24 October 2016.
- [6] Hazer S., **Coban M.**, Aytac A., Effects Of The Nanoclay And Intumescent System On The Properties Of The Plasticized Polylactic Acid, *3rd International Conference On Computational And Experimental Science And Engineering (ICCESEN)*, Antalya, Turkey, 19-24 October 2016.
- [7] **Coban M.**, Aytac A., Combustion And Thermal Behavior Of Plasticized And Flame Retardant Poly(Lactic Acid) With Increasing Nanoclay Content, *International Conference On Advances In Science And Arts, (ICASA)*, İstanbul, Turkey, 29-31 March 2017.
- [8] Hazer S., **Coban M.**, Aytac A., Thermal And Thermomechanical Properties Of Poly(Lactic Acid)/Polycarbonate Blends, *International Conference On Advances In Science And Arts, (ICASA)*, İstanbul, Turkey, 29-31 March 2017.

- [9] **Coban M.**, Sinbil L., Yetim Y., Aytac A., Evaluation Of The Non Isothermal Crystallization Behavior Of PLA/PC Blends, *4th International Conference On Computational And Experimental Science And Engineering (ICCESEN)*, Antalya, Turkey, 4-8 October 2017.
- [10] Hazer S., **Coban M.**, Aytac A., A Study On Thermal, Flame And Mechanical Behaviors Of Carbon Fiber Reinforced Poly(Lactic Acid)/Polycarbonate Composites, *4th International Conference On Computational And Experimental Science And Engineering (ICCESEN)*, Antalya, Turkey, 4-8 October 2017.
- [11] **Coban M.**, Hazer S., Aytac A., Effects of Different Types Fiber Reinforcement on the Properties of PLA/PC Composites, *4th International Conference On Computational And Experimental Science and Engineering (ICCESEN)*, Antalya, Turkey, 4-8 October 2017.
- [12] Irkilata M., **Coban M.**, Aytac A., Increasing The Compatibility Of Polylactic Acid/Polyethylene (PLA/PE) Blends by Using Different Thermoplastic Elastomers (TPE), *4th International Türk-Pak Conference Chemical Sciences (ITPCCS)*, Konya, Turkey, 26-28 October 2017.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Uşak'ta doğdu. Orta öğrenimini Halit Ziya Uşaklıgil İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Orhan Dengiz Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra 2009 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden, Kimya mühendisi olarak mezun oldu. 2015 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladığı Yüksek Lisans eğitimine halen devam etmektedir.

